ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

SZÁDECZKY-KARDOSS E.

TOMUS IV FASCICULUS 1

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

BUDAPEST, 1956

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY U. 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 12. Bankszámla: 43-790-057-181), 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 объема. 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 принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultúra» (Budapest, VI., Sztálin út. Текущий счет № 43-790-057-181), или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

Tomus IV

AUJESZKY, L. : Détermination des valeurs numériques pour le moment d'inertie, le moment angulaire et l'énergie cinétique rotatoire de l'atmosphère terrestre — Определение момента инерции, углового момента и кинетической энергии вращения атмосферы 1

BARTA, GY. : A 40—50 Year Period in the Secular Variation of the Geomagnetic Field — О периоде 40—50 лет вековой вариации геомагнитного поля 15

BERGH, Á., GEDEON, A. Z. T., STEGENA, L. : On the Geochemical Investigation Method Utilizing the Heavy Metal Content of Running Waters — О геохимическом способе разведок, основывающемся на содержании тяжелых металлов в текучих водах 319

BISZTRICSÁNY, E. : Determination of the Magnitude Equation for Budapest — Определение относящегося к г. Будапешт уравнения величины 477

CZIKE, K., FODOR, J. (FODOR-CSÁNYI, P.) : Study of the Deuterium Content of Natural Inland Waters and Vegetable Saps — Изучение содержания дейтерия в естественных водах Венгрии и в растительных соках 131

CZIKE, K., FODOR-CSÁNYI, P. : Studies on the Deuterium Oxide Content of Water Samples from Oilfields — Определение содержания окиси дейтерия в пробах воды, взятых в нефтяных районах 331

CSEPREGHY-MEZNERICS, I. : Stratigraphische Gliederung des ungarischen Miozäns im Lichte der neuen Faunauntersuchungen — Стратиграфическое подразделение миоцена Венгрии на основании новейших фаунистических исследований ... 183

EGYED, L. : A New Theory on the Internal Constitution of the Earth and its Geological-Geophysical Consequences — Новая теория внутреннего строения Земли и ее геологические и геофизические результаты 43

EGYED, L. : The Magnetic Field and the Internal Structure of the Earth — Связь земного магнитного поля с внутренней структурой Земли 221

FÖLDVÁRI-VOGL, M., KOBLENCZ, V. : Sur les possibilités de l'analyse thermique différentielle des minéraux de manganèse — Возможности применения дифференциально-термического анализа при изучении марганцовых минералов ... 85

GÁLFI, J., STEGENA, L. : Deep-reflections in the Environment of Hajdúszoboszló, Northeastern Hungary — Отражения большой глубины в районе г. Хайдусобосло 229

GEDEON, T. G. : Bayerite in Hungarian Bauxite — Байерит в венгерском боксите 95

KLIBURSZKY, B. : Thermische Schnellanalyse, ein DTA-Apparat für industrielle Serienprüfungen — Ускоренный термический анализ : прибор для дифференциально-термического анализа, применяемый при серийных исследованиях промышленного характера 107

KONTA, J. (Prague) : Crystal Orientation of two Phosphates in the Scales of Permian Fish of the Group *Palaeoniscidae* — Закономерно ориентированное срастание двух фосфатов в чешуях рыб пермского периода, группы *Palaeoniscidae* 113

KERTAI, GY.: Oil and Natural Gas in Hungary — Нефть и природные газы Венгрии 235

KRIVÁN, P: Relations entre le Pleistocène de l'Europe Centrale et Orientale — Соотношение между плейстоценом Центральной Европы и плейстоценом Восточной Европы 265

МОЛЬДВАИ, Л.: Эоловое осадкообразование — MOLDVAI, L.: Die äolische Sedimentation 271

SASVÁRI, K.: The Crystal Structure of A-Bayerite, $Al(OH)_3$ — Кристаллическая структура А-байерита 123

SASVÁRI, K., ZALAI, A.: The Crystal Structure and Thermal Decomposition of Alumina and Alumina Hydrates as Regarded from the Point of View of Lattice Geometry — Структура кристаллов окиси алюминия и ее гидратов и термическое превращение отдельных структур 415

SASVÁRI, K.: The Space-group and Some Data on the Crystal Structure of Uranylnitrate Hexahydrate $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. A Preliminary Report 467

STRAUSZ, L.: La représentation de la sédimentation, du faciès bathymétrique et du mouvement tectonique sur la même coupe — Изображение осадкообразования, батиметрической фации и тектонического движения на одном и том же разрезе 143

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: On the Determination of Swamp Zones in Coal Deposits — Об определении болотных зон в пластах угля 157

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: On the Determination of the Depth of Crystallization of Igneous Rocks and Magmatic Ore Deposits — Определение глубины образования магматических пород и руд 341

SZÉKY—FUX, V.: Angaben zur hydrothermalen Genese des Bentonits auf Grund von Untersuchungen in Komlóska — Данные о происхождении гидротермального бентонита на основании исследований проведенных в с. Комлошка (Венгрия) 361

SZŐTS, E.: Les problèmes de la limite entre le Paléogène et le Néogène et des étages chattien et aquitanien — Проблема палеогеново-неогеновой границы хаттского и аквитанского ярусов 209

TOKODY, L.: Ein Versuch zur Feststellung der vom Teufenunterschied abhängigen Typenänderung am Beispiel des Bournonits — Опыт определения зависящих от глубины изменений типа кристалла на примере бурнонита 469

VADÁSZ, E.: Bauxite et terra rossa — Боксит и терра росса 175

ZÝKA, V. (Brno): Hydrogeochemische Zonen in Mitteleuropa — Гидрогеохимические зоны Средней Европы 383

ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

TOMUS IV

AKADÉMIAI KIADÓ
BUDAPEST
1957

DÉTERMINATION DES VALEURS NUMÉRIQUES POUR LE MOMENT D'INERTIE, LE MOMENT ANGULAIRE ET L'ÉNERGIE CINÉTIQUE ROTATOIRE DE L'ATMOSPHÈRE TERRESTRE

Par

L. AUJESZKY

INSTITUT MÉTÉOROLOGIQUE DE HONGRIE, BUDAPEST

I. Introduction

La Terre (et, liée à elle, l'atmosphère) étant soumise à une rotation autour de l'axe terrestre, il est évident qu'on doit considérer, pour chacun de ces systèmes matériels, comme données physiques fondamentales les trois grandeurs suivantes : le moment d'inertie du système (relativement à l'axe terrestre), le moment angulaire du mouvement rotatoire, et l'énergie cinétique de la rotation.

Or, pour l'ensemble du globe terrestre (y compris l'atmosphère) les valeurs numériques approximatives de ces trois quantités sont bien connues.* Par contre, le moment d'inertie de l'atmosphère et les deux autres quantités se rapportant à l'atmosphère n'ont pas encore été, à notre connaissance, déterminées.

Le fait curieux que ces données fondamentales de l'atmosphère terrestre sont restées, jusqu'ici, numériquement inconnues, s'explique d'une part par le caractère onéreux des calculs arithmétiques qu'on doit surmonter afin de résoudre ce problème. De plus, le désir de connaître les valeurs du moment angulaire et de l'énergie rotatoire a été, pendant très longtemps, effacé par la conception fausse que les couches supérieures de l'atmosphère pourraient posséder une vitesse angulaire différente de celle des couches inférieures, ce qui aurait introduit de nouvelles complications au traitement mathématique du problème.

Or, ce dernier scrupule a été entièrement dissipé par les recherches météorologiques exécutées au cours de ces dernières années. On peut, aujourd'hui, considérer comme un fait établi que la masse entière de l'atmosphère (y compris même les couches ionosphériques) participe, d'une manière complète, à la rotation de la Terre avec une commune valeur de la vitesse angulaire. Cette vitesse angu-

* Déterminations du moment d'inertie du globe terrestre :
P. M. S. BLACKETT, Nature, Mai 17, 1947.
J. BARNÓTHY. Nature, Juin 15, 1946 (approximation plutôt rudimentaire).
Le moment d'inertie étant connu, les valeurs des deux autres quantités s'ensuivent par un calcul élémentaire, à partir de la connaissance de la vitesse angulaire.

laire comporte, pour l'époque géologique actuelle, la valeur suivante :

$$\omega = 7{,}29 \cdot 10^{-5} \text{ rad/sec} \tag{1}$$

elle a possédé, toutefois, une valeur bien supérieure pendant les époques géologiques anciennes (au moins le quadruple de la valeur actuelle).

L'essentiel du problème (et la principale difficulté) réside dans la détermination de la valeur numérique du moment d'inertie de l'atmosphère en rotation. En ce qui suit, nous développons une méthode pour accomplir cette tâche, méthode par laquelle nous allons démontrer les faits suivants :

A) Ordre de grandeur du moment d'inertie de l'atmosphère terrestre :

$$10^{39} \text{ gr cm}^2$$

B) A partir de quelques hypothèses géophysiques bien fondées, nous allons déduire que la valeur numérique du moment d'inertie de l'atmosphère (Θ_a) doit être comprise entre les limites :

$$1{,}41 \cdot 10^{39} < \Theta_a < 1{,}57 \cdot 10^{39} \text{ gr cm}^2 \tag{2}$$

contenant une détermination de cette valeur avec une exactitude de 10% environ.

Comme le moment angulaire (S_a) et l'énergie rotatoire (E_a) sont liés à Θ_a par les formules élémentaires :

$$S_a = \omega \Theta_a \tag{3}$$

$$E_a = \frac{\omega^2}{2} \Theta_a \tag{4}$$

on obtient immédiatement à partir de l'inégalité (2), les résultats suivants :

C) L'ordre de grandeur du moment angulaire de l'atmosphère est de

$$10^{35} \text{ gr cm}^2\text{rad/sec}$$

et l'ordre de grandeur de l'énergie cinétique rotatoire de l'atmosphère est de

$$10^{30} \text{ erg}$$

D) Les valeurs numériques du moment angulaire (S_a) et de l'énergie rotatoire (E_a) pour l'atmosphère se trouvent entre les limites :

$$1{,}03 \cdot 10^{35} \text{ gr cm}^2\text{rad/sec} < S_a < 1{,}15 \cdot 10^{35} \text{ gr cm}^2\text{rad/sec} \tag{5}$$

$$3{,}73 \cdot 10^{30} \text{ erg} < E_a < 4{,}74 \cdot 10^{30} \text{ erg} \tag{6}$$

en supposant, toutefois, que les hypothèses — expliquées ci-dessous — servant à déduire l'inégalité (2) soient valables.

II. Simplifications couramment adoptées

Afin de déduire les résultats énoncés sous *A)* et *B)*, nous ne faisons usage que des simplifications suivantes, utilisées, d'ailleurs, couramment en météorologie.

Pour obtenir l'énoncé *A)*, on a besoin de trois simplifications :

1. Qu'il est permis de traiter la Terre en *sphère*, c'est-à-dire, que les dimensions de la Terre peuvent se caractériser par une seule quantité (le rayon terrestre, désigné par a_0) ;

2. qu'il est permis de traiter l'atmosphère terrestre en sphère-creuse, c'est-à-dire, que les dimensions de l'atmosphère peuvent être caractérisées par les deux quantités a_0 (rayon intérieur) et H (hauteur de l'atmosphère) ;

3. qu'il est permis de supposer, dans l'atmosphère, une distribution de masses laquelle ne contient des inhomogénéités que suivant la verticale, et dans laquelle il y a une parfaite homogénéité horizontale.

De ces présomptions, 1 et 2 sont reconnues entièrement en météorologie puisqu'elles représentent une si bonne approximation à l'état véritable, que les erreurs émanant de leur acceptation sont inférieures à la limite d'exactitude avec laquelle les autres grandeurs météorologiques fondamentales (par exemple la température, la masse de l'atmosphère) peuvent être mesurées.

La présomption 3 est également très acceptable, puisque dans l'atmosphère, de grandes inhomogénéités de densité n'existent que suivant la verticale, — la diminution très rapide de la densité vers le haut étant une conséquence de la compressibilité de l'air soumis à la pesanteur.

Pour obtenir les résultats exprimés par le côté gauche de l'inégalité double du paragraphe *B)*, (c'est-à-dire pour établir une limite inférieure pour la valeur du moment d'inertie) aucune autre simplification ne sera utilisée.

Afin de démontrer la validité de la partie droite de l'inégalité double du paragraphe *B)*, il serait nécessaire de faire usage, hormis les simplifications 1 et 2, d'une présomption ultérieure, selon laquelle :

4. L'altitude (l'épaisseur) de l'atmosphère est inférieure à un-cinquième du rayon du globe terrestre :

$$H < 0{,}2\ a_0 \tag{7}$$

Comme les énoncés *C)* et *D)* sont des conséquences de *A)* et *B)*, il s'ensuit, que :

l'énoncé *C)* ainsi que les deux limites inférieures données sous *D)* ne reposent que sur les présomptions 1, 2 et 3 ;

mais pour la validité des limites supérieures du paragraphe *B)*, il est nécessaire encore d'accepter la présomption 4.

III. Détermination du moment d'inertie de l'atmosphère terrestre

Une des explications du fait remarquable que le moment d'inertie a été déterminé pour le globe terrestre par plusieurs auteurs (cités plus haut), tandis qu'il n'a pas été, jusqu'ici, déterminé pour l'atmosphère, doit être cherchée dans la distribution verticale compliquée des masses atmosphériques.

Cette distribution est caractérisée, d'une part, par la diminution extrêmement rapide de la densité avec la hauteur. Rappelons en cette connexion que l'atmosphère possède une hauteur de 1000 km au moins, mais que 50% de la masse de l'atmosphère se trouvent concentrés dans la couche inférieure qui n'a que 6 km d'épaisseur. D'autre part, la variation de la densité suivant la verticale ne peut être décrite par une expression analytique uniformément valable à toutes les altitudes, puisque l'atmosphère se compose d'une série de domaines superposés l'un à l'autre (à savoir, la troposphère, la stratosphère, quatre domaines mésosphériques successives, l'ionosphère,* l'exosphère) pour lesquelles des expressions analytiques spéciales sont valables, donnant pour chaque domaine la densité en fonction de l'altitude. Les différences entre ces expressions analytiques, utilisables pour un domaine vertical déterminé de l'atmosphère, ne se bornent pas aux valeurs numériques des coefficients : il s'agit de fonctions entièrement différentes. Par exemple, pour la troposphère, on a une diminution de la densité suivant une puissance de l'altitude (approximativement la sixième puissance), tandis que pour d'autres domaines, dont la stratosphère, on doit recourir à une fonction exponentielle.

Pour une masse dont la distribution est tellement irrégulière, c'est une tâche bien compliquée de calculer, par une méthode directe, la valeur du moment d'inertie. En conséquence, nous avons préféré de choisir une voie indirecte, consistant dans la recherche de limites inférieures et supérieures d'une exactitude suffisante.

Il est connu, que le moment d'inertie (relativement à un axe passant par le centre) d'une sphère-creuse de densité homogène, possédant un rayon intérieur a et une épaisseur H, est exprimé par la formule

$$\Theta = \frac{2}{5} \frac{(a+H)^5 - a^5}{(a+H)^3 - a^3} DV \tag{8}$$

D étant la densité (possédant la même valeur à tous les points du corps) et V le volume :

$$V = \frac{4\Pi}{3} [(a+H)^3 - a^3] \tag{9}$$

* Ce terme a été remplacé récemment, suivant une décision de l'UGGI, par la dénomination thermosphère.

Au cas d'une sphère-creuse de densité non-homogène, on peut toujours considérer une sphère-creuse d'épaisseur élémentaire (da) comme possédant le moment d'inertie (élémentaire) :

$$d\Theta = \frac{2}{5}\,\frac{(a+da)^5 - a^5}{(a+da)^3 - a^3}\,DdV \tag{10}$$

avec

$$dV = 4\Pi a^2 da \tag{11}$$

En appliquant, à la formule (10), le théorème binomial, et en négligeant les quantités de second ordre, nous obtenons :

$$d\Theta = \frac{2}{5}\,\frac{5\,a^4}{3\,a^2}\,DdV = \frac{2}{3}\,a^2 DdV \tag{12}$$

ou bien, conformément à (11),

$$d\Theta = \frac{8\Pi}{3}\,a^4 Dda \tag{13}$$

Il s'ensuit, qu'on va obtenir le moment d'inertie d'une sphère-creuse, d'une distribution inhomogène de densité (mais ne possédant que des inhomogénéités verticales), par intégration de la formule (13) :

$$\Theta = \frac{8\Pi}{3}\int_{a=a_0}^{a_0+H} a^4 Dda \tag{14}$$

Cette expression semble être applicable, en principe, aussi au cas de l'atmosphère terrestre. Toutefois, il serait nécessaire de substituer, à la place de a_0, le rayon terrestre, à la place de H, la hauteur de l'atmosphère, et à la place de D, une formule explicite et unique décrivant la variation de la densité en fonction de l'altitude, figurant comme la variable d'intégration. Or, la valeur de H (mesurée par la distance du centre de la Terre), n'est pas encore connue et, pour D, il n'existe pas, comme nous l'avons remarqué, une formule unique valable pour toutes les hauteurs de l'atmosphère, formule par laquelle la variation de cette quantité pourrait s'exprimer en fonction de la distance du centre de la Terre. Par suite, l'intégrale (14) n'est pas directement utilisable pour obtenir une valeur numérique du moment d'inertie de l'atmosphère.

C'est en raison de ces circonstances que nous avons été amenés à la recherche d'une approximation au moyen de limites supérieures et inférieures.

Les procédés pour obtenir des valeurs inférieures et supérieures à la valeur réelle du moment d'inertie seront fondés sur le même principe. On va s'appuyer sur la considération que tout changement dans la répartition verticale des masses atmosphériques sera accompagné par un changement du moment d'inertie de la manière suivante : la subsidence de masses d'air résulte, en général, en une diminution du moment d'inertie, et l'ascension de l'air est suivie, en général, par une augmentation de cette quantité. On démontre la validité de ces assertions par la circonstance qu'un mouvement vertical descendant représente, en général, un approchement de masses à l'axe terrestre, (à l'exception du cas quand l'air situé exactement au-dessus du pôle exécute une descente verticale), ce qui amène, par définition, la diminution du moment d'inertie. Se servant du même raisonnement, on trouve que par l'ascension de masses il doit se produire une augmentation du moment d'inertie.

Il en résulte que si l'on calcule le moment d'inertie à partir d'un modèle imaginaire de l'atmosphère lequel montre une distribution verticale fictive des masses, distribution dans laquelle toutes les masses élémentaires occupent une altitude inférieure à celle qu'elles occupent dans l'atmosphère réelle : on va aboutir à une valeur Θ_1 du moment d'inertie de ce modèle, valeur qui sera certainement inférieure à celle du moment d'inertie de l'atmosphère réelle Θ_a. Similairement, si l'on exécute des calculs à partir d'un modèle dans lequel les masses se trouvent, systématiquement, en une altitude plus grande que dans l'atmosphère réelle, on va aboutir à une valeur Θ_2 laquelle est nécessairement supérieure à la valeur réelle — mais inconnue — Θ_a. On pourra donc délimiter la valeur inconnue Θ_a par une inégalité double :

$$\Theta_1 < \Theta_a < \Theta_2 \tag{15}$$

On s'efforce naturellement à trouver des modèles qui pourront permettre une calculation relativement simple des valeurs Θ_1 et Θ_2 et livrant, en même temps, des valeurs Θ_1 et Θ_2 très rapprochées l'une de l'autre, c'est-à-dire, permettant, à l'aide de l'inégalité (15), une bonne approximation de la valeur Θ_a. Pour satisfaire à ces exigeances, nous allons employer les modèles suivants de la distribution verticale des masses.

a) *Déduction d'une approximation inférieure* Θ_1. Si la masse entière de l'atmosphère pouvait être ramenée au niveau du sol et concentrée en une sphère-creuse de minceur élémentaire, le moment d'inertie de ce corps serait certainement inférieur à Θ_a, puisque le modèle pourrait être réalisé à partir de l'atmosphère réelle par la descente de toutes les masses d'air jusqu'au niveau du sol.

Un tel changement de la distribution verticale des masses se produirait dans le cas si l'atmosphère, sujette à une perte de chaleur énorme, devait se liquéfier en toute son étendue. Comme la densité de l'air liquide diffère peu de

celle de l'eau, cette couche d'air liquide posséderait, sur un globe parfaitement sphérique et plane, seulement une épaisseur de 10 mètres, ce qui peut être regardé (en comparaison aux dimensions de la Terre elle-même) comme une couche de minceur presque élémentaire.

On se trouve donc autorisé à considérer le moment d'inertie de la sphère-creuse élémentaire comme une valeur Θ_1 certainement inférieure à Θ_a. D'autre part, la détermination numérique de cette valeur de Θ_1 est facilement exécutée, puisqu'elle peut être tirée de la formule générale (12) valable pour toutes les sphères-creuses élémentaires, en substituant, à la place de a, la valeur du rayon terrestre a_0, et, à la place de la masse $D \cdot dV$ la masse M_a de l'atmosphère :

$$\Theta_1 = \frac{2}{3} a_0^2 M_a \tag{16}$$

Il ne reste que de substituer les valeurs bien connues :

$$a_0 \sim 6{,}37 \cdot 10^8 \text{ cm} \tag{17a}$$

$$M_a \sim 5{,}2 \cdot 10^{21} \text{ gr} \tag{17b}$$

En exécutant les calculs numériques, on obtient, comme approximation inférieure du moment d'inertie de l'atmosphère :

$$\Theta_1 = 1{,}41 \cdot 10^{39} \text{ gr cm}^2 \tag{18}$$

b) *Déduction d'une approximation supérieure* Θ_2. Afin d'obtenir une approximation supérieure d'une exactitude suffisante, il est nécessaire d'utiliser un modèle un peu plus compliqué. Nous allons séparer l'atmosphère, en imagination, en deux sphères-creuses (une «inférieure» et une «supérieure»), de masses égales à $M_a/2$ chacune. La surface de séparation coïncide donc approximativement avec la surface isobarique de 500 millibars, située, on le sait, en une altitude entre 5 et 6 kilomètres.

Pour ce qui suit, nous nous servirons des symboles suivants : l'épaisseur de la sphère-creuse inférieure sera désignée par αa_0, la hauteur entière de l'atmosphère par βa_0 ; les quantités α et β représentent donc les épaisseurs de la sphère-creuse inférieure et de l'atmosphère entière, exprimées en unités de longuer a_0.

En désignant le moment d'inertie de la sphère-creuse inférieure par Θ_i et celui de la supérieure par Θ_s, on a, par suite de l'additivité des moments d'inertie

$$\Theta_a = \Theta_i + \Theta_s \tag{19}$$

Nous allons construire, à l'aide du principe exposé en haut, des approximations supérieures pour les deux moments d'inertie Θ_i et Θ_s. La somme de ces deux approximations supérieures doit fournir, conformément à (19), une approximation supérieure de la quantité Θ_a.

Des approximations supérieures pour les deux moments d'inertie peuvent être dérivées, à partir du principe utilisé dans les calculs précédents, par l'établissement d'un modèle imaginaire de la répartition verticale des masses, répartition dans laquelle les masses sont déplacées vers le haut relativement à leur position dans l'atmosphère réelle. Nous allons réaliser un tel modèle en distribuant, dans les mêmes volumes, mais avec une densité homogène la même masse $M_a/2$, qui se trouve, dans le cas réel, distribuée avec une très grande inhomogénéité verticale.

Les deux modèles étant de densité homogène, on peut aisément obtenir, à partir de l'équation (8), leur moment d'inertie, en exécutant les substitutions suivantes :*

Pour la sphère-creuse inférieure :

$$\begin{gathered} a = a_0 \\ H = \alpha\, a_0 \\ a + H = (1 + \alpha)\, a_0 \\ DV = M_a/2 \end{gathered} \tag{21}$$

Pour la sphère-creuse supérieure :

$$\begin{gathered} a = a_0 + \alpha\, a_0 \\ H = (\beta - \alpha)\, a_0 \\ a + H = (1 + \beta)\, a_0 \\ DV = M_a/2 \end{gathered} \tag{22}$$

* Il eût été, naturellement, plus aisé de procéder au lieu de la séparation de l'atmosphère en deux parties, directement à établir un modèle dans lequel la masse entière de l'atmosphère se trouve distribuée, avec une densité uniforme, dans le même volume que possède l'atmosphère réelle. Toutefois, ce calcul beaucoup plus simple ne peut livrer une approximation d'exactitude suffisante; elle n'aboutit qu'à l'approximation superieure bien rudimentaire de

$$\Theta_2 = 1{,}74 \cdot 10^{39} \text{ gr cm}^2 \tag{20}$$

tandis qu'au moyen de la séparation de l'atmosphère en deux parties et de l'application de modèles spéciaux à chacune d'elles, on va obtenir des approximations entièrement satisfaisantes.

On en tire les approximations suivantes :

$$\Theta_i < \frac{2}{5}\,\frac{(1+\alpha)^5-1}{(1+\alpha)^3-1}\,\alpha_0^2\,\frac{M_a}{2} = \frac{1}{5}\,\frac{(1+\alpha)^5-1}{(1+\alpha)^3-1}\,\alpha_0^2 M_a \tag{23}$$

$$\Theta_s < \frac{2}{5}\,\frac{(1+\beta)^5-(1+\alpha)^5}{(1+\beta)^3-(1+\alpha)^3}\,\alpha_0^2\,\frac{M_0}{2} = \frac{1}{5}\,\frac{(1+\beta)^5-(1+\alpha)^5}{(1+\beta)^3-(1+\alpha)^3}\,\alpha_0^2 M_a \tag{24}$$

Par addition des approximations supérieures des deux sphères-creuses (23) et (24), on a, conformément à (19), une approximation supérieure de Θ_a :

$$\Theta_a < \frac{a_0^2 M_a}{5}\left\{\frac{(1+\alpha)^5-1}{(1+\alpha)^3-1} + \frac{(1+\beta)^5-(1+\alpha)^5}{(1+\beta)^3-(1+\alpha)^3}\right\} \tag{25}$$

Il nous reste encore de procéder à une évaluation numérique des expressions se trouvant au côté droit des inégalités (23) et (24), et introduire les valeurs trouvées en la formule finale (25).

Quant à l'expression figurant sous (23), il est évident qu'elle doit s'accroître d'une façon monotone avec α. D'autre part, l'expression se trouvant à la droite de la formule (24) croît avec β, mais elle diminue avec la croissance de la quantité α. Or, on va obtenir une inégalité d'une validité à fortiori, par le procédé de remplacer, en (23), la valeur véritable de la quantité α par une valeur plus élevée ; de même, on aura, à partir de (24), une inégalité, valable également à fortiori, en remplaçant, dans cette inégalité, β par une valeur plus élevée, et en même temps α par une valeur plus basse.

Comme α signifie l'épaisseur de la sphère-creuse inférieure (correspondant, comme nous l'avons dit, à une valeur entre 5 et 6 km), mais exprimée en unités de rayon terrestre, on a certainement

$$\frac{5}{6370} < \alpha < \frac{6}{6370} \tag{26}$$

D'autre part, notre présomption (7) sur l'épaisseur de l'atmosphère nous fournit.

$$\beta < 0{,}2 \tag{27}$$

Les inégalités (26) et (27) assurent le moyen d'introduire, dans (23), une valeur certainement supérieure à α, et, dans (24), une valeur certainement supérieure à β et, en même temps, une valeur certainement inférieure à α, ce

qui conduit, en raison de ce que nous avons démontré, aux inégalités, valables *a fortiori*

$$\Theta_i < 1{,}6786 \frac{a_0^2 M_a}{5} \tag{28}$$

$$\Theta_s < 2{,}0455 \frac{a_0^2 M_a}{5} \tag{29}$$

et, par addition, on a

$$\Theta_a = \Theta_i + \Theta_s < 3{,}7241 \frac{a_0^2 M_a}{5} \tag{30}$$

Enfin, en substituant les valeurs numériques couramment utilisées pour a_0 et M_a, nous obtenons

$$\Theta_a < 1{,}57 \cdot 10^{39} \text{ cm}^2\text{gr} \tag{31}$$

L'approximation inférieure (18) et l'approximation supérieure (31), prises ensemble, fournissent la vérification de l'énoncé contenu dans la formule (2) laquelle était à prouver.

IV. Influence de notre incertitude concernant la hauteur de l'atmosphère sur les résultats obtenus dans cet article

La validité des résultats concernant les ordres de grandeur et les valeurs numériques du moment d'inertie (Θ_a), du moment angulaire (S_a) et de l'énergie cinétique rotatoire (E_a) de l'atmosphère terrestre, énoncés aux paragraphes *A)*, *B)*, *C)* et *D)* au début de l'article, a été démontrée au Chapitre III. par un raisonnement aboutissant à la vérification des approximations numériques inférieure et supérieure de la formule (2), ce qui fournissait aussi les valeurs numériques de S_a et E_a par l'application des formules élémentaires (3) et (4). Dans la dernière partie de la déduction du Chapitre III, nous avons fait usage de l'hypothèse que la hauteur de l'atmosphère terrestre ne dépasse pas la valeur de 1274 km. Or, une connaissance certaine de la hauteur de l'atmosphère n'est pas à notre disposition à l'heure qu'il est. Conséquemment, on pourrait s'imaginer que des découvertes nouvelles concernant la limite de l'atmosphère pourraient, à l'avenir, ébranler la validité des résultats obtenus. Il est donc nécessaire de se faire une idée sur les modifications qu'un tel événement pourrait apporter à nos conclusions.

Un traitement de cette question apparaît d'autant plus désirable, puisque l'histoire de la météorologie nous enseigne qu'il était nécessaire, au cours de l'évolution de nos connaissances sur l'atmosphère, de faire constamment reculer, à des hauteurs toujours plus grandes, l'altitude qu'on pouvait reconnaître comme la limite supérieure de l'atmosphère terrestre. Même de nos jours, se rencontrent dans la littérature des hypothèses selon lesquelles l'épaisseur de l'atmosphère devrait surpasser de beaucoup la valeur généralement acceptée de 1000 km environ.

Nous allons démontrer que la solution de cette question se peut formuler de la manière suivante :

1. Les résultats se rapportant aux ordres de grandeur énoncés sous *A)* et *C)* sont valables non seulement pour une épaisseur de l'atmosphère inférieure à 1274 km ($\beta < 0{,}2$), mais elles sont également correctes pour des valeurs de β beaucoup plus élevées.

2. Les approximations inférieures, données sous *B)* et *D)*, sont correctes indépendamment de l'épaisseur de l'atmosphère.

3. Les approximations supérieures de *B)* et *D)* ne sont plus valables pour les valeurs élevées de β.

De ces trois assertions, (2) et (3) ne sont que des conséquences évidentes du fait que, pour obtenir les approximations inférieures, nous ne faisons aucun usage d'une hypothèse concernant la valeur de β, tandis que pour déduire les approximations supérieures, nous devions, dans la formule (25), laquelle était encore indépendente de la valeur de β, introduire la valeur 0,2. Or, ce dernier procédé serait inadmissible si l'hypothèse $\beta \leqq 0{,}2$ était fausse, puisque (25) augmente, d'une façon monotone, avec β.

Pour démontrer l'assertion (1), selon laquelle les ordres de grandeur restent valables même pour des valeurs de β surpassant notablement 0,2, nous allons utiliser, de nouveau, le fait que l'expression au côté droit de l'inégalité (25) croît d'une manière monotone avec la grandeur β. Par conséquent, il suffit de prouver qu'il existe des valeurs β notablement plus élevées que 0,2, pour lesquelles l'ordre de grandeur de cette expression ne dépasse pas 10^{39} unités CGS.

Pour obtenir cette preuve, nous allons considérer une épaisseur dix fois plus grande que la valeur généralement acceptée aujourd'hui, c'est-à-dire, nous allons substituer, à (25), la valeur $\beta = 2$ correspondant à une atmosphère dont l'épaisseur serait le double de la valeur du rayon de la Terre.

En exécutant cette substitution, on a toujours

$$\Theta_a < \frac{a_0^2 M_a}{5} \left\{ \frac{(1+\alpha)^5 - 1}{(1+\alpha)^3 - 1} + \frac{3^5 - (1+\alpha)^5}{3^3 - (1+\alpha)^3} \right\}$$

Or, la première expression figurant dans la parenthèse est, comme nous l'avons établi sous (28), inférieure à 1,68. Quant à l'expression suivante, nous

allons l'augmenter, comme nous l'avons fait plus haut, en substituant, à la place de α, la valeur plus petite de 5/6370. Après avoir exécuté les calculs numériques et substitué, pour a_0 et M_a, les données citées sous (17a) et (17b), nous obtenons $4{,}6 \cdot 10^{39}$. Par là, nous avons prouvé, que même si l'atmosphère possédait une épaisseur dix fois plus grande relativement à la valeur considérée aujourd'hui comme la valeur la plus probable, l'ordre de grandeur du moment d'inertie de l'atmosphère serait toujours de 10^{39} CGS et la valeur numérique serait, même en ce cas extrême, inférieure à $5 \cdot 10^{39}$.

RÉSUMÉ

L'objet de l'article consiste à déterminer les valeurs de quelques données physiques fondamentales de l'atmosphère terrestre, numériquement inconnues jusqu'ici.

L'atmosphère exécute une rotation avec la même vitesse angulaire et autour du même axe que toutes les autres masses de notre planète. Par conséquent, on doit considérer, comme des données physiques fondamentales pour l'atmosphère et pour le globe entier, les valeurs respectives des grandeurs suivantes : du moment d'inertie relativement à l'axe terrestre ; du moment angulaire de la rotation ; et de l'énergie cinétique rotatoire.

Dans le cas du globe terrestre, la valeur numérique de ces quantités est déjà connue ; d'autre part, pour le moment d'inertie, le moment angulaire et l'énergie cinétique rotatoire de l'atmosphère, nous ne possédons jusqu'ici aucune valeur numérique, et même les ordres de grandeur restaient inconnues.

Par des considérations élémentaires, décrites dans l'article, nous avons obtenu les résultats suivants : en acceptant quelques hypothèses de simplification, couramment employées en météorologie, on trouve que les ordres de grandeur sont :

pour le moment d'inertie de l'atmosphère terrestre, 10^{39} gr cm^2
pour le moment angulaire de l'atmosphère, 10^{35} cm^2 rad/sec
pour l'énergie cinétique rotatoire de l'atmosphère, 10^{30} ergs.

L'essentiel de ce travail a consisté dans une approximation numérique de la valeur du moment d'inertie, puisque les autres deux quantités peuvent être obtenues à partir de la connaissance du moment d'inertie, par des calculs arithmétiques élémentaires. La difficulté qui empêchait, jusqu'ici, la détermination du moment d'inertie de l'atmosphère, réside dans la grande inhomogénéité de la distribution des masses atmosphériques suivant la verticale.

La méthode utilisée à surmonter cette difficulté s'appuie à la construction des approximations inférieures et supérieures à la valeur réelle du moment d'inertie de l'atmosphère.

On trouve que la valeur numérique du moment d'inertie de l'atmosphère est située entre les deux quantités $1{,}41 \cdot 10^{39}$ et $1{,}57 \cdot 10^{39}$ gr cm^2, l'approximation supérieure n'étant valable que pour une atmosphère dont l'épaisseur ne dépasse pas un-cinquième de la valeur du rayon terrestre. Ces approximations représentent la valeur du moment d'inertie de l'atmosphère avec une exactitude de 10% environ.

A partir de ce résultat, on a pour le moment angulaire (S_a) et pour l'énergie cinétique de rotation (E_a) les relations suivantes :

$$1{,}03 \cdot 10^{35}\text{CGS} < S_a < 1{,}15 \cdot 10^{35}\text{CGS}$$

$$3{,}73 \cdot 10^{30}\text{erg} < E_a < 4{,}14 \cdot 10^{30}\text{erg}$$

En supposant que la hauteur de l'atmosphère soit beaucoup plus grande que les valeurs aujourd'hui généralement acceptées, on trouve que l'exactitude des approximations supérieures diminue, mais les ordres de grandeur ne devraient pas être modifiés.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОМЕНТА ИНЕРЦИИ, УГЛОВОГО МОМЕНТА И КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ВРАЩЕНИЯ АТМОСФЕРЫ

Л. АУЙЕСКИ

Резюме

В статье приводится определение некоторых основных физических данных атмосферы, которые в литературе до сих пор не встречаются.

Атмосфера находится в вращательном движении вокруг оси Земли с той же угловой скоростью, как и остальные массы вещества Земли. Поэтому существенными физическими данными атмосферы, а также всей Земли являются следующие величины: момент инерции, прводимый к земной оси, импульс вращения, происходящий из осевого вращения, а также кинетическая энергия осевого вращения.

Вышеуказанные три величины в отношении *всей Земли* уже известны, но момент инерции, импульс вращения и кинетическая энергия вращения *атмосферы* до сих пор не были определены, и даже в отношении порядка этих величин мы находились в полной неосведомленности.

Автор в своей статье устанавливает, что — в случае действительности приближенных представлений, привычных и общепринятых в метеорологии — порядок этих величин является следующим:

Порядок момента инерции атмосферы: 10^{39} г см^2

Порядок импульса вращения атмосферы: 10^{35} г см^2/сек.

Порядок кинетической энергии вращения атмосферы: 10^{30} эрг.

Существенной фазой определения вышеуказанных величин оказалось определение момента инерции, так как остальные две величины — со знанием угловой скорости — из момента инерции уже получаются при помощи элементарных тривиальных формул. Однако момент инерции атмосферы относительно земной оси до сих пор еще не был определен, так как крайне неравномерное вертикальное распределение масс атмосферы причинило трудности вычислению.

В статье приводится способ для преодоления этого затруднения. Идея данного способа заключается в том, что для момента инерции атмосферы изготовляются нижняя и верхняя оценки.

В качестве нижней оценки была получена следующая величина: $1{,}41 \cdot 10^{39}$ г см^2. Верхняя оценка получалась равной $1{,}57 \cdot 10^{39}$ г см^2 опираясь на предположение, что мощность атмосферы не превышает пятую часть длины радиуса Земли. Таким образом численная величина момента инерции атмосферы была определена с точностью примерно в $10^0/_0$.

Из этих нижней и верхней оценок момента инерции получаются следующие более точные оценки импульса вращения (S_a) и кинетической энергии вращения (E_a) атмосферы:

$$1{,}03 \cdot 10^{35} \text{ CGS} < S_a < 1{,}15 \cdot 10^{35} \text{ CGS}$$

$$3{,}73 \cdot 10^{30} \text{ эрг} < E_a < 4{,}14 \cdot 10^{30} \text{ эрг}$$

Если высота атмосферы оказалась бы значительно больше пятой части радиуса Земли, приведенная величина верхней оценки также становилась бы большей, однако можно выявить, что результаты в отношении *порядка величин* в этом случае также являются правильными.

A 40—50 YEAR PERIOD IN THE SECULAR VARIATION OF THE GEOMAGNETIC FIELD

BY

GY. BARTA

STATE GEOPHYSICAL SURVEY OF HUNGARY, BUDAPEST

Introductory

It is an old experience that the orientation and the intensity of the geomagnetic field is varying in time. This is evident from chronologically arranging and comparing the results of the measurements performed at the same place at distant dates. The study of this phenomenon requires, however, long series of observations. Unfortunately, no series of sufficient length and reliability are available to this purpose.

Apart from a few Chinese records of the magnetic declination, our first data arrangeable in series do not date back earlier than the middle of the 15th century. During centuries these data were merely of an informatory character. No great expectations may be attached to them, because the measuring instruments and methods of those times were quite primitive.

Compared to the methods of measuring declination, those of the inclination and horizontal intensity are still more recent. Though magnetic inclination was mentioned already in 1544 by George HARTMANN, it was only in the middle of the 18th century that the improvement of the inclinatorium serving for measuring inclination advanced as much as to offer measuring results of satisfactory accuracy. No method of an absolute measurement of the magnetic intensity was known before 1832, when GAUSS published his measuring method of the horizontal intensity.

The longest and most complete series of observations on declination and inclination is that of London. Representing these data in a coordinate system, makes the periodic character of the variation obvious. Similar but much shorter series of observations made at other places present, however, curves of different shape. From this it may be concluded that the London series may possibly represent only the European secular variation whilst the variations might have been of different nature at other points of the Earth.

On the basis of the London series the period of the secular variation of the geomagnetic field is estimated at 480 years. However, this figure cannot be very accurate for the available series of declination measurements covers

but one single period. The determination of a period is greatly hindered by the uncertainty of the initial data and by the shortness of the series of inclination and horizontal intensity. Moreover, the establishment of a period is dependent also upon the method applied. This is why different values concerning the length of the period are met with in literature. Weighing the prevailing circumstances we may state that the observation series available for studies requiring greater accuracy are not longer than 100 years.

The methods to be applied to the examination of the secular variation of the geomagnetic field may also be different according to the special features of the variation. A comparison of the magnetic charts plotted at various dates reveals the regional distribution of the variation in time, in other words, on the basis of the charts we can draw the isopors of the magnetic components. The isoporic charts show that over great territories of the Earth the secular variation has the same trend. But taking into consideration that magnetic charts have not very often been prepared, further, that the observations used for the preparation have been made at widely different dates and reduced, in turn, by means of data furnished by observatories situated at considerably wide distances, we cannot expect isoporic charts to mirror the delicate details of the variation of the geomagnetic field.

The most precise representation of the magnetic field of the Earth is offered by spherical functions, the coefficients of which cover the peculiarities of the field: the first degree terms the magnitude and direction of the geomagnetic moment, the second degree the excentricity of the dipole, whilst the higher degree the different harmonic deformations of the field. The computation of the coefficients is based on various world charts drawn at different dates. Thus, it is natural that the secular variation is expressed by the coefficients. The expansion in series referring to different dates shows that the geomagnetic poles shift slowly to the west and the magnetic moment of the Earth has been decreasing during the last century.

The secular variation established in this way refers to the entire Earth, for the variation in the coefficients shows the smoothed variations in the individual areas. This is partly advantageous, for it affords conclusions of general validity, partly it is disadvantageous, since due to smoothing some of the minor local details of the variation disappear. There is also another inconvenience of this method namely, that these kinds of expansions have not often been performed and that the data of the charts serving as a basic material for the expansions contain as already mentioned several interpolations in time and space, which are fraught with more or less uncertainties. Even coefficients of spherical functions referring to the same date may show substantial differences when using charts based upon different data.

Data taken from the charts are by no means as accurate as the annual mean values furnished by one observatory. Namely the latter data measured

with the same instrument under identical circumstances, mostly for a long space of time, generally by the same observer, contain no extrapolation for time and space, these data may, therefore, be submitted to more detailed examinations. The observation series of an observatory reflect the variation at that place more precisely and clearly than the above mentioned processes, which involve a number of interpolations and adjustments. From the aggregate of observation series of many observatories it is then possible to compose a mosaic picture of the secular variation even for the whole surface of the Earth.

The accurate determination of the period of the total secular variation encounters difficulties owing to the relatively short observation series available. On the other hand, the more accurate observation series established in the last hundred years allow us to point out some phenomena of shorter duration in the secular variation and to take the conclusions to be drawn from them under examination.

The method applied

From the eighties of the last century we dispose of comparatively numerous observatories furnishing in general data of an accuracy adequate for studies of the minute peculiarities in the secular variation. Plotting the mean annual values of one magnetic element in a coordinate system may offer to some extent a picture of the secular change concerned, in the form of a curve rather irregular in shape. This is only natural, for one cannot expect the wave character of a variation of half-millennial cycle be expressed by a series of observations not exceeding some 70—80 years. Though the curve clearly shows the course of the variation at one single point of the Earth, this kind of representation is not suitable yet to draw inferences of general validity.

The first step of our method is an approximation to the series of the magnetic components observed in the single observatories, with the use as an approximating function of a power series of the time, by determining its coefficients with the method of the least squares. This was based on the assumption that the periodic function covering the variations of a long secular period may be along a relatively short time-interval well substituted by a power series. The determination of this series serves only to supply a sort of normal variation, on the basis of which we may test the minor though regularly recurring properties of the variation. The power series was used to facilitate computations, a trigonometrical function of unknown period, phase, and amplitude, being not able to offer substantial advantages against the technical difficulties involved.

The curve plotted of the series of differences between the observed and the approximating values shows a certain regularity to the extent that apparently the wave of the secular variation is superposed with a wave of a shorter period.

At observatories of the temperate zones the superimposing wave has a period of about 44 years, its amplitude is different with each observatory, but larger by far than the accuracy of the measurements (10—20′ in the declination, 200 gamma in the components of intensity).

In order to investigate this wave, we worked up the annual mean values of all observatories possessing observation series longer than 40 years. Since the examined series cannot be essentially shorter than the period of the wave, the number of the available series is considerably restricted. Choosing the degree of approximation requires some care, for an exaggerated approximation may distort the residual wave against the original one. Notwithstanding, a linear approximation is not suited for use with long series of observations, since the straight line plotted according to the approximating function does not follow at all the curved course of the main secular wave and, accordingly, it deforms also the superimposed wave. Very long series require a third degree approximation to completely filter the main wave out of the secular course. On this account, overlapping degrees of approximation, depending on the lengths of the observation series were established. To series of a period of 40—56 years a linear, to those of 44—79 years a quadratic, and to those of 73—105 years a cubic approximation was applied. Apart from a few exceptions we found that the waves obtained by adapting different degrees, scarcely diverge from each other. Thus, the series of altogether 36 observatories were comprised in our investigations (D, I, H, Y, X, Z and T elements and components, respectively) by availing of the data from the papers [3] and [4]. The observatories the records of which were taken under examination are listed in Table I. The wave presents itself in all elements and components, but for purposes of a representation of vector diagrams the components X, Y, Z are better suited than the other elements. For this reason in the present paper attention is turned to the former ones.

In order to illustrate the process of our investigations we communicate in detail the results of the computations referring to the components and the total intensity(X, Y, Z and T) recorded by the observatory at Chambon la Forêt. The observation series used in the computations are to be found in column 1 and 4 of Table II, and III. We approximated these series by the following second degree power series :

$$X = +18847 + 26{,}72t - 0{,}1728t^2 \qquad 1a$$

$$Y = -5543 + 16{,}91t + 0{,}4219t^2 \qquad 1b$$

$$Z = +42244 - 39{,}74t + 4551t^2 \qquad 1c$$

$$T = +46591 - 27{,}65t + 0{,}3216t^2 \qquad 1d$$

where $t = \text{date} - 1882$.

Table I

Investigated observatories and data

	φ	λ	Interval	Degree of approximation	Remark
Oslo	+59,9°	+ 10,7°	1843—1930	3	only D, H, X, Y
Slutzk	+59,7	+ 30,5	1869—1941	2,3	
Sitka	+57,1	+224,7	1902—1950	1,2	
Wyssokaja Doubrawa	+56,7	+ 61,1	1887—1944	2	D 1844—1944
Rude Skov	+55,8	+ 12,5	1892—1949	2	
Stonyhurst	+53,8	+357,5	1865—1943	2,3	I, T, Z 1876—1943
Witteveen	+52,8	+ 6,7	1891—1947	2	
Zuy	+52,5	+104,0	1887—1945	2	
Niemegk	+52,1	+ 12,7	1890—1949	2	
Clausthal	+51,8	+ 10,3	1845—1918	2,3	only D
Abinger	+51,2	+ 359,6	1846—1950	3	
Manhay	+50,3	+ 5,7	1892—1950	2	only D
Prague	+50,1	+ 14,4	1830—1926	3	only D
Chambon-la-Forêt	+48,0	+ 2,3	1883—1950	2	
Budapest—Ógyalla	+47,9	+ 18,2	1871—1944	2,3	1871—1944 (broken)
Agincourt	+43,8	+280,7	1899—1950	1,2	
Karsani	+41,8	+ 44,7	1879—1934	1,2	Z, T, I 1880—1934
Capodimonte	+40,9	+ 14,3	1882—1921	1	only I
Coimbra	+40,2	+351,6	1868—1944	2,3	I, Z, T 1867—1940
Cheltenham	+38,7	+283,2	1902—1950	1,2	
San Miguel	+37,8	+334,3	1911—1950	1	
San Fernando	+36,5	+353,8	1891—1950	2	D 1881—1950
Kakioka	+36,2	+140,2	1897—1950	1,2	
Zo-Se	+31,1	+121,2	1875—1947	2,3	
Helwan	+29,9	+ 31,3	1903—1944	1	
Au-Tau	+22,4	+114,0	1884—1939	1,2	
Honolulu	+21,3	+201,9	1902—1950	1,2	
Alibag	+18,6	+ 72,9	1846—1949	3	
San Juan	+18,4	+293,9	1903—1950	1,2	
Batavia	− 6,2	+106,8	1884—1944	2	
Apia	−13,8	+188,2	1905—1950	1,2	
Tananarivo	−18,9	+ 47,5	1902—1950	1,2	
Mauritius	−20,1	+ 57,6	1893—1950	2	
Pilar	−31,7	+296,1	1905—1950	1,2	
Toolangi	−37,5	+145,5	1893—1949	2	D until 1950
Amberley	−43,2	+172,7	1902—1950	1,2	

Table II

The secular variation of the X- and Y-component in the observatory Chambon la Forêt

Year	1	2	3	4	5	6
	X_m	X_c	ΔX	Y_m	Y_c	ΔY
1883....	18829	18873	−44	−5535	−5526	− 9
1884....	18839	18900	−61	−5495	−5508	+ 13
1885....	18860	18925	−65	−5463	−5489	+ 26
1886....	18881	18951	−70	−5434	−5469	+ 35
1887....	18920	18976	−56	−5409	−5448	+ 39
1888....	18953	19001	−48	−5388	−5427	+ 39
1889....	18986	19025	−39	−5367	−5404	+ 37
1890....	19016	19050	−34	−5340	−5381	+ 41
1891....	19039	19073	−34	−5311	−5357	+ 46
1892....	19073	19097	−24	−5285	−5332	+ 47
1893....	19118	19120	− 2	−5263	−5306	+ 43
1894....	19136	19142	− 6	−5233	−5280	+ 47
1895....	19177	19165	+12	−5209	−5252	+ 43
1896....	19206	19187	+19	−5184	−5224	+ 40
1897....	19245	19209	+36	−5163	−5195	+ 32
1898....	19277	19230	+47	−5142	−5165	+ 23
1899....	19310	19251	+59	−5125	−5134	+ 9
1900....	19349	19272	+77	−5111	−5102	− 9
1901....	19386	19292	+94	−5098	−5070	− 28
1902....	19410	19312	+98	−5084	−5036	− 48
1903....	19427	19332	+95	−5063	−5002	− 61
1904....	19443	19351	+92	−5041	−4967	− 74
1905....	19456	19370	+86	−5018	−4931	− 87
1906....	19474	19388	+86	−4997	−4894	−103
1907....	19482	19407	+75	−4966	−4857	−109
1908....	19486	19425	+61	−4930	−4818	−112
1909....	19488	19442	+46	−4889	−4779	−110
1910....	19509	19459	+50	−4851	−4739	−112
1911....	19526	19476	+50	−4806	−4698	−108
1912....	19541	19493	+48	−4758	−4656	−102
1913....	19552	19509	+43	−4702	−4614	− 88
1914....	19554	19525	+29	−4646	−4570	− 76
1915....	19549	19540	+ 9	−4589	−4526	− 63
1916....	19547	19555	− 8	−4530	−4481	− 49
1917....	19548	19570	−22	−4475	−4435	− 40
1918....	19551	19585	−34	−4421	−4388	− 33
1919....	19552	19599	−47	−4364	−4340	− 24
1920....	19562	19612	−50	−4308	−4292	− 16

	1	2	3	4	5	6
	X_m	X_c	ΔX	Y_m	Y_c	ΔY
1921....	19579	19626	−47	−4249	−4242	− 7
1922....	19584	19639	−55	−4184	−4192	+ 8
1923....	19601	19652	−51	−4120	−4141	+ 21
1924....	19614	19664	−50	−4050	−4089	+ 39
1925....	19624	19676	−52	−3980	−4036	+ 56
1926....	19629	19688	−59	−3910	−3983	+ 73
1927....	19648	19699	−51	−3845	−3928	+ 83
1928....	19654	19710	−56	−3776	−3873	+ 97
1929....	19658	19721	−63	−3716	−3817	+101
1930....	19660	19731	−71	−3652	−3760	+108
1931....	19675	19741	−66	−3594	−3702	+108
1932....	19688	19751	−63	−3531	−3643	+112
1933....	19701	19760	−59	−3471	−3584	+113
1934....	19714	19769	−55	−3415	−3523	+108
1935....	19724	19777	−53	−3353	−3462	+109
1936....	19738	19786	−48	−3296	−3400	+104
1937....	19747	19794	−47	−3240	−3337	+ 97
1938....	19760	19801	−41	−3188	−3273	+ 85
1939....	19780	19808	−28	−3139	−3209	+ 70
1940....	19800	19815	−15	−3091	−3143	+ 52
1941....	19816	19822	− 6	−3041	−3077	+ 36
1942....	19845	19828	+17	−2995	−3010	+ 15
1943....	19853	19834	+19	−2946	−2942	− 4
1944....	19876	19839	+37	−2900	−2873	− 27
1945....	19890	19844	+46	−2852	−2804	− 48
1946....	19889	19849	+40	−2801	−2733	− 68
1947....	19906	19854	+52	−2753	−2662	− 91
1948....	19926	19857	+69	−2710	−2590	−120
1949....	19944	19861	+83	−2666	−2517	−149
1950....	19966	19864	+102	−2623	−2443	−180

Column 1,4 : Annual mean of the measured component.
Column 2,5 : Adjusted component, computed on the basis of equations 1a, 1b.
Column 3,6 : Difference of the measured and computed components : the superposed wave.

Table III

The secular variation of the Z- and T- component in the observatory Chambon la Forêt

Year	1	2	3	4	5	6
	Z_m	Z_c	ΔZ	T_m	T_c	ΔT
1883....	41930	42204	−274	46296	46564	−268
1884....	41902	42166	−264	46270	46537	−267
1885....	41872	42129	−257	46247	46511	−264
1886....	41866	42092	−226	46247	46485	−238
1887....	41898	42056	−158	46289	46461	−172
1888....	41948	42022	− 74	46345	46436	− 91
1889....	41943	41988	− 45	46352	46413	− 61
1890....	41935	41955	− 20	46354	46390	− 36
1891....	41940	41923	+ 17	46365	46368	− 3
1892....	41968	41892	+ 76	46401	46346	+ 55
1893....	41978	41862	+116	46426	46326	+100
1894....	41938	41832	+106	46394	46305	+ 89
1895....	41937	41804	+133	46407	46286	+121
1896....	41938	41777	+161	46417	46267	+150
1897....	41944	41750	+194	46436	46248	+188
1898....	41958	41724	+234	46460	46231	+229
1899....	41937	41700	+237	46453	46214	+239
1900....	41938	41676	+262	46468	46197	+271
1901....	41889	41653	+236	46438	46182	+256
1902....	41861	41631	+230	46422	46166	+256
1903....	41824	41610	+214	46393	46152	+241
1904....	41770	41590	+180	46348	46138	+210
1905....	41730	41571	+159	46316	46125	+191
1906....	41667	41552	+115	46264	46112	+152
1907....	41622	41535	+ 87	46223	46100	+123
1908....	41553	41518	+ 35	46159	46089	+ 70
1909....	41514	41503	+ 11	46121	46079	+ 42
1910....	41511	41488	+ 23	46122	46069	+ 53
1911....	41480	41474	+ 6	46097	46059	+ 38
1912....	41436	41461	− 25	46059	46051	+ 8
1913....	41395	41449	− 54	46021	46043	− 22
1914....	41353	41438	− 85	45978	46035	− 57
1915....	41329	41428	− 99	45949	46028	− 79
1916....	41345	41419	− 74	45957	46022	− 65
1917....	41351	41410	− 59	45957	46017	− 60

Year	1	2	3	4	5	6
	Z_m	Z_c	ΔZ	T_m	T_c	ΔT
1918....	41391	41403	— 12	45989	46012	— 23
1919....	41365	41396	— 31	45961	46008	— 47
1920....	41313	41391	— 78	45913	46004	— 91
1921....	41270	41386	—116	45876	46002	—126
1922....	41239	41382	—143	45844	45999	—155
1923....	41226	41380	—154	45834	45998	—164
1924....	41223	41378	—155	45831	45997	—166
1925....	41207	41376	—169	45814	45996	—182
1926....	41204	41376	—172	45808	45997	—189
1927....	41236	41377	—141	45840	45998	—158
1928....	41224	41379	—155	45825	45999	—174
1929....	41241	41381	—140	45837	46002	—165
1930....	41251	41385	—134	45842	46004	—162
1931....	41306	41389	— 83	45894	46008	—114
1932....	41318	41395	— 77	45905	46012	—107
1933....	41337	41401	— 64	45923	46017	— 94
1934....	41351	41408	— 57	45937	46023	— 86
1935....	41380	41416	— 36	45963	46029	— 66
1936....	41374	41425	— 51	45959	46036	— 77
1937....	41422	41435	— 13	46002	46043	— 41
1938....	41465	41446	+ 19	46043	46051	— 8
1939....	41484	41457	+ 27	46065	46060	+ 5
1940....	41513	41470	+ 43	46097	46069	+ 28
1941....	41543	41483	+ 60	46128	46079	+ 49
1942....	41548	41498	+ 50	46142	46090	+ 52
1943....	41568	41513	+ 55	46160	46101	+ 59
1944....	41611	41529	+ 82	46205	46113	+ 92
1945....	41633	41546	+ 87	46228	46125	+103
1946....	41658	41564	+ 94	46247	46138	+109
1947....	41682	41583	+ 99	46273	46152	+121
1948....	41695	41603	+ 92	46291	46167	+124
1949....	41715	41624	+ 91	46314	46182	+132
1950....	41714	41646	+ 68	46320	46198	+122

Column 1,4 : Annual mean of the measured component.
Column 2,5 : Adjusted component, computed on the basis of equations 1c, 1d.
Column 3,6 : Difference of the measured and computed components : the superposed wave.

These functions allow to compute for any date the (mathematically) adjusted values at Chambon la Forêt. The results calculated are presented in column 2,5 of table II and III. Forming the differences of the observed and

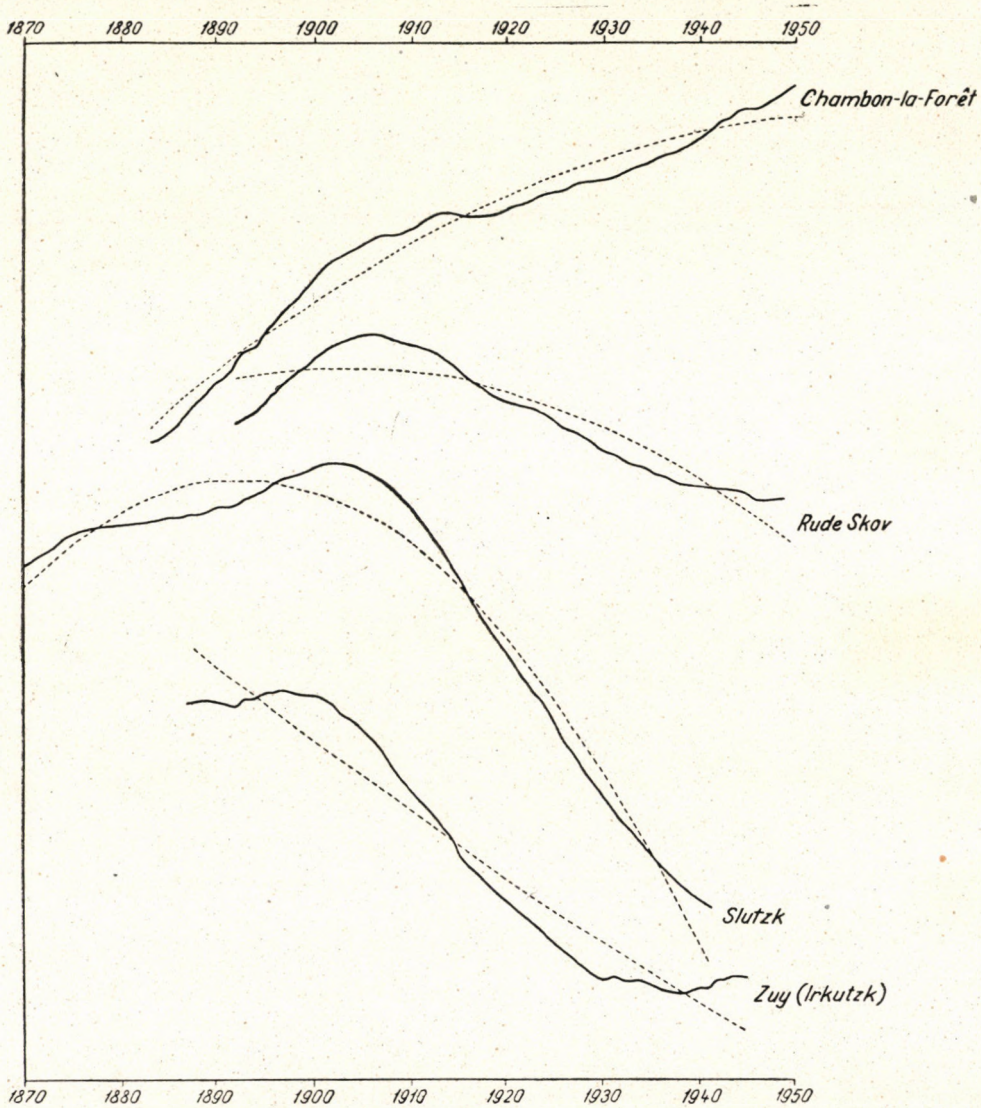


Fig. 1. Measured and mathematically adjusted variation of the north (X) component in the observatories Chambon la Forêt, Rude-Skov, Slutzk, and Zuy

computed values, the differences — characteristic of the superimposed wave — change sign at certain time-intervals. In the regular course of the curve presenting these differences a wave of a period of several decades superimposed on

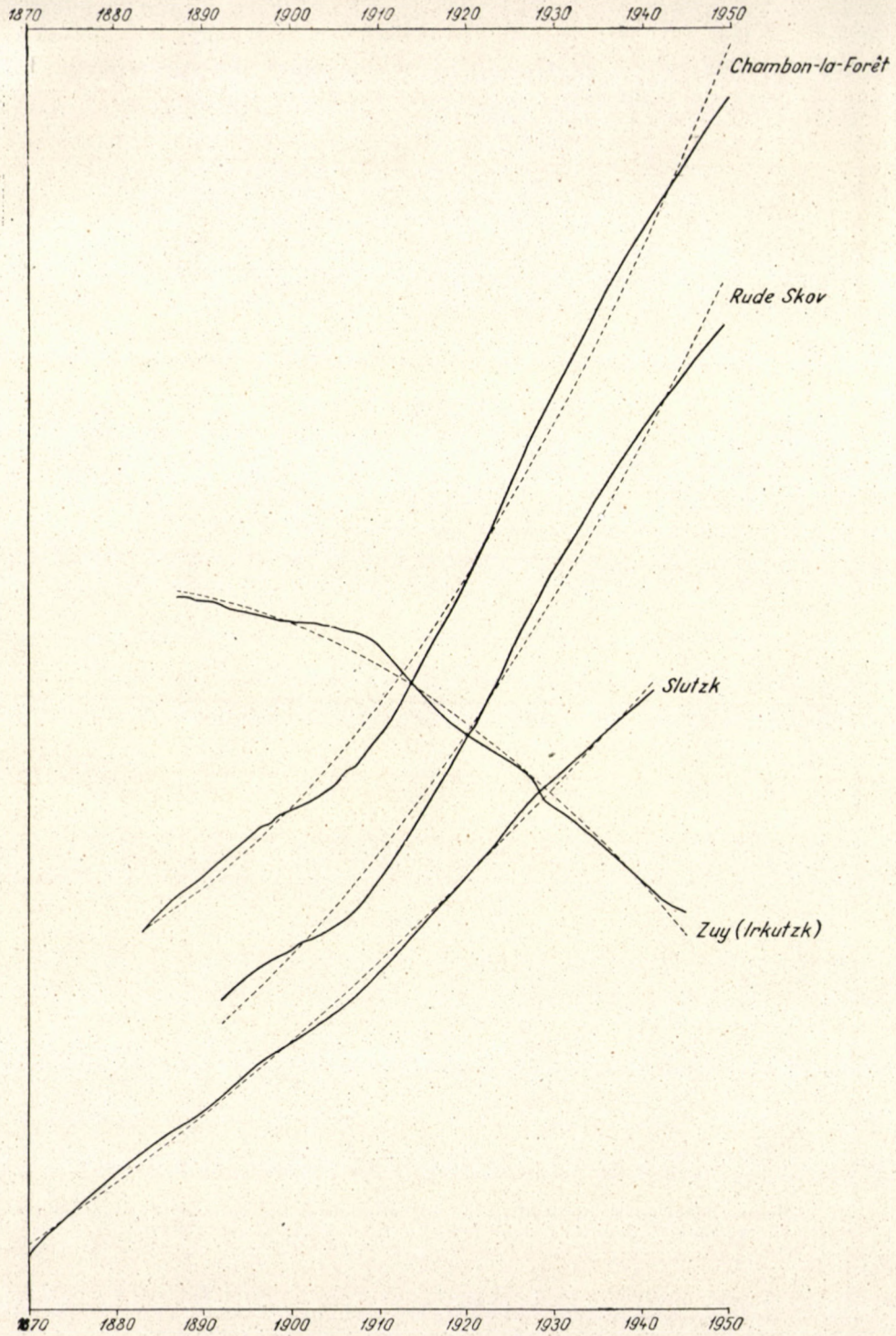


Fig. 2. Measured and mathematically adjusted variation of the east (Y) component in the observatories Chambon la Forêt, Rude-Skov, Slutzk, and Zuy

the main secular wave may be easily recognized. The differences are presented in columns 3 and 6 of Tables II and III. The superimposed wave recorded by some observatories is illustrated in figures 1, 2, 3.

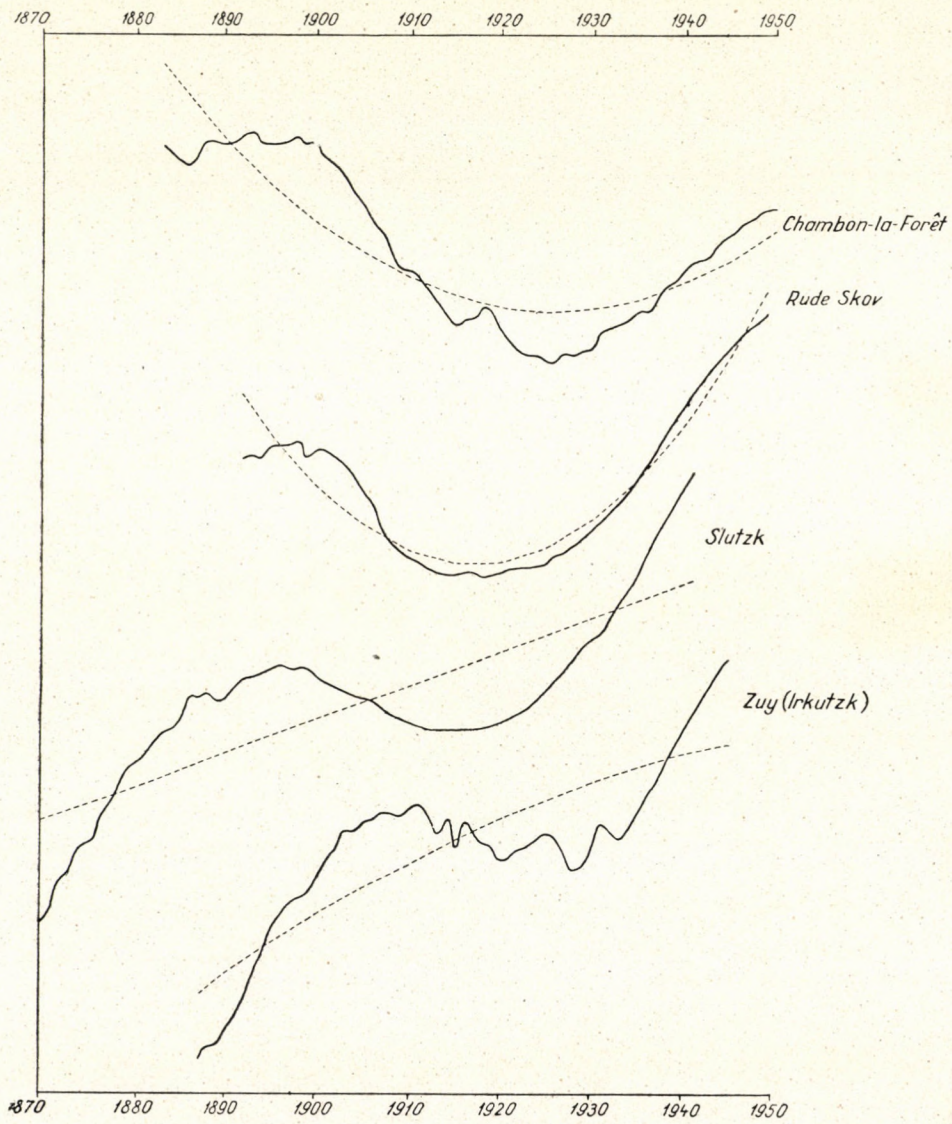


Fig. 3. Measured and mathematically adjusted variation of the vertical (Z) component in the observatories Chambon la Forêt, Rude-Skov, Slutzk and Zuy

Characteristics of the superimposed wave

The sensitivity and reliability of the applied method may be easily stated. The starting values (at about 1850) of the observatories disposing of long observation series reveal the difficulties met in measuring and the instrumental inaccuracies of those times. However, the data clearly reveal a gradual improvement of instrumental techniques. Erratic data sharply distinguish themselves on the wave, allowing a ready establishment of the correct data.

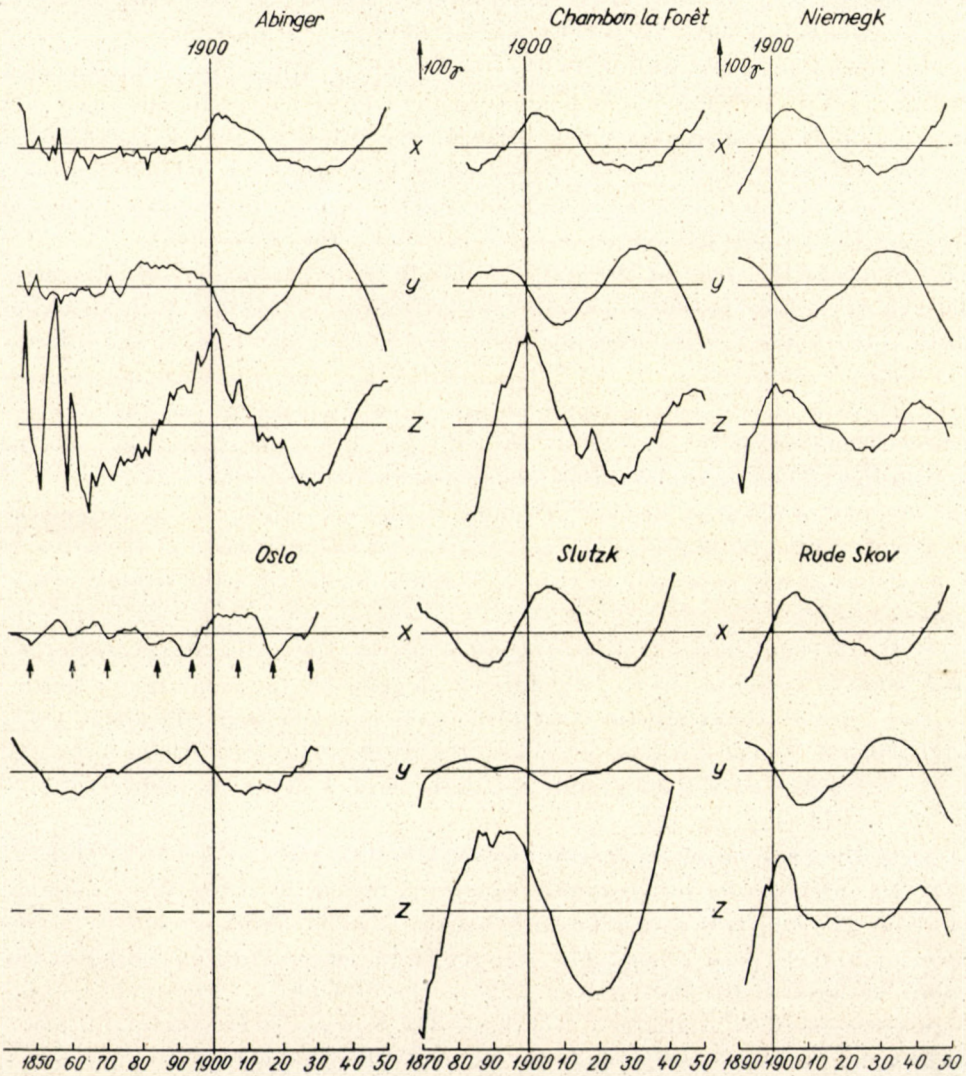


Fig. 4. The superimposed wave in some European observatories (Abinger, Oslo, Chambon la Forêt, Niemegk, Rude-Skov, Slutzk)

A still more important proof to the sensitivity of the method is furnished by the fact that in the superimposed wave we can easily recognize the common traits of the secular variations recorded in observatories situated in close vicinity. This recognition is very significant, for these common traits may be attributed to common reasons yet unknown. These properties are not of discontinuous character, unlike the measuring errors, they rather look like slow wave-folds lasting for many years.

The superimposed waves and their peculiarities are shown in figures 4 and 5, except for those of some of the observatories, where a neighbouring observatory with a longer series recorded a similar wave. Fig. 4 illustrates the wave of a few European observatories. In the short series of Rude Skov and Niemegk the part prior to 1900 is but indicated. In the long series of Chambon la Forêt it is definitely revealed even before 1900. In the Oslo-series, which goes back as far as 1843, two complete wave periods may be traced. We did not represent the Z-wave at Oslo where the inclination series is broken. In the observatory at Abinger the wave is likewise observable in every series since 1846.

At Oslo the trend of the wave essentially differs from that of all others. The cause of this phenomenon may be attributed to the northern situation of the observatory. In the drawing, below the X-wave the dates of the sunspot maxima are indicated by arrows. Apparently, they coincide with the relative minima of the curve. Among the 36 observatories studied, this was the only one where a connection of these values with the simple sunspot-frequency could be established. There exists no other observatory with long observation series in the vicinity of the arctic region, therefore, we did not extend our investigations in this direction. At any rate, we may state, that the amplitude of the wave of sunspot-frequency appearing in Oslo-X is much smaller than the studied superimposed wave.

In the superimposed waves recorded in the European observatories we find many similarities even with different lengths of the investigated series. In the Y-waves characteristic wave formations could be found in about 1915, whilst in the X and Z-waves in about 1910, 1920, 1930, 1938, 1946.

The waves are well discernible also in the data of all the other observatories of the world (Fig. 5).

In the environs of the Pacific Ocean, however, the case is not as plain as that. In observatories situated in the equatorial region the wave shows a period of about 22 years. It is to be regretted that the available series are partly incomplete or broken, partly short. The scarcity of the observatories existing in the enormous area of the Pacific only adds to the difficulties. Nevertheless, some regularities may be established even here. The X-wave at Honolulu and particularly that at Apia clearly show the 22-year Abbot-period of the sunspot — magnetization (sunspot maxima took place in 1907, 1918, 1928, 1938 and 1948, while the extremes of the X-wave at Apia appear in 1908, 1919, 1929, 1939,

and 1950). With these two observatories the curves of the X-wave are like mirror images, relative to one-another. This phenomenon might be interpreted by the almost symmetrical situation of the observatories to the equator. The curves assume extreme values in the years of sunspot maxima (at Honolulu in 1907, 1914, 1929, 1938, and 1948).

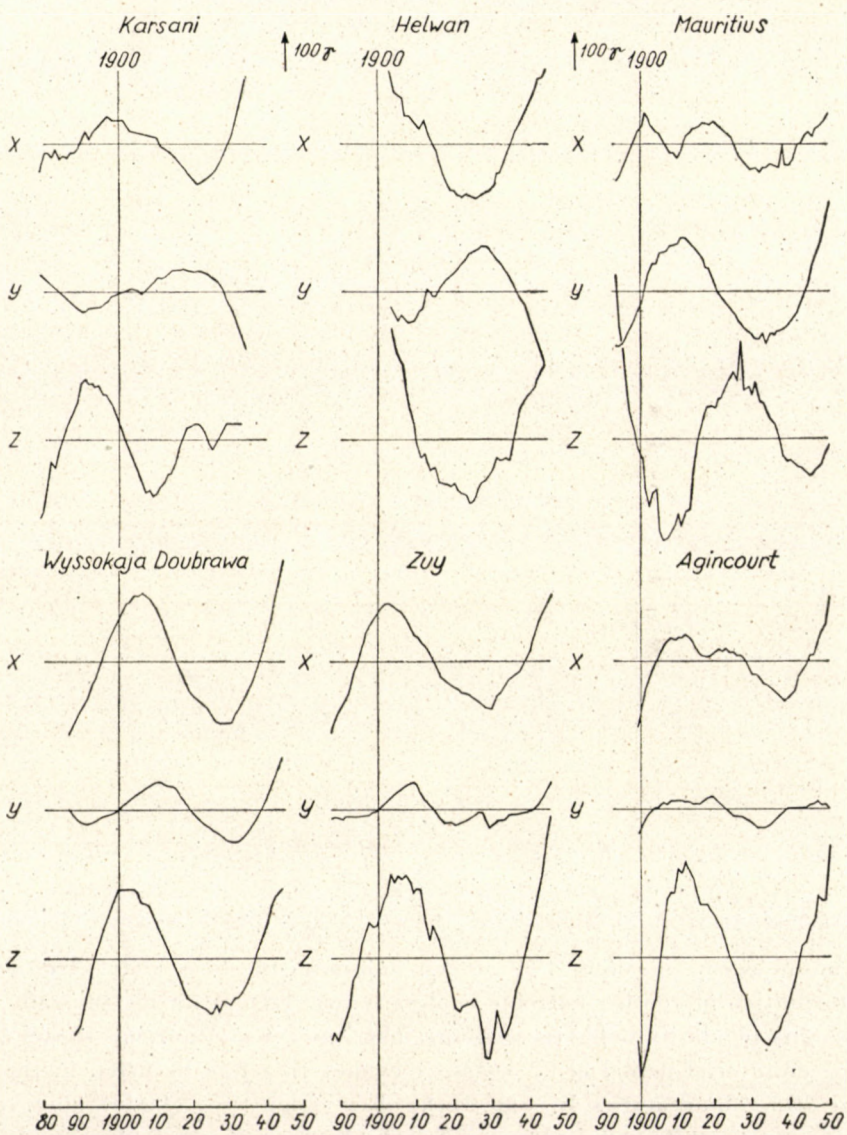


Fig. 5. The superimposed wave in some Asian, African, and American observatories (Karsani, Wyssokaja Doubrawa, Helwan, Zuy, Mauritius, Agincourt)

The interdependence of the waves and the geographical places may be investigated by grouping the waves of the single components according to the geographical longitude. From figure 7 it is evident that the X- and Z-components are in the same phase, in other words, the maxima and the minima of the waves present themselves at the same time over the whole Earth. Their

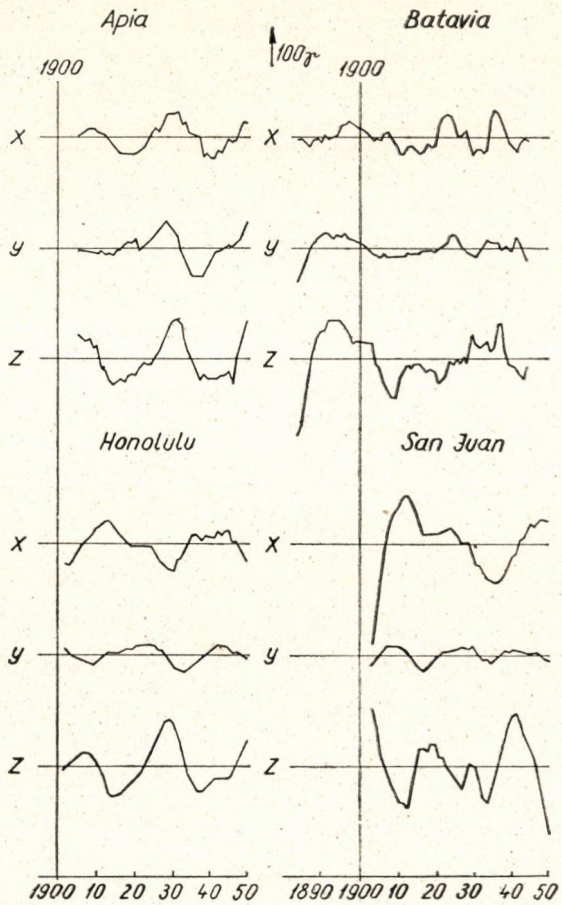


Fig. 6. The superimposed wave in some equatorial observatories

maximum occurs in about 1906 and a minimum in about 1928. Around 1950 the formation of another extreme is already felt. Except for insignificant deviations, this regularity holds throughout. The X-wave at Mauritius shows a wave of the equatorial period of 22 years, it cannot therefore be fitted in the series of the other observatories. In some of the observation series of a few observatories the wave is hardly indicated (Au Tau-Z, Toolangi-Z, Amberley-T). But the observation series recorded at these places are short and the degree of approxi-

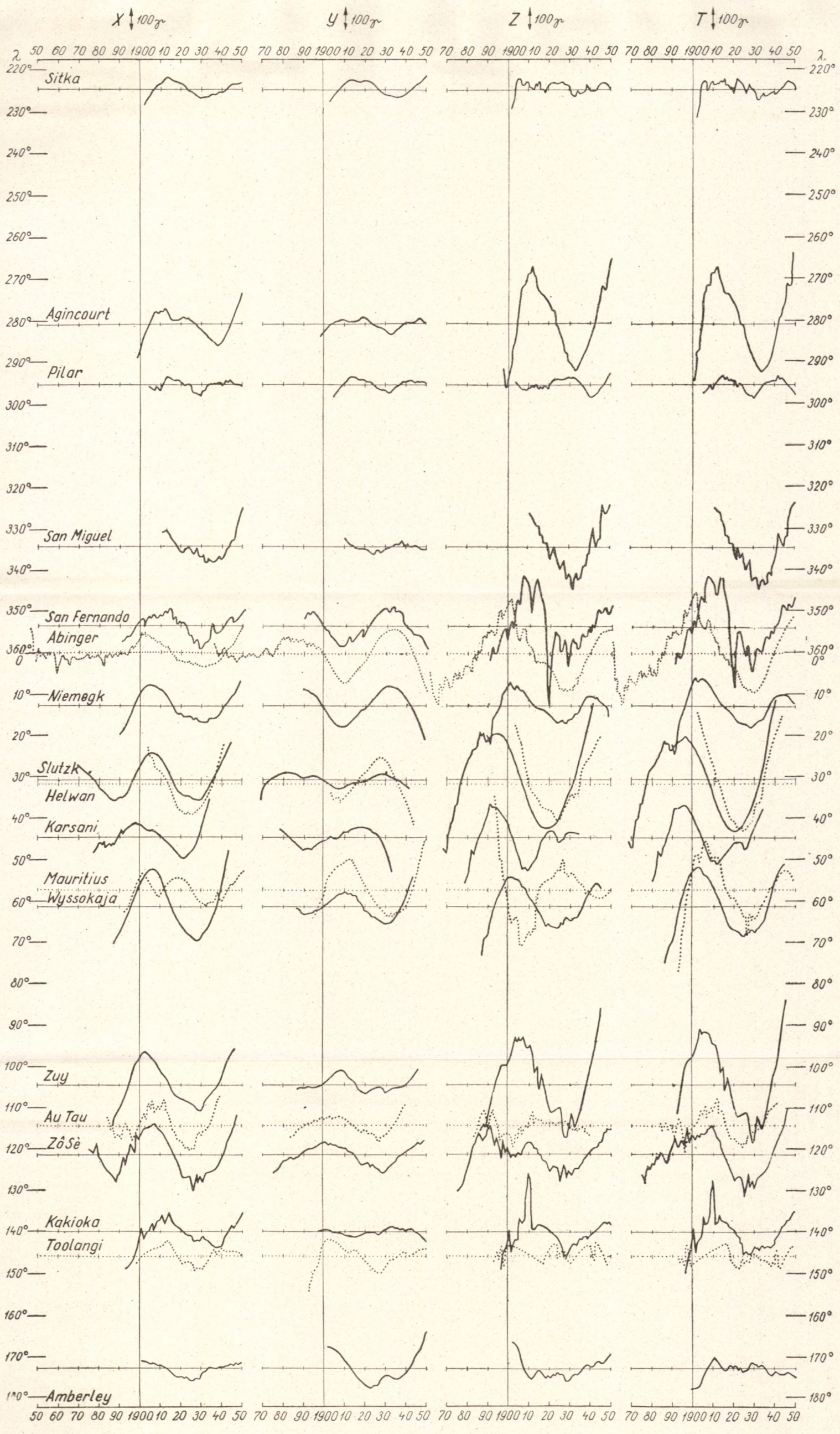


Fig. 7. The trend of the wave referred to the geographical longitude

mation considerably influences the shape of the wave. The superimposed wave at Mauritius has a definitely reverse trend, what is only to be expected, for the observatory is on the southern hemisphere where the increase of the total intensity involves the increase of the negative component. Thus the reverse trend is originated by the orientation of the co-ordinate system.

As against the elements treated so far, the extremes of the superimposed wave in the East-component, in proceeding to the east, appear always earlier. Consequently, the shift of the wave proceeds from east to the west; accordingly, the direction of its procession agrees with that of the great secular trend (remarkably, the tidal shifts have the same direction). This sort of shift of the wave is a general phenomenon, the actually noticeable deviations may be explained by errors in the observations and by the inevitable distortions of our approximations. From the figures it is evident that the shift is so fast that in the observatories lying on opposite meridians, the superimposed waves have the same phase, in other words, the Earth is encircled by two waves. There is no shift in the Y-wave at observatories of the same longitude, even if they are situated at great distances in the north-south

Table IV

The shift in time of the superimposed wave, Y-component

		Y			
	λ	max	min	max	min
Sitka	224°40'	1916	1935	—	—
Agincourt	280°44'	1914	1932	1947	—
Pilar	296° 7'	1914	1932	—	—
San Miguel	334°21'	—	1924	1938	—
San Fernando	353°48'	1894	1910	1933	—
Abinger	359°37'	1885	1910	1934	—
Chambon la Forêt	2°16'	1893	1909	1933	—
Niemegk	12°40'	1892	1908	1933	—
Slutzk	30°29'	1881	1906	1926	—
Helwan	31°20'	—	1908	1927	—
Karsani	44°42'	—	1890	1918	—
Mauritius	57°33'	—	1893	1911	1933
Wyssokaja Doubrawa	61° 4'	—	1891	1910	1931
Zuy	104° 2'	—	1888	1908	1925
Au Tau	114° 3'	—	—	1903	1925
Zo Se	121°11'	—	—	1900	1927
Toolangi	145°28'	—	—	1900	1926
Amberley	172°44'	—	—	1900	1923

direction (Mauritius—Wyssokaja Doubrava, Slutzk—Helwan, Kakioka—Toolangi, Agincourt—Pilar). The shift of the extremes in the Y-wave is given in Table IV. As feasible dates for the extremes we took graphical averages on the basis of the curves, lest their local saddle-backs or salients (originating in the eventual errors of the measurements) may exert an adverse influence on the data. A detailed investigation of the transitions between the 44- and the 22-year periods could not be done because of the small number and the disadvantageous distribution of the observatories.

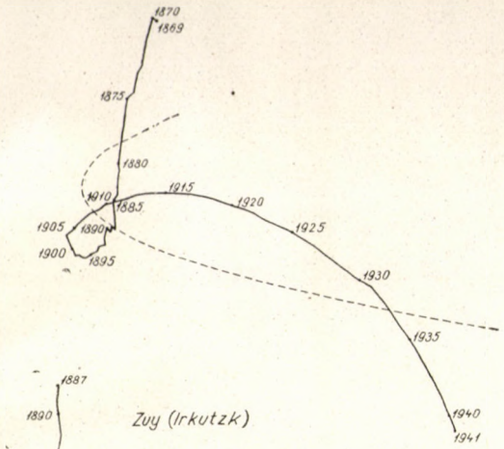
The vector diagrams of the secular variation

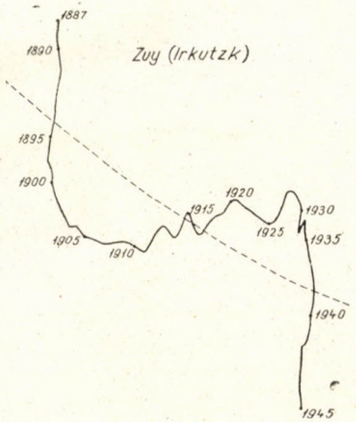
In our computations made so far, the separation of the components and the establishment of their relation to time were arbitrary. The process, namely, does not limit itself to a single co-ordinate, because it does take place in all of the components. For this reason it is more expedient to employ a representation by vector diagrams.

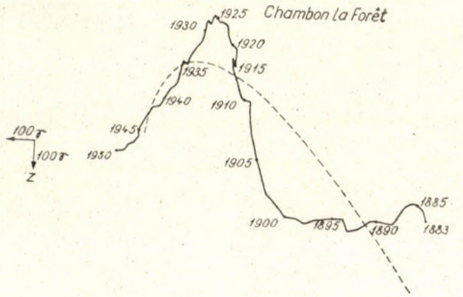
The annual mean values of the observatories determine the annual average position of the end point of the magnetic vector in the three-dimensional astronomical co-ordinate system. In consequence of the secular variation, the position of this point varies from year to year and, consequently, in the course of time, it describes a three-dimensional curve. The vector diagram of the secular variation is a projection of the curve onto the co-ordinate planes. Some of its points are known on the basis of the observations. The vector diagram may be plotted by measuring the observed components on the co-ordinate axes. Each couple of components determines one point in the co-ordinate plane. The vector diagram is obtained by plotting the points referring to different dates and by connecting them with a continuous curve in the order of time. In this plot the distinguished role of the time-parameter dissolves, the components have equal weights, the time runs along the curve and is joined to its single points.

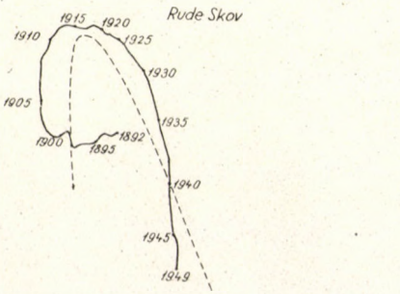
We may draw vector diagrams in every co-ordinate plane by plotting first the observed data, then the data computed by means of the adjusted functions. The relative position of the two curves permits to realize the superimposed wave. Figs. 8, 9, 10 show in the different co-ordinate planes the vector diagrams of the secular variation as recorded in four observatories. From the figures it is evident that in spite of some dissimilarities exhibited in the secular variation, the wave clearly appears in the records of all of the observatories.

The adjusted vector diagrams are very suitable to illustrate the secular variation, since they do not contain any of the minor features of local character and the eventual errors committed in the observations. The vector diagrams of the adjusted secular variation computed from the data of the single observatories are shown in Figs. 11, 12, 13. Each curve indicates the variation in time of the observation series recorded at the single observatories.



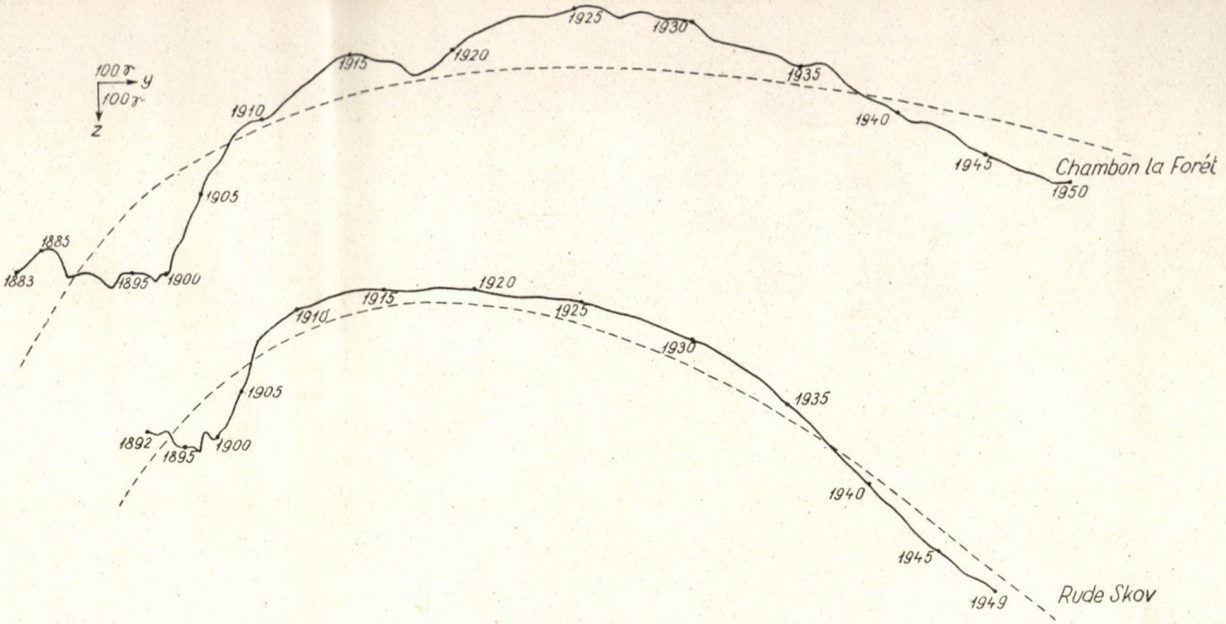






Slutzk

Fig. 8. Measured and adjusted vector diagram in the XZ-plane



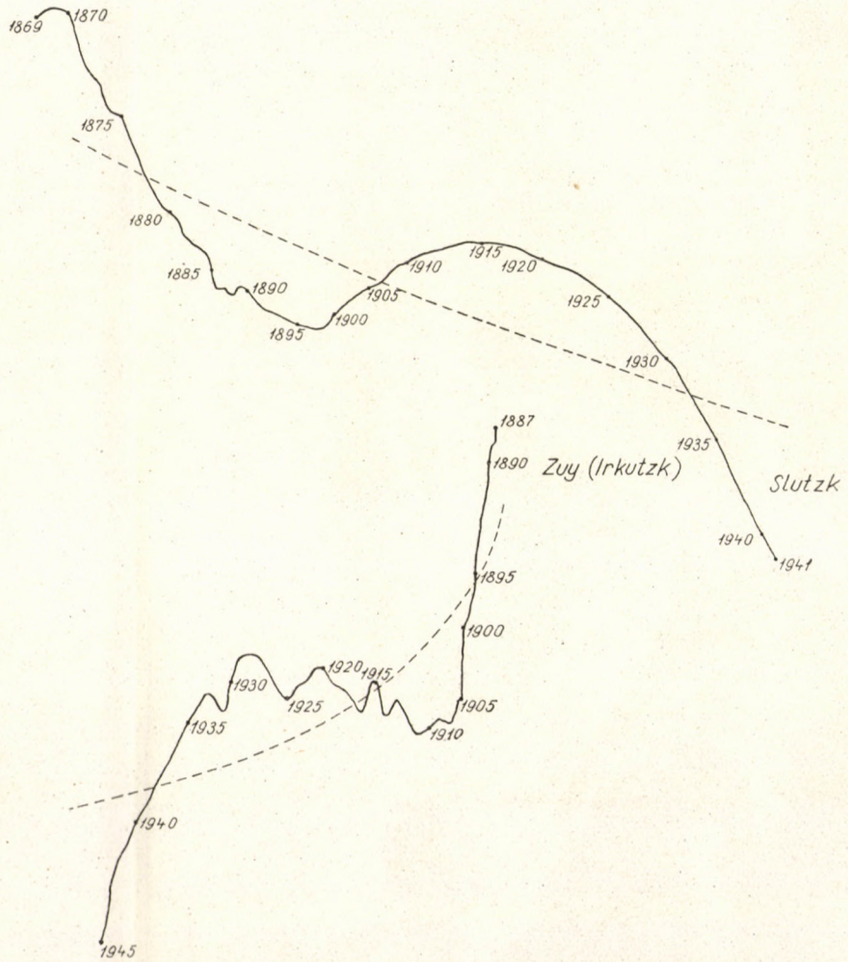


Fig. 9. Measured and adjusted vector diagram in the YZ-plane

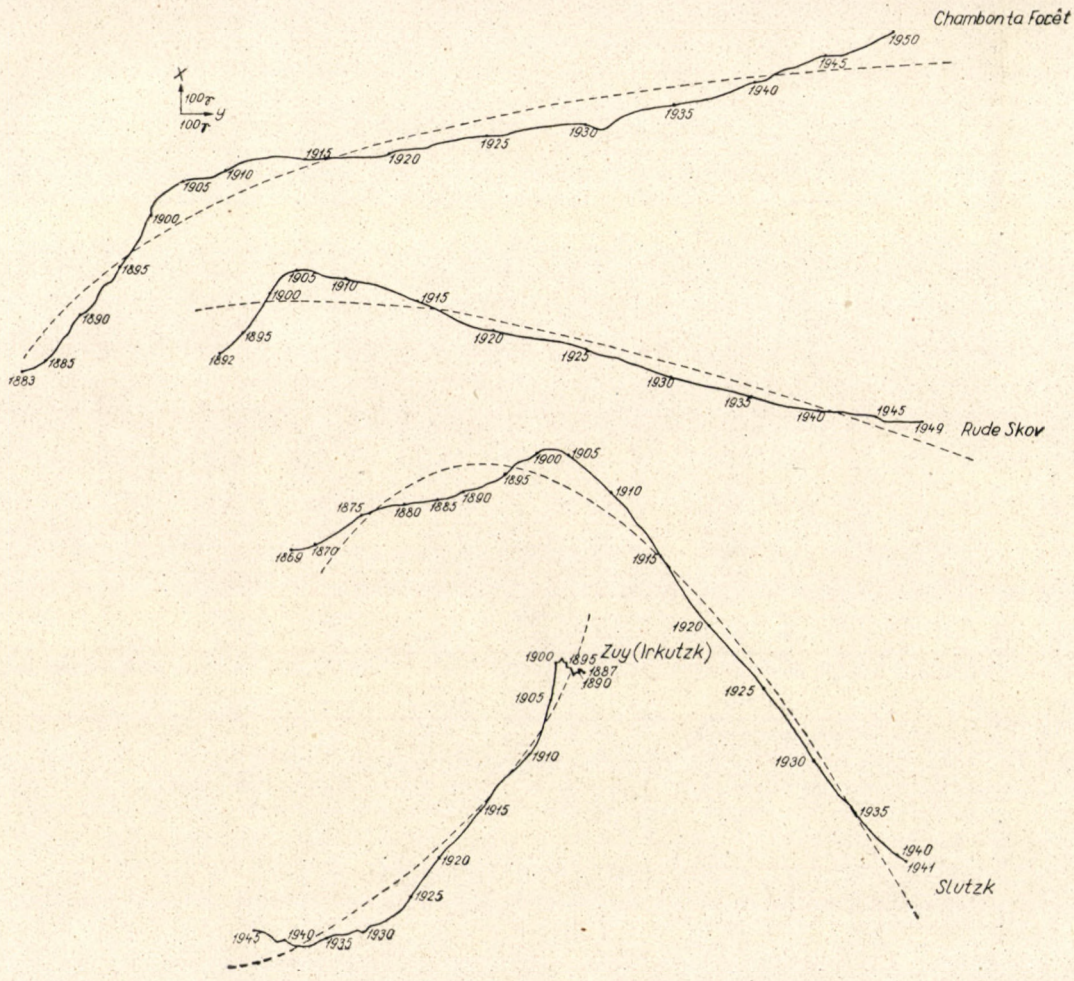


Fig. 10. Measured and adjusted vector diagram in the XY-plane

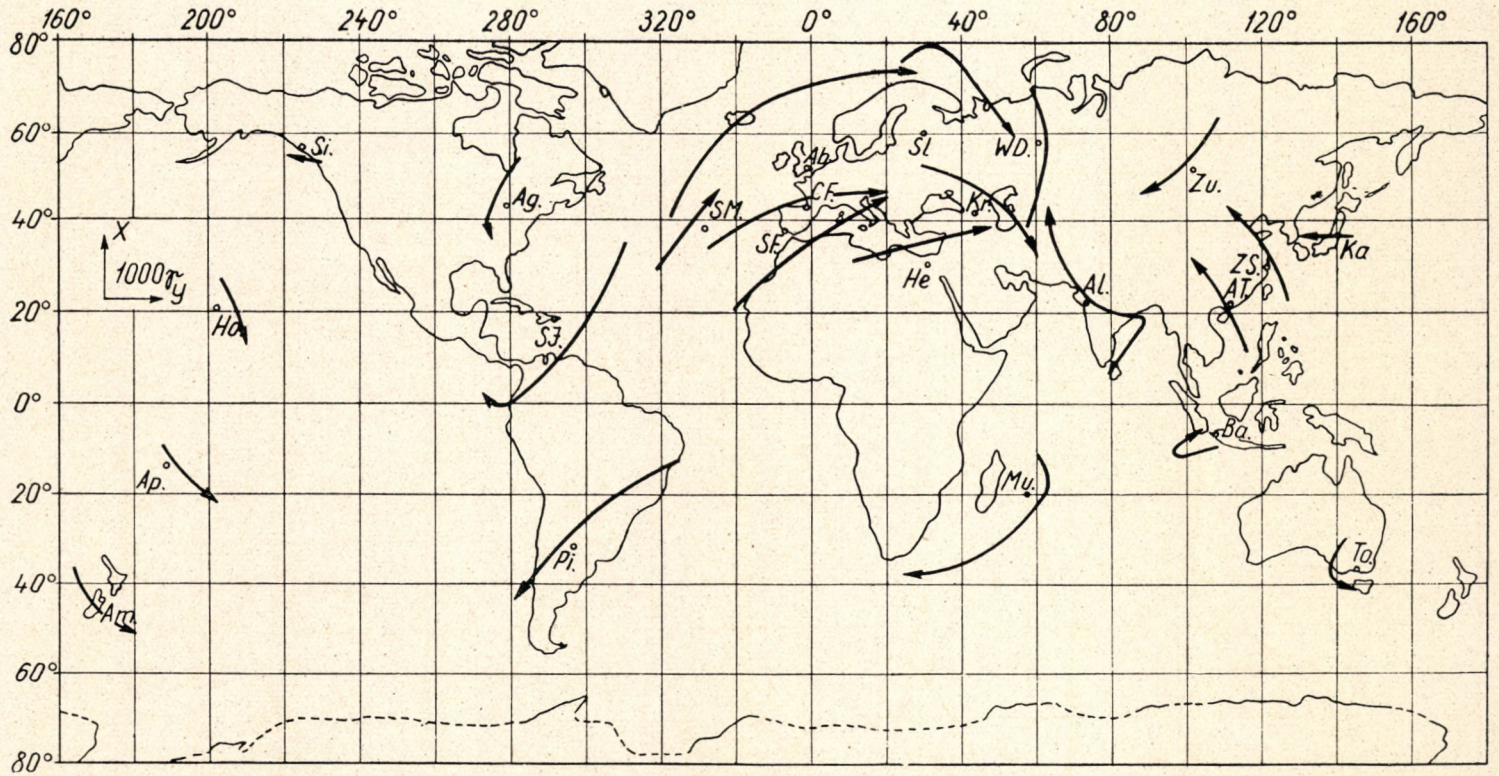


Fig. 11. Vector diagrams of the secular variation in the XY-plane, representation on worldmap

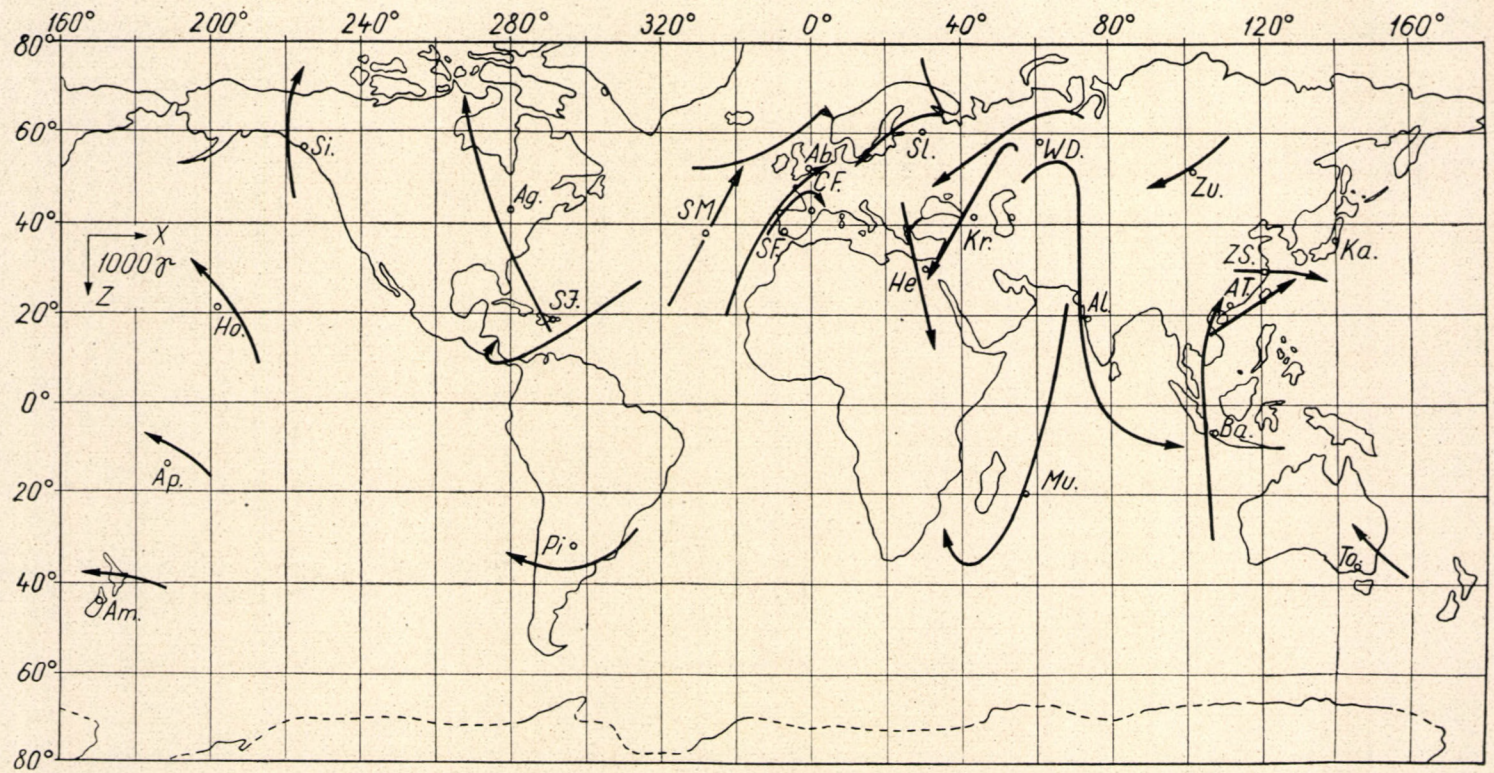


Fig. 12. Vector diagrams of the secular variation in the XZ-plane, representation on worldmap

The vector diagrams plotted in the plane XY systematically turn against each other around the Eurasian Continent. It is apparent that the most intensive increase of the vertical component appears in the center of the Continent, in Iran. On inspecting the drawings one has the impression that the curves in space of the secular variation exhibit some similarity to the magnetic lines of force of an electric circuit which running in clockwise direction in the interior of the Earth encircles the Eurasian Continent. The vector diagrams of the European observatories show in the plane XZ a sharp change in their course in about 1930. The scarcity of the observatories and the relative shortness of their observation series adds to the difficulties of extending investigations over the entire Earth.

In like manner we may draw also the vector diagrams of the superimposed wave, which are likewise projections of the change of the three-dimensional vector onto the co-ordinate-planes. Since the wave character of the superimposed wave is already expressed in the observation series, the vector diagrams in the single co-ordinate planes are closed curves. In Figs. 14, 15, 16 the vector diagrams of the superimposed wave, recorded by the more significant observatories are presented. As the superimposed Y-wave has a shift in time (the phase of the X-, and Z-waves being the same over the whole Earth) the direction of rotation of the vector diagrams in the XY-, and YZ-planes changes four times during one run round the Earth. At the meridians separating the quadrants the curves degenerate to straight lines. In the XZ-plane the curves run round — with the only exception of Zuy — in the negative direction.

The representation by vector diagrams fairly mitigated the prevailing one-sidedness implied by the isolated study of the single components with respect to their direction relative to the astronomical co-ordinates, but the employment of this sort of co-ordinates is considered as arbitrary, conditions maintained further on. This arbitraryness could be greatly lessened by the adoption of an appropriate co-ordinate system given by the secular variation itself.

If the function approximating to the observation series is a second degree power series of the time, it is easy to demonstrate that the adjusted vector diagrams are parabola arcs and the curve in space determined by the vector diagrams falls into its own osculating plane, i. e. the curve is in effect a plane curve (plane parabola).

The vector diagram of the actually measured data runs round the adjusted parabola in a wave-like shape. Considering this phenomenon in the space, we can state that the actual curve in space spirally encircles the adjusted curve (which, when the approximation is of second degree represents a parabola in the osculating plane). The superimposed wave is the projection of this spiral onto the single coordinate planes.

Each point of the actual curve in space is accompanied by a trihedron correlated to it. The three-dimensional co-ordinate system formed by the planes

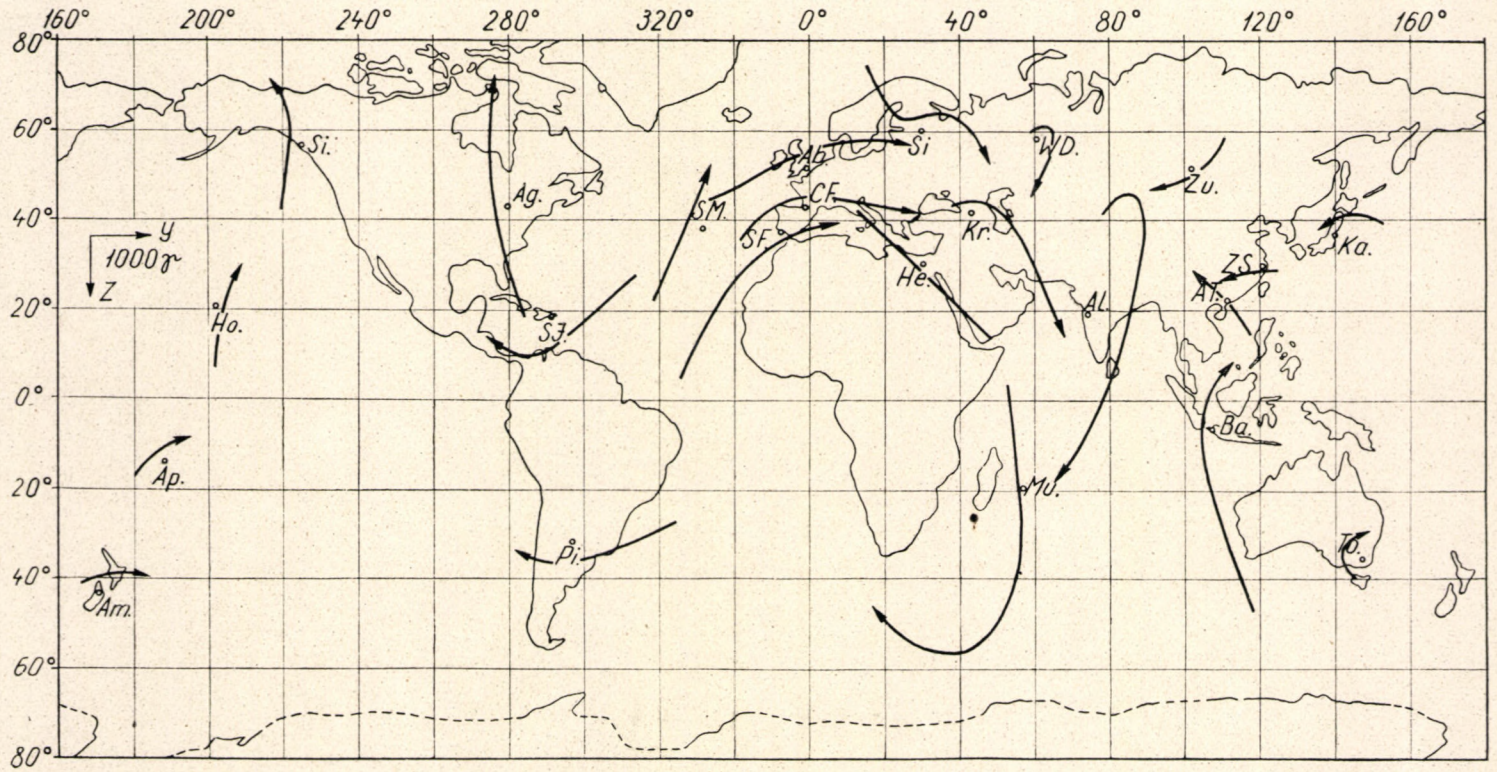


Fig. 13. Vector diagrams of the secular variation in the YZ-plane, representation on worldmap

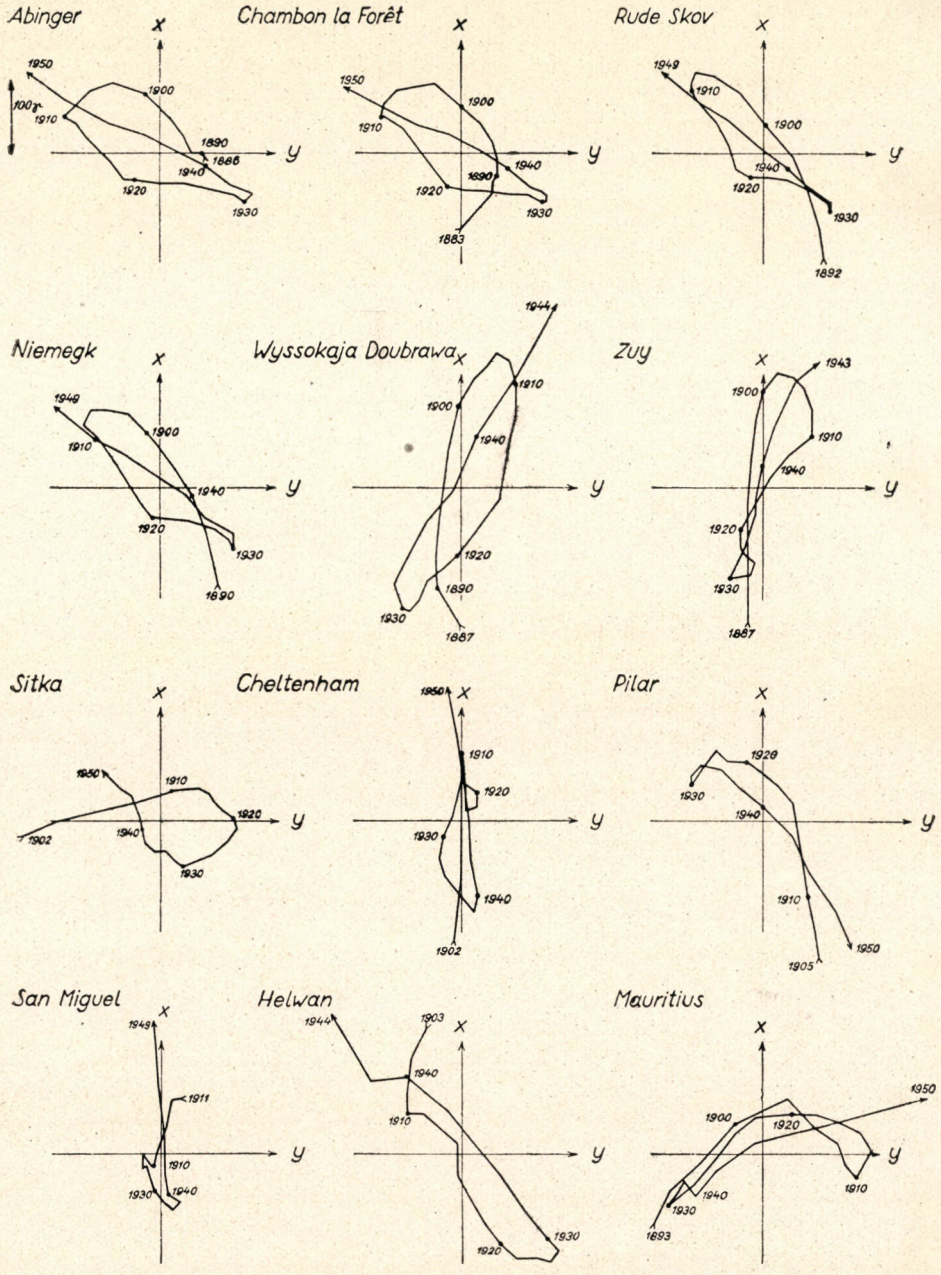


Fig. 14. **Vector diagrams of the superimposed wave in the XY-plane**

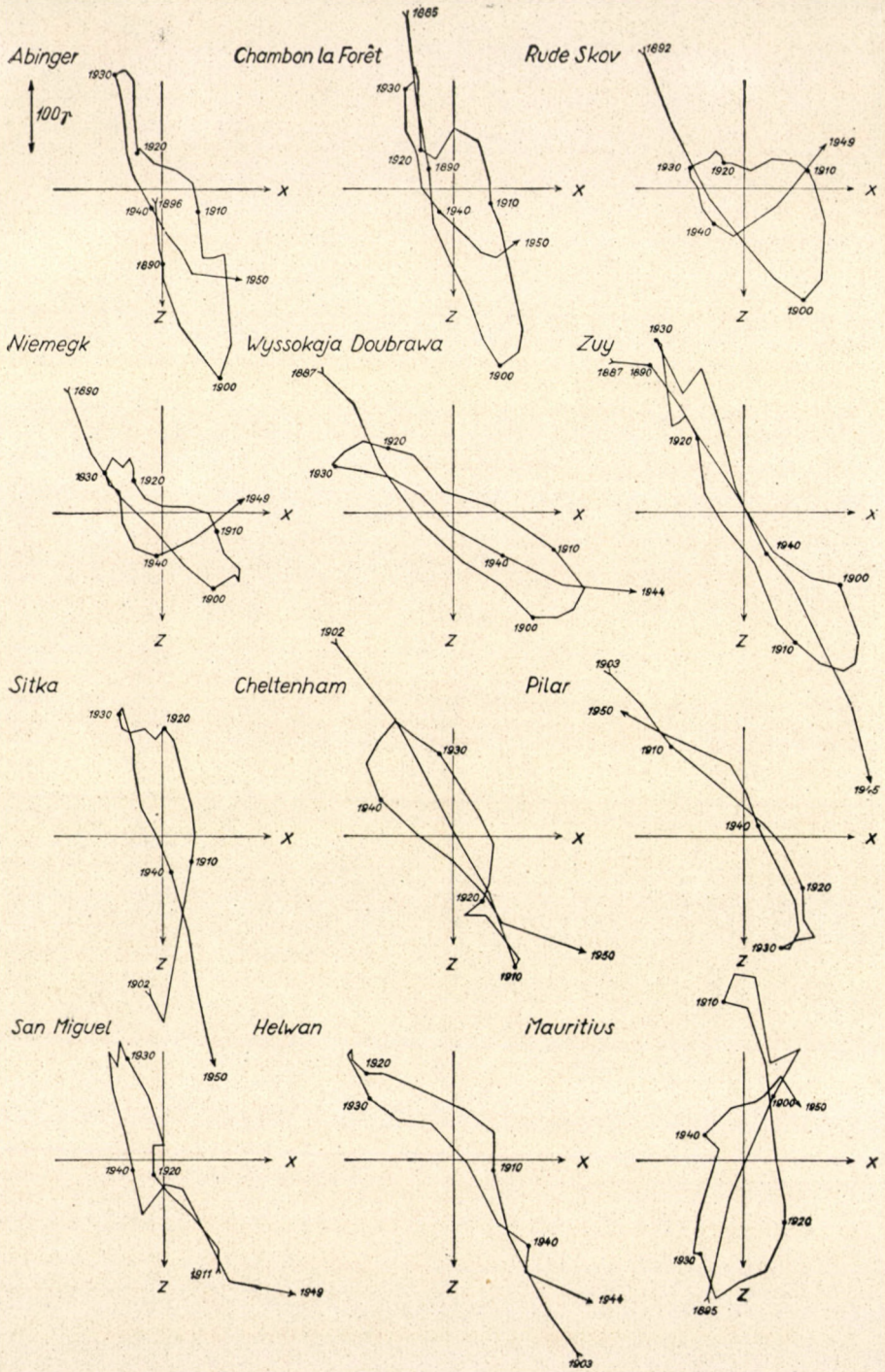


Fig. 15. Vector diagrams of the superimposed wave in the XZ-plane

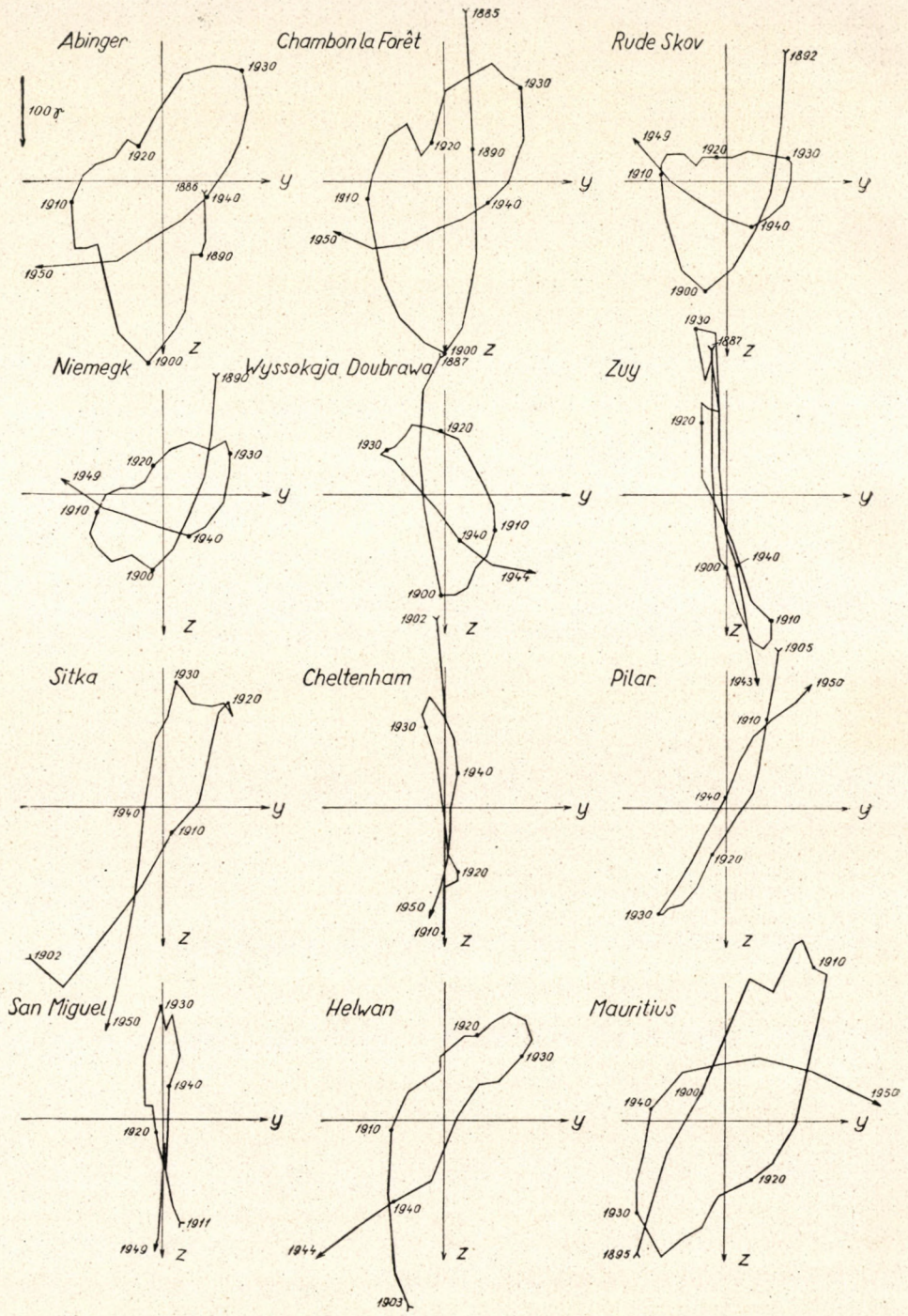


Fig. 16. Vector diagrams of the superimposed wave in the YZ-plane

of the trihedron represents a system properly attached to the secular trend, in which we can determine the reciprocal positions of the measured and the computed points and investigate the superposed trend.

The projection of the superimposed vector onto the tangent of the actual curve is within a certain time-interval positive, later it becomes negative; consequently, the measured point will from time to time run fast, then lag, relative to the adjusted point. The phenomenon corresponds to an acceleration, and respectively, to a slowing down of the secular trend, or in other words, to a wave of longitudinal character. This phenomenon should be called the longitudinal effect of secular variation.

As for the components in the direction of the binormal, and the principal normal, they indicate the projection of the superimposed wave onto the normal plane and represent a spiral motion of the secular variation. We should call this phenomenon the transversal effect of the secular variation.

The further study of these two phenomena is still in progress. The obtained results will be published in a subsequent paper.

SUMMARY

It may be established that in the secular variation of each element of the geomagnetic force a wave of great amplitude, with a period of about 44 years definitely appears. In the longest observation series the wave can be traced back as far as the forties of the last century and it is demonstrable even in series of various length, recorded by observatories situated at different points of the Earth. Consequently, its existence is unquestionable. In the equatorial observatories the wave is halved and shows the 22-year long Abbot-period of sunspot-magnetization. On the H-wave at Oslo we can discern a wave with the sunspot frequency of 11 years. In the data of observatories at different places the corresponding waves show identities and symmetry relations.

The superimposed wave of the declination (D) and that of the east component (Y) proceeds from west to the east, encircling the Earth in two waves. The extreme values of the superimposed wave in the rest of the magnetic elements are synchronous over the entire Earth, (disregarded some minor local features, errors of measurements, and some inevitable displacements caused by approximations to the observation series of various length).

In representations by vector diagrams the wave naturally appears in every co-ordinate plane and by means of these diagrams we can recognize some further regularities.

Considering the phenomenon in space, it is found that the originally measured curve in space surrounds in spiral form the (mathematically) adjusted curve (transversal effect). The superimposed wave is a projection of the spiral onto the single co-ordinate planes.

Referred to the adjusted secular variation, the actual variation is by times fast and late, respectively (longitudinal effect).

The study of the latter two phenomena is in progress, results will be published later.

LITERATURE

1. BARTA, GY.: A földmágnességi értékek változásának törvényszerűségei hazánkban. (Regularities in the variation of the geomagnetic elements in Hungary.) A Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Tudományok Osztálya Közleményei, Budapest, vol. 5. no 1—2, 1952.

2. BARTA, GY.: A földmágneses tér évszázados változásainak 44 éves periódusáról. (Előzetes közlemény.) (The 44-year period of the variation of the geomagnetic field. Preliminary note.) Geofizikai Közlemények, Magyar Állami Eötvös Loránd Geofizikai Intézet, Budapest, vol. 3., no 1, 1954.

3. Bock, R.—Schumann, W.: Katalog der Jahresmittel der magnetischen Elemente der Observatorien und der Stationen, an denen eine Zeitlang erdmagnetische Beobachtungen stattfanden. Berlin, 1948.

4. Johnston, H. Freeborn: List of geomagnetic observatories and thesaurus of values. Journ. of Geophys. Research, September, 1951.

5. Kondér, I.: A mágnesség és iránytű története. (The history of magnetism and compass.) Térképészeti Közlöny, no 1—2, 1943—1948.

6. Munroe, E. H.: Tables on sunspot-frequency for 1749—1948. Terr. Magn. 1948.

7. Pramanik, S. K.: Secular variation of the magnetic field at Colaba and Alibag. Journ. of Geophys. Research, September, 1952.

8. Steiner, L.: A Föld mágneses jelenségei. (The magnetic phenomena of the Earth.) Budapest, 1923.

9. Wasserfall, K. F.: Periodic changes in △ D at Oslo, 1843—1930. Terr. Magn. September, 1943.

О ПЕРИОДЕ 40–50 ЛЕТ ВЕКОВОЙ ВАРИАЦИИ ГЕОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

ДЬ. БАРТА

Установлено, что в вековых вариациях всех элементов геомагнитной силы определенно проявляется волна большой амплитуды продолжительностью примерно в 44 года. Волна эта в самых длинных обсерваторийных сериях прослеживается обратно до 1840-вых лет и показывается и в сериях различной длины на наблюдательных пунктах, располагающихся на разных местах Земли, следовательно, ее фактическое существование является несомненным. В экваториальных обсерваториях имеет место полуделение этой волны, и она показывает двадцатидвухлетний Abbot-период намагниченности солнечных пятен. В волне H обсерватории г. Осло обнаруживается одиннадцатилетняя волна встречаемости солнечных пятен. В соответствующих волнах обсерваторий, располагающихся на разных местах, обнаруживаются тождества и связи симметрии.

Геомагнитное склонение [D] и наложенная волна восточной составляющей [$У$] идут с востока на запад и окружают Землю в двух волнах. Крайние величины наложенной волны других магнитных элементов являются одновременными на всей Земле (не имея ввиду мелких проявляющихся в волне местных свойств, а также погрешностей в измерениях и смещений, являющихся неизбежными при приближении к сериям различной длины).

В изображении векторных диаграмм, конечно, также появляется волна на всех координатных плоскостях, и в этих векторных диаграммах обнаруживаются дальнейшие закономерности.

Рассматривая явление в пространстве, видно, что пространственная математически уравновешенная кривая спирально окружается измеренной в действительности пространственной кривой (поперечный эффект). Наложенная волна является проекцией этой спирали на разные координатные плоскости. Действительные вариации по временам опаздывают или спешат по сравнению с уравновешенными вековыми вариациями (продольный эффект). Исследования двух последних явлений осуществляются и в настоящее время. Результаты будут сообщены.

A NEW THEORY ON THE INTERNAL CONSTITUTION OF THE EARTH AND ITS GEOLOGICAL-GEOPHYSICAL CONSEQUENCES

By

L. EGYED

GEOPHYSICAL INSTITUTE, EÖTVÖS-UNIVERSITY, BUDAPEST

The problem

The main problem of geology and geophysics has always been the nature of the Earth's internal constitution and the cause and mechanism of the phenomena observed on its surface. In the following we endeavour to give a new, dynamic conception of the internal structure of the Earth in good agreement with physical and geological observations. This conception seems to be apt to account for the formation of the Earth's crust, the origin of tectonic forces, some paleogeographic phenomena and, moreover, for the mechanism of mountain building. The present paper is regarded, however, only as an attempt to solve this complex of problems.

The structure of the crust

The problem of the internal constitution of the crust is less difficult near to the surface and becomes more and more difficult with increasing depth. The continental crust, according to seismological data, consists of two layers, below which there is a uniform ultrabasic shell enveloping the whole Earth (Fig. 1).

The following average velocity data are given for the continental crust and the underlying magma [1], [2], [3], [4]:

Upper part of the crust	$\overline{P}$	= 5,6 km/sec ;	$\overline{S}$	= 3,4 km/sec
Lower part of the crust	P^*	= 6,4 «	S^*	= 3,8 «
Magma layer	P_n	= 8,2 «	S_n	= 4,4 «

The velocities at different pressures for different types of rocks as calculated from laboratory experiments are shown in Table I [5].

Data calculated from velocities show that the upper part of the crust consists of granites or granodiorites. The rock type corresponding to the lower part of the crust is gabbro or diorite, whereas that of the magma layer : dunite and peridotite. This is also in good agreement with geochemical observations.

Table I

Wave velocities in idealized rock types, as calculated from compressibility and Poisson's ratio according to L. H. ADAMS

Rock Type	5 km (1300 bars)		15 km (4000 bars)		35 km (10 000 bars)	
	V_P	V_S	V_P	V_S	V_P	V_S
Syenite	5,9	3,4	6,1	3,5	6,4	3,6
Granite L.	5,9	3,4	6,0	3,5	6,3	3,7
Granite H.	5,8	3,5	5,9	3,6	6,2	3,7
Granodiorite	5,8	3,4	6,0	3,5	6,2	3,7
Diorite	6,4	3,6	6,5	3,7	6,8	3,8
Gabbro	6,8	3,8	6,9	3,9	7,2	4,0
Olivine gabbro	7,0	3,9	7,1	4,0	7,4	4,2
Peridotite	7,4	4,2	7,5	4,2	7,7	4,3
Dunite B	7,9	4,5	8,1	4,5	8,2	4,6

Seismic investigations carried out in the area of the Atlantic and Pacific oceans, respectively, show that there is an essential difference between the basement of the deep-seas and that of the continental crust. The granitic layer

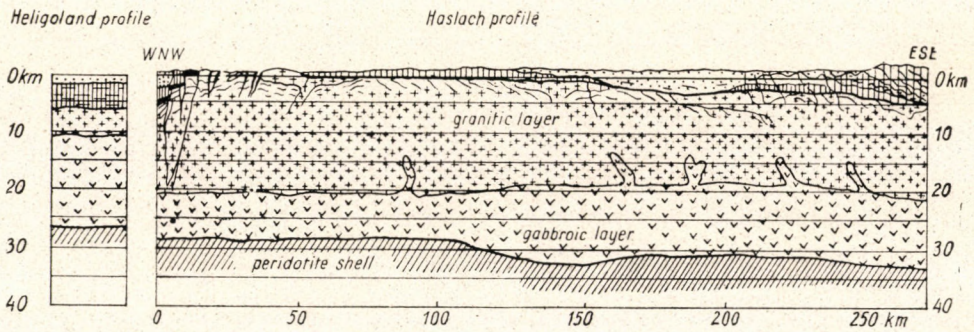


Fig. 1. The profile of the Earth's crust at Heligoland and Haslach

according to the measurements of EWING [6] and RAITT [7] is absent over the oceanic areas, whereas the thickness of the gabbroic layer covering the greatest part of the deep-seas does not exceed 5 km. These data are also in full agreement with the equilibrium of the Earth's crust.

The difference in the character of the oceanic and the continental structures is reflected in morphological data as well. We refer only to the double maxima of the hypsometric frequency curve (Fig. 2). The first maximum occurs at +0,1 km above sea level, whereas the second one lies at — 4,7 km below sea level, i. e. there is a most frequent level for continental, and one for oceanic areas.

These two distinct levels refer to the fact that the transition from continental to oceanic areas is discontinuous.

It is very interesting to compare the different frequency curves of the Atlantic, Indian and Pacific oceans, respectively, shown in Fig. 3. The curves

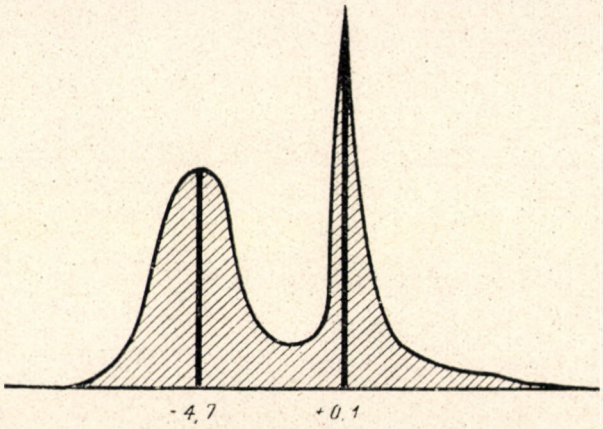


Fig. 2. The hypsometric frequency curve

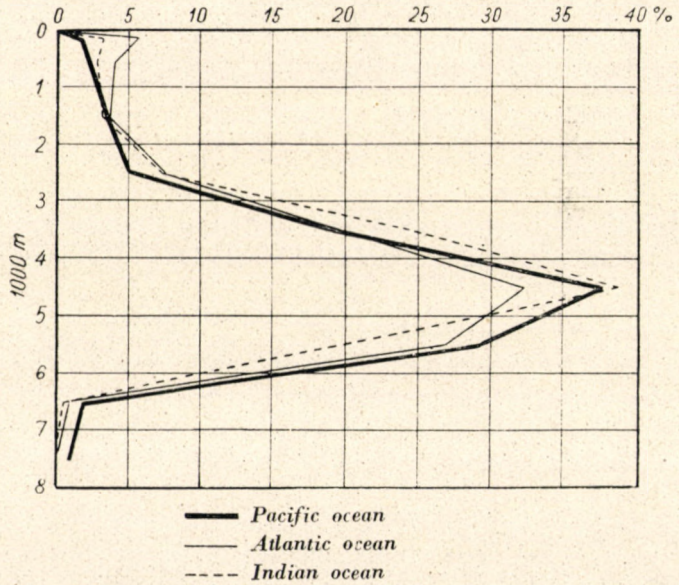


Fig. 3. The depth distribution in the area of the Pacific, Atlantic and Indian oceans

are nearly identical and their coincidence denotes, that the evolution of the three deep-sea areas was brought about by the same mechanism in which the hydrostatic equilibrium played the leading part. On the other hand, also the

density and viscosity of the materials taking part in the evolution were essentially the same.

Discontinuous transition of the continental and oceanic areas is shown also by the morphology of the continental shelves.

The dynamic behaviour of the Earth's surface is reflected also in earthquakes. The most characteristic feature of great ($M > 6$) earthquakes is their occurrence in long belts (Fig. 4) [8]. The most important belts of earthquakes

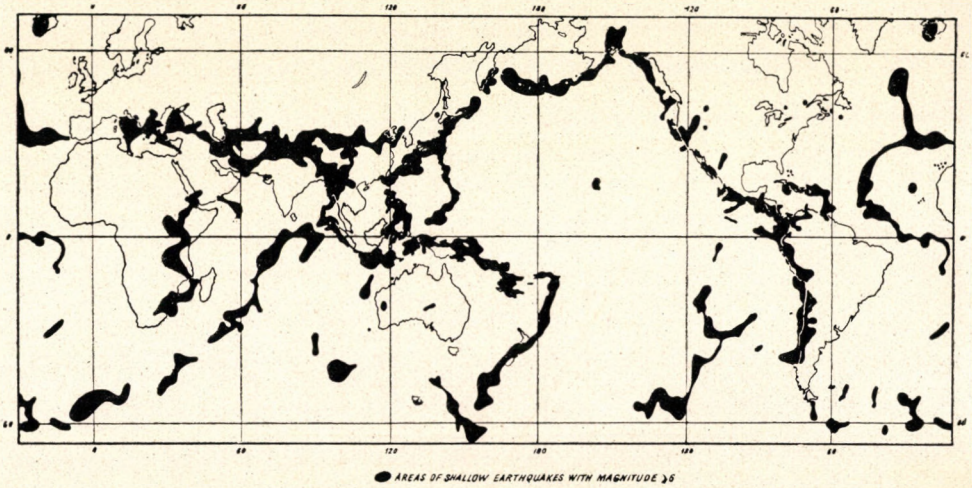


Fig. 4. The distribution of shallow earthquakes ($M > 6$) according to KONING

take place on the border of the Pacific ocean, in the area of the Alpide orogenic zone, in that of the Atlantic Ridge and the rift zones of Africa. Moreover, these seismically active zones are characteristically associated with arcuate tectonical and morphological forms.

The zonal distribution of the seismic areas shows that the outer part of the Earth's mantle and crust are under stress and that the seismically active areas, characterised by fault systems, are the weakest parts of the crust. This assumption is supported also by the distribution of the hypocenters of deep-focus earthquakes.

Physical data on the interior of the Earth

The most important discontinuities in the Earth's interior, according to seismic data, are the following:

33 km MOHOROVIČIĆ discontinuity
80—150 km Low-velocity layer of GUTENBERG
(413 km BYERLY discontinuity)

986 km REPETTI discontinuity
2900 km GUTENBERG—WIECHERT discontinuity
4980—5120 km Discontinuity layer of LEHMANN

The distribution of the layers :

0—	33 km	layer A
33—	413	B
413—	986	C
986—	2900	D
2900—	4980	E
4980—	5120	F
5120—	6370	G

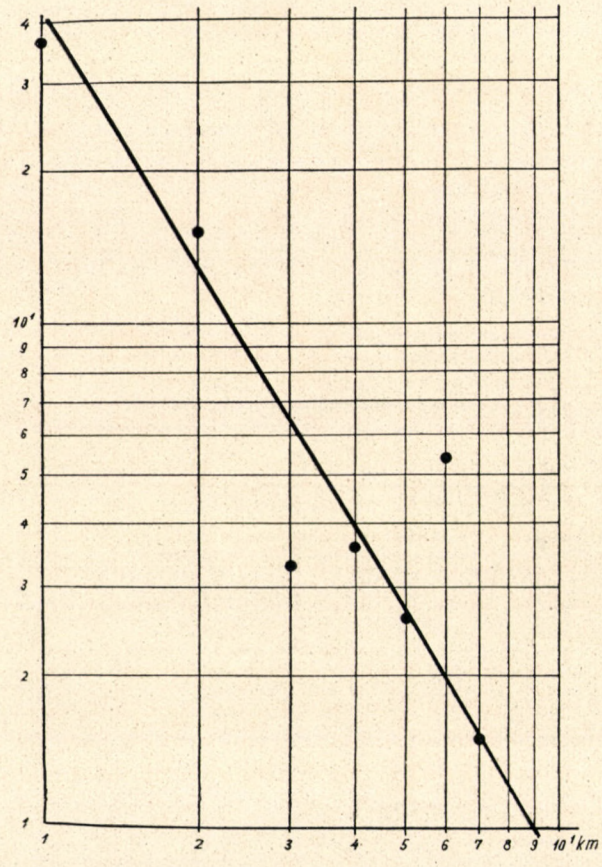


Fig. 5. The sum of the BENIOFF-numbers as a function of depth

Let us plot the values of the BENIOFF-numbers of the earthquakes occurring between 1930 and 1945 at a depth of $h - 50$ and $h + 50$ in function of h in a double logarithmic system (Fig. 5) ; we see that they are lying on a straight line, whereas the accumulation of deformation energies becomes unnoticeable in the neighbourhood of the REPETTI discontinuity.

On the other hand, the interior of the Earth is characterized by the following data [9]:

1. The velocity distribution of longitudinal and transverse waves is nearly continuous in the mantle (to a depth of 2900 km).

2. At the boundary of the core, i. e. at a depth of 2900 km, the velocity of longitudinal waves decreases discontinuously by about 40 per cent and the transverse waves disappear.

3. The velocity of longitudinal waves in the transition layer to the inner core (4980 to 5120 km) increases by about 10 per cent.

4. The upper limit of error in density determination within the mantle lies at 1 per cent, and within the outer core (2900—5000), at 3 per cent.

5. There is a discontinuous increase in density of about 65 per cent at the boundary of the core.

6. The pressure amounts to 100 000 bar at a depth of 300 km, to 1,37 megabar at the boundary of the core and to 3,64 megabar (1 bar $= 10^6$ din cm^{-2}) in the Earth's center.

7. Variation of gravity in the mantle amounts to less than 5 per cent.

Data concerning the material composition of the upper part of the simatic layer seem to be reliable.

The structure of the mantle

The latest important investigations concerning the structure of the mantle were carried out by F. BIRCH [10], [11]. He has shown that for the Earth's interior the following equation is valid:

$$1 - g^{-1}\frac{d\Phi}{dr} = \left(\frac{\partial K_T}{\partial P}\right)_T + A\alpha\gamma T + B(\alpha\gamma T)^2 + C\alpha\tau\Phi g^{-1}.$$

In this equation g is the value of gravity; $\Phi = \frac{K_s}{\varrho}$ i. e. the ratio of adiabatic compressibility to density; T the absolute temperature; α the volume thermal expansion: $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$; $\gamma =$ GRÜNEISEN's ratio; $\gamma = \frac{\alpha\Phi}{C_P}$, where C_P is the specific heat at constant pressure; τ is the adiabatic gradient, and P the pressure. These quantities are all functions of the radius r. The terms containing the constants A and C are ranging from 0,1 to 0,2. Consequently, the quadratic term characterized by B may be neglected.

Supposing a homogeneous composition of the mantle, BIRCH computed the curve of $\left(\frac{\partial K_T}{\partial P}\right)_T$ as a function of depth on the basis of BRIDGMAN's experiments and MURNAGHAN's finite strain theory.

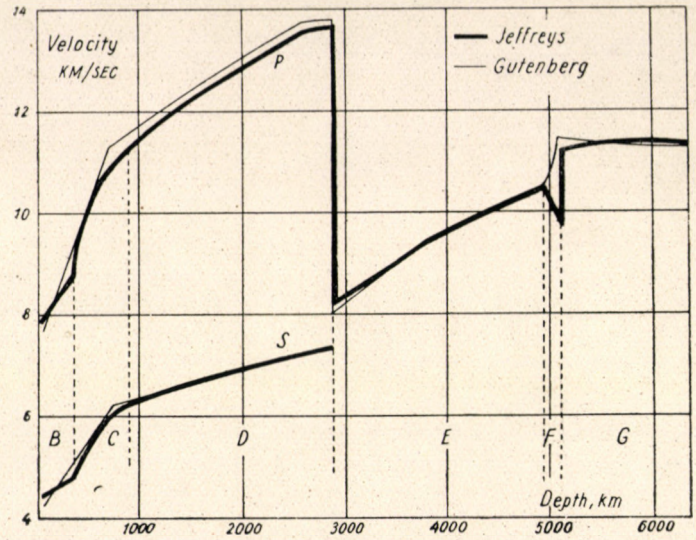


Fig. 6. The velocity of P- and S-waves according to GUTENBERG and JEFFREYS

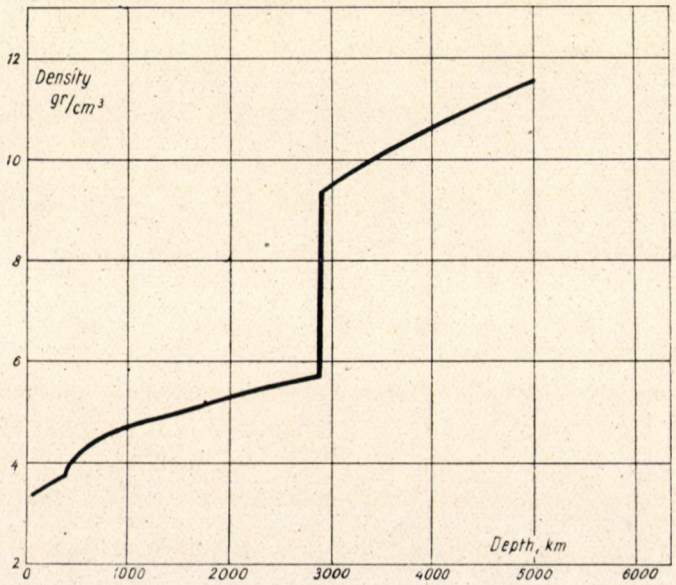


Fig. 7. The density as a function of depth according to BULLEN

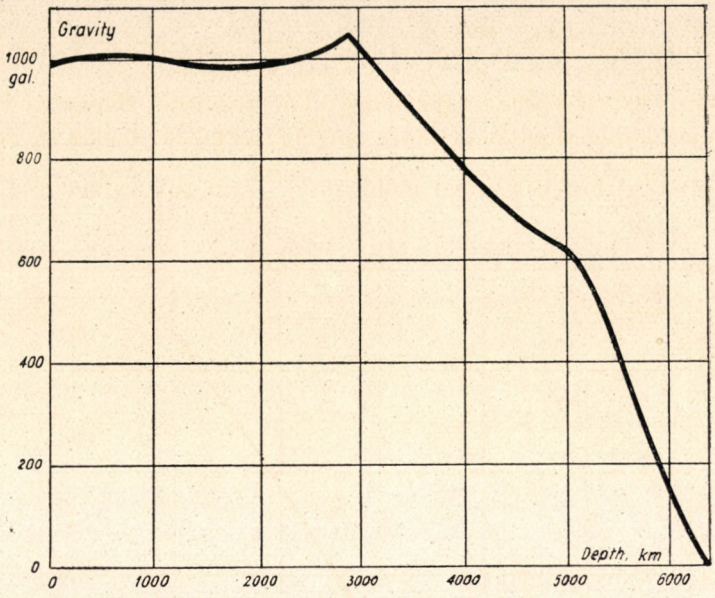


Fig. 8. The gravity within the Earth according to BULLEN

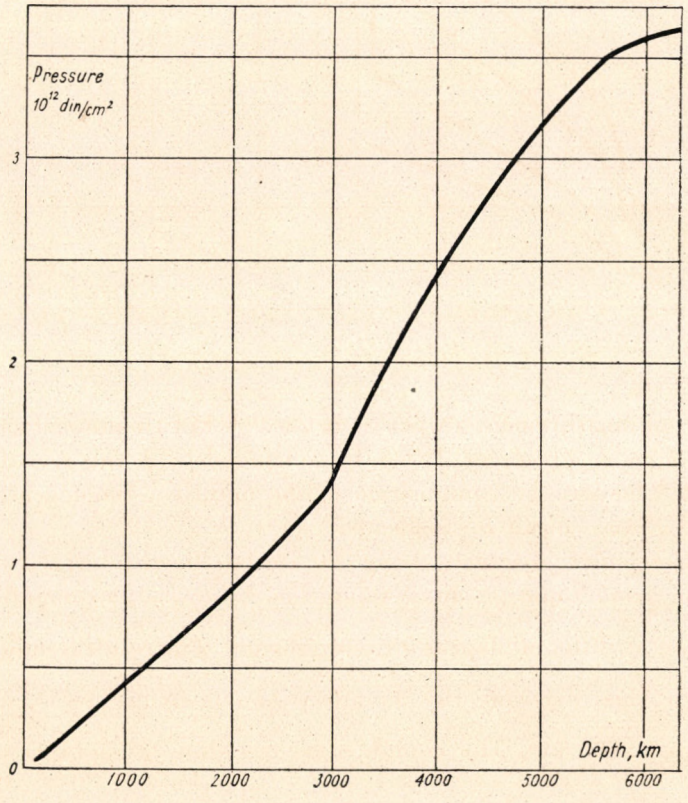


Fig. 9. The pressure distribution within the Earth

The values of $1 - g^{-1}\frac{d\Phi}{dr}$ were computed according to velocity data of JEFFREYS and GUTENBERG, respectively. The result is shown in Fig. 11.

It is remarkable that at a depth ranging to 800 — 900 km there is a great difference between the theoretical values of $\frac{\partial K}{\partial P}$ and the values of $1 - g^{-1}\frac{d\Phi}{dr}$

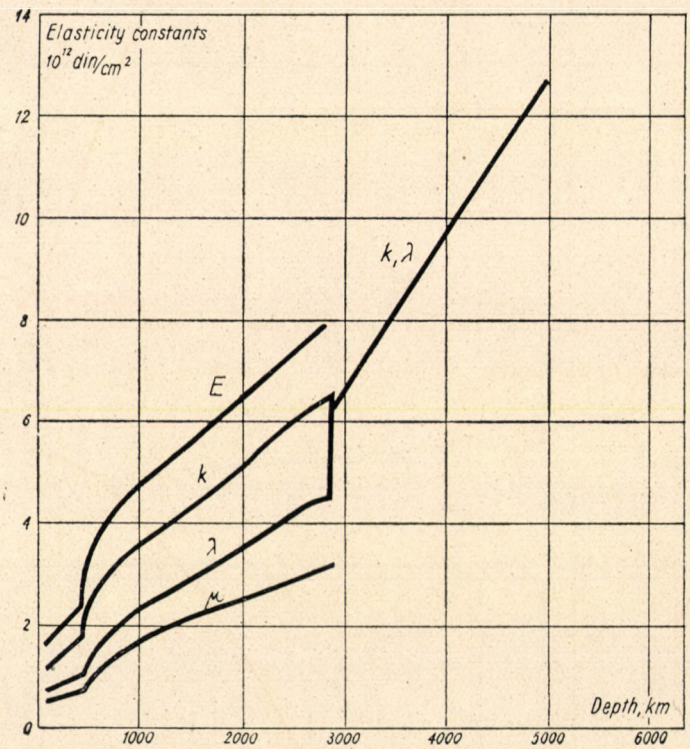


Fig. 10. The elasticity constants within the Earth

calculated from measurements, whereas below 900 km theoretical and measured values show a good agreement. It can be concluded from this fact that between 900 km and 2900 km the composition of the mantle is homogeneous and the values of $\alpha\gamma T$ and τ can be neglected.

The discrepancy observed above 800 km has been interpreted by BIRCH as a deviation from homogeneous composition. Likewise he computed the value of $\frac{K}{\varrho}$ observed at different depths for zero pressure. The result is shown in Fig. 12. According to this diagram the mantle is homogeneous between the depths of 900 km and 2900 km. The computed values show a rapid increase of $\left(\frac{K}{\varrho}\right)_0$

between 300 and 800 km. BIRCH came to the conclusion that this layer, coinciding practically with layer *C*, represents a transition from the familiar silicate minerals of layer *B* to the high-pressure-phase of layer *D*.

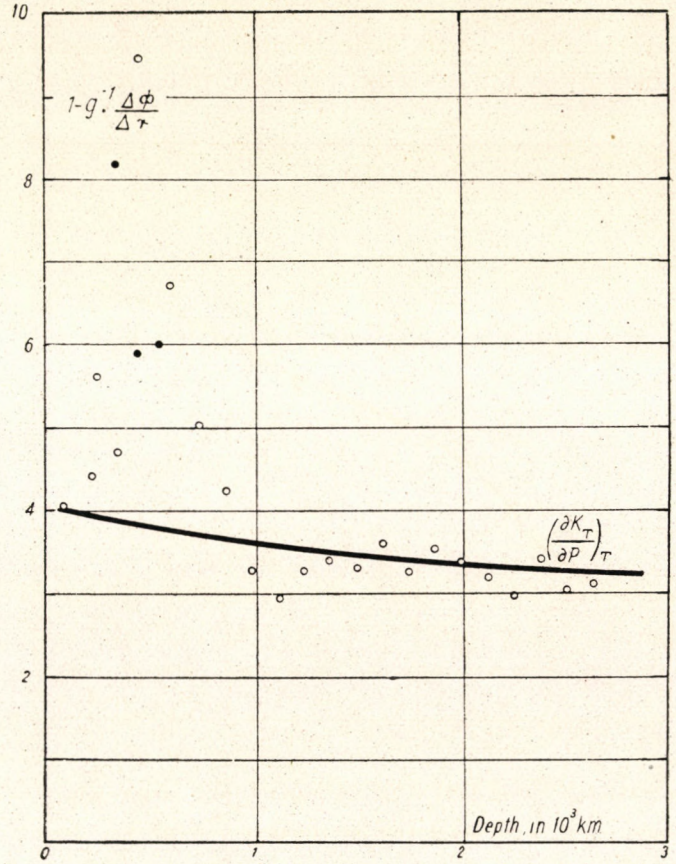


Fig. 11. The value of $1 - g^{-1}\frac{d\Phi}{dr}$ in the mantle on GUTENBERG's and JEFFREYS' data and the theoretical curve of $\left(\frac{\partial K_T}{\partial P}\right)_T$ according to BIRCH

Hypotheses concerning the material constitution of the Earth

There are three types of hypotheses concerning the internal constitution of the Earth : the iron-core hypothesis, the hypothesis of KUHN and RITTMANN and the RAMSEY hypothesis.

One chief characteristic of the different iron-core hypotheses is that the seismic discontinuities are identified with changes in material composition

and the principle is adopted that the internal composition is to be compared with the composition of meteorites.

In this conception the outer part of the mantle corresponds to the stony meteorites and is a mixture of olivine and pyroxene, i. e. it is essentially peridotite-like.

The inner part of the mantle, under the REPETTI discontinuity, is similar to transition meteorites. GOLDSCHMIDT believes that this part of the mantle

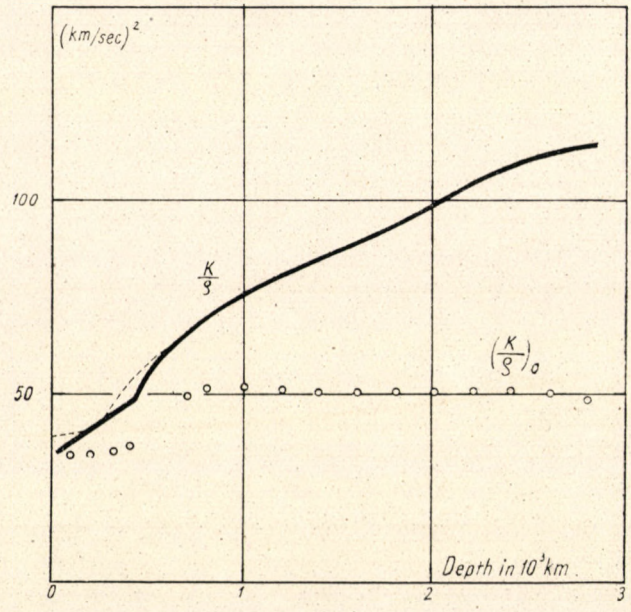


Fig. 12. The values of $\frac{K}{\varrho}$ on JEFFREYS' and GUTENBERG's data and the value of $\left(\frac{K}{\varrho}\right)_0$ at 0-pressure according to BIRCH

is composed of the oxides and sulphides of heavy metals. The Earth's core corresponds to the iron meteorites.

The modern conception of the iron-core hypothesis is developed by F. BIRCH. In his opinion, great changes and phase transitions may be observed only in layers *B* and *C*. Layer *D* is a high-pressure modification of ultrabasic silicate minerals. He believes that the core consists of iron alloying with lighter elements, including also metallic hydrogen. There is no discrepancy between the properties of the inner core and those of crystalline iron. Accordingly, we are dealing with a system, where the crystalline inner core is surrounded by a layer of fluid iron.

Several difficulties arise in connection with the different iron-core hypotheses. We are stating them as follows :

1. The sharp discontinuity at the boundary of the Earth's core as a consequence of differentiation is not accounted for. Chemical differentiation is still less motivated than gravitational differentiation.

2. F. BIRCH's investigations show that the mantle is homogeneous at depths ranging from 900 km to 2900 km. In view of diffusion phenomena the sharp material discontinuity at the boundary of the core is incomprehensible.

3. The GUTENBERG—WIECHERT discontinuity, according to the iron-core hypotheses, is a surface where a change in material composition occurs. At the same time temperature is so high on this surface, that the mass consisting mostly of iron passes into the molten state. The coincidence of both these circumstances is highly improbable.

The internal composition of the Earth, according to the KUHN—RITTMANN hypothesis [12], becomes more and more homogeneous with depth. Beyond a certain limit (at about 2000 km) the inner part of the Earth is represented by a solar mass of a composition resembling to that of the Sun. The seismic discontinuities are only the consequences of a change in physical parameters and not of a different material composition. The GUTENBERG—WIECHERT discontinuity appears in this hypothesis as a consequence of decrease in the relation time of the shearing stresses below the period of seismic waves : consequently, the shearing stresses cannot exist any longer. The velocity of longitudinal waves, therefore, decreases discontinuously and the transverse waves disappear. Density, however, increases continuously through the boundary of the core.

This theory seems to be very attractive but cannot provide a basis for serious discussion. Let us mention the difficulty that, on the ground of KUHN and RITTMANN's conception, no reflection can arise contrary to the observed *PcP* waves, at the boundary of the core. The continuous increase of density represents a further contradiction to the results of various investigations. (The discontinuous transition of density at the boundary of the core is a proved fact [13], [14].)

The third type of hypotheses is represented by the phase-transition theory of RAMSEY [15] based on observed high-pressure phase-transitions and quantummechanical considerations. RAMSEY believes that the composition of the Earth becomes more and more homogeneous with depth and seems to be very similar to that of olivine. He suggests further that the seismic discontinuities are only high-pressure phase transitions corresponding to rearrangements in the electron shells. The GUTENBERG—WIECHERT discontinuity represents a rearrangement in the electron shells as well, but the atoms and molecules obtain in the course of this rearrangement a metallic character.

RAMSEY considers the decrease in velocity of the longitudinal seismic waves at the boundary of the core a consequence of the liquid state caused by high temperature. The inner core, however, appears to be a crystalline modification of metallic olivine.

This attractive hypothesis involves the same difficulties as the iron-core hypothesis. There is very little probability in the coincidence of the phase-transition surface with the surface of melting temperature.

The new model

The correct model of the Earth must explain, besides observed gravitational and seismological facts, the origin of tectonic energies and all phenomena observed on the Earth's surface as well. All Earth models used up to now have been of static character. On the subsequent pages we are trying to give a dynamic model explaining all observed phenomena related to the Earth including mountain building.

In the first place, it has to be elucidated whether or not the seismic discontinuities deep in the Earth represent discontinuities in composition as well?

It has been mentioned above that a sharp discontinuity could hardly be ascribed to differentiation and an original discontinuity due to different composition would have disappeared owing to diffusion phenomena.

BIRCH's investigations show that layer *D* of the mantle, extending to the boundary of the core, is homogeneous. Two possibilities are mentioned as to the homogeneity of the mantle at a depth ranging from 800 to 2900 km.

1. Originally the whole mantle was homogeneous and layer *D* has remained unchanged, differentiation having affected only the layers above, including layer *C*.

2. Differentiation has affected the whole mantle, by settling-out of a uniform aggregate of the highest-melting components as high-pressure phases and by rejecting lower-melting components toward the surface.

In BIRCH's opinion the second alternative must be preferred. The present writer thinks that the first possibility is more plausible than the assumption of a material change beyond a homogeneous layer of 2000 km thickness.

Consequently, it is a plausible supposition that, beyond a certain depth, probably beneath 800 km, the composition of the Earth becomes homogeneous. This homogeneity, however, refers only to the massnumber distribution of atoms and not to molecular composition.

Differentiation phenomena have mainly affected layers *B* and *C*. In layer *D* and in the core, i. e. below 900 km, the material composition of the Earth seems to be homogeneous. In layer *B*, characterized by ultrabasic rocks, the low-velocity zone of GUTENBERG between 80 and 150 km may be explained by a geothermic gradient of 6,6 C°/km. In layers *B* and *C*, at a depth ranging from 200 to 700 km, a high-pressure phase transition, probably, prevails.

Considerations of the phenomena and data referring to the Earth's interior lead to the following conclusions : The pressure in the mantle is carried by the

electron-shells of atoms. The consequence of the pressure is a lattice-like structure where each atom has its fixed position relative to its neighbourhood. The particles displaced by an outer force, e. g. earthquake-waves, return to their original position in consequence of the shearing forces due to the lattice-like structure. This seems to be the cause of the rigidity observed in the mantle. This assumption is supported also by the fact that, in the mantle, rigidity is increasing proportional to pressure.

In the Earth composed of homogeneous material the GUTENBERG—WIECHERT discontinuity, under a depth of 2900 km, is only a physical surface beyond which matter exists in an ultrahigh-pressure phase (= ultraphase). Characteristics of this ultraphase, according to present observations, are the following : *a)* Density is greater than in normal state ; *b)* Forces acting between the particles grow to such an extent, that pressures below 3 megabars ($3 \cdot 10^{12}$ din cm^{-2}) do not cause a rearrangement of the particles ; *c)* At the pressures existing within the Earth this ultraphase in unstable and a steady and irreversible transition from the ultraphase toward the normal state is going on.

In this conception the rigidity of the mantle is only a consequence of the existing pressure bringing about a lattice-like structure of matter.

The GUTENBERG—WIECHERT discontinuity being the boundary of normal state, pressure beyond this surface is not sufficient to cause a lattice-like structure according to property *b)* of this state, and therefore no transverse waves can be observed in the core where the pressure is less than 3 megabars. The LEHMANN zone, between 4980 and 5120 km represents a transition zone, where the pressure attains the value at which the particles rearrange into a lattice-like structure. In this conception the structure of the inner core is a consequence of pressure : at its boundary shearing stresses, caused by the lattice-like structure, reappear and the velocity of longitudinal waves increases. The necessary reappearance of transverse waves in the inner core is a further consequence of the above said. The discontinuous increase of density at the boundary of the core (at the depth of 2900 km) is a consequence of property *a)* of the ultraphase state.

The origin of matter in the ultraphase state of the Earth must necessarily be in connection with the origin of the solar system. Possibly, the development of the solar system has taken place in the following manner : At the beginning our Sun had a companion (probably a white dwarf, consisting of degenerated matter). This companion, however, became unstable and disrupted so that its greater part flew out of the gravitational field of the Sun. At the same time the center of gravity remained in or near to the original orbit. As a matter of fact some distinct parts of this star remained in the neighbourhood of its own center of gravity. These are the planets, at least the inner planets, and the satellites. In its primeval state the whole mass of the planets and satellites represented an ultra-high pressure modification becoming, at the

essentially lower pressure, unstable, and consequently, a steady transformation toward the normal state has been going on. In all probability, Mercury and the Moon, in their whole mass, are already in normal state, therefore, their density is about 3,3.

Interesting inferences may be deduced from property *c)* of the ultraphase state. Supposing the ultraphase state in the Earth is unstable and a steady and irreversible transformation is going on from the ultraphase toward the normal state of the atoms, then the amount of atoms in the ultraphase will show a continous decrease and the mass of the Earth, composed of matter in the normal state, will be steadily increasing. However, density in the normal state is less than in the ultraphase state, therefore, the volume of matter is increasing.

Property *c)* of the ultraphase state has, therefore, the consequence that the volume of the Earth is steadily increasing.

It will be shown that the most probable, estimated increase of the Earth's radius is 0,5 mm/year.

An attempt will be made in the following to show that, on the basis of this surprising and unusual result all phenomena related to the Earth, among them such problems as were difficult to explain up to now, become familiar, moreover, theoretical inferences are in fair agreement with observations not only qualitatively but also quantitatively.

The formation of the Earth's crust

The following facts relating to the mechanism of the formation of the Earth's crust, are to be explained.

1. The difference in the petrographical constitution of the continental and oceanic areas ;

2. the double maxima of the hypsometric frequency curve ;

3. the coincidence of the depth-frequency curves of the Atlantic, Pacific and Indian oceans, and

4. the discontinuous transition of the continental areas into the oceanic areas.

We have to point out that these facts cannot be explained on the ground of the theories hitherto established. In view of the steady growth of the Earth's volume the mechanism of the formation of oceans and continents may be sketched.

In the primeval state of the Earth a granitic-gabbroic layer has been formed owing to differentiation on top of the undifferentiated ultrabasic matter. This layer has solidified by cooling through heat-radiation. Due to the irreversible transition toward the normal state, the volume of the Earth has been continuously

growing and the solid crust has got under the action of stresses. In the course of this process the volume of the Earth attained a certain limit, beyond which the stresses surpassed the strength of the rocks and the crust disrupted. The ultrabasic magma, along the line of rupture, rose to a level corresponding to hydrostatic equilibrium and, being much denser than the granitic-gabbroic layer, its level remained about 5—6 km lower than the first surface of the Earth i. e. the surface of the continental areas. These areas represent the oceanic basins of to-day.

The above described mechanism accounts for the petrological difference between continental and oceanic areas and the double maxima of the hypso-

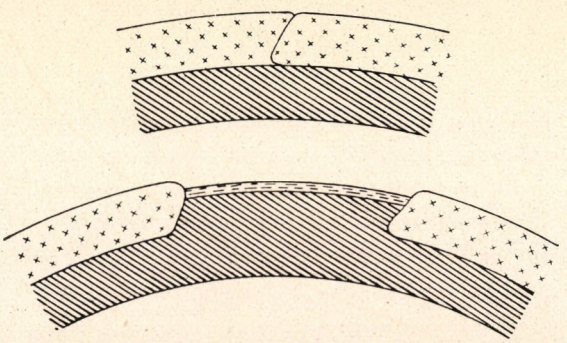


Fig. 13. The mechanism of the formation of oceans

metric frequency curve, as well as for the discontinuous transition of the borders of the continents to oceanic areas.

Probably, the first disrupture of the crust has taken place in the area of the Pacific ocean and the arcuate form of the continental borders is also a consequence of this phenomenon.

The formation of all the oceans, however, did not take place at the same time, but in the course of a progressive evolution, by way of the same mechanism as the formation of the first ocean basin. This fact is supported also by data represented in Fig. 3.

The yearly average increase of the Earth's radius computed from the area of the continents

We may establish the radius of the Earth as it existed at the time of the early crust on the basis of the formation of oceanic basins. The area of the sialic part of the Earth's surface covers about $2 \cdot 10^{18}$ cm^2. This area corresponds to the Earth's surface at the time of the formation of the first crust. From the equation $4\pi R_0^2 = 2 \cdot 10^{18}$ cm^2 the corresponding radius is $R_0 = 4 \cdot 10^8$ cm.

The time elapsed is $4{,}4 \cdot 10^9$ years [16], [17], and the increase of the radius about $2{,}4 \cdot 10^8$ cm. Consequently, the yearly average increase of the radius is 0,55 mm/year.

Variation of the continental areas covered by ocean water and the yearly average increase of the Earth's radius

KUENEN [18] came to the conclusion, that the highest estimate of the increase of the volume of oceanic water since the beginning of the Cambrian amounts to about $50 \cdot 10^{21}$ cm^3 i. e. less than 4 per cent of the whole water

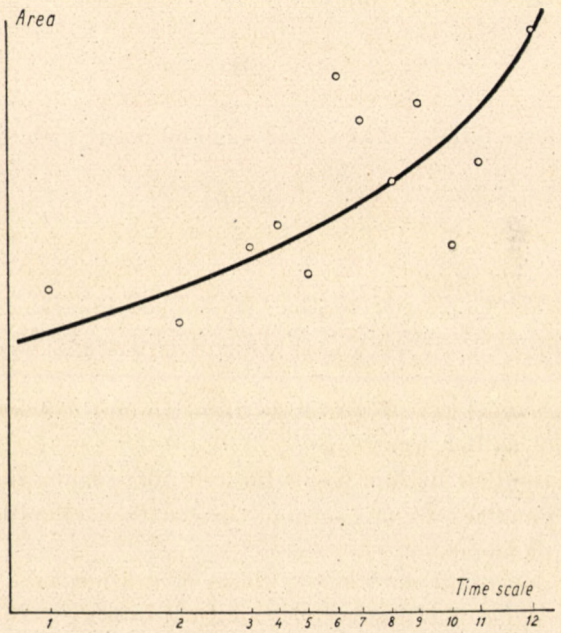


Fig. 14. The variation of continental areas not covered by sea-water according to data of STRAHOW. 1. Middle and Upper Cambrian. 2. Lower Silurian. 3. Upper Devonian. 4. Lower Carbonifereous. 5. Upper Carbonifereous. 6. Upper Permian. 7. Upper Triassic. 8. Upper Jurassic. 9. Lower Cretaceous. 10. Upper Cretaceous. 11. Paleogene. 12. Upper Pliocene

content of all the oceans put together. However, in case of an expanding Earth its surface is continuously growing and, therefore, the sea level is in average steadily decreasing. Juvenile waters have little influence on this process.

It is obvious that, in case the sea-level was higher in the past than now, the average extension of the continental areas covered by oceanic waters was also greater and took a decreasing trend in the course of geological times. From the observed decrease we may conclude the expansion of the Earth, and we

can also establish the rate of the yearly increase of the Earth's radius. To this purpose the paleogeographical maps of STRAHOW [19] were plotted on the surface of a sphere and the continental areas not covered by water determined with the aid of a planimeter. The data obtained are represented in Fig. 14 as a function of time, and are lying mainly on a monotonously increasing line. Scattering of these data is a natural consequence of warpings having happened in the course of the last 500 million years. By way of the above data the rate of increase of the Earth's radius may be established. However, an increase of the Earth's surface (dF) can be observed only in the area (F_s) of the seas, while the whole water content of the oceans ($F_s \cdot m$) remains practically constant. Consequently, the depth (m) of the oceans has decreased by dm while the Earth's surface has increased by dF, following the equation

$$(F_s + dF)(m - dm) = m \cdot F_s$$

From the above follows that the average increase of the Earth's surface is

$$dF = \frac{F_s \cdot dm}{m}$$

At the present time, the surface of the continental areas not covered by water is, according to STRAHOW's data, twice as great as it was 500 million years ago.

It may be assumed that the level-distribution on the Earth was comparatively the same 500 million years ago as it is to-day.

The distribution of the Earth's surface on different levels is the following

Table 2

The area of the Earth's surface	10^6 km^2
above sea level	148,1
« 0,2 km	111,1
« 0,5 km	71,2
« 1,0 km	42,3

According to these data the area lying above 500 m is equal to half of the area of the Earth's surface lying above sea-level.

Consequently, it may be supposed that the sea-level was about 500 m higher in early Paleozoic times (500 million years ago) than it is at present. Indeed, the area of the seas amounts to $361 \cdot 10^{18}$ cm^2 and the average sea-depth to

$3{,}8 \cdot 10^5$ cm. Therefore, the increase of the Earth's surface in the course of the last 500 million years may be expressed in the form

$$dF = \frac{F_s \cdot dm}{m} = 4{,}75 \cdot 10^{17} \text{ cm}^2.$$

On the ground of these data the Earth's radius in early Paleozoic times may be derived. The present surface of the Earth being $51 \cdot 10^{17}$ cm^2, at the beginning of Paleozoic times it was $46{,}25 \cdot 10^{17}$ cm^2. From this figure the Earth's radius may be computed as $6{,}08 \cdot 10^8$ cm. Thus, the increase of the Earth's radius in the course of the last $5 \cdot 10^8$ years amounts to $0{,}29 \cdot 10^8$ and the yearly average increase to 0,58 mm/year. This is in good agreement with the estimated average growth discussed in the last paragraph.

It has been shown that the expansion of the Earth is supported by paleogeographical evidence and that the derived rate of increase of the Earth's radius is in good agreement with values estimated in a different way.

Decrease of the Earth's angular velocity and the average yearly increase of the radius

Observations have shown that the angular velocity of the Earth's rotation has been steadily decreasing. The value of it amounts to approximately $5{,}2 \cdot 10^{-6}$ sec/year, i. e. the decrease in the length of a day yearly to $5{,}2 \cdot 10^{-6}$ sec.

Formerly, the decrease of velocity has been assigned to the effect of tidal phenomena, but the latest investigations have shown that their effect is compensated by the effect of the athmosphere on the whole.

However, the decrease in the velocity of rotation is a natural consequence of the Earth's expansion.

We may state that, in case no external forces are acting, the kinetic energy of the Earth is constant. The kinetic energy may be expressed in the form

$$\frac{2\pi^2}{T^2}\Theta = c$$

where Θ is the moment of inertia, T the period of one rotation ($T = 1$ day), and c is a constant. This equation may be written in the form

$$T^2 = \frac{2\pi^2}{c}\Theta$$

With the expansion of the Earth the moment of inertia is increasing, consequently, together with it the rotation period of the Earth increases simultaneously too. From the above equation the change of the rotation time may be derived :

$$dT = \frac{T}{2} \frac{d\Theta}{\Theta}$$

On the other hand, the moment of inertia may be written in the form :

$$\Theta = \int r^2 \sin^2 \varphi \, dm$$

The increase of the moment of inertia, considering the increase of the radius Δr, is given by the equation

$$d\Theta = 2 \Delta r \int_r^R \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sigma r^3 \sin^3 \varphi dr d\vartheta d\varphi$$

or expressed in explicite form by using for σ an average value σ_a

$$d\Theta = \frac{4\pi}{3} (R^4 - r^4) \Delta r \sigma_a$$

A suitable average density value for σ_a is

$$\sigma_a = \frac{\sigma_r r + \sigma_R R}{r + R} = 4{,}15$$

where r = the radius of the core and R = the radius of the Earth), hence

$$d\Theta = 2{,}6 \cdot 10^{36} \Delta r$$

and

$$dT = 1{,}40 \cdot 10^{-4} \Delta r \text{ sec.}$$

The yearly increase of the radius obtained from the above equation is

$$\Delta r = \frac{dT}{1{,}40} \cdot 10^4 = \frac{5{,}2}{1{,}40} \cdot 10^{-2} \text{ cm/year} = 0{,}38 \text{ mm/year.}$$

This value is in very good agreement with the average values, determined previously, of 0,55 and 0,58 mm/year. The average of the three values amounts to 0,5 mm/year, which will be taken as the increase of the radius in the following paragraphs.

The energy of tectonical forces and the energy of earthquakes

A great amount of energy is released by the transition of the ultraphase matter into normal state. Its amount may be estimated from the fact that the whole mass of the mantle must have been uplifted. Indeed, the greatest part of this energy is employed to the increase of gravitational energy only. The yearly release of energy is

$$E_{exp} = M_m \cdot g_m \cdot \Delta r$$

where M_m is the mass of the mantle, g_m the value of gravity in the mantle and $\Delta r = 0{,}5$ mm/year the yearly increase of the radius.

Therefore, the energy yearly released by the transition amounts to

$$E_{exp} = 2 \cdot 10^{29} \text{ erg.}$$

The energy yearly released in earthquakes is, according to data by GUTENBERG and RICHTER [20] about $2{,}5 \cdot 10^{24}$ erg in average, in case it is computed from the equation

$$\log E_t = 11 + 1{,}6\, M$$

where M is the magnitudo of earthquakes. This value seems to be only a fraction of the established yearly value of $2 \cdot 10^{29}$ erg.

However, in the case of an expanding Earth elastic stresses arise and an accumulation of deformational energies take place in the crust and in the upper part of the mantle. These energies represent the source of tectonic forces and only part of them is released in earthquakes.

Let us compute the amount of the strain energies. In case of a stress p, the strain Θ (the relative change of volume) is

$$\Theta = \frac{2\,(1 - 2\,\sigma)}{E} \cdot p = \frac{2\,p}{3\,k}$$

where σ is the Poisson-ratio, E the Young-modulus and k the incompressibility of the upper part of the mantle. If we have a square with an area of 1 cm^2, the increase of radius dR will cause the lengthening of the sides of this square by $\frac{dR}{R}$. The height of the cube, the base of which is formed by this square, is shortening however by $2\sigma \frac{dR}{R}$ as a consequence of the lengthening of the sides by

$\frac{dR}{R}$. Therefore, the relative change of volume is

$$\Theta = 2(1-\sigma)\frac{dR}{R}.$$

For the upper part of the mantle $\sigma = 0{,}27$ approximately, while $dR = 0{,}5$ mm/year and $R = 6{,}37 \cdot 10^8$ cm. The relative change of volume is

$$\Theta = 1{,}15 \cdot 10^{-10}.$$

Considering the equation of the deformational energies [21],

$$w = \frac{1}{2}k\Theta^2 + \mu e_{ij}^2$$

and supposing $e_{ij} = 0$, the above deformation gives an energy-density of

$$w = 0{,}76 \cdot 10^{-8}\ \text{erg/cm}^2$$

for the first year of accumulation, because the value of $k = 1{,}16 \cdot 10^{12}$ din/cm^2.

It has been mentioned above, that the yearly amount of energies released in earthquakes is $2{,}5 \cdot 10^{24}$ erg. From this figure $2{,}15 \cdot 10^{24}$ erg is the energy released in shallow, $0{,}29 \cdot 10^{24}$ erg in intermediate and $0{,}06 \cdot 10^{24}$ erg in deep-focus earthquakes. The greatest part of the elastic energy has accumulated in the upper part of the mantle of 60 km thickness.

In the first year this energy amounts to

$$W = 4\pi R^2 \cdot h \cdot w = 2{,}3 \cdot 10^{17}\ \text{erg},$$

and seems to be only a fraction of the energy yearly released in the earthquakes. At the same time the stress acting in the crust, considering a deformation of $\Theta = 1{,}15 \cdot 10^{-10}$, may be expressed on the ground of the equation $\Theta = \frac{2p}{3k}$ as

$$p = \frac{3}{2}k\Theta = 2 \cdot 10^2\ \text{din/cm}^2.$$

It is known, that the breaking strength of the rocks occurring in the upper part of the mantle amounts to about 10^{10} din/cm^2 [22]. However, earthquake foci are places, where the strength of the rocks is overcome by stresses. 10^{10} din/cm^2 is attained only, when the deformation Θ equals to $5{,}7 \cdot 10^{-3}$. This

deformation takes place only in the course of $5 \cdot 10^7$ years, if an increase of the radius of 0,5 mm/year is considered.

In the course of 10^7 years the strain amounts to

$$\Theta_{10^7\ year} = 1{,}15 \cdot 10^{-3}.$$

Accumulated energy occurring in the upper part of the mantle of 60 km thickness amounts to

$$W = 2{,}3 \cdot 10^{31}\ \text{erg}.$$

Consequently, the yearly average energy amounts to $2{,}3 \cdot 10^{24}$ erg i. e. equals the yearly amount of energy released in shallow earthquakes. The maximum amount of energy accumulated in the upper part of the mantle, considering only the zone of shallow earthquakes ($h < 60$ km), is $5 \cdot 10^{32}$ erg.

The periodicity of geological phenomena may be interpreted from the computed values of elastic energies. If we take into account the state of the Earth's crust after disruption, at least $5 \cdot 10^7$ years have to elapse before stresses accumulate to cause a new rupture in the crust, and the magma basement of the new oceanic areas extending along the previous line of rupture has time enough to solidify. In this solid state stresses are able to accumulate again. The values given above show that the energies released by the rupture of the crust are considerably greater than those released in earthquakes. The forces originating from these energies are very great. They are called tectonical forces and are acting, in the first place, during orogenic periods corresponding to ruptures of the crust. The source of the tectonical forces are the elastic energies accumulated in the upper part of the mantle. The amount of energies released in earthquakes represents only a part of the accumulated energies during non-orogenic periods.

When a rupture takes place, the majority of the accumulated elastic energy will be released and a new process of accumulation will start. From the above we come to the conclusion, that the rupture of the crust is a periodical phenomenon and the period of an orogenic cycle has a duration of at least $5 \cdot 10^7$ years. This estimate is in accordance with geological observations.

The mechanism of deep-focus earthquakes

One of the most interesting problems of geophysics is the origin of deep-focus earthquakes. It is known that in elastic bodies the angle between the surface of rupture and that of tensional stress is greater than 45°. The hypo-

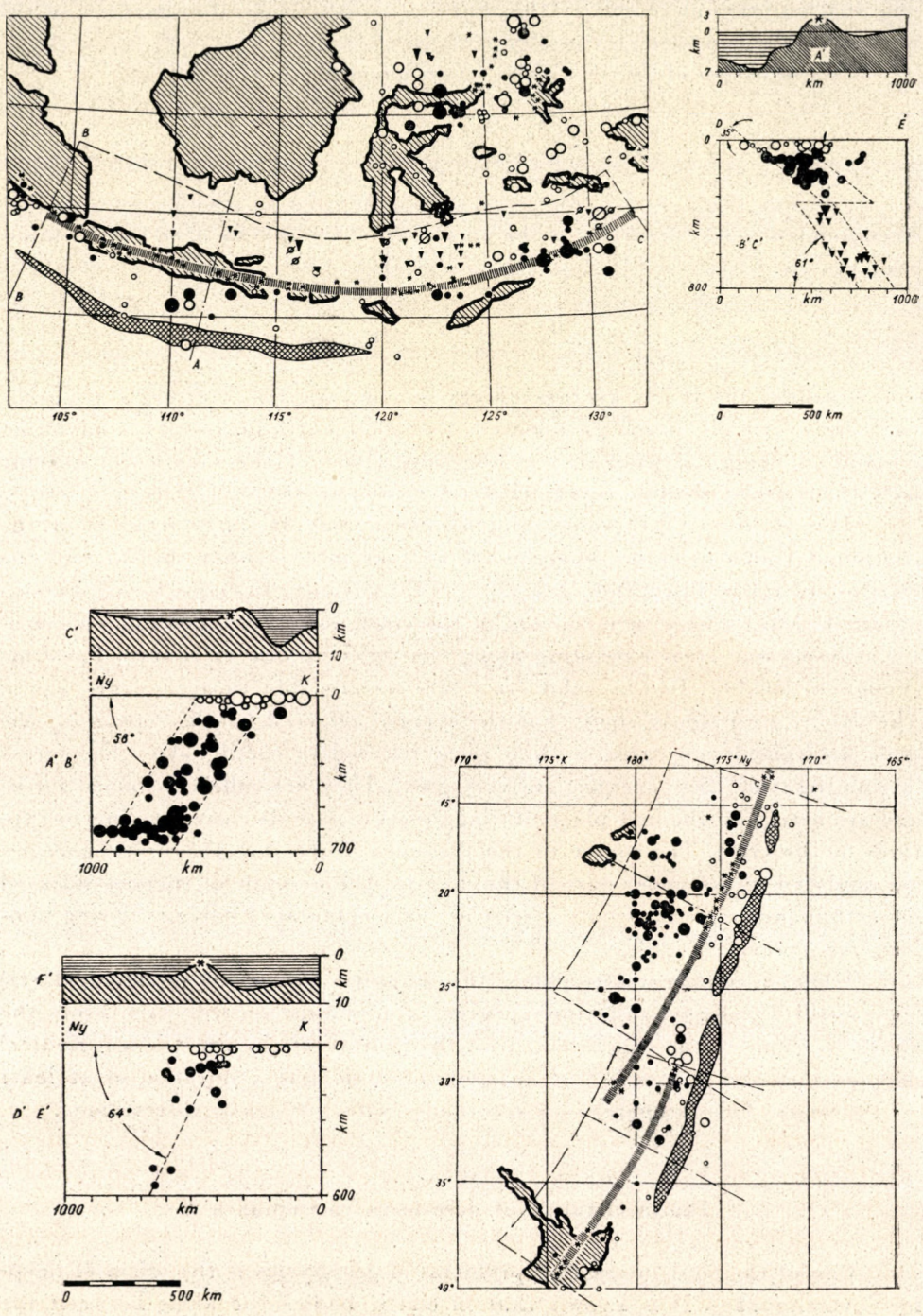


Fig. 15. Distribution of earthquakes foci according to BENIOFF

centers of deep-focus earthquakes, according to investigations of BENIOFF [23] take place along a shear plane forming an angle of about 60° with the Earth's surface (Fig. 15). This may be interpreted as a consequence of tangential tensile stresses, in agreement with the effect of the expansion of the Earth. Laboratory experiments are also supporting this conception.

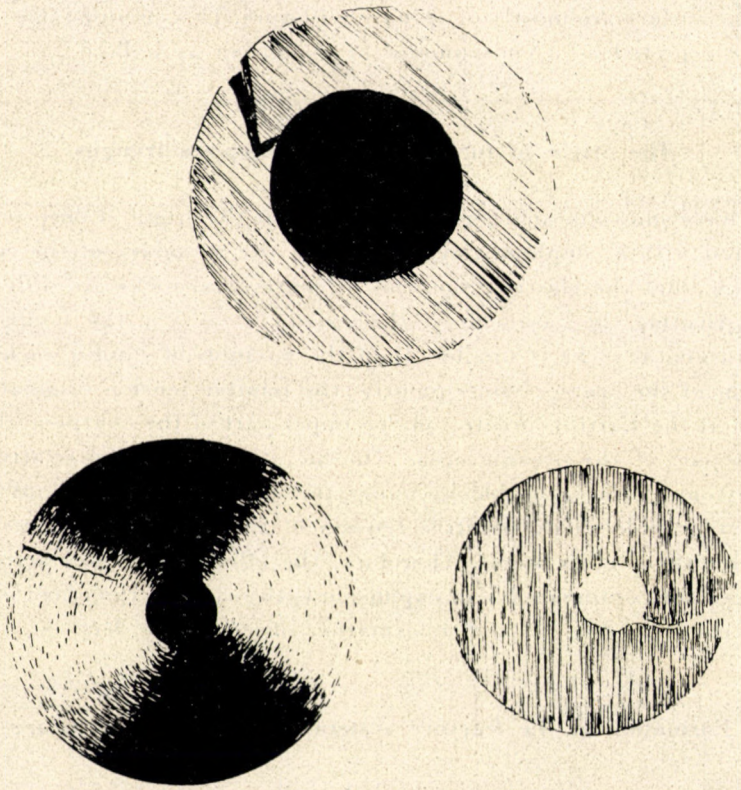


Fig. 16. Cylinders ruptured by internal pressure, according to BRIDGMAN

BRIDGMAN [24] examined in the course of his famous laboratory experiments the problem, whether the theoretical inferences of elasticity are in accordance with experimental data. Thick hollow cylinders were put under great internal pressure. Experiments, however, showed that expectations based on the simple elastic theory were very far indeed from the mark, with respect to both the maximum pressure and the character of rupture. Cylinders stand an internal pressure very much higher than the tensile limit pressure, and the rupture of cylinders made of ordinary grades of steel invariably starts at the outside surface and travels inward, rather than starting at the inside and running out. The developed breaking surfaces were similar to those observed at deep-

focus earthquakes forming mostly an oblique plane (or curved surface) very similar to that of the hypocenters of deep-focus earthquakes (Figs. 15, 16). Deep-focus earthquakes can be considered, therefore, as the consequences of shearing stresses caused by expansion of the Earth's mantle.

The breaking surfaces occur at the weakest areas of the Earth's surface, i. e. at first on the boundary of the oceans and continents, and the breaking lines on the surface are mostly of arcuate structure. This circumstance, however, may be interpreted as a consequence of expansion as well.

The origin of forces producing deep-sea troughs

We have shown in another paper [22], that the origin of deep-sea troughs is connected with a couple of forces acting at the boundary of the continents. It is known, that the elastic properties of continental rocks are different from those constituting the basement of the oceanic areas, i. e. the Young-modulus of the continental rocks is smaller, than the modulus of simatic rocks forming the bottom of the oceans. Consequently, the relative tension originated in the expansion of the Earth is greater on the upper part of the continental, than on the upper part of the oceanic areas. On the other hand, the relative tension at the bottom of the sialic blocks under the continents is of about the same order of magnitude as the relative tension of the simatic rocks, at the same level, under the oceanic areas. Therefore, the effect of stresses acting at the boundary of the continents by an expansion is the same as the effect of a couple of forces corresponding to the deformation observed by deep-sea troughs.

Formation of the fracture systems on the Earth's surface

There are some surprising morphological consequences of an expanding Earth too.

The resistance of the sedimentary layers overlying the elastic crust is very small comparing to the tensile stresses, consequently, by an expansion of the Earth faulting systems are produced in the sedimentary layers. The breaking surfaces of these faulting systems are mostly invisible as the sediments are only quasi-plastic, but they are washed out by surface waters forming the drainage system of the area. A classical example of this conception is represented by the Hungarian drainage system [25] shown in Fig. 17, as well as the linear pattern of the North-American drainage system brought forward by HOBBS (Fig. 18).

The formation of the characteristically arcuate form of the African Rifts is also in good accordance with the expansion of the Earth. A further evidence

is produced in favour of our conception by the formation of the Red Sea by a drift, along a faultline (Fig. 19).

Moreover, there are some morphological features in the area of the deep seas characterising the expansion of the Earth. Fig. 20 represents a trough-system of a length of 5000 km, taking place near to the Equator, West of South America. It shows a rupture caused by tensional stresses.

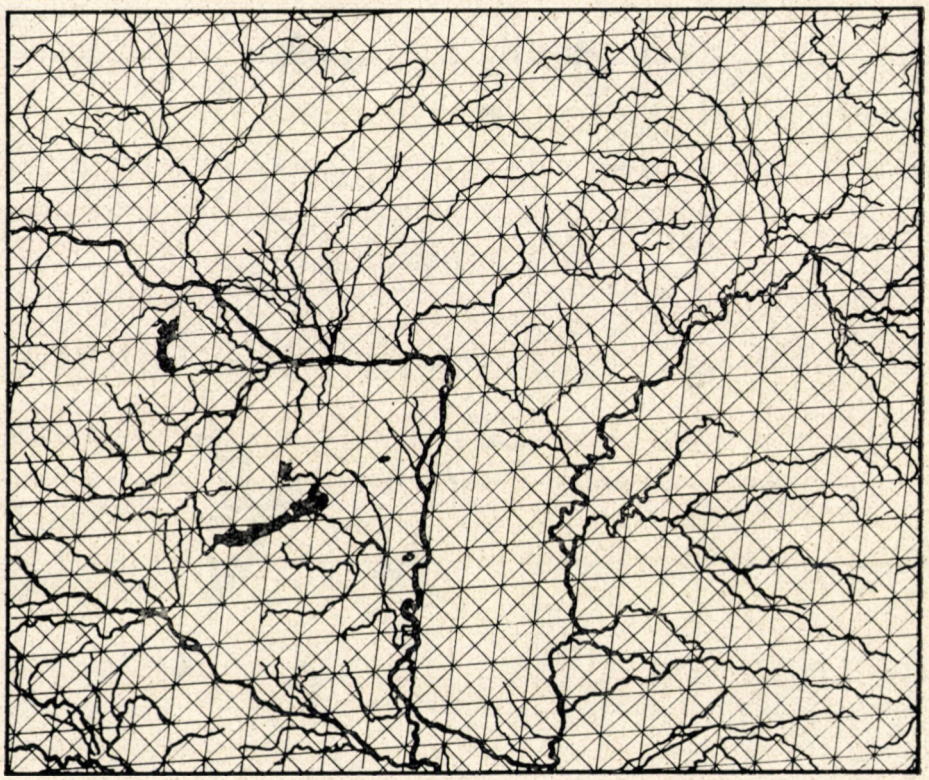


Fig. 17. Drainage map of Hungary as a faulting system

Another figure (Fig. 21) illustrates the morphology of the oceanic bottom East of the Tonga and Kermadec Islands and New Zealand. A third figure (Fig. 22) represents the morphological features near to the Sandwich Islands and Antarctica south of Africa. The two latter are characteristic for a spherical membrane ruptured under the action of tensile stresses.

There are also other evidences concerning the expansion of the Earth's crust [26].

Problem and mechanism of continental drifts

The formation of the ancient parts of the Pacific basin and the present continents forming then a single connected block has been brought about by the first rupture of the crust. This is the starting point of the TAYLOR—WEGENER theory, that claimed to explain the evolution of the present distribution of the oceans and continents.

Fig. 18. Drainage map of part of North America according to HOBBS

At the end of the Carboniferous, in WEGENER's theory [28], the connected block of the continents, the so-called Pangaea, disrupted and drifted apart. As a consequence of the breakup the evolution of the Atlantic and Indian oceans began. WEGENER has supported his conception by a series of geodetical, geophysical, paleontological and tectonical arguments.

In view of the fact that the distance between the South-American and the African coasts is about 4000 to 5000 km and the shifting has taken place in the course of a period of 200 million years, the velocity of drifting must be 1—2 cm/year. The disproportion of this slight value compared to the whole distance between the coasts makes observations and measuring impossible.

WEGENER's geodetical arguments are, therefore, inconclusive. The most serious problem of the WEGENER theory is, however, the origin of forces producing rupture and drifting of the continental blocks. From our model these forces are obvious consequences of the expansion of the Earth. On this basis, the explanation for the distribution of continental masses is the following. After the development of Pangaea, in consequence of the expansion of the Earth, stresses were produced in the crust, also bent owing to the growth of radius.

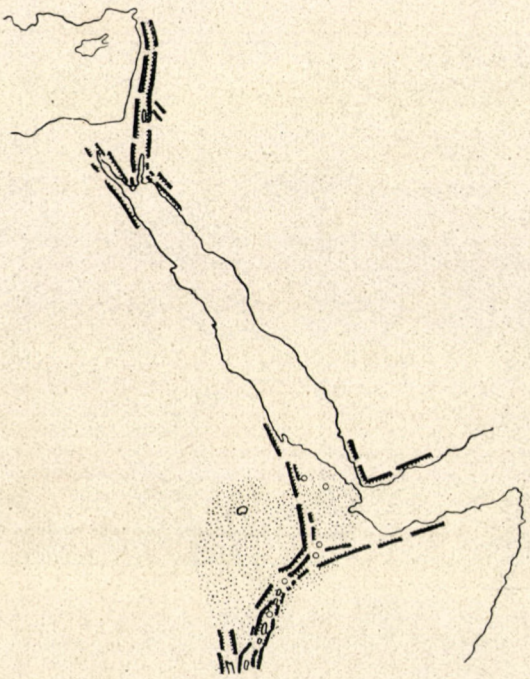


Fig. 19. The faulting system of the Red Sea

Stresses acting in the crust surpassed, at a certain limit, the strength of the rocks and the crust disrupted in the same way as in the case of the formation of the Pacific ocean.

If we take into account the value of the growing velocity of the Earth's radius and the morphology of the Atlantic Ridge, we must conclude that the formation of the Atlantic ocean has taken place at least in two rhythms. During the first basins extending westward from the Atlantic Ridge were formed. There remained, however, a land connection between Europe and North America through Greenland. The connection between Africa and South America was in existence along the coasts of Brazil and another connection in the South,

through New Foundland, the Sandwich Islands and Antarctica as well. This part of the Atlantic ocean is formed in early Pre-Cambrian times.

STILLE has shown [29] that, according to geological data, a northern and a southern basin of the Atlantic ocean existed already in Pre-Cambrian time, in accordance with the above statement.

The basins of the Atlantic ocean East to the Atlantic Ridge were formed as the second rhythm only after Carboniferous, and the former land connections of the western basins ceased to exist.

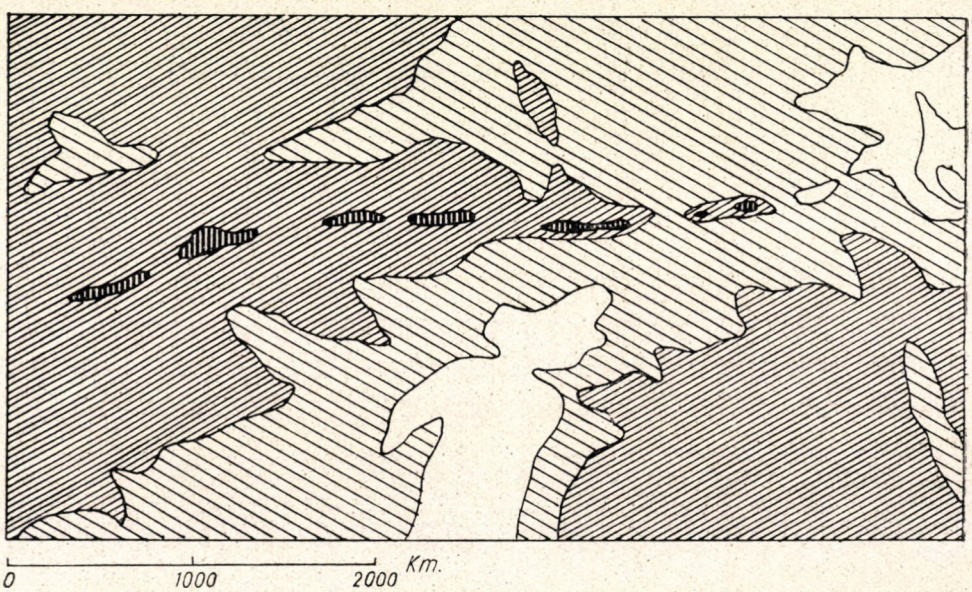


Fig. 20. Morphology of the Pacific ocean, West of South-America

The described mechanism is in agreement with STILLE's geological results [28], and ROTHÉ's conception [29] and seems to be a modification of the WEGENER-theory.

The mechanism of mountain building

Cause and mechanism of mountain building have always been major problems of the Earth Sciences.

The shrinking of the Earth and the magma currents, respectively, are regarded, however, in most theories as the causes of mountain building.

According to observations, for mountain building the followings are characteristic :

1. Mountain building represents a periodical phenomenon.

2. Mountain building has been brought about in the course of a relatively few phases, each of relatively short duration.

3. Mountain formation takes place along the boundary of large belts.

Fig. 21. Rupture-like basin east of New Zealand

4. In the course of each orogenic phase tectonic activity occurs more or less simultaneously in different regions of the Earth.

Three main phases of mountain building are known :

a) The phase of the formation of geosynclines. Large subsiding belts are collecting great masses of sediments.

b) The phase of folding. Subsidence is accelerated and the strata become folded.

c) The phase of uprise. The folded masses of the geosynclines are elevated above sea level.

By aid of geophysical observations two remarkable facts may be illustrated.

1. The seismically active areas occur in the form of large belts (Fig. 4).

2. The distribution of isostatic anomalies along the deep-sea troughs is similar in form to those occurring along the Carpathians, Appenines etc. On the other hand, the position of young volcanic belts in the area of the deep-sea troughs is similar, as to isostatic anomalies, to that of ancient (tertiary) volcanoes in the area of the Carpathians and Appenines.

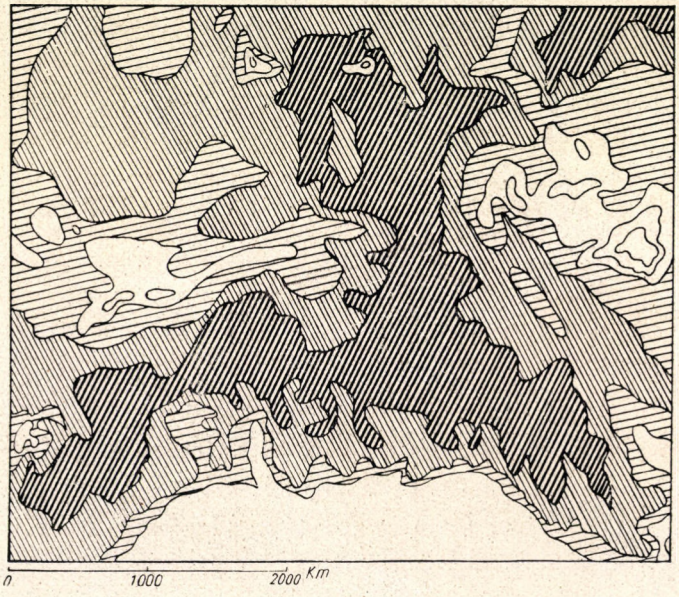


Fig. 22. Rupture-like basin between Africa and Antarctica

In order to explain the mechanism of mountain building it is to be considered that the Young-modulus of the sialic (continental) masses is smaller than the modulus of the simatic (oceanic) areas. Consequently, stresses originating in the expansion of the Earth are resulting in large warpings taking place in the crust. In consequence of these warpings some areas are subsiding others, however, uprising. Subsiding areas have become geosynclines covered by sea-water, while the great masses of material eroded from the elevated parts of the crust have accumulated in them. Naturally, warping takes place mostly in large belts according to the characteristics of solid bodies.

The subsidence of the areas called geosynclines will go on till the crust is able no more to carry the stresses acting from within. Having surpassed the critical stresses, elastic energies are released by rupture of the crust and, finally, warping caused by stresses is ceasing. The area of geosynclines filled up by sediments accumulated, folded and metamorphosed will be uplifted as an effect

Fig. 23. The Atlantic Ridge

of the elastic forces and, partly, of isostasy. Big layers consisting of folded and metamorphosed rocks emerge high above sea level and form the huge bulks of the mountain chains.

The formation of nappes, in compliance with the «théorie des écoulements» [30], takes place as a consequence of warping of huge dimensions. Big slopes

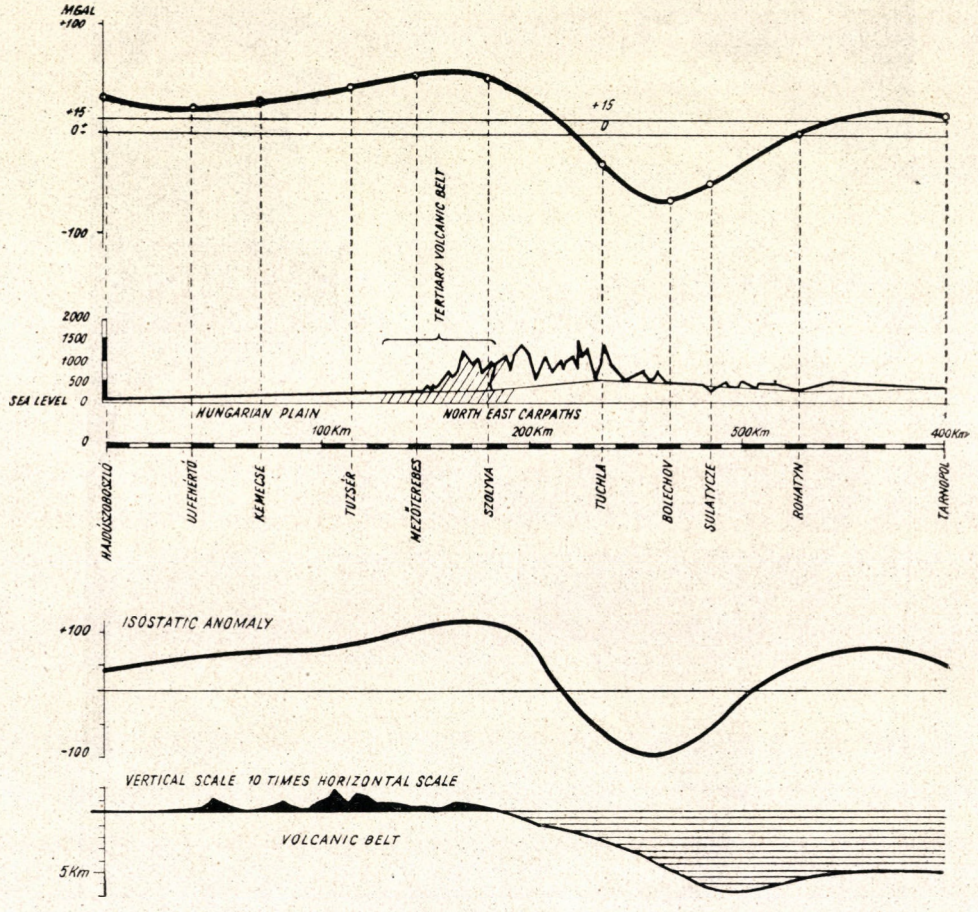


Fig. 24. Profile across the NE Carpathian Mountains and across Japan

(megaslopes) originate from the given mechanism bearing great amounts of material which, by their own weight, begin to slide over several dozens of kilometers.

When the crust ruptures, large amounts of hot magmatic masses are coming into contact with layers of the ocean bottom and, at the same time, the temperature of the sea-water begins to get warmer. Consequently, the external heat energy of the Sun can vaporize large amounts of sea-water. The

climate of the Earth becomes warmer and more humid over large areas and the process of decay gets more intense. Moreover, great climatic changes will take place showing their effect in development of coal-seams, bauxite etc.

The described mechanism not only gives a clue to both the sinking tendency of geosynclines and the uprise following the geosynclinal phase, but to the periodical nature of mountain building as well. The laws, brought forward by STILLE [31] are the natural consequences of this mechanism of mountain building. At the same time the duration of each of these periods may be computed to about 50 million years as a minimum, during which the elastic energy accumulated within the crust will suffice to create a new orogenic phase. Indeed, the amount of energy required by Kainozoic mountain building may be estimated as the work employed at the uplift of a mass of 40 000 km length, 500 km width and 10 km height and of a density of 2,7 g cm^{-3}, the height of the uplift amounting to 5 km. The work achieved by this process equals to $3{,}5 \cdot 10^{32}$ erg. On the other hand, the maximum of elastic energy accumulated in the Earth's crust amounts to $5 \cdot 10^{32}$ erg, i. e. of the same order of magnitude as required for the Kainozoic folding.

Finally, the establishments of H. STILLE [28], i. e. that the area of the deep-seas has greatly extended during geological time, are in very good agreement with the outlined mechanism of the formation of oceanic areas.

SUMMARY

A new conception of dynamic character is given for the internal constitution of the Earth. The main feature of the conception is that the material composition of the Earth becomes more ad more homogeneous within its interior. The Earth's core consists of matter in ultra high-pressure phase. This ultraphase state is, however, unstable and, therefore, a steady expansion of the Earth's volume is going on.

In the second part of the paper it is shown that the conception of the expansion of the Earth is able to account for the formation of the crust and the oceanic basins, the energies of tectonic forces and earthquakes, the origin of deep-focus earthquakes, the morphological features of the Earth's surface (fracture systems, deep-sea troughs, the African Rifts etc.), the continental drift, the periodicity of geological phenomena and mountain building.

LITERATURE

1. REICH, H.—SCHULZE, G.—FÖRTSCH, O.: Das geophysikalische Ergebnis der Sprengung von Haslach im südlichen Schwarzwald. Geol. Rundschau **36**, 85—96, 1948.

2. REICH, H.—FÖRTSCH, O.—SCHULZE, G.: Results of Seismic Observations in Germany on the Heligoland Explosion of April 18, 1947. Journal of Geophys. Research **56**, 147—156, 1951.

3. BIRCH—SCHAIRER—SPICER: Handbook of physical constants. Baltimore 1942.

4. REINHARDT: Steinbruchsprengungen zur Erforschung des tieferen Untergrundes. Berlin, 1954.

5. GUTENBERG, B.: Internal Constitution of the Earth. 1951.

6. EWING—WORZEL et al.: Seismic refraction measurements in the Atlantic Ocean basin. Bull. Seism. Soc. Am. **40**, 233—242, 1950.

7. RAITT, R. W.: Crustal structure of the equatorial Pacific Ocean from seismic refraction observations. Assemblée de Rome, Résumé 107, 1954.

8. KONING, L. P. C. : Summarizing consideration on the distribution of earthquakes in relation to their magnitude and focal depth. Geologisch Instituut Mededeling No. 207, Universiteit van Amsterdam.

9. BULLEN, K. E. : An introduction to the theory of seismology. Cambridge 1947.

10. BIRCH, F. : Elasticity and constitution of the Earth's interior. Journal of Geophys. Research, **57,** 227—289, 1952.

11. BIRCH, F. : Symposium on the Interior of the Earth. The Earth's Mantle. Elasticity and Constitution. Trans. AGU. **35,** 78—85, 1954.

12. KUHN, W.—RITTMANN, A. : Über den Zustand des Erdinnern und seine Entstehung aus einem homogenen Urzustand. Geol. Rundschau, **32,** 215—256, 1941.

13. BULLEN : loc. cit.

14. BÅTH, M. : Le rapport des densités à la limite du noyau de la terre. Assemblée de Rome, Résumé 48, 1954.

15. RAMSEY, W. H. : On the nature of the Earth's core. Monthly Notices, Roy. Astr. Soc. Geoph. Suppl., **5,** 1949.

16. ALLAN, D. W. : L'âge de la terre calculé d'après la méthode du plomb. Assemblée de Rome, Résumé 28, 1954.

17. UREY, H. C. : The temperature of the primitive Earth. Assemblée de Rome, Résumé 69, 1954.

18. KUENEN, P. H. : Marine Geology. New York—London 1950.

19. STRAHOW, N. M. : Основы исторической геологии. (Outlines of Historical Geology, in Russian). Moscow, 1948

20. GUTENBERG, B.—RICHTER, C. F. : Seismicity of the Earth and associated phenomena. Princeton 1949 and 1954.

21. BULLEN, K. E. : An introduction to the theory of seismology. Cambridge 1947.

22. EGYED, L. : The formation of deep-sea troughs and related geophysical phenomena. Acta Geol. II 33—50, 1953.

23. BENIOFF, H. : Orogenesis and deep crustal structure — Additional evidence from seismology. Bull. Geol. Soc. Am., **65,** 385—400, 1954.

24. BRIDGMAN, B. W. : The physics of high pressure. London, 1949.

25. EGYED, L. : The relation of deep-structures and morphology in Transdanubia (Hungary) on the basis of geophysical explorations. (In Hungarian.) A Természettudományi Kar Évkönyve 1952—53.

26. BOGOLEPOV, M. : Die Dehnung der Lithosphäre. Zeitschr. d. D. Geol. Ges., **82,** 206—228, 1930.

27. WEGENER, A. : Die Entstehung der Kontinente und Ozeane. Braunschweig, 1929.

28. STILLE, H. : Ur- und Neuozeane. Abh. d. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin, 1948.

29. ROTHÉ, J. P. : La structure de l'Atlantique. Annali di Geofisica IV. 27—41, 1951.

30. GIGNOUX, M. : La notion de temps en géologie et la tectonique d'écoulement par gravité. International Geological Congress Report, 1948. Part XIII, 90—96, 1952.

31. STILLE, H. : Grundfragen der vergleichenden Tektonik. Berlin 1925.

НОВАЯ ТЕОРИЯ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ ЗЕМЛИ И ЕЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОФИЗИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Л. ЭДЬЕД

Резюме

Одной из важнейших задач геофизики является выявление строения внутренней части Земли и земной коры.

О земной коре и о зоне, лежащей непосредственно под ней, геофизика имеет довольно ясные представления.

Поверхность Земли разделяется на континентальные и океанические территории. Это разделение обосновывается не только на морфологических, но и на петрографических расхождениях. Верхние части континентальных блоков состоят из кислых гранитоподобных пород, а нижние части их — из основных габброподобных. Континентальные массы располагаются над ультраосновной магмой согласно закономерностям плавающих тел. Средняя мощность их — 30 км-ов. На океанических территориях, наоборот, имеется только тонкий слой габброподобных пород, непосредственно под которым лежат ультра-

основные массы. Согласно гидростатическому или изостатическому равновесию самый частый уровень континентов — 100 м над уровнем моря — находится 4800 м выше, чем наиболее частый уровень океанских площадей. Континентальные и океанические территории имеют резкие границы.

Теории о строении Земли расходятся только относительно части под поверхностью преломления Репетти.

Гипотезы о внутренней структуре Земли разделяются на три типы: геохимическо—метеоритовая теория, теория Кун — Риттмена и теория Ремзи.

Геохимическо-метеоритовая теория считает строение Земли сходной со строением метеоритов. По этой теории сейсмические поверхности раздела являются одновременно границами вещественного состава. Согласно этой теории внешняя зона Земли — до поверхности преломления Репетти — сходна со строением каменных метеоритов. Между этой зоной и ядром Земли находится зона, состоящая из окислов и сульфидов тяжелых металлов. Эта зона сходна со строением переходных метеоритов. Наконец ядро, состоящее из сплава железа и никкеля сходно со строением металлических метеоритов.

Это маловерное представление значит, что ядро Земли имеет поверхность определенной температуры, внутри которой вещество находится в расплавленном состоянии. Эта критическая термическая поверхность раздела является одновременно границей вещественного состава.

По теории Куна и Ритмена состав внутренней части Земли становится все более равномерным. Внутри одной данной границы находится только так называемая солярная масса, соответствующая составу Солнца.

Сейсмические поверхности преломления обозначают только изменения физических свойств, а не изменения вещественного состава. По мнению этих исследователей поверхность преломления Гутенберга и Вихерта появится вследствии того, что здесь время релаксации накопления упругой энергии падает под уровень периода сейсмических волн. Таким образом срезывающие напряжения не могут действовать, следовательно, скорость лонгитудинальных волн скачкообразно уменьшается, а трансверсальные волны полностью исчезают. Но удельный вес вещества до середины Земли все время изменяется. Против этой теории отмечается только то, что поверхность преломления Гутенберга и Вихерта не могла бы появляться как рефлексионная поверхность, если только время релаксации уменьшилось бы здесь.

С другой стороны, как видно будет в дальнейшем, непрерывное распределение удельного веса не соответствует этим предположениям.

Третя теория была разработана Ремзи и обосновывается на лабораторных исследованиях Бриджмена и связанных с ними квантуммеханических предположениях.

По мнению Ремзи вещественный состав Земли, двигаясь в направлении центра, становится равномерной. Сейсмические поверхности преломления соответствуют скачкообразному перестроению электронной оболочки вследствие увеличения давления. Внутри поверхности Гутенберга и Вихерта вследствие этого перестроения вещества получают металлический характер.

Новый модель Земли

Изложенные выше модели Земли обяснили только одни части физических наблюдений. Правильный модель Земли должен обяснить все явления единодушно. На основе правильного моделя Земли мы должны отвечать с одной стороны на вопрос внутреннего строения Земли, а этот ответ должен соответствовать данным сейсмических, гравитационных и прочих наблюдений. С другой стороны, мы должны дать ответ о происхождении сейсмических и вообще тектонических энергий, о происхождении земной коры и об изменениях, совершающихся в нее.

В дальнейшем дадим краткий очерк такого моделя.

Прежде всего мы должны разработать ясное представление о внутреннем строении Земли. Обозначают-ли сейсмические поверхности преломления различия во вещественном составе или нет?

Если отождествлять сейсмические поверхности преломления с изменением вещественного состава, выступает вопрос, как могли получиться такие яркие вещественные обособления? Из теорий происхождения Земли такие обособления нельзя отводить.

По исследованиям Ф. Берча, начиная с глубины 800 км-ов до поверхности Гутенберга и Вихерта, Землю можно считать гомогенной. Под такой гомоген-

ной зоной, мощностью 2000 км-ов, кажется маловероятным предполагать вещественное изменение у поверхности Гутенберга и Вихерта. Эта поверхность преломления внутри ее имеют иные причины физического характера.

Считается естественным предположением, что во внутренней части Земли вещественный состав становится гомогенным. Это гомогенное состояние относится не на молекулярное строение, но на массовое распределение атомных ядер.

Вероятно, что дифференциационных явлений не достигают глубину 800 км-ов.

Ниже приводится перечень важнейших наблюдений, относящихся на внутренние части Земли :

1. Скорость лонгитудинальных и трансверсальных волн до ядра Земли (2900 км) непрерывно изменяется.

2. В глубине 2900 км-ов скорость волн P уменьшается в среднем 40%-ами, а трансверсальные волны полностью исчезают.

3. В гранитной зоне внутреннего ядра (4980 – 5120 км) скорость волн P увеличивается 10%-ами.

4. По данным Буллена точность определения удельного веса до границы ядра представляет собой 1%, а в скорлупе ядра (2900 – 5000 км) 3%-ы.

5. Величина удельного веса на границе ядра Земли дисконтинуально увеличивается около 65%-ами.

6. Величина давления в глубине 300 км-ов достигает 100.000 бар, на границе ядра 1,37 мегабар, в центре 364 мегабар (1 бар $= 10^6$ дин $см^{-2}$ около 1 атмосфера ; 1 мегабар $= 10^6$ бар $= 10^{12}$ дин $см^{-2}$).

7. Колебания гравитационного ускорения во внешних оболочках не превышают 5%-ов.

Имея ввиду вышеизложенные данные, следующая картина рисуется по внутренней структуре Земли :

1. Вещественный состав Земли вследствие дифференциации изменяется в крайнем случае до глубины 800 км-ов, нижележащие части до центра Земли являются гомогенными.

2. Слой гомогенной скорости, выявленный Гутенбергом в ультраосновной зоне объясняется термическим градиентом не превосходящим 6,6 C°/км. Между глубинами 200 и 700 км с большей вероятностью имеется переход фаз, выступающий вследствие большого давления.

Объяснение этих явлений представляется следующим образом :

3. Во внешних частях Земли атомы воздержают давление с помощью их электронной оболочки. Большое давление заставляет атомы в решетковую структуру. Таким образом местоположение каждого атома строго определяется. Если какое-нибудь воздействие сил, например, сейсмическая волна их сдвигает из этого положения, тогда силы решетки заставляют их снова принять первичное положение. Вследствие этого наблюдается во внешних зонах большая негибкость, которая увеличивается пропорционально с увеличением давления.

4. Поверхность преломления Гутенберга и Вихерта является критической поверхностью, внутри которой вещество находится в «дегенерированном» состоянии.

Дегенерированное состояние характеризуется следующими признаками : а) удельный вес материалов есть больше чем в нормальном состоянии; б) если давление не превосходит определенную величину, тогда между частицами действуют только силы Куломба ; в) во внутренних частях Земли, вследствие большого давления вещество ирреверсибильным способом переходит из дегенерированного состояния в нормальное состояние.

На основе дегенерированного состояния легко понять исчезание срезывающих напряжений и дисконтинуальное возрастание удельного веса.

Параллельно с возрастанием давления в направление центра Земли дальше увеличивается и удельный вес. Частицы приближаются друг к другу в такой мере, что несмотря на их дегенерированного состояния, они принимают снова решеткообразное распределение.

Вследствие решеткообразного распределения снова появляются срезывающие силы.

Граница внутреннего ядра обозначает достижение этого критического давления, где дегенерированное вещество принимает решеткообразное распределение. Выступление срезывающих напряжений объяснит возрастание скорости лонгитудинальных сейсмических волн на границе внутреннего ядра. Отсюда следует и необходимость наличия трансверсальных волн.

Предположим о дегенерированном состоянии, что при господствующих давлениях центра Земли оно не является стабильным состоянием. При данных давлениях только

нормальное состояние вещества можно считать стабильным. Вследствие этого имеется постоянный процесс перехода из дегенерированного состояния в нормальное состояние. В функции времени запасы дегенерированного вещества Земли постоянно уменьшаются за счет нормального вещественного состояния. Удельный вес нормального вещества значительно меньше чем в дегенерированном состоянии. Отсюда следует, что при переходе в нормальное состояние объем вещества увеличивается. Таким образом вышеизложенный модель Земли имеет то интересное свойство, что объем Земли находится в постоянном возрастании. Предполагается наиболее вероятной мерой этого возрастания 0,05 см/год. Этот порядок величины значит 1 мм/год.

Это неожиданное представление может дать очень простое и ясное объяснение на важнейшие явления Земли.

Прежде всего становится ясным разделение земной коры на континентальные и океанские части, их петрографические различия, расхождения высот наиболее частых уровней континентов и океанов и резкие границы этих двух площадей.

В первичном примитивном состоянии Земли более — менее гомогенная магма дифференцировалась, во-первых, на поверхностных частях Земли.

Таким образом формировалась гранитообразная и под ней габброобразная магма. Обе находились над ультраосновной магмой. В течении охлаждения уплотнилась, во-первых, гранитообразная магма и вслед за тем габброобразная и образовалась земная кора мощностью в среднем 30 км-ов.

Параллельно с дальнейшим охлаждением уменьшилось количество дегенерированного вещества и объем Земли стал увеличиваться. Вследствие увеличения объема выступали напряжения, которые оторвали первичную земную кору. Ультраосновная магма поднималась в оторванных частях до уровня соответствующего его равновесия. Так как удельный вес ультраосновного вещества значительно превосходит удельный вес кислой и основной части коры, уровень поверхности ультраосновной коры остался значительно ниже, чем уровень континентальной поверхности. Из этой картины просто получается, что на поверхности Земли должны находится две наиболее частые уровни и что континентальные и океанические площади должны отличаться и во вещественном отношении. Станет ясным и то, что континентальные площади имеют единое строение и что между континентальными и океанскими площадями нет постепенного перехода. Из вышеизложенного механизма получается необходимым аркообразное строение краевых частей континентов, так как при оторвании шарообразной массы всегда образуются аркообразные линии оторвания.

По общеизвестной теории Вегенера и Телора нынешние континенты до конца карбона образовали одну единую массу. Они оторвались в это время, отдалились друг от друга и в течении 200 миллионов лет постепенно занимали их теперешное местоположения.

Самая большая проблема теории Вегенера суммируется в том, что вызвало те чрезвычайно большие силы, которые могли раздробить континенты и вслед за тем могли передвигать их в огромные расстояния?

Вышеизложенный новый модель Земли вследствие его расширения просто объясняет теорию Вегенера, хотя бы необходимо было изменить некоторые части первоначальных представлений Вегенера.

Если после образования Тихого-океана земная кора представила собой одну единую массу, то при дальнейшем расширении Земли она раздробилась. Вдоль линий оторвания поднималась ультраосновная магма. Этот процесс приводил к образовании Атлантического и Индийского океана. Подтверждает эти предположения тот факт, что диаграммы частот глубины Тихого, Атлантического и Индийского океанов имеют почти одинаковый характер.

Особое внимание заслуживает Атлантическая возвышенность. Полное совпадение этой возвышенности с африканскими и югоамериканскими береговыми линиями вызывает смысл, что это было первичная линия оторвания.

Прекращение дегенерации вызывает и определенное освобождение энергий, ведь при расширении поднимаются огромные массы Земли. Допуская мерой увеличения радиуса 0,1 см/год получается достижение $4 \cdot 10^{29}$ эрг/год. Величина освобожденной энергии землетрясений считается $2{,}5 \cdot 10^{27}$ эрг/год. Это не больше чем одна стотысячная доля вышеупомянутой энергии.

Но дело в том, что при увеличении объема верхние зоны Земли расширяются аналогично надутым мячом, а напряжения накопляются в них в форме упругой энергии. Землетрясения появляются за счет освобождения упругой энергии. Во верхней части Земли, до глубины 60 км-ов это накопление упругой энергии докажется подсчетом использованных при землетрясении энергий.

Увелнчение объема Земли дает ответ на причинах глубинных землетрясений, появляющихся в глубинах нескольких сотень километров.

Бриджмен в началах своих исследований при больших давлениях изучал тот вопрос, как совпадают теоретические выводы теории упругости с данными фактических опытов? Он применял большое внутреннее давление в цилиндрических трубах и увеличил давление до оторвания труб. Он наблюдал, что оторвание начинается напротив теоретических ожиданий всегда с внешней поверхности трубы.

Поверхность разлома всегда образует наклонные плоскости или поверхности. Это очень сходно к тому, что гнезда глубинных землетрясений расположены всегда на наклонных плоскостях. Поверхностная линия этого разлома совпадает с зонами глубокоморских грабенов.

Поверхность плоскости образует 60°-овый угол с поверхностью Земли. Это соответствует растягивательным силам, образующимся при увеличении объема Земли.

Астрономические наблюдения говорят об уменьшении скорости вращения Земли. Величина этого уменьшения определилась в $5 \cdot 10^{-6}$ сек/год.

Причиной этого явления первоначально считали прилив Земли, но современные исследования доказали, что атмосфера уравнивает эффект прилива.

Но уменьшение скорости вращения Земли полностью объясняется предположением увеличения объема Земли. Теоретические подсчеты показали, что увеличением радиуса 1 мм/год соответствует $12 \cdot 10^{-6}$ сек/год уменьшение скорости вращения.

Эта величина хорошо совпадает с вышеупомянутой величиной фактических наблюдений.

Увеличение объема Земли подтверждается и палеогеографическими наблюдениями.

Количество воды, находящееся на поверхности Земли не может увеличиваться в значительной мере. В крайнем случае ювенильные воды, происходящие из магмы могут прибавлять количество воды.

Если принимаем в основу вероятное расширение Земли, тогда в палеозое уровень моря должен был находиться 5—700 метров выше, чем в наших днях. Более высокий уровень моря приводил к тому, что в геологическом прошлом большие части континентов находились под водой.

Эти покрытые водой площади являлись мелководными морями. Параллельно с увеличением объема Земли площади этих мелководных морей все более уменьшились и территории суши постепенно возрастали.

На приложенном чертеже видно изменение величины суши в последних 500 миллионов лет. График составлен на основе планиметрового измерения площадей суши палеогеографических карт Н. М. Страхова.

Полученные таким образом 12 данных убедительно доказывают, что площадь суши во время постоянно увеличивается.

Этими данными возможно и определить годовую скорость увеличения радиуса Земли. В результате подсчета получается среднее число за последних 500 миллионов лет : 0,58 мм/год. Если увеличение радиуса определяется из уменьшения скорости вращения Земли, то получается 0,38 мм/год. Эта цифра относится только на последние 2000 лет, но все-таки хорошо совпадает с другой цифрой, полученной в результате совсем других исходных данных.

Имеется еще одна возможность для определения среднего числа годового увеличения радиуса Земли. Если имеем ввиду суммарную площадь сиаллических территорий, тогда получается 2400 км-овое увеличение радиуса Земли со времени образования земной коры. Земная кора по наиболее современным данным образовалась 4,4 миллиардов лет назад. Делением суммарной цифры с этой цифрой получаем 0,55 мм/год среднее годовое увеличение радиуса Земли. Видно, что этот результат хорошо совпадает с вышеизложенными двумя цифрами.

Новый модель Земли дает объяснение и на происхождение тектонических сил. Для обеспечения 1 мм-ового годового увеличения радиуса переход вещества ядра Земли должен обеспечить минимально $4{,}1 \cdot 10^{29}$ эрг. в год. Большая часть этого служит для увеличения гравитационной энергии, но одна небольшая часть ее накапливается в форме упругой энергии. Во верхней оболочке Земли, до глубины 60 км-ов может накапливаться $5{,}8 \cdot 10^{32}$ эрг. энергия до разрушения и оторвания коры.

Минимальное время, необходимое для такого накопления представляет собой 25—50 миллионов лет.

Наиболее важным эффектом тектонических сил является образование цепных гор. Размеры этой работы также возможно определить. Например альпийское горообразование равно той работе, если плиту 40.000 км длиной, 500 км шириной, 10 км мощности и 2,7 гр/см^3 удельного веса поднимим на высоту 5 км-ов.

Эта работа равна $3{,}5 \cdot 10^{32}$ эгр. Накопленная упругая энергия эту работу легко обеспечит.

Самым сложным является вопрос горообразования. Наши новые представления об увеличении радиуса Земли объясняют и этот вопрос.

Известно, что коэффициенты упругости сильно различаются. Увеличение объема Земли вызывает во верхней части ее коробления. Таким явлением считается образование глубокоморских грабенов. Вследствие короблений некоторые площади понижаются в сравнении к их первоначального положения, другие площади поднимаются. Понижающиеся площади стали геосинклиналями, так как они покрывались морем и служили местом осадконакопления.

Понижение этих площадей продолжается пока кора перетерпевает возникшие в ней напряженности.

Сверх определенной напряженности кора разрушается и в связи с этим накопленные энергии высвобождаются. Вслед за тем выравнивается, то есть поднимается до достигания изостатического равновесия.

В течении подъема возникают изгибающие усилия, которые оказывают складкообразование отложенных в геосинклинале осадочных свит. Эти осадочные свиты после окончания подъема находятся в приподнятом положении и с тектонической точки зрения являются складчатыми горными цепами.

Этот вышеизложенный механизм объясняет не только образование геосинклинальных областей и их поднятие, но и периодичность горообразования и закономерности установленные Штиллем по одновременности горообразующих явлений.

SUR LES POSSIBILITÉS DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE DES MINÉRAUX DE MANGANÈSE

Par

M. FÖLDVÁRI-VOGL et V. KOBLENCZ

INSTITUT GÉOLOGIQUE DE HONGRIE, BUDAPEST

Le décèlement des minéraux de manganèse dans la présence de certains autres minéraux entraîne quelques difficultés ; c'est pourquoi, en connexion avec l'analyse thermique différentielle de beaucoup d'échantillons des gisements de manganèse à Urkut et Eplény, nous avons examiné en principe, d'une part, quels minéraux de manganèse sont décelables avec une certitude absolue par l'analyse thermique différentielle, et, d'autre part, quels sont les minéraux dont le décèlement devient incertain dans la présence troublante d'autres matières.

Quant à l'appareillage et la méthode employés, nous renvoyons à notre travail antérieur [1]. Les examens ont été exécutés à partir de la température ambiante jusqu'à 1000° C (quelques fois à 1050° C).

Minéraux des minerais de manganèse carbonatés

Nous connaissons le comportement thermique des minerais de manganèse carbonatés depuis le travail détaillé de KULP, WRIGHT et HOLMES [2]. Nous savons que la courbe thermique typique de la *rhodochrosite* pure montre un crochet endothermique net à 615° C (à notre appareil, par suite de notre méthode modifiée, à 595°), et — si l'accès de l'air n'est pas exclu — ce crochet endothermique marquant la dissociation de carbonate est immédiatement suivi d'un crochet exothermique net (avec un maximum de 720 à 730° C, à nos mesurages) qui est le résultat de l'oxydation du manganèse bivalent. Si, dans la rhodochrosite, une partie du manganèse est substituée par le magnésium ou par le calcium, ces ions substituants augmentent les forces de liaison dans le réseau de carbonate et ils élèvent le crochet endothermique marquant la température de dissociation à une température proportionnelle à la quantité des ions de substitution de Mg et Ca. Si, dans la rhodochrosite, une partie des manganoions est substituée par des ferro-ions, ceux-ci diminuent les forces de liaison et déplacent le crochet un peu vers les températures plus basses. En résumant les observations des auteurs précités, en cas de substitutions d'ions, la dissociation du carbonate de manganèse contenant plusieures sortes de kations est marquée

par un seul crochet sur la courbe thermique, la température duquel dépend de la qualité et de la quantité des ions substituants. Au contraire, dans la présence commune de plusieurs minéraux carbonatés différents, la dissociation de chaque minéral est représentée par un crochet endothermique distinct ; ainsi le crochet de la sidérite se présente, à nos déterminations, entre 490 et 570° C, selon les mesures des cristaux, celui de la magnésite de 650 à 670° C, celui de la calcite de 900 à 920° C.

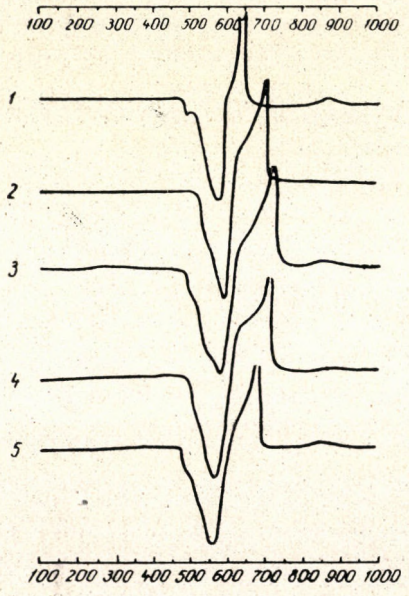


Fig. 1. 1. Sidérite (Roznava [Rozsnyó], Tchécoslovaquie), 2. Rhodochrosite (Alma, Lake Co., Colorado), 3. Mélange dans la proportion de 1 à 1 de rhodochrosite et sidérite, 4. Mélange dans la proportion de 3 à 1 de rhodochrosite et sidérite 5. Mélange dans la proportion de 1 à 3 de rhodochrosite et sidérite

Nos observations s'accordaient aussi avec les constatations de KULP et ses collaborateurs et l'essai des minerais de manganèse carbonatés par l'analyse thermique différentielle — qui est considéré d'ailleurs comme un problème résolu en général après avoir élucidé les détails de la question — n'est troublé particulièrement que par un seul fait, notamment qu'il y a une différence de 30 à 50° C environ entre le crochet de la sidérite et celui de la rhodochrosite, d'où il résulte souvent qu'en cas d'une présence commune des deux minéraux, les deux crochets ne se voient pas séparément, mais c'est seulement le crochet endothermique qui s'élargit. En outre, la figure du crochet de la sidérite ressemble bien à celui de la rhodochrosite, et dans le cas de la sidérite le crochet endothermique est également suivi d'un crochet exothermique, résultant de l'oxydation.

Nous avons donc examiné tout d'abord le problème de la possibilité de la distinction entre le rhodochrosite et la sidérite, sous le rapport de l'analyse thermique différentielle des minerais de manganèse carbonatés.

Nous sommes partis de deux échantillons fondamentaux relativement purs, notamment d'un échantillon de sidérite de Rožňava (Rozsnyó) dont la courbe thermique est représenté à la courbe N° 1 de la fig. 1, et d'un échantillon de rhodochrosite provenant de Colorado, d'une collection de Musée, dont la courbe thermique se voit à la courbe N° 2 de la fig. 1. D'après l'analyse chimique, la teneur en ferrocarbonate de notre échantillon de sidérite est presque 90%, la teneur en carbonate de manganèse de notre échantillon de rhodochrosite est de 98%. La présence de quelques pour-cent des matières accessoires

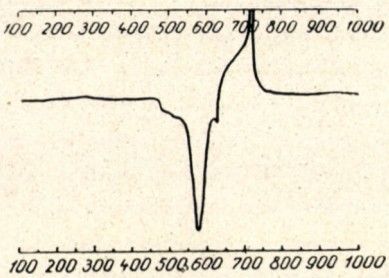


Fig. 2. Décèlement de la rhodochrosite dans la présence de sidérite, par la méthode à compensation

ne se présente pas sur la courbe thermique et ainsi elles n'ont pas troublé nos essais ultérieurs. En partant de ces échantillons-là, nous avons préparé des mélanges à divers pourcentages (courbes N°s 3, 4 et 5 de la fig. 1). Aux courbes thermiques différentielles de ces mélanges, on voit bien qu'elles montrent un seul crochet élargi entre 500 et 600° C, au lieu de deux crochets. Ce n'est qu'en quelques cas que la présence commune des deux minéraux est marquée, outre l'élargissement du crochet, par une courbure échelonnée qui se dessine sur la branche descendante. Mais même cet échelonnement peut être mépris ou ramené à des causes tout à fait différentes. P. e. une courbure échelonnée se présente très souvent sur la branche descendante du crochet endothermique au cours de l'analyse thermique différentielle des échantillons purs de sidérite. Nous avons observé pareil phénomène, dans beaucoup de cas, aux échantillons de sidérite de Rudabánya. V. I. KAOURKOVSKY [3] explique ce phénomène par le fait que ces échantillons de sidérite ont une texture cristalline à mesures hétérogènes. On peut observer même optiquement une texture à grains fins et une texture à grains grossiers dans leur microstructure ; c'est la différence des températures de dissociation de ces deux variétés qui produit l'échelonnement.

Il résulte de tout ce que nous venons de dire que la présence commune de la rhodochrosite et de la sidérite n'est rendue que probable à l'aide de l'analyse

thermique différientielle, par l'élargissement du crochet endothermique et, éventuellement, par la courbure échelonnée du crochet, mais on n'en saurait décider avec une certitude absolue. Par conséquent, l'exactitude de la diagnose doit être augmentée par l'analyse chimique.

Nous avons essayé de rendre plus sûr le décèlement DTA de la présence simultanée de la rhodochrosite et de la sidérite par l'emploi de notre méthode à compensation qui s'est déjà vérifiée dans d'autres cas [1]. Dans l'une des forures nous avons placé notre mélange contenant 50% de rhodochrosite et 50% de sidérite dont la courbe thermique est représentée sur la courbe N° 3 de la fig. 1, dans l'autre nous avons placé autant de l'échantillon de sidérite de Rožňava que la teneur en sidérite du mélange, mais ici elle fut mêlée à une matière inerte. La courbe thermique qui en résulte se voit à la fig. 2. Nous avons réussi à compenser le crochet de sidérite par les effets thermiques opposés des deux forures et c'est seulement le crochet de la rhodochrosite qui apparaît. Mais après le crochet de la rhodochrosite, il se présente un petit crochet troublant qui s'explique par le fait qu'une certaine asymétrie se produit dans les deux forures à cause d'une différence de teneur totale en carbonate, d'où il résulte que la pression partielle du dioxyde de carbon devient différente dans les deux forures au cours de la dissociation. Cet effet troublant s'est particulièrement manifesté quand nous avons essayé de faire disparaître le crochet de la rhodochrosite à l'aide de la compensation. En ce cas-ci, on ne peut pas attendre que la compensation soit efficace, sauf pour le cas où nous aurons la possibilité de travailler sous un vacuum, ce qui sera réalisé bientôt, au cours de nos essais ultérieurs.

La présence d'une quantité considérable de pyrolusite à côté de la rhodochrosite peut aussi nous troubler dans la reconnaissance du crochet caractéristique de la rhodochrosite. Notamment, le premier crochet endothermique de la pyrolusite tombe au domaine de température où se trouve le crochet exothermique d'oxydation de la rhodochrosite et les deux effets opposés peuvent empêcher le développement de tous les deux crochets ; tout comme cela se voit bien aux courbes thermiques des mélanges minéraux artificiels de KULP et PERFETTI [5].

Nous mentionnons encore la constatation de J. KONTA [4] selon laquelle le crochet de la rhodochrosite abaisse considérablement dans la présence de la pyrite et de la melnikovite.

Minéraux oxydés du manganèse

Sur la courbe DTA de la *pyrolusite* et de la *polianite* se présentent deux crochets endothermiques, l'un avec un maximum entre 640 et 670° C, l'autre entre 960 et 1050° C. Au premier crochet, le MnO_2 se transforme en β Mn_2O_3,

au deuxième crochet le Mn_2O_3 se transforme en Mn_3O_4 (hausmannite). Tous les deux processus de transformation sont irréversibles. Bien que la pyrolusite et la polianite ne diffèrent que par le degré de développement des grains cristallins, nous avons examiné la question de savoir s'il y ait une différence observable sur leurs courbes DTA. La courbe N° 1 de la fig. 3 représente un échantillon de pyrolusite du Musée National Hongrois, provenant de la Nouvelle Écosse, la courbe N° 2 montrant un échantillon de polianite de Platten (Tchécoslovaquie). En comparant les deux courbes, il apparaît que tous les deux crochets thermiques de la polianite à cristaux plus développés précèdent ceux de la pyrolusite. Nous avons fait pareilles constatations sur les autres échantillons essayés, sauf

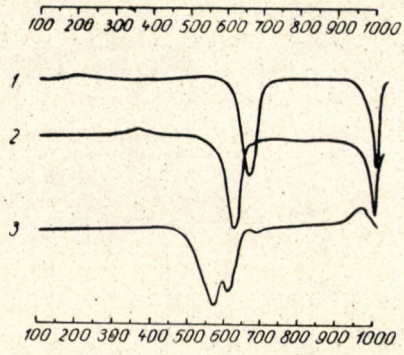


Fig. 3. 1. Pyrolusite (Nouvelle-Écosse), 2. Polianite (Platten, Bohême), 3. Mélange dans la proportion de 1 à 1 de kaolinite et polianite

pour une exception : notamment un échantillon qualifié de pyrolusite s'est transformé à une température extrêmement basse ce qui a rendu incertaines nos observations sur quelque 8 échantillons.

Récemment, on connaît une modification cristalline rhombique de la pyrolusite, appelée *ramsdellite*. D'après la constatation de KULP et PERFETTI [5] la courbe thermique de la ramsdellite montre un crochet exothermique qui marque la transformation de la ramsdellite en pyrolusite à 500° C environ, puis la figure de la courbe est tout à fait identique à celle de la pyrolusite.

Parmi les facteurs qui troublent la diagnose de la pyrolusite, nous avons déjà mentionné le fait que le crochet d'oxydation de la rhodochrosite éventuellement présente peut contre-balancer le premier crochet endothermique de la pyrolusite. Mais dans le cas d'un essai en gaz inerte, si la possibilité de l'oxydation est exclue, cet effet troublant est éliminable.

En outre, la diagnose de la pyrolusite ou de la polianite peut être troublée par la présence de la kaolinite ou d'un minéral argileux appartenant au groupe de kaoline. La courbe N° 3 de la fig. 3 représente l'analyse thermique différentielle d'un de nos mélanges artificiels que nous avons produit par le mélange dans la proportion de 1 à 1 de polianite et kaolinite de Zettlitz. Bien que la

polianite se soit transformée à une température relativement basse, son crochet se distingue nettement du crochet endothermique de la kaolinite. Mais le crochet exothermique, inférieur à 1000° C, de la kaolinite et le second crochet endothermique qui apparaît à la même température à peu près et qui provient de la polianite, se troublent l'un l'autre à tel point que le crochet de la polianite disparaît presque entièrement et le crochet exothermique de la kaolinite s'abaisse considérablement.

D'après KULP et PERFETTI [5], la *hausmannite* ne montre aucun processus causé par la variation thermique, dans l'intervalle de température

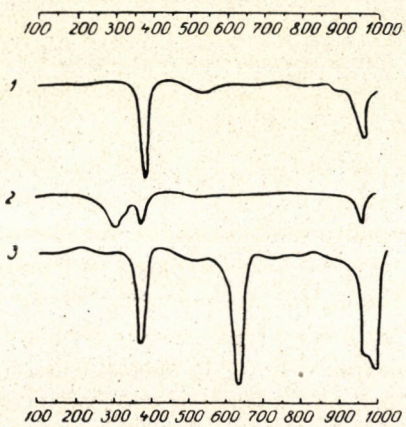


Fig. 4. 1. Manganite (Ilfeld), 2. Mélange dans la proportion de 1 à 1 de manganite (Ilfeld) et lépidocrocite (Rudabánya, Hongrie), 3. Manganite (Ilfeld), échantillon désagrégé

qu'ils ont examiné, c'est-à-dire de 50 à 1000° C. Dans son livre sur les combinaisons oxygénifères du manganèse [6], RODE décrit trois modifications cristallines de la hausmannite notamment : la hausmannite naturelle ou α qui, pendant l'échauffement, se transforme en hausmannite β entre 890 et 960° C par un processus endothermique irréversible ; en continuant l'échauffement, celle-ci se transforme en modification γ entre 1180 et 1220° C, par un processus également endothermique, mais réversible.

Vu que l'échantillon qualifié de hausmannite qui était à notre disposition, contient beaucoup d'impuretés d'autres minéraux d'après notre analyse thermique, nous projetons d'étudier un échantillon artificiel de hausmannite.

Pour étudier la dissociation thermique de la manganite, nous avons choisi des échantillons aussi intacts que possible des collections minéralogiques de l'Université de Budapest et du Musée National. Sur la base des courbes DTA, c'est un échantillon d'Ilfeld qui s'est prouvé le plus intact parmi les échantillons essayés ; sa courbe thermique est représentée sur la courbe N° 1 de la fig. 4. Sur la courbe thermique de la manganite, il se présente un crochet endother-

mique avec un maximum de 350 à 400° C où la manganite se transforme en Mn_2O_3. Le second crochet endothermique avec son maximum de 950 à 980° C marque la transformation du Mn_2O_3 en hausmannite (Mn_3O_4). Les autres échantillons essayés de manganite ont été désagrégés en partie et ils contenaient de quantités considérables de pyrolusite, selon les courbes thermiques. Puisque vers 980° C la pyrolusite montre également un crochet endothermique et vu que la manganite se trouve en général avec la pyrolusite dans les gisements naturels, il faut absolument reconnaître le premier crochet pour la diagnose de la manganite. Nous avons donc examiné le problème des minéraux qui peuvent troubler la reconnaissance du premier crochet de la manganite. Naturellement ici, comme partout, nous ne tenons compte que des minéraux troublants qui se présentent en association naturelle avec le minéral de manganèse en question. Quant à la diagnose de la manganite, il faut surtout prendre en considération l'effet troublant des minéraux de l'hydroxyde de fer.

Le crochet endothermique dû à la déhydratation de la goethite tombe à peu près au même domaine de température que celui de la manganite, par conséquent la présence simultanée de ces deux minéraux doit avoir pour résultat que les deux crochets voisins se présentent en un seul crochet élargi. On peut vraiment observer ce phénomène aux essais de KULP et PERFETTI [5] sur des mélanges minéraux artificiels. La dissociation thermique de la lépidocrocite précède de 50 à 80° C environ celle de la goethite, on a donc espéré de pouvoir déceler la manganite dans la présence de lépidocrocite. La courbe N° 2 de la fig. 4 représente un mélange de lépidocrocite et manganite, préparé en mêlant l'échantillon de manganite d'Ilfeld et de lépidocrocite de Rudabánya, dans la proportion de 1 à 1. Les deux crochets sont tout à fait distincts, bien que dans ce cas-là nous ayons eu la chance d'avoir un échantillon de lépidocrocite dissociable à une température extrêmement basse, évidemment à grains fins.

De tout cela, on peut conclure qu'il est possible de déceler la manganite à côté de la lépidocrocite, mais on ne saurait la distinguer de la goethite par l'analyse thermique différentielle uniquement.

Nous avons déjà mentionné que par le second crochet de la manganite on ne saurait caractériser ce minéral, car la pyrolusite a un crochet semblable dans le même domaine de température. En connexion avec ces deux crochets il a apparu un phénomène qui vaut la peine de s'en occuper à fond. Au cours de l'essai des échantillons de manganite de Musée, nous avons exécuté l'analyse thermique différentielle d'un autre échantillon de manganite d'Ilfeld qui était beaucoup plus désagrégé que l'échantillon pris comme type que nous avons mentionné à propos de nos essais précédents. Ce second échantillon contenait beaucoup de pyrolusite. Comme on le voit bien sur la courbe N° 3 de la fig. 4, le crochet entre 950 et 1020° C est double, comme si le crochet endothermique de la manganite et celui de la pyrolusite se présentaient séparément. Ce phénomène peut être expliqué par les constatations de RODE que l'on lit dans son

livre cité [6]. RODE a démontré que le trioxyde de manganèse — qu'il appela *kurnakite* — avait des modifications α et β, et que la modification α se transformait en hausmannite à une température considérablement plus basse que la modification β. Il a également démontré que dans le cas de la dissociation de la manganite (MnO.OH) la formation de la modification α était beaucoup plus probable que dans le cas de la dissociation thermique de la pyrolusite où se formait du Mn_2O_3 β. C'est la présence des deux modifications du trioxyde de manganèse qui peut expliquer le doublement du crochet à 1000° C environ.

La *braunite* est considérée comme trioxyde de manganèse par les uns [6] et silicate oxydée (3 Mn_2O_3 $MnSiO_3$) par les autres [8]. Selon RODE elle diffère de la kurnakite parce que celle-ci contient des ions de manganèse bivalents et

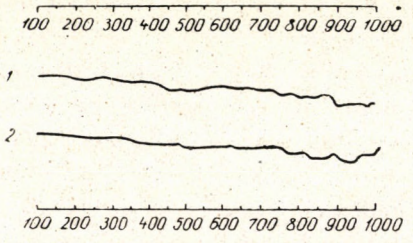


Fig. 5. 1. Rhodonite (échantillon de Musée, d'un gisement américain), 2. Rhodonite (Csucsom, Tchécoslovaquie)

trivalents aussi. D'après KULP et PERFETTI et même selon RODE, jusqu'à 1000° C la braunite n'a pas de processus thermique caractéristique, mais RODE est d'avis qu'entre 1030 et 1100° C un crochet endothermique marque la transformation de la braunite α en braunite β.

Nos essais sur les échantillons de braunite des collections de Musée s'accordent bien avec ce que nous venons de dire.

Pour être complet, nous présentons les courbes thermiques de deux échantillons de *rhodonite* (courbes N° 1 et 2 de la fig. 5), qui — répondant à l'attente — ne montrent pas d'effet thermique caractéristique.

Oxydes et hydroxydes de manganèse composés

Contrairement à la conception antérieure, la *psilomélane* doit être considérée comme un mélange, RAMDOHR (1954) considère aussi le terme psilomélane comme un nom collectif [7]. Vraiment, les minéraux de manganèse, qualifiés de psilomélane dans les collections de Musée, produisent des courbes DTA très différentes selon que la partie prépondérante du mélange est la braunite ou la pyrolusite ou autre minéral de manganèse. D'après RODE, la psilomélane consiste en MnO_2 et en polypermanganites qui contiennent des ions métaux

étranger. Il en résulte évidemment que l'analyse thermique différentielle des psilomélanes ne peut aboutir à un résultat sans équivoque.

Le cas des minéraux à hydroxyde et oxyde, qu'on résume du nom collectif *wad*, est semblable. On ne peut pas attendre de courbes DTA sans équivoque, là non plus.

*

Nous ne considérons pas encore nos essais comme finis. Avec le concours de nouveaux collaborateurs et par l'analyse DTA, minéralogique et au moyen des rayons X des oxydes de manganèse artificiels préparés dans le laboratoire, nous avons le projet de chercher la réponse aux questions demeurées obscures.

RÉSUMÉ

En connexion avec l'analyse thermique différentielle de quantité d'échantillons des gisements de manganèse d'Urkut et Eplény, nous avons étudié les possibilités et les limites de principe de l'emploi de la méthode DTA à l'essai des associations des minéraux des gisements sédimentaires de manganèse. Nous avons examiné quels étaient les minéraux dont la présence commune pourrait troubler les diagnoses par DTA. Le décèlement simultané de la rhodochrosite et de la sidérite sera possible par la compensation du crochet de la sidérite. La diagnose de la rhodochrosite est aussi troublée, mais non considérablement, par la présence de la pyrolusite, de la pyrite et de la melnikovite. Selon nos essais, la pyrolusite est décelable dans la présence de la kaolinite. La diagnose de la manganite est troublé par la présence de la goethite, mais la manganite est bien décelable dans la présence de la lépidocrocite. Nous avons encore étudié le comportement thermique de la braunite, la rhodonite, de la psilomélane et du wad. Nous avons l'intention de continuer nos essais sur des oxydes de manganèse artificiels, préparés dans le laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

1. Földvári-Vogl, M. et Kliburszky, B. : Acta Geologica, Tom, II, fasc. 3—4, 215—230, 1954.
2. Kulp, J. L., Wright, H. D. and Holmes, R. J. : Am. Mineral. **34,** Nos. 3—4, 195—219, 1949
3. Kaourkovsky, V. I. : Journal Prikladnoï Khimii, 1954, N° 2, 136—141
4. Konta, J. : Sbornik III. UUG. XVIII, 601—632, 1951
5. Kulp, J. L. and Perfetti, J. N. : Miner, Magazine, XXIX, 239—251, 1950
6. Rode : Les combinaisons oxygénifères du manganèse. Moscou, 1952
7. Ramdohr, P. : Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen, Berlin, 1950
8. Machatschki, F. : Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage. Wien, 1953

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ МАРГАНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ

М. ФЁЛЬДВАРИ-ФОГЛЬ—В. КОБЛЕНЦ

Резюме

В связи с дифференциально-термическим анализом многочисленных образцов, взятых из марганцовых залежей сс. Уркут и Эплень, были изучены возможности применения дифференциально-термического анализа для исследования минеральных ассоциаций марганцовых залежей осадочного происхождения, а также принципиальные ограничения применения этого метода. Был изучен вопрос о том, совместное наличие каких минералов может препятствовать определениям, проведенным при помощи дифференциально-термического анализа. Выявление родохрозита и сидерита при их совместном наличии становится возможным посредством компенсации сидеритового пика. Определению родохрозита в меньшей мере мешает также присутствие пиролюзита, пирита и мельниковита. Согласно проведенным исследованиям при наличии каолинита пиролюзит может быть выявлен. Определению манганита мешает присутствие гетита, однако при наличии лепидокрокита манганит оказывается хорошо определимым. Термическое поведение браунита, родонита, псиломелана и вада также было изучено. Исследования будут продолжены на окисях марганца, изготовленных искусственно в лаборатории.

BAYERITE IN HUNGARIAN BAUXITE

By

T. G. GEDEON

RESEARCH INSTITUTE OF METALS, BUDAPEST

In 1928 R. FRICKE [1] described a variety of the alumina trihydrate [$Al(OH)_3$] that had precipitated when sodium aluminate liquor was treated with carbonic acid and which he called bayerite. Since then bayerite has been considered as an artificial product unknown in the world of minerals.

Investigating the processes of thermal decomposition in Hungarian bauxites, I have established the curves of the thermal decomposition of alumina hydrates. The initial points of the thermal decomposition of hydrargillite and bayerite showed considerable divergence. In the case of the hydrargillite, the decomposition by heat proceeds in two characteristic steps. At a temperature of about 300° C two moles of water out of the three bound to alumina separate and the substance is converted into boehmite. The one molecule of water left disappears at about 520—530° C. In the case of bayerite, the water bound to alumina begins to depart at a much lower temperature, i. e., at about 190° C and it comes to a close at 300° C. In this range of temperature, all three molecules of water bound to alumina pass off and as a consequence of it, the decomposition peak of the boehmite otherwise appearing in the temperature range of 530° C will also fail to show up (Fig. 2). Bayerite produced in different ways offers two different decomposition curves. Bayerite obtained from sodium aluminate liquor by a hot process (at 50 to 60° C) with CO_2 undergoes thermal decomposition in an even process at steady periods whereas with that obtained by a cold process of thermal decomposition (at 20° C), there are two sharp peaks present close to each other. This two-fold process is likewise characterized by the fact that thermal decomposition comes to an end by 300° C.

BROWN, CLARK, ELLIOTT [2] had in a paper discussed the thermal decomposition of the hydrargillite. On the curve obtained by the measurement of the difference in heat, there is a small peak occurring at 190° C followed by one at 305° C indicating the decomposition of hydrargillite and then, above 500° C a peak characteristic of the decomposition of boehmite. Similar records have been published by ERDEY and PAULIK (see Fig. 3—1) in their paper in Hungarian and English [4] and further by SASVÁRI and HEGEDÜS [5]. All the hydrargillites examined contained some bayerite, a fact proved by the peak

appearing between 200 and 230° C. Whatever the process pursued may be, the preparation of the curves of thermal decomposition proved more sensitive than that obtained with X-rays according to Debye-Scherrer. In the knowledge of a sufficient amount of data recorded, no difficulty will be met in determining small quantities of the concomitant minerals, provided that they exhibit well defined points of decomposition by heat. If an X-ray examination is made, the quantity

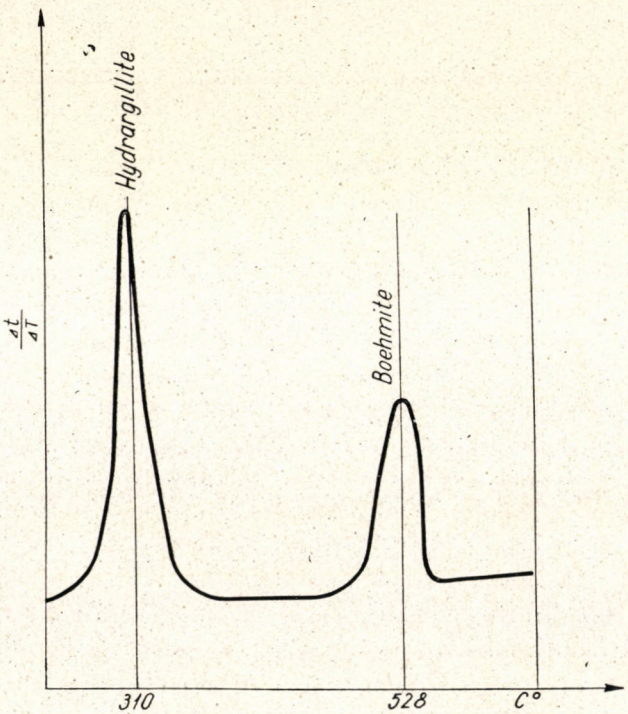


Fig. 1. Heating curve of hydrargillite registered by a Habicht-apparatus

of minerals which affords intensive lines appearing in a measurable degree in the spectrum, amounts in general to 5—6 per cent.

As the thermal decomposition of bayerite begins at 230° C, I have determined the loss of water occurring at both 230° C and 300° C in bayerites produced by the two different methods.

1. In aluminium hydrate obtained from a sodium aluminate solution by cold process and slow CO_2, the loss at 230° C amounts to 10,22 p. c.

2. The loss of water in bayerite at 230° C developed in water, on the surface of aluminium of a high degree of purity and amalgamated according to the MARICSICS—TERZSÁK process [6] amounts to 10,20 p. c.

I have further examined the extent to which the loss of water had increased during the period of drying. The drying examination mentioned before and

lasting an hour proved that the quantity of water removed was nearly the same as 1 mole of H_2O. (1 mole of water is equal to a loss in weight of 11,5 per cent.)

Result of the drying experiment

Method of the precipitation of bayerite	Drying at 230° C			At 300° C
	1 hour	2 hours	3 hours	1 hour
20° C, with CO_2	10,15	11,57	12,88	28,91
60° C, with CO_2	9,66	11,04	12,85	31,44
Industrial product	7,96	8,04	10,55	28,13

It has been proved by the experiment that the drying period lasting about two hours, is sufficient for the removal of 1 molecule of water in the bayerite.

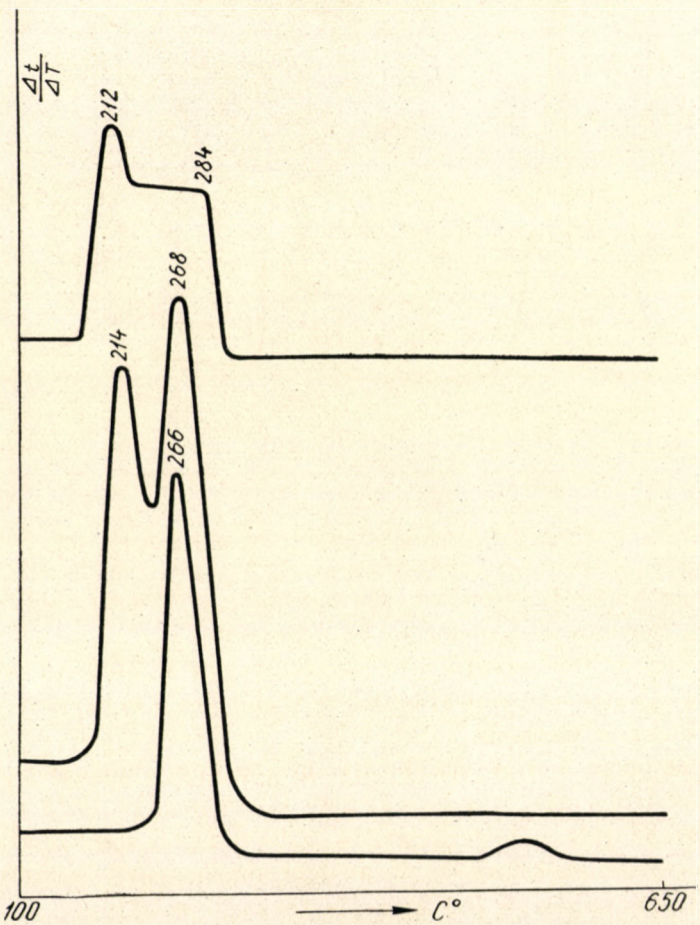


Fig. 2. The upper curve represents a precipitation by CO_2 at 60° C of bayerite
The middle curve represents a cold precipitation by CO_2 at 20° C of bayerite
The lower curve represents the preceeding sample dried at 230° C of bayerite

In the drying period the decomposition slowly goes on and increases up to 300° C when 85 to 90 per cent of the water bound (2,7 moles) leaves. This is at variance with the decomposition process of hydrargillite, considering the fact that calcination at 300° C can remove only 2 moles of water from hydrargillite and the rest is converted into boehmite. This process does not take place with bayerite. In the course of the drying and calcination, respectively, also hydrargillite develops and, consequently, the removal of the three moles of water is not complete. (Three moles of water mean 34,6 per cent of loss in weight.) The curve of thermal decomposition of the substance dried for two hours at 230° C presents at a temperature as low as 540° C a small bend characteristic of boehmite. (See the lowest curve in Fig. 2 yielded by bayerite which had been precipitated at 20° C and then dried for 2 hr. at 230° C ; thus the first peak of the middle curve is already missing there.)

In the course of a close physical examination made on Hungarian bauxites, attention was drawn to the fact that a peak consuming little heat was sometimes observable in the range of temperature around 200° C. According to examinations made and the data available from literature, the first peak of decomposition by heat falls within this range. Further examination has shown that bayerite is present in nearly all kinds of hydrargillite bauxites. Up to now we have found a boehmite bauxite also at Nyirád, which, as proved by its curve of thermal decomposition, exhibits a content of bayerite. The following is a list of bauxites examined :

1. Bauxite violet-coloured found at Iszkaszentgyörgy in the mining area at Kincses.
2. Whitish, pisolithic bauxite from Iszkaszentgyörgy.
3. Variagated, spotted bauxite from Iszkaszentgyörgy.
4. The same bauxite, iron content reduced by tartaric acid solution.
5. Brown bauxite from Iszkaszentgyörgy.
6. Reddish-brown bauxite from Iszkaszentgyörgy.
7. Argillaceous bed-bauxite from Iszkaszentgyörgy. (Above the dolomite-layer.)
8. Yellowish-brown bauxite from Gánt, Bagolyhegy.
9. Dark brown bauxite of Gánt, Harasztos mines.
10. Deep-red-brown bauxite from Nyirád, Izamajor, lens 2.
11. Reddish-brown bauxite from Szöcz, Határvölgy.
12. Brownish-red bauxite from Szöcz, Határvölgy.

Figure 3 shows the curves of thermal decomposition in respect of each of the bauxites, in the sequence of the previous numeration. As a rule, the peak of the bayerite appears but as a wave of small height. It will stand out, however, characteristically, if the bauxite is almost wholly freed from its iron oxide by boiling it for two hours with a quantity of tartaric acid, in excess as referred to the amount of iron-oxide present (Fig. 3, curve 4 on thermal decomposition).

The hydrargillite peaks appear within the usual temperature limits and boehmite (formed from hydrargillite in the course of decomposition due to the action of heat) also shows its peak at the known place. There are one or two

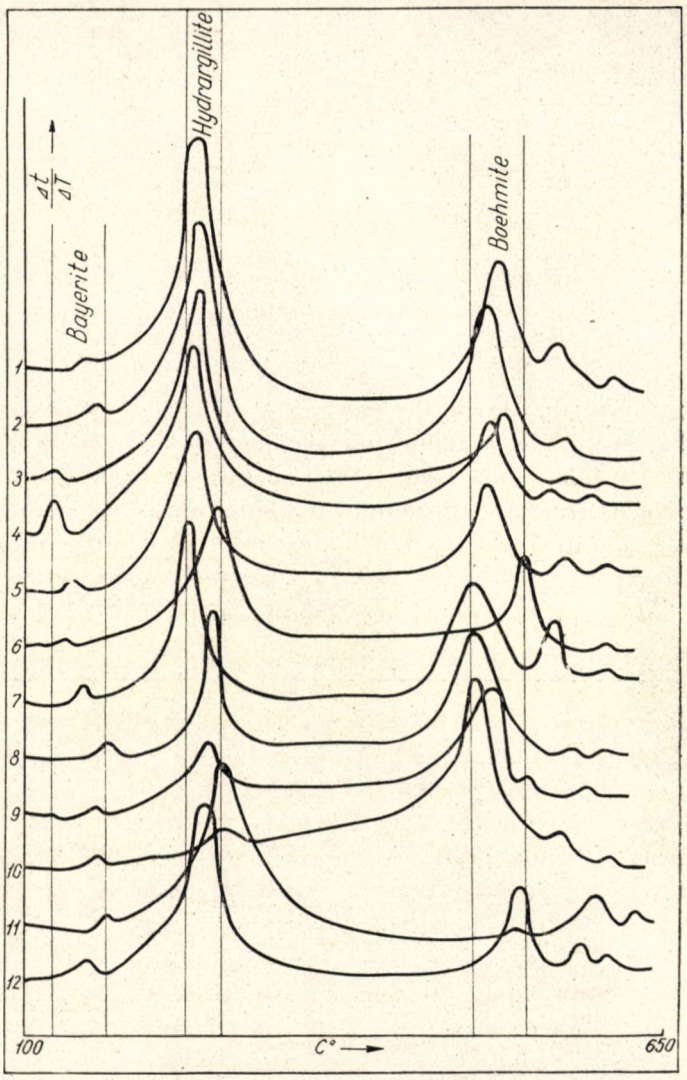


Fig. 3. Thermal decomposition of bauxites

smaller peaks we may notice after that of boehmite which indicate the presence of kaolinite and chlorite in the bauxite.

Having prepared the curves of thermal decomposition, I evaluated the mineral components contained in the bauxite. The value of the bayerite was

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	MnO_2	Loss of ignition
1.	50,32	7,00	16,46	2,95	0,45	0,12	0,06	22,52
2.	54,12	5,85	13,41	2,70	0,65	0,14	0,10	22,26
3.	52,40	1,50	16,30	2,83	0,87	0,23	0,11	24,61
5.	49,90	2,90	19,74	2,84	0,55	0,13	0,19	22,47
6.	47,56	3,36	21,87	2,72	0,75	0,08	0,31	22,08
7.	35,93	12,77	29,92	2,20	0,17	0,09	0,34	18,41
8.	55,02	3,40	20,47	2,83	0,50	0,21	0,17	16,61
9.	56,56	1,97	20,01	2,70	0,45	0,18	0,26	17,84
10.	54,58	5,65	22,28	2,69	0,43	0,09	0,15	12,84
11.	45,52	4,50	22,81	2,51	0,45	0,07	0,09	24,02
12.	49,70	2,76	22,91	2,70	0,40	0,06	0,09	22,50

obtained by multiplying the drying loss suffered at 230° C by the factor 8,657. The quantity of the hydrargillite was computed in the known manner [7]. The amount of kaolinite was computed from the silica contained [8] and the amount of chlorite from MgO by multiplying it with 2,756, in the assumption that the green chlorite scales in the bauxite are present in the form of a clinochloric mineral.

The following is a mineralogical evaluation of the bauxites under examination.

	Temperature of drying °C 230	300	Bayerite	Hydrargillite	Boehmite	Kaolinite	Chlorite
1.	0,99	14,07	8,57	52,40	5,30	15,05	0,33
2.	1,41	13,70	12,20	47,16	12,44	12,57	0,38
3.	1,13	16,86	9,78	63,31	4,29	3,22	0,63
5.	0,94	11,84	8,13	43,16	16,88	6,23	0,35
6.	1,53	14,82	13,24	50,98	3,25	7,22	0,22
7.	1,02	9,11	8,83	30,60	0,50	27,45	0,24
8.	0,75	5,31	6,49	16,44	45,47	7,31	0,57
9.	0,83	6,83	7,18	22,36	44,13	4,23	0,49
10.	0,51	1,33	4,41	12,51	54,13	12,14	0,24
11.	1,01	16,36	8,74	62,10	0	9,67	0,19
12.	0,97	14,41	8,39	54,05	5,29	6,02	0,27

The curves of thermal decomposition were prepared with the Swiss-made Habicht apparatus. The following tabular statement contains the figures showing the values of the respective decomposition peaks and the temperatures observed.

No. of bauxite	Bayerite	Hydrargillite	Boehmite	Kaolinite	Chlorite
	Values of thermal decomposition peaks in °C				
1.	218	300	546	594	648
2.	220	310	534	600	—
3.	186	300	550	598	628
4.	188	304	536	584	616
5.	202	306	538	598	634
6.	200	314	568	—	634
7.	206	296	526	578	632
8.	220	310	526	604	628
9.	216	312	550	582	630
10.	220	322	532	590	632
11.	208	308	534	600	630
12.	210	306	556	592	616

As it may be seen from the table, bayerite has its decomposition peaks varying within the range of 34° C; hydrargillite within 26° C; boehmite within 42° C; kaolinite within 26° C and chlorite within 32° C. The varying amounts of the components in bauxite also have an influence on the values of the different peaks. An interesting example of this is furnished by the variegated spotty bauxite No 3 from Iszkaszentgyörgy which exhibited, after a reduction of its iron content the decomposition peaks of boehmite, kaolinite and chlorite at a temperature lower by 14° C, on an average. Those of bayerite and hydrargillite occurred at temperatures higher by 2 and 4° C, respectively. The great extent to which the admixture of mineral components, alien to the substance under examination, may accelerate or retard the formation of thermal decomposition peaks is known from the literature and also from the research work carried on by Mrs. FÖLDVÁRI [10].

When prospecting for bauxite in the Transdanubian region of the country, in the shaft No VII lowered in the outskirts of the village of Fenyőfő, a bauxite with white nodes was found, at depths of 1,95 to 2,20 meters. The substance of the nodes was examined by K. NAGY at Veszprém and B. KLIBURSZKY in Budapest, observing it by differential thermal analysis (D. T. A.) and its thermal decomposition curve has been prepared also by myself with the use of a Habicht-apparatus (Fig. 4). It applies to all three curves that the decomposition starts at 250° C but the formation of the peaks was recorded at different temperatures by each of the three measuring instruments. To wit: at Veszprém 365° C, in Budapest 315° C and it amounted to 296° C with the Habicht instrument. It further applies to all three curves that the second peak formed by hydrargillite was entirely missing in the heat range around 530° C. The curves,

therefore, confirm the presence of pure bayerite. The composition of the substance is as follows :

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Loss of ignition
65,30	0,36	0,50	0	0,28	0,19	33,30

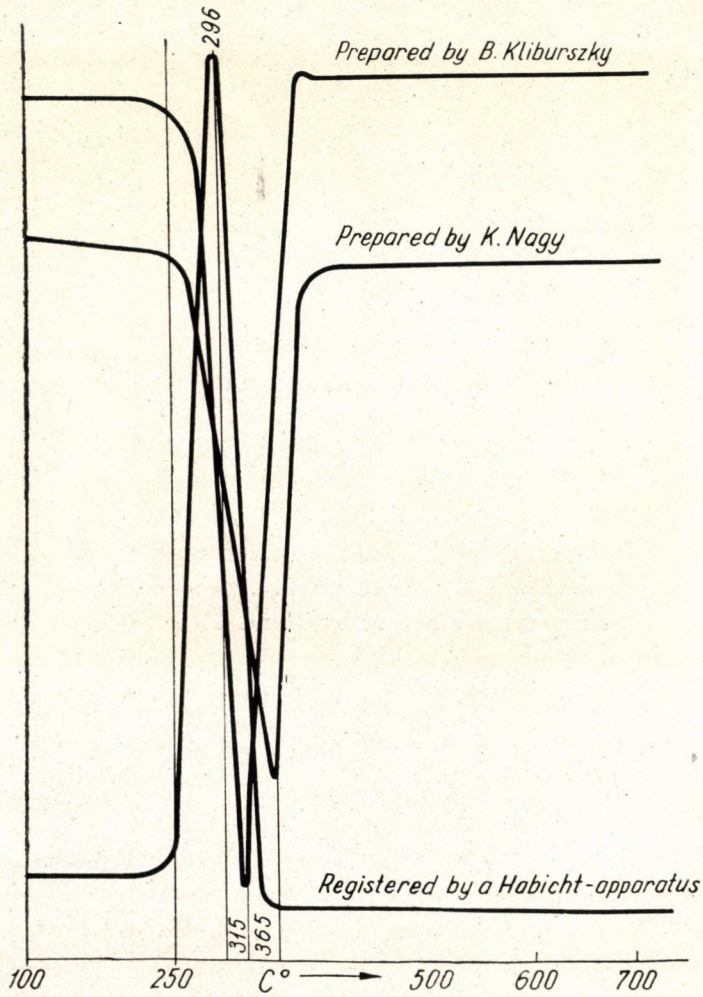


Fig. 4. Records of thermal decomposition. Bayerite in white nodes. Location : Fenyőfő, shaft No VII, at 1,95—2,20 m

When examining Hungarian alunite and aluminite, I have always found the derivatives of alumina separated from the solution to be free from titanium. Likewise, the bayerite at Fenyőfő may be regarded as a titanium-free product

separated from a solution containing sulphate. As such it is a rather pure product and the first mineral recognized in Hungary as bayerite. It contains no sulphuric compound in any measurable quantity. SO_3 in a muriatic acid solution with $BaCl_2$ appears but after a very long time, with a hardly visible turbidity.

In 1930, T. KORMOS gave a description [11] of hydrargillite in Istria. In view of the latest results, the «hydrargillite» at Portole is to be regarded

Fig. 5

as bayerite. Its curve of thermal decomposition obtained by measuring the difference in temperature is of the same nature as that of the bayerite at Fenyőfő. The peak of thermal decomposition is at 290° C. Exactly the same value was obtained by SASVÁRI and HEGEDÜS [5] when examining the Istrian substance.

An account of the results of investigation into the formation of aluminium hydrates was given by L. ERDEY at the Annual Meeting of the Hungarian Academy of Sciences held in 1955. In his account, he defined the pH limits within which the various derivatives of aluminium hydrates form : boehmite between pH 8 and 10 ; bayerite between 10,5 and 12,3 and hydrargillite between 12,3 and 13,2. According to his verbal communication, it has been found that bayerite could be detected also in alumina hydrates obtained from an acidic medium.

This is a very important statement for it proves the possibility of the formation of bayerite from a medium containing sulphuric acid.

In literature we often find reference made to the aging of bayerite, a process meant to indicate its conversion into hydrargillite. Aging is considered to be a process going on by itself but in laboratory work it is attained by maturing at a high temperature — 60 to 90° — for several days or weeks. The bayerite recognized in the prospect-shaft at Fenyőfő is of secondary formation as this has already been confirmed in the case of the aluminite. At any rate, its formation goes back to a considerably earlier period than actually indicated by certain laboratory examinations. The depth below surface at which bayerite was found is still a zone exposed to great variations in temperature. Thus, the possibility for the bayerite to be converted into hydrargillite appears to be given.

The bayerite at Portole is a fibrous, travertine-like formation (Fig. 5), deposited free from titanium, from sulphurous springs. It is a hard substance (and that makes it different from the bayerite at Fenyőfő) and, while its formation also dates back to an age preceding the recent epoch, it still has not changed into hydrargillite. The bayerite examined three years ago has been now re-examined with the result that no change had occurred in it either. On the basis of the foregoing it may be stated that the aging of bayerite is to be attributed to conditions other than normal ones.

On the basis of the examinations performed at earlier dates, bayerite had been held to crystallize on the hexagonal system, whilst hydrargillite was classed in the monoclinic system. Two kinds of bayerite have already been described by FRICKE [1] who distinguished them by the denotations (a) and (b). He employed a laboratory method to separate them by shaking 20 gr of the substance for three days at 30° C with a 100 ml, 3,75 N solution of NaOH (specific weight 1,15, about 19° Bé). In that bayerite (a) dissolves much easier than bayerite (b) whilst hydrargillite dissolves the least.

Literature on alumina makes no distinction between the two qualities of bayerite. The structure of the bayerite, particularly from a crystallochemical point of view, has only quite recently been made the subject of investigations (SASVÁRI). These permit the assumption that the bayerite to be found in nature belongs to variety (a).

SUMMARY

It may be stated that the process of the thermal decomposition of bayerite differs from that of the hydrargillite to a considerable extent. When dried for two hours at 230° C, 1 mole of water departs from 3 moles of water. Drying at 300° C can remove the whole quantity of water contained. Bayerite occurs in our hydrargillite type of bauxites but it can be also found in a pure state (Fenyőfő, Portole).

The recognition of the bayerite means a further step in the way leading to a more thorough knowledge of the origin of the bauxites.

LITERATURE

1. Fricke, R.: Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie, **175,** 249, 1928.
Fricke, R.: Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie, **179,** 287, 1929.
Fricke, R.: Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie, **285,** 21, 41, 1951
2. Brown, J. F.—Clark, D.—Elliott, W. W.: Journ. Chem. Soc., p. 84, January, 1953.
3. Erdey, L.—Paulik, F.: Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztály Közleményei, **5,** 477, 1955.
4. Erdey, L.—Paulik, F.—Paulik, J.: Nature, **174,** 885, 1954.
5. Sasvári, K.—Hegedüs, A.: Magyar Kémiai Folyóirat, **60,** 333, 1954.
Sasvári, K.—Hegedüs, A.: Die Naturwissenschaften, **42,** 254, 1955.
6. Maricsics, S.—Terzsák, S.: Kolloid Zeitschr., **140,** 170, 1955.
7. Gedeon, T.: Földtani Közlöny, **84,** 201, 1954.
8. Gedeon, T.: Magyar Kémiai Folyóirat, **38,** 134, 1932.
9. Gedeon, T.: Földtani Közlöny, **83,** 151, 1953.
10. Földvári-Vogl, M.—Koblenz, V.: Acta Geologica. III, 15, 1955.
11. Kormos, T.: Bányászati és Kohászati Lapok, **63,** 269, 1930.

БАЙЕРИТ В ВЕНГЕРСКОМ БОКСИТЕ

Т. Г. ГЕДЕОН

Резюме

В качестве заключения можно установить, что процесс термического разложения байерита существенно отличается от гидраргиллита. При высушивании в течение двух часов на 230°С из 3 молей воды удаляется 1 моль. При высушивании на 300°С удаляется все количество воды. Байерит встречается в гидраргиллитовых бокситах Венгрии и иногда обнаруживается даже в чистом виде (Феньёфё, Портоле). Благодаря распознаванию байерита опять удалось расширить наши знания о происхождении боксита.

THERMISCHE SCHNELLANALYSE

EIN DTA-APPARAT FÜR INDUSTRIELLE SERIENPRÜFUNGEN

Von

B. KLIBURSZKY

INSTITUT FÜR MINERALOGIE UND PETROGRAFIE DER EÖTVÖS LORÁND UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Die DT-Analyse findet in der Mineralogie eine immer weitergreifende Anwendung. Dieser Umstand schuf die Notwendigkeit, einen Apparat für schnelle und serienmässige industrielle DT-Prüfung zu entwerfen.

Die bisher üblichen Apparaturen arbeiten alle mit der bewährten und allgemein angewandten Erwärmungsgeschwindigkeit von 10—15° C/min. Für wissenschaftliche Untersuchungen und genauere quantitative Bestimmungen hat sich diese Geschwindigkeit am zweckmässigsten erwiesen, und sie wird von den Forschern auch an Hand von theoretischen Erwägungen als empfehlenswert betrachtet [1]. Bei einer solchen Erwärmungsgeschwindigkeit dauert eine vollständige Analyse mit einer Erhitzung auf 1000—1100° C ungefähr 100 Minuten. Rechnet man die notwendige Zeit für Vorbereitungen, sowie für die zur Abkühlung der allgemein angewandten Apparate mit grosser Wärmekapazität mit, so beträgt die Dauer einer einzelnen Bestimmung ungefähr drei Arbeitsstunden.

Will man die Anwendbarkeit der DTA-Methoden auch auf das Gebiet der schnellen industriellen mineralogischen Prüfungen ausbreiten, so muss man notwendigerweise die Dauer einer einzelnen Untersuchung wesentlich vermindern. Ausserdem muss beachtet werden, dass der Apparat für solche massenhafte und schnelle Analysen möglichst einfach, leicht zu handhaben und billig sein muss.

Auf Grund der oben genannten Voraussetzungen erstreckte sich unsere Aufgabe in zwei Richtungen: erstens musste ein Apparat entworfen und gebaut werden, dank dessen kleiner Wärmekapazität und anderen Eigenschaften ungefähr das Zehnfache der allgemein angewandten Erwärmungsgeschwindigkeit erreichbar ist; zweitens war es notwendig, die Güte und Reproduzibilität der durch derart schnelles Erwärmen gewonnenen DT-Kurven innerhalb der gestellten Forderungen zu prüfen.

1. Beschreibung der angewandten Apparatur

Die grosse Erwärmungsgeschwindigkeit konnte neben kleiner elektrischer Leistung offenbar nur erzielt werden, wenn man Ofen und Probehälter mit

möglichst geringer Wärmekapazität konstruierte. Man musste daher von der Konstruktion der bisher angewandten Apparate mit einem Probehälter von ungefähr 70—80 g Gewicht und einem Ofen von 500—600 W Verbrauch abweichen. Weiterhin musste man bei der Konstruktion des Ofens für den neuen Apparat berücksichtigen, dass dieser auch für Geländezwecke anwendbar, also auch mit Autoakku heizbar sein musste. Die Konstruktion des Probehälters wurde weitgehend dadurch erleichtert, dass unsere schon seit einiger Zeit angewandte Schaltung mit zwei Thermoelementen [2] nur zwei statt der üblichen drei Bohrungen im Block des Probehälters notwedig macht. Ein Block mit drei Bohrungen hätte vor allem die Wärmekapazität erhöht und auch die Konstruktion und die Bedienung umständlicher gestaltet. Ein weiterer Vorteil

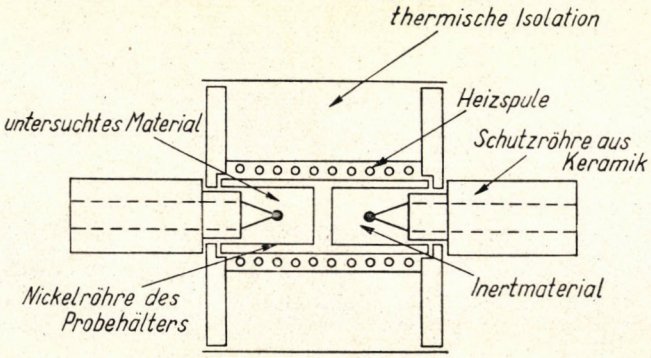


Abb. 1. Ofen und Probehälter

besteht darin, dass die für zwei Bohrungen benötigten zwei Thermoelemente gegenüber den bisherigen drei eine schaltungstechnische Vereinfachung bedeuten und durch die Verkürzung der Pt/PtRh-Thermoelemente eine Verminderung der Selbstkosten erlauben. Wir haben bei unserem bisher benutzten DT-Apparat die Anwendung eines Probehälterblocks mit nur zwei Bohrungen und Thermoelementen bereits früher eingeführt und die Vorzüge dieser Anordnung auch theoretisch begründet [2].

Nach Erwägung dieser Vorbedingungen und Erfordernisse erwies sich folgende Konstruktion des Ofens bzw. Probehälters am zweckmässigsten: der Probehälter besteht aus einer Nickelröhre von ungefähr 40 mm Länge, mit einem äusseren Durchmesser von 10 mm und einem inneren von 6 mm. Diese wird von einer 2 mm dicken Scheidewand in zwei gleich dicke Hälften geteilt. Eine Hälfte enthält die Probe, die andere das Inertmaterial. Die Lötstellen der Thermoelemente liegen in der Probe bzw. im Inertmaterial. Die Drähte der Thermoelemente laufen durch eine Schutzröhre aus Keramik mit geändertem Hals. Durch die Randung der Keramikröhre wird gesichert, dass die Lötstellen der beiden Thermoelemente immer an den gleichen Punkt in der Nickelröhre

geraten. Die Schaltung der Thermoelemente wurde bereits in unserer angeführten Abhandlung [2] mitgeteilt.

Die als Probehälter benutzte Nickelröhre ist von aussen mit einer dünnen Isolierschicht aus erhitztem Kaolin überzogen und mit einem dicken Heizdraht von «Kantál A»-Qualität umwunden. Die Heizspule ist nach aussen durch Asbestwatte isoliert und die ganze Einrichtung in Eternitplatten eingefasst (Ofen und Probehälter sind in Abb. 1 dargestellt). Die aufgenommene elektrische Leistung betrug bei 1100° C, die in 11 Minuten erreicht wurde, ungefähr 100 W.

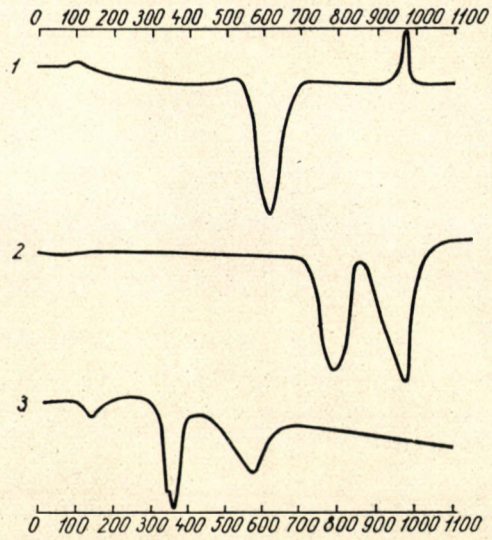


Abb. 2. Durch thermale Schnellanalyse erzielte Thermodiagramme. (Erwärmungsgeschwindigkeit 100 °C/min) 1. Kaolinit aus Zettlitz 2. Dolomit aus Gánt 3. Bauxit aus Gánt

Der notwendige elektrische Strom wurde aus einem Transformator entnommen, in dessen Primärseite ein Potentiometer eingeschaltet war, um den Eingangsstrom zwecks möglichst gleichmässiger Erwärmung zu regeln.

Die Temperatur des zerfallenden Materials wird mit der Vermittelung des Thermoelementes auf einen höchst genauen Millivoltmeter von ungefähr 130 Ohm Innenwiderstand übertragen. Wie schon im vorhin angeführten Aufsatz [2] erwähnt wurde, ist es wichtig, dass die Lötkugel der Thermoelemente möglichst klein sind, sonst können sie infolge ihrer grossen Wärmekapazität den eintretenden Temperaturunterschieden nicht rasch genug folgen. Grundsätzlich sollte man möglichst dünne Drähte der Thermoelemente wählen, jedoch ist ein Durchmesser unter 0,3 mm aus Festigkeitsgründen unerwünscht.

Die Temperaturunterschiede zwischen Probe und Inertmaterial werden durch ein Thermoelementenpaar in Differentialschaltung registriert, das seiner-

seits auf einen Galvanometer mit kurzer Schwingungsperiode einwirkt. Die Schwingungsseite des Galvanometers soll nach Möglichkeit die Grössenordnung 0,1 sec betragen. Diese Forderung ist im gegebenen Falle von grosser Wichtigkeit, denn ein Galvanometer mit langer Schwingungsperiode würde bei schnellem Erhitzen verzerrte, abgeflachte Thermalkurven liefern. Um die schnellstmögliche Reaktion zu erzielen, wird der Grenzwiderstand des Instrumentes so gewählt, dass die Schwingung nahezu aperiodisch ausfällt. Der von uns angewandte Galvanometer besitzt einen inneren Widerstand von 60 Ohm und einen Manganinwiderstand von 60 Ohm in Shuntschaltung. Zwischen Differenzialthermoelement und Galvanometer liegt ein Widerstand von 100 Ohm in Serienschaltung. Der Galvanometer ist ein Instrument vom Typ «Miravi» mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} A/mm.

Die Registrierung der Galvanometerausschläge erfolgt auf einer Registriertrommel von ungefähr 14 cm Durchmesser. Eine volle Umdrehung beansprucht 15 Minuten. Die schnelle Registrierung erforderte eine aussergewöhnlich starke Lampe zur Erzeugung des Lichtsignals. Die Registriertrommel wurde von einem Synchronmotor betrieben. Die Aufnahme der Thermokurven geschah auf einem angehefteten lichtempfindlichen Papierstreifen.

2. Kritische Untersuchung der durch Schnellanalyse erzielten thermischen Kurven

Die Anwendbarkeit der Methode hängt im Endergebnis davon ab, ob die gewonnenen thermischen Kurven, ebenso wie die Kurven der üblichen Prozedur ausfallen, weiterhin, ob sie sich zuverlässig reproduzieren lassen. Um diese Fragen beantworten zu können, haben wir zahlreiche experimentelle Analysen durchgeführt. Einige sind in Abb. 2. dargestellt. Laut den beigelegten Kurven erwies sich die Methode der Schnellanalyse anwendbar. Die Form der Kurven stimmt mit denen der allgemein bekannten thermischen Kurven überein. Der einzige Unterschied ist, dass sich die Spitzen infolge des schnellen Erwärmens etwas nach rechts verschoben haben, diese Verschiebung aber nicht mehr als 20—30° C beträgt. Da durch unsere spezielle Thermoelementschaltung die Spitzentemperaturen der einzelnen Reaktionen sowieso theoretisch um 20° C nach links verschoben werden, entstehen bei der Schnellanalyse als Resultante der beiden entgegengesetzten Wirkungen Kurven, die im allgemeinen die durchschnittlichen Spitzentemperaturen der Literaturangaben zeigen. Die Form der Kurven zeigte auch keinen wesentlichen Unterschied gegenüber der üblichen Prozedur : die Form der Spitzen blieb ähnlich. Der einzige bemerkbare Nachteil bestand darin, dass sich die sehr naheliegenden Spitzen nicht so leicht trennen liessen.

Die in grosser Zahl ausgeführten Paralleluntersuchungen mit der thermischen Schnellanalyse beweisen, dass die Reproduzibilität der Ergebnisse genügt

und dass die Ausmessung der Spitzenflächen sogar semiquantitative Schätzungen ermöglicht. Dieser Umstand ist bei der Ausführung von serienmässigen industriellen Untersuchungen äusserst vorteilhaft.

Die gründliche Erforschung dieser Fragen erwies sich als notwendig, da die Fachliteratur nur eine einzige kurze Anweisung enthält, nach der die Forscher BERG und RASSUNSKAIA die Schnellanalyse mit Erfolg angewandt haben [3].

Als Summierung der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die beschriebene einfache und billige Apparatur zur Ausführung einer thermischen Analyse in 10—15 Minuten geeignet ist. Die derart gewonnenen thermischen Kurven lassen sich gut reproduzieren und können sogar zur semiquantitativen Schätzung von Bestandteilen angewandt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vom Verfasser entworfene und erbaute und mit geringen Kosten herstellbare thermische Einrichtung ist für die Ausführung von thermischen Schnellanalysen geeignet. Eine Bestimmung dauert etwa 10 Minuten. Die Spitzen der gewonnenen thermischen Kurven verschieben sich um ungefähr 20° C in Richtung der höheren Temperaturen. Ausserdem erwiesen sich die thermischen Kurven der Schnellanalyse als charakteristisch und reproduzierbar, in Kürze, als anwendbar. Apparat und Methode lassen sich besonders bei routinenmässigen industriellen Untersuchungen mit Vorteil anwenden. Die erzielten Kurven gestatten ebenfalls semiquantitative Schätzung der aktiven Bestandteile.

SCHRIFTTUM

1. MURRAY, P.—WHITE, J.: Trans. of Brit. Cer. Soc. **54**, 4, 1955.
2. FÖLDVÁRI-VOGL, M.—KLIBURSZKY, B.: Acta Geologica, Tom. II, fasc. 3—4, 215—230, 1954.
3. BERG, L. G.—RASSUNSKAIA, I. S.: Doklady Akad. Nauk. SSSR, **73**, 113—115, 1950.

УСКОРЕННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ: ПРИБОР ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА, ПРИМЕНЯЕМЫЙ ПРИ СЕРИЙНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПРОМЫШЛЕННОГО ХАРАКТЕРА

Б. КЛИБУРСКИ

Резюме

Данная простая и дешево изготовляемая термическая установка, проектированная и построенная автором, пригодна для ускоренного исполнения исследований. Продолжительность одного определения равняется примерно 10 мин. Пики полученных термических кривых смещены вверх приблизительно на 20°C. За исключением этого, термические кривые являются показательными и воспроизводимыми и ввиду этого оказались хорошо используемыми. Прибор и способ особенно пригодны для ускоренного исполнения серийных исследований промышленного характера. Полученные термические кривые пригодны и для грубо-количественных оценок.

CRYSTAL ORIENTATION OF TWO PHOSPHATES IN THE SCALES OF PERMIAN FISH OF THE GROUP PALAEONISCIDAE

J. KONTA,

INSTITUTE OF PETROGRAPHY, CHARLES UNIVERSITY, PRAGUE

The studied fish scales of the group *Palaeoniscidae* occur in the copper-bearing series of the Permian of the piedmont region of the Krkonoše, in the area of Horní Kalná and Rudník in Northern Bohemia. The fish scales, and often also completely preserved imprints of whole fish, occur in large quantities in rocks ranging from blackish gray marly limestone to marlstone, to a smaller extent also in the overlying, fine-grained violet-pink limestone. Both rocks are disintegrating into thin sheets to plates.

The accumulation of great quantities of fish in relatively thin layers, coloured blackish gray by a dense organic pigment, may be accounted for by a sudden setting in of unfavourable conditions and the mass dying of the organisms. The volcanic activity of the melaphyres constituted most probably an intervention of this kind ; it brought with it strongly toxic products of the volcanic activity, especially solutions of copper compounds (J. KONTA, 1953).

The scales of the fish of the group *Palaeoniscidae* have in a view of the largest surface the shape of a rhombus with moderately rounded sides. The size of the scales is found most frequently between 0,5 and 3 mm. There occur, however, also scales with the length of the side of up to 5 mm. The colouration of the fish scales is twofold, according to the nature of the pigmentation substance of the rock in which the scales are deposited. Thus, in the blackish gray, marly limestone to marlstone the scales are blackish gray with a vitreous lustre. In the violet-red limestone the scales are brownish red from the fine ferruginous pigment, which is concentrated mainly at the periphery of the scales.

A cross section of a scale perpendicular to its largest surface shows the well-known flow shape (Fig. 1). Its details can be observed well under the microscope. The kind of fish scales studied is designated in the literature as ganoid.

In the microscopical investigation of the scales thin sections were used oriented perpendicularly to the stratification of the rocks. In the thin sections the section across the scales appears differently according to the character of the section, but most often there occur elongated flow shapes. The substance of the fish scales of the group *Palaeoniscidae* is formed by two different phosphates. The upper, covering layer of the scales is very thin, most often between

0,015 and 0,05 mm., and in the thin sections it is pure and perfectly transparent. By its optical characters it differs from the inner, thick layer, which forms the predominant substance of the fish scales. This inner or lower part of the fish scales studied is most often of a thickness of 0,08 to 0,3 mm., and is finely fibrous in the direction of the length of the scales. In it can be observed the distinct concentric growth of new layers, and it is almost always rendered somewhat impure by a fine organic or ferruginous pigment (Fig. 2).

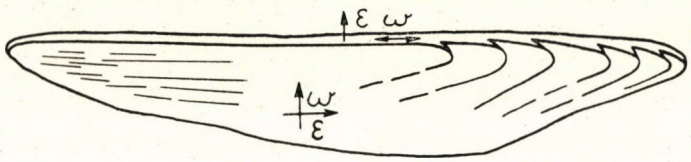


Fig. 1. Section through a scale perpendicular to its largest surface. The phosphates have opposite optical orientation

The *upper layer*, sometimes also called the enamel, sclerite or dorsal layer (F. NEAVE, 1936 ; A. S. ROMER, 1950) has in all cross sections a higher refraction and double refraction than the lower fibrous layer. The substance of the upper layer is called by most of the authors (E. S. GOODRICH, 1907 ; E. K. SUVOROV,

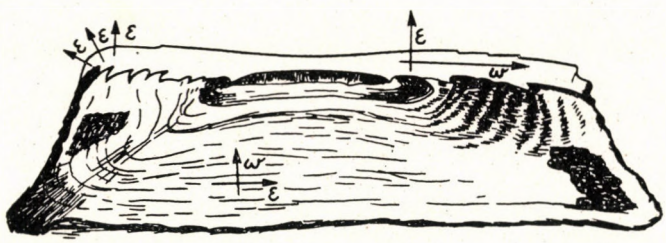


Fig. 2. Another section through a scale with a distinct concentric growth of the following layers of francolite. The covering layer of hydroxy-fluor-apatite is more homogeneous

1948, a. o.) ganoin (designation from WILLIAMSON) ; the composition of the latter is, according to some authors, near to that of dentine, according to others, to that of hyalodentine (cp. e. g. F. NEAVE, 1936). Details concerning the morphology of the scales of recent and extinct fish are given in the work of E. S. GOODRICH (1907), which remains the standard work on this subject.

Optical constants of the phosphate of the upper layer :

ε (n_α) = 1,639 $\pm$1
ω (n_γ) = 1,643 $\pm$1
in Na-light

(n_β is near n_γ), double refraction = — 0,004
anomalously biaxial.

When we project the indices of refraction and the value of the double refraction into a diagram after A. G. BETECHTIN (1950) or W. E. TRÖGER (1952), we see that the composition of the phosphate of the upper layer corresponds best to hydroxy-fluor-apatite, $Ca_5(PO_4)_3(OH, F)$.

The indices of refraction were measured, on the one hand, on the uncovered thin section from which the Canada balsam had been removed by alcohol and, on the other hand, in powder preparations of fish scales in various immersion oils. The indices of the refraction of the immersion oils have been controlled simultaneously on the refractometer.

The upper layer is, however, not a monocrystal of hydroxy-fluor-apatite. When we peel it off and place it in immersion oil, we observe between crossed nicols that it is composed of a rather large quantity of irregularly delimited flat formations of hydroxy-fluor-apatite, which are mutually firmly connected. The individual formations have in their plane the direction $\omega(n_\gamma$ and $n_\beta)$ and, perpendicular to their plane, the direction $\varepsilon(n_\alpha)$.

In all sections of the covering layer of the scales, parallel and perpendicular to the optical direction ε, we observe in the otherwise pure hydroxy-fluor-apatite tiny rhomboids or irregular grains of calcite. Their size is mostly below 1 micron, at most up to 2 microns.

Sometimes the *lower, fibrous layer (Francolite)* is designated also as the lamellar or ventral layer, or also as the basal plate (e. g. F. NEAVE, 1936). It is composed of very thin and long fibres elongated in the plane of the scales and densely arranged.

Optical constants of the phosphate of the lower layer: mean refractive index, $n = 1{,}611 \pm 1$ double refraction $= 0{,}001$ (and less).

The fibrous phosphate substance shows such a slight double refraction that actually it is possible to determine only the mean refractive index. The double refraction is, however, in most sections distinctly perceptible between crossed nicols and when using sensitive violet gypsum plates.

According to the very low refraction of light and the slight double refraction to pseudoisotropy (term after J. KONTA, 1951) and the fibrous habit of the crystals as well as according to the roentgenometric analysis we have here the substance designated as francolite $Ca_{10}F_2(P, C)_6O_{24}$.

Fine, variously ramified canals are still preserved in the lower, fibrous layer.

The qualitative (chemical) tests for phosphorus and fluor were in both phosphates strongly positive. Phosphorus was proved by ammonium molybdate. The tests for fluor were carried out in a glass test tube with finely powdered phosphate (0,2 and 0,5 gr) under the influence of acidic perchloricum (5 ccm). The finely powdered samples in the test tube were heated with acidic perchloricum for three hours on a sand bath (about 80° C). The test tubes were placed in a slanting position, about 30°. The escaping fluor hydrogen distinctly etched the glass in both test tubes (Fig. 3).

The same tests for fluor were carried out as control under equal conditions with finely powdered siliceous hornstone and marly limestone from the same copper-bearing series, where neither of the samples contained fish scales. The result of the fluor test was in both cases negative.

Table I*

Francolite (KONTA)		Francolite (MCCONNELL, 1938)		Fluor-apatite (MCCONNELL, 1938)		Dahllite (MCCONNELL, 1938)	
d	I	d	I	d	I	d	I
3,37	2	3,431	2	3,432	2	3,437	2
3,08	0,5	3,157	0,5	—	—	—	—
3,02	1	3,044	2	3,060	3	3,077	3
		2,957	0,5	2,975	0,5	2,990	1
		2,844	0,5	2,884	0,5	—	—
2,75	10	2,765	>10	2,798	>10	2,811	>10
				2,769	4	2,778	3
		2,683	7	2,702	6	2,712	6
2,62	2	2,618	4	2,616	3	2,628	1
2,54	1	2,508	0,5	2,517	0,5	2,524	0,5
		2,462	0,5	2,477	0,5	2,493	0,5
		2,277	1	2,289	0,5	—	—
2,23	3	2,238	3	2,248	2	2,256	4
2,11	1	2,127	2	2,135	1	2,145	2
		2,060	1	2,057	1	—	—
		2,020	1	2,026	0,5	2,031	0,5
		1,996	1	2,001	0,5	—	—
		1,967	0,5	—	—	1,993	0,5
1,92	3	1,928	3	1,937	3	1,941	4
1,87	1	1,876	1	1,883	1	1,888	1
1,82	3	1,835	3	1,838	6	1,840	2
1,78	0,5	1,788	2	1,795	3	1,805	1
		1,762	2	1,769	3	1,778	1
1,75	0,5	1,760	2	1,745	3	1,753	1
1,70	1	1,720	2	1,720	3	1,721	1
1,63	1	1,631	0,5	1,637	1	1,645	0,5
		1,601	0,5	1,605	0,5	—	—
1,52	0,5	1,525	0,5	1,533	0,5	1,538	1
		1,515	0,5	1,521	0,5	1,502	1
1,49	0,5	1,496	0,5	1,498	1		
1,46	1	1,462	1	1,468	2	1,473	1
1,45	1	1,453	1	1,452	1	1,455	1
		1,441	1	1,445	1	1,434	2
1,42	0,5	1,419	1	1,424	1		
1,30	0,5						
1,27	0,5						
1,25	0,5						
1,23	2						
1,21	1						
1,15	2						
1,11	1						
1,10	1						

* The values «d» of the francolite studied are in new units (A), the values of MCCONNELL in old kx units. CuK_α radiation, $2r = 57{,}3$ mm.

The test for CO_2 was carried out only with the fibrous francolite, as the hydroxy-fluorapatite is intergrown with fine calcite. Finely powdered pure francolite was placed on the bottom of the test tube, covered with about 5 ccm of distilled water, and then a few drops of concentrated HCl were added with a pipette. The escaping bubbles confirmed the presence of CO_2.

We have today already an extensive literature on the roentgenometrical investigation of biogenic phosphates. But the results obtained by different authors differ considerably. This is due especially to the difficulty of obtaining quite pure material of all biogenic phosphate for all kinds of research (optical, roentgenometrical, chemical, etc.), and also to the difficulty of an exact quantitative determination of the volatile components, i. e. Cl, F, CO_2, and lattice water (OH').

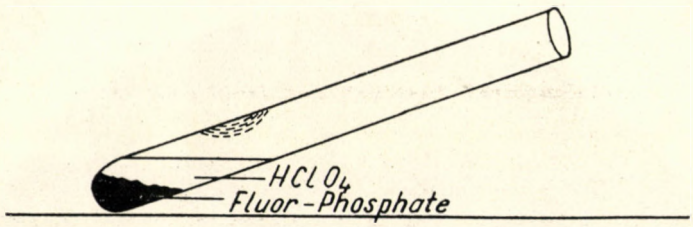


Fig. 3. Quick test for the presence of fluorine in minerals of the apatite group

Thus, the comparison of the new results with the results already published is not simple. D. McConnell (1938, 1952) deals in several papers in some detail with the problems of the study of minerals of the apatite group. This author worked for a long time thoroughly on the chemism and structure of the minerals of the apatite group and gave reliable roentgenometrical data with which we can compare our francolite.

Of all of McConnell's phosphates (1938) it is the francolite with which the values «d» and the intensity (determined visually) of the fibrous phosphate of the fish scales studied agree best. This applies to most of the stronger interference lines and especially to the most intensive line ($d = 2{,}75$).

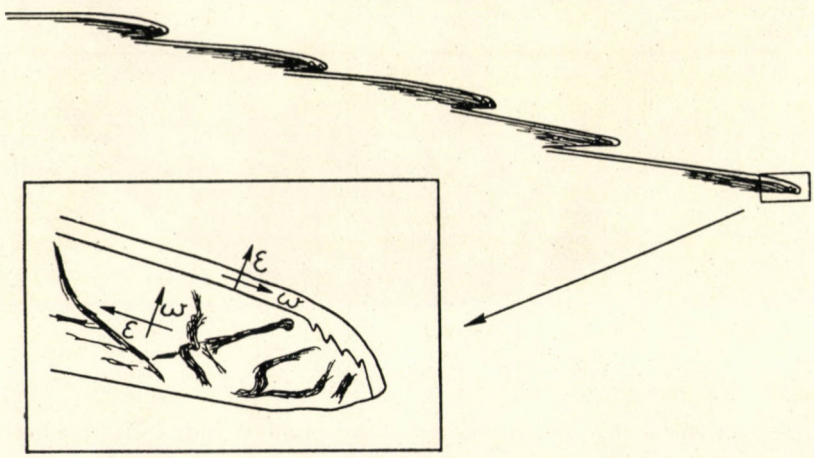


Fig. 4. The protective function of the covering layer is enhanced by its appropriate optical orientation. The elasticity of the scale is maintained by the fibrous structure of the lower layer (with the canals preserved) and the appropriate orientation of the c axis (direction ε) in the plane of the scale

Both biogenic phosphates in the scales of fish of the group *Palaeoniscidae* are remarkable not only for their different optical constants and the different

chemism resulting from them, but even more for their being grown together in the scales according to a law. The hydroxy-fluor-apatite in the upper, covering layer has always the optical direction of the smallest refractive index $\varepsilon(n_a)$ oriented perpendicular to the surface of the scale, the direction of $\omega(n_\gamma$ and $n_\beta)$ lies in the plane of the scale (Fig. 4). The lower fibrous layer composed of francolite has, on the contrary, in the direction of the length of the fibres, i. e.

Fig. 5a. Sections through fish scales of the group *Palaeoniscidae.* 15×nat. size

in the plane of the scales, the direction of the smallest index $\varepsilon(n_\alpha)$, whereas the direction of $\omega(n_\beta$ and $n_\gamma)$ is oriented perpendicularly to the length of the fibres (Fig. 4).

The appropriateness of the different composition, habit, mutual arrangement and different optical orientation of the two phosphates in the fish scales studied is best shown by the following facts :

1. The hardness of the two phosphates is different. The more compact hydroxy-fluor-apatite, which protects the scale against outer influences, has

after MOHS' scale the hardness 5, whereas the fibrous varieties, and thus also the francolite, have a somewhat lower one (data after C. DOELTER, 1918).

2. The fine fibres of the francolite forming the main substance of the scales are oriented with the vertical axis in the plane of the scales (optical direction ε). Thus a phosphate structure of a considerable elasticity is formed.

Fig. 5b. The same object between crossed nicols. The thin white covering layer is easy to distinguish from the fibrous francolite layer

3. The main substance of the scale, the fibrous francolite, is covered by a more homogeneous covering layer of hydroxy-fluor-apatite, which has a minimum optical direction ε, and thus also the axis c oriented perpendicularly to the surface of the scale. C. DOELTER (1918, p. 343) gives valuable data for the heat conductivity of apatite after F. M. JAEGER (1906). He designates as λ the heat conductivity in the direction of, and as λ_a the same perpendicular to the main axis. The ratio of the heat conductivity in the two main directions

$\frac{\lambda c}{\lambda a} = 1{,}35$. Also the hardness in the direction of the axis *c* is in the apatite somewhat higher than in the directions perpendicular to the vertical.

The law-governed orientation of the two different phosphates in the scales of the group *Palaeoniscidae* is thus obvious from the facts given. The covering layer has above all a protective function, which is given by the greater chemical resistance and greater hardness of the hydroxy-fluor-apatite as compared with the francolite. This function is still enhanced by the fact that in the direction of the axis *c* (optical direction ε) oriented perpendicularly to the surface of the scales the heat conductivity, and thus also the hardness, is in the apatite higher than in the direction of the axes *a* (optical direction ω). Also the cleavage in the direction of the axis *c* is in the apatite relatively small. The lower layer, on the contrary, formed of finely fibrous francolite, gives the whole scale elasticity, and thus also firmness. It is not excluded that in addition to a protective function the upper hydroxy-fluor-apatite layer may have also a certain signalling function on the basis of the greater heat conductivity in the direction of the axis *c* oriented perpendicularly to the surface of the scales.

In some sections we observe in the lower fibrous layer between the fine fibres also more refractive parts with a higher double refraction. After the optical characters they correspond to the covering phosphate, hydroxy-fluor-apatite. But this occurs only in sporadic cases and in very thin scales. Also in these hydroxy-fluor-apatite fibres, situated in the lower layer, the optical orientation agrees with the optical orientation of the francolite fibres, i. e. the direction ε is in the direction of the fibres.

SUMMARY

In the scales of Permian fish of the group *Palaeoniscidae* from the copper-bearing series of the North Bohemian Permian two kinds of phosphates have been ascertained :

a) the thin covering layer of the scales is hydroxy-fluor-apatite ;

b) the lower fibrous layer is francolite.

Both phosphates have been identified by the determination of the optical constants and qualitatively chemically, the francolite also roentgenometrically.

The two phosphates have in the scales differently, however, law-governed oriented principal optical directions. By this law-governed orientation the protective function of the covering layer is enhanced, which is given already by the greater chemical resistance and hardness of the hydroxy-fluor-apatite as compared with the francolite. The discovery of the law-governed oriented concrescence of the two phosphates in the fish scales of the group *Palaeoniscidae* can have a certain importance also for the biomineralogy of the teeth of vertebrates and thus also of the teeth of man, as the fish scales and the teeth have an analogous phylogenetic development.

BIBLIOGRAPHY

Бетехтин, А. Г. (1950) : Минералогия. Москва, стр. 601—602.

Doelter, C. (1918) : Handbuch der Mineralchemie. Bd. III, 1 Abt., Dresden u. Leipzig, pp. 339—343.

Goodrich, E. S. (1907) : On the Scales of Fish, Living and Extinct, and their Importance in Classification. Proceed. Zool. Soc. London (May 1908), pp. 751—774.

Jaeger, F. M. (1906) : after C. Doelter (1918).

KONTA, J. (1951): Investigation of the deweylites from the fissure fillings in the serpentine of Mladotice. Bull. internat. de l'Acad. Tchèque des Sciences, LII, No. 31, pp. 1—13.
KONTA, J. (1953): Hydrothermaler Analcim der kupferhaltigen Schichtenfolge des Perms aus dem Vorland des Riesengebirges und seine Bedeutung für die Herkunft des Kupfers. Geologie, **2**, Nr. 4, p. 237—252, Berlin.
MCCONNELL, D. (1938): A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. Am. Min., **23**, p. 1—19.
MCCONNELL, D. (1952): The problem of the carbonate apatites. IV. Structural substitutions involving CO_3 and OH. Bull. Soc. Franç. Min., **75**, p. 428—445.
NEAVE, F. (1936): The Development of the Scales of Salmo. Transact. Royal Soc. of Canada, Sect. V, Biolog. Sci., 3. Series, vol. XXX, p. 55—72.
ROMER, A. S. (1950): Vertebrate paleontology. The University of Chicago Press, on pp. 77—78,.
Суворов, Е. К. (1948): Основы ихтиологии. «Совет. Наука», стр. 48—54.
TRÖGER, W. E. (1952): Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart, p. 27.

ЗАКОНОМЕРНО ОРИЕНТИРОВАННОЕ СРАСТАНИЕ ДВУХ ФОСФАТОВ В ЧЕШУЯХ РЫБ ПЕРМСКОГО ПЕРИОДА, ГРУППЫ PALAEONISCIDAE

И. КОНТА

Резюме

В чешуях пермских рыб, группы **Palaeoniscidae**, из мединосного яруса северочешского пермского периода были опознаны два вида фосфатов:

а) кроющий, тонкий слой чешуй — гидроксил-флюор-апатит,

в) нижний, волокнистый слой — франколит.

Оба фосфата идентифицировались методом установления оптических постоянных величин и качественно-химически, а франколит еще и рентгенометрически.

Оба фосфата имеют в чешуях различные, однако закономерно-ориентированные главные направления. Этой закономерной ориентацией увеличивается защитная функция кроющего слоя, обладающего ею, благодаря еще большей химической устойчивости и твердости гидроксил-флюор-апатита, чем франколит. Новое открытие о закономерно ориентированном срастании двух фосфатов в рыбьих чешуях группы **Palaeoniscidae** может иметь определенное значение и для биоминералогии зубов позвоночных, а следовательно и человека, так как рыбьи чешуи и зубы имеют аналогичное филогенетическое развитие.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF A-BAYERITE, $Al(OH)_3$

By

K. SASVÁRI

RESEARCH INSTITUTE FOR TELECOMMUNICATION, BUDAPEST

FRICKE [1] has shown, that there exist two kinds of bayerite, which he distinguishes as *a*- and *b*-bayerite. The two forms exhibit X-ray diffraction patterns, differing from each other essentially but in the intensity of a few reflexions. After their behaviour *b*-bayerite may be considered as a transition from *a*-bayerite to hydrargillite. H. KRAUT and his collaborators [2] found, in addition to the two forms mentioned, another one, which they called *c*-bayerite but their statements have not as yet been confirmed by any other instances. Recently a description of the preparation of *a*-bayerite was published by SCHMÄH [3].

Up to the present we have found only a few references about the crystal structure of bayerite. MONTORO [4] stated in 1942 that bayerite was of a hexagonal crystal structure with cell dimensions: $a_H = 5{,}01$ Å and $c_H = 4{,}76$ Å, each of these unit cells comprising two molecules. According to him, this crystal, similar to hydrargillite, is of a layer structure, whose layers consist of two hexagonal close-packed $(OH)^-$ ionic planes. Aluminium lies between these planes in the centers of octahedra. In 1952 K. FUNAKI and Y. SHIMIZU [5] found bayerite to consist likewise of hexagonal cells, the edges of which differ from those found by MONTORO only by 0,01 Å.

The data of cell dimensions given and the considerations suggested by MONTORO seem to exhibit great probability, because the $\sin^2\vartheta$ values of the reflexions of *a*- and *b*-bayerite could be readily identified with those calculated from the hexagonal unit cell dimensions suggested by him. His assumptions appear the more probable, because his hexagonal unit cell allows to be easily derived from that of hydrargillite.

The monoclinic lattice of hydrargillite [6] is built of layers situated parallel to the planes (001), the layers consisting, in the sequence A—B and B—A, of close-packed hexagonal $(OH)^-$ ion planes, between which, in the centers of two third of the octahedra, there is aluminium. A projection of such a layer is presented in Fig. 1 by omitting to show the distortions of the hydrargillite lattice. The arrangement of the ions allows to prepare, in the layer and parallel to it, a hexagonal network corresponding, as we shall see, with the basis of the hexagonal unit

cell of MONTORO. If we take every second of the consecutive layers A—B, B—A, A—B ... in the hydrargillite lattice and shifting the two $(OH)^-$ ion planes opposite to each other in the direction $[11\bar{2}0]$ as referred to the hexagonal network, by a distance of $a_H/3$, and let the cations remain in their places, then in the hydrargillite lattice all the consecutive layers will follow the anion arrangement according to A—B or B—A. This, however, will reduce the identity period in the direction [001] of the hydrargillite lattice to half of that of the original hydrargillite lattice.

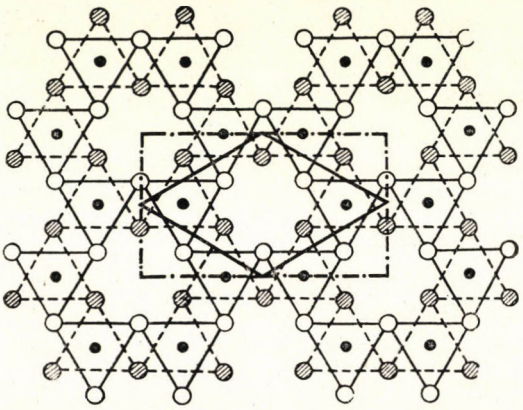


Fig. 1

In the hydrargillite lattice $\frac{c}{2} = 4{,}85$ Å. This fairly well approximates the hexagonal c axis of bayerite, $c_H = 4{,}76$. If we construct now the orthorhombic cell belonging to the hexagonal cell of bayerite, then we obtain for it nearly the same axes a and b as in the hydrargillite lattice. This is shown in the following schedule presenting the monoclinic unit cell of hydrargillite with halved c axis, and the orthorhombic unit cell of bayerite derived from MONTORO's hexagonal cell. On considerations expounded later, we had to choose the transformation from hexagonal to orthorhombic in such a way that as compared to hydrargillite the orthorhombic a and b axis of bayerite should be interchanged.

The monoclinic halved unit cell of hydrargillite		The orthorhombic cell of bayerite	
a	$= 8{,}624$ Å	$a_0 = a_H$	$= 5{,}01$ Å
b	$= 5{,}06$ Å	$b_0 = a_H \cdot \sqrt{3}$	$= 8{,}68$ Å
$\frac{c}{2}$	$= 4{,}85$ Å	$c_0 = c_H$	$= 4{,}76$ Å
β	$= 94°34'$ Å		

Let us consider one layer of hydrargillite lattice in which anions are without any distortion close-packed in a hexagonal arrangement, as it is seen in Fig. 1. Taking repeatedly such layers parallel to each other at equal distances of 4,76 Å will result in an anion arrangement to which a hexagonal, or, corresponding to it, an orthorhombic cell may be assigned, which latter contains 4 molecules of $Al(OH)_3$ similar to one half of the hydrargillite unit cell.

Taking in the undistorted layer of Fig. 1 the length of the assigned hexagonal axis a to be 5,01 Å, as given by MONTORO for the bayerite unit cell, then in the hexagonal arrangement of the close-packed anion layers, the distance between the anions will be 2,87 Å, the same as the greatest edge of the distorted octahedra found in the hydrargillite lattice, to be 2,88 Å.

To this ionic arrangement three-fold rotation axes parallel to the hexagonal axis c may be assigned, without, however, the cell being of hexagonal symmetry. Accordingly, there exists in the bayerite crystal lattice but a pseudohexagonal symmetry like in hydrargillite.

In the undistorted ionic arrangement of Fig. 1, besides the threefold rotation axes there are in three directions (at angles of 120° to each other) twofold rotation and screw axes and perpendicular to them are symmetry and glide planes, with correlated symmetry centers.

If we consider the threefold rotation axes to be the actual symmetry elements of bayerite, and the other symmetry elements all or partly absent, then the crystal lattice of bayerite may be described with a rhombohedral unit cell possessing the hexagonal dimensions given by MONTORO. If only the twofold rotation and screw axis are left to be considered beside the threefold rotation axis, the space group will be D_3^1 — C312. However, if there are no other symmetry elements to consider, besides the three fold axes the ionic arrangement may be described with the space group C_3^1 — C3.

It may be assumed with great certainty that similar to the hydrargillite lattice and the other aluminium hydroxide lattices, the octahedra $(OH)^-$ of the bayerite lattice is also distorted. This means that in order to come to the true lattice of bayerite we must adequately deform the ionic arrangement of Fig. 1. The kind of distortion that is necessary to obtain the bayerite structure determines which symmetry elements remain in the bayerite structure of those of Fig. 1. Considering that the structure of bayerite is in very close relation to hydrargillite, it seems that we best approach the structure of bayerite by turning from the hexagonal unit cell of MONTORO to the orthorhombic unit cell, in which there are, parallel to the plane (010), mirror planes in $y = O$ and $\frac{1}{2}$ and glide planes in $y = \frac{1}{4}$ and $\frac{3}{4}$, then twofold rotation axes parallel to [010] in OyO

$\frac{1}{2}\,yO$, $Oy\,\frac{1}{2}$ and $\frac{1}{2}\,y\,\frac{1}{2}$ and twofold screw axes parallel to the same direction in $\frac{1}{4}\,yO$, $\frac{3}{4}\,yO$, $\frac{1}{4}\,y\,\frac{1}{2}$ and $\frac{3}{4}\,y\,\frac{1}{2}$. There are also symmetry centers in the mirror and glide planes and in addition the unit cell is C centered.

This symmetry combination of the orthorhombic cell allows more deformation in the arrangement of the ions presented in Fig. 1, and in this way we can easily arrive at the distorted octahedra of the aluminium hydroxide crystals.

If we convert the indices of the reflexions of bayerite into those of an orthorhombic cell, we can see that there are only reflexions with $h + k = 2n$, which is the extinction of the space group of C_{2h}^3 — C2/m. From this and what we concluded above it follows that bayerite crystallizes according to the monoclinic system. The ionic arrangement of the unit cell may be derived from the hydrargillite structure by the repetition of only one hydrargillite layer, where the monoclinic angle β is 90°. It was necessary to change axes a and b in the orthorhombic cell contrary to hydrargillite in order to achieve that the mirror plane should be rectangular to axis b, as it is customary in the monoclinic crystal system.

The parameters of the regular ionic arrangement of Fig. 1 are according to the «Internationale Tabellen» (Bornträger, 1935) as follows:

4 Al : (g) OyO $\qquad y = \frac{1}{3}$

4 O_1 : (i) xOz $\qquad x = \frac{1}{3}$, $\qquad z = -0{,}22$

8 O_2 : (j) xyz $\qquad x = \frac{1}{6}$, $\qquad y = \frac{1}{6}$ $\qquad z = +0{,}22$

The choice of coordinate z was made so as to have the distance of the two close-packed ion planes be 2,12 Å, the same as in hydrargillite. The neighbouring layers may, however, come somewhat closer to each other than in hydrargillite, because in the bayerite lattice there are layers ordered in the same sequence which follow each other. Accordingly, axis c will be somewhat shorter than that of hydrargillite. The other two cell dimensions change too, but to a smaller and equal extent and in a direction opposite to each other, therefore the density calculated from the X-ray data is a little higher ($s_x = 2{,}487$) than with hydrargillite ($s_x = 2{,}440$). The measured density of bayerite according to FRICKE and SEVERIN is $s = 2{,}529$.

The ideal structure of bayerite is shown in Fig. 2. The length of the octahedral edges reaching from one ionic plane into the other is 2,69 Å, i. e. by 6,3% longer than those lying in the close-packed ion planes. This means that the octahedra are to a certain extent distorted even at the ideal ionic arrangement given above. In these octahedra the distance Al-O is equal to 1,98 Å, i. e. the same as the greatest distance Al-O in hydrargillite. In the layers the neighbouring octahedra join each other with a common edge, just as in hydrargillite.

The intensities of the reflexions calculated with the ideal coordinates given above are seen in Table I. The atomic scattering factors are taken from the «Internationale Tabellen» (Bornträger, 1935) without any correction.

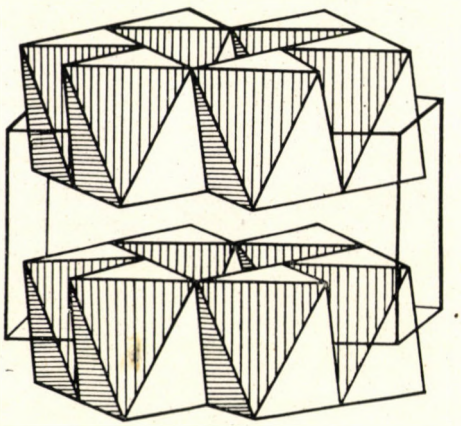


Fig. 2

It is evident from Table I that the calculated intensities agree well with those estimated on the powder photographs by FRICKE and by us. The greatest difference is exhibited at the coinciding reflexions of (200) and (130). We found a weak intensity for this double reflexion, whilst FRICKE describes it as a medium one. This difference finds an explanation in that FRICKE had not filtered the *X*-ray radiation whereby at the place of this reflexion the line $K\beta$ of the very strong reflexions (201) and (131) appeared too.

The little difference between the estimated and calculated intensity means that the ideal parameters of the structure given in Fig. 2 approximate the true structure fairly well. This requires, however, a slight distortion of the ideal ionic arrangement, as already pointed out before when concluding from another consideration.

The *X*-ray reflexions of bayerite could be readily identified by those calculated from the monoclinic cell as derived from the cell dimensions of MONTORO, with the only exception of one weak reflexion existing in both *a*- and *b*-bayerites. This reflexion appears with FRICKE as well as with us

and cannot be explained by the given cell dimensions. Besides, it is very near to the inadmissible reflexion (211).

Table I

The estimated and calculated intensity of the X-ray reflexions of a-bayerite

Refl. (hkl)	Intensity		Refl. (hkl.)	Intensity		Refl. (hkl)	Intensity	
	Est.	Calc.		Est.	Calc.		Est.	Calc.
001	12	77,0	060 330	5	26,0	402 262	2	8,3
110 020	7	23,0	061 331	2—3	12,0	080 440	0,5	0,5
111 021	3	27,0	242 152 312	0,5	3,4	204 134 422		
200 130	1	0,2	203 133	4—5	17,4	172 352 063	1—2	4,9
002	0,5—1	3,4	043 223	0,5	1,4	333 081	—	0,2
201 131	15	99,0	400 260	0,5	0,3	044 224	—	0,8
040 220	0,5	4,0	062 332	—	0,1	280 370 510	—	0,8
022 112	0,5	4,2	401 261	3—4	9,9	082	—	0,2
041 221	1	6,6	420 170 350	—	0,5	403 263	1—2	6,6
202 132	8	47,0	004	1	2,4	281 371 511	—	1,4
240 150 310	0,5—1	3,5	171 421 351	0,5—1	2,0	244 154 314	—	1,4
042 222	1	2,1	024	—	0,4	173 423	0,5	1,4
003	—	0,1	114	—	0,6	353 460		
241 151 311	1—2	5,5	243 153 313	1	1,0	530 190	0,5	0,6
023 113	0,5	2,7				005	—	1,0

The calculated intensity of the reflexions showing the greatest difference between *a*- and *b*-bayerite comes nearest to that of *a*-bayerite. From the reflexions (002) and (201) it may be stated with certainty that the structure described above is identical with that of *a*-bayerite.

SUMMARY

It has been shown, that from the hydrargillite layer lattice an ideal crystal structure may be derived for bayerite. This lattice contains the hexagonal unit cell given by MONTORO for bayerite, the real structure, however, proved monoclinic C_{2h}^3 — C2/m, with 4 molecules in it. The observed and calculated intensities agree very well. From the calculated intensity it is evident that the structure described is identical with that of a-bayerite.

LITERATURE

1. FRICKE, R.: Z. anorg. allg. Chem., **179,** 287, 1929; **175,** 249, 1928.
2. KRAUT, H., FLAKE, E., SCHMIDT, W., VOLNER, H.: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **75,** 1357, 1942.
3. SCHMÄH, H.: Z. Naturforschung **1,** 323, 1946.
4. MONTORO, V.: Ric. Sic. Progr. Techn. **13,** 565, 1942.
5. FUNAKI, K., SHIMIZU, Y.: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **55,** 135, 1952.
6. MEGAW, H. D.: Z. Krist. A. **87,** 185, 1934.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА А-БАЙЕРИТА $Al(OH)_3$

К. ШАШВАРИ

Резюме

Монторо в 1942 г. установил для байерита гексагональную ячейку, с которой рентгеновская пылевая диаграмма хорошо может быть индексирована. Исходя из этого, кристаллическую решетку байерита можно вывести из решетки гидраргиллита, а именно таким образом, что анионные плоскости в каждом втором ионном слое решетки гидраргиллита — оставляя катионы на месте — сдвигаем параллельно с направлением [11$\bar{2}$0] соответствующим гексагональному, плотно сопряженному распределению слоя, но в обратном смысле на растояние $a_H/3$, вследствие чего все последующие слои будут относяться к типам A—B или B—A. Одновременно все слои сдвигаются один по сравнению с другим лишь в небольшой мере таким образом, чтобы моноклинный угол β был ликвидирован. Выведенная таким образом решетка может быть построена из гексагональной решетки Монторо, однако согласно присутствующим элементам симметрии решетка не обладает гексагональной симметрией.

Выведенная из гидраргиллита решетка предоставляет немного идеализированное строение байерита. Однако ввиду хорошего совпадения интенсивностей оно приближается к настоящей решетке. Симметрии, обнаруживаемые в идеальном распределении ионов, вследствие вероятных небольших искажений, ведущих к настоящей решетке, отчасти исчезают. Смотря по тому, какие симметрии сохраняются после искажения, могут осуществляться две ромбоэдрические и одна моноклинная комбинации симметрий. Ввиду значительного сходства с гидраргилитом весьма вероятно, что сохраняется симметрия моноклинной пространственной группы C_{2h}^3—C2/*m*, которую можно связывать с орторомбической ячейкой, относящейся к ячейке Монторо. На основании расчетных и измеренных интенсивностей данная структура идентична с структурой а-байерита.

A kiadásért felelős: az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat beérkezett: 1955. XI. 4. — Terjedelem: 11½ (A/5) ív, 52 ábra, 2 melléklet

37990/56 — Akadémiai Nyomda, V., Gerlóczy u. 2. — 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. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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 addressed 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. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

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. 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.

32,— Ft

INDEX

CRISTALLOGRAPHIA – MINERALOGIA – PETROGRAPHIA – GEOCHEMIA

FÖLDVÁRI-VOGL, M. — KOBLENCZ, V.: Sur les possibilités de l'analyse thermique différentielle des minéraux de manganèse — Возможности применения дифференциально-термического анализа при изучении марганцовых минералов ... 85

GEDEON, T. G.: Bayerite in Hungarian Bauxite — Байерит в венгерском боксите 95

KLIBURSZKY, B.: Thermische Schnellanalyse, ein DTA-Apparat für industrielle Serienprüfungen — Ускоренный термический анализ: прибор для дифференциально-термического анализа, применяемый при серийных исследованиях промышленного характера 107

KONTA, J. (Prague): Crystal Orientation of two Phosphates in the Scales of Permian Fish of the Group *Palaeoniscidae* — Закономерно ориентированное срастание двух фосфатов в чешуях рыб пермского периода, группы *Palaeoniscidae*..... 113

SASVÁRI, K.: The Crystal Structure of A-Bayerite, $Al(OH)_3$ — Кристаллическая структура А-байерита..... 123

GEOPHYSICA

AUJESZKY, L.: Détermination des valeurs numériques pour le moment d'inertie, le moment angulaire et l'énergie cinétique rotatoire de l'atmosphère terrestre — Определение момента инерции, углового момента и кинетической энергии вращения атмосферы 1

BARTA, GY.: A 40—50 Year Period in the Secular Variation of the Geomagnetic Field — О периоде 40–50 лет вековой вариации геомагнитного поля 15

EGYED, L.: A New Theory on the Internal Constitution of the Earth and its Geological-Geophysical Consequences — Новая теория внутреннего строения Земли и ее геологические и геофизические результаты..... 43

ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

TOMUS IV FASCICULUS 2

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1956

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY U. 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 05-915-111-44), a külföld számára pedig a »Kultúra« Könyv- és Hírlap-Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Sztálin út 12. Bankszámla: 43-790-057-181), 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 объема. 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 принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultúra» (Budapest, VI., Sztálin út. Текущий счет № 43-790-057-181), или его заграничные представительства и уполномоченные.

STUDY OF THE DEUTERIUM CONTENT OF NATURAL INLAND WATERS AND VEGETABLE SAPS

By

K. CZIKE and J. FODOR

HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES, CENTRAL INSTITUTE FOR PHYSICAL RESEARCH, DEPARTMENT OF NUCLEAR PHYSICS, BUDAPEST

The elements occurring on the Earth show an isotopic composition which, according to the various investigations, has proved constant in proportion. With elements, however, in which the isotopes result in relatively great mass differences (such as e. g. hydrogen) a well-measurable shift due to various physical, chemical or biological effects, may occur in the proportion of the isotopes.

Interesting features are, in particular, revealed by investigations into the proportion H/D. The fact that hydrogen and its isotope, deuterium occur most of all in the waters of the Earth, prompted many authors to tackle the question of the isotopic composition of the natural waters present in the atmosphere, surface and underground of the Earth. Special attention has been attached to the research into the deuterium content of various organic and inorganic compounds as well as of the fluids in living organisms.

The natural continental fresh waters are formed by the precipitation of vapours produced by the evaporation of sea-water. The constant evaporation of the sea surface area may be considered, in essence, as a process of distillation, thus affording to make approximating calculations as to the shift of isotopic proportion brought about by fractionation.

Standard water is a mixture of water molecules of different isotopic composition. The molecules most frequently occurring are the following: H_2O^{16}, H_2O^{18}, H_2O^{17}, HDO^{16}.

The concentration of the remaining 14 kinds of molecules is altogether lower by far than that of the above mentioned ones (it is of the order of 0,01 weight per cent) [1].

In the evaporation, it is the vapour pressure of the predominant molecules HDO^{16} and H_2O^{18} which count first of all, in face of the greater vapour pressure of the molecules H_2O^{16}.

According to LEWIS and CORNISH [2] the vapour pressure of the molecules HDO^{16} amounts to the geometrical mean of the vapour pressures of the molecules H_2O^{16} and D_2O^{16}

$$P_{HDO^{16}} = (P_{H_2O^{16}} \cdot P_{D_2O^{16}})^{1/2}$$

The respective experiments furnished evidence to this assumption. K. NEUMANN and G. TOHMFOR [3] made calculations on the above conditions and found an increase of density amounting to 4,3 γ for sea-water against fresh water. Due to the more than 10 times higher concentration of the oxygen isotope, its effect upon the difference in density is by far stronger than that of the deuterium, despite the fact that the difference in vapour pressure produced by O^{18} is substantially lower ($O^{18}/O^{16} = 1 : 560$). For this reason in our experiments the isotope O^{18} is to be taken as constant.

The above authors found the difference in density between fresh water and a sample taken at a depth of 500 m from the North Atlantic to be 2,9 γ. According to measurements our sample of sea-water taken from Black Sea near Varna showed an increase of density of $+2,7\ \gamma$. Considering the approximate validity of the conditions underlying the calculations, the agreement of this result with that theoretically calculated appears to be satisfactory.

The question of an increase in the amount of deuterium as contained in various compounds and living organisms has been taken up by a number of authors [4], the majority of whom concluded to a shift in the proportion of isotopes taking place in form of an accumulation of deuterium in the course of various physical and chemical processes.

M. DOLE [5], however, maintained that this fractionation of isotopes could not be derived from physiological effects but rather from fractionation occurring in the course of purification. No experimental evidence was furnished by him in support of this assumption. Nevertheless, the above mentioned authors being aware of this source of error, reduced it in their experimental work to a minimum.

It appeared to be convenient to divide the substances in issue into two groups :

1 Vegetable saps ;

2 natural water samples of various origin.

When taking samples from Hungarian waters special attention was paid to select them according to different geological conditions. So far, a few springs of Budapest have been tested with available results (LÁNYI, ARATÓ [6]). The various forms of atmospheric moisture (such as rain and snow) have likewise been tested.

Purification of samples

Samples were purified on a somewhat modified method of EMELÉUS [7] and associates. This modification was prompted by the fact that the required degree of purity may be attained also by contracting some of the operations

hitherto applied. This afforded the reduction from one and a half days to but one day of time required for the preliminary preparation of the samples.

The sap of cellule was obtained from vegetable stuffs by way of grinding. This proved to be an adequate mean with all vegetable substances but potatoes, namely the sap of potato cellules produced by grinding could not be freed from organic impurities and, therefore, had to be salted. Salting was carried out with carefully dried sodium chloride left in the remains of the first distillation.

The water thus obtained included the deuterium content not only of the sap of cellule but also of the liquid organic substances dissolved in the sap.

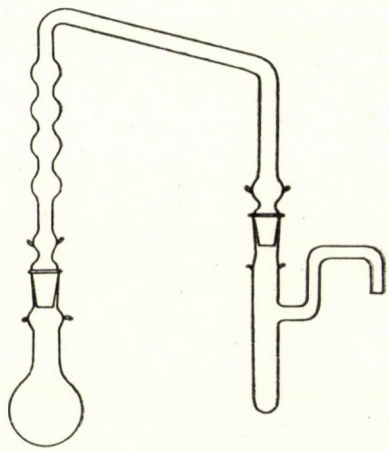


Fig. 1

Namely, the dissolved substances of solid state may be eliminated by the first distillation, whilst the liquid ones may be destroyed by oxidation following distillation, so that their deuterium content will be included, in form of an oxide of deuterium, in the sap of cellule.

Each test was carried out with some 30—40 ml of natural water and as much of vegetable substance as sufficient to give 15 ml water, an amount necessary for the purposes of measurement and possible further purifying.

Purification was achieved by the following operations :

1. Filtration, to remove suspended impurities ;
2. Distillation of sample, to remove dissolved substances ;
3. Boiling for some 2—3 hours, using a back-flow cooler, whilst adding potassium hypermanganate and a small amount of sodium peroxide. (Addition of sodium peroxide applied with accompanying oxidation serves to neutralize possibly present acids, whilst potassium hypermanganate oxidizes the organic impurities.)

4. Distillation ;
5. A second boiling, with the use of a back-flow cooler as under 3 ;
6. Distillation ;
7. Oxidation applied in a steam phase by a current of air with copper oxide at 600° C ;
8. Distillation.

Distillation was carried out in an apparatus, presented in Fig. 1, with a collector which allowed cooling with water or ice. For purposes of oxidation by copper oxide, an apparatus presented in Fig. 2 was employed. Both of them were made of Pyrex-glass, with ground-in connections ; attention was paid to their careful cleaning and drying before use.

All samples to be tested were submitted to the same treatment and then distilled to dryness, so as to avoid any shift of the proportion of isotopes during the purification of samples, or to secure that a possible shift may at least not nterfere with the comparison of data in any way.

Measuring of the samples

As a reference, carefully purified samples of Budapest tap water were used. Deviation of density from that of tap water is given in gamma units, on the basis of the average of several parallel tests ($\gamma = 10^{-6}$ units of density). The deuterium content of the samples was determined with the swimmer density-measuring method discussed in a previous paper [8]. This method afforded an accuracy of $\pm 0{,}4\ \gamma$.

After measuring, the sample was again distilled. When measuring carried out after distillation gave a result differing the limit of error from that of the previous measurement, the sample was again submitted to purification. The order of magnitude of results obtained with similar tests as available in the literature served as a basis for checking the reliability of the measurements. Namely, the greatest error committed with measurements of density was due to the insufficient removal of organic substances in general resulting in positive deviation. In case of unsatisfactory purification, this deviation may amount to even $10-20\ \gamma$.

Further errors may be caused by the change in the proportion of the isotope O^{18}. In consideration of the fact that oxidation by oxide of copper was carried out in a current of air, and not in a current of oxygen in which the proportion of isotope O^{18} was different, the isotope O^{18} had no disturbing effect on the comparison of the measuring data.

Results are summed up in Tables I and II.

Table I

Vegetable saps

a)	$\Delta\gamma \pm 0{,}4$	b)	$\Delta\gamma \pm 0{,}4$	c)	$\Delta\gamma \pm 0{,}4$
Tomato	+ 4,1	Mushroom	+ 0,8	Potato	+ 0,2
Grapes	+ 3,0	Cucumber	+ 1,0	Radish	+ 0,2
Apple	+ 2,4			Onion	+ 0,7
Spinach	+ 2,2				

Standard : Budapest tap water, density 15,5 γ. Temperature of measurement 22,1° C.

Table II

Natural waters of different origin

a) Precipitation water

	$\Delta\gamma \pm 0{,}4$
Rain	— 1,4
Snow	— 1,3

Standard : Budapest tap water, density 15,5 γ. Temperature of measurement 22,1 °C

I. Vegetable saps

Increase in the amount of deuterium taking place in vegetable saps may be caused by the following factors :

a) During growth the plant takes up water through its roots to achieve photosynthesis of the organic substances. The permeability of the root-membrane may be different in relation to light water and heavy water. According to the data available in literature, however, light and heavy water will diffuse at an unchanged proportion through the root-membranes, so that no fractionation takes place [9].

b) The organism may bind hydrogen and deuterium selectively from the absorbed water, consequently, the proportion of deuterium in the cell wall may differ from that in the sap of cellule [9]. According to the data of literature, the deuterium content of the cell wall is greater [4] than that of the tap water used as a standard. Consequently, it might be expected that the amount of deuterium contained in the sap of cellule should be smaller than that in standard water. In fact, the sap of cellule shows an increase of the amount of deuterium.

c) With a number of plants, evaporation takes place on large surface areas. The ensuing fractionated distillation may result in an increase of the deuterium content of the sap of cellule [9]. This may be considered the main cause of any actually observed enrichment.

	Temperature °C	Depth m	$\Delta\gamma \pm 0{,}4$
b) River water			
Danube	—	—	0,0
c) Lake water			
Lake Balaton	—	3	0,0
Lake Fertő	—	—	+ 3,5
d) Spring waters of Budapest			
Turkish Spring at Császár Bath	26	—	+ 0,2
Mária Spring at Császár Bath	52	6,6	0,0
Spring Nr. 1 Margaret-Island	39,5	114	+ 0,2
Magda Spring, Margaret-Island	65,0	320	0,0
Central Spring Gellért Bath	45,8	—	+ 0,4
Juventus Spring Rudas Bath	44,9	43,4	0,0
e) Other Springs			
Bath Spring at Balatonfüred	13,4	2—3	+ 2,2
Csopak	13,6	—	+ 0,2
Várkút Spring at Zánka	13,6	—	+ 0,2
Kékkút	13,0	—	+ 0,7
Hévíz	42,1	120	— 1,0
Clarisse Spring at Parád	12,0	surface water	+ 0,5
Csernavölgyi Spring at Járdánháza	—	—	+ 0,8
Szerencs	20,5	—	0,0
f) Deep-borings on the Great Hungarian Plain			
Debrecen	65	1611	+ 3,0
Hajdúszoboszló	73	1090	+ 2,6
Artesian well Gabonapiac Square at Békés	—	703	+ 2,1
Artesian well Asztalos Street at Békés	40,4	730	+ 1,8
g) Mine water (inflow)			
Komló	—	—	0,0
h) Cave water			
Stalactite cave at Aggtelek	—	—	— 2,4
i) Sea-water			
Black-Sea near Varna	—	—	+ 2,7

According to the location of the parts of the plant, our experimental results may be divided into three groups. The sap of cellule in the parts evaporating on large surface areas [Table I, group *a)*] showed an increase of density corresponding to 2, 2—4 and 1 γ. The sap of cellule of the underground parts exhibited, within the error limits, but a slight change or none at all [Table I, group *c)*]. The sap of cellule of the parts growing on ground level showed a small deviation ranging from 0,8 to 1,0 γ [Table I, group *b)*].

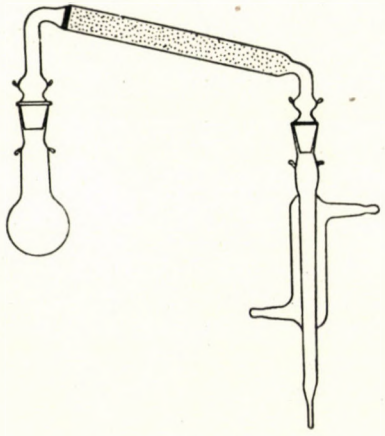


Fig. 2

II. Natural waters

a) *Precipitation water*

As the moisture content of the atmosphere round the Earth should be, presumably, ascribed to the evaporation of surface waters, this moisture can be expected to be lighter than the tap water used as a standard. In an ideal case, i. e. when the evaporation takes place in an isothermic manner, the fractions of fresh water are lighter in weight than the initial water. The same applies to sea-water. Considering, however, that sea-water contains a larger amount of deuterium (+2 γ) [1, 3, 10] the precipitate deriving from sea-water is of larger density than that originating from fresh water. As snow forms by the cooling down of atmospheric air, a density lower by several γ-s is expected.

On comparing our data with those available from the literature it became evident [1, 11] that both rain and snow contain in general a smaller amount of deuterium oxide than does standard tap water. Our data agree in order of magnitude with the respective difference in density ; possible deviations may be attributed to the different origin of the samples.

b) *River water*

Tap water used as a standard and our sample taken from the Danube showed no difference, since the tap water of Csillebérc is, in essence, filtered Danube-water. This test afforded adequate evidence as to the correctness of our method of purifying water because the results obtained with purified Danube-water were in perfect agreement with those obtained with purified tap water, originally containing less impurities.

c) *Lakes*

The two largest lakes of Hungary, i. e. Lake Balaton and Lake Fertő have been tested. In the case of a sample taken from Lake Balaton, no difference was found as compared to tap water, whilst the water taken from Lake Fertő showed, much to our surprise, a relatively great deviation of 3,5 γ. This deviation may be attributed to two reasons :

a) In Lake Fertő, being of small depth and having a large evaporation surface, the fractionation of isotopes caused by evaporation will occur to a much higher extent. Lake Fertő exhibits a considerably closed character thanks to the fact that it is fed by only a few springs and has no immediate connection with the water of either the river Lajta or the Danube which, otherwise, might contribute to the equalization of the proportion of isotopes [12, 15].

b) The water of Lake Fertő contains an exceedingly large amount of organic substances, part of which will decompose even at temperatures below 100° C [12]. As the content of deuterium in organic substances is higher than that in the reference water, the amount of deuterium oxide formed by them will be present in the sample as well.

In order to decide which of the two reasons is responsible for the increase of density, the water sample was distilled under reduced pressure to prevent the organic substances from being decomposed. This test yielded evidence that out of the value of 3,5 γ 3,0 γ is due to the fractionation occurring on evaporation, whilst 0,5 γ of it is caused by the deuterium content of the decomposing organic substances. Though the water level of Lake Fertő suffered large fluctuations in the course of time (about 100 years ago it had almost dried out and has since been refilled by rivulets and precipitates) it appears that the small water depth has caused evaporation to provoke none the less a shift in the proportion of isotopes.

d) *Spring waters of Budapest*

The springs of Budapest form a geologically uniform system. The alkaline thermal waters break to surface along the so-called thermal line running under

the Gellért-Hill (and extending from the hospital garden at Tétényi-Street to Bath Pünkösdfürdő). This explains the fact that they possess identical properties. These springs are assumed to be connected with the water of the Danube as well, (e. g. the level of the Juventus Spring varies with that of the Danube) which accounts for their deuterium content being the same as that of the Danube. Our results agree with those arrived at by LÁNYI and ARATÓ in the course of examinations carried out in 1942 on the deuterium content of several spring waters of Budapest. (Of these we tested only the water of Juventus Spring at Rudas Bath and found it identical with that of the Danube).

e) *Other springs*

The medicinal springs situated in the vicinity of Lake Balaton are likewise aligning along a big break line. The carbonic acid content of the springs presumably derives from postvolcanic exhalations. The water of these springs showed, within error limits, only a slight increase of density, with the exception of the spring at Balatonfüred, where the deviation amounts to $+2{,}2\ \gamma$. This is probably due to the fact, that the carbonic acid spring water of Balatonfüred contains, unlike the other carbonic spring waters near Lake Balaton, a large amount of organic substances which decompose in the water. The larger deuterium content of the organic substances thus present in the spring water may be the cause of a greater increase of density.

The thermal spring at Héviz exhibits, due to both its temperature and composition, an essential deviation from the features of the above springs. This thermal spring represents a so-called thermal spring crater. Our sample showing a decrease in density amounting to $-1{,}0\ \gamma$ allows the assumption that the water is of volcanic origin. Namely, according to Japanese authors [13] the density of the waters of volcanic or postvolcanic origin tested by them proved to be smaller than that of ordinary water.

f) *Deep-well borings at the Great Hungarian Plain*

The water of the deep borings at Debrecen, Hajdúszoboszló, as well as of the two borings at Békés showed an increase in density amounting to 3,0, 2,6, 2,1 and 1,8 γ. As in general the deuterium content of sea-water is larger than that of fresh water, the values obtained by us permit the inference that the water of the deep borings possibly originates from primeval sea-water. A similar conclusion was arrived at by E. SZÁDECZKY-KARDOSS, in 1941 on an entirely different basis.

g) *Water gathered in mines*

The water sample of Komló was taken from the sump at the foot K, level VI field „B" of the mine. No deviation from standard density was found.

Even if it may not be of exclusively surface origin, the isotope proportion of this water does not differ from that of surface waters.

h) *Cave water*

The sample taken from the cave of Aggtelek showed the character of precipitation water. Namely, prior to taking samples larger amounts of rain-water entered the cave.

i) *Sea-water*

A sample taken from the Black Sea near Varna showed an increase of density amounting to $+2{,}7\ \gamma$.

SUMMARY

The proportion of deuterium and hydrogen contained in saps of vegetable cellules and in natural waters of different origin have experimentally been tested.

I. *Saps of vegetable cellules*

The saps of vegetable cellules may, on the basis of examinations be divided, according to the location of the parts of the plants tested, into three groups.

a) Plants evaporating on large areas of their surface (such as tomato, apple, grapes, spinach) showed an increase of density amounting to 2,2—4,1 γ.

b) Roots underground showed no or but slightly observable deviations in the density of their saps of cellules (potato, radish, onion). The difference did not exceed the value of $+0{,}7\ \gamma$.

c) The saps of cellules or parts growing at ground level showed a slight increase of density, varying in the range of 0,8—1,0 γ (cucumber, mushroom).

II. *Waters of natural origin*

From the natural waters tested, precipitation water (rain, snow) exhibited negative deviations (amounting to $-1{,}4 - 1{,}3\ \gamma$).

No deviation from the density of the reference tap water was shown by the water of the Danube, the spring waters of Budapest, the water inflow in the mine at Komló, the cave water at the stalactite cave at Aggtelek, and the water of Lake Balaton.

A decrease in density of $-1{,}0\ \gamma$ was found in the water of the thermal spring at Hévíz, which may found its explanation in the postvolcanic origin of this spring.

The increase of density amounting to $+2{,}6$, $+3{,}0$, $+2{,}1$, $+1{,}8\ \gamma$, respectively, observed in the waters of the deep borings at Hajdúszoboszló, Debrecen and Békés indicate a possibly primeval sea origin.

Out of the increase in density amounting to $3{,}5\ \gamma$, a partial increase of $3{,}0\ \gamma$ may be attributed to the isotope fractionation taking place in the course of evaporation, whilst a value of $0{,}5\ \gamma$ may be ascribed to the deuterium content of organic substances decomposing under 100°C.

The carbonic acid springs situated in the vicinity of Lake Balaton and at other places of the country showed a slight increase of density, some exceeding error limits (Csopak $+0{,}2$, Zánka $+0{,}2$, Kékkút $+0{,}7$, Parád $+0{,}5$, Járdánháza $+0{,}8\ \gamma$). The spring at Szerencs did not indicate any deviation. The carbonic acid spring at Balatonfüred showed an increase in density amounting to $2{,}2\ \gamma$ deriving from the larger deuterium content of the organic substances in a state of decomposition, contained in the water.

The sample taken from Black Sea near Varna revealed a rise in density amounting to $+2{,}7\ \gamma$.

Measurements of density were carried out at 22,1° C, by a swimmer method, at an accuracy of $\pm 0{,}4\ \gamma$.

LITERATURE

1. Riesenfeld, E. H.—Chang, F. L.: Naturwissenschaften. **24**, 616, 1936.
2. Lewis, G. N.—Cornish, R. E.: J. Am. Chem. Soc., **55**, 2616, 1933.
3. Neumann, K.—Tohmfor, G.: Z. f. Phys. Chem., A., **176**, 226, 1936.
4. Stewart: J. Am. Chem. Soc., 1422, 1934.
   Green—Voskuyl: J. Am. Chem. Soc., 1649, 1934.
   Dole, M.: J. Am. Chem. Soc., 580, 1936.
   Maillard: II. Congr. Mondial Pétrole, 2. Séct. 2, Phys. Chim. Raffinage, 169, 1937.
   Scott: Science, **79**, 565, 1934.
   Johnston: Science, **80**, 210, 1934.
   Smek—Stadler: Zprávy Ustavú Vedecký Výskúm Uhli Praze, **2**, 284, 1935.
   Keil—Ralston: Proc. Iowa Acad. Sci., **42**, 122, 1935.
   Bertram: Chem. Weekblad, **33**, 687, 1936.
   Maillard: Comp. Rendu, **203**, 804, 1936.
   Dole, M.: Science, **83**, 351, 1934.
   Scott: Science, **79**, 565, 1934.
   Smith: Science, **79**, 454, 1934.
   Washburn—Smith: Science, **79**, 188, 1934.
   Dole, M.—Gibney, R.: J. Am. Chem. Soc., **58**, 2552, 1936.
   Dole, M.: J. Chem. Phys., **2**, 337, 1934.
   J. Chem. Phys., **3**, 316, 1935.
   Salzer, F.—Bonhoeffer, K. F.: Z. f. Phys. Chem., A, **176**, 202, 1936.
   Phys. Rev., **40**, 464, 1932.
   Washburn, E. W.—Smith, E. R.: U. S. Departm. of Com. Bureau of Standards, J. of Research, **12**, 304, 1934.
   Erlenmeyer, H.—Gärtner, H.: Helv. Chim. Acta, XVII, 549, 1934.
   Okabe, K.—Titani, T.: Bull. Chem. Soc. Jap., **10**, 465, 1935.
5. Dole, M.: Science, **83**, 351, 1934.
   Erlenmeyer, H.—Gärtner, H.: Helv. Chim. Acta, XVII, 549, 1934.
6. Lányi, B.—Arató, J.: Magyar Chem. Folyóirat, **48**, 73, 1942.
7. Emeléus, H. J.—James, F. W.—King, A.—Pearson, T. G.—Purcell, R. H.—Briscoe, H. V. A.: J. Chem. Soc., 1207, 1934.
8. Czike, K.—Fodor, J.: Magyar Kémiai Folyóirat, **61**, No 12, 1955.
9. Washburn, E. W.—Smith, E. R.: Science, **79**, 188, 1934.
10. Dole, M.: J. Am. Chem. Soc., 999, 1934.
    Gilfillan: J. Am. Chem. Soc., 406, 1934.
    McKay, H. A. C.: Nature, **134**, 611, 1934.
    Werley: Trans. Proc. Roy. Soc. New Zealand, **66**, 97, 1936.
    Washburn, E. W.—Smith, E. R.: U. S. Departm. of Com. Bureau of Standards, J. of Research, **12**, 304, 1934.
11. Baroni: Monatsh. **67**, 131, 1935
    68, 193, 1936
    Alexander: Canad. J. Research, **14**, B., 47, 1936.
    Baroni: Monatsh., **65**, 386, 1935.
    Russ. Ger. Vestnik Nauki Tekh., No 9, **19**, 1935.
    Baroni: Monatsh., **71**, 128, 1937.
    Parravano: Atti X. Cong. Intern. Chim., **2**, 401, 1938.
    Pesce: Gazz. Chim. Ital., **70**, 727, 1940.
    Brodski: Acta Physicochim. U. R. S. S., **7**, 611, 1937.
    Baroni: Atti X. Cong. Intern. Chim., Rome, **2**, 110, 1938.
    Nature, **135**, 870, 1935.
12. Report of the Committee commissioned with the study of the geological and agricultural conditions of Lake Fertő, 1903.
13. Shibata—Noguchi—Kaneko: Bull. Chem. Soc. Jap., **14**, 274, 1939.
    Bradley, Ch. A.—Urey, H. C.: Phys. Rev., **40**, 989, 1932.
14. Szádeczky-Kardoss, E.: Hidrológiai Közlöny, XXI, 237, 1941.
15. Szádeczky-Kardoss, E.: Geologie der Kleinen Tiefebene, Sopron, 1938.

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДЕЙТЕРИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ ВОДАХ ВЕНГРИИ И В РАСТИТЕЛЬНЫХ СОКАХ

К. ЦИКЕ и Й ФОДОР

Резюме

В течение проведенных опытов были изучены соотношения распределения дейтерия и водорода в клеточных соках растений и в естественных водах различного происхождения.

I. Клеточные соки растений.

Клеточные соки растительного происхождения по проведенным исследованиям могут быть подразделены на три группы согласно расположению изученных частей растений :

а) Растения, выпаривающие на большой поверхности (помидор, яблоко, виноград, шпинат) показывали сгущение в 2,2–4,1 γ.

б) Подземные клубни в отношении густоты клеточных соков не показывают никакое или лишь едва заметное отклонение (картофель, редька, лук). Отклонение не превысило + 0,7 γ.

в) Клеточные соки растительных частей, располагающихся непосредственно на поверхности земли, показывали лишь небольшое нарастание густоты, которое колебалось от 0,8 до 1,0 γ (огурец, грибы).

II. Воды естественного происхождения.

Среди изученных естественных вод осадочные воды (дождь, снег) показывали отрицательное отклонение (– 1,4 – 1,3 γ).

Вода р. Дунай, воды источников г. Будапешт, рудничная вода г. Комло, вода собравшаяся в сталактитовой пещере с. Аггтелек, и вода озера Балатон не выявили никакого отклонения от крановой воды, использованной в качестве стандарта.

В воде горячего источника с. Хевиз было выявлено уменьшение густоты на — 1,0 γ, объяснением чего может служить ее возможное поствулканическое происхождение.

Нарастание густоты на + 2,6, + 3,0, + 2,1 и + 1,8 γ, обнаруженное в глубоких буреииях, проведенных в гг. Хайдусобосло и Дебрецен и в области Бекеш, указывает на то, что эти воды происходят из древнего моря.

Из нарастания густоты озера Фертё, равняющегося 3,5 γ, 3,0 γ, были вызваны изотопным фракционированием, происходящим в течение испарения, а 0,5 γ — содержанием дейтерия в органических веществах, разлагающихся под 100° С.

Углекислые источники окрестности озера Балатон и других местностей страны сверх предела погрешности показывают незначительное нарастание густоты (Чопак +0,2, Занка + 0,2, Кеккут + 0,7, Парад + 0,5, Ярданхаза + 0,8 γ). Источник с. Серенч не показал отклонения. Среди углекислых источников исключением является источник курорта Балатонфюред. Обогащение источника на 2,2 γ по всей вероятности было вызвано повышенным содержанием дейтерия в первоначально разложившихся в воде органических веществах.

Проба, взятая из Черного моря вблизи г. Варна, показала сгущение на + 2,7 γ.

Измерение густоты было произведено при 22,1° С, поплавковым методом, точностью в ± 0, 4 γ.

LA REPRÉSENTATION DE LA SÉDIMENTATION, DU FACIÈS BATHYMÉTRIQUE ET DU MOUVEMENT TECTONIQUE SUR LA MÊME COUPE

Par

L. STRAUSZ

LABORATOIRE SCIENTIFIQUE DE L'INDUSTRIE DE PÉTROLE, BUDAPEST

Vu les difficultés et les incertitudes des conclusions concernant les circonstances de la formation des dépôts il est d'une haute importance d'employer parallèlement tous les moyens de déductions, de construire les divisions des faciès sur une base unique et de se servir de toutes les possibilités du contrôle. Pour atteindre ce but on pourrait se servir avantageusement d'une classification des faciès paléohypsométrique unifiée qui permettrait d'établir un rapport numérique entre la formation du dépôt et les mouvements de l'écorce.

Dans le cas des sédiments marins la classification selon la profondeur semble être la plus évidente, quoique l'on ait pris souvent la teneur en sel comme base de classification plus élevée. Parmi les formations extra-marines une suite de sédiments fluviatiles, continentaux (subaériens) et glaciaires sur le même terrain et en même temps correspond certainement à une suite d'altitudes croissantes. Un dépôt *fluviatile* ne peut pas se former au-dessus du niveau des dépôts glaciaires, et un dépôt subaérien ne peut pas se produire non plus sur les parties émergeant éventuellement de la couverture de glace, la dénudation seule étant possible en ces lieux. Mais tandis que l'encadrement en profondeur des zones des faciès marins est assez facile, la mise en rapport numérique hypsométrique des faciès extra-marins est plus discutable.

Parmi les faciès marins on peut classer dans la *zone épinéritique* la partie de la mer bien illuminée, avec une riche flore, entre 0 et 80 mètres. Au point de vue géologique il n'est pas très justifié de distinguer une zone littorale. Sur la rive même il se forme à peine de dépôt et aussi la rive change trop vite sa place, ainsi un ensemble de couches d'une épaisseur considérable en une place ne peut être qualifié comme littoral que rarement. Sa délimitation et sa distinction parmi les formations épinéritiques ne peuvent être qu'arbitraire et incertaine. Parmi les formations épinéritiques les plus importantes se trouvent les calcaires à algues, les calcaires récifaux, les sables avec des mollusques fouillants. Dans la zone épinéritique on peut, en guise de distinction secondaire, séparer du faciès marin les formations saumâtres et euxiniques. Mais la diminution de la salure est possible aussi dans la mer plus profonde.

La *zone infranéritique* avec sa profondeur de 80 à 200 mètres correspond

à la plus grande partie du socle continental et ainsi elle contient la plus grande partie des sédiments marins. Il est probablement motivé d'y ranger toutes les formations marines qui ne présentent pas les indices particuliers d'une petite ou d'une très grande profondeur. C'est que cette profondeur est caractérisée par des animaux ne présentant pas des traits d'adaptation spéciaux, par contre il est plus aisé de trouver quelques preuves biologiques pour les animaux vivant dans les eaux moins ou plus profondes du voisinage. Au point de vue pétrographique et stratigraphique aussi cette zone forme le terrain des sédiments «normaux» ou de «majorité».

Récemment plusieurs auteurs sont enclins à étendre la zone bathyale au socle continental entier, c'est-à-dire jusqu'à 3000 à 4000 mètres, à l'envers de la délimitation originale de HAUG (1000 m). Mais tandis que nous trouvons des preuves pour des sédiments nombreux qu'ils se sont formés dans des eaux excédant la profondeur des eaux néritiques, on ne peut certifier tout seul que rarement la profondeur de plusieurs mille mètres. C'est pourquoi il est indiqué de diviser en deux aussi la région bathyale. Dans *la zone épibathyale* (200 à 1000 m) nous pouvons ranger un grand nombre d'argiles à Foraminifères, du Schlier, des calcaires à Ammonites et des marnes, tandis que parmi les *sédiments infrabathyales* (1000 à 4000 m) nous ne pouvons attendre plutôt que des formations à Globigérines et à Radiolaires. Pour le moment il n'est pas encore possible de faire une distinction entre les formations abyssales et infrabathyales.

Parmi les sédiments formés au-dessus du niveau de la mer on peut souvent faire la distinction entre les *dépôts des fleuves* et des *eaux douces stagnantes* (lacs, sources), mais dans un système paléohypsométrique il est tout justifié de les grouper dans la même zone et de les distinguer seulement comme des sous-classes. Les vestiges organiques des eaux courantes et non courantes sont pour la plupart les mêmes. Mais de grandes différences n'éxistent pas non plus parmi leurs sédiments ; des galets peuvent se déposer aussi dans les lacs.

Parmi les *formations subaériennes* les plus importantes sont les sables éoliques, que l'on ne peut reconnaître ordinairement que d'après leurs caractéristiques pétrographiques et stratigraphiques ; ils ne renferment des vestiges d'êtres anciens que rarement. Les animaux (insectes, vertébrés) et les plantes terrestres se conservent généralement dans des sédiments d'eau douce ou de mer peu profonde et non dans les sédiments subaériens. Par contre, une sorte des sédiments subaériens d'une petite étendue, mais d'une très haute importance, les remplissages de grottes, sont identifiables aussi sur la base de leur faune de vertébrés.

Les *formations glaciaires* sont relativement rares dans le passé géologique, leur interprétation comme faciès est d'ordinaire relativement facile. Mais au point de vue de la hauteur topographique de leur formation il faut faire une

distinction nette entre les glaciers des hautes montagnes et les glaciers continentaux polaires. Cette distinction peut se faire souvent sur une base paléogéographique.

En classifiant les faciès il faut également éviter les qualifications trop détaillées, de même que celles trop bâclées. Dans le premier cas la plupart des divisions reste incertaine, dans le deuxième elles deviennent facilement insignifiantes. Nous sommes d'avis qu'il est nécessaire d'omettre de notre classification des zones la zone néritique moyenne en la comprenant dans la zone épinéritique (STRAUSZ : Geologische Facieskunde. Annales Inst. Geol. Hungar. 1928). Pour l'étude des faciès il n'est pas utile, non plus, de se servir uniquement d'une seule mode d'investigation (ibid.). Pour déterminer les faciès il faut également prendre en consideration les preuves pétrographiques, stratigraphiques, paléogéographiques et paléontologiques ; c'est l'une ou l'autre, selon le cas qui permet l'identification. Mais notre tâche est surtout de fournir des diagnostics véridiques sur les conditions de chaque formation géologique. Souvent on décrit en détail les caractéristiques actuels du milieu de la formation d'un certain dépôt, mais on ne nous éclaire pas sur les raisons permettant de ranger les formations anciennes dans la zone de faciès en question. Le tableau sommaire des indices, reproduit ci-dessous, montre quelles sont les dates dont on peut se servir pour l'identification des faciès (extrait d'un ouvrage en préparation de l'auteur sur les faciès).

On se sert depuis longtemps de diagrammes pour la représentation graphique des changements de faciès survenus pendant un certain temps en un terrain donné. Selon la proposition de GÜRICH (DIENER : Grundzüge der Biostratigraphie, 1925, p. 187) les changements de faciès sont représentés de la sorte que, dans un système de coordonnés, on rapporte sur l'abscisse la durée du temps et sur l'ordonnée la profondeur de la mer. Cependant dans ces diagrammes le mouvement réel de l'écorce terrestre ne figure pas, on n'y voit que les changements de la surface indépendamment de ce que la diminution de la profondeur ait été causée par la sédimentation ou un mouvement tectonique. Dans un tel graphique les données concernant les faciès ne sont pas exprimées par des chiffres, pour la plupart; la place du faciès saumâtre est figurée plus haut que la zone marine la moins profonde (littorale), dans la direction de la rubrique de la formation des sédiments terrestres, pourtant la diminution de la salure ne signifie pas toujours une élévation du terrain.

E. VADÁSZ a développé ce mode de représentation en ajoutant au dessin l'épaisseur effectif des sédiments de chaque étage, outre les profondeurs de la mer présumées. Dans les dessins schématiques du développement des sédiments triasiques du Haut-Pays du Balaton et de la montagne Mecsek il y figure, outre l'épaisseur du sédiment, aussi son développement pétrographique, avec l'indication de la profondeur (VADÁSZ : Magyarország földtana 1953, p. 48. fig. 11, p. 61, fig. 15).

Indices et considérations	Preuves		
	certaines	probables	ne servant pas de preuves
Formations glaciaires			
pétrographiques	Fragments de pierres et cailloux polis et striés	Débris poligènes, anguleux et arrondis mélés Distribution granulométrique inégale Seulement des débris provenant du voisinage	Fragments de pierres striées (brèches de friction)
stratification gisement	Fond poli, strié Dépression encaissée polie	Stratification inégale Position morainique Varves. Plissement de compression	
paléogéographiques	Vallée en U, vallée latérale suspendue	Surcreusement du fond de la vallée	
paléontologiques		Absence de fossiles	
Dépôts subaériens			
pétrographiques	Sables arrondis à grains d'égale grosseur Galets à facettes Enduits colorés-polis	Sables calcaires à grains arrondis Tuf volcanique non stratifié	Fissures, rétrécissements des roches
stratification		Stratification entrecroisée, manque de stratification	
paléogéographiques		Inégalités de surface sans cause tectonique	
paléontologiques	Exclusivement des Mammifères terrestres et des Gastéropodes pulmonés		Plantes terrestres. Empreintes de pieds
Dépôts fluviatiles			
pétrographiques	Granulométrie avec courbe à deux culminations (*Szádeczky*, Mitt. Bergm. Abt. Univ. Sopron, 1938, p. 7—8)	Sables à peine arrondis. Dans les charbons débris huminiques, beaucoup de cendres	
stratification	Stratification sous forme de lentilles-canaux	Stratification entrecroisée orientée	
paléogéographiques		Terraces. Stratification deltaïque	
paléontologiques		Fossiles d'eau douce, ou d'eau douce et terrestres	

Indices et considérations	Preuves		
	certaines	probables	ne servant pas de preuves
Dépôts lacustres			
pétrographiques	Travertin	Calcaire à Chara	Gypse, sel gemme
	Pisolithe	Quartzite rayée, caverneuse	
stratification		Stratification régulière	
paléogéographiques		Occurence en taches isolées seulement	
paléontologiques	Algues d'eau douce	Absence de fossiles	
		Fossiles d'eau douce et terrestres mêlés	
		Traces de pieds d'animaux terrestres sans vestiges marins	
Sédiments littoraux			
pétrographiques	Détritus grossier, à grains fortement arrondis, de grosseur égale	Détritus grossier	
stratification	Connexion avec un niveau d'abrasion		Stratification entrecroisée, ripplemarks, écaillosité
paléogéographiques	Zone frontière entre les terrains à développement marin et à eau douce		
paléontologiques		Entremêlement d'animaux terrestres et d'animaux marins ayant vécu sur place (fixés ou perforants) dans toute la couche	Vestiges d'eau douce ou terrestres épars à côté d'une faune marine
Sédiments marins épinéritiques			
pétrographiques	Calcaire récifal	Galet, conglomérat, brèche (avec des fossiles marins), Calcaire à Entroques	Calcaire (avec des vestiges marins)
	Calcaire corallien		Pisolithe
			Sable ou calcaire glauconnieux
stratification	Strat. récifale	Strat. entrecroisée (dans le cas des sédiments marins)	Ripplemarks
paléogéographiques			Occurrence vers les limites supposées d'anciennes mers

Indices et considérations	Preuves		
	certaines	probables	ne servant pas de preuves
Sédiments marins épinéritiques			
paléontologiques	Corallines, Coraux à thalle. Mollusques à valves épaisses. Coquilles calcaires ordonnées. Gastéropodes terrestres, empreintes de pieds de mammifères (avec faune marine) Gros oursins à coquille épaisse	Gros Foraminifères. Bryozoaires encroustants. Lamellibranches fixés Lamellibranches et Brachiopodes à valves fortement ornées Fréquence des Pélécypodes fouisseurs et perforants	Traces de rampement Gastéropodes très ornés Traces de coquilles perforantes Plantes terrestres
Sédiments épinéritiques saumâtres			
pétrographiques		Charbon avec une haute teneur en soufre (sans bandes de matières inorganiques) Absence ou rareté du calcaire avec beaucoup de grès ou d'argile	
stratification			A raies minces (cernes)
paléogéographiques		Constance verticale et horizontale pas grande (avec une faune saumâtre)	
paléontologiques	Frequence de : *Unio*, *Anodonta*, *Dreissensia*, *Viviparus*, *Bithynia*, *Lithoglyphus*, *Melania*	Fréquence de : *Cyréna*, *Congéries* à coquilles épaisses, *Limnocardiums* à grosses côtes, *Mactras* de grande taille	
Sédiments marins infranéritiques			
pétrographiques		Sable glauconnieux, Calcaires (non récifaux, non coralliens et non formés par des coquilles épaisses)	Sédiments à grains fins
stratification		Stratification uniforme, régulière (avec une faune marine)	

Indices et considérations	Preuves		
	certaines	probables	ne servant pas de preuves
Sédiments marins infranéritiques			
paléontologiques	Comparaison statistique avec les espèces récentes	Faune marine sans adaptation de taille spéciale. Faune riche, contenant de nombreux genres	
Sédiments infranéritiques saumâtres			
pétrographiques		Argile et sable fin (avec une faune saumâtre. Dissolution ultérieure des coquilles calcaires des mollusques	
stratification		Stratification mince (bandelée)	
paléogéographiques		Constance sur une grande étendue verticale et horizontale	
paléontologiques	*Limnocardiums* à coquilles minces. *Valenciennius*	Petites *Rissoas* et *Hydrobies*	
Sédiments bathyales			
pétrographiques		Dominance des argiles et sables fins	
stratification		Régulière, uniforme	
paléogéographiques		Constance sur une grande étendue verticale et horizontale	
paléontologiques	Comparaison statistique avec les espèces récentes. Animaux à manière de vie nageante ou flottante en quantité formant roche. *Macruridées*	Animaux bentoniques à coquille mince, peu ornée. Exclusivement des animaux nageants ou flottants (pas en masse)	Mélange d'animaux planctoniques avec des formes connues des mers peu profondes

KUENEN (Marine Geology, 1950, p. 310, fig. 137) présente un profil — se rapportant à des conditions de formations de sédiments présumées — dans lequel il fait figurer d'une façon compliquée de nombreux éléments de la formation du dépôt, de la dénudation, des mouvements et des irrégularités de la stratification. Sur l'abscisse il distingue dans une colonne horizontale les périodes de déposition de celles dans lesquelles il ne s'est pas formé de dépôt. Dans la colonne au-dessus il indique à quelle période correspond la matière conservée

des dépôts et celle qui était détruite. Entre ces deux colonnes horizontales trois courbes se croisant marquent *a)* la somme de l'accumulation des dépôts, *b)* les mouvements du fond d'origine tectonique, *c)* les autres changements physiques mineurs (en partie climatiques) ayant une influence sur la formation du sédiment. Mais ce mode de représentation est très compliqué, il ne fournit que des explications théoriques, et n'est pas réalisable pour les suites de couches géologiques en présence. Son but a été de fournir la preuve que la formation des sédiments sur le fond marin n'est pas continue et que la discontinuité peut avoir plusieurs causes, non seulement d'ordre tectonique.

Les deux coupes servant des buts différents et de construction différente peuvent être réunies sous une forme simplifiée. Il suffit de retirer du profil de VADÁSZ la représentation des conditions de la profondeur et de celui de KUENEN celle des mouvements et de les figurer dans une seule coupe à la même échelle. Nous pouvons donner à cette coupe le nom de «coupe unifiée de la formation de dépôts et des mouvements de l'écorce», ou en abréviant „coupe SBT" (S = sédimentation, B = bathymétrie, T = tectonique).

Dans notre coupe nous faisons figurer sur l'abscisse le temps autant que possible proportionellement à la durée réelle des périodes (étages, niveaux). Les ordonnées marquent en mètres la quantité de la formation des dépôts, la situation paléohypsométrique de la formation (son faciès) et les élévations et abaissements de l'écorce terrestre. La formation du dépôt est représentée par un trait continu, le faciès par un trait pointillé et le mouvement par un trait discontinu. Nous ne signalons donc pas par une seule colonne verticale la quantité du dépôt appartenant à un étage, mais avec un trait exprimant la continuité de la sédimentation, ascendant graduellement pendant la période respective. Si l'évolution du sédiment est uniforme pendant une période donnée, nous représentons la ligne de la formation du dépôt par une ligne droite ascendant uniformément. Mais si par exemple une unité stratigraphique commence, p. e. par un sédiment grossier et devient graduellement plus fin, la courbe S prend la forme d'un arc dirigé en haut d'abord plus, ensuite moins fortement, convexe vers le haut. Les changements de la direction de la ligne S représentent les changements de l'allure de la formation du dépôt (fig. 1).

Si la profondeur de la mer est invariable, il a dû se produire un abaissement du même degré qu'il s'est formé de sédiment (fig. 2). S'il n'y a pas eu lieu de mouvement, le niveau s'est élevé d'autant (p. e. la mer est devenue moins profonde) qu'il s'est formé de dépôts (fig. 3). D'ailleurs le mouvement est égal à la somme du changement paléohypsométrique et de la formation du dépôt à signe contraire [$T = B - S$] (fig. 4).

On peut mener le trait du développement hypsométrique (en cas de sédiments marins l'indication de la profondeur de l'eau) dans toute l'étendue de chaque unité de faciès à la valeur moyenne présumée, c'est-à-dire pour les formations épinéritique à 40 m, pour un faciès infranéritique à 140 m. Mais ainsi

les changements des faciès auraient un aspect brusque et la ligne du mouvement présenterait aussi des brisures subites, évidemment non conformes à la réalité. Il est donc plus approprié de relier la ligne du faciès aux niveaux voisins, se confondant en continuité, par un trait faiblement arqué.

La construction de la coupe SBT devient plus difficile si dans la suite des couches il se trouve non seulement des sédiments marins et des dépôts de formation continue, mais aussi des formations fluviatiles et continentales, de même que des périodes de dénudation. Dans les courbes de faciès on a placé

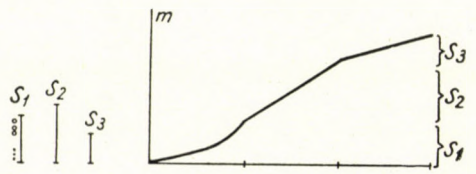


Fig. 1

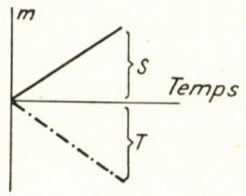


Fig. 2

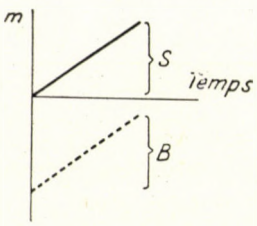


Fig. 3

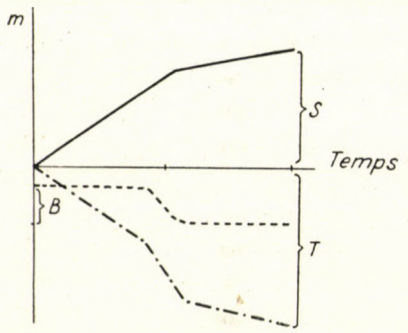


Fig. 4

les sédiments saumâtres dans une zone située plus haut que la mer la moins profonde. Selon le classement des faciès hypsométrique les catégories de profondeur des sédiments à niveau identiques à la mer ne dépendent pas de la salinité. La classification paléohypsométrique des sédiments des lacs et des fleuves indépendants de la mer, ainsi que celle des dépôts subaériens et glaciaires ne marque cependant que leur emplacement relatif probable, dans ce cas il est plus difficile de fixer des données hypsométriques numériques. Sur la surface des continents on ne peut pas, même de nos jours, délimiter avec certitude les parties de terrains où domine la dénudation ou l'accumulation, ces deux processus peuvent aussi alterner pendant de courts intervalles. Le niveau moyen de la surface actuelle des continents est de 875 m (KUENEN 1950, p. 106, 107), les terrains situés plus haut recouvrent un-tiers et les terrains situés plus bas deux-tiers de la surface de la terre. On peut admettre que dans les terrains plus élevés que l'élévation moyenne l'accumulation de la matière est

très faible et l'ablation y domine. Ainsi nous devons limiter la scène de la déposition (les formations glaciaires exceptées) aux terrains situés au-dessous de 875 m. Ă premier abord on pourrait être tenté de diviser cette aire en trois parties et de ranger les sédiments lacustres, fluviatiles et subaérienes en ordre d'élévation croissante. Cependant des dépôts peuvent se former dans les lacs

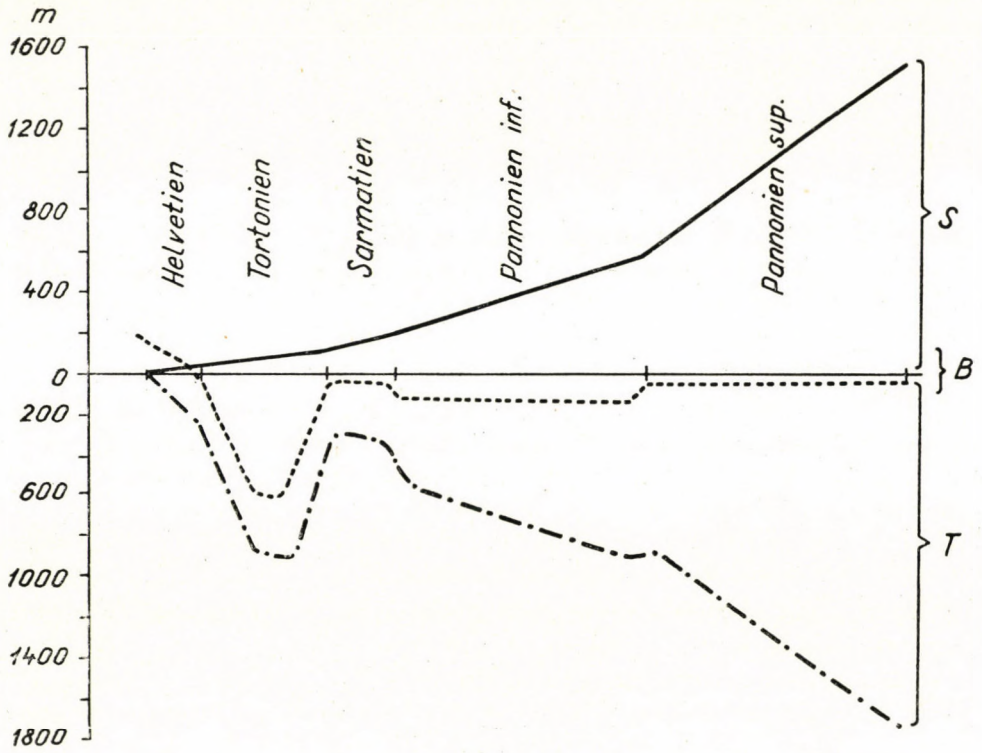


Fig. 5

et les petites dépressions du terrain aussi, dans les territoires élevés où les fleuves ne déposent pas encore les débris charriés par eux, (sur une pente uniforme). L'évaluation hypsométrique différente des zones de faciès lacustres et fluviatiles n'est donc pas motivée. L'analyse des faciès ne permet souvent que d'établir l'origine d'eau douce et non de faire la distinction entre les eaux stagnantes et courantes. Il est donc plus utile d'opposer seulement, au point de vue de l'élévation du terrain les formations subaériens et d'eau douce. Dans les terrains où se forment aussi bien des sédiments aquatiques que des sédiments terrestres ce sont évidemment les premiers qui parviennent plus tôt dans les dépressions. Mais dans les vastes terrains à climat continental l'emplacement des sédiments charriés par les vents ne dépend pas des conditions d'altitude. Ici on ne peut donc conserver pour les sédiments subaériens une zone

au-dessus des dépôts fluviaux que partant de la considération que la plupart des déserts forme un terrain entouré (ou au moins limitrophe) de montagnes, et, ainsi dans son voisinage l'altitude plus grande est valable, même si ce n'est pas nécessairement le cas pour son propre territoire. Et si l'occurrence des sédiments subaériens sur un terrain relativement plus élevé nous conduit à admettre un mouvement tectonique, c'est probablement juste pour un cadre géographique plus vaste. Nous devons donc fixer la valeur moyenne de l'altitude des deux zones entre le niveau de la mer et la moyenne des continents, 875 mètres. Par conséquent, on peut admettre 200 mètres comme valeur moyenne de l'altitude de la zone de faciès des sédiments d'eau douce, avec les limites 100 et 300 mètres, pour les sédiments subaériens on peut fixer la moyenne à 300 mètres, avec les limites 200 et 400 m. Ainsi on limite les terrains de déposition présumés à un niveau relativement bas, au détriment des altitudes plus hautes possibles. Mais cette tendance existe aussi dans l'évaluation bathymétrique des zones de faciès des sédiments marins. Là aussi la plupart des auteurs range toutes les formations dans les zones les moins profondes au lieu des grandes valeurs de profondeurs possibles, mais non suffisamment prouvées.

Si les sédiments de mer peu profonde passent dans les formations fluviatiles par une alternance de couches minces ou si autrement aussi la transition est graduelle sans discontinuités (comme p. e. dans les deltas), dans ce cas aussi nous commençons le trait B à la limite de la zone voisine, à 0 mètre, au lieu de la valeur altitudinale inférieure de la zone de la sédimentation fluviale (100 m) et nous la faisons monter graduellement vers la valeur moyenne. En procédant ainsi nous évitons aussi les brisures de la ligne de faciès dans les points de rencontre des formations fluviales et subaériens.

Dans les coupes SBT le plus difficile c'est de faire figurer la dénudation, parce que d'ordinaire nous ne savons pas 1. quelle est l'épaisseur du sédiment enlevé, 2. dans quelle altitude s'est effectuée la dénudation et 3. combien de temps le processus a duré, c'est-à-dire quel rapport il y a entre la durée de la formation du sédiment et de son ablation consécutive. Mais en général on peut admettre pour l'ablation d'un sédiment une durée beaucoup plus courte (de moitié ou même moins) que pour sa formation. Si l'ablation a pu se faire sous la mer (ce qui pourrait correspondre à la coupe mentionnée de KUENEN), alors il ne faut élever que faiblement la valeur bathymétrique pour cette durée, parce qu'une telle ablation sous-marine ne doit pas être nécessairement la conséquence de l'élévation du fond de la mer, elle peut bien être la suite de quelques changements des mouvements de l'eau. Conformément à ces considérations il peut y avoir des solutions suivantes les trois problèmes mentionnés. Pour calculer l'épaisseur de la couche enlevée à partir du sédiment resté en place on prend les deux tiers de la durée manquante du cadre de temps en question pour la période de la sédimentation ultérieure, un tiers pour la période de l'ablation. Pour la durée présumée de la sédimentation nous continuons à faire monter la courbe

S sous la même inclinaison que dans la première partie de cette période (à sédiment conservé), dans le tiers suivant (le dernier) nous ramenons la courbe au niveau correspondant à l'épaisseur de la couche restée effectivement en place. Si les coupes voisines nous ont permi d'établir l'épaisseur complète du cadre de temps en question, nous pouvons calculer dans le profil incomplet la proportion de la durée du temps qui a laissé intact le sédiment, par la comparaison des deux lignes de couches (complète et incomplète). Si l'on ne possède pas de données sur la quantité totale du sédiment, on peut considérer approximativement la moitié du cadre (étage) incomplet comme le temps représenté par le sédiment. L'interprétation du processus est incertaine si les deux membres se joignant en discordance dans la série des couches sont séparés par un espace de temps considérable, et dans ce cas on peut omettre la construction de la coupe SBT, parce qu'au fond elle ne sert pas à reproduire l'ablation, elle sert plutôt à figurer la formation du dépôt.

En connaissance de l'épaisseur du sédiment nous pouvons établir par une interprétation appropriée à l'aide de la coupe SBT les mouvements de l'écorce. Inversement, en connaissant l'épaisseur du sédiment, on peut établir les conditions de faciès, si l'on a des dates sur les déplacements du fond de la mer, obtenues par les changements des anciens niveaux, par l'emplacement horizontale ou en pente uniforme des couches sur de grandes étendues, ou sur la base d'un déplacement mesurable des mottes voisines le long de failles. En marquant sur le profil les valeurs *T* des mouvements effectivement contrôlables et la quantité du sédiment *(S)*, la différence de ces deux données nous donne la valeur manquante de *B*, la profondeur de la mer. Si même on ne peut pas faire cette opération sur le profil entier, on peut s'en servir pour l'interprétation de données en petit nombre et en général la construction de la ligne *T* nous aide toujours à contrôler la probabilité des données bathymétriques.

La fig. 5 représente la coupe SBT du deuxième sondage profond exécuté à Igal (Hongrie, comitat de Somogy), d'après l'article de Gy. SZALÁNCZY (Bull. Soc. Géol. de Hongrie, 1948, p. 80 à 94), avec le seul changement que la limite helvétienne—tortonienne a été placée 100 mètres plus bas. Cette coupe montre, que le mouvement (T) exigé par l'accumulation des sédiments (S) est de beaucoup plus grand que celui exigé par les changements bathymétriques présumés. Il n'est donc pas justifié de mettre en doute des différences en profondeur significantes en invoquant l'absence des mouvements de l'écorce. Les préjudices de certains auteurs contre la profondeur ne sont pas fondées sur des preuves objectives, mais elles reposent plutôt sur des préjugés sans fondements.

RÉSUMÉ

L'étude des faciès a pour but d'établir les conditions de la formation des roches sédimentaires en partant de leurs traits caractéristiques. Son importance est incontestable, aussi au point de vue de la pratique, pourtant c'est la branche la plus négligée de la géologie. Dans l'étude des faciès il faut tirer des conclusions concernant les conditions de la formation des sédiments en partant des données pétrographiques, stratigraphiques, géographiques et paléontologiques. Toutes ces conclusions ont leurs difficultés et leurs limites. C'est en faisant accorder les conclusions obtenues d'après les différentes bases qu'on peut se prononcer sur l'exactitude des résultats. Il nous semble qu'il est le plus utile de prendre comme point de départ pour la classification des faciès l'ancien niveau topographique de la formation du sédiment, la paléohypsographie. A partir du plus haut niveau situé au-dessus de la mer c'est une série de différentes zones qui conduit à la mer profonde : les zones glaciaires, subaériens ou continentales, d'eau douce, littorales, épinéritiques, infranéritiques, épibathyales et infrabathyales. Comme unité de classification de moindre degré on peut distinguer parmi les sédiments d'eau douce les formations lacustres et fluviatiles et parmi les sédiments néritiques les formations saumâtres. Nous avons réuni en un tableau les traits caractéristiques certains et probables de chaque zone. Les résultats des recherches sur les faciès peuvent être utilisés aussi par la paléogéographie, la paléoclimatologie et la tectonique. La coupe unifiée représentant la sédimentation, l'évolution hypsométrique et les déplacements de l'écorce (coupe SBT, S = sédimentation, B = bathymétrie, T = tectonique) nous permet d'obtenir directement des données tectoniques, ou en connaissance des conditions tectoniques nous pouvons contrôler les observations concernant les profondeurs. Dans notre coupe nous faisons figurer sur l'abscisse la durée du temps ; sur l'ordonnée, en mètres, la sédimentation (S, trait continu), la hauteur ou la profondeur du niveau correspondant au cadre des faciès (B, trait pointillé) et le mouvement de l'écorce (T, trait discontinu) (fig. 1 à 4). Si la profondeur de la mer reste inchangée, l'affaissement est égal à la formation du dépôt (fig. 2). Si l'écorce reste immobile alors la mer est devenue d'autant moins profonde qu'il y a eu lieu de formation de dépôt (fig. 3). D'ailleurs le mouvement est égal à la différence du changement de la profondeur et de la formation du dépôt ($T = B - S$).

ИЗОБРАЖЕНИЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ, БАТИМЕТРИЧЕСКОЙ ФАЦИИ И ТЕКТОНИЧЕСКОГО ДВИЖЕНИЯ НА ОДНОМ И ТОМ ЖЕ РАЗРЕЗЕ

Л. ШТРАУС

Резюме

Фациеведение старается выяснить условия образования осадочных пород из их характеристик. Значение фациеведения неоспоримо, и все же она является наиболее запущенной отраслью геологии. При фациеведческих исследованиях следует исходить из петрографических, стратиграфических, седиментологических, палеогеографических и палеонтологических данных. Заключения относительно условий осадкообразования сопровождаются затруднениями и ограничиваются известными пределами. При помощи согласования результатов, выведенных на различных основаниях заключений можно подвергать критике их надежность. В качестве первичного основания подразделения фациеведения наиболее целесообразной кажется высота поверхности всегдашнего осадкообразования, т. е. палеогипсометрия. С поверхности располагающейся наиболее высоко над уровнем моря, гляциальная, субаэральная или континентальная, пресноводная, береговая, эпинеритическая, инфранеритическая, эпибатиальная и инфрабатиальная зоны развития ведут к батиальной. В пресноводном развитии в качестве подзон можно различать озерные и речные образования, а среди неритических осадков — образования олигогалинной воды. Несомненные и вероятные признаки каждой зоны составлены в таблице. Кроме стратиграфии, результатами фациеведения могут пользоваться также палеогеография, палеоклиматология и тектоника. Из объединения разрезов осадкообразования, гипсометрического развития и движений земной коры* можно непосредственно получить тектонические данные или же в знании тектонических условий можно проверять определенные глубины. На приведенном разрезе на абсциссе нанесен период, а на ординате, в метрах — осадкообразование (S, сплошная линия), высота или глубина

* Разрез SBT, S = седиментация, B = батиметрия, T = тектоника.

местности, соответствующая определенной фациеведением обстановке (*B*, пунктир), и движение земной коры (*T*, штрихпунктир) (рис. 1—4). Если глубина моря осталась постоянной, то погружение поравнивается осадкообразованию (рис. 2). Если земная кора неподвижна, то море становилось настолько мельче, насколько отложилось осадков (рис. 3). Впрочем движение равно разнице между изменением глубины и осадкообразованием ($T = B - S$).

ON THE DETERMINATION OF SWAMP ZONES IN COAL DEPOSITS

By

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

L. EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

In the last two decades CHABAKOV, ZHEMCHUJNIKOW and other Soviet geologists [1, 2] worked out a conception of the evolution of coal forming processes. According to this conception the coal types of the successive geological periods are different and characterized by different and particular modes of coal forming ; the succession of the coal types represents a real, irreversible and stepwise evolution ; the intensity of coal-forming conditions is, as well as the rate of peat accumulation, variable in time and space. This conception is a result of investigations on a great diversity of Devonian, Lower and Middle Carboniferous, Permian, Jurassic, and of some Cretaceous-Tertiary coals, chiefly of Asia and Europe.

The evolution of coal is obviously a function of the evolution of life and is among others a result of the accomodation of the vegetation to the variable physico-chemical conditions of the tectonically influenced sedimentary environments.

The author developed more than a decade ago on the basis of a much smaller number of data some ideas about the development of durain and clarain types exhibiting a gradual decrease of the size of spores and pollen grains and an increasing mobility through the geological ages parallel to the development of plant life [3].

Investigations of German workers [4] and of the author [5] on European Tertiary coals yielded evidences of a lateral sequence of coal types in the same seam. This lateral sequence applies to a certain degree to recent swamp zones. The question arises, therefore, whether such zones exist in older formations and at what point of the geological history the zoning of the coals begins? Finally, we may ask if they represent also results of the general evolution of coal.

There is some petrological evidence supporting the possibility of a gradual development of coal zones. Banded Carboniferous coals show evidences of oscillation of the depth of the swamp, although relatively few alternations of the coal band types can be attributed to such oscillations. Most of the variations of swamp depth known in the Carboniferous occur in the vertical sense. The lateral sequence of real swamp zones in the huge flat swamp regions of the

Carboniferous geosynclinal „Randsenke" must also have been restricted. The increase of the number of plant species and especially of swamp species essentially contributed to the development of well defined swamp zones.

In addition to biological differentiation of swamp zones there exists a physico-chemical differentiation of the peaty material as well, determined petrologically-geochemically by the different conditions of sedimentation in the different parts of the swamp. Obviously, the latter type of differentiation is by far less depending upon the evolution of plant life than the biological one. The petrological determination of the swamp zones described in this paper chiefly attempts the evaluation of these physico-chemical differences.

Band types are partly manifestations of different physico-chemical conditions. However, the band types of Tertiary and older coals show marked differences. Sporic durain typical of Carboniferous coal is absent from the Tertiary ; on the other hand, the most typical „durain" of the Tertiary coals is a remainder of resin-rich coniferous wood tissues rarely occurring in Carboniferous coals [3]. Therefore, in establishing a general method of swamp depth determination it is essential to find out the coal constituents yielded by the same physico-chemical conditions of the different ages.

A study of the development of swamp zones in the coal formations of different ages is not only an important scientific question but it has a vital relation to economy.

The relative abundance of the macerals (i. e. the homogeneous coal ingredients) and of the band types (i. e. the coal rock types) of STOPES is chiefly determined by the characteristics of the swamp zones. In establishing the lay-out of the swamp zones within the coal seams a genetic subdivision of the same is obtained and the relation of the properties of the seams to the geological factors of coal formation pointed out. The knowledge about the distribution of the swamp zones offers a reliable basis to the search for the continuation of the seams and for special coal types as well as to the correlation of the seams through greater distances. Moreover, the trace-element content of coal being obviously a function of the swamp zones the investigations in this field will prove useful also in the search for trace elements.

I. The coal petrographical determination of swamp zones

The coal petrographical characteristics of the swamp zones of different climatic zones of Tertiary brown coal formation are known rather well. The distribution of swamp zones and, in connection therewith, the correlation of the seams was determined 1946—1949 in the lower Eocene brown coal fields of the Tatabánya—Oroszlány mining district, North Central Hungary [5]. A systematic study of the brown-coal swamp zones was given by TEICHMÜLLER 1950 [4].

In the Hungarian Coal Petrography Monograph, published in 1952 [5], a systematic treatment of carbonaceous rocks was attempted on the ground of the swamp zone classification, and the swamp zone system of Tertiary brown coals was generally characterized on the basis of the relative abundance variation of macerals (Fig. 1).

The classification on this basis of more ancient coal types could not, however, be perfected as yet beyond some rather schematic outlines. There is no established method for the determination of the swamp zone type of Pre-

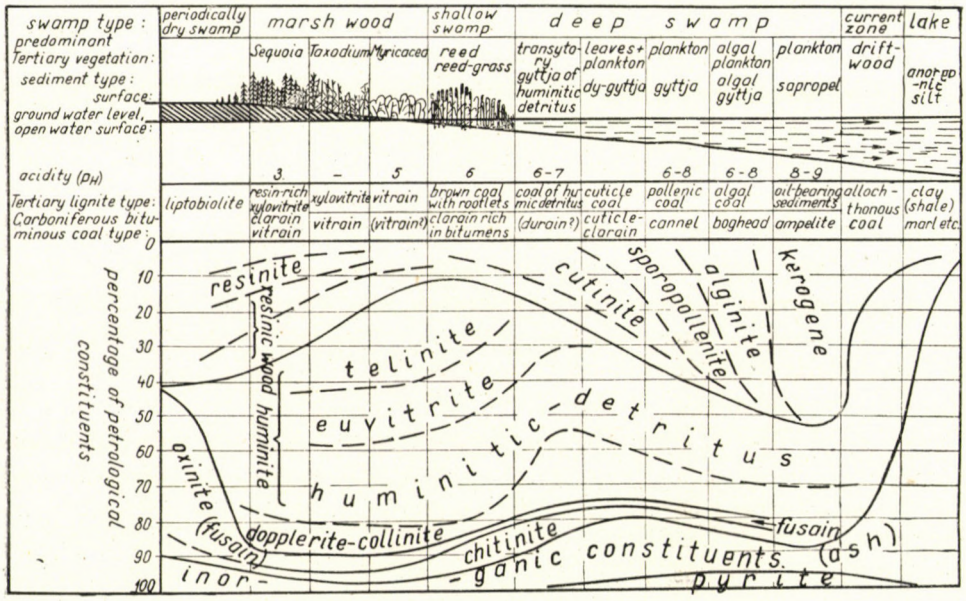


Fig. 1

tertiary coals. The difficulty of establishing it lies in reconstructing the original characteristics of the palaeogeographical environment of the coal swamps. Difficulties arrise also because the petrographical description of coal is chiefly carried out, particularly in routine work, on the basis of band types that may pass into each other in the course of coalification (e. g. clarain and durain being gradually vitrainized past the coking coal stage). Consequently, a given percentage of certain band types may, in case of a low-grade or high-grade bituminous coal, indicate entirely different swamp depths.

The correlation of coal band types to swamp zone environment and to swamp depth is still an open problem. According to the most widely accepted interpretation the following parallels may be established :

„sporic durain" represents a gyttja-type product of chiefly deeper swamp zones ;

„cuticle clarain" — a gyttja of humous detritus, formed in the transitory zone between deep and shallow swamp regions ;

bitumen-rich clarain represents the rootlet coal of the shallower swamp zones ;

vitrain and bitumen-poor clarain represent chiefly products of the shallow marsh wood ;

primary liptobiolites were formed in the periodically dry marsh zone.

According to the „Atlas für Angewandte Steinkohlenpetrographie" [7] fusain is formed under rather dry, aerobic circumstances ;

coarse durain with semifusinite, in temporally aerobic, inorganic surroundings ;

fine-grained durain with micrinite, under aqueous, partly sapropelic circumstances,

vitrain and clarain, in rather moist surroundings.

This way of interpreting the band types does not, of course, imply that the formation of the individual band types be restricted exclusively to the swamp zone or to the swamp depth mentioned. The fine band system of a coal seam, with the great multiplicity of changing bands, does not indicate as many changes of swamp zone. The interchanging of thinner bands is chiefly due to the superposition of plant debris of different origin or of different stages of biological decay and is only partly connected with oscillations of the swamp. The character of the swamp zones affects, however, the relative abundance of the individual band types. Therefore, in the knowledge of the latter, conclusions may be drawn on the swamp zone of the seam.

In the course of detailed complex investigations on the Liassic coal fields of the Mecsek Mountains, Southern Hungary [8], the need has arisen to determine the swamp zone types by the aid of quantitative petrographical methods. To solve this problem, the results obtained on Tertiary brown coals were taken for a basis, on the assumption that there is no very essential difference between the geochemistry of the original peat material of Tertiary brown coal and Liassic bituminous coal. Of course, some differences had to be taken into consideration, e. g. — disregarding the differences in floral composition — the fact that brown coal may also have formed under slightly more oxidizing circumstances (e. g. extremely fast-growing Tertiary marsh woods).

For the determination of the swamp zone types of older bituminous coals first the data characterizing younger brown coal are to be brought into a form adequate for quantitative comparison ; then the genetic analogy of macerals and maceral groups will be established for brown coal and bituminous coal, respectively ; in the next step, the classification based upon macerals transposed into a classification by band types used in routine bituminous coal petrography ; and finally the alteration of the band types in the course of coalification is investigated.

The maximum amount of primary oxinites (fusinite, semifusinite and

micrinite) occurs (Fig. 1) at the periodically dry margin of the swamp. Thence it shows a marked decrease toward the deeper parts of the same. The quantity of coherent huminites (telinitic vitrain) increases at first with depth, to decrease again at the deepest parts. The quantity of exinitic bituminites increases monotonously with the increase of depth of the swamp. The huminitic detritus occurs — probably together with the generally rare and therefore negligible chitinic materials of fungal origin — in all the swamp zones. The abundance of the inorganic constituents does not show a uniform trend across the zones of swamp depth. Consequently, to determine the swamp zone it is sufficient to consider the percentage of the organic petrographical constituents. In this case the sum total of organic matter is regarded as 100 per cent.

The distribution of the macerals is obvious. The black group of macerals with relatively high oxigen content and with the highest density of all organic coal constituents ($d > 1{,}4$), termed oxinites, are products of primary or secondary oxidation of the other organic constituents of plants (massive micrinite, THIESSEN's „brown matter"), of peat (fusinite, granular micrinite) and of coal (oxidation rim, oxidation nodule). The oxidation at the peat stage occurs chiefly, on one hand, in the shallowest marginal swamp zones and, on the other, in deeper open parts with agitated water. Both of them are well discernible by the dimension of the oxinite particles. In the marginal zone the decrease of the maceral dimension is at a given degree of oxidation far smaller than in the deeper open zones. Marginal swamp deposits, therefore, contain as oxinite chiefly coarser grained fusain and massive micrinite. Deposits of the deeper open parts of the swamps hold chiefly fine-grained oxinites i. e. granular micrinite. — In the quieter marsh wood zones, chiefly unoxidized coarse plant debris is deposited with much xylem and bark tissues yielding vitrinic macerals. — In the zones of transition towards the deeper swamps the macerals become finer-grained and more classified. This is the zone of rootlets. Then the leaves (cuticles) are increasingly accumulated. Finally, in the quietest and deepest zones far from the shore line chiefly the finest vegetal particles with the maximum of spores and pollen (clarain) and in some cases algal remains are deposited.

The top parts of the coal seams — especially of single benches — contain often more finer grained constituents and are therefore more splinty than the bottom parts [9]. This shows, that the decrease of grain size is effected by repeated redeposition taking place in the course of the development of the swamp. The higher-lying sediments of the more aged swamp become therefore finer grained.

The data of Fig. 1 refer approximately to the stage of hard brown coals and are based chiefly upon estimated data yielded by the study of Hungarian Eocene and Miocene brown coals.

For the purpose of a systematic determination of the swamp zones of brown coals the organic constituents are relegated into three groups characteriz-

ing the periodically dry marginal, the shallow and the deeper swamp zones, respectively. The percentages of these groups are plotted into triangular coordinates (Fig. 2). Hence the following classification of the macerals characterizing swamp zones is obtained :

I. Chief macerals of the periodically dry marginal zone are oxinites plus about one third of huminitic detritus.

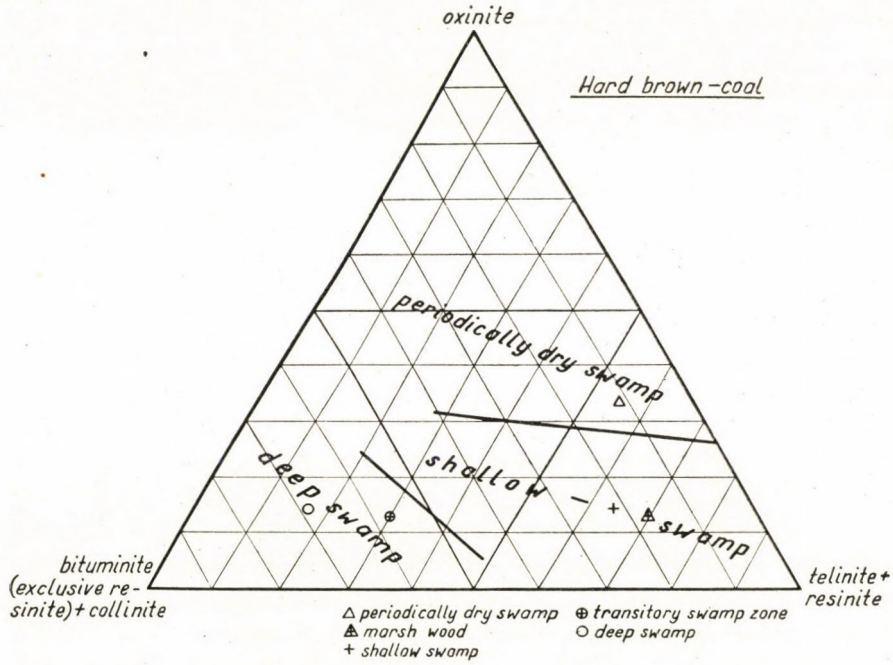


Fig . 2

II. Products of marsh woods and shallow marshes with rootlet peat are indicated by the abundance of more coherent telinitic huminites with resinite, plus about another third of huminitic detritus.

III. Non-resinitic bituminites (alginite, oxinite) and collinitic-doppleritic ingredients, with the finest last third of huminitic detritus added, are characteristic chiefly of deeper swamps.

In this way the areas of the three main swamp zones can be outlined in the triangle diagram (Fig. 2) on the basis of Fig. 1. Using provisionally this diagram of approximate exactitude the zones of the brown-coal swamp are readily determined on the basis of the relative abundance of organic petrographic constituents.

When transporting this diagram for ancient bituminous coal the chief difficulty met with is the ambiguity of the concept of durain. It appears, however,

regarding also the results of brown-coal petrography that, in the durain of shallow and periodically dry marginal swamps, coarser-grained („massige") micrinite is dominating, whereas micrinite of finer grain size (more exactly, of smaller final sinking velocity) is accumulated chiefly in the durain of the deeper swamps, together with cuticles and spores (pollen). This deeper-swamp durain is analogous to the clarain-durain transition concept of MACKOWSKY [10]. The distinction of the latter from typical durain containing coarse micrinites is therefore most desirable also in routine work.

For the mesozoic low-rank bituminous coals, that are more closely related to brown coal, a swamp zone diagram similar to that of the latter may be constructed on the basis of band types as follows. The sum of fusain and coarse-micrinitic durain is to be ranged with the ingredients characterizing the periodically dry swamp margin. The sum of vitrain and durain-clarain transition is the highest in the deposits of shallow-swamp zones, whereas clarain attains maximum abundance in the products of deeper swamps. However, the percentage of the first group will be somewhat larger than in the case of the first maceral group of brown coal, as durain also carries in addition to oxinitic micrinite exinitic and vitrinitic macerals. Still greater differences may arise if compelled to work on the basis of the four standard band types only, and the clarain-durain transition type remains undistinguished. In such a case the poles of the triangle will be designated in the following manner : I fusain plus durain, II vitrain and III clarain. On this basis, periodically dry marginal swamps and mesophytic marsh woods of the low-rank bituminous coal formation will be characterized by a maximum abundance of fusain, hydrophytic marsh woods and shallow swamps by a maximum of vitrain and durain-clarain transition, whereas deeper swamps will exhibit a maximum amount of clarain.

Regarding that fusain and coarse-grained micrinitic durain contain a relatively great amount of oxigen, whereas vitrain represents an enrichment of carbon, and clarain that of hydrogen-rich macerals, a chemical composition exhibiting maximum oxygen content will indicate for the coal ranks and ages mentioned above a periodically dry marginal swamp, whereas a maximum of carbon a shallow swamp and a maximum of hydrogen a deep swamp. The chemical and petrographical composition of ancient bituminous coal is, consequently, somewhat simpler than that of brown coal, considering that in ancient coal nearly all bituminites of greater importance (alginite and exinites comprehensive of cuticles) occur chiefly in the deep swamps, whereas in younger brown coals resinite connected with wood tissue and, therefore, frequent in shallow swamps is in addition also of great importance.

By applying these principles, the diagram of Fig. 3 was calculated from the average data on lower-rank (gas and gas-coke, corresponding to high-volatile bituminous) Liassic coal seams of the Southern Mecsek Mountains [11].

The petrographical composition of the Mecsek coals was evaluated by

Mrs. A. PAÁL of the Hungarian State's Geological Institute, by the aid of a Leitz integrating stage. The individual data represent the mean composition of powder preparates of complete column samples. The average of the data thus obtained for a given seam was also calculated. In certain seams more than 20 column sections were taken at distances of some 30 ft.

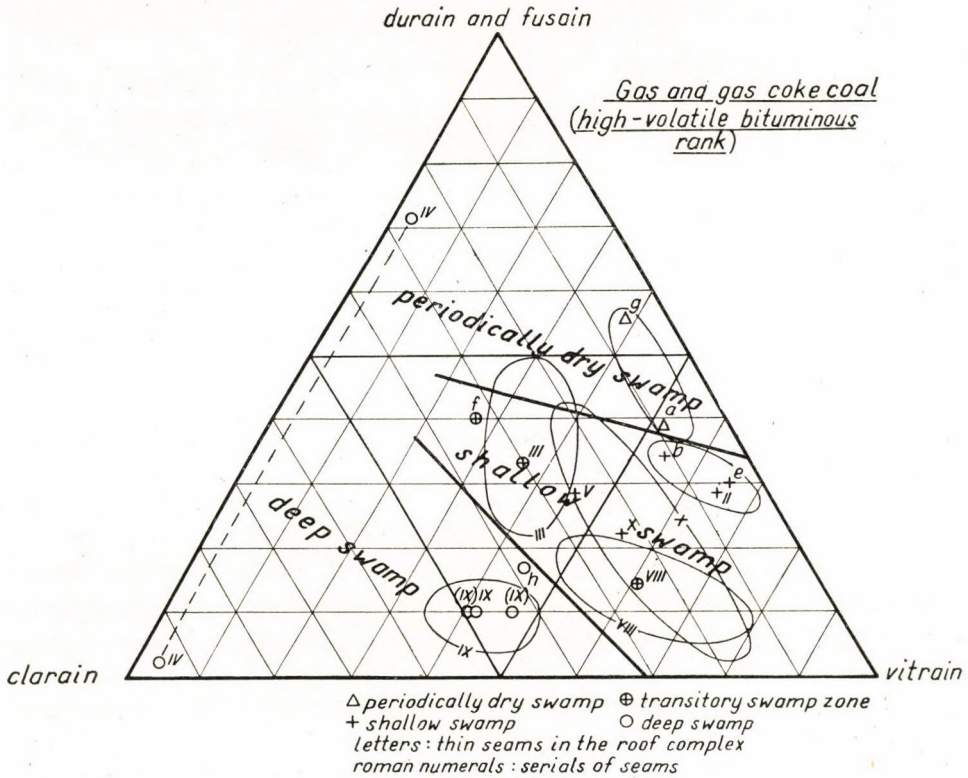


Fig. 3

The diagram of gas and gas-coke coals (Fig. 3) shows a fair agreement with that of brown coal (Fig. 2). The greater area of oxinitic marginal swamp macerals is due to the fact that the total sum of durain, conclusive of some non-oxinitic materials, was relegated into this group. The limit between Groups Nos II and III appears somewhat displaced towards the vitrinite pole, obviously because of the increasing vitrinization of the macerals, as due to progressing coalification.

The general agreement between the two diagrams suggests a similarity of the zoning of the swamp systems of Tertiary brown coal and Liassic bituminous coal.

Fig. 3 also shows the deviation of the individual petrographical analyses from the seam averages. It is seen that in deeper swamp zones the scattering is mostly insignificant whereas greater scattering may occur in deeper swamp areas. The spread may be quite great in seams formed in (partially) periodically dry marginal swamp zones (Fig. 4). The greater amount of scattering is due to

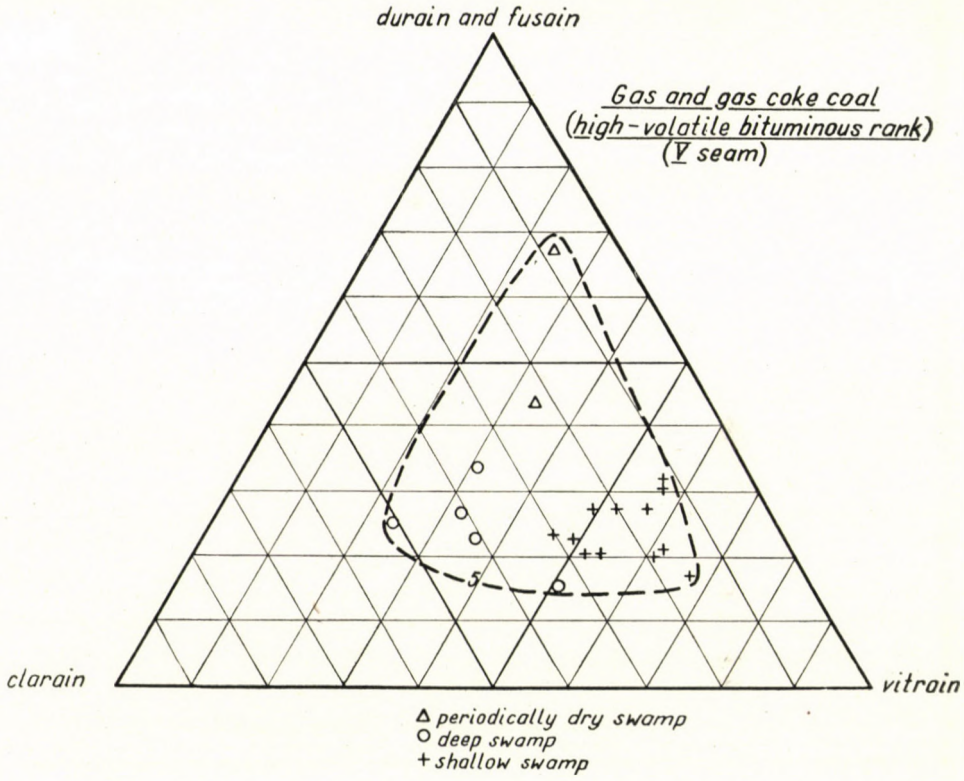


Fig. 4

the fact that in periodically dry swamp regions the peat formed in deeper swamp zones will undergo a varying degree of alteration.

Let us consider now the coals of higher rank. As regards bituminites, cutinite is first altered at the gas coal stage — into a vitrinite-like material. At the low-volatile bituminous stage it is followed by resinite, sporic and pollenic exinite. Later on, at the steam coal and semi-anthracite stage even oxinites are gradually turned into a vitrinite-like material. In this way clarain, succeeded by durain and finally by fusinite, will be increasingly „vitrinitized", according to the nomenclature used in routine analysis. As a consequence, at the stage of steam coal even a smaller percentage of clarain may indicate a deeper swamp

zone. The situation is shown approximately in Fig. 5 based upon several Mecsek Mountains data. In the further stages of coalification, past the semi-anthracite stage a smaller percentage of durain plus fusain — naturally only if accompanied by very small amounts of clarain — may represent a shallow or even periodically dry marginal swamp.

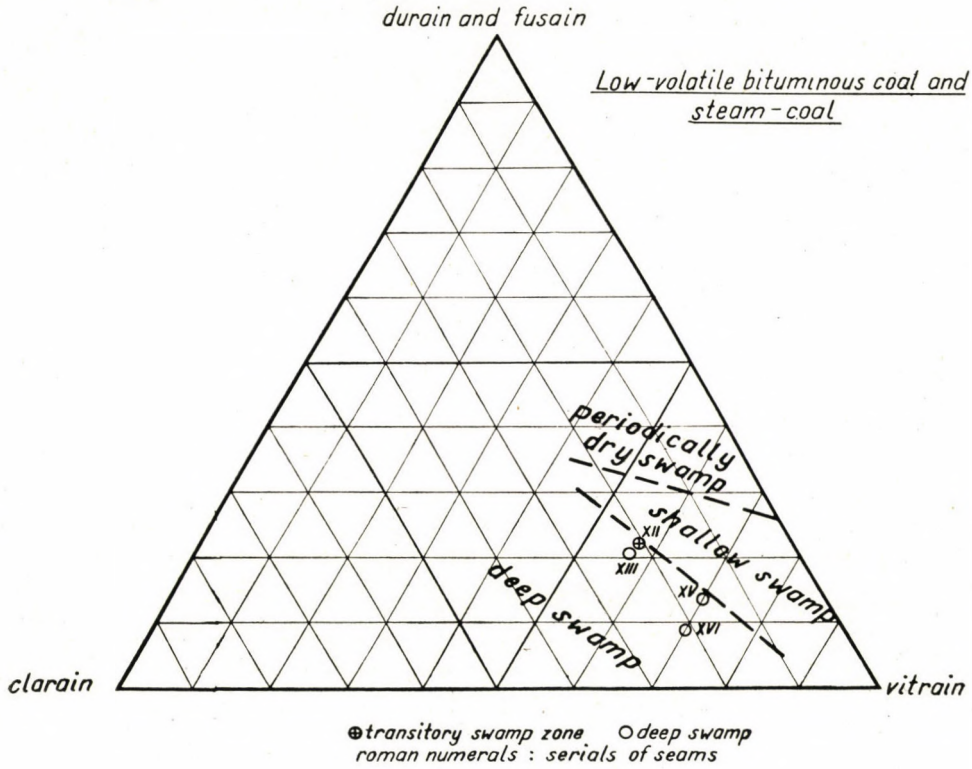


Fig. 5

The possibility of a reliable determination of swamp zone types will of course be reduced with increasing coalification.

* * *

The above diagrams established for the Liassic coal fields of the Mecsek Mountains, may in theory be valid at least qualitatively for any type of coal of a given degree of coalification, although smaller differences seem most probable even within groups of identical rank. The author tried to apply this method to several carboniferous coal regions. The results obtained seem to prove the

possibility of determining the relative depth and extension of the swamp zones also for carboniferous coals. It is proposed to give a detailed study on this subject. At any rate, it is considered highly desirable to increase the exactitude of the diagrams by increasing the number of data evaluated.

* *
*

The quantity of *inorganic constituents* is less suitable to serve as a basis for distinguishing swamp zones. It is more dependent on the relief and other characteristics (slope angle, see Chap. II) of the area of denudation as well as of the pattern of inflowing waterways. The abundance of inorganic material shows a variation more intense than that of the organic constituents. On the basis of data obtained on brown coals (Fig. 1) it may be, however, assumed that within a given swamp system — i. e. within a given seam — the percentage of inorganic constituents will be greater in the marginal and shallow parts of the swamp than under the quiet circumstances of the deeper swamp zones. At the deepest parts of the swamp, adjacent to the open water of lake or sea, the percentage of inorganic material shows, however, a marked rise caused by the rapid drop of the absolute amount of organic material.

The percentage of the inorganic constituents of the Mecsek Mountains Liassic coals seems to corroborate this relation. The following table shows the microscopically determined averages of inorganic constituents as evaluated from column powder samples :

	Carbonaceous shale bands within the seams %		Partings %	
	average	extremal	average	extremal
Shallow-swamp coals	14,5	5—24	13,0	2—18
Transitory (shallow to deep-swamp) coals	8,3	5—13	3,7	3— 4
Deep-swamp coals	8,3	2—29	5,6	1—14

The carbonaceous inclusion of the partings seems to exhibit also variations depending on the swamp zone type. They are chiefly oxinitic — fusain and coarse-grained micrinitic — when of shallow and periodically dry swamps, and contain more huminite (vitrain) when of the deeper zones.

* *
*

The *pyrite content* shows an intense scattering : no well defined relation between swamp type and pyrite content has been known so far. The pyrite

content of brown coal seems to be greater in the more reductive surroundings of the deeper swamp zones. The average pyrite content of the analyzed Mecsek Mountains bituminous coal seams exhibits marked zonal differences. However, the trend of variation is opposite to that observed in brown coals, as more pyrite was found in shallow and periodically dry swamps than in the deeper ones, as shown by the following values :

	Coals of periodically dry and shallow swamp zones	Coals of the transition zone between shallow and deep swamp	Coals of the deep swamp zone
Average %	2,8	2,7	0,9
Extremal %	1—7	0,7—5,5	0,1—1,6

This difference may be due to the generally more intense reducing properties of the older coal swamps, the redox potential being sufficiently low even in shallow swamps to grant the thriving of iron sulphide bacteria. The p_H conditions of the coal swamp are likewise favourable for this purpose.

It could be proved statistically that sclerotia are most abundant in the drier marginal zones.

With the determination of the swamp zone a direct way is obtained to establish the conditions of formation of the different coal macerals.

II. The coal seam and its partings

There are some possibilities of checking the petrographic determination of the swamp zones. The original surroundings and the marginal hills of the swamps of older bituminous coal are far more difficult to reconstruct than those of the younger brown coal basins because of the more intense tectonic alteration of the former. In this way the direct checking of the obtained swamp zone distribution by the lay-out of the marginal mountain ranges is often impossible with ancient coal fields.

Therefore two other ways of checking the results of petrographical swamp zone analysis for older coal will be dealt with in the following : first the correlation of the properties of the coal seams and those of their partings and second the evaluation of the results of spore and pollen analysis. Although unsuitable for systematic application and far from yielding quantitative results, these considerations may give useful information serving to support in a number of cases the coal petrographical method.

The relations between coal and its partings to be described later are chiefly valid for large, mostly water-covered swampy areas, fed presumably only by smaller rivers and creeks, their sedimentary complex consisting essentially of coal, clay, sand and fine gravel and excluding any coarser sediments. Concerning facies conditions of partings important new contributions are given by soviet geologists [12].

Let us consider first if the natural sequence of swamp zones from the margin towards the open water can be continued for zones of greater depth with inorganic sediments of coarser grain size, as follows :

oxinite — vitrinite — bituminite — clay — sand — gravel.

In this sequence the swamp zones are represented by their most characteristic macerals as determined in the preceding chapter :

oxinite — vitrinite — bituminite — clay.

(Oxinitic coal : deposition of marginal swamp zone; vitrinitic coal : deposition of shallow swamp zone; bituminite coal [with much clarain] : deposition of deeper swamp zone; clay : deposition of zones deeper than swamp.) The members of the latter, four-member sequence differ only in the depth of the swamp. The slope angle is small throughout the areas of drainage and deposition and, consequently, there is no inflow carrying material of greater grain size.

On the other hand, the six-member sequence is controlled by two factors, viz. the depth of water at the locality of deposition and the distribution of slope angles in the drainage area. Sand and gravel deposition does not depend chiefly on the depth of water but rather on a given velocity of flow, most simply characterized by the parameter of slope angle. In the six-member sequence the four members of small slope angle are succeeded by two members indicating an increase of slope angle.

The six-member sequence represents, therefore, a possibility rather than a necessity. The last two members can appear at any point of the sequence, in the case of an increase of slope angle of the immediate drainage area.

Now it is obvious that with greater slope angles, as indicated by coarser, sandy partings, the breadth of the swamp zones will decrease under otherwise identical circumstances. Coarser sandy partings often indicate, consequently, a smaller lateral extension of the seam. On the contrary, if the sediments enclosing the coal seam are all of argillaceous nature without coarser material, the relief may be supposed generally to have been nearly horizontal and exempt of greater slope angles. Consequently, the swamp zones had a greater extension perpendicular to the shore line. This fact is of great economic importance as it is connected with the problem of the lateral extension of the seams.

The determination of the swamp zones allows an evaluation of the tectonical meaning of a stratigraphical swamp sequence. Regarding as a standard

velocity of tectonical sinking the one which equals the velocity of deposition, an above-standard value of tectonical sinking is indicated by the succession in the given sense of any two members of the four-member sequence, whereas a succession in the opposite sense shows that the velocity of tectonical sinking has fallen below standard. As long as only the four members of this sequence are encountered, the velocity of sinking was uniform throughout the entire swamp region and drainage area, the slope angle having attained only small values. However, if the sequence of swamp sediments also contains coarser sandy members, an increase of slope angles is indicated by the resulting relative uplift of the encircling lands.

There exists a statistical relation between the grain size of the partings and the thickness and quality of the adjacent seams in the stratigraphically vertical sense as well. Already STEVENSON [13] observed in a number of cases that the thickness of the seam increases with the grain size of the partings. On the basis of the preceding statements the reason for this is quite obvious. The increase of grain size being connected with an increase of slope angle, i. e. with a relatively quicker tectonical sinking, a thickening-out of the coal seam will occur between coarser partings. Such parts of the seam will probably tend to exhibit deeper facies characteristics.

The seam is of uniform thickness if 1, the relief of the marsh wood surface was fairly congruent with that of the ground water level, i. e. if the circumstances of formation were essentially uniform and, 2, if this uniformity was preserved also after the swamp stage, the peat beeing covered soon enough by younger sediments to prevent uneven denudation.

If, however, the relief was uneven already before peat deposition, and if the swamp basin was of varying depth, then peat layers of varying thickness would have been formed. The process of uneven erosion is generally connected with an increase of grain size and the appearance of coarser-grained sediments indicates a greater probability of uneven sedimentation and/or erosion. A coarse-grained floor calls attention to originally uneven conditions of peat formation. On the other hand, uneven erosion after the swamp stage may be indicated by coarser-grained sediments of the roof.

This relationship represents a certain extension of WALTHER's law of facies succession for the case of coal seam erosion.

The petrographical properties of the coal seam often show intense variations in contrast of the uniformity of thickness. The petrographical variability of the coal depends partly on the relative situation of the samples considered within the swamp system, the variability being greater in the direction perpendicular to the strike of the swamp zone than parallel to it. On the other side, the variability is by far greater in the marginal zone of periodically dry swamps than in the inner swamp regions, as it was shown in the preceding chapter.

Ash content is primarily a function of the water quantity drawn from the drainage area, of the average slope angle of the same, and of the surface of the sedimentation area. The increase of the two former factors results in an increase of ash content, while the increase of the surface of deposition effects a decrease of the same. Coal seams of small, rapidly sinking coal basins contain, therefore, on the average more ash than the seams of larger basins. Evidences of these relationships are observed in Hungarian coal fields of different ages.

The ash content gives in connection with the swamp zones direct information on the areal extension of the swamp, i. e. on the original extension of the coal seam. The shallow zones of small swamps lie chiefly near the shoreline and are relatively well supplied with clastic terrigenous materials. Consequently, here the ash content is on the average greater than in the transition to deeper zones. Reversely, the shallow zones of large swamp regions are spread in a wide area and lie chiefly far from the shoreline cut off by deeper areas from the source of terrigenous material. Their ash content is accordingly smaller than that of the deeper zones. (Examples will be given in the next publication.)

There is a theoretical necessity for the decrease of ash content with progressing metamorphosis, due to the metamorphic differentiation. The decrease in ash content can be often demonstrated past the coking coal stage. Certain discrepancies observed in the Mecsek Mountains Liassic coal field need further investigations.

There are some statistical differences also between the limnic and paralic deposits of a given coal field. The partings of limnic sequences show a greater lateral grain size variability than the sediments standing under the uniformizing influence of the sea. The partings under marine influence are on the average finer-grained, thinner-bedded and interchange more frequently with coal seams than the limnic ones. Similarly, the coal seams of the paralic sequence are generally thinner and of greater lateral extension.

The Mecsek Mountains Liassic coal fields, representing a transition from the limnic to the paralic type, furnish evidence to the above statements [8].

Furthermore, in the Mecsek field the lower, and at the same time, more limnic seams are of a predominantly deep-swamp nature, whereas the upper, paralic ones show chiefly characteristics of shallow or even periodically dry swamp formation. In the limnic period peat mostly exhibits relatively deep facies, whereas the swamp formations of the paralic, marine period occur chiefly at the phases of relative uplift. The predominant deep-swamp character of the limnic seams may be due to the fact that in the limnic period the marginal shallow-swamp deposits were more easily denudated, whereas in marine times the superimposed sediments of the ingressing sea often preserved the marginal peat deposits as well.

III. Evaluation of the results of spore and pollen analysis for swamp zone determination

Data on spore and pollen analysis may be also useful for checking the results of petrographical swamp zone determination.

In the general case, i. e. when considering an entirely random distribution of wind directions, the probability of occurrence and the abundance of a given spore or pollen genus will be the greater the nearer the investigated deposit lies to the growth locality of the genus in question.

This relationship is, however, fundamentally influenced by the extremely variable factors of air movement so that, theoretically, a distribution exactly opposite to the outlined one is possible. A predominating land wind may induce an accumulation of dry-land forms in the deep swamp, whereas a predominant sea wind may cause an enrichment of water-plant spore or pollen in the marginal zones of the swamp.

The same line of thought also applies to the average dimensions of coniferal pollen, depending primarily on the average wind velocity component lying in the line drawn from the growth locality to the locality of the deposition. Only in the case of a uniform random wind distribution are the dimensions of pollen related to the distance of these two points and do yield some estimates as to the distance of the shore-line.

Consequently, the relation of the results of spore and pollen analysis to the general lay-out of the swamp zones is a function of the variability of the wind systems. — In the case of the Mecsek Mountains Liassic coal field the evaluation of the average data obtained from larger areas yielded a fairly definite relationship between swamp zone character and spore-pollen composition indicating an approximately statistical distribution of wind directions.

The spore and pollen analysis of the Mecsek Mountains Liassic coals was carried out by F. GÓCZÁN of the Hungarian State's Geological Institute [8]. He calculated for the purpose of swamp zone determination the spore and pollen percentages of the moist swamp flora and of the dry-land plants. The greater the ratio of dry-land pollen and spores to swamp pollen and spores, the greater the shore distance and, on the average, the greater the depth of the swamp. The dimensional variation of coniferal pollen types has shown a fairly good agreement with the results of petrographical swamp zone determination and with the ratio of dry-land against swamp spore and pollen.

* *
*

In comparing the three outlined possibilities of determining or checking the swamp zone distribution of ancient coal seams, it must be stressed that the

basic coal petrographical method yields data concerning swamp depth, whereas the grain size distribution of partings is connected chiefly with slope angles and the data of spore and pollen analysis with shore distance.

SUMMARY

On the basis of the variation of petrographical composition of younger brown coals and of peats (Fig. 1) a method for determining the swamp zones is developed also for more ancient higher-rank bituminous coals. Fig. 2 shows the composition of brown coal as a function of swamp zone type, Fig. 3 the same for low-rank bituminous coal and Fig. 5 for medium-rank bituminous coal. The data on bituminous coals are based upon new petrographical analysis results of Mecsek Mountains Liassic coals.

It is also shown that checking of these results is made possible by an investigation of the properties, especially the grain size, of the partings. Coarser-grained partings are related to greater slope angles of the drainage area and, therefore, indicate on the average narrower swamp zones and smaller values of lateral extension of a given coal type. A relation of ash content to the velocity of tectonical sinking and to the original extension of the swamp area is also outlined.

In some cases also the data of pollen and spore analysis of the coal — especially the ratios of dry-land pollen and spore genera to those of land plants — may prove serviceable for checking the petrographically determined swamp zone types.

With the determination of the swamp zone a direct way is obtained to establish the conditions of formation of the different coal ingredients. The determination has a bearing also on the distribution of coal trace elements.

LITERATURE

1. *Хабаков, А. В.:* О неравномерности накопления и об основных периодах развития органогенных фаций. (Habakov, D. V.: On the Variations in the Deposition and on the Basic Periods of Development of Organogenic Facies). XVIII. Труды сесс. Межд. геол. конгр. 1937.
2. *Жемчужников,* Ю. *А.:* Развитие угленакопления в геологической истории. (Zhemchuzhnikov, J. A.: Development of Coal Formation throughout Geological History). Изв. АН СССР, Сер. геол. 1955, 3.
3. Szádeczky-Kardoss, E.: Altersverschiedene Durittypen und paläobotanische Entwicklung der Geschlechtszellen. Mitt. Berg- u. Hüttenm. Abt. Sopron, 1943, pp. 323—329.
4. Teichmüller, M.: Zum petrographischen Aufbau und Werdegang der Weich-Braunkohle. Geol. Jahrb. f. d. Jahre 1943—1948 (1950), Bd. 64.
5. Ettre—Romwalter—Szádeczky—Takács: A kőszén képződése, kémiája és bányászata (Origin, Chemistry and Mining of Coal). Vol. I, Budapest, 1952 (In Hungarian).
6. Szádeczky-Kardoss, E.: Szénkőzettan (Coal Petrology). Budapest, 1952. (In Hungarian)
7. Abramski—Mackowsky—Mantel—Stach: Atlas f. angew. Steinkohlenpetrographie Essen, 1951.
8. — A mecseki liász kőszénösszlet komplex vizsgálata I. (On the Complex Investigation of the Mecsek Liassic Coal Fields). M. Áll. Földt. Int. Évk., XLV, 1, 1956.
9. Thiessen, R.—Sprunk, G. C.: Microscopic and Petrographic Studies of Certain American Coals. Washington, 1935.
10. Mackowsky, M. Th.: Die quantitativen Methoden zur Kohlenpetrographischen Anschliffuntersuchungen. Proc. Intern. Comittee for Coal Petrology, 1954, pp. 17—24.
11. Vadász, E.: A Mecsek-hegység (Das Mecsek-Gebirge), Budapest, 1935.
12. *Логвиненко, Н. В.— Карпова, Г. В.:* Фации Донецкой угленосной формации. (Logvinenko, N. V.—Karpova, G. V.: Facies of the Donbas-Coal Formation). Докл. АН СССР, 1954. pp. 133—136
13. Stevenson, J. L.: The Formation of Coal Beds. Proc. Am. Phil. Soc. 1911—1913.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ БОЛОТНЫХ ЗОН В ПЛАСТАХ УГЛЯ

Э. САДЕЦКИ-КАРДОШШ

Резюме

На основании изменений петрографического состава торфов и молодых бурых углей (рис. 1) был разработан метод для определения болотных зон в связи с более древними каменными углями более высокого качества. Рис. 2 представляет состав бурого угля в функции типа болотной зоны. На рис. 3 изображено то же для низкокачественного каменного угля, а на рис. 5 — для каменного угля среднего качества. Данные, касающиеся каменных углей, обосновываются результатами петрографических анализов, проведенных в последнее время на лейасовых углях гор Мечек.

Автор указывает и на то, что вышеупомянутые результаты могут быть проверены при помощи изучения свойств прожилок, и особенно размеров зерен. Более грубозернистые прожилки приурочены к более значительным углам падения водосборной площади и поэтому указывают на более узкие болотные зоны и на меньшие величины бокового распространения того или иного типа угля. Зависимость зольности от скорости тектонического погружения в общих чертах также обсуждается.

Данные спорово-пыльцевого анализа угля, особенно соотношения, существующие между родами континентальных спор и пыльцы и таковыми наземных растений, иногда являются хорошо используемым признаком для контроля петрографически определенных типов болотных зон.

BAUXITE ET TERRA ROSSA

Par

E. VADÁSZ

UNIVERSITÉ L. EÖTVÖS, BUDAPEST

La connaissance approfondie, acquise dans le terrain même, des plus importantes occurrences bauxitiques de la zone méditerranéenne de l'Europe et l'étude détaillée et comparative des terrains bauxitiques de la Hongrie nous a permis de faire avancer nombreuses questions du problème de la bauxite. Entre autres nous sommes d'avis que la théorie concernant l'origine de la «bauxite karstique» à partir de la terra rossa est insoutenable. En mème temps nous avons aussi indiqué l'impossibilité de qualifier la bauxite comme un sédiment chimique marin (ARCHANGELSKY). Dans la présente étude, par la suite, nous mettons aussi en doute l'origine de la terre rouge caractéristique de la zone méditerranéenne (terra rossa), comme un produit de l'altération des roches calcaires.

La question de l'origine de la terre rouge, localisée à la zone méditerranéenne, aux abords de la Méditerranée et de la mer adriatique, a trouvé sa place dans la littérature géologique et surtout dans la littérature pédologique depuis un siècle environ. Les études multiples concernant ce sujet donnent surtout la description isolée de la terre rouge des divers terrains sans rapport avec les conditions de l'espace et du temps y attachées. De ces descriptions on peut tirer le résumé suivant des traits caractéristiques généraux de la terre rouge.

1. La terra rossa caractéristique, en occurrence aux abords de la Méditerranée et de la mer adriatique, est liée exclusivement à des roches carbonatées (calcaires).

2. La couleur rouge de la terra rossa n'est pas le produit caractéristique de l'altération des roches calcaires des abords de la Méditerranée (HARRASSOWITZ, 1930) et n'est rouge nettement que là où le calcaire sous-jacent est aussi rouge (BLANCK—GIESEKCE : Chemie der Erde III).

3. Selon HARRASSOWITZ (1930) la terre rouge ne représente pas un typ de sol indépendant ; dans le karst elle n'occupe une place qu'à la base d'un profil d'altération détruit, remué. («Somit stellt diese Roterde keinen selbständigen Bodentyp dar, sie ist im Karst nur der tiefere Teil eines zerstörten und umgelagerten Verwitterungsprofiles»).

4. Elle s'accumule sur les plateaux et les pentes karstiques, ainsi que dans la plaine située en contre-bas (les poljés).

5. En chaque endroit d'accumulation, surtout aux plateaux karstiques, son trait caractéristique c'est le manque ou l'état clairsemé de la végétation et le manque d'humus qui en résulte.

6. Elle se distingue toujours nettement de la base calcaire, sans couche de transition. Ce fait est aussi en contradiction avec la supposition d'une origine comme résidu illuvial de la dissolution du calcaire.

Les hypothèses selon lesquelles la terre rouge résulterait d'un processus de formation de sol sont fortement contestables. La dérivation comme résidu de la dissolution des calcaires est fort invraisemblable parce que jamais elle ne prend en considération la question de l'âge géologique ; elle compte surtout avec le Pleistocène et laisse hors de considération les différences entre les différentes espèces de calcaires et de dolomies. Les conditions climatiques spéciales à la formation de la terre rouge ne peuvent pas être localisées dans les périodes relatives. Il est hors de doute qu'actuellement la terre rouge ne se forme pas dans ses aires d'occurrence. Dans ses occurrences actuelles elle forme des amas résultant, pour la plupart, d'une dénudation terrestre miocène et pliocène, soumis à l'érosion ultérieure dans les terrains karstiques.

La terre rouge recouvrant les plateaux est un résidu d'altération terrestre ancienne (Miocène — Pliocène — Pleistocène), la terre rouge des pentes et de leurs abords est le produit d'une transportation pleistocène — holocène. En aucun cas elle n'est pas un résidu de l'altération du calcaire. Selon BLANCK la terra rossa la plus caractéristique est celle du Karst d'Istrie et de Croatie. Cette affirmation vient de ce qu'il n'y avait pas encore des analyses convenables d'échantillons semblables des terres rouges d'Espagne, d'Italie méridionale et de Grèce. Mais il n'y a pas de différences territoriales essentielles dans la constitution chimique.

Il est surtout remarquable, que l'apparition territoriale de la terra rossa en Europe est restreinte, dans l'ensemble, à la zone de la «bauxite karstique». Ce n'est pas l'œuvre du hasard, parce que — selon nos observations — la terre rouge n'est nulle part un résidu de la dissolution du calcaire, mais elle est un produit de l'altération de la bauxite, elle est le résidu de la dénudation de grands terrains bauxitiques anciens. Cela est démontré par les terrains bauxitiques de la France Méridionale, de l'Italie, de l'Istrie, de la Dalmatie et de la Grèce, où les terrains à terra rossa accompagnent partout les parties plus ou moins dénudées des rangées de bauxite. Dans la rangée Sud-Est des Abruzzes renfermant des gisements de bauxite récemment reconnus, A. BALLY décrit d'une manière bien caractéristique les remblayages des fentes et des dépressions karstiques plus importantes (1954, p. 45). «Die Taschen selber sind von einer rötlichen erdigen terra rossa Masse ausgefüllt, in der erbsengrosse, bald grössere, bald kleinere Bauxitpisolithe unregelmässig verteilt und stellenweise durch

Kalzit zusammengekittet sind.» Nous connaissons de pareilles brèches d'os pisolithiques, à ciment de calcaire aragonitique, à terre rouge, d'âge pleistocène à Villány, Beremend et Csarnota, dont la microfaune d'une richesse insurpassée a été rangée par M. KRETZOI dans la période mindélienne. En Istrie on peut obtenir par triage, à partir de la matière à terra rossa accumulée dans les nombreuses dépressions des dolines et ainsi conservée, des fragments et des mottes plus ou moins grands de bauxite. La même situation se présente sur les plateaux calcaires de la montagne Bihar en Roumanie ; sur la surface karstique on voit sur une grande étendue des mottes de bauxite à diaspore ; parmi les pièces plus resistantes, d'une dureté de 6 à 7 degrés Mohs, la terre rouge a été emportée par les eaux en de nombreux endroits. L'aspect de ce terrain abondamment recouvert de mottes de bauxite a conduit à une estimation très erronnée de la quantité de la bauxite de Bihar.

Nous avons reconnu ces faits géologiques déjà au cours de nos recherches sur l'occurrence de la bauxite en Transdanubie commencées dans les premières années de la deuxième décade de ce siècle. Nous avons reconnu les paquets de terre rouge fréquents dans les dépressions doliniques des plateaux calcaires et dolomitiques fortement dénudés des terrains bauxitiques transdanubiens, comme des restes de bauxite et nous les avons considérés comme des indicateurs de la bauxite dans les recherches géologiques (Bakony, Halimba, Montagne Vértes, Villány, Montagne de Harsány). Ces traces de bauxite à terre rouge des rebords dolomitiques nous ont conduits à rechercher la bauxite en profondeur au fond des bassins et des baies situés entre les mottes de dolomie.

Nous avons trouvé la même situation dans les environs de Aggtelek et sur le karst de Slovaquie (Pelsőc), et même dans les Karpates occidentales et aussi dans les Alpes (vallée de la Sann, Wochein).

Selon nos recherches il est donc évident que la terra rossa n'est pas un produit de formation de sol, mais elle est formée par l'accumulation sur place d'un sédiment originaire de l'altération terrestre de la bauxite. Dans ce sens on peut bien la distinguer de «l'argile rouge» pleistocène hongroise que de l'argile rouge formée par l'altération latéritique des andésites et des basaltes survenue à la fin de l'époque pliocène (VADÁSZ, 1952). Cette constatation géologique indéniable, supportée aussi par quelques données de la littérature, comme on le verra plus bas, est, dans le rapport de la bauxite et de la terra rossa, le renversement de la théorie à terra rossa périmée de la formation de la bauxite. Elle est plausible, parce que les deux argiles sont de composition chimique semblable et elles contiennent aussi les mêmes parties minérales. T. KORMOS dans une communication déjà entièrement dépassée (1928) a mentionné que «c'est à peine qu'on peut faire la distinction, ou pas du tout, entre la bauxite paléocène de Gánt et la terra rossa de nos jours». Comme preuve il présente les analyses suivantes :

	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Perte à l'incinération
Gánt, toit éocène inf.	35,57	34,32	15,37	1,35	13,12
Olaszfalu, argile aptienne du toit	35,50	34,78	—	—	—
Terra rossa, Plase	32,89	35,42	15,03	—	15,23

Selon KORMOS «dans ces cas les circonstances stratigraphiques et topographiques, ainsi que l'allure pétrographiques peuvent seules servir comme directives».

Depuis lors l'éclaircissement de la notion de la bauxite a beaucoup avancé par la distinction allite — siallite, et, d'après nos recherches selon la méthode dialectique, nous avons appris que les échantillons de roches de Gánt et Olaszfalu mentionnés n'appartiennent pas à l'ensemble des bauxites, mais représentent des sédiments de couverture d'eau douce et marines, respectivement, à la matière bauxitique, remués par les eaux, resilicifiés, à teneur en TiO_2 ammoindrie (VADÁSZ, 1935). Il n'est pas nécessaire de pousser plus loin l'évolution historique de la confusion quant au problème terra rossa — bauxite, nous mentionnons seulement que la bauxite de la montagne Vértes a été décrite pour la première fois par TAEGER (1908) comme «terra rossa tertiaire».

L'énumération des nombreuses données d'importance moindre ne peut pas faire l'objet de notre mémoire. Mais nous devons mentionner l'étude multilatérale de DE WEISSE, dans laquelle cet auteur donne l'explication de la formation de la bauxite d'après la théorie de la terra rossa, mais quantitativement il ne la trouve pas suffisante. «Pour ma part, la terra rossa, tout en conservant les caractères d'un dépôt éluvial, se déplace lentement sur la surface calcaire et finit par s'accumuler dans les fonds de dolines occupant les régions basses de la plaine d'abrasion ; ce n'est qu'ainsi que j'explique la concentration en amas de plusieurs milliers de tonnes d'un résidu dont la proportion est si faible dans le calcaire» (p. 139).

Cependant DE WEISSE, se servant d'exemples du Montenegro, mentionne l'identité existant entre les conditions de gisement de la terra rossa et de la bauxite remaniée et rappelle aussi les débris de bauxite renfermés dans la terra rossa. Comme nous l'avons exposé déjà dans l'introduction du présent mémoire ces exemples peuvent être multipliés en liaison avec tous les terrains bauxitiques de la zone méditerranéenne, et même les terrains à terra rossa sont liés pour la plupart à des terrains bauxitiques. DE WEISSE mentionne encore que, dans les vallées et les parties de bassin en proximité des gisements de bauxite, la terra rossa est d'une épaisseur surprenante. En dehors des terrains à terra rossa, le sol résiduaire de dissolution dans les dolines est de couleur jaune ou brune.

En connaissance de toutes ces données nous trouvons supporté davantage notre point de vue sommaire exprimé en 1951 par rapport à la théorie de la

terra rossa, en soulignant la formation sialitique — latéritique — kaolinitique de la bauxite, vérifiée depuis lors par un nombre d'autres études. Nous tenons comme quantitativement insuffisant le matériel résiduaire de la dissolution du calcaire, matériel que nous tenons d'ailleurs comme non convenable aussi au point de vue qualitatif. La marche de la formation de la bauxite, à partir de la matière première de la latéritisation, est la suivante, selon les études analytiques de la littérature américaine (ALLEN, 1948) : 1. désilification ; 2. formation de minéraux d'argile et migration de l'hydroxyde d'aluminium ; 3. resilification, avec formation de minéraux d'argile par la combinaison de la silice et de l'hydrargillite. Ce dernier processus a lieu dans la terra rossa, formée au cours de l'altération de la bauxite.

Le rôle de la roche carbonatée de base dans le processus de la formation de la bauxite n'est pas encore entièrement élucidé. L'alcalinité calcaire est d'un effet désilificant. Cependant dans le processus de resilification le milieu à alcalinité calcique acquiert de même un rôle géochimique dans la dissolution de la silice dans sa combinaison avec les minéraux d'argile.

Concernant le rapport de la terra rossa et de la bauxite nous pouvons encore mentionner quelques remarques contradictoires de P. NIGGLI (1952, p. 72) : «Roterden auf Kalk- und Dolomitgestein gehen aber auch in Bauxite über». Dans ce que nous avons écrit plus haut nous avons soutenu notre avis contraire. Au même endroit P. NIGGLI présente un profil de la Herzégovine fait par DE WEISSE «avec de la terra rossa secondaire» au-dessus de la bauxite (p. 73, fig. 19). Plus loin NIGGLI écrit le suivant : « . . . doch fehlt selbst bei oberflächlicher Anwesenheit von terra rossa ein eigentliches Umwandlungsprofil, wie bei den Lateriten. Sekundäre Umwandlung von Bauxit zu terra rossa zum Beispiel durch Einschwemmung von sandigem Material, ist gleichfalls möglich».

Selon P. NIGGLI la terre rouge, pauvre en humus, se forme par l'altération des roches carbonatées riches en sels solubles, sous un climat méditerranéen. L'action protectrice de la silice colloïdale favorise la formation des sesquioxides, la chaleur estivale favorise le mouvement de bas en haut des electrolytes en augmentant l'évaporation et provoque leur concentration. Dans la terre rouge la dissolution est moindre que dans les latérites, ainsi la silice est lessivée en un degré moindre. Il ajoute à cela que la terre rouge se forme aussi sur des roches silicatées. Ces processus chimiques peuvent être rapportés aussi à l'origine de la terre rouge à partir de la bauxite, avec cette modification, que dans la terre rouge le surplus en silice peut être mis en rapport avec la resilification mentionnée. Selon NIGGLI la composition centésimale des échantillons de terra rossa caractéristiques de la région méditerranéenne varie entre les limites suivantes : SiO_2 20—60, Al_2O_3 10—40, Fe_2O_3 5—17, TiO_2 1—3, perte à l'incinération 7—20. Selon nos observations une teneur en Al_2O_3 excédant 30 % provient de la présence de débris de bauxite dans la terra rossa.

On trouve aussi dans la littérature récente des données plus ou moins incertaines concernant le caractère de «sol» de la terra rossa. Nous avons mentionné en maints endroits que la latérite n'est pas un sol, la latéritisation n'est pas un processus de formation de sol, mais il y a des sols latéritiques provenant des latérites. Nons établissons le même pour la terra rossa, dont le caractère de sol ne provient pas de l'altération du calcaire, mais de celle de la bauxite. Dans ce sens la terra rossa de la zone méditerranéenne n'est pas un sol lié au climat (climasol), mais elle représente un sol lié, au sens étroit, à la roche (lithosol), un sol provenant de la bauxite (SCHAUFELBERGER, 1954). La pédologie russe de J. F. GARKUSCHA (1953) traite cette question aussi du même point de vue, en mentionnant le caractère à altération de bauxite de la terra rossa, et pour le confirmer elle souligne le fait géologique connu que dans les terrains calcaires des tropiques il n'y a pas de formation de terre rouge actuellement. Contrairement à cet avis juste, dans le livre russe sur les sols de l'Afrique de Z. Ju. CHOKALSKAIA on retrouve les constatations dépassées, contradictoires de NIGGLI. L'auteur observe correctement que la latérite n'est pas un sol, mais une formation géologique, et ne peut se transformer en sol que par une altération ultérieure, parce que la cuirasse latéritique rend impossible l'établissement d'une végétation et la formation de l'humus. Cependant, plus loin CHOKALSKAIA a écrit que la terra rossa méditerranéenne n'appartient pas au groupe des terres rouges et des latérites de l'Afrique, mais elle constitue un sol provenant de calcaire, pauvre en humus ; elle est le produit d'un climat chaud-humide.

La Conférence Internationale de Pédologie Méditerranéenne de 1947, tenue à Montpellier et à Alger, s'est aussi occupée de la question de la terra rossa, et, en tenant compte des différences minéralogiques et physicochimiques qui la distinguent de l'argile rouge tient comme probable sa formation sous un climat différent de celui de nos jours.

RÉSUMÉ

La «terra rossa» de la zone méditerranéenne est un produit d'altération de la bauxite et comme telle elle représente une formation liée à la zone des roches bauxitiques d'antan, et non au climat de nos jours.

Comme constituants minéralogiques toutes les terra rossa d'une telle origine renferment des minéraux aluminiques, surtout de hydrargillite, et, d'une manière prédominante, leurs espèces constituées de gels (sporogelite, alumogel, cliachite). Leur présence résulte de l'altération géochimique des minéraux aluminiques de la bauxite, et leur quantité dépend de la distance de l'ancien terrain bauxitique et du degré de la recristallisation.

Ni la bauxite, et encore moins la terra rossa n'ont aucun rapport quant à leur origine avec l'altération des roches calcaires, ce qui cependant n'exclue pas, dans le cas de la formation de la bauxite, un certain rôle géochimique de la base calcaire à action alcaline.

La définition originale ancienne de TUČAN, selon laquelle «Bauxit ist die ältere terra rossa und terra rossa ist der jüngere, rezente Bauxit» (1912) n'est aucunement valable, parce que la terra rossa provenant de la bauxite n'est plus une bauxite et n'est pas de formation récente. Sa rebauxitisation exige des circonstances climatiques et physicochimiques entièrement changées.

BIBLIOGRAPHIE CHOISIE

1. AGAFONOFF, V. (1934): Les sols de France au point de vue pédologique. Soil Res. IV.
2. ALLEN, V. T. (1948): Bauxitization and resilication. Bull. Geol. Soc. Am., **59**.
3. BALLY, A. (1954): Geologische Untersuchungen in den SE Abruzzen. Inaug. Diss., Zürich.
4. BIDLÓ, G. (1954): Néhány bükkhegységi terra rossa röntgenvizsgálata (L'examen radiographique de quelques terra rossa de la Montagne Bükk). Földtani Közlöny, **84**.
5. BLANCK, E. (1930): Die Mediterran-Roterde (Terra rossa). Handbuch der Bodenlehre, III. Bd.
6. BLANCK, E. (1928): Chemie der Erde, **3**.
7. BLANCK, E. (1930): Linck Festschrift, Chemie der Erde.
8. CHOKALSKAIA, Z. JU. (1948): Почвенно-географический очерк Африки, Москва—Ленинград (en russe).
9. Compte rendu de la Conférence Internationale de Pédologie Méditerranéenne (1947). Association Française pour l'Étude du Sol, Paris, 1948.
10. GARKUSCHA, I. F. (1953): Bodenkunde. Deutscher Bauernverlag (Traduction du russe).
11. HARRASSOWITZ, H. (1926): Studien über mittel- und südeuropäische Verwitterung. Geol. Rundschau, Steinmann-Festschrift.
12. HARRASSOWITZ, H. (1928): Südeuropäische Roterde. Chemie der Erde, **3**.
13. KERNER-MARILAUN, F. (1923): Sitzungsber. Akad. d. Wiss., Wien, Math. Nat. Kl. Abt. 1, **132**.
14. KERR, P. F. (1955): Hydrothermal alteration and weathering. Geol. Soc. America, Spec. Papers, **62**.
15. KORMOS, T. (1928): Bauxit, laterit, vörösagyag (Bauxite, latérite, argile rouge.) Bány. Koh. Lapok, **76**.
16. KUBISTA—MARSCHALKO—ROZLOZSNIK (1953): Predbezna zpráva o vyskytoch cervenice v juhoslovenskom kraje. (Vorläufiger Bericht über die Terra Rossa-Ablagerungen des südslovakischen Karstes.) Geol. Sbornik IV.
17. LANG, R. (1922): Verwitterung. Fortschr. d. Mineralogie.
18. LEININGEN, W. (1907): Entstehung und Eigenschaften der Roterde. Int. Mitteil. f. Bodenkunde.
19. LEININGEN, W. (1929): Die Roterde (Terra rossa) als Lösungsrest mariner Kalkgesteine. Chemie der Erde, **4**.
20. NIGGLI, P. (1952): Gesteine und Minerallagerstätten. Bd. II. p. 72.
21. RAMANN, E. (1918): Bodenbildung und Bodeneinteilung, Berlin.
22. RAMANN, E. (1902): Das Vorkommen klim. Bodenzonen in Spanien. Zeitschr. Ges. Erdkunde, Berlin.
23. RAMANN, E. (1905): Bodenkunde. Berlin, p. 394, 3. Auflage (1911).
24. REIFENBERG, A. (1929): Die Entstehung der Mediterran Roterde (Terra rossa). Kolloidchem. Beihefte, Dresden.
25. SCHAUFELBERGER, P. (1954): Verwitterung und Bodenbildung auf basischen Eruptivgesteinen. Schweiz. Min. u. Petr. Mitt., **34**, Zürich.
26. STREMME, H. E. (1927): Allgemeine Bodenkarte Europas. Danzig.
27. STREMME, H. E. (1954): Die charakteristischen Tonminerale einiger Hauptbodentypen. Z. f. Pflanzenernährung etc., **65**.
28. SZÁDECZKY-KARDOSS, E. (1955): Geokémia (Géochimie). Budapest.
29. TAEGER, H. (1908): Die geologischen Verhältnisse des Vértes-Gebirges. M. Áll. Földt. Int. Évk., **17**, p. 1—276.
30. TUČAN, FR. (1912): Terra rossa, deren Natur und Entstehung. Neues Jahrbuch f. Min. B. Bd. **34**, p. 428.
31. VADÁSZ, E. (1927): A magyar bauxit jelentősége (La signification de la bauxite hongroise). Bány. és Koh. Lapok, **75**, 1927.
32. VADÁSZ, E. (1930): Kohlenbildung, Gebirgsbildung und Bauxitbildung in Ungarn. N. Jahrb. Min. Geol. Pal. B. Bd. **65**, Abt. B.
33. VADÁSZ, E. (1933): Bauxitvorkommen von Griechenland. Z. f. pr. Geol. **41**.
34. VADÁSZ, E. (1934): Das geol. Alter der transdanubischen Bauxitbildung. Centralbl. f. Min., Jg. 1934, Abt. B.
35. VADÁSZ, E. (1942): Eocén kérdések (Questions éocènes). Földt. Közlöny, **72**, 1942.
36. VADÁSZ, E. (1943): Alunit a magyarországi bauxitelőfordulásokban (La présence de l'alunite dans les bauxites hongroises). Földt. Közlöny, **73**, 1943.
37. VADÁSZ, E. (1946): Die geologische Entwicklung und das Alter der ungarischen Bauxitvorkommen. M. Áll. Földt. Int. Évkönyve, **37**.

38. VADÁSZ, E. (1952): Contributions au problème de l'altération latéritique des roches. Acta Geologica. T. I., fasc. 1—4.
39. DEL VILLAR, E. H. (1930): Les sols méditerranéens étudiés en Espagne, Madrid.
40. WEISSE, J. G. DE (1948): Les bauxites de l'Europe centrale. Mém. Soc. Vaud. Sci. nat., Lausanne, **9**, No 1.
41. KOVAČIK, J. (1955): The residual iron ore deposits of the Plešovečka Plateau. Geol. Sbornik, Bratislava, VI. 3—4.

БОКСИТ И ТЕРРА РОССА

Э. ВАДАС

Р е з ю м е

«Терра росса» средиземноморской зоны представляет собой продукт выветривания, происходящий из боксита, и поэтому является образованием, связанным не с современным климатом, а с бывшей зоной бокситовой породы.

По минералогическому составу все «терра росса» подобного происхождения содержат алюминиевые минералы, главным образом гидраргиллит, чаще всего их гелеобразные разновидности (спорогелит, алюмогель, клиахит). Наличие указанных минералов зависит от геохимического разложения алюминиевых минералов боксита, а их количество — от расстояния от первоначальной бокситовой области, а также от степени рекристаллизации.

Ни боксит и еще меньше терра росса не могли произойти из выветривания известняка, однако это не исключает возможности того, что при образовании боксита известняковая подошва щелочной реакции играла некоторую геохимическую роль.

Прежнее первоначальное изложение *Тукана*, по которому «**Bauxit ist die ältere terra rossa, und terra rossa ist der jüngere, rezente Bauxit**», никак нельзя считать состоятельным, так как терра росса, происходившая из боксита, уже не является бокситом и не образовалась в настоящее время. Ее повторное бокситирование требует совершенно изменившихся климатических и физико-химических процессов.

STRATIGRAPHISCHE GLIEDERUNG DES UNGARISCHEN MIOZÄNS IM LICHTE DER NEUEN FAUNAUNTERSUCHUNGEN

Von

I. CSEPREGHY-MEZNERICS*

NATURHISTORISCHES MUSEUM, BUDAPEST

Über die Gliederung des ungarischen Miozäns findet man in der Literatur verschiedene Auffassungen und dementsprechend zeitweise auch recht rege Diskussionen. Die neueren Untersuchungen der ungarischen Miozänfaunen ergaben mehrere Resultate, deren Beachtung mir geeignet zu sein scheint, gewisse Gegensätze zu überbrücken und uns dadurch der Lösung des Gliederungsproblems näher zu bringen.

Die Bearbeitung der Fauna der Liegend- und Hangendschichten des braunkohlenführenden Schichtkomplexes von Salgótarján ergab scheinbar neuartige stratigraphische Resultate. Die Fauna des pectenführenden Sandsteines im Hangenden weist auf ein helvetisches [11], und die des grosse Pectines führenden Sandsteines im Liegenden des Kohlenkomplexes [12] auf ein burdigalisches Alter hin. Die Resultate sind aber nur scheinbar neu. Das helvetische Alter der Hangendschichten wird bereits von SCHRÉTER betont, während das burdigalische Alter der Liegendschichten einen faunistischen Beweis darstellt, der die älteren Forschungsergebnisse von J. NOSZKY sen. bestätigt.

Die Gegensätze hinsichtlich der Gliederung des ungarischen Miozäns kommen in erster Linie in der Parallelisierung der Kohlenflöze von Salgótarján und des Sajó-Tales bzw. der Liegendschichten derselben Bildungen, ferner in der der burdigalischen und helvetischen Schichten in der Umgebung von Budapest und des Ipoly-Tales zum Ausdruck.

Die grundlegenden Kenntnisse über die Schichtfolge des Untermiozäns im Ungarischen Mittelgebirge liefern uns die Arbeiten von J. NOSZKY sen., der seine diesbezüglichen Untersuchungen im Jahre 1926 begann [51] und auch seitdem fortgesetzt hat [52, 54, 57, 58]. In seinen älteren Berichten aus den Jahren 1910—1919 [44—49] stellte NOSZKY im Liegenden des Kohlenkomplexes im Salgótarjáner Becken unter dem unteren Rhyolithtuff eine burdigalische Schichtfolge fest. Seine diesbezügliche Behauptung hat er im Laufe der Zeit allmählich revidiert : im Jahre 1923 stellte er das Liegende des Kohlenkomplexes

*Vorgetragen in der Fachsitzung der Ungarischen Geologischen Gesellschaft am 4. Mai 1955.

ins Aquitan [50], und im Jahre 1926 ins Chatt [51]. Zu der wiederholten Veränderung in seiner Auffassung wurde er durch die Schwierigkeiten in der Gliederung des Miozäns sowie durch das Problem des Aquitans gezwungen, worauf F. HORUSITZKY am schärfsten hingewiesen hat [28, p. 578]. Es fragt sich aber, wie man Schichten, die zweifelsohne eine miozäne Fauna führen, ins Oligozän stellen kann, nur um die Lücke, die sich sonst an der Stelle der aquitanischen Stufe erweisen würde, auszufüllen. Dieser Auffassung widerspricht ausser der Liegendfauna, die zweifelsohne ein burdigalisches Alter besitzt, auch die Annahme von mehreren Verfassern, die in ihren Berichten unter dem Rhyolithtuff burdigalische Bildungen festgestellt haben.

Mit der Frage der Gliederung des Miozäns in der Umgebung von Salgótarján hängt auch die Schichtfolge des ganzen Nördlichen-Nordöstlichen-Mittelgebirges eng zusammen und dieser Frage schliesst sich ausser dem Problem Helvet-Burdigal auch die Diskussion über die chattische und aquitanische Stufe an. Die Besprechung dieses Problems ist übrigens auch vom Gesichtspunkte des Auslandes aus zeitmässig. Eine zentrale Frage der Diskussion über die südbayerischen Cyrenen-Schichten [92, 93, 21] stellt gerade das Problem dar, wohin die Schichten mit »*Pectunculus obovatus*« *(Glycymeris obovata)* in Ungarn, sowie die Faunen von Eger und Balassagyarmat gehören, da diesbezüglich in der ungarischen Literatur bis zum heutigen Tag kein eindeutiger Standpunkt eingenommen wurde. Es muss also im Lichte der neueren faunistischen Beobachtungen eine Eliminierung der Gegensätze in der Gliederung versucht werden. Die faunistischen Angaben liefern in dieser stratigraphischen Umwertung nur Beweise, die Auffassung selbst ist in der ungarischen Literatur über die Gliederung des ungarischen Miozäns im Keime bereits mit einer grösseren oder minderen Bestimmtheit gegeben.

Vor allem ist es nötig, einige allgemeine stratigraphische und faunistische Begriffe zu klären, deren Gebrauch in verschiedenem Sinne bereits zu zahlreichen Missverständnissen geführt hat.

1. Vom allgemeinen stratigraphischen Gesichtspunkte aus ist zu klären :

a) Die Deutung der chattischen und aquitanischen Stufen,

b) Begriff und Alter des »Schliers«,

c) Die oligozäne-miozäne Schichtfolge des Siebenbürgischen Beckens.

2. Vom faunistischen Gesichtspunkte aus muss kritisch untersucht werden, inwiefern die Arten *Chlamys praescabriuscula*, *Amussiopecten burdigalensis*, *Glycymeris obovata*, *Tympanotonos margaritaceus* und *Potamides plicatus* als »Leitfossilien« zu gebrauchen sind, d. h. inwiefern sie einen Wert in der Altersbestimmung besitzen.

Die weiteren stratigraphischen Fragen können wie folgt gruppiert werden :

I. Frage des Helvets :

a) Die Schichtverhältnisse des Braunkohlenbeckens von Salgótarján und im Sajó-Tale,

b) Die Oncophoren-Schichten der Slowakei,

c) Die Frage des Helvets in der Umgebung von Budapest,

d) Die Parallelisierung mit den Hangendschichten von Salgótarján.

II. Die Frage des Burdigals :

a) Die Liegendschichten von Salgótarján,

b) Die Liegendschichten in der Südslowakei,

c) Die Frage des Burdigals in der Umgebung von Budapest und die Parallelisierung mit der Schichtenfolge von Salgótarján,

d) Die burdigalischen Schichten des Siebenbürgischen Beckens.

III. Die Frage des Aquitans und des Chatts :

a) Die Fauna von Eger und Balassagyarmat,

b) Das Aquitan in der Umgebung von Budapest.

1. Allgemeine stratigraphische Fragen

a) *Die Deutung der chattischen und aquitanischen Stufen*

In der neuesten französischen Literatur werden sowohl die chattischen (Brackwasser-) wie auch die aquitanischen (marinen) Schichten in das Oberoligozän eingeteilt und das Miozän mit dem Burdigal begonnen (MORET 1947, LUBET 1949, GIGNOUX 1950). COSSMANN (Olig. en Aquitaine 1921) schliesst das Oligozän mit der rupelischen Schichtfolge ab und darüber gibt er das Vorhandensein eines Süsswasserkalkes an. Das marine Aquitain ist seiner Auffassung nach bereits entschieden eine miozäne Ausbildung, die allmählich ins Burdigal übergeht.

In der deutschen Literatur tauchte die Notwendigkeit einer Klärung der Begriffe Chatt und Aquitan an Hand der Gliederung der oberbayerischen Molasse auf. Sowohl ZÖBELEIN [92] wie auch HAGN und HÖLZL [21] betrachten die chattische Schichtfolge als obersten Horizont des Oligozäns und das Aquitan als untersten Horizont des Miozäns. Der Hauptgrund der Unklarheiten in dieser Frage liegt in der zweierlei Deutung des Aquitanbegriffes von MAYER-EYMAR, der das Aquitan zuerst ins Untermiozän und dann ins Oligozän gestellt hat. Dieses Hin- und Herschieben der Bildungen erfolgte aber ohne Berücksichtigung der Faunen. Letzten Endes beruhen beide Ansichten auf der Einteilung von BLANKENHORN [5], nach den das Oberoligozän oder (!) Unteraquitan (heutzutage Chatt) im allgemeinen eine Regressionsperiode der marinen Bildungen mit brackischen Faunaelementen, während das Mittelaquitan (im heutigen Sinne das richtige Aquitan) eine mit einer marinen Transgression

beginnende miozäne Periode darstellt. In diesem Sinne wurde auch die Gliederung der Bildungen im Siebenbürgischen Becken durchgeführt, wo A. KOCH [32] die chattischen Schichten ins Oligozän und die aquitanischen ins Miozän eingereiht hat. Neuerdings stellt LUBET [38] im Zusammenhange mit der Besprechung der Bildungen des Gironde-Beckens ins Chatt limnische Süsswasserablagerungen und ins Aquitan den Sandstein von Bazas, diese marine Transgressionsbildung.

b) *Begriff und Alter des »Schliers«*

In der ungarischen Literatur liest man nicht nur über burdigalischen, helvetischen und tortonischen, sondern auch über tonigen, sandigen, Übergangs- bzw. tieferen, mittleren und höheren Schlier. Auch das Alter der Schlierbildungen mit einer Fauna vom Ottnanger Typus wird einmal ins Burdigal und dann wieder ins Helvet gestellt. Diese verschiedene stratigraphische Deutung des Schliers geht übrigens auch aus der Tatsache hervor, dass man den Schlier von Mogyoród »trotz« des Vorhandenseins von einigen Schlierformen ins Helvet gestellt hat [24, p. 25], obwohl gerade auf Grund dieser Formen die Fauna ins Helvet gestellt werden musste. NOSZKY sen. schreibt dem Schlier von Ottnang mal ein helvetisches, mal ein burdigalisches Alter zu, obwohl er zugibt, dass der Schlier neuerdings meistens ins Helvet gestellt wird [52, 53]. Das Alter des Schliers von Ottnang ist aber zweifelsohne helvetisch. Seine Stelle wurde auch bereits von SUESS oberhalb der Schichten von Eggenburg und unterhalb der Grunder Schichten festgesetzt. Nach der neueren Literatur (KAUTSKY, SIEBER, GÖTZINGER, ANDRUSOV, SENEŠ, ČECHOVIČ) wird einstimmig nur ein helvetisches Alter dem Schlier von Ottnang zugesprochen. Es scheint mir also zweckmässig zu sein, den Begriff Schlier auch bei uns nur für die Bildungen mit einer Fauna vom Typus des Ottnanger Schliers zu reservieren.

c) *Die oligozäne-miozäne Schichtfolge des Siebenbürgischen Beckens*

Die Parallelisierung der Schichtfolgen in unserem N—NO-lichen Mittelgebirge und im Siebenbürgischen Becken ist in der Literatur nicht einheitlich. Die Ursache dafür liegt offenbar in der Tatsache, dass KOCH die marinen Schichten von Zsombor und Pusztaszentmihály im Hangenden der Cyrenen-Schichten anlässlich der Behandlung des siebenbürgischen Paläogens [31] ins Oberoligozän — (aber ins Aquitan!) — gestellt hat. Später, im zweiten Teile seiner Arbeit, behandelt er die aquitanische Stufe bereits als unterstes Glied des Neogens [32]. Dementsprechend betrachtet K. TELEGDI-ROTH [83] im Sinne der Gliederung von KOCH die Schichten von Zsombor und Pusztaszent-

mihály als aquitanische und die Schichten von Korod und Hidalmás als burdigalische Bildungen. HORUSITZKY [29], FERENCZI [13] und PÁVAI VAJNA [59], schreiben den Schichten von Korod und Hidalmás ein aquitanisches Alter zu, obwohl sie nach der Auffassung von KOCH immer das Burdigal vertreten haben. MAJZON hält die Schichten von Zsombor für Chatt [39], dagegen GAÁL im Sinne von KOCH für Aquitan. NOSZKY sen. betont die Wichtigkeit der klassischen Gliederung von KOCH und wendet dieselbe auch an [55, p. 164] und auf Grund derselben gibt er im Jahre 1943 eine Gliederung des Oberoligozäns im ungarischen Mittelgebirge [58]. Trotzdem stellt er die Schichten von Zsombor und Pusztaszentmihály ins Chatt, obwohl sie nach KOCH ins Aquitan gehören und die Schichten von Korod ins Aquitan, obwohl ihnen von KOCH ein burdigalisches Alter zugeschrieben wurde.

2. Faunistische Fragen

Die stratigraphische Gliederung erfolgt oft auf Grund von ein bis zwei Faunaelementen, die man für charakteristisch hält. So durften bei uns *Tympanotonos margaritaceus*, *Potamides plicatus*, *Glycymeris obovata* nur Oberoligozän bedeuten. Die kleineren Pectines wurden als »*praescabriusculus*« bezeichnet und ohne weiteres ins Burdigal gestellt. Die neueren Faunauntersuchungen bewiesen aber, dass für die stratigraphische Auswertung nur die Gesamtfauna massgebend sein kann und auch innerhalb derselben die Tatsache, ob es in ihr neue Elemente gibt und wenn solche vorhanden sind, von welchem Charakter diese sind.

Die Gliederung des Untermiozäns beruhte bei uns auf dem Vorhandensein von *Ch. praescabriuscula*. Nach HORUSITZKY ist diese Art eine gute Leitform der burdigalischen Stufe [25, p. 326], NOSZKY behauptet aber das Gegenteil, aber nur für die Ausbildung in der Umgebung von Budapest [55, p. 168]. Das Hangende von Salgótarján wird von ihm gerade auf Grund dieser Art für burdigal gehalten, obwohl er betont, dass er den Leitfossilcharakter dieser Art stark anzweifelt [53, p. 99]. Er hat auch des öfteren die Revision dieser Art für nötig erklärt [55, p. 170]. Die Revision führte auf Grund eines Vergleiches mit ursprünglichen Exemplaren aus Frankreich zu dem Resultat, dass *Chlamys praescabriuscula* in der ungarischen Miozänfauna überhaupt nicht vorkommt. Die Formen, die für diese Art bestimmt wurden, vertreten die Arten *Ch. scabrella*, *Ch. macrotis* und *Ch. scabriuscula* bzw. ihre Unterarten, welche alle für eine feinere stratigraphische Gliederung nicht geeignet sind. In unserer Literatur wird auch *Glycymeris obovata* eine zu grosse Bedeutung zugeschrieben. Auf den unsicheren stratigraphischen Wert dieser Art wurde bereits auch von MAJZON hingewiesen [41]. Als eine absolute Leitform kann diese Art um so weniger betrachtet werden, weil unsere Schichten mit *Glycymeris obovata* (Buda-

fok, Eger, Balassagyarmat) auch zahlreiche neuartige miozäne Faunaelemente führen. Wenn wir nun den stratigraphischen Wert von *Tympanotonos margaritaceus* und *Potamides plicatus* betrachten, müssen wir darauf hinweisen, dass die Cerithien für eine feinere stratigraphische Gliederung nur in einem minimalen Masse verwendet werden können. *Potamides plicatus* ist eine der häufigsten Formen des die aquitanische Transgression einleitenden Sandsteines von Bazas [38] und auch nach SANDBERGER ist sie die häufigste Form im Miozän des Wiener und des Bordeauxer Beckens [62]. Auch die vertikale Verbreitung dieser Art ist sehr gross (vom Eozän bis zum Mittelmiozän!). Auch *Tympanotonos margaritaceus* ist eine Art, die sowohl im Oligozän als auch im Miozän vorkommt, in den aquitanischen und burdigalischen Bildungen Frankreichs besitzt sie auch recht viele Varietäten. In den Schichten von Eggenburg sind beide Arten häufig.

Demgegenüber schreibt unsere Literatur einzelnen tatsächlich charakteristischen Arten eine sehr geringe oder überhaupt keine stratigraphische Bedeutung zu. So wurden im allgemeinen die grossen Pecten-Formen wenig beachtet, wie die Arten *P. gigas*, *P. hornensis*, *P. holgeri* und *P. burdigalensis*. Von diesen muss in erster Linie der Art *Amussiopecten burdigalensis* eine wichtige stratigraphische Bedeutung zugeschrieben werden. Diese Art lebt nicht vom Oligozän bis zum Mittelmiozän, sondern ausschliesslich im untermiozänen Aquitan und Burdigal und zwar in dem ostmediterranen Raum, die erst mit der miozänen Transgression erscheint und in den nördlichen oligozänen und miozänen Bildungen fehlt. Aber auch die Arten *Pecten holgeri*, *P. hornensis* und *P. gigas* sind Formen, die erst im Laufe des Miozäns erscheinen und sich nur auf die burdigalische Stufe beschränken.

Betrachten wir unter Berücksichtigung der stratigraphischen und faunistischen Gesichtspunkte die Probleme der Gliederung des ungarischen Miozäns im Lichte der neueren Faunarevisionen.

I. Die Frage des Helvets

a) *Die Schichtverhältnisse des Braunkohlenbeckens von Salgótarján und im Sajó-Tale*

Die Gleichzeitigkeit der Kohlenbildung in beiden Becken kann nicht angezweifelt werden, obwohl wir diesbezüglich in der Literatur auch verschiedene Auffassungen lesen können. Nach SCHRÉTER ist die pectenführende Hangendserie in beiden Becken gleichaltrig und zwar helvetisch [66, 68]. Den pectenführenden Sandstein im Hangenden des Kohlenkomplexes von Salgótarján

habe auch ich auf Grund der Fauna ins Helvet gestellt [11]. Diese Auffassung steht im Gegensatze zu der allgemein verbreiteten Auffassung, wonach die Schichtserie des Hangenden ein burdigalisches Alter besitzt. Der Hauptgrund dafür, dass man das Hangende ins Burdigal gestellt hat, war das angebliche Vorkommen von *Ch. praescabriuscula*, obwohl NOSZKY sen. betont, dass diese Art noch näher untersucht werden muss [55]. Die Schwierigkeiten in der auf diese Art begründeten Gliederung sieht auch er selbst, als er das Hangende des Kohlenkomplexes von Salgótarján auf Grund dieser Art für burdigal erklärt [52, 54, 57], dagegen aber muss er in der Umgebung von Budapest zugeben, dass sich diese Art nicht allein aufs Untermiozän beschränkt [55, p. 171]. Die Faunarevisionen haben erwiesen [11], dass im Hangendsandstein des Salgótarjáner Beckens die Art *Ch. praescabriuscula* nicht vorhanden ist, so dass man auf Grund dieser Art hier keine Gliederung durchführen kann. Weder die hier auftretenden Pectines noch die Begleitfauna besitzen einen burdigalischen Charakter, sondern sie weisen auf ein helvetisches Alter hin.

Auch die stratigraphischen Beweise sprechen für ein helvetisches Alter des pectenführenden Hangendsandsteins. Auch nach VITÁLIS ist der pectenführende Hangendsandstein eine lokale Bildung von einer geringen (15—20 m) Mächtigkeit [87, p. 15]. Er scheint nicht einmal mit dem »burdigalischen Schlier« zusammen geeignet zu sein, um die burdigalische Stufe zu vertreten. Und dies um so weniger, da ein beträchtlicher Teil des »burdigalischen Schliers« auf Grund der Bohrprofile nicht ins Burdigal sondern ins Helvet gehört. In den Bohrprofilen 1—8 von Mátraverebély [89, Taf. I, II] ist der mittlere Rhyolithtuff zwischen dem helvetischen und burdigalischen Schlier angezeigt. Der mittlere Rhyolithtuff von NOSZKY sen., diese bei der Gliederung des ungarischen Miozäns sehr gut anwendbare Bildung, bildet die Grenze zwischen Helvet und Torton. Der in den Bohrprofilen angegebene helvetische Schlier kann also nur ein toniger tortonischer Sand und der als burdigal bezeichnete Schlier nur der helvetische Schlier sein. Der letztere geht nach den Bohrprofilen allmählich in den pectenführenden Hangendsandstein über bzw. wechsellagert mit diesem. NOSZKY stellte übrigens die ganze Schlierserie in die helvetische Stufe und liess nur die cardienführenden »Schiefern« und den pectenführenden Sandstein im Burdigal [57, p. 18]. Die Parallelisierung der Ausbildung in der Umgebung von Salgótarján und im Sajó-Tale weist auf einen engen Zusammenhang zwischen dem Schlier und dem pectenführenden Hangendsandstein hin. In der Umgebung von Salgótarján besitzt der pectenführende Sandstein eine geringe Mächtigkeit, während der Schlier in grosser Mächtigkeit ausgebildet ist, im Sajó-Tal bleibt dagegen stellenweise der Schlier überhaupt fort und er wird von einem pectenführenden Sandsteinkomplex von mehreren hundert Metern Mächtigkeit vertreten. Nach VADÁSZ vertritt der pectenführende Sandsteinkomplex einen mit dem Schlier zusammenhängenden einheitlichen Sedimentationsvorgang und gehört ins Helvet [86, p. 203].

b) *Die Oncophoren-Schichten der Slowakei*

Vergleichen wir nun die Hangendschichten von Salgótarján, deren Alter sich als Helvet erwies, mit den Bildungen der südslowakischen Gebiete, die mit diesen in einem engen genetischen Zusammenhange stehen. Die slowakischen Forscher haben im allgemeinen die für das Salgótarjáner Becken festgestellte neuere Auffassung von NOSZKY sen. für die Gliederung der slowakischen Bildungen angewendet. Die neueren Untersuchungen führten aber auch in der Slowakei zu dem Resultat, dass man es im unmittelbaren Hangenden mit helvetischen Bildungen zu tun hat. ČECHOVIČ stellte die Schichten in der Umgebung von Kékkő (Kamenica), wo in den cardienführenden Schichten auch eine Oncophora-Art gefunden wurde, in das untere Helvet [7]. Durch diese Behauptung wird gleichzeitig auch den oberen pectenführenden Schichten ein helvetisches Alter zugeschrieben, da die cardienführenden Schichten und der Pectensandstein auch seiner Auffassung nach nicht notwendigerweise übereinander folgende Schichten darstellen, sondern sich gegenseitig vertreten. Er meint, dass die an der Basis des helvetischen Schliers vorkommenden Schichten mit Oncophoren und Cardien die ausgesüssten Buchten des helvetischen Meeres bedeuten, deren Aequivalente die manganführenden Schichten (obere Pectenschichten) darstellen, die auf eine langsame Transgression des helvetischen Meeres hinweisen. Neuerdings hat ČECHOVIČ in den cardienführenden Schichten des Salgótarjáner Beckens die Oncophoren ebenfalls vorgefunden [10]. Auch SENEŠ stellt die Oncophoren-Schichten, die im Liegenden des Pectensandsteins (oder damit wechsellagernd) vorhanden sind, in das untere Helvet [74]. Zwei ganz verschiedene Faunauntersuchungen haben also zu demselben Ergebnisse geführt und bewiesen, dass die oncophoren- und cardienführenden Schichten und die mit ihnen gleichaltrigen Pectensandsteine helvetische Bildungen darstellen.

c) *Die Frage des Helvets in der Umgebung von Budapest*

H. BÖCKH [6] stellte den Bryozoen-Kalkstein und den praescabriusculus-führenden Sand in den oberen Horizont des Untermediterrans. Diese Auffassung wurde von NOSZKY sen. und von HORUSITZKY in verschiedenem Sinne modifiziert, wodurch eine recht rege Diskussion hervorgerufen wurde. Im Mittelpunkt dieser Diskussion stand der Zug Váchartyán—Csomád—Fót—Mogyoród—Cinkota—Törökbálint, sie betrifft aber notwendigerweise auch die miozäne Schichtserie des ganzen nordöstlichen Mittelgebirges. In der Gliederung des Miozäns in der Umgebung von Budapest spielen 1. der Bryozoensand und Schlier, 2. der Sand mit »*Aequipecten praescabriusculus*«, 3. der Anomiensand und 4. der Sandstein mit grossen Pectenformen von Budafok eine Rolle. Die beiden letzteren Schichtreihen werden im Zusammenhange mit der Frage des Burdigals besprochen.

Der Schlier von Mogyoród wurde von HORUSITZKY zuerst in die helvetische Stufe und die im Liegenden dieser Bildungen vorhandenen »praescabriusculus«-Schichten in den oberen Horizont des Untermediterrans gestellt und mit dem Schlier von Ottnang (nach ihm Burdigal) parallelisiert [24]. Er bemerkt noch, dass der Bryozoenkalkstein ein Äquivalent der »praescabriusculus«-Schichten ist, also ebenfalls burdigal. Später stellt er den Bryozoenkalkstein und den Schlier von Mogyoród ins Helvet und lässt nur den pectenführenden Sand im Burdigal [25].In dieser Studie kehrt HORUSITZKY auf eine frühere Feststellung von NOSZKY sen. zurück, der die pectenführenden Schichten ins Helvet gestellt hat [53]. NOSZKY führt später eingehend seine Auffassung aus, wonach in der Umgebung von Budapest keine burdigalischen Schichten vorhanden sind und der Bryozoen-Kalkstein das unmittelbare Liegende der vulkanischen Bildungen vertritt und einen genauen Leithorizont des Helvets darstellt, mit dem der praescabriusculusführende Sand sowie auch der Schlier eng verbunden sind [55].

Die Diskussion war bis jetzt insofern als entschieden zu betrachten, als beide Forscher sowohl dem Bryozoenkalkstein sowie dem Schlier gleich ein helvetisches Alter zuschrieben. Es blieb aber noch die Frage der Zugehörigkeit des »praescabriusculus«-Sandes offen. Im Laufe der neuen Faunauntersuchungen hat es sich erwiesen, dass *Ch. praescabriuscula* in der Fauna nicht vorhanden ist. Die Mehrzahl der Exemplare, die für diese Art bestimmt wurden, gehören in den Formenkreis *Ch. macrotis* (so auch das Fóter Exemplar von BÖCKH!) und die übrigen hier vorkommenden Pectenarten *(fuchsi styriaca, jakloweciana, tournali)* weisen eher auf ein helvetisches Alter hin. Dadurch hört der Zwang, diese Bildung ins Burdigal zu stellen, auf und dies umsomehr, da nicht eine einzige der charakteristischen burdigalischen Pectenarten in der Fauna vorzufinden ist. Auch die stratigraphischen Überlegungen unterstützen eher die Auffassung von NOSZKY sen., so unter anderem die Tatsache, dass der Bryozoenkalkstein — unmittelbar oder im Zusammenhange mit dem Schlier — enger mit dem »praescabriusculus«-Sand verbunden ist als dieser mit dem Anomiensand. Darauf wies auch HORUSITZKY hin, der den Liegendcharakter des Anomiensandes bezw. die konkordante Lagerung zwischen dem pectenführenden Sand und dem Schlier betonte [24]. HORUSITZKY sondert den Anomiensand ab und hebt hervor, dass er an mehreren Stellen von kreuzgeschichtetem Riffsand vertreten wird [25]. Die konkordante Lage des bryozoenführenden Sandes. und des Pectensandes in Fót wird von VOGL festgestellt[90]. Diese Feststellung wird dann sowohl von STRAUSZ [79] wie auch von NOSZKY sen. bestätigt [55]. Die Faunauntersuchungen erwiesen, dass die Pecten-Fauna der Schottergrube in mehr oder minder gut erhaltenen Exemplaren auch in der Bryozoen-Fazies vorzufinden ist. Auf Grund der Fauna gehören beide Bildungen ins Helvet.

Das Ergebnis der Faunauntersuchungen sowie die richtige Deutung des Schlierbegriffes gleichen den Widerspruch zwischen der Auffassung von HORU-

SITZKY und NOSZKY sen. betreffs des Helvets und Burdigals in der Umgebung von Budapest aus. Richtig ist die Annahme von HORUSITZKY, wonach der »praescabriusculus«-Horizont dem des Schliers von Ottnang entspricht, jedoch mit der Bemerkung, dass der Schlier von Ottnang ins Helvet und nicht ins Burdigal gehört. Seine Auffassung aber [25], dass die Grenze Burdigal-Helvet oberhalb der aequipectenführenden Schichten liegt, wird weder durch die Fauna noch durch die stratigraphische Lage bestätigt. Er teilt zwei Feststellungen mit, die sogar als Gegenbeweise für seine Auffassung angeführt werden können. Die eine ist die Tatsache, dass er die »praescabriusculus«-Schichten mit dem Anomiensand in dieselbe Stufe stellt, obwohl er selbst die Abweichung der beiden Schichten vom Gesichtspunkte des Horizontes aus betont. Die andere ist der Umstand, dass er im praescabriusculusführenden Sand eine aequivalente Bildung der Schicht mit den grossen Pectenformen von Budafok betrachtet [25]. Der Sandstein mit den grossen Pectenformen von Budafok besitzt tatsächlich ein burdigalisches Alter, lässt sich aber weder auf Grund seiner Fauna noch auf dem seiner stratigraphischen Lage mit den »praescabriusculusführenden« Schichten parallelisieren. Auf diese wichtige Feststellung hat FÖLDVÁRI hingewiesen, als er betonte, dass die pectenführenden Schichten am linken Donauufer viel jünger sind als die »oligo-miozänen« Bildungen von Budafok [16].

Die Faunauntersuchungen unterstützen also den Standpunkt von NOSZKY sen., wonach am linken Donauufer die Bryozoen-Fazies, der Schlier und der »praescabriusculus«-Sandstein heteropische Fazies darstellen und ein helvetisches Alter besitzen. Dieser Feststellung widerspricht auch die stratigraphische Lage nicht.

d) *Parallelisierung mit den Hangendschichten von Salgótarján*

Auch die Frage der Parallelisierung des pectenführenden Sandsteins in der Umgebung von Budapest sowie im Ipoly- und Sajó-Tale war ebenfalls nicht geklärt. Wenn man nämlich die pectenführenden Hangendschichten von Salgótarján für burdigal hält, so könnte man die Äquivalente dieser Bildung nur im Anomiensand der Umgebung von Budapest bzw. im grosse Pectenes führenden Sandstein von Budafok suchen. Die Unhaltbarkeit dieser Parallelisierung wird durch den abweichenden Charakter der einzelnen Faunen klar bewiesen. Auch die Notwendigkeit dieser Parallelisierung wird durch die stratigraphische Lage nicht bedingt. NOSZKY hat festgestellt, dass im nordöstlichen Teil des Komitats Pest der Pectensandstein und der Übergangsschlier kein burdigalisches sondern ein helvetisches Alter besitzen [53]. Er stellt aber ferner fest, dass der Schlier in der Umgebung von Budapest sowie der Schlier im höheren Hangenden des Salgótarjáner Kohlenbeckens isopische und äquivalente Bildungen sind [55]. Auch nach HORUSITZKY soll man den Bryozoenkalkstein für die äquivalente Bildung des Salgótarjáner Schliers halten, da die Eruptionszeit der Tuffe in

der Umgebung von Mogyoród mit der des mittleren Rhyolithtuffs im Cserhát-gebirge identisch ist [24, 25]. Seine Auffassung aber, dass man in den aequipectenführenden Schichten der Umgebung von Budapest nicht eine Bildung der helvetischen Stufe anzusehen hat, scheint nach der Auffassung von NOSZKY sowie auch auf Grund der Fauna unberechtigt zu sein. Die Auffassung von NOSZKY und HORUSITZKY stimmt damit überein, dass im Hangenden der »praescabriusculus«-Schichten in beiden Gebieten Schlier vorhanden ist und dass dieser Schlier sich allmählich aus den Pectenschichten ausbildet. Die faunistische Tatsache, dass die für das Burdigal bezeichnende Art *Ch. praescabriuscula* in beiden Gebieten fehlt und die Fauna sonst ebenfalls in beiden Gebieten auf ein helvetisches Alter hinweist, überbrückt die Gegensätze zwischen der Auffassung von NOSZKY und der von HORUSITZKY, die im wesentlichen, im Falle der Schichten der Umgebung von Budapest, nur betreffs der »praescabriusculus«-Schichten bestanden haben. Es liegt also kein faunistisches oder stratigraphisches Hindernis vor, den »praescabriusculus«-Sand in der Umgebung von Budapest mit dem Pectensandstein im Hangenden des Kohlenkomplexes von Salgótarján zu parallelisieren.

II. Die Frage des Burdigals

a) *Die Liegendschichten von Salgótarján*

Über das Alter der Liegendschichten von Salgótarján sind die Ansichten recht verschieden. Ins Burdigal werden sie gestellt von NOSZKY, SCHRÉTER, mittelbar von HORUSITZKY und teilweise von SZENTES, ins Aquitan von FERENCZI, HORUSITZKY, ins Chatt von NOSZKY, VITÁLIS, VADÁSZ und BARTKÓ. Unter dem unteren Rhyolithtuff im Liegenden des Kohlenkomplexes liegt eine Schichtserie mit grossen Pectenarten. Ihr Alter habe ich auf Grund der Fauna als Burdigal festgesetzt [12]. Durch diese Behauptung wird die Annahme von NOSZKY sen. bestätigt, der diese in seinen früheren Aufnahmeberichten [44, 49] ins Burdigal gestellt hat. Später hat NOSZKY diese faunaführende Schichtserie ins Chatt gestellt und liess das Miozän mit der terrestrischen Periode beginnen [51, 52, 54, 57]. Dieser Standpunkt von NOSZKY wurde dann später als die allgemein anerkannte Schichtfolge des Salgótarjáner Beckens angenommen. Am Anfang hat SCHRÉTER [65] unter dem unteren Rhyolithtuff im Liegenden des Kohlenkomplexes eine aquitanisch-burdigalische Schichtreihe vermutet, später aber wies er darauf hin, dass das unmittelbare Liegende des Rhyolithtuffs auf Grund seiner charakteristischen Fauna nicht tiefer als ins Burdigal gestellt werden kann [68]. HORUSITZKY schaltet zwischen dem Oligozän und den terrestrischen Bildungen im Liegenden des Kohlenkomplexes von Salgótarján eine aquitanische Schichtfolge ein [28]. Neuerdings hat BARTKÓ [3] die Oligozän-

Miozän-Grenze noch höher hinaufgeschoben und sah, im Gegensatze zu der späteren Auffassung von NOSZKY sen., in den terrestrischen Bildungen nicht den Anfang des Miozäns sondern das Ende des oligozänen Sedimentationszyklus. Die gleichzeitig vorgebrachten paläontologischen Beweise sind aber nicht überzeugend [35, 43]. Nach JABLONSZKY weisen die Pflanzenreste einen unter- oder mittelmiozänen Charakter auf, aber keine aquitanischen Züge. Auch die Wirbeltierreste lieferten im Gegensatze zu der Auffassung ABELS keine neueren Beweise. Nach ABEL dürfte das Alter des Sandsteins mit den Fährten höchstens burdigal und bestimmt nicht älter sein. In Anbetracht der abwechslungsreichen Auffassung über die Gliederung der Liegendschichten des Kohlenkomplexes hat man natürlich auch den Kohlenflözen selbst verschiedene Alter zugeschrieben.

Dass NOSZKY sen., der zuerst den Liegendschichten des Kohlenkomplexes ursprünglich ein burdigalisches Alter zugeschrieben hat, später diese Bildungen ins Chatt gestellt hat, kann allein dadurch erklärt werden, dass NOSZKY die terrestrischen Bildungen ins Aquitan gestellt hat, um dadurch eine entsprechende Schichtreihe für die Ausfüllung des Aquitans zu haben, worauf auch HORUSITZKY hinweist [28]. HORUSITZKY stellt aber auch die Fauna des Liegenden ins Aquitan [28], und die terrestrischen Bildungen in das untere Burdigal [30]. Derselbe Standpunkt wird auch von FERENCZI angenommen [14].

In der Literatur wird aber immer wieder die erste Auffassung von NOSZKY, wonach im Liegenden des Kohlenkomplexes eine burdigalische Fauna vorhanden ist, wiederholt. Auf diese Auffassung beruft sich SZALAI [80] und ihre Richtigkeit wird auch durch die unmittelbaren Feststellungen von SCHRÉTER [68, 69] bestätigt. SCHRÉTER kam nämlich im Braunkohlenbecken vom Komitat Borsod auf Grund der Fauna mittelbar zu demselben Resultat [66]. Er hat ferner im Ipoly—Sajó-Becken [71] sowie in der Umgebung von Hevesaranyos, Bátor, Szucs [70] unter dem Rhyolithtuff eine burdigalische Schichtfolge festgestellt. F. SZENTES stellte die terrestrische Schichtfolge im Liegenden des Rhyolithtuffs im Gebiet zwischen Pétervására und Salgótarján ins Burdigal [81], allerdings behauptet er später diese Annahme nicht mehr so fest [82]. ROZLOZSNIK [60] erwähnt im Gebiet zwischen Parád und Recsk unter dem Rhyolithtuff eine miozäne Schichtreihe und stellte fest, dass man zu der Erklärung dieser Auffassung auf die alte Vermutung von NOSZKY sen. aus dem Jahre 1910 zurückgehen muss. Darauf weist übrigens auch GAÁL [17] hin, der betont, dass die ganze neue Auffassung von NOSZKY sen. über die Schichtreihe von Salgótarján revidiert werden muss. Auch PÁVAI VAJNA befasst sich mit den Schwierigkeiten [59], die sich aus der älteren und neueren Auffassung ergeben. Eine wichtige Feststellung vom Gesichtspunkte der Abgrenzung der oligozänen und miozänen Ablagerungen ist I. FERENCZI [15] zu verdanken, der auf Grund seiner im Ipoly-Becken durchgeführten Aufnahmearbeiten mit HORUSITZKY zusammen zu dieser Annahme gelangte [13, 14]. Es gelang FERENCZI zwei erdgeschichtliche

Momente festzustellen : erstens den Nachweis einer vollkommenen Regression am Ende des Oligozäns auf Grund von helixführenden terrestrischen Schichten und zweitens den Nachweis einer Transgression am Anfang des Miozäns. Es wird dabei die Möglichkeit betont, dass diese Transgression erst im Burdigal erfolgte.

Auch die oberen Angaben beweisen also, dass man es im Liegenden des Kohlenkomplexes mit einer miozänen bzw. burdigalischen Schichtfolge zu tun hat. Die Faunauntersuchungen bestätigen die Annahme, dass die Liegendschichten des Kohlenkomplexes ein burdigalisches Alter besitzen.

b) *Die Liegendschichten in der Südslowakei*

Die Schwierigkeiten in der Gliederung des Miozäns tauchen auch in den südslowakischen Gebieten, die mit der Umgebung von Salgótarján genetisch eng zusammenhängen, auf. Die Gliederung erfolgte auf Grund der ungarischen Verhältnisse, jedoch hat SENEŠ im Liegenden aus der Umgebung von Rapovce keine chattische, sondern eine aquitanische Fauna angeführt [73, 23], welche aber meines Erachtens typisch burdigal ist. Meine Vermutung schliesst natürlich nicht die Möglichkeit aus, dass in den tieferen Horizonten auch eine aquitanische Fauna vorkommt (Profil 20). Auch im Zusammenhange mit der Gliederung des südslowakischen Oligozäns [75] weist er auf die Schwierigkeiten hin. ČECHOVIČ führt im Liegenden aquitanische-burdigalische Schichten auf [7] bzw. erwähnt am Nordrande des Beckens [9] unter dem Rhyolithtuff, Sandstein und Konglomerat eine burdigalische Fauna. ANDRUSOV [2] stellt den Pecten-Horizont der westslowakischen Hügellandschaft ins Burdigal. Diese Bildung entspricht dem Liegenden im Salgótarjáner Kohlenbecken. Seiner Auffassung nach verdienen die hier auftretenden Pectenformen, die ausschliesslich von burdigalischem Charakter sind, ein besonderes Interesse [1]. Die entscheidenden Beweise für ein burdigalisches Alter des Liegenden in den slowakischen Gebieten bleiben vorläufig noch aus.

c) *Die Frage des Burdigals in der Umgebung von Budapest und die Parallelisierung mit der Schichtfolge von Salgótarján*

Bei der Besprechung dieser Fragen müssen wir in erster Linie wieder auf die verschiedenen Auffassungen von NOSZKY sen. und HORUSITZKY hinweisen, welche sich teilweise auf den Anomiensand in der Umgebung von Budapest und teilweise auf die Budafoker Schichten mit den grossen Pectenformen beziehen.

Der Anomiensand wurde seinerzeit von H. BÖCKH in die untere Stufe des Untermediterrans eingereiht [6]. NOSZKY sen. hat den Anomiensand auf dem linken Donauufer teilweise ins Chatt (Csomád), teilweise ins Burdigal

(Cinkota, Csömör, Fót) gestellt [51]. HORUSITZKYs Auffassung nach kann der Anomiensand mit dem Horizont von Gauderndorf-Eggenburg identifiziert werden und er vertritt eine Fazies im tieferen Horizonte des Burdigals [24, 25]. Später stellte er den Anomiensand (Bodzás von Mogyoród) bereits ins Aquitan.

Die Anomien können aber allein nicht als Leitfossilien betrachtet werden. Sie treten meistens mit Ostreen und Pectenarten auf. Das Alter des Anomiensandes — in Anbetracht dessen, dass es sich um isopische Fazies handelt — kann nur von Fall zu Fall auf Grund der Begleitfauna und der stratigraphischen Lage entschieden werden. Anomien kommen sowohl in den pectenführenden helvetischen (Csomád, Cinkota), wie auch in den burdigalischen Schichten mit den grossen Pectenformen (Budafok, Kisterenye) und auch in der aquitanischen Schichtreihe (Törökbálint) vor. Die »aequipecten praescabriusculus-Schicht« und die Fauna von Budafok mit den grossen Pectenformen können nicht als gleichaltrige Bildungen betrachtet werden, obwohl sie beide in der Literatur als »anomien-pecten-ostreenführende Schichten« bezeichnet werden. Die Schichtserie von Budafok mit den grossen Pectenformen wurde von HALAVÁTS [22] und SCHAFARZIK [63] ins Burdigal, von LŐRENTHEY [37] und H. BÖCKH [6] ins Untermiozän gestellt. Von FÖLDVÁRI wurden sie für oligo-miozäne Übergangsschichten gehalten. Er betont, dass diese Bildung älter ist als die pectenführenden Ablagerungen am linken Donauufer [16]. Nach NOSZKY sen. ist die Fauna chattisch [55]. HORUSITZKY erklärt die Fauna für charakteristisch burdigalisch [25]. Auch VADÁSZ stellt diese Bildung ins Burdigal [86]. Auf Grund der Pectenfauna können die beiden letzten Feststellungen als bestätigt betrachtet werden.

Die Pectenuntersuchungen, die gerade im Gange sind, werfen ein Licht auf den Unterschied hin, der zwischen der Fauna des helvetischen Bryozoenkalksteins und Pectensandsteins in der Umgebung von Budapest (Váckisújfalu, Cinkota, Csomád, Fót, Mogyoród, Mátyásföld, Püspökhatvan) und den burdigalischen Schichten mit den grossen Pectenformen (Budafok), bezw. mit den Anomien (Vác, Verőce, Göd, Pomáz, Bodzás von Mogyoród) besteht. Die Gliederung der Bildungen in der Umgebung von Budapest wurde durch zwei Umstände erschwert : erstens der allgemeine Gebrauch der Bezeichnung »praescabriusculus« und zweitens die Tatsache, dass die kohlenflözführende Schichtserie zwischen dem Burdigal und dem Helvet in der Umgebung von Budapest nicht ausgebildet ist. Anlässlich der Untersuchung der Fauna der Liegendschichten des Kohlenkomplexes von Salgótarján habe ich bereits darauf hingewiesen [11], dass die Fauna von Budafok (Nagyárok, Pacsirtahegy, Péterhegy) sich mit dem Liegenden von Salgótarján parallelisieren lässt. Die Gleichaltrigkeit wurde bereits auch von NOSZKY [55] und HORUSITZKY [28] betont, in ihrer Auffassung gab es nur betreffs des Alters einen Unterschied.

Auf Grund der Fauna gehört sowohl das Liegende von Salgótarján wie auch der Anomiensand in der Umgebung von Budapest bzw. der Sandstein von Budafok mit den grossen Pectenformen ins Burdigal.

d) *Die burdigalischen Schichten des Siebenbürgischen Beckens*

Im Zusammenhange mit der Gliederung des Miozäns weist die Literatur oft auf eine Parallelisierung mit dem Siebenbürgischen Becken hin. NOSZKY sen. betont unter Berufung auf die Gliederung der siebenbürgischen Bildungen von KOCH, dass es notwendig ist, die Bildungen in einzelnen Stufen einzuteilen [55]. Später gibt er auf Grund der Einteilung KOCHs eine ausführliche Gliederung des ungarischen Oligozäns an[58, Tabelle]. NOSZKY hat aber, wie darauf bereits hingewiesen wurde, die Stufeneinteilung irrtümlich angewendet, da KOCH[32] die Schichten von Hidalmás und Korod ins Burdigal gestellt hat. Auf Grund der Fauna muss der Sandstein mit den grossen Pectenformen von Budafok und Salgótarján mit diesen Schichten parallelisiert werden. Die Liegendfauna mit den grossen Pectenarten von Salgótarján steht, wie das bereits auch von NOSZKY betont wurde, in nächster Verwandschaft mit der burdigalischen Fauna des Eggenburger Beckens. Das burdigalische Alter der Schichten von Hidalmás und Korod wurde von KOCH bereits im Jahre 1900 festgestellt, während die Bearbeitung der Fauna von Eggenburg von SCHAFFER erst im Jahre 1910 publiziert wurde. Man kann hier also nicht davon reden, dass die Analogie mit dem Wiener Becken um jeden Preis durchgeführt werden soll. Es handelt sich einfach um die Tatsache, dass die Schichten von Korod, Salgótarján und Budafok auf Grund solcher Faunen ins Burdigal gestellt wurden, die für diese Stufe überall anerkannte Leitfaunen sind.

III. Die Frage des Aquitans

a) *Die Fauna von Eger und Balassagyarmat*

Auf Grund der Faunarevisionen kann es immer fester behauptet werden, dass bei uns die marine aquitanische Stufe von der Fauna von Eger und Balassagyarmat vertreten wird.

Die Fauna von Eger wird von K. TELEGDI-ROTH [83] für Oberoligozän erklärt, jedoch bemerkt er, dass in ihr dem Oligozän gegenüber bereits zahlreiche neue Formen vorhanden sind. Die Schwierigkeiten der Gliederung sieht er in dem Umstand [84], dass hier der Anomiensand fehlt. Er bemerkt, dass seiner Auffassung nach die Fauna von Eger vom paläontologischen Gesichtspunkte aus bereits fast dem Begriff einer aquitanischen Fauna entspricht. Auch NOSZKY sen. weist auf die Übereinstimmung mit der aquitanischen Fauna Frankreichs hin, aber nach ihm ist hier das Oberoligozän des Aquitanischen Beckens bereits (?) eine Süsswasser- bzw. Brackwasserbildung, die man damit nicht verwechseln kann [56]. Diese ganze Auffassung beruht aber auf einem Irrtum, da die französische aquitanische Stufe einen entschieden marinen

Charakter aufweist, die Transgression wird hier durch den Sandstein von Bazas eingeführt und die chattische Schichtfolge durch brackische bzw. Süsswasserbildungen vertreten. GAÁL [17] stellt die Fauna von Eger und Balassagyarmat in das Untermiozän und betont, dass die obere Grenze des Oligozäns unmittelbar unterhalb dieser Schichtreihe zu finden ist. PÁVAI VAJNA [59] hält die Fauna von Balassagyarmat für eine tiefere Fazies mit einer verarmten Fauna der ufernahen, mit *P. obovatus* charakterisierten oligozänen Bildung. Nach HORUSITZKYS Auffassung wird der fossilführende Horizont von Eger sowohl durch seine Lage wie auch durch seine Fauna ins Aquitan zu stellen sein [30]. Auch VADÁSZ stellt die Fauna ins Aquitan [86, Tabelle 8].

Die Altersbestimmung der Fauna von Eger und Balassagyarmat scheint auch im Auslande grosses Interesse erweckt zu haben. SORGENFREI [77] weist auf eine grosse Ähnlichkeit zwischen der dänischen aquitanischen und der Egerer und Balassagyarmater Fauna hin. Seines Erachtens ist die Feststellung von GAÁL über das Alter der Faunen richtig. SENEŠ [76] stellt die Fauna ins Aquitan. Auch in der Diskussion von ZÖBELEIN [93], HAGN und HÖLZL [21] über die oberbayerischen Cyrenen-Schichten spielt die Schichtreihe von Eger und Balassagyarmat eine wichtige Rolle.

Sowohl TELEGDI-ROTH wie auch NOSZKY sen. haben der Fauna von Eger auf Grund einer Übereinstimmung mit der norddeutschen Oligozänfauna ein chattisches Alter zugeschrieben. Zu einem Vergleich ist aber die norddeutsche Oligozänfauna nicht geeignet, weil in den fast hundert Jahre alten Arbeiten von BEYRICH und SPEYER oligozäne und miozäne Faunen gleichzeitig beschrieben worden sind. Wenn wir aber die Fauna von Eger und Balassagyarmat mit der von KOENEN bearbeiteten norddeutschen miozänen und mit der unlängst von GÖRGES [19] revidierten Kasseler chattischen Fauna vergleichen, so ist die Übereinstimmung gar nicht mehr auffallend. In der Fauna von Eger und Balassagyarmat kommen fast in gleicher Zahl Formen des norddeutschen Miozäns und Oligozäns vor. Die meisten Formen, die man bei uns für das Chatt charakteristisch hielt, fehlen überhaupt in der chattischen Fauna von Kassel. Eine endgültige Klärung der Frage bedarf natürlich einer genauen Faunarevision, soviel ist aber schon zweifelsohne festzustellen, dass bei uns ein Übergewicht der miozänen Formen vorhanden ist. Die Bestätigung dieser Annahme kann auf Grund der Faunaliste von NOSZKY sen. und TELEGDI-ROTH durch zahlreiche Beweise erfolgen :

1. Die Zahlen besagen zwar für sich nicht viel, aber wenn man die Schneckenfauna betrachtet, ersieht man, dass die chattische Fauna von Kassel und Eger 17 und das norddeutsche Miozän und Eger 16 gemeinsame Formen besitzen.

2. In der Fauna von Kassel fehlen diejenigen Formen, die bis jetzt in der Egerer Fauna als die charakteristischsten chattischen Formen galten, wie : *Xenophora deshayesi*, *Voluta ficulina*, *Typhis horridus*, *Melongena lainei*, *M.*

basilica etc. Der grösste Teil der Arten besteht aus miozänen Formen oder solchen, die im Oligozän und Miozän gleich vorkommen.

3. Für ein entschieden miozänes Alter der Fauna von Eger spricht das Auftreten von solchen Arten, die nur aus dem Miozän bekannt sind. Ihre Anzahl beträgt 105. Von diesen sind 15 für das französische Aquitan charakteristisch, 13 leben vom Burdigal bis Helvet und 75 vom Helvet bis zum Torton. (Diesbezügliche ausführliche Faunaliste befindet sich im ungarischen Text s. Annales Musei Nationalis Hung., Series Nova, Tomus VII, Budapest 1956.) Diese Arten sind ausschliesslich miozäne Formen, die im französischen, norddeutschen und italienischen Miozän gleich vorkommen, aber sowohl im norddeutschen Oberoligozän (Kassel, Lippe-Detmold) wie auch im italienischen Oligozän (Ligurien, Piemont, Vicenza) fehlen.

4. Den neu auftretenden miozänen Formen muss man in der Fauna von Eger eine viel grössere Rolle zuschreiben als den verhältnismässig geringen oligozänen Arten, die in der Fauna noch vertreten sind. Die Fauna von Eger enthält zahlreiche solche Elemente, die mit den aus den bayerischen — seinerzeit noch als Oligozän betrachteten Talberger [20] — Schichten stammenden Formen identisch und die im Lichte der neueren Untersuchungen als Aquitan zu betrachten sind [21, 92, 93].

5. Für ein miozänes Alter der Fauna von Eger sprechen übrigens auch negative Beweise : von den für das norddeutsche Oligozän charakteristischen Arten von GÖRGES kommt in der Fauna von Eger nicht eine einzige vor.

6. Endlich muss man noch das Auftreten mancher besonders charakteristischen Arten in der Fauna von Eger und Balassagyarmat in Betracht ziehen, so z. B. das Erscheinen von *Flabellipecten burdigalensis*, die überall im Aquitan erscheint und auch den Höhepunkt ihrer Entwicklung im Burdigal erreicht. Diese Art wandert von Osten ein und fehlt in der bayerischen unteren Molasse, im norddeutschen Oberoligozän und sowohl im Oligozän wie auch Miozän des Mainzer Beckens. Dagegen findet man diese Art in den aquitanischen und burdigalischen Bildungen der Bordeauxer Bucht und Norditaliens. Demgegenüber fehlen die Oberoligozänen Pectenarten von Kassel [19] und Doberg [18] ebenso in der Fauna von Eger und Balassagyarmat wie auch im französischen und italienischen Oligozän.

Ihrer Zusammensetzung nach steht also die Fauna von Eger und Balassagyarmat den aquitanischen Faunen viel näher als der chattischen Fauna Norddeutschlands. Die Fauna entstammt der ersten Ablagerung des transgredierenden miozänen Meeres und ihr Alter ist somit aquitanisch. Das vom Südosten her vordringende Meer dürfte mit den nördlichen Meeren in Verbindung gestanden haben, der Austausch der Faunaelemente erfolgte aber erst im Laufe des Miozäns, worauf auch mehrere mit dem norddeutschen Miozän gemeinsame Arten hinweisen.

Gleichaltrig mit der Fauna von Eger und Balassagyarmat ist die Fauna

von Helemba (Kovácspatak), deren aquitanisches Alter zwischen Szob, Helemba und Kövesd auch von SCHAFARZIK und SZONTÁGH betont wird (Földtani Közlöny 12, 1882). Ähnliche Charakterzüge weist auch die auch von HORUSITZKY für Aquitan erklärte Fauna im Südteil des Komitats Nógrád [29]. Hierher müssen auch jene Schichten aus der Umgebung von Patvarc, Becske und Rétság eingereiht werden, die stellenweise auch *Glycymeris obovata* enthalten und die von Kohlenspuren begleitet werden, welche älter als die Salgótarjáner Kohle sind.

b) *Das Aquitan in der Umgebung von Budapest*

Über das Aquitan in der Umgebung von Budapest sind in der Literatur recht widersprechende Angaben zu finden. FÖLDVÁRI schreibt über oligomiozäne Übergangsschichten von mariner Ausbildung über dem Chatt [16], NOSZKY gibt an der Stelle des Aquitans in der Umgebung von Budapest das Fehlen von Sedimenten [58, Tabelle] und VADÁSZ eine Konkordanz [86, Tabelle] an.

Wenn man die Faunen untersucht, ist die Ähnlichkeit zwischen der *Glycymeris obovata* führenden Fauna von Törökbálint und der Fauna von Eger und Balassagyarmat sehr auffallend. Auf diese Tatsache weist bereits auch die ältere Literatur an mehreren Stellen hin. Die Schichten Glycymeris obovata wurden von HANTKEN, SZABÓ, HOFMANN und LŐRENTHEY ins Untermiozän, von HALAVÁTS ins Aquitan, von SCHAFARZIK ins Burdigal, von FÖLDVÁRI [16] und NOSZKY [55] ins Chatt gestellt. Die Ähnlichkeit zwischen der Glycymeris obovata-Schicht von Törökbálint und der Fauna von Eger wird bereits auch von K. TELEGDI-ROTH [83] erwähnt. Nach NOSZKY vertritt zwar die Schicht mit *Pectunculus* einen tieferen Horizont als die Egerer Fauna [56], aber im Einklang mit MAJZON [41] wird die Gleichaltrigkeit sowie der auf das Miozän hinweisende Charakter erwähnt. Dadurch, dass FÖLDVÁRI [16] und teilweise auch NOSZKY [55, p. 165] die Pectunculus-Schichten in der Umgebung von Budapest ins Chatt gestellt haben, erklärten sie diese Fauna gleichaltrig mit der Fauna von Eger und Balassagyarmat, auch wenn man bei ihnen diesbezüglich keinen ausdrücklichen Hinweis lesen kann. HORUSITZKY erwähnt, dass die Ausbildung von Törökbálint auch im Cserhát-Gebirge keine Seltenheit ist und dass ihre Verbreitung eine viel allgemeinere ist, als man das bis jetzt auf Grund der Literatur annahm und die Bildung ist überall vorhanden, wo sie von der Erosion nicht entfernt wurde [29].

Die Ähnlichkeit zwischen der Fauna von Törökbálint und der von Eger und Balassagyarmat ist darum nicht auffallend, weil die erstere aus schlecht erhaltenen Exemplaren besteht und überhaupt recht arm ist im Vergleich zu

der ausserordentlich reichen Fauna von Eger. Auf einen engen Zusammenhang zwischen den Faunen weist aber die grosse Zahl der gemeinsamen Arten hin (von den in Törökbálint bekannten 53 Arten kommen in der Fauna von Eger 26 vor). Der miozäne Charakter der Fauna von Törökbálint wird durch das Vorhandensein von Arten, die erst im Miozän auftreten, betont. Auch das Material von der Bohrung der Untergrundbahn in der Múzeum-Körút von Budapest muss mit der Fauna von Törökbálint bezw. von Eger und Balassagyarmat identifiziert werden. Das in diesem Sinne aufgefasste Aquitan lässt sich mit den Schichten von Pusztaszentmihály und Zsombor im Siebenbürgischen Becken [32], also mit aquitanischen Bildungen parallelisieren.

Nun taucht noch die Frage auf, welche Bildungen als Chatt zu betrachten sind, wenn wir die Pectunculus obovatus-Schichten von Törökbálint und die Fauna von Eger und Balassagyarmat ins Aquitan gestellt haben. Hier muss man bis auf eine Feststellung von KOCH und SCHAFARZIK zurückgehen, die in der Umgebung von Pomáz einen tieferen brackischen (cyrenenführenden) und einen höheren marinen (pectunculusführenden) Schichtkomplex unterschieden haben. Die verschiedene Faunaelemente dieser Bildungen werden auch von VADÁSZ angeführt [86]. Sowohl KOCH wie auch VADÁSZ weisen darauf hin, dass diese Bildungen sich nur schwer voneinander trennen lassen, da sie öfters miteinander wechsellagern. Dieser Umstand wird von ihnen mit einer Abwechslung einer von dem offenen Meer abgeschlossenen Bucht und der Lagunen erklärt, im Gegensatze zu den reinen marinen sandigen Schichten.

Die Grenze zwischen Oligozän und Miozän bzw. zwischen Chatt und Aquitan muss doch hier gesucht werden. Diese Grenze entspricht der Schichtserie von Fellegvár und Forgácskút im Siebenbürgischen Becken, die ebenfalls eine brackische oder Süsswasserbildung darstellt und deren chattisches Alter bereits auch von GAÁL betont wird [17]. Die Regression am Ende des Oligozäns im Bereiche des Mediterrans wird also durch diese Brackwasserschichten angezeigt, an deren Grenze auch Kohlenbildung vor sich gehen dürfte, die aber auch unmittelbar vom transgredierenden miozänen Meer überdeckt werden konnten. Dies wird auch durch die neuere stratigraphische Einteilung von FERENCZI [15] bestätigt, die er mit HORUSITZKY zusammen für die schärfere Begrenzung des Oligozäns und des Miozäns angab. Nach ihnen bekräftigen ihre Beobachtungen die ältere Auffassung von NOSZKY, weil die terrestrische Periode den Sedimentationszyklus, den NOSZKY sen. in seiner neuen Auffassung für einheitlich hielt, zweifelsohne in zwei Teile teilt. Im weiteren stellen sie noch fest, dass die natürlichste Grenze zwischen Oligozän und Miozän von der Regression am Ende des Oberoligozäns dargestellt wird.

Diese Feststellung steht mit den neuen Faunauntersuchungen im vollkommenen Einklang und auch mit den tektonischen Ereignissen können sie leichter erklärt werden.

Es kann festgestellt werden, dass :

1. die savische Phase sich an der Grenze Oligozän-Miozän bemerkbar macht, aber nicht in den terrestrischen Bildungen von Salgótarján, sondern in den tieferen, Cyrenen und Kohlenspuren bzw. Helix-Exemplare enthaltenden Schichten ;

2. der aquitanischen Transgression (Schichten mit *Glycymeris obovata* Fauna von Eger und Balassagyarmat) mit einer kleinen Unterbrechung (Braunkohlenflöze : Becske, Rétság) eine neue burdigalische Transgression folgte (Sandsteine mit grossen Pectenformen von Budafok und im Salgótarjáner Becken). Die Bewegungen am Rande des Beckens, die die vulkanischen Ausbrüche (unterer Rhyolithtuff) zur Folge hatten, sowie die terrestrische Periode entstanden infolge der Nachphasen der savischen Orogenese. Die Transgression nach der Entstehung der Braunkohlenflöze (Salgótarján, Sajó-Tal) ist helvetischen Alters und ist eine Folge der altsteyerischen Bewegungen.

In Mitteleuropa erfolgte an der Oligozän-Miozän-Grenze überall eine mächtige Regression (GIGNOUX 1950), infolgedessen die untermiozänen Bildungen in den englischen, belgischen und niederländischen Gebieten nicht vorhanden und nur in Dänemark, Schleswig-Holstein und in der Umgebung von Hamburg anzutreffen sind, jedoch mit einer Fauna, von der 60% noch aus oligozänen Arten besteht. Das Seichterwerden des oberoligozänen Meeres an der Grenze des Oligozäns und Miozäns wird durch die savische Orogenese erklärt. Die savischen Bewegungen fallen aber nicht in die vorburdigalische Zeit (HAUG), sondern in die voraquitanische (STILLE). Die Geschehnisse nach der savischen Orogenese werden überall durch die aquitanische Transgression eingeleitet. Darum sondern die Franzosen die regressiven chattischen Schichten am Ende des Oligozäns (Loire-Becken) von der aquitanischen Transgression (Rhône-Becken) am Anfang des Miozäns (COSSMANN, LUBET) und geben die Grenze zwischen Oligozän und Miozän hier an. Der Umstand, dass manchen Auffassungen nach sowohl das Chatt wie auch das Aquitan noch ins Oligozän gehört, ändert nichts am Wesen der Sache.

Heutzutage ist es bereits einem jeden klar, dass gleichzeitig mit der Transgression des miozänen Meeres eine neue, reiche Faunavergesellschaftung auftritt, die die östliche und die westliche Mediterranprovinz sowie auch die atlantische mit bestimmten faunistischen Merkmalen von der Fauna der Nordsee unterscheiden lässt. Dass in dieser Fauna auch noch einige oligozäne Elemente auftreten können, wird dadurch erklärt, dass die Möglichkeit zu einem Faunenaustausch zwischen dem Becken der Nordsee und der südlichen Provinzen auch noch am Anfang des Miozäns durch die Meerenge, die von Ungarn über das Wiener Becken, Mähren, Oberschlesien, Poznan, Norddeutschland und Jütland bis zu der Nordsee (HAGN und HÖLZL) vorhanden war, bestand. Diese Verbindung war auch noch im Helvet vorhanden (KAUTSKY, ROGER).

Parallelisierung verschiedener Miozänbildungen

	N-liches und NO-liches Mittelgebirge Zug des Buda—Börzsöny—Cserhát—Mátra—Bükk—Gebirges				Siebenbürgen	Wiener Becken	Norddeutschland, Dänemark, Südbayern	Frankreich
	Umgebung von Budapest	Börzsöny und Fuss des Cserhát	Cserhát—Mátra	Bükkgebirge Sajó-Tal				
Torton	Leithakalkstein. Sandige, tonige molluskenführende Schichten	Leithakalkstein Mariner, molluskenführender Sand (Szob, Letkés)	Leithakalkstein. Sandige, tonige molluskenführende Schichten	W: Leithakalkstein-Schotterkonglomerat S: Terrestr. Vulkanismus N: Abtragung	Leithakalkstein, sandige, tonige Schichten (Kostej, Lapugy).	Leitha—kalkstein, sandige, tonige Schichten		
Helvet	Mittlerer Rhyolithtuff Bryozoenkalkstein Schlier Pectensandstein (Vácksujfalu, Cinkota, Csomád, Fót, Mogyoród, Mátyásföld, Püspökhatvan)	Mittlerer Rhyolithtuff Terrestrischer grober Schotter, grober Sand Schlier; marine Fauna (Zsibakárok, Diósjenő) Kohlenspuren	Mittlerer Rhyolittuff Schlier Hangendsandstein m. Pecten Schichten m. Cardien u. Oncophoren Kohlenkomplex	Mittlerer Rhyolithtuff Schlier, (im W) Hangendsandstein mit Pecten Schichten mit Cardien und Corbulen Kohlenkomplex	Schichten von Mezőség,	Molluskenführender Sand (Grund); Schlier		
Burdigal	Sand mit grossen Pectenformen und Anomien Mit grossen Pectenformen: Budafok Mit Anomien: Mogyoród (Bodzás), Csomád (Csonkás)	Im O-lichen Teil Sandstein und Konglomerat mit *P. burdigalensis*	Unterer Rhyolithtuff Liegendschotter, Sand Sandstein mit grossen Pectenformen (Kazár, Nagybátony), Recsk (Darnó)	Unterer Rhyolithtuff (stellenweise) fossilführender Sandstein	Schichten von Hídalmás und Koród	Eggenburger-Gauderndorfer—Loibersdorfer Schichten		
Aquitan	Mariner Sand, toniger Sand mit *Glycymeris obovata*: Törökbálint, Szentendre—Visegrád, U-Bahn-Bohrung (Budapest)	Marine Schichten mit *Glycymeris obovata* nördlich von Szob (Misarieck-Bach) Diósjenő (Szomolya-Puszta), Balassagyarmat In der Slovakei: Helemba	Kohlenspuren Marine Faunen (Patvarc, Rétság, Becske) Stellenweise mit *Glycymeris obovata*	Marine Fauna von Eger	Schichten von Pusztaszentmihály und Zsombor	Kohlenspuren. Molterschichten	Ostrau-Karwin (Ob. Schl.) Obere Cyrenenmergel (Bayern) Miozän von Kassel	Sand-Stein von Bazas Rhône-Becken
Chatt	Brackischer Cyrenen Ton (Leányfalu, Visegrád)	Brackische Cyrenenschichten (Verőce, Göd)	Brackische Cyrenenschichten mit *Helix* (Mohora)		Brack- und Süsswasserschichten v. Forgácskut i. W. marin		Untere Cyrenenmergel Oligozän v. Kassel	Süssw. u. lakustr. Schichten Gironde Loire

ZUSAMMENFASSUNG

Die Studie versucht die Gegensätze der verschiedenen Auffassungen über die stratigraphische Gliederung des ungarischen Miozäns auf Grund neuerer Faunarevisionen zu eliminieren. Um gewisse stratigraphische Begriffe im allgemeinen zu klären, wird das Problem der chattischen und aquitanischen Stufen, das Alter des »Schliers« sowie die klare Deutung der miozänen Schichtserie im Siebenbürgischen Becken besprochen. Vom faunistischen Gesichtspunkte aus behandelt die Arbeit die Bedeutung einiger Arten, die bis jetzt als Leitfossilien galten oder vernachlässigt wurden.

Auf Grund der faunistischen Beweise werden im Zusammenhange mit der stratigraphischen Parallelisierung der einzelnen — teilweise umstrittenen — Horizonte des ungarischen Miozäns folgende Feststellungen gemacht :

1. Die Hangendschichten der Kohlenbecken in der Umgebung von Salgótarján sowie im Sajó-Tale stellen ebenso helvetische Bildungen wie die »aequipectenführenden« Schichten in der Umgebung von Budapest dar. Diese Annahme wird auch durch die Lagerungsverhältnisse (ihr Zusammenhang mit dem Schlier, ihr Verhältnis zum mittleren Rhyolithtuff) unterstützt. Die Tatsache, dass in den auf Grund von »*Pecten praescabriusculus*« für burdigal gehaltenen Schichten die Art *Pecten praescabriusculus* nicht vorkommt und die vorhandenen Pecten-Arten sowie die ganze Begleitfauna auf die helvetische Stufe hinweisen, bringt den faunistischen Beweis für diese Auffassung.

2. Auf Grund der Fauna sind die Liegendschichten des Kohlenkomplexes von Salgótarján burdigalischen Alters, wie das bereits von NOSZKY sen. betont wurde. NOSZKY änderte aber später seine Meinung und schrieb diesen Schichten ein chattisches Alter zu. Die charakteristisch burdigalische Fauna der Liegendschichten mit den grossen Pectenformen berechtigt uns in vollem Masse zu einer Parallelisierung dieser Schichten mit den in der Umgebung von Budapest vorkommenden Bildungen mit grossen Pecten-Arten. Auch diese Meinung steht zu den Lagerungsverhältnissen nicht im Gegensatze.

3. Das Alter der Fauna von Eger und Balassagyarmat wird als zweifelsohne aquitanisch festgestellt. Diese Fauna wird dann mit den *Glycymeris obovata* führenden marinen Schichten in der Umgebung von Budapest parallelisiert. Die Arbeit weist darauf hin, dass die aquitanische Stufe in Ungarn auf Grund von marinen Faunen nachgewiesen werden kann. Die chattischen Bildungen sind in den brackischen bezw. Süsswasserschichten zu suchen.

Im Zusammenhange mit der Parallelisierung der einzelnen Bildungen werden auch die Verhältnisse der Südslowakei, des Siebenbürgischen und des Wiener Beckens sowie Norddeutschlands herangezogen.

LITERATUR

1. ANDRUSOV, D. N.: Faune du Burdigalien et de l'Helvétien de la Slovaquie occidentale. Bull. de l'Assoc. Russe pour les recherches scientifiques à Prague. VII (XII), Praha 1938.
2. ANDRUSOV, D. N.: Karpathenmiozän und Wiener-Becken, Petroleum **34**, H. 27, Wien 1938.
3. BARTKÓ, L.: Les conditions géologiques de la partie NO du bassin de houille brune de Salgótarján. Földtani Intézet Évi Jelentése az 1948. évről. Budapest 1952.
4. BEYRICH, E.: Die Conchylien des Norddeutschen Tertiärgebirges. 4. Zeitschr. d. deutsch. Geol. Ges. Berlin : **5**, 1853 ; **6**, 1854 ; **8**, 1856.
5. BLANCKENHORN, M.: Das Alter der Schyltalschichten in Siebenbürgen und die Grenze zwischen Oligozän und Miozän. Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges. **52**, Berlin 1900.
6. BÖCKH, H.: Die geologischen Verhältnisse der Umgebung von Nagy-Maros. Földtani Intézet Évkönyve, **13**, Budapest 1899—1902.
7. ČECHOVIČ, V.: Nález oncophorovych vrstiev v Pannónskej Panve. Práce Státneho Geologického Ustavu v Bratislave, Sošit **17**, Bratislava 1948.
8. ČECHOVIČ, V.: Geologia Juhoslovenskej Uhol'nej Panvy. Geologické Práce, Sošit **33**, Bratislava 1952.
9. ČECHOVIČ, V.: Niekol'ko poznámok o neogéne Vychodného Slovenska. Geologicky Sbornik III, 3—4, Bratislava 1953.
10. ČECHOVIČ, V.—HANO, H.: Oncophora-Schichten im Kohlenbecken von Salgótarján. Földtani Közlöny, **84**, Budapest 1954.
11. CSEPREGHY-MEZNERICS, I.: Die Fauna des Schliers und Pectensandsteines in der Umgebung von Salgótarján. Földtani Közlöny, **81**, Budapest 1952.

12. CSEPREGHY-MEZNERICS, I.: La faune et l'âge des couches du mur des gisements de charbon à Salgótarján. Földtani Közlöny, **83**, Budapest 1953.
13. FERENCZI, I.: Beiträge zur Geologie des Ipoly-Beckenteiles in der Umgebung von Sóshartyán-Karancsság und Balassagyarmat. Földtani Intézet Évi Jelentése 1933—35, II, Budapest, 1939.
14. FERENCZI, I.: Neuere Beiträge zur Kenntnis der geologischen Verhältnisse des Ipoly-Beckens. Földtani Intézet Évi Jelentése, 1936—38, II, Budapest, 1942.
15. FERENCZI, I.: Das Problem der Abgrenzung der ungarischen oligozänen und miozänen Ablagerungen, Földtani Közlöny, **70**, Budapest, 1940.
16. FÖLDVÁRI, A.: Beiträge zur Stratigraphie der Oligocen—Miocen-Schichten des Plateaus von Bia—Tétény. Annales Musei Nationalis Hungarici, **26**, Budapest 1929.
17. GAÁL, I.: Über die mit der Egerer gleichalterige tertiäre Molluskenfauna von Balassa-Gyarmat und das Oligozän-Problem. Annales Musei Nationalis Hungarici, **31**, Budapest 1937—38.
18. GÖRGES, J.: Die oberoligozänen Pectiniden des Doberges bei Bünde und ihre stratigraphische Bedeutung. Paläontologische Zeitschrift, **24**, Nr. 1/2, Stuttgart 1951.
19. GÖRGES, J.: Die Lamellibranchiaten und Gastropoden des oberoligozänen Meeressandes von Kassel. Abhandl. d. Hessischen Landesamtes f. Bodenforschung, **4**, Wiesbaden 1952.
20. HAGN, H.—HÖLZL, O.: Geologisch-paläontologische Untersuchung in der subalpinen Molasse des östlichen Bayerns zwischen Prien und Sur mit Berücksichtigung des im Süden anschliessenden Helvetikums. Geologica Bavarica Nr. 10, München 1952.
21. HAGN, H.—HÖLZL, O.: Zur Grenzziehung Katt/Aquitan in der bayerischen Molasse. N. Jahrb. f. Geol. u. Pal. Monatsh. **1**, Stuttgart 1954.
22. HALAVÁTS, GY.: Die neogenen Sedimente der Umgebung von Budapest. Földtani Intézet Évkönyve **17**, Budapest 1910 (1911).
23. HANO, V.—SENEŠ, J.: Spodmiocénna fauna pri Rapovciach. Geologicky Sbornik III, 3—4, Bratislava 1953.
24. HORUSITZKY, F.: Neue Daten zur Miozän-Stratigraphie der Umgebung von Budapest. Földtani Közlöny, **65**, Budapest 1926.
25. HORUSITZKY, F.: Remarques sur la question du Burdigalien des environs de Budapest. Földtani Közlöny, **64**, Budapest 1934.
26. HORUSITZKY, F.: Oberoligozäne und untermiozäne Faunen aus dem Ipoly-Becken. Anhang zu FERENCZI's Bericht : Beiträge zur Geologie des Ipoly-Beckenteiles usw. Földtani Intézet Évi Jelentése 1933—35, II, Budapest 1939.
27. HORUSITZKY, F.: Die geologischen Bildungen des Hügellandes am linken Donauufer der Umgebung von Budapest. Földtani Intézet Évi Jelentése az 1933—35. évről, II, Budapest 1939.
28. HORUSITZKY, F.: Geologische Studien aus dem südlichen Cserhát. Földtani Intézet Évi Jelentése az 1936—38. évről, II, Budapest, 1942.
29. HORUSITZKY, F.: Geologische Studien an der W-Seite des S-Nógráder Hügellandes. Földtani Intézet Évi Jelentése 1936—38, II, Budapest 1942.
30. HORUSITZKY, F.: Erdgeschichtliche Gliederung und paläogeographische Verbindungen des unteren Miozäns im Karpathenbecken. Beszámoló a Földtani Intézet Vitaüléseinek Munkálatairól, 1940. évi Jelentés Függeléke, Budapest 1941.
31. KOCH, A.: Die Tertiärbildungen des Beckens der siebenbürgischen Landesteile : I. Teil. Paläogene Abteilung. Földtani Intézet Évkönyve X, 6, Budapest 1894.
32. KOCH, A.: Die Tertiärbildungen des Beckens der siebenbürgischen Landesteile. II. Teil. Neogene Abteilung. Magyarhoni Földtani Társulat Kiadványa, Budapest 1900.
33. KOENEN, A.: Das marine Mittel-Oligozän Nord-Deutschlands und seine Molluskenfauna. Palaeontographica 16, Cassel 1866—1869.
34. KOENEN, A.: Das Miozän Nord-Deutschlands und seine Mollusken-Fauna. I. Teil : Schriften d. Gesellsch. z. Beförd. d. gesamt. Naturw. z. Marburg, **10**, Cassel 1872., II. Teil : Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. II, Stuttgart 1882.
35. KRETZOI, M.: Das Alter des fussspurenführenden Sandsteines von Ipolytarnóc und die Akvitan-Frage. Földtani Közlöny, **80**, Budapest 1950.
36. KUBACSKA, A.: Daten zur Geologie der Umgebung des Nagyszál. Földtani Közlöny, **55**, Budapest 1925.
37. LÖRENTHEY, I.: Neuere Daten zur Geologie der Tertiärschichten der Umgebung von Budapest. Math. és Term. Tud. Értesítő **29—30**, Budapest 1911—12.
38. LUBET, F.: Les faciès du Cattien et de l'Aquitanien dans la basse vallée du Ciron (Gironde). Bulletin de la Soc. Géol. de France, Sér. 5, Fasc. 1—3, Paris 1949.
39. MAJZON, L.: Geologische und paläontologische Beschreibung der tertiären Schichten von Leányfalu und seiner Umgebung. Budapest 1933.

40. MAJZON, L.: Auswertung oligozäner und miozäner Foraminiferenfaunen. Beszámoló a Földtani Intézet Vitaüléseinek Munkálatairól, 1939. Évi Jelentés Függeléke, Budapest 1941.
41. MAJZON, L.: Neue Daten zur Kenntnis der Oligozänschichten der Gegend von Sóshartyán und Szécsény. Földtani Intézet Évi Jelentése 1936—38, II, Budapest 1942.
42. MAJZON, L.: Neuere Beiträge zur Fauna der Oligozänschichten von Eger. Földtani Közlöny, **72**, Budapest 1942.
43. MAJZON, L.: Neuere paläontologische Daten von Ipolytarnóc. Földtani Közlöny, **80**, Budapest 1950.
44. NOSZKY, J. sen.: Beiträge zur Geologie des Mátragebirges. Földtani Intézet Évi Jelentése 1910-ről.
45. NOSZKY, J. sen.: Die geologischen Verhältnisse der Salgótarjáner Kohlengebiete. Koch Emlékkönyv, Budapest 1912.
46. NOSZKY, J. sen.: Die geologischen Verhältnisse des zentralen Teiles des Cserhát. Földtani Intézet Évi Jelentése 1913-ról.
47. NOSZKY, J. sen.: Die geologischen Verhältnisse des Hügellandes nördlich der Mátra. Földtani Intézet Évi Jelentése 1915-ről.
48. NOSZKY, J. sen.: Die geologischen Verhältnisse des nördlichen Teiles des Cserhát. Földtani Intézet Évi Jelentése 1916-ról.
49. NOSZKY, J. sen.: Die geologischen Verhältnisse des von Cserhát nördlich liegenden Gebietes. Földtani Intézet Évi Jelentése 1917—19-ről.
50. NOSZKY, J. sen.: Geologische und entwicklungsgeschichtliche Verhältnisse des Zagyvatales. Zentralblatt f. Min. Geol., Stuttgart 1924. (Ungarisch: Ann. Mus. Nat. Hung. **20**, 1923)
51. NOSZKY, J. sen.: Die Oligocen-Miocen Bildungen in dem N. O. Teile des Ungarischen Mittelgebirges: I. Oligocen — Die Frage der Abgrenzung vom Miocen. Annales Musei Nationalis Hungarici **24**, Budapest 1926.
52. NOSZKY, J. sen.: Die geomorphologischen Verhältnisse des Mátragebirges. Debreceni Tisza I. Tud. Társ., Honismertető Bizottsága Kiadványai, III, 8—10, Budapest 1926—27.
53. NOSZKY, J. sen.: Die Schlierschichten des ungarischen Mittelgebirges. Debreceni Tisza I. Tud. Társ., II. o. munkálatai. III, 2, Debrecen 1929.
54. NOSZKY, J. sen.: Die Oligocen-Miocen Bildungen in dem N. O. Teile des Ungarischen Mittelgebirges: II. Miocen. Annales Musei Nationalis Hungarici **27**, Budapest 1930—31.
55. NOSZKY, J. sen.: Die helvetischen Schichten der Umgebung von Budapest. Földtani Közlöny, **65**, Budapest 1935.
56. NOSZKY, J. sen.: Die Mollusken-Fauna des oberen Cattien von Eger, in Ungarn. Annales Musei Nationalis Hungarici **30**, Budapest 1936.
57. NOSZKY, J. sen.: Die Geologie des Cserhát-Gebirges. Magyar Tájak Földtani Leírása III, Budapest 1940.
58. NOSZKY, J. sen.: Probleme der Stratigraphie des ungarischen Oberoligozäns. Földtani Közlöny **73**, Budapest 1943.
59. PÁVAI-VAJNA, F.: Bericht über die geologischen Aufnahmen längs des Mittellaufes der Ipoly. Földtani Intézet Évi Jelentése. 1939—40, II, Budapest 1948.
60. ROZLOZSNIK, P.: Geologische Studien am Nordfusse des Mátra-Gebirges in der Umgebung der Gemeinden Parád, Recsk und Mátraderecske. Földtani Intézet Évi Jelentése 1933—35, II, Budapest 1939.
61. ROZLOZSNIK, P.: Die geologischen Verhältnisse der Umgebung von Csomád, Fót und Váchartyán. Földtani Intézet Évi Jelentése 1933—35, II, Budapest 1939.
62. SANDBERGER, F.: Die Conchylien des Mainzer Tertiärbeckens. Wiesbaden 1863.
63. SCHAFARZIK, F.: Über die neueste Kartierung der Hauptstadt Budapest. Math. és Term. Tud. Értesítő **39**, Budapest 1922.
64. SCHRÉTER, Z.: Die hydrologischen Verhältnisse der Umgebung von Salgótarján. Földtani Közlöny, **49**, Budapest 1919.
65. SCHRÉTER, Z.: Beiträge zur Geologie des Borsod—Heveser Bükkgebirges und des neogenen Hügellandes seiner Umgebung. Földtani Intézet Évi Jelentése 1917—19-ről, Budapest 1923.
66. SCHRÉTER, Z.: Die montangeologischen Verhältnisse der Kohlen- und Lignitgebiete in den Komitaten Borsod und Heves. Budapest 1929.
67. SCHRÉTER, Z.: Abgrenzung und Gliederung des Ungarländischen Untermiozäns. Beszámoló a Földtani Intézet Vitaüléseinek Munkálatairól, Budapest 1939.
68. SCHRÉTER, Z.: Umgebung von Nagybátony. Magyar Tájak Földtani Leírása. II, Budapest 1940.

69. SCHRÉTER, Z.: Die geologischen Verhältnisse der SO-Seite des Bükkgebirges. Földtani Int. Évi Jelentése 1933—35, II, Budapest 1939.
70. SCHRÉTER, Z.: Die geologischen Verhältnisse von Hevesaranyos, Bátor und Szucs. Földtani Intézet Évi Jelentése 1936—38, II, Budapest 1942.
71. SCHRÉTER, Z.: Die geologischen und tektonischen Verhältnisse der Umgebung von Bükkszék. Földtani Intézet Évi Jelentése 1936—38, II, Budapest 1942.
72. SENEŠ, J.: Geologické Študiá terciéru Južného Slovenska. Práce Štátneho geologického Ustavu. Sošit **23**, Bratislava 1949.
73. SENEŠ, J.: Geologické pomeny uzemia medzi obcami Rapovce a Čakanovce najužnom Slovensku. Geologicky Sbornik II, Bratislava 1951.
74. SENEŠ, J.: Helvétska šlirova fauna okolia Modrého Kameňa. Geologicky Sbornik I, 2—4, Bratislava 1950.
75. SENEŠ, J.: Niektoré problémy stratigrafie oligocénu Južného Slovenska. Geologicky Sbornik I, 1, Bratislava 1950.
76. SENEŠ, J.: Studium o Akvitanskom Stupni. Geologické Práce. Sosit **31**, Slovenska Akadémia Vied i Umeni, Bratislava 1952.
77. SORGENFREI, TH.: Marint Nedre-Miocaen i Klintinghoved paa Als. Et Bidrag til Løsing af Aquitanien-Spørgsmaalet. Danmarks Geologiske Undersøgelse II. Reakke, Nr. 65, København 1940.
78. SPEYER, O.: Die Conchylien der Casseler Tertiärbildungen. Palaeontographica. Cassel 1866—69.
79. STRAUSZ, L.: Neuere Daten zur untermediterranen Fauna von Fót. Földtani Közlöny, **55**, Budapest 1925.
80. SZALAI, T.: Über das Aquitanien von Ipolytarnóc. Földtani Közlöny, **24**, Budapest 1924.
81. SZENTES, F.: Bericht über die Detailaufnahmen zwischen Pétervására und Salgótarján. Földtani Intézet Évi Jelentése 1936—38, II, Budapest 1942.
82. SZENTES, F.: Das Gebiet zwischen Salgótarján und Pétervására. Magyar Tájak Földtani Leírása V, Budapest, 1943.
83. TELEGDI-ROTH, K.: Über die oberoligozänen Schichten im nördlichen Teile des Ungarischen Mittelgebirges, unter besonderer Berücksichtigung des Oberoligozäns in der Umgebung von Eger. Koch Emlékkönyv, Budapest 1912.
84. TELEGDI-ROTH, K.: Eine oberoligozäne Fauna aus Ungarn. Geologica Hungarica, I, 1, Budapest 1914.
85. VADÁSZ, E.: Die montangeologischen Verhältnisse des Borsoder Kohlenbeckens. Budapest 1929.
86. VADÁSZ, E.: Die Geologie Ungarns. Budapest 1953.
87. VITÁLIS, I.: Daten zur Kenntnis der geologischen Verhältnisse im östlichen Cserhátgebirge. Math. és Term. Tud. Értesítő **33**, Budapest 1915.
88. VITÁLIS, I.: Das Kohlenbecken von Salgótarján—Egercsehi, mit Rücksicht auf die geologischen Verhältnisse der untermiozänen Kohle und des »Schliers«. Math. és Term. Tud. Értesítő **52**, Budapest 1935.
89. VITÁLIS, S.: Geologische Beobachtungen im Kohlenbecken von Salgótarján. Földtani Közlöny, **70**, Budapest 1940.
90. VOGL, V.: Beiträge zur Kenntnis des Untermediterrans von Fót. Földtani Közlöny, **38**, Budapest 1907.
91. WEKERLE, I.: Daten zur Geologie der oligozänen und miozänen Schichten in der Umgebung von Csomád. Dokt.-Diss., Budapest 1932.
92. ZÖBELEIN, K. H.: Die bunte Molasse bei Rottenbuch (Obb.) und ihre Stellung in der Subalpinen Molasse. Geologica Bavarica **12**, München 1942.
93. ZÖBELEIN, K. H.: Zur Altersbestimmung der Cyrenenschichten in der Subalpinen Molasse Oberbayerns. Geologica Bavarica Nr. 17, München 1953.

СТРАТИГРАФИЧЕСКОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ МИОЦЕНА ВЕНГРИИ НА ОСНОВАНИИ НОВЕЙШИХ ФАУНИСТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

И. ЧЕПРЕГИ-МЕЗНЕРИЧ

Р е з ю м е

На основании результатов, полученных при проведенной в последнее время проверке фаун, автор пытается уладить противоречия между различными взглядами на стратиграфическое подразделение миоцена Венгрии. С целью выяснения некоторых стратиграфических понятий она занимается вопросом хатта и аквитана, возрастом «шлира» и правильной интерпретацией миоценовых толщ трансильванского бассейна, а с фаунистической точки зрения — возрастоопределяющим значением видов, играющих при подразделении некоторую роль, или не учитанных видов.

В связи с стратиграфическими параллелизациями рассматривая вопрос горизонтов — отчасти сомнительного возраста — Венгрии и на основании фаунистических подкреплений автор устанавливает следующее :

1. Как кровельные слои каменноугольного бассейна района г. Шальготарьян и долины реки Шайо, так и «эквипектеновые» слои окрестности г. Будапешт являются гельветскими образованиями, что подтверждается также условиями их залегания (связь с шлиром, соотношение их с средним риолитовым туфом). В качестве фаунистического доказательства можно указать на то, что в слоях, квалифицированных на основании вида **Pecten praescabriusculus** бурдигальскими, представителей указанного вида нет; Пектены и прочая сопровождающая фауна также указывают на гельветский ярус.

2. Углеподстилающие слои района г. Шальготарьян со своей бурдигальской фауной подтверждают первоначальную трактовку Н о с к и ст., который только впоследствии установил наличие хаттской фауны в подстилающих слоях. Характеристическая бурдигальская фауна подстилки, содержащая крупные Пектены, в полной мере оправдывает сопоставление с фаунами окрестности г. Будапешт, содержащими крупные Пектены, чему и не противоречат даже условия залегания.

3. На основании сравнения фаун, фауна районов гг. Эгер и Балашшадьярмат спорного хаттского-аквитанского возраста несмомненно является аквитанской и параллельной с толщей морского происхождения окрестности г. Будапешт, содержащей **Glycymeris obovata**. По соображениям автора, аквитанский ярус на территории Венгрии представлен фауной морского происхождения. Хаттские образования и отграничение от олигоцена следует искать соответственно в слоях олигогалинного или пресноводного происхождения, или же в следах эрозии, сопровождающей поднимание.

В течение стратиграфических параллелизаций автор рассматривает и вопросы миоценовых образований Чехословакии, Трансильванского и Венского бассейнов и Северной Германии, сопоставляя их с указанными образованиями.

LA LIMITE ENTRE LE PALÉOGÈNE ET LE NÉOGÈNE ET LE PROBLÈME DES ÉTAGES CHATTIEN ET AQUITANIEN

Par

E. SZŐTS

INSTITUT GÉOLOGIQUE DE HONGRIE, BUDAPEST

Dans la littérature concernant la stratigraphie du Tertiaire européen, les problèmes de la limite entre le Paléogène et le Néogène et des étages chattien et aquitanien sont des complexes non résolus qui se posent très souvent. Les deux problèmes sont en relation étroite l'un avec l'autre et aucun d'eux ne peut être résolu d'une manière rassurante sans avoir élucidé complètement l'autre.

Dans la littérature relative à ces questions — de cent années justes — on trouve les conceptions typiques principales suivantes :

1. Par une identification complète des étages «chattien» et aquitanien — ou bien des formations y rangées — la limite entre le Paléogène et le Néogène se trouve au-dessous de ceux-là. C'est-à-dire, l'étage «chattien» est un synonyme de l'étage aquitanien. Celui-ci est le membre infime du Néogène, l'étage rupélien étant le membre suprême du Paléogène. (Conformément à la conception originelle de CH. MAYER-EYMAR.)

2. Par une identification complète — ou partielle — des étages «chattien» et aquitanien, la limite entre le Paléogène et le Néogène se trouve au-dessus de l'étage aquitanien, par conséquent celui-ci est le membre suprême du Paléogène (Conformément à la conception postérieur de CH. MAYER-EYMAR; récemment établie par G. DENIZOT).

3. En considérant les étages «chattien» et aquitanien comme des unités stratigraphiques séparées, on trace la limite entre le Paléogène et le Néogène entre ces deux-là. C'est-à-dire, l'étage «chattien» est le membre suprême du Paléogène, l'étage aquitanien étant le membre infime du Néogène. (Conformément à la conception de TH. FUCHS.)

CH. MAYER-EYMAR a rangé dans son étage aquitanien établi en 1858 (type: faluns de Bazas et Mérignac dans le Bassin d'Aquitaine) les formations de Cassel, Doberg, Sternberg. Et il a considéré son étage aquitanien comme le membre infime du «Tertiaire supérieur» (c'est-à-dire, du Néogène) [21].

Par contre, G. BEYRICH, en composant son «Oligocène» — en 1854 — de diverses formations considérées jusque là comme éocènes supérieures et miocènes inférieures, désigna le «Steinberger Gestein» — à cette époque-là

connu seulement dans des détritus moréniques pléistocènes — comme le membre supérieur de celui-là [3].

Mais G. BEYRICH a indiqué la limite supérieure de son «Oligocène» au milieu de l'étage aquitanien de CH. MAYER-EYMAR. Celà veut dire qu'à cette époque-là, l'étage aquitanien — le membre infime du Néogène — était en partie identique à l'Oligocène supérieur, c'est-à-dire au membre suprême du Paléogène.

En admettant l'Oligocène, l'étage aquitanien fut classé dans le Paléogène, en «Oligocène supérieur». Cette conception prévalait dans la seconde moitié du siècle passé.

Mais comme les localités-types originelles de l'étage aquitanien contiennent des fossiles miocènes caractéristiques, le problème restait irrésolu.

En 1893, TH. FUCHS [10] l'a cru résoudre, en intercalant une nouvelle unité stratigraphique, l'étage appelé «chattien» (= Oligocène supérieur) entre l'étage rupélien (= Oligocène moyen) et l'étage aquitanien (= Miocène inférieur ; type : faluns de Bazas et Mérignac).

TH. FUCHS désigna comme types de son étage «chattien» les formations d'Ormoy, Cassel, Doberg, Sternberg et les couches à Cyrena et Pectunculus, en Hongrie.

TH. FUCHS croyait démontrer (sur la base des listes de faune publiées par K. HOFMANN) que les couches de Hongrie contenaient des espèces mollusques pour la plupart «oligocènes» et le nombre des espèces miocènes était petit.

La conception de TH. FUCHS fut étendue par M. BLANCKENHORN [4].

Après avoir accepté la division de TH. FUCHS, on commença à démontrer l'étage «chattien», même en dehors des localités désignées par cet auteur.

Si l'on examine la bibliographie relative à cette question, on peut constater que l'étage «chattien» fut établi par endroits tantôt des sédiments de la regression qui marque la fin de l'étage rupélien, tantôt des couches d'eau douce et saumâtres qui indiquent le début de la transgression aquitanienne.

Enfin on peut constater que l'étage «chattien» en faciès marin ne fut pas démontrable en dehors de la Hongrie et de l'Allemagne du Nord (mais plus tard — tout à fait à tort — on y a classé des formations encore paléogènes de faciès marin des environs de la Méditerranée). Par contre, on n'a pas pu démontrer l'étage aquitanien en faciès marin au territoire de l'Allemagne du Nord et de la Hongrie. À ce territoire-ci, on s'est débarrassé de cet inconvénient d'une part en rangeant dans l'étage aquitanien des couches classées jusque là dans l'étage burdigalien, d'autre part en employant la dénomination «plus commode» de Méditerranéen inférieur aux formations miocènes inférieures, sans démontrer les étages aquitanien et burdigalien séparés.

Vu que TH. FUCHS mentionne des formations de Hongrie comme types de son étage «chattien», la réévaluation des formations de Hongrie joue un rôle très important, et même décisif à mon avis, dans le problème du «Chattien» et Aquitanien.

Le classement de l'argile de Kiscell — considérée jusqu'au début de ce siècle comme oligocène inférieure — dans l'Oligocène moyen et les faciès d'argiles à Foraminifères «chattiens» — un peu ressemblants à celle-là — démontrés pendant les dernières décades, ont inspiré aux auteurs de supposer un cycle de sédimentation «rupélo-chattien» compréhensif par des transitions. Ce fut développé le plus caractéristiquement par F. HORUSITZKY [15] qui l'a appelé (d'après les relations mal comprises du Bassin de Paris) cycle de sédimentation «stampien» (= Rupélien + Chattien).

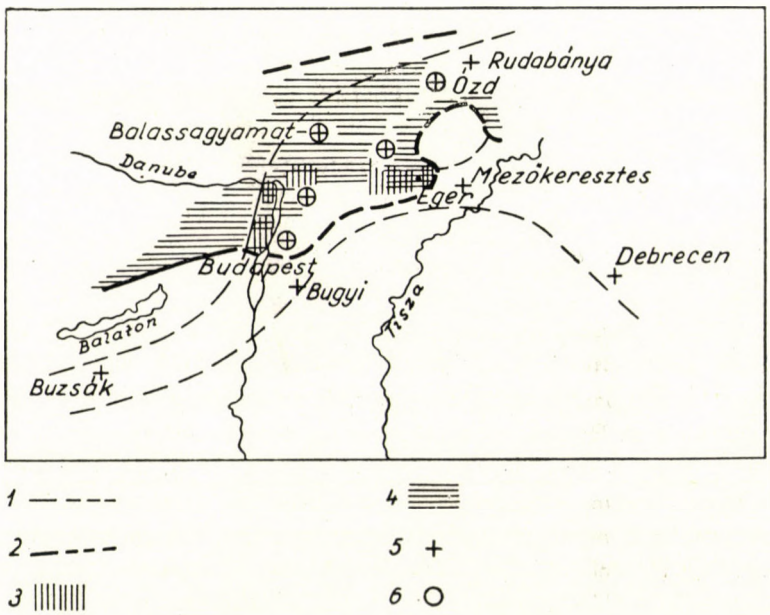


Fig. 1. Répartition paléographique des étages rupélien et aquitanien en Hongrie

Explication : 1. Rive rupélienne. 2. Rive aquitanienne («chattien»). 3. Formations rupéliennes à la surface. 4. Formations aquitaniennes («chattiennes») à la surface. 5. Formations rupéliennes dans des sondages. 6. Formations aquitaniennes («chattiennes») dans des sondages

Mais si l'on examine à fond la bibliographie y relative [7, 8, 9, 10, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 23, 24, 26, 27, 31, 32, 33], on ne trouve nulle part aucun profil, aucun affleurement où existe effectivement à la base de la série l'argile de Kiscell vraiment rupélienne et l'argile à Foraminifères «chattienne» dans sa partie supérieure et où on ne puisse tracer — en ce cas-ci — de limite stratigraphique. En effet, les divers affleurements de petites dimensions ne peuvent pas être classées nettement ni dans le Rupélien, ni dans le «Chattien», sur la base des faciès semblables ou des espèces ubiquistes rares. Par conséquent, il ne s'agit pas d'une «transition de sédimentation», mais de l'incertitude du discernement.

Il n'y a que quelques forages profonds qui ont ouvert des formations rupéliennes et «chattiennes» d'une épaisseur considérable, les unes au-dessus des autres. Mais les conditions observées dans les forages profonds ne prouvent pas la transition de sédimentation. P. e. dans certains forages, on ne peut même pas tracer de limite nette entre les formations «chattiennes» et pannoniennes, à cause de la ressemblance pétrographique et de la faune rare.

Par contre, on connait beaucoup plus de forages profonds et d'ouvertures minières où, d'une part, on n'a pas trouvé — à des territoires étendus — d'argile de Kiscell rupélienne au-dessous des formations «chattiennes», et où, d'autre part, il n'y a pas eu de formations «chattiennes» au-dessus de l'argile de Kiscell (Fig. 1).

Existe-t-il donc vraiment en Hongrie une transition de sédimentation entre l'argile de Kiscell rupélienne et les formations «chattiennes», celles-ci indiquent-elles la phase regressive de la sédimentation «rupélo-chattienne», puis, la constatation de TH. FUCHS sur les espèces mollusques «oligocènes» des occurrences de la Hongrie était-elle juste?

Nous pouvons donner une réponse négative à chaque question.

Du bord occidental de la Montagne de Buda, à travers les Montagnes Gerecse et Vértes jusqu'au milieu du Bakony, les sédiments du soi-disant étage «chattien» (en effet aquitanien) gisent transgressivement ; l'argile de Kiscell rupélienne n'existe pas au-dessous d'eux. L'argile de Kiscell mentionnée des Montagnes Vértes et Bakony s'est prouvée argile à Mollusques et Foraminifères lutétienne et bartonienne, avec une faune éocène [29].

En outre, la succession de la série considérée comme «chatienne» n'est pas regressive, mais au contraire, transgressive. Cela fut démontré très caractéristiquement, en dehors des ouvertures minières, dans le forage profond à Tokod de l'Institut Géologique de Hongrie, exécuté jusqu'au bout par carottage.

À la base de la série «chattienne» de plus de 300 m d'épaisseur, gisant sur le calcaire à Nummulites et Orthophragmines de l'étage bartonien, se présentèrent d'abord des couches d'eau douce (à *Brotia escheri* [BRONGN.], *Helix pomiformis* BRAUN), puis celles-ci s'alternèrent avec l'argile à Cyrena saumâtre ; après, celle-ci s'alterna avec le grès à Pectunculus, plus haut on a observé l'alternance du grès à Pectunculus et de l'argile à Foraminifères et Mollusques, micacée, sableuse, et, enfin, les 140 m supérieurs étaient complètement occupés par cette formation-ci. C'est donc nettement une série produite par une seule sédimentation qui devenait de plus en plus marine.

Cette série transgressive peut être suivie de la Montagne de Buda, dernière occurrence de l'argile de Kiscell rupélienne, à 150 km vers l'Ouest jusqu'au milieu du Bakony. La connexion continuait vers l'Ouest, vers les formations de Trifail et Sagor (couches de Sotzka que je considère également comme aquitaniennes). Mais à présent, dans la partie occidentale de la Transdanubie, elle est couverte de formations pliocènes d'épaisseur très considérable.

Au bord occidental de la Montagne de Buda, des couches «oligocènes supérieures» à une mince laie de lignite dans leur partie inférieure, gisent sur le grès de Hárshegy oligocène inférieur [7, p. 81]. L'argile de Kiscell rupélienne manque parmi eux.

Dans le Bassin de Pilisvörösvár, une argile bigarrée «oligocène supérieure» (terrestre) gît sur l'argile de Kiscell. Là, l'argile de Kiscell fut très dénudée, elle atteint à peine 30 m d'épaisseur, par rapport aux 1000 m de la rive gauche du Danube [30, p. 19].

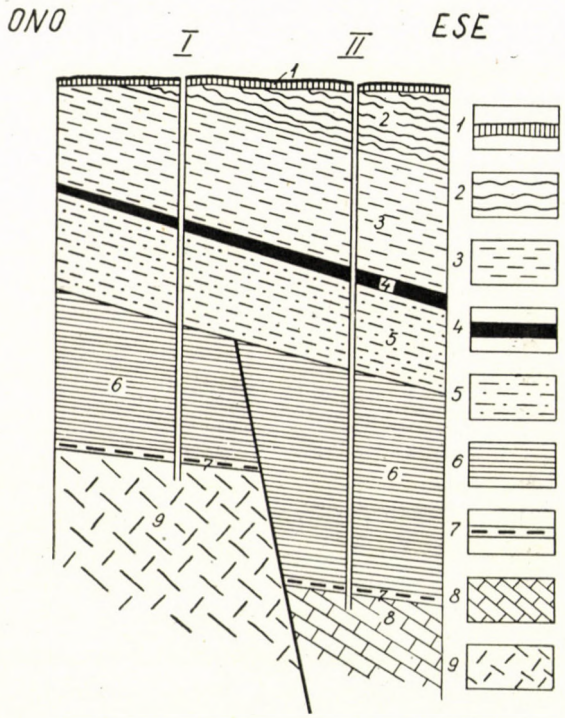


Fig. 2. Coupe à travers les sondages «Városliget» («Bois Municipal») I et II de Budapest

Explication : 1. Pleistocène-Holocène. 2. Tortonien. 3. Helvétien. 4. Burdigalien (?). 5. Aquitanien (»Chattien«). 6. Rupélien. 7. Lattorfien. 8. Trias supérieur ; «Dachsteinkalk». 9. Trias supérieur ; dolomie

Dans les deux forages profonds d'eau thermale de Városliget (Bois Municipal) de Budapest, l'épaisseur de l'argile de Kiscell était très différente. Cette grande différence observée dans les forages voisins peut être expliqué par une dénudation accomplie entre les étages «chattien» (plus justement aquitanien) et rupélien, par un mouvement de l'écorce terrestre (phase helvétique) (Fig. 2).

Dans la partie méridionale de Buda [26, p. 22] le grès à Pectunculus

avec de sable entrecroisée dans sa partie inférieure, gît sur l'argile de Kiscell typique ; il n'existe pas entre eux le «Schlier oligocène» qui indique la transition «rupélo-chattienne». Le grès à Pectunculus indique, là aussi, une transgression (aquitanienne) nouvelle, car plus loin vers le Sud — dans sa partie supérieure — il s'alterne déjà avec l'argile à Foraminifères [9].

Les révisions des faunes de nos formations «chattiennes» plaident contre les constatations de TH. FUCHS. Mais celles-là sont encore en partie en manuscrit, et pour cela nous en exposons brièvement les données.

Sur la base des examens de Foraminifères exécutés par L. MAJZON [18, p. 116] il apparut que les formations dites «chattiennes» de Hongrie contenaient des espèces de type miocène, tandis que les espèces oligocènes, les types de l'argile de Kiscell y manquent.

À propos de la caractérisation de la faune de Mollusques, nous devons dire préalablement ce qui suit. On considère les *Melanopsis hantkeni* C. HOFM., *Potamides plicatus* (BRONGN.), *Tympanotonus margaritaceus* (BROCC.), *Ampullina crassatina* (LAMK.), *Pectunculus obovatus* LAMK. et *Cyrena semistriata* DESH. comme les espèces les plus caractéristiques des formations «chattiennes» de la Hongrie.

La *M. hantkeni* n'apparait nulle part dans les horizons plus profonds, c'est-à-dire dans l'étage rupélien ; c'est une espèce typique du «Chattien» (vraiment de l'Aquitanien). Quant aux exemplaires hongrois de *P. plicatus*, L. STRAUSZ a observé dans un travail en manuscrit qu'ils étaient identiques à cette espèce également fréquente dans l'Aquitanien du Bassin d'Aquitaine, mais, par contre, les formes mentionnées sous ce nom de l'étage rupélien (= stampien) du Bassin de Paris appartenait à une autre espèce. Notre *Pectunculus «obovatus»* n'est pas identique, lui non plus, à l'espèce de LAMARCK, caractéristique de l'étage rupélien. Celui-ci est décrit par M. BÁNYAI, dans un travail en manuscrit, comme une espèce nouvelle, sous le nom *P. hungaricus* n. sp. D'ailleurs, les géologues hongrois soupçonnèrent, il y a déjà quelque temps, qu'il s'agissait d'une espèce séparée. La *C. semistriata* très fréquente, n'est pas identique, elle non plus, à l'espèce de DESHAYES, caractéristique de l'Oligocène inférieur, — qui est du reste le synonyme de la *C. convexa* —, mais elle est aussi une espèce nouvelle, non décrite encore. On n'a pas encore démontré pareilles différences d'espèce concernant le *T. margaritaceus* et l'*A. crassatina*. Quant à celui-là la différence spécifique est également probable, mais on peut supposer que l'*A. crassatina* soit une espèce «transitoire» de l'Oligocène au Miocène.

Alors, si après ces remarques sur les espèces mollusques caractéristiques — ou au moins considérées comme caractéristiques par les divers auteurs — on examine les listes de faunes insérées dans les travaux publiés jusqu'à présent, on peut bien constater que la plupart des espèces sont caractéristiques de l'étage aquitanien et elles représentent des types miocènes et non pas «oligocènes» [25, p. 39—41, 14, p. 229, 17, p. 265, 32]. Cela concerne, entre autres, un des

types «chattiens» de TH. FUCHS: de grès à Pectunculus de Törökbálint, près de Budapest.

La faune de la briqueterie Windt de Eger a été classée dans l'étage aquitanien, déjà par I. GAÁL [11]. L. CZABALAY a démontré dans ses examens récents que cette faune consistant en 450 espèces environ ne contenait que 9 espèces qui se présentaient même dans l'Oligocène inférieur et moyen (conférence à la séance de la Société Géologique de Hongrie, le 27 avril, 1955). Même la faune du «Schlier oligocène», recueillie dans les tunnels du Métropolitain de Budapest, consiste en espèces aquitaniennes. (Communication verbale de Mme I. CSEPREGHY-MEZNERICS et mon opinion personnelle).

Il ressort de l'étude sur les Ostracodes par B. ZALÁNYI [35 et communication verbale] que les espèces de nos formations «chattiennes» sont voisines de celles de l'étage tortonien, elles sont donc d'un caractère néogène, tandis que les espèces rupéliennes sont voisines des espèces éocènes, c'est-à-dire elles représentent des types paléogènes.

Enfin, quelle est donc la situation exacte concernant les étages «chattien» et aquitanien et la limite entre le Paléogène et Néogène, en Hongrie?

Déjà K. TELEGDI-ROTH fut d'avis qu'il serait plus juste de mettre la limite entre le Paléogène et le Néogène, en Hongrie, entre les étages rupélien et «chattien» [32, p. 74]. Notamment, selon lui, c'est dans l'étage rupélien que la faune de type paléogène disparaît et la faune de l'étage «chattien» est déjà d'un type néogène. L. MAJZON est du même avis, sur la base des examens détaillés de Foraminifères [18, p. 116].

En Hongrie, la limite entre le Paléogène et le Néogène se trouve en effet immédiatement au-dessus de l'étage rupélien.

Il n'y a aucune transition de sédimentation entre nos formations rupéliennes et «chattiennes», et il n'y en a aucune preuve concrète. Entre eux, il existe une limite diastrophique, une lacune de sédimentation (émersion, phase helvétique). Plus haut nous en avons mentionné quelques preuves qui étaient suffisantes. Nos formations dites «chattiennes» appartiennent à un cycle de sédimentation qui commença par une nouvelle transgression. Cette limite diastrophique peut être constatée également dans les autres bassins européens (V. le tableau de corrélation stratigraphique). Même l'étendue paléogéographique de nos formations dites «chattiennes» diffère de celle des formations rupéliennes (Fig. 1).

En tirant donc les conclusions finales, nous pouvons constater qu'en Hongrie, les formations dites «chattiennes» appartiennent vraiment à l'étage aquitanien et que la limite entre le Paléogène et le Néogène se trouve, au point de vue diastrophique et biostratigraphique, entre les étages rupélien et aquitanien.

Mais, en vertu d'une révision récent du sable de Cassel [12], on peut constater que cette formation contient également des espèces mollusques de

type miocène, bien que ce travail reflète encore «l'effet oligocène». Mais la faune oligocène de l'Allemagne doit être révisée. Quand on aura comparé la faune «oligocène supérieure» de l'Allemagne à la faune aquitanienne aussi — et non seulement à la faune oligocène inférieure et moyenne qui est vraiment paléogène — il apparaîtra que «l'Oligocène supérieur» de ce pays-là est en effet aussi identique, stratigraphiqement, à l'étage aquitanien. C'est-à-dire, CH. MAYER-EYMAR a eu raison, de point de vue stratigraphique.

Alors, l'étage «chattien» de TH. FUCHS s'est désagrégé en ses éléments originels, une partie des formations y classées appartiennent à l'étage rupélien (= stampien), la plupart appartenant à l'étage aquitanien. L'étage aquitanien est le membre infime du Néogène [1, p. 300] et ainsi, la limite entre le Paléogène et le Néogène se trouve, sous le rapport européen aussi, entre les étages rupélien et aquitanien.

Au contraire, il faut apprécier d'une autre façon les formations marines du Midi de la France et des environs de la Méditerranée, qui contiennent même des Nummulites et que l'on a classé — également à tort — dans l'étage «chattien». Celles-là appartiennent encore en effet au Paléogène, mais en vertu des motifs dont on vient de parler, la dénomination de «Chattien» ne peut être employée à elles d'aucune manière. Du point de vue stratigraphique, on peut les ranger dans la partie supérieur de l'étage rupélien (= sable d'Ormoy et de Stettin, «Schleichsand» de Weinheim, etc.).

Le classement de l'étage «chattien» dans l'étage aquitanien facilitera la division stratigraphique des formations miocènes inférieures et même moyennes de la Hongrie et, en même temps, leur corrélation avec les types de l'étranger.

RÉSUMÉ

Après un examen rapide de l'histoire du problème, l'auteur constate que les formations rangées en Hongrie dans le soi-disant étage «chattien» appartiennent, en tenant compte des points de vue et des faits biostratigraphiques et diastrophiques, à l'étage aquitanien. Il affirme la même chose concernant les formations d'Allemagne du Nord, classées dans l'étage «chattien». D'autre part, il range les formations «chattiennes» des environs de la Méditerranée et du Bassin de Paris dans la partie supérieure de l'étage rupélien. C'est-à-dire, l'auteur considère l'étage «chattien» originel de TH. FUCHS comme un synonyme de l'étage aquitanien et, par là, il revient à la conception originelle de CH. MAYER-EYMAR d'après laquelle l'étage chattien est un synonyme de l'étage aquitanien, celui-ci étant, à son tour, le membre infime du Néogène. La limite entre le Paléogène et le Néogène se range donc entre les étages rupélien et aquitanien.

BIBLIOGRAPHIE

1. ABRARD, R.: Géologie de la France. Paris, 1948.
2. ALIMEN, H.: Étude sur le Stampien du Bassin de Paris. Mém. Soc. Géol. France. Nouv. Sér. Mém. №, 31, 1936 (cum bibl.).
3. BEYRICH, G.: Die Abgrenzung der oligocänen Tertiärzeit. Monatsber. Preuss. Akad. Wiss., 1858.
4. BLANCKENHORN, M.: Das Alter der Schyltalschichten in Siebenbürgen und die Grenze zwischen Oligocän und Miocän. Zeitschr. Deutsch. Geol. Ges. LII, 1900.
5. DEHM, R.: Zur Oligocän—Miocän-Grenze. Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. Abt. B. 1949 (cum bibl.).

Les développements principaux des étages rupélien, aquitanien et burdigalien en Europe Centrale et Occidentale

		Bassin d'Aquitaine	Bassin de Paris	Bassin de Mayence	Allemagne du Nord	Alpes de Bavarie	Italie du Nord	Bassin de Vienne	Slovénie	Montagnes de Bakony et Vértes	Montagne Gerecse, Bassin de Esztergom	Environs de Budapest	Montagnes Cserhát et Mátra	Bassin lignitifère du dép. Borsod	Transylvanie	
Miocène	Burdigalien	Falun de Saucats Falun de Léognan Falun de Peloua	Marne d'Orléanais	—	Formation lignitifère	Molasse marine supérieure	Molasse	Couches de Eggenburg Couches de Gaudendorf Couches de Loibersdorf	?	?	Manque	Grès à grands Pectens Couches d'eau douce	Tuf rhyolitique inférieur Graviers terrestres et argiles bigarrées («grès à empreintes de Ipolytarnóc») Grès (glauconifère) à grands Pectens Gîte de lignite (à Becske) Graviers terrestres Couches d'eau douce (à Mohora)	Tuf rhyolitique Grès à grands Pectens (par endroit glauconifère)	Couches de Hídalmás Couches de Kórod	
	Aquitanien	Falun de Mérignac Calcaire d'eau douce de Saucats Falun de Bazas Calcaire à Cyrena	Calcaire de Beauce	Couches à Hydrobia Couches à Corbicula Couches à Cerithium «Landschneckenkalk» Marne d'eau douce Marne à Cyrena	Sable de Doberg | Sable de Kassel | «Sternberger Gestein»	Couches de Promberg Couches à Cyrena inférieures Molasse d'eau douce	Sable glauconifère et molasse Calcaire à Lepidocyclina et sable Formation lignitifère	Couches de Molt (à la base avec de gîte de lignite)	Couches de Sotzka (Lignite de Trifail et Sagor)	Série épaisse terrestre d'argiles bigarrées, argiles sableuses, sables, grès alternant avec des gîtes de lignite ; dans sa partie supérieure avec des bancs saumâtres et marins	Argile sableuse à Foraminifères et Mollusques Grès à Pectunculus Couches à Cyrena avec des gîtes de lignite Grès sans fossiles Argiles bigarrées	Argile à Foraminifères et Mollusques («Schlier oligocène») Grès à Pectunculus Couches à Cyrena avec des minces lacs de lignite	Argile sableuse à Mollusques avec des couches d'su douce (briqueterie Windt à Eger) Grès «glauconifère» Argile sableuse à Foraminifères («Schlier oligocène») Grès à Pectunculus	Grès (par endroit glauconifère) et sable Argile sableuse en faciès de «Schlier»	Couches de Pusztaszentmihály Couches de Zsombor Couches de Fellegvár Couches de Forgácskút ; à la base avec des gîtes de lignite Argiles bigarrées	Vallée du Zsil : Formation lignitifère avec des couches saumâtres
		Regression, émersion	Regression	Regression	Regression	Regression	Regression	Période continentale	Période continentale	Période continentale	Période continentale	Émersion	Émersion	Émersion	Regression	Période continentale
Oligocène	Rupélien	Calcaire à Asterias | Molasse d'Agenais | Calcaire de Cieurac Marne et calcaire de Castillon	Calcaire d'Étampes Sable d'Ormoy, Saclas, Pierrefitte Sable de Morigny, Jeurs, Étrechy	Sable marin supérieur (Schleichsand) Argile à Séptaries Sable d'Alzey	Sable de Stettin Argile à Séptaries	Bausteinzone Molasse marine inférieure	Calcaire à Nullipora et Nummulites Calcaire à Coraux, brèche basaltique	Manque (Période continentale)	Manque (Période continentale)	Manque (Période continentale)	Manque (Période continentale)	Argile à Clavulinoides szabói (Seulement à Esztergom)	Argile à Foraminifères rupélienne (Horizons 0.—4. de l'argile de Kiscell)	Argile à Foraminifères rupélienne (Horizons 0.—4. de l'argile de Kiscell)	Argile de Kiscell (?) (Sondage profond de Ózd)	Argile à Cl. szabói	Manque (Période continentale)

6. DENIZOT, G.: Le Stampien de la région parisienne et le classement de l'Oligocène. Bull. Soc. Géol. France, 5e sér. T. X, 1940.
7. FERENCZI, I.: Die geologischen Verhältnisse des tertiären Beckenabschnittes von Tinnye. Jahresber. Ung. Geol. Anst., 1917—1924, 1934.
8. FERENCZI, I.: Das Problem der Abgrenzung der ungarischen oligozänen und miozänen Ablagerungen. Földt. Közl. LXX, 1940.
9. FÖLDVÁRI, A.: Beiträge zur Stratigraphie der Oligocen—Miocen-Schichten des Plateaus von Bia—Tétény. Ann. Mus. Hung. Nat. Hist. XXVI, 1929.
10. FUCHS, TH.: Tertiaerfossilien aus den kohlenführenden Miocaenablagerungen der Umgebung von Krapina und Radoboj und über die Stellung der sogenannten »Aquitanischen Stufe«. Jahrb. Ung. Geol. Anst., X, 1893.
11. GAÁL, I.: Über die mit der egerer gleichaltrige tertiäre Molluskenfauna von Balassagyarmat und das Oligozän-Problem. An. Mus. Hung. Nat. Hist., XXXI, 1937.
12. GÖRGES, J.: Die Lamellibranchiaten und Gastropoden des oberoligozänen Meeressandes von Kassel. Abh. Hess. Landesamt. Bodenforsch., H. 4, 1952 (cum bibl.).
13. HAGN, H—O. HÖLZL : Zur Grenzziehung Katt/Aquitan in der bayerischen Molasse. Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal., Monatshefte, 1954 (cum bibl.).
14. HOFMANN, K.: Die geologischen Verhältnisse des Ofen—Kovácsier Gebirges. Jahrb. Ung. Geol. Anst., I, 1872.
15. HORUSITZKY, F.: Die geologischen Bildungen des Hügellandes am linken Donauufer der Umgebung von Budapest. Jahresber. Ung. Geol. Anst., 1933—1935, II, 1939.
16. HORUSITZKY, F.: A kárpátmedencei alsó-miocén földtörténeti tagozódása és ősföldrajzi kapcsolatai. (La division stratigraphique et les connexions paléogéographiques du Miocène inférieur du Bassin des Karpathes.) Beszámoló a Magy. Földt. Int. Vitaüléseinek Munk. A Magy. Földt. Int. 1940. Évi Jel. Függ. 1941.
17. KOCH, A.: Geologische Beschreibung des St.-Andrä—Visegráder und des Piliser Gebirges. Jahrb. Ung. Geol. Anst., I, 1872.
18. MAJZON, L.: Neuere Beiträge zur Fauna der Oligozänschichten von Eger. Földt. Közl., LXXII, 1942 (cum bibl.).
19. MAJZON, L.: Die Gliederung der Oligozänschichten von Bükkszék und Umgebung auf Grund von Foraminiferen. Jahresber. Ung. Geol. Anst., 1936—1938, II, 1942.
20. MAJZON, L.: Die neueren Tiefbohrungen von Bükkszék. Jahrb. Ung. Geol. Anst., XXXVII, 1948 (cum bibl.).
21. MAYER-EYMAR, CH.: Tableau synchronistique des Terrains tertiaires. Zürich, 1874.
22. CS.-MEZNERICS, I.: La faune et l'âge des couches du mur des gisements de charbon à Salgótarján. Földt. Közl. LXXXIII, 1953 (cum bibl.).
23. NOSZKY, J. sen.: Die Oligocen—Miocen Bildungen in den N.-O. Teilen des Ungarischen Mittelgebirges : I. Oligocen — Die Frage der Abgrenzung von Miocen. Ann. Mus. Hung. Nat. Hist., XXIV, 1926 (cum bibl.).
24. NOSZKY, J. sen.: Das Cserhát-Gebirge. Geol. Beschreib. Ung. Landschaft. III, 1940 (cum bibl.).
25. ROZLOZSNIK, P.—SCHRÉTER, Z.—TELEGDI-ROTH, K.: Az esztergomvidéki szénterület bányaföldtani viszonyai. (Les conditions géologiques-minières du bassin houiller des environs de Esztergom) Magy. Földt. Int. kiadv., 1922.
26. SCHAFARZIK, F.—VENDL, A.: Geológiai kirándulások Budapest környékére. (Excursions géologiques aux environs de Budapest.) Budapest, 1929 (cum bibl.).
27. SCHRÉTER, Z.: Abgrenzung und Gliederung des ungarländischen Untermiozän (tirage à part).
28. SZALAI, T.: Neuere Beiträge zur Geologie von Pomáz und Umgebung. Földt. Közl. LIV, 1924.
29. SZŐTS, E.: Az Északi Bakony eocén képződményei. (Les formations éocènes du Bakony Septentrional.) Földt. Közl. LXXVIII, 1948.
30. TAKÁCS, E.: Pilisvörösvár, Pilisszentiván és Solymár barnaszéntelepeinek földtani viszonyai. (Les conditions géologiques du bassin houiller de Pilisvörösvár, Pilisszentiván et Solymár.) A »Földt. Szemle« mell. Budapest, 1936.
31. TELEGDI-ROTH, K.: A Magyar Középhegység északi részének felső-oligocén rétegeiről, különös tekintettel az egri oligocénre. (Sur les couches oligocènes supérieures de la partie septentrionale de la Montagne Centrale de Hongrie, particulièrement sur l'Oligocène de Eger.) Koch emlékkönyv (Livre consacré à la mémoire de A. KOCH) Budapest, 1912.
32. TELEGDI-ROTH, K.: Eine oberoligozäne Fauna aus Ungarn. Geol. Hung. I, 1914 (cum bibl.).
33. VADÁSZ, E.: Kohlengeologische Studien aus Ungarn. Publ. Inst. Geol. Hung., 1940.

34. VADÁSZ, E.: Magyarország földtana. (Géologie de la Hongrie) Budapest, 1953.
35. ZALÁNYI, B.: Évaluation stratigraphique des faunes d'Ostracodes. Jahresber. Ung. Geol. Anst., 1953, II, 1955.

ПРОБЛЕМА ПАЛЕОГЕНОВО-НЕОГЕНОВОЙ ГРАНИЦЫ И ХАТТСКОГО И АКВИТАНСКОГО ЯРУСОВ

Э. СЁЧ

Р е з ю м е

В стратиграфии третичных отложений значительные трудности, продолжавшиеся почти сто лет, были вызваны тем, что Ш. М а й е р—Э й м а р отнес свой аквитанский ярус к миоцену, т. е. к неогену, в то время как Г. Б е й р и х отнес идентичные с ним в стратиграфическом отношении северо-германские образования к верхнему олигоцену, значит к палеогену.

Т. Ф у к с старался преодолеть эти трудности тем, что между рупельским и аквитанским ярусами в качестве самостоятельной новой стратиграфической единицы вставил т. н. «хаттский» ярус [10]. Типом т. н. «хаттского» яруса Т. Ф у к с отчасти считал отнесенный до тех пор к среднему олигоцену Ормойский песок, а отчасти и причисленные до тех пор к аквитанскому ярусу Кассельские, Добергские и Стернбергские образования, а также пектункулусовые пески и циреновые слои Венгрии, отнесенные до тех пор к аквитанскому ярусу, а одновременно и к верхнему олигоцену.

Однако введением «хаттского» яруса дискуссии по указанному вопросу не были закрыты. Неоднократно возник вопрос о стратиграфической тождественности аквитанского и т. н. «хаттского» ярусов, и два идентифицированные яруса были отнесены то к «верхнему олигоцену», то к нижнему миоцену.

По вопросам олигоценовой стратиграфии, хаттского и аквитанского ярусов, а также палеогеново-неогеновой границы стратиграфическая интерпретация венгерских месторождений в большой мере оказалась решающей и для зарубежной литературы. Стратиграфическая переоценка т. н. «хаттских» образований Венгрии дала противоположные существовавшим до сих пор взглядам результаты.

В венгерской стратиграфической литературе в течение последних десятилетий укоренилось понимание о едином «рупельско-хаттском» осадкообразовании [15]. Основанием этого служило то, что в т. н. «хаттских» образованиях также было выявлено наличие фораминиферовой песчаной глины, развитие которой местами напоминает развитие «кишцелльской глины» рупельского яруса. Однако указанный переход является лишь кажущимся, так как такой «переходной» толщи нет нигде, ни в обнажениях, ни в разрезах. «Хаттские» и рупельские осадки, отложившиеся один над другим, были вскрыты только в некоторых глубоких бурениях. В противоположность этому имеется несколько данных, а именно глубоких бурений и горных вскрытий, по которым отчасти над рупельской «кишцелльской глиной» не присутствовали т. н. «хаттские осадки», а отчасти под последними не встречалась рупельская «кишцелльская глина». Это значит, что палеогеографическое нахождение рупельских и т. н. «хаттских» образований было иным (см. рис. 1).

Между рупельскими и «хаттскими» образованиями Венгрии находится диастрофическая граница, перерыв осадкообразования (гельветская фаза; см. рис. 2). Т. н. «хаттские» образования Венгрии представляют собой не осадки «хаттской» регрессии, последовавшей за рупельской трансгрессией, а отложения новой, «аквитанской» трансгрессии. Строение толщи имеет все более трансгрессионный характер, внизу она слагается пресноводными и смешанноводными слоями («цереновые слои» с пластами бурого угля), выше — мелководными слоями («пектункулусовый песчаник») и на самом верху — отложениями более открытого моря (фораминиферовая песчаная глина). Указанная трансгрессионная толща встречается от г. Будапешт до средней части гор Баконь и распространяется примерно на 150 км. Рупельская «кишцелльская глина» под ней отсутствует. Об образовании, располагающемся в данной области и упомянутом в литературе в качестве кишцелльской глины, было выявлено, что оно относится к лютетскому и бартонскому ярусам.

На основании повторного фаунистического изучения «хаттских» образований было обнаружено, что они включают в себе аквитанские виды и не «олигоценовые» типы, как

думал Т. Фукс. Фаунистическая интерпретация подробнее излагается в французском тексте.

Таким образом образования т. н. «хаттского» яруса в Венгрии относятся к аквитанскому ярусу и палеогеново-неогеновая граница располагается между рупельским и аквитанским ярусами. Подобные соображения выдвинул уже К. Телегди-Рот [32], а также Л. Майзон [18].

Однако это же можно установить и о северогерманских типах «хаттского» яруса Т. Фукса. Ормойский песок в французской литературе причисляется к верхнерупельскому ярусу.

В области Средиземного моря и в Южной Франции к «хаттскому» ярусу причисляются даже образования, содержащие нуммулины. Они относятся еще к палеогену, однако на основании указанных объяснений применять для них наименование «хаттский» никак нельзя. Указанные образования относятся к верхней части рупельского яруса и стратиграфически идентичны с Ормойскими и Стеттинскими песками.

Разлагая «хаттский» ярус Т. Фукса на его первоначальные компоненты, они причисляются отчасти к рупельскому, а в преобладающей своей части к аквитанскому ярусу.

Таким образом «хаттский» ярус в европейском отношении также является синонимом аквитанского яруса. Ввиду того, что последний относится к нижнему миоцену, палеогеново-неогеновая граница в европейском отношении также располагается между рупельским и аквитанским ярусами.

Стратиграфическая параллелизация главнейших европейских нахождений изображена на французской сравнительной таблице.

THE MAGNETIC FIELD AND THE INTERNAL STRUCTURE OF THE EARTH

By

L. EGYED

GEOPHYSICAL INSTITUTE, UNIVERSITY L. EÖTVÖS, BUDAPEST

The problem of the source of earth-magnetism is closely linked with the structure of the Earth's interior. At the beginning the solution of this problem seemed to be more simple than in the light of our present-day knowledge. The iron-core Earth model suggested, as a very plausible explanation, that the source of the permanent part of the magnetic field lies within the iron mass of the Earth's core. Later investigations, however, have proved this theory to be untenable and theories more up-to-date but involving no less difficulties were introduced.

The most up-to-date theory, that of ELSASSER and BULLARD [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] attributes the magnetic field of the Earth to convective currents existing in the outer fluid part of the Earth's core. This is a sort of dynamo theory, the driving forces being ascribed by the above authors primarily to thermal effects.

Let us consider now which are the facts that can be plainly stated and which are those that have to be explained without contradiction concerning the magnetic field of the Earth.

First we can state that, regarding its source, the magnetic field of the Earth can be divided into two parts : 1. the dipole part and the part showing secular variations, originating in the core of the Earth and 2. the part showing short-period variations, attributed to electrical currents flowing in the upper part of the atmosphere.

The theoretical explanation of the second part may be regarded as sufficiently proven and for this reason it is left out of consideration in the present paper.

The dipole part can be substituted by an eccentric magnetic dipole. If the latter is projected from the centre of the Earth upon its surface, the projected point comes to lie in the neighbourhood of the Mariana islands.

On the other hand, the distribution of secular variations is not uniform on the whole of the Earth's surface. If for a given moment the lines of equal variation are plotted on a map, we obtain a picture much resembling the meteorological maps. The isoporic centres shown by this map are unstable and exhibit a westerly drift on the surface of the Earth. The annual value of this westerly

drift amounts to about 0,2°, i. e. the foci return to the same position after a time interval of 1800 years.

A westerly drift of the same kind is shown by the intersection point of the agonic line with the Equator. Moreover, the drift of the dipole representing the magnetic field has also taken a westerly trend in the last 120 years, although it also showed a northerly deviation of a somewhat smaller degree. The minimum annual displacement of the dipole amounts to 0,31° and, consequently, the same position is reached after a shorter interval of 1100 years.

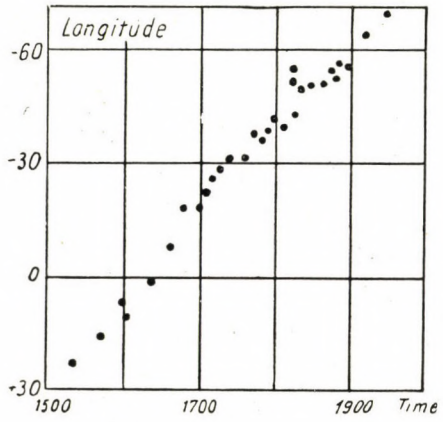


Fig. 1

Supposing the internal magnetic field is connected with the mass of the Earth's core, the westerly drift of the magnetic parameters observed on the surface necessarily implies a rearrangement of mass, namely the westerly drift of the core or part of it. The mass complex carrying the magnetic momentum represented by the isopores and by the non-dipole part of the field is displaced relative to the crust with a smaller velocity than the complex carrying the magnetic momentum of the dipole.

On investigating the observations concerning the time of rotation of the Earth it was found that part of its variations cannot be accounted for by phenomena observed on the surface. The unexplained part is shown in Fig. 3 together with the angular and radial velocity values of the excentric dipole. The trend of all these parameters exhibits a startling similarity. This fact, however, is a direct support to the idea that the variations of the magnetic field are connected with mass rearrangements and the variation of rotation time can readily be attributed to changes in momentum of inertia due to mass rearrangement processes [8].

The ELSASSER and BULLARD idea of explaining the origin of the magnetic field can be considered correct only with regard to one single point, namely that

the secular variation and the non-dipole part of the magnetic field is caused by convective currents located at the outer part of the core. The part of the theory seeking the source of the permanent magnetic field in the same phenomenon seems to be incorrect and so is the explanation of the currents in the outer core on the basis of temperature differences. The authors of this theory themselves regarded this explanation with a certain amount of reserve and have suggested this mechanism only as a possible one without trying to prove it [4, 7].

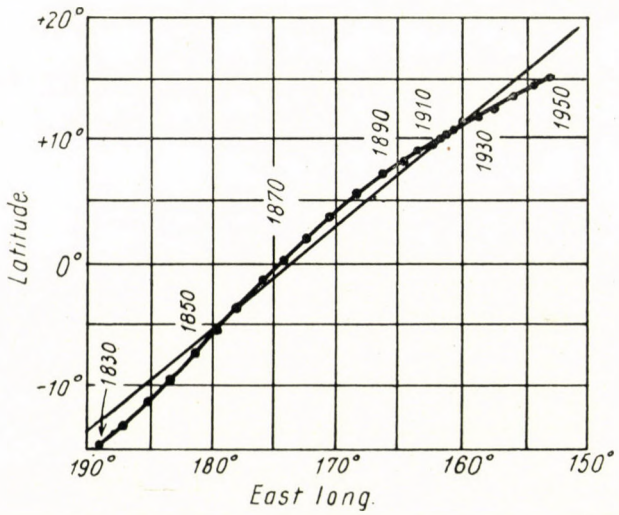


Fig. 2

The nearly constant magnetic momentum of the Earth postulates a connection with a mass complex of stable character. Nevertheless, the currents in the outer core cannot be ascribed to convection currents caused by temperature differences, for it has been possible to ascertain that the masses of the core possess a metallic conductivity, this fact being one of the basic point of the ELSASSER-BULLARD theory. In this case, however, metallic conduction of heat may be assumed and the temperature differences arising would be compensated before they could give rise to convective currents. Furthermore, this type of current would by no means explain a westerly drift of the field as suggested in the ELSASSER-BULLARD theory: on the contrary, the currents tend to secure a closer connection and synchronous rotation of the Earth shells.

In the last years author has traced the outlines of a new Earth model [9]. On the basis of this model it was possible to explain readily, in some instances quite simply, phenomena connected with the Earth that have long been regarded as mysterious; plausible explanations were obtained instead of rather forced ones even in the most difficult cases.

The essentials of this theory may be given as follows : disregarding the upper, more intensely differentiated part of the mantle, the internal structure of the Earth is built up of three different phases of an essentially homogeneous substance. The first phase corresponds to the state of the inner core, the second one to that of the outer core, whereas the final phase coincides with the part of the mantle lying beneath the REPETTI discontinuity surface. The first two phases

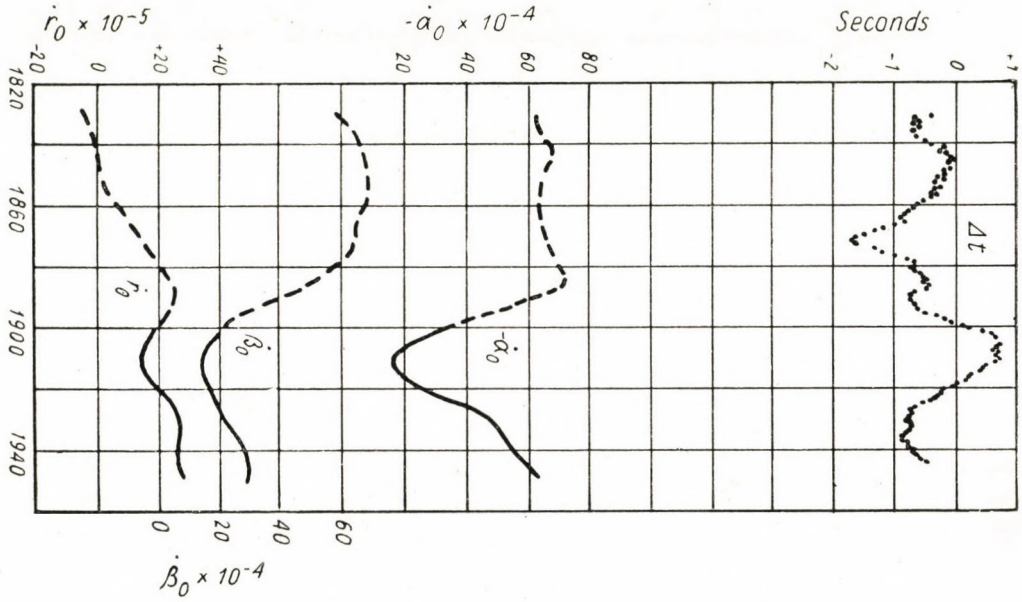


Fig. 3

may be regarded as being essentially ultra-high-pressure modifications of the substance of the mantle. A continuous and irreversible transition is considered to be going on from the first phase to the second and from the second to the third, resulting in a continuous increase of the volume of the Earth.

Now then, could this new Earth model not account for the constant part and the secular variations of the Earth's magnetic field? In the present paper an attempt is made to find a solution to this problem, emphasizing, however, that in some points further investigations are still necessary.

The constant part of the Earth's magnetic momentum can be attributed to the inner core of the Earth. The atomic nuclei of the inner core also possess a certain magnetic momentum.

Under the enormous pressures corresponding to the state of the inner core the distances between the atomic nuclei become as small as to allow an interaction of nuclear magnetic fields.

This interaction induces a certain degree of orientation between the particles. If the greater part of the mass is affected by this orientation, a finite magnetic momentum will result. The momentum thus produced being a resultant of the individual magnetic momenta of the nuclei, it is independent of the CURIE point and will be observable in spite of high temperature.

The impulse momentum of the atomic nuclei will also affect the process of orientation. The momentum resulting therefrom must be in some way related to the impulse momentum of the Earth as a whole. Consequently, the magnetic axis thus derived must lie necessarily in the vicinity of the mechanical axis of the Earth.

The qualitative and quantitative agreement of the magnetic field thus computed with the actual field of the Earth can be considered as a fact supporting the hypothesis outlined.

Regarding a magnet of the momentum M, the intensity of the terrestrial magnetic field at the North Pole is given by

$$E_p = \frac{2\,M}{R^3},$$

R being the radius of the Earth.

The magnetic momentum of nucleons is given by

$$M_n = \frac{e\,\hbar}{2\,m_0\,c}\,\mu_0\,.$$

For a proton μ_0 equals 2,7896; for a neutron $-1{,}9103$; e is the elementary electric charge, $\hbar$ signifies $\frac{h}{2\pi}$, m_0 equals $1{,}6727 \cdot 10^{-24}$ g; finally, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1} is the velocity of light.

Supposing that all the nucleons of the Earth's inner core are arranged according to their momenta of impulse — i. e. that all the momenta are directed in the same sense — the resulting field intensity for $\mu_0 = 1$ would, at the North Pole, have the value

$$E_p^{\max} = \frac{2}{R^3} \cdot \frac{\frac{4\pi}{3}\,r^3 \cdot \sigma}{m_0} \cdot \frac{e\hbar}{2\,m_0\,c} \sim 3{,}4 \text{ gauss}$$

with $R = 6{,}37 \cdot 10^8$ cm (radius of the Earth),
$r = 1{,}27 \cdot 10^8$ cm (radius of the inner core),
$\sigma = 17{,}0$ g cm^{-3} (average density of the inner core according to JEFFREYS and BULLEN [7])
$e = 4{,}803 \cdot 10^{-10}$ $\mathrm{cm}^{3/2}$ $\mathrm{g}^{1/2}$ sec^{-1} (charge of the electron in electrostatic units) and
$\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$.

Considering that — except the heavier elements — the atomic nuclei contain an approximately equal number of protons and neutrons and, further, that in case of an identical mechanical momentum the magnetic momentum of protons and neutrons bear opposite signs, the value of μ_0 may be substituted by the arithmetic mean of 2,7896 and — 1,9103 i. e. by 0,4421. On this basis the upper limit of field intensity for the poles becomes

$$E_p^{\max} = 1{,}5 \text{ gauss}.$$

This value may be regarded as an ideal upper limit of the effective depth field intensity of 0,7 gauss.

It is interesting to mention that, if an abundance ratio of 45 : 55 of protons versus neutrons is assumed for the atomic nuclei of the inner core, the field intensity at the North Pole drops to 0,7 gauss. Of course, the smaller value of the effective momentum may be partly due to a certain degree of thermal disorder.

It is similarly interesting and essential that the sense of the momentum computed above for the inner core also agrees with the sense of the momentum of the actual magnetic field if only the mechanical impulses of the nucleons are supposed to be directed in the same sense as that of the impulse momentum of the Earth. This means that the agreement stated also covers the sign of the momentum.

The dipole part of the magnetic field has been attributed above to the inner core of the Earth. The non-dipole part and the secular variations can be chiefly ascribed to the outer core. Therefore, the westerly drift of the magnetic field generated by these momenta has to be ascribed to a smaller angular velocity of the outer core and, similarly, the even greater westerly drift of the dipole field may be connected with a further decrease of angular velocity of the inner core.

It was shown in general, that the increase of the time of revolution may be written in the following form :

$$\mathrm{d}T = \frac{T}{2} \cdot \frac{\mathrm{d}\theta}{\theta}.$$

For the mantle this means, in case of a radius increase of ΔR, an increase of the time of revolution by

$$\mathrm{d}T = 2{,}68 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta R \text{ sec/year}.$$

Assuming a constant overall density for the inner core, its momentum of inertia may be written as

$$\theta_{ic} = 0{,}4\, Mr^2.$$

In case of an increase of radius of Δr this value is subjected to an increase of

$$\mathrm{d}\theta_{ic} = 2 \cdot 0{,}4\, Mr\, \mathrm{d}r .$$

Consequently, the increase of rotation time becomes

$$\mathrm{d}T_{ic} = T\frac{\mathrm{d}r}{r} = 6{,}8 \cdot 10^{-4}\, \Delta r \,\mathrm{sec/year} .$$

This means that, if the radius increase of the Earth as a whole is assumed to be approximately identical with that of the inner core, then the increase in rotation time of the inner core will be more than twice that of the mantle. Hence a westerly drift of the inner core behind the mantle of the Earth.

According to the Earth model described the radius increase of the inner core is due to a transition from the first to the second phase going on evenly distributed in the whole of the inner core. The second-phase mass thus formed can, however, but very slowly migrate into the outer core, partly because of the solid-like consistence of the inner core and partly because of the very small values of gravitational force. Due to the difference in density the formation of second-phase mass results in a volume increase of the inner core, whose annual radius increase may amount, according to a rough estimate, to 1,0 mm as compared with the annual increase rate of 0,5 mm for the whole radius of the Earth.

The westerly drift of the outer core with respect to the mantle is caused by the phase transition and volume increase of the inner core, taking place according to an equation of the form

$$\mathrm{d}T = T\frac{\mathrm{d}\varrho}{\varrho},$$

indicating that the increase of rotation time becomes smaller with increasing radius. On the other hand, because of the fluid-like behaviour of the outer core, the angular velocity of its outer part will be approximately identical with that of the mantle, whereas the angular velocity of its inner part will be near to that of the inner core. Considering a cross section of the Earth model proposed, the picture obtained is much the same as that of a cylinder rotating coaxially within a cylindrical container full of liquid. The current cycles produced thereby offer a ready explanation for the formation of isoporic foci, for the non-dipole part of the magnetic field, for the difference in velocity as well as for the westerly drift of this field. The greater value of the drift of the dipole field also becomes at once comprehensible.

The currents described exert a certain reactive force upon the inner core and, because of this, the location and momentum of inertia of the central mass

carrying the dipole field may change. This change may be observed in the constant part of the magnetic field as well as in the fluctuations of the angular velocity of the Earth.

SUMMARY

The paper presents a possible explanation for the dipole field of the Earth on the basis of the momentum of oriented nuclei in the inner core. Furthermore, it is shown that the cause of the westerly drift of the dipole field, isoporic foci and non-dipole field may be referred to the expanding of the mantle and core of the Earth, causing also currents in the outer core.

LITERATURE

1. FRENKEL, J.: C. R. Acad. Sci. URSS., **49**, 98, 1945.
2. ELSASSER, W. M.: Phys. Rev., **70**, 106, 202, 1946 ; Phys. Rev., **72**, 821, 1947.
3. ELSASSER, W. M.: Rev. Modern Physics, **22**, 1, 1950.
4. ELSASSER, W. M.: Trans. Amer. Geophys. Union, **31**, 454, 1950.
5. BULLARD, E. C.: Mon. Not., R. Astr. Soc., Geophys. Suppl., **5**, 248, 1948.
6. BULLARD, E. C.: Proc. R. Soc. London, A, **197**, 433, 1949 ; Proc. R. Soc. London, A, **199**, 413, 1949.
7. BULLARD, E. C.: The Interior of the Earth (edit. G. P. Kuiper), 123—129, 1954.
8. VESTINE, E. H.: J. Geophys. Res., **58**, 127—145, 1953.
9. EGYED, L.: Földtani Közlöny (Bull. Geol. Soc. Hungary), **85**, 277, 1955.
10. EGYED, L.: Acta Geologica Acad. Sci. Hung., Vol. IV, 43—83, 1956.

СВЯЗЬ ЗЕМНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ С ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРОЙ ЗЕМЛИ

Л. ЭДЬЕД

Резюме

Статья приводит одно из возможных объяснений постоянной части земного магнитного поля и возводит дипольное поле к ориентированным нуклеонам атомов внутреннего ядра.

С другой стороны, отставание к западу дипольного поля, фокусов изопор и недипольного поля автор объясняет увеличением объема оболочки и ядра, что одновременно вызывает потоки во внешнем ядре.

DEEP-REFLECTIONS IN THE ENVIRONMENT OF HAJDÚSZOBOSZLÓ, NORTH-EASTERN HUNGARY

By

J. GÁLFI and L. STEGENA

STATE GEOPHYSICAL SURVEY, BUDAPEST

In the study of the uppermost 100 kilometers of the Earth's crust the most significant results are due to seismology. The greatest achievement of seismological investigations carried out since the beginning of the century was the discovery of the CONRAD discontinuity at a depth of about 15 to 30 kilometers and of the MOHOROVIČIĆ discontinuity lying at the depth of 45 to 60 kilometers. The determination of these seismic surfaces with the aid of earthquakes is very complicated, for only the seismograms of near earthquakes ($\Delta \leq 1000$ kilometers) of appropriate energy may be used for this purpose. Moreover, time and location of the shocks being unknown, the results obtained are containing heavy sources of error.

Consequently, artificial shocks caused by explosions are of special importance. The first opportunity to register a shock of sufficient energy arose with the Oppau catastrophe in 1921 [1]. Since that time, seismical registrations, — connected partly with quarry blasts [2], partly with the blowing-up of military instalments of World War II (Heligoland, Haslach) [3, 4] and lately with explosions of the Atomic Bomb [5, 6] and other sorts of blastings, — on some 50 points of the Earth surface resulted in the successful investigation of the structure of the upper 50 to 100 kilometers of the crust.

While a number of determinations has been executed in Western Europe, no such results are known from the area extending East of the line Danemark [7], Blaubeuren [8] and West of the Caucasus [9] (Fig. 2). The filling of this vast gap in the shortest possible time is considered highly desirable. As already pointed out by REINHARDT [2], these investigations have both practical and scientific importance, lending a useful hand in the interpreting of magnetic, gravity and geothermal investigation results as well as in macrogeological research.

All of this work was based on the method of refraction shooting. Lately, the development of instrumental sets for seismic reflection prospecting has given the possibility of a relatively simple determination of the crustal structure in some points of the Earth surface. Up to this date three deep-reflection records of this type are known [10, 11, 12].

In Hungary the construction and manufacturing of seismic equipments have

reached a high stage of development. In the course of their experimental seismical work authors had the opportunity of using an unusually big quantity of explosives for a set of reflection shootings. Taking advantage of this opportunity an attempt was made to determine the depth of continental basement.

The experiment was carried out on May 31, 1955, 20 kilometers southwest of Debrecen, in the vicinity of the township Hajdúszoboszló. The seismic properties of the area were known from earlier seismical work. The Triassic limestone basement is overlain by a Tertiary sedimentary cover of 1,5 kilometer thickness. The cover has yielded a number of weak reflections. The only characteristic intense reflection of the area is the one returned at about 1,2 sec by the basement.

The layers near to the surface are very varied in seismological respect which presumably accounts for the broken character of the phase axes of the reflections.

The explosive material consisted of 437 kilograms of dynamite dumped into a single hole of 42 meters depth. The hole was previously enlarged by some smaller shots. The registration was carried out by three reflection-recording units ; all of them were products of the Factory of Geophysical Instruments in Budapest. The method used was identical with the standard reflection prospecting method, analogously to some experiments carried out abroad [10, 11, 12]. The total length of the spread amounted to 1800 meters, with seismometer spacings of 25 meters. The shot point was situated at one-third of the spread.

In the course of preliminary experiments it was already observed that the location points of the seismometers were of very different seismological behaviour, causing ample deviations between the different records.

The records of one of the three recording units have been discarded for technical reasons. In the remaining two sets of records the traces of a weak reflection were found as 7,5 sec, and of a more pronounced reflection at 8,6 sec. The record of the unit of the latest type : Sz. M. 26—53 is eminent. It is reproduced in Fig. 1.

The basement reflection at 1,2 sec is easily observable. In spite of its sharp and strong appearance, no reverberation is observed. This at once cancels the possibility of the later deep reflections being caused by reverberation. The phase-axis of the basement reflexion exhibits as much as two breaks, in the region of channels 13—14, and 19—20, respectively. As mentioned above, these breaks may be regarded as results of near-to-surface factors.

Of the deep reflections the one at 8,6 sec is conspicuous because of its intensity. It is not suitable for determining the average seismic velocity, partly because the effective length of spreed of 575 meters is too small for this purpose, partly because the phase-axis exhibits the same breaks as that of the basement reflection.

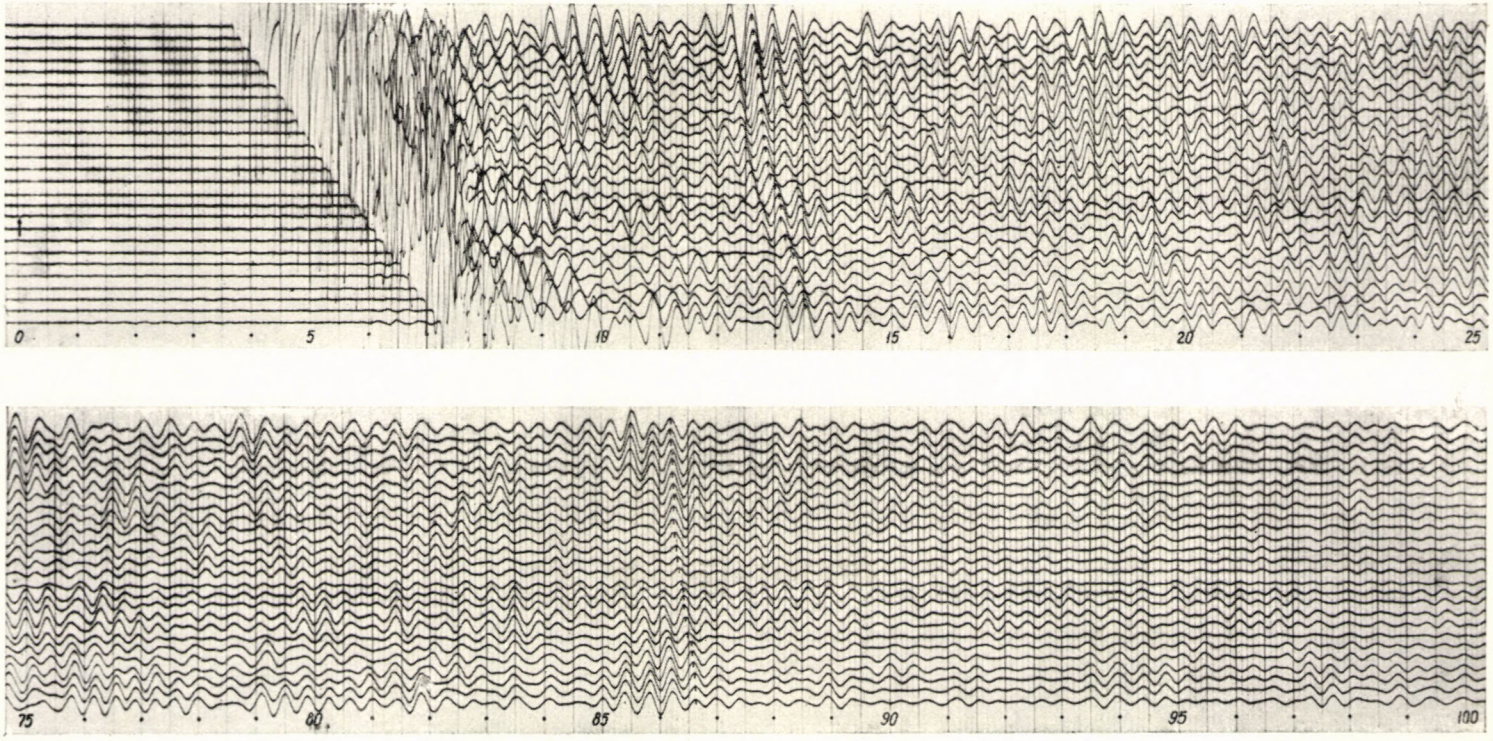


Fig. 1.

To determine the aproximate depth of the reflecting surface the data obtained in fairly good agreement at several European localities have been used. During previous work the average velocity of a Tertiary complex of 1,3 kilometers was found to be 2,2 km/sec. Beneath the Tertiary cover an overall velocity of 5,8 km/sec was assumed. The wave velocity for Triassic limestone was found to equal 5,1 km/sec during previous investigations. As this value does not significantly differ from the velocity of the granite-gabbroic layer and as the

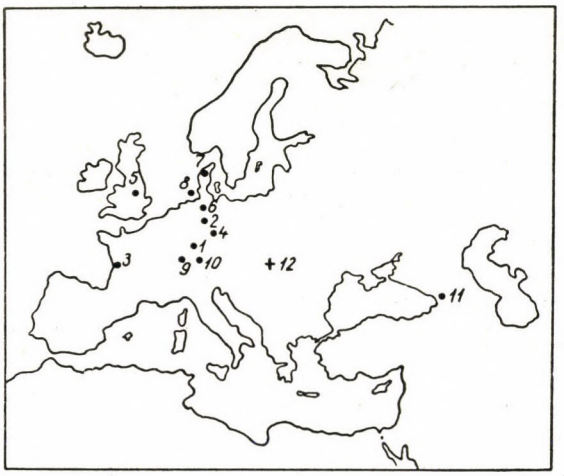


Fig. 2. European localities at which the continental structure has been determined

thickness of the limestone does not exceed a few hundred meters, no special correction for the limestone layer was thought to be necessary.

Considering the described circumstances, the reflection occurring at 8,6 sec was generated by a reflecting surface at a depth of 22,7 kilometers. No other characteristic reflection was encountered, except the traces mentioned at 7,5 sec. All in all, our records exhibit only to a very small degree the characteristic double division of the Blaubeuren and Monolith shocks that made possible to assume the CONRAD and MOHOROVIČIĆ discontinuities. The analisis of this problem will be the topic of future investigations.

SUMMARY

An attempt has been made in the environs of the town Hajdúszoboszló, North Eastern Hungary, to determine the depth of the CONRAD and MOHOROVIČIĆ seismic surfaces by registering artificial blasts with the refraction seismic method.

The seismogram obtained exhibits reflection traces at 7,5 sec and a somewhat more marked reflection at 8,6 sec. Computations based on the average seismic velocity value for Europe and allowing for local corrections have yielded a depth of 22,7 kilometers for the reflection at 8,6 sec.

LITERATURE

1. HECKER, O.: Die Explosionskatastrophe von Oppau. Veröff. d. Hauptstat. f. Erdbebenforschung, Jena, **2**, 1922.
2. REINHARDT, H.: Steinbruchsprengungen zur Erforschung des tieferen Untergrundes. Freiberger Forschungshefte, C, **15**, 1954.
3. BARTELS, J.: Wissenschaftliche Ergebnisse der geophysikalischen Beobachtungen der Sprengung auf Helgoland. Geol. Jahrbuch, **64**, 1950.
4. FÖRTSCH, O.: Analyse der seismischen Registrierungen der Grosssprengung bei Haslach im Schwarzwald am 28. April 1948. Geol. Jahrbuch, **66**, 1952.
5. GUTENBERG, B.: Interpretation of Records Obtained from the New Mexico Atomic Bomb Test, July 16, 1945. Bull. Seismol. Soc. Amer., **36**, 4, 1946.
6. GUTENBERG, B.—RICHTER, C. F.: Seismic Waves from Atomic Bomb Tests. Trans. Amer. Geoph. Union, **27**, VI, 1946.
7. LEHMANN, I.: On Two Explosions in Danish Waters in the Autumn of 1946. Geofisica pura e appl., XII, 1948.
8. REICH, H.: Über seismische Beobachtungen der PRAKLA von Reflexionen aus grossen Tiefen bei den grossen Steinbuchsprengungen in Blaubeuren am 4. März und am 10. Mai 1952. Geol. Jahrbuch, **68**, 1953.
9. TVALTADZE, G.: Строение земной коры в верхней Картли. Soobscsenija Akad. Nauk Grusinskoi SSR **9**, 8, 1950.
10. JUNGER, A.: Deep basement reflections in Big Horn Country, Montana. Geophysics, **16**, 1951.
11. REICH, H.: Über reflexionsseismische Beobachtungen der PRAKLA ..... Bulletin d'Information de l'UGGI. **2**, 2, 1953.
12. SHOR, G. G., Jr.: Deep reflections from southern California blasts. Trans. Amer. Geoph. Union, **36**, 1, 1955.

ОТРАЖЕНИЯ БОЛЬШОЙ ГЛУБИНЫ В РАЙОНЕ Г. ХАЙДУСОБОСЛО

Й. ГАЛЬФИ и Л. ШТЕГЕНА

Резюме

В северовосточной части Венгрии, вблизи г. Хайдусобосло были проведены опыты с целью определить рефлексионно-сейсмическим путем сейсмические пограничные поверхности Конрада и Мохоровичича при помощи искусственных взрывов.

При 7,5 сек на сейсмограмме появились следы отражений, а при 8,6 сек — более определенное отражение. Считаясь с действительными для Европы скоростями и принимая во внимание местные поправки, авторы установили, что отражение при 8,6 сек соответствует глубине в 22,7 км.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat beérkezett: 1956. III. 9. — Terjedelem: 10 (A/5) ív, 20 ábra, 2 melléklet

Akadémiai Nyomda, Gerlóczy u. 2. — 39010/56 — Felelős vezető: 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 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. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

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

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

Manuscripts should be typed and addressed 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. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

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. 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.

26,— Ft

INDEX

GEOCHEMIA

CZIKE, K.—FODOR, J.: Study of the Deuterium Content of Natural Inland Waters and Vegetable Saps. — Изучение содержания дейтерия в естественных водах Венгрии и в растительных соках 131

GEOLOGIA – PETROGRAPHIA

STRAUSZ, L.: La représentation de la sédimentation, du faciès bathymétrique et du mouvement tectonique sur la même coupe. — Изображение осадкообразования, батиметрической фации и тектонического движения на одном и том же разрезе 143

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: On the Determination of Swamp Zones in Coal Deposits. — Об определении болотных зон в пластах угля 157

VADÁSZ, E.: Bauxite et terra rossa. — Боксит и терра росса 175

STRATIGRAPHIA – PALAEONTOLOGIA

CSEPREGHY-MEZNERICS, I.: Stratigraphische Gliederung des ungarischen Miozäns im Lichte der neuen Faunauntersuchungen. — Стратиграфическое подразделение миоцена Венгрии на основании новейших фаунистических исследований .. 183

SZŐTS, E.: Les problèmes de la limite entre le Paléogène et le Néogène et des étages chattien et aquitanien. — Проблема палеогеново-неогеновой границы и хаттского и аквитанского ярусов 209

GEOPHYSICA

EGYED, L.: The Magnetic Field and the Internal Structure of the Earth. — Связь земного магнитного поля с внутренней структурой Земли 221

GÁLFI, J.—STEGENA, L.: Deep-Reflections in the Environment of Hajdúszoboszló, North-Eastern Hungary. — Отражения большой глубины в районе г. Хайдусобосло 229

ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

REDIGIT

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

TOMUS IV FASCICULI 3–4

AKADÉMIAI KIADÓ BUDAPEST

1957

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

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

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

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

A közlésre szánt kéziratok, 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 Kiadónál (Budapest, V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), külföld számára pedig a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Bankszámla 43-790-057-181 sz.) vagy külföldi képviseleteinél, bizományosainál.

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

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

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, 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. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultúra« (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Bankkonto Nr. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

OIL AND NATURAL GAS IN HUNGARY*

GY. KERTAI**

EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

Introductory

The surface of Hungary amounts in round figures to 93 000 square kilometers, 88 000 sq km of which are covered by sedimentary rocks; about 4500 of the latter are Mesozoic and Paleozoic, the rest is made up of Tertiary basins. Traces of oil appear only on the surface of the north margin of the basin, in the borderland of the Bükk and the Mátra Mountains, for instance at Recsk, Nagybátony. In these places oil is found in Miocene tuffs and in quartzite gangue of ore formations associated with Tertiary andesite eruptions. On the borders of the Tertiary basin, forming the major part of Hungary, beyond the Hungarian frontiers, and in the east on the border of the Great Hungarian Plain, in Rumania, at Derna-Brusturi, there are recoverable petroleum deposits that have emerged to the surface ; their storage rock is Pliocene sandstone.

Besides these surface indications of hydrocarbons it is noteworthy that waters, from many of the large number of artesian wells of several hundred meters depth, drilled in the interior of the sedimentary basins, bear traces of methane gas. These methane-containing waters rise from Neogene sandy clay, sand, and sandstone strata.

To describe the general geologic features of the area the following is quoted from the comprehensive work of Prof. E. VADÁSZ, "Geology of Hungary", published in 1953 :

"The basic feature of its geologic structure is that, according to its neo-European position, it belongs to the Alpine Orogeny of Europe, with parts behaving differently from the Alps, and from one another, in the mechanics of movements", "The Hungarian portion of the Carpathian basin is separated into

* Lecture delivered at the XXth Session of the International Geological Congress, Mexico City, Mexico, September 1956.

** In the scientific elaboration of the statements, besides the author, have taken part: K. BARNABÁS (Budafapuszta, Lovászi, Hahót); G. CSIKY (Great Plain); L. DUBAY (Nagylengyel); L. GRAF (chemical analyses); L. KÖRÖSSY (Biharnagybajom, Kőrösszegapáti, Mezőkeresztes); S. PAPP: (Transdanubia); GY. SZALÁNCZY (Budafapuszta, Lovászi); K. SZEPESHÁZY (lithological data); G. SZUROVY (Great Hungarian Plain); J. TOMOR (Transdanubia in general, problem of origin of petroleum).

the Great Plain, the Little Plain and the Transdanubian or Pannonian Basin. All of these extend beyond the state borders. The Great and the Little Plain are separated by the Hungarian Central Mountains; along its north-east strike, the Cserhát Hills, the Mátra and Bükk Mountains constitute the northern border of the Great Plain. The western border of the Little Plain is formed by the hills of the Sopron and Kőszeg Mountains considered as ramifications of the Alps, and the portion of the Lajta Mountains belonging to Hungary. In the Pannonian Basin the Mountain Islets of the County of Baranya (Mecsek, Zengő, Villány, Harsány) emerge from the flat or hilly landscape.

The Great Plain continues between Danube and Tisza, without change, beyond the borders. Toward the east, it is flanked by the Transsylvanian Central Mountains, the Bihar Mountains. In the north the bays of the Slovakian river valleys (Ipoly, Sajó) form outlets into the Great Plain. Similarly, the Little Plain joins the Csallóköz Isle of the Danube and the Nyitra River valley. In the south, the Pannonian Basin continues, beyond the Save River, in the Slavonian Basin. These basin structures of similar morphologic character hide in their basement rock basal mountain ranges of different geologic build-up and structure.

Morphologically, the major part of the country's area is made up of basins, and its mountains are exclusively of medium height."

Exploration for commercial deposits of oil or natural gas in the basins that make up the area of the country has been and is being done with the aid of indirect geologic and, especially, of geophysical observations, surface outcrops giving no direct indications for exploration.

Short history of exploration

In the interior of the Neogene basins the geologist's compass and the clinometer were no satisfactory tools in the precise location of structures. By methods of surface geology, on the basis of regional geologic considerations, the region of structures was approached. With the aid of geologic mapping wildcat wells were located between 1920 and 1941 in the Great Plain, and in 1922—1923 in the Pannonian Basin, which proved dry or wet. The small oil pool of Bükkszék, on the northern margin of the basin, was discovered in Oligocene strata by geologic mapping of the roof rock. The first successive discovery wells were located in the interior of the basin, first on the basis of gravity, afterwards of seismic measurements. Hungarian explorers were the first in the world to locate in 1913 a geophysically outlined structure at Gbelly, Czechoslovakia, on the eastern border of the Vienna Basin, with the Eötvös torsion balance.

With the torsion balance the entire area of the basins has been already mapped.

From the point of view of exploration it is noteworthy that in Hungary explorating drilling has thus far been most successful in places of gravity maxi-

Fig. 1. Location map of Hungarian oil- and gasfields; structural classification

mums disclosed by the torsion balance. Disciples of Prof L. Eötvös are to be credited for the excellent interpretation of their torsion balance measurements : in 9 fields the contour maps drawn on the basis of a key horizon exactly cover isogam maps of the torsion balance survey.

From 1935 onward gravimetric and between 1935 and 1944 sporadic seismic measurements were also executed. During the same period the magnetometric survey of the Pannonian Basin was carried out ; magnetometric mapping of the other basins is approaching completion this year.

After the unification of surveying executed by different companies, by correlation of torsion balance and of gravity meter results the homogeneous gravity map of the country was completed in 1949—1950. This map, correlated with geologic data, has been instrumental in the approximate evaluation of the basins on which has been drafted the long-term plan of exploration.

After seismic reflection measurements executed until 1952 only in South Transdanubia and in the east and south parts of the Great Plain, from 1952 onward large-scale seismic survey has started. Over a length of 2500 km regional seismic reflection lines have thus far been surveyed. Simultaneously with this survey in their lines 5 geological informatory drills, 2500—3000 m deep, were executed in the Great Plain, and 3 such drills in Transdanubia. Recent exploration is being conducted on the basis of detailed seismic mapping of structures found on the reflection seismic profiles. Geochemical exploration (soil-gas and bitumen-analysis) has been applied thus far with little success. In 1955 telluric current measurement was introduced. Core drilling for the investigation of structures has helped in mapping geologic formations with stratigraphic information obtained from 5 to 600 m depth.

A new course was given to exploration by the fortunate discovery of oil pools in older strata than the Tertiary producing formations. In the Nagylengyel oil fields oil is being produced from Upper Cretaceous Rudistic limestone and Triassic dolomite reservoir rock. Exploration drills in the Great Plain have disclosed the Mesozoic (Cretaceous and Jurassic) base of the Tertiary sedimentation in a much greater extension than thus far known.

Structural classification of oil- and gasfields and principles of an improved system

Gas and oil pools thus far discovered in Hungary will be dealt with in four groups :

(1) Folded Tertiary structures :

Budafapuszta—Kiscsehi
Lovászi
Újfalu

Szolnok
Nádudvar
Rákóczifalva
Inke
Hahót—Ederics

(2) Faulted structures of the Paleogene roof rock :

Bükkszék
Mezőkeresztes
Demjén
Őrszentmiklós

(3) Buried Mesozoic faulted structures :

Hahót
Nagylengyel

(4) Buried Paleozoic hills with overlying Tertiary configurations :

Kőrösszegapáti
Biharnagybajom
Mihályi
Buzsák

The basis of this treatment is structural classification, independent of the type of traps.

Before the detailed description the principle of this classification has to be pointed out briefly. In literature and university teaching of Petroleum Geology in Hungary we do not follow the complete classification of either of the systems published in literature. All systems thus far proposed in literature are to some extent open to criticism on account of the confusion of viewpoints on classification. The character of the structure in which the oil or gas is accumulated does not determine the features of the oil or gas trap.

In domed, monoclinal or faulted structures the types of reservoir trapped by domes, folds and by varying lithologic or stratigraphic character of the rocks may alike be found. The type of reservoirs trapped by lithologic, stratigraphic variations or by faulting are equally found in anticlinal, monoclinal faulted (CLAPP), in closed or open (WILSON) structures. In folded geologic structures a fault may also be the trap-forming factor, e. g. in the Russel Ranch field of California. In this case closure by faulting is essential for the reservoir, but the geologic configuration is folded. In many oilfields of the Gulf Coast province of Texas and Louisiana, characterized by faults, and classified as faulted or combination traps, closure was caused by folding of the impermeable roof rock. In the dome fold of the Vienna basin a fault closes some reservoirs, but in the same oil

province there are reservoirs trapped by folding (inclined stratigraphic traps were also developed) in the overall structure characterized by faulting. Within a folded structure reservoirs were trapped by stratigraphic variation in the Spellacy anticline of the Midway oilfield in California. Within the folded structure of the Poza Rica field, Mexico, the trap is formed by lithologic change.

The type of the oil reservoir is thus characterized by the upper and the lower boundary of the oil and gas accumulation. The problem of the last phase of migration and accumulation, and the development of the underlying water boundary cannot be confused with that of the geologic structure or configuration. Confusion of these two viewpoints will never lead to a uniform and acceptable classification system. In LOVELY's system, for example, limits are obscured by the fact that in the type of structural trap, e. g. in the dome, lithologic closure may be responsible for the actual origin of the reservoir. A good example of this are the Hungarian oil pool of Budafapuszta and that in the Soviet Union at Maikop. HEALD's two simple classes (reservoirs closed by (1) local deformation of strata, (2) closed because of varying permeability of the rock) appear also to be overlapping and to miss the proper point of view, because deformation can produce a reservoir only if it is associated with the variation of permeability, and the change of permeability can also only produce a trap-forming closure suitable for accumulation subsequent to migration, if there exists a geologic configuration suitable for the genetic process. A suitable geologic configuration and variation of permeability are equally necessary for the development of reservoirs and are, therefore, problems to be investigated separately. Of course, under geologic configurations are understood not only anticlinals, monoclinals, or other tectonic forms, but also tables, reefs or even salt domes. WILHELM's classification separates salt trap reservoirs from convex trap reservoirs and permeability trap reservoirs, although it is clear that convex trap reservoirs are frequent above salt domes (Gulf coast), or on the flank of salt domes faulted or pinch-out trap reservoirs may be formed. It is an open question, into which of the groups set up by WILHELM should be classified the oilfield of Reitbrook in Germany, concerning which it is evident that the geologic structure is a salt dome, but the reservoir is of the fractured, lithologically closed type.

The system of classification is not only of scientific importance, but it is very essential from the viewpoint of exploration and of production geology. The system here suggested differs essentially from all other thus far applied classifications — disputable because of overlappings and transition — by the *distinction of the points of view.* According to this, the type of the geological configuration and of the oil or gas reservoir are to be *classified separately.*

If this principle is adopted, the problem and the work of classification become very much simplified and made natural, the more so as in the other systems the reservoir types are merging into each other and the number of types, in the course of further development of the system is increasing (e. g. in

the system of PISSON). No system is and will even in its further refinement be acceptable that does not differentiate between the criteria of reservoirs, configurations and even of pools.

The geological configuration can include reservoir of different type. Identical types of reservoirs can be found in different geological structures and configurations.

The classification of geological structures and configurations is treated by General Geology. Petroleum Geology is supposed to deal with the problem in what configurations, structures, may oil or gas reservoirs develop. Geological configurations are characterized by elaborated types of General Geology such as anticlinals, monoclinals, faulted ridges, stolls, reefs, salt domes, etc. The reservoir is to be defined by the upper and the lower closure of the oil or gas accumulation. All systems aim at this, but all of them place the two concepts side by side in classification. However, in classification the structure and configuration deviates from the concept of the reservoir genetically, in time sequence.

For characterizing the reservoir, for distinguishing the kind of trap, the notions of lithologic, stratigraphic, tectonic or facies change closure may be adopted. A very lucid classification of reservoirs is given by the system of BROD who considers, besides the upper closure, the position of the water table underlying the pool and distinguishes from this point of view reservoirs of bed-type, reservoirs massive and lithologically closed type, respectively.

The knowledge of the structure, of the geological configuration allow the reconstruction of the history of migration. The knowledge of the type of reservoir helps the understanding of the unity of accumulation and of the arrangement of oil or gas.

The structure is a concept of importance — from the point of view of genetics — for Exploration Geology, whereas the reservoir is significant from the aspect of Morphology and of Production Geology.

Of course, the treatment of configurations and of reservoirs independently of each other, does not mean to say that structural factors play no part in the formation of reservoirs. The distinction of systems and within them, the coinage of types will, however, be helpful in the exploration of fields not entirely discovered (location of further exploration wells), as well as in production geological work (well spacing, depletion plan).

For further clearing up of concepts that of the pool has to be mentioned, which is determined by conditions of the oil-gas-water and gravitation energy system. In literature the terms of reservoir, pool and structure are often used overlapping one another. The type of pool is of course to be distinguished from the preceding notions ; genetically, however, it is correlated with them. It calls for a classification independent of that of structures, configurations and types of reservoir. In the classification of pools it is the production engineer beside the geologist who has the decisive word.

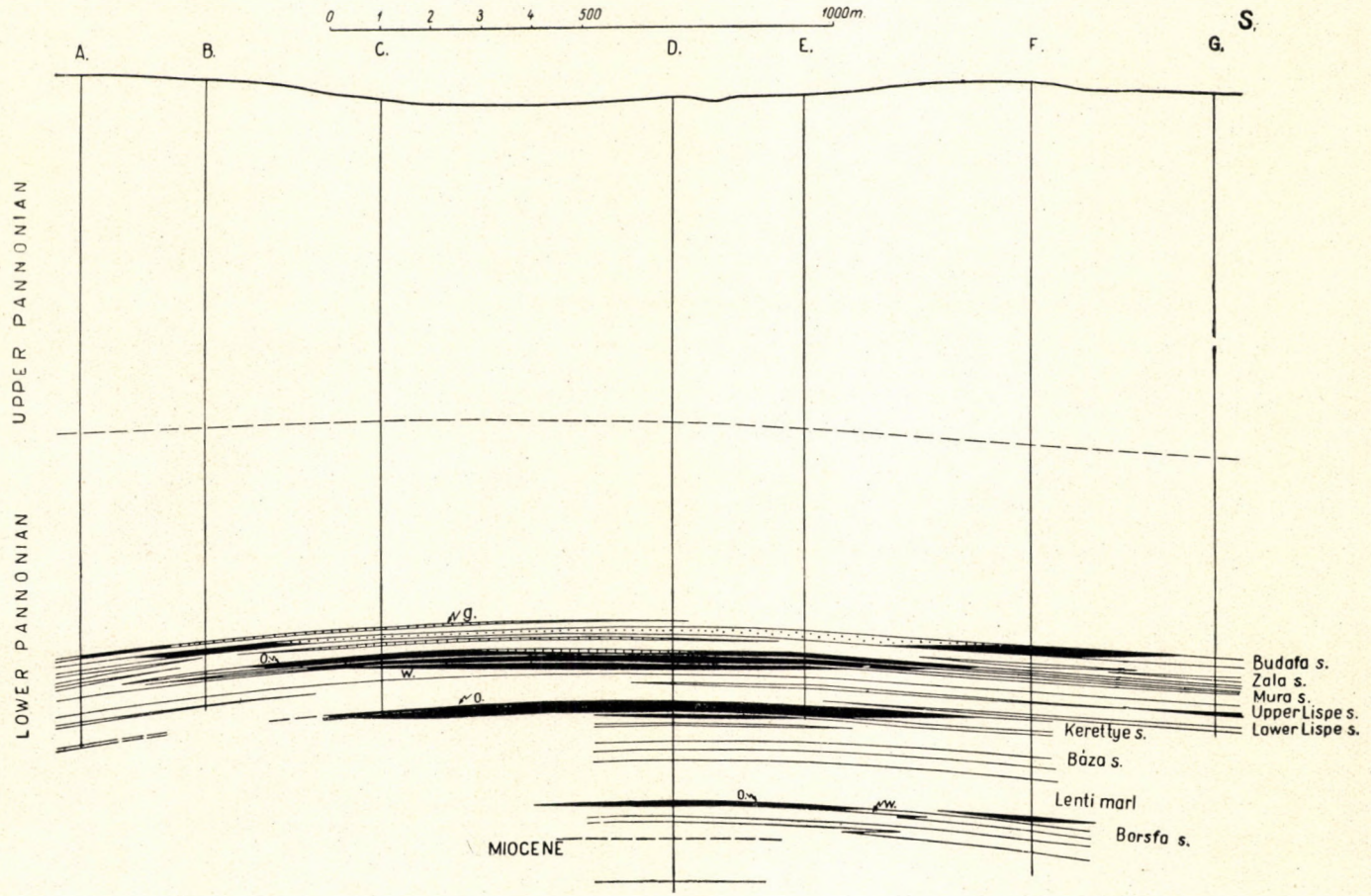


Fig. 2. Section through the Budafapuszta oilfield.
Constructed by Dr. K. Barnabás 1942

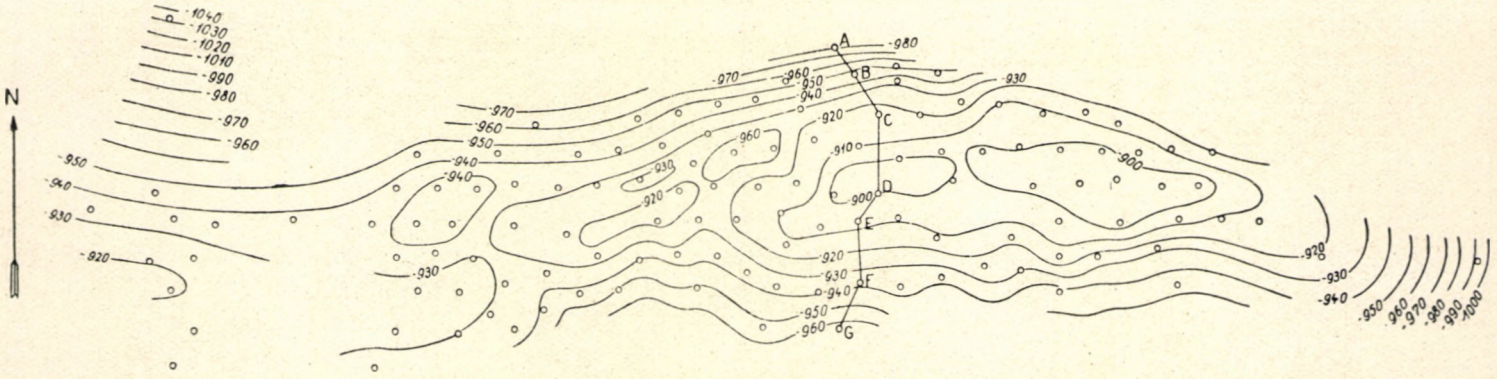


Fig. 3. Structure of Budapusztafalu oilfield on base of the Mura sands.
Constructed by. Dr K. BARNABÁS 1945

Summing up : *configurations containing the reservoir characterize the geologic pattern ; the type of reservoir is characterized by the lower and upper closure, the pool by the energy system.*

With consideration of the foregoing the oil and gas reservoirs of Hungary are described as follows :

Description of structures and reservoirs

(1) Folded Tertiary structures

Budafapuszta—Kiscsehi

On the gravimetric maximum of an anticlinal mapped after geological survey, the first successful well was drilled in 1937. Upper-Pannonian surface beds dipping at 2 to 3 deg. indicate the dome in depth. A drill located in 1923 on the basis of surface measurement of dip fell already outside of the oil-water contact. The strata building up the structure dip steeper toward the depth, which gives a gently disharmonic configuration to the roughly symmetrical structure.

Uninterrupted doming, continuous all over the Pannonian stage, was attributed by some simply to compaction of strata ; a more probable explanation of this structure is to ascribe it to synepeirogenic-postorogenic tectonism. The series of strata produced by continuous sedimentation is disturbed locally by underwater sags (sinking-in) and by faults of 10 to 30 m throw normal to the strike of the dome.

The productive area of the structure is 10 km long and 1,2 to 1,7 km wide.

Below the Upper Pannonian (Pliocene) stage of closely alternating sand and sandy clay strata follow Lower Pannonian gray marl beds every 50 to 60 m, interstratified with sandstone banks showing traces of methane gas and holding weak salt water. Between 1000 to 1350 m the Lower Pannonian series is sandier than the upper group and contains 6 oil and gas horizons.

In 6 horizons several oil and gas reservoirs developed. The Pannonian series is interrupted by 2 thicker marl banks. The third and fourth horizon, numbered from top downward, in the upper ("Lispe") marl, the most recently opened 6-th horizon ("Borsfa") in the lower ("Lenti") marl developed lenticularly.

The source bed of oil and gas is the Lower Pannonian (Upper Miocene) marl immediately underlying the pools. The oil, formed simultaneously with the deposition of the marls, migrated in the Tertiary strata toward the doming and was trapped to form a pool due to three factors :

(1) Some sandstone layers ("Budafa" horizon, „Zala" horizon) are vaulting over the dome structure and form a bed-type reservoir with dome-shaped closure.

(2) Other beds ("Lispe"), ("Borsfa") edge out in a sense opposite to the dip and produce lithologic closure.

(3) In the western part of the structure the frequent facies change of sandstone and of sandy clay forms lithologic closure in a gentle structural fold ("Kiscsehi").

Fine and simple examples of secondary migration and of accumulation may be presented in traps of the Budafa structure.

An interesting water horizon was formed within the pay sand series, the so-called "Mura" sandstone. With the deposition of this sandstone, doming over the major part of the structure, did the formation of sandier sediments after the deposition of the "Lispe" marl begin. This sandstone did not accumulate any oil, probably because it merges into the Zala series overlying it, just at the crest of the dome. There existed thus no possibility of trap formation.

Several water-bearing sandstone layers are interbedded between the 5-th ("Kerettye") and the 6-th ("Borsfa") horizons. These water-bearing sandstone layers are in some places in contact with the 6-th horizon, closed by the Lispe marl. The 5-th pool was formed lenticularly and only on the southeast wing of the structure in the thicker marl. These phenomena indicated that oil did not accumulate in the interbedded water-bearing horizons, because it migrated to the overlying continuous sandstone beds and was trapped only beneath the thicker marls. But they also show that oil formation in the Lower Pannonian strata of Budafapuszta was not rich enough to fill the entire sandstone series. Pools developed only in some lenses edging out in the thicker marl beds and in the top layers of the sandstone series. Part of the oil remained in the marl because of diagenesis progressing in the meantime.

The reservoir rock of the Budafapuszta oil pool is sandstone cemented by a clayey, calcareous and dolomitic bonding material. The rock consists mostly of grains of quartz, of muscovite, biotite, calcite, some chlorite, to a less extent of tourmaline, staurolite, rutile. Prevailing grain size 0,1 to 0,2 mm. Porosity of the sandstone 17,8 to 24,8%, its permeability 90 to 188 md. The vertical permeability is less by 25 to 30%, on the average.

The oil is produceable over the major part of the reservoir under the effect of the pressure of the gas cap and of dissolved gas. In some pay sands, probably because of reduced permeability, on the way of migration, only wet gas accumulated above the water. This is especially characteristic of the western part of the oilfield.

The oil-water and gas-oil contact is in the dome-closed deposits roughly symmetrical on the north and south flanks, less regular in eastern and especially in western direction along the axis of the structure because of lithologic changes. Where the structural element is less effective, the segregating effect of the lithologic change becomes prevalent. There are deposits closed by Y-shaped edge-out

upward ; in this case the merging of the two branches of the sandstone lens in the direction of dip is above the original oil-water contact ; these deposits form thus a unit from the reservoir-mechanical point of view.

The oilfield was first exploited simply by wells spaced at 300 m in a triangular grid. This production method would have suited, of course, to a deposit of uniform extent and thickness, but is unfit at the described great horizontal and vertical variations of the reservoir configurations for a maximum primary and secondary recovery of oil. Therefore, in 1949 the so far unopened pay sand sections were developed by a closer well spacing in general at 150 m. At this location care has been taken to drill the individual lenses at the most proper places and production has not been made on a rigid grid basis. Secondary production by repressuring of gas and of water is also very much helped by this system.

The composition of the crude of the deposits is shown in Table I. The salt content of the formation water was in terms of NaCl 1,1 to 6 g/l.

It has to be pointed out, moreover, that below the oil-bearing Lower Pannonian series Miocene sandy marl and marly sandstone with traces of hydrocarbons were disclosed by drilling. Commercial deposits have so far not been found in deeper horizons.

Lovászi

This configuration is in its structural build-up analogous to that of Budafapuszta, but no dip data reveal it on the surface. It was discovered by the torsion balance in 1939. The dip of the wings is somewhat steeper than at Budafapuszta, at the base of the Lower Pannonian it attains even 15 degrees. The structure is roughly symmetrical ; the rate of dip increases downward here, too.

The area productive of oil is 9 to 10 km long and 1,5 to 2 km wide.

The strata so far disclosed down to 3640 m are composed of conformably deposited beds of Upper and Lower Pannonian sandy clay, marl and sandstone down to a depth of 1640 m. Down to 2640 m Sarmatian and Tortonian, beneath the latter Helvetian sandstone, clayey and sandy marl beds follow.

Oil and gas is contained in the Lower Pannonian series between 1050 and 1650 m ; some gas is found also in the Sarmatian sandstone beds. The productive series is covered by the Lower Pannonian marl interrupted by some water-bearing sandstone beds like at Budafapuszta.

Within the structure the different formations are characterized as follows. The topmost so-called "Páka" horizon consists of several pay sands closed lithologically by edge-out. Beneath this the upper and lower "Rátka" horizon's bed-type pools are trapped by folded closure. The sandstone series is interrupted by the 70 to100 m thick "Lenti" marl (developed at Budafapuszta too) ; the „Sziget" horizon located at the top of the latter contains the least important oil pool of the area in lenses interrupted similarly by lithological changes.

Table I

Analitical data on Hungarian crude oils

Field		Budafa Kiscsehi	Lovászi	Újfalu (upper sand)	Újfalu (lower sand)	Hahót	Nagy-lengyel	Buzsák (Bu—1)	Biharnagy-bajom	Mező-keresztes	Szolnok (Szo—1.)	Demjén (De—1.)
Discovery year		1937—1948	1940	1941	1950	1942	1951	1954	1947	1951	1954	1954
Producing formation	age	Lower Pannonian (Sand)	Lower Pannonian (Sand)	Upper Pannonian (Sand)	Lower Pannonian (Sand)	Miocene-Triassic Limestone	Cretaceous Triassic a. Dolomite	Miocene (Tortonian) Limestone	Miocene (Sand)	Oligocene Eocene (Triassic)	Lower Pannonian (Sand)	Oligocene (Sand)
	depth	1050—1300 m	1050—1600 m	620—660 m	1470—1500 m	1400—1500 m	1900—2500 m	600—650 m	1100—1400 m	1050—1400 m	1800—1900 m	200—250 m
Properties of crude oil												
Specific gravity	D_4^{20}	0,833	0,822	0,910	0,886	0,868	0,948	0,955	0,803	0,870	0,880	0,885
Viscosity at 38 °C	oSt	3,6	1,77	42		12	500	800	2,7	15	—	28
Viscosity at 50 °C	oSt	2,9	1,55	25	22	8,6	210	347	2,25	10	26	
Pour point	C°	+6	—8	below —25	+37	—5	—15	—20	+8	+27	+40	+20
Sulphur	wt %	0,15	0,05	0,25	0,15	0,80	3,3	1,90	0,07	0,25	0,40	0,25
Asphalt (Asphaltenes precip. N-naphthene)	wt %	0,20	0,02	0,15	0,30	3,0	11,0	1,30	0,05	0,30	0,20	0,75
Approximate Summary of Bureau of Mines Method												
Light gasoline	wt %	8,1	6,5	—	0,6	1,8	0,9	—	3,4	1,1	1,1	—
Spec. grav.	D_4^{20}	0,698	0,718	—	0,718	0,680	0,703	—	0,710	0,719	0,700	—
Total gasoline and naphtha .	wt %	35,5	40,4	0,5	8,9	18,1	5,9	3,8	29,0	10,6	9,8	6,1
Spec. grav.	D_4^{20}	0,755	0,775	0,794	0,771	0,737	0,740	0,784	0,755	0,760	0,752	0,760
Kerosine distillate	wt %	5,6	8,1	—	7,2	11,7	9,8	—	30,1	9,9	10,1	14,9
Spec. grav.	D_4^{20}	0,813	0,822	—	0,811	0,795	0,800	—	0,793	0,802	0,807	0,793
Gas oil	wt %	23,9	33,6	28,5	17,2	16,6	7,5	13,7	17,2	18,5	12,4	15,9
Spec. grav.	D_4^{20}	0,840	0,852	0,872	0,833	0,843	0,851	0,859	0,817	0,828	0,833	0,827
Non-viscous lubricating dist.	wt %	10,1	8,0	15,8	17,5	12,5	10,3	6,9	10,3	18,1	14,6	11,9
Spec. grav.	D_4^{20}	0,877	0,878	0,886	0,883	0,883	0,891	0,915	0,845	0,871	0,880	0,872
Medium lubricating dist. ...	wt %	4,0	3,9	11,3	1,0	3,4	3,3	3,7	0,5	6,7	1,1	5,3
Spec. grav.	D_4^{20}	0,898	0,899	0,899	0,897	0,903	0,915	0,932	0,865	0,905	0,894	0,900
Viscous lubricating dist.	wt %	—	—	3,2	—	0,3	2,1	8,8	—	—	—	—
Spec. grav.	D_4^{20}	—	—	0,912	—	0,921	0,925	0,945	—	—	—	—
Residuum	wt %	20,4	5,7	39,9	47,6	36,9	60,7	62,3	12,1	36,0	52,1	45,3
Spec. grav.	D_4^{20}	0,955	0,936	0,954	0,956	0,979	1,035	1,001	0,930	0,960	0,948	0,965
Pour point	°C	45	45	38	55	40	15	27	38	52	55	41
Viscosity at 100 °C	oSt	57,8	16,8	58,3	20,8	15,8	—	388,2	44,1	26,1	46,4	5,51
Distillation loss		0,5	0,3	0,8	0,6	0,5	0,4	0,8	0,8	0,2	0,5	0,6
Base of crude (Bureau of Mines Method)		Inter-mediate	Inter-mediate	Napth.-Int.	Inter-mediate	Inter-mediate	Par.-Int.	Naph-thene	Paraffin	Par.-Int.	Inter-mediate	Par.-Int.

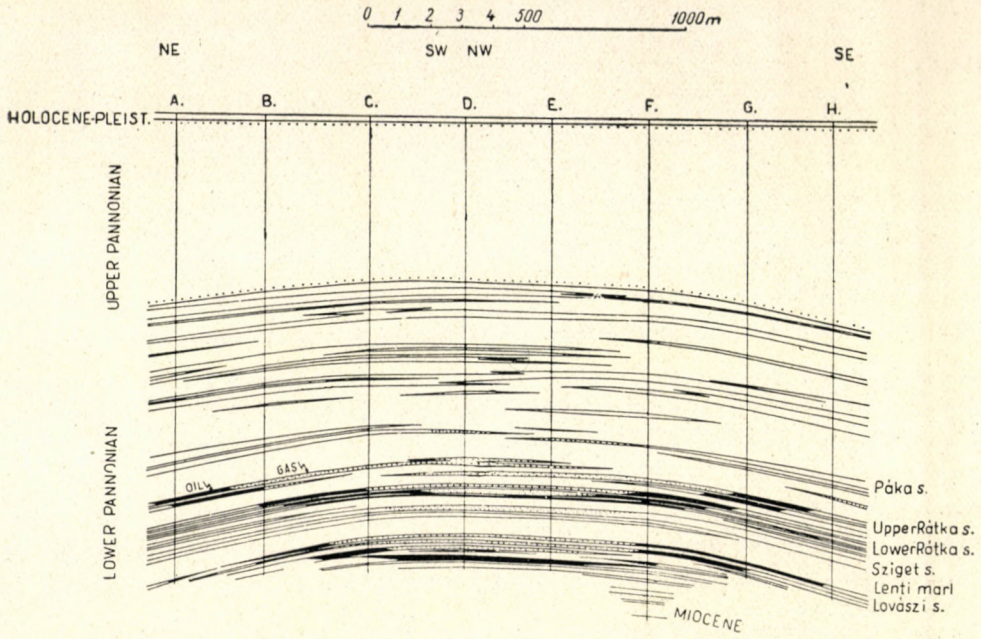


Fig. 4. Section through the Lovászi oilfield.
Constructed by Dr. K. BARNABÁS 1942

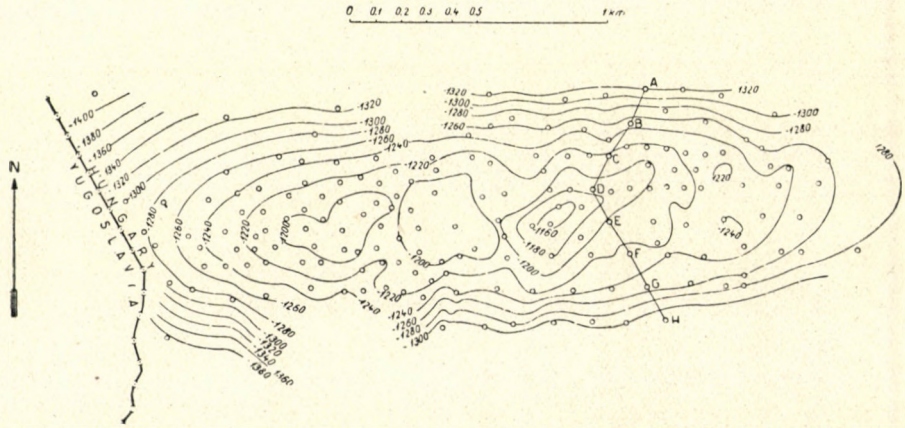


Fig. 5. Structure of the Lovászi oilfield on top of the Lovászi sand.
Constructed by Dr. GY. SZALÁNCZY 1953

Beneath the "Lenti" marl the "Lovászi" series consists of several separate pay sands between which there are also doming and unilaterally edging out layers.

Two thirds of the grain fractions of the Lower Pannonian quartz sandstone reservoir rock are of 0,1 to 0,2 mm size like at Budafapuszta. The porosity of the sandstone is 7,4 to 28,6%, its permeability 22 to 131 md. The permeability

decreases substantially downward, and the vertical permeability is in general by 30 to 40% less than the horizontal one.

Some of the Lovászi reservoirs have a free gas cap ; in others dissolved gas is the lifting force. The edge water is feebly active, its pressure equal to hydrostatic pressure manifests itself only after a long period, but does not lead to practically useful regeneration of pressure.

Repressuring gas into the gas cap was begun here in 1945 ; it was turned to repressuring distributed over the productive area as at Budafa in 1951. Recently, repressuring of edge water has started. As a results of these measures, the annual rate of decrease of production has been reduced to one half.

Wells were located between 1939 and 1948, like at Budafapuszta according to a geometrically rigid grid of 300 m spacing. In consequence of this in some formations (Upper Rátka) wells were drilled only on the edge of the relatively narrow oil reservoir (250—300 m) and, of course, rapidly went to gas or to water. Conversion to the 150 m (average) grid in 1949 has made possible to open pay sands at the most suitable places of the formation by locating wells in conformity with the shape of the reservoir. At the beginning wells were completed for production from two or more pay sands, recently separate wells are drilled to produce each pay.

The edge water of the wells has a salt concentration of 1,0 to 26,0 g/l in terms of NaCl. Composition of the oil is shown in Table I.

Lendvaújfalu

In the western continuation of the Budafapuszta anticline in the area of Peklenica and Selnica, Yugoslavia, oil pools are reservoired in Pannonian sandstone ; the oil also seeps to the surface. Between two structural highs the torsion balance indicated a feeble maximum. According to drillings, a small very flat dome, dipping at 3 to 4 deg. bisected by a north-northeast, south-southwest fault was formed, in which some oil and gas reservoirs are found.

The first well drilled in 1940 to 1765 m depth penetrated down to 600 m Upper Pannonian, to 1600 m Lower Pannonian sand, sandstone, clayey-marl beds, beneath these Sarmatian sandy marls and sandstones. At that time in the top part of the Lower Pannonian series, in sandier sections of a thick sandy clayey marl group, spotty oil deposits were found. These deposits were formed, independently of their position in the structure, in traps closed by lithological change. Similarly to ILLING's experiment, accumulation along the strata boundary took place in the parts of higher porosity on the path of the oil migrating toward the top of the folded structure. Though this formation is much smaller in dimensions, it is comparable to the type of reservoir of the Pennsylvanian "100-ft" sandstone.

The wells opened up spotty oil reservoirs not in connection with one another in sand of adequate porosity.

Increasing production of water of 3 to 4 g/l salt content and inflow of sand killed production from the upper zone within comparatively short time.

In 1949, after remapping of the deeper zones, a folded bed-type reservoir was opened up in the Lower Pannonian series under the horizon of the "Lenti" marl at the top of a zone yielding in the old wells only water with traces of oil. The western part of this reservoir is confined in a trap closed by the aforementioned fault, the eastern part is closed by the fold of the impermeable marl cover rock.

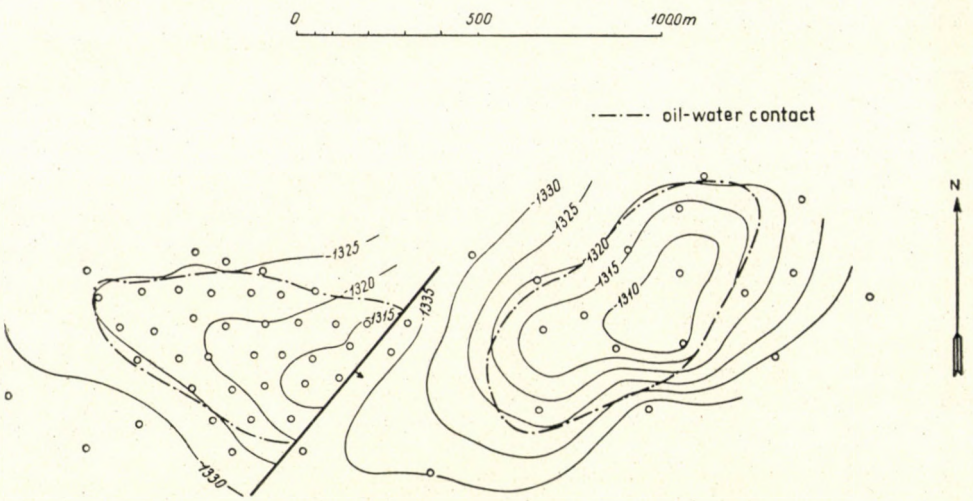


Fig. 6. Structure of the Újfalu oilfield on top of the Lovászi sand. Constructed by Dr. Gy. Szalánczy—L. Dubay 1956

The porosity of the sands is 12,4 to 20,5%, its permeability is 28 to 40 md. The low permeability and the high viscosity of the oil found in this zone allowed commercial production only at a well spacing of 100 m.

Some lenses of the Lower Pannonian series are gas-holding in this structure, but in the reservoir energy of the oil pools the elastic water pressure plays the important part besides dissolved gas. The composition of the oil differs essentially from the crudes of the neighbouring Lovászi and Budafapuszta oilfields, notwithstanding that the geological structure, the type of reservoir, and the stratigraphic position are entirely similar.

Among folded tertiary structures is to be mentioned the Hahót—Ederics gas pool located on the Hahót main structure. Natural gas accumulated here in Lower Pannonian sandstone beds ; from the structural point of view it will be treated among Mesozoic faulted structures. The gas pool is located in two closely lying sandstone beds below the cover rock of about 1400 m of Upper and Lower Pannonian clay, sandy clay, marl strata. There is edge water imme-

diately below the gas. The reservoir edges out eastward, viz. it is closed by a lithological trap. The gas produced from the pool tested 90% combustible hydrocarbons, 10% nitrogen and some carbon dioxide. The quality and octane number of the "casinghead" gasoline is remarkably similar to that of the gasoline won from the crude of the Hahót—Pusztaszentlászló limestone oil reservoir, so that their genetic relationship may be supposed.

Inke

Southeast of the Budafapuszta—Újfalu structure an area — 30 km in length, 10 km in width — of gravity, seismic and magnetic anomaly was established, bounded by Tertiary basins. Exploration started in this area in 1935 already and has been continued since with some interruptions. The configuration presented itself as homogeneous from the point of view of gravitation, but is of varied build-up geologically. Its basement is formed in the southwest by the serpentine ridge with veins of calcite at 1705 m depth, below which the drill hit contact metamorphic rock. In the middle and in the northeastern part the Mesozoic base has probably sunk into depth along faults, and the drill penetrated thick Lower Miocene red clay, sandy marl and conglomerate strata. In the southwestern part the basement rock and the Miocene series dips abruptly toward the syncline southeast of the Budafa structure, and within the series — so far established only in a monoclinic form — there appear considerable traces of oil and gas.

Gas resources of commercial importance have been found thus far only in some lenses of the Lower Pannonian sandstone. The gas is for the most part (50 to 75%) carbon dioxide, with more or less content of hydrocarbon condensates. In the rather lenticular sands of the folded structure reservoirs are most probably lithologically closed.

The area of Szolnok—Rákóczifalva

In the Great Plain near the Tisza River on a zone of east-west trending gravity maximum a geological informatory hole was drilled in 1953. For the first time in the Great Plain opening up of Lower Pannonian sandstone beds resulted in a flowing well producing oil and water. The subsurface configuration is not disclosed by surface geological mapping. According to more recent drillings, this part of the Great Plain is a basin with a crystalline base covered by varied Upper Cretaceous strata of flysch facies. From the viewpoint of petroleum geology the Cretaceous sediments cannot be regarded, of course, as basement rock. The bottom of the basin is formed of Upper Cretaceous sandy clay or sandstone, and this partially faulted and sunk-in base is in some places intruded by basic volcanic rocks. This is the case in the Szolnok area, where the afore-mentioned informatory

drill penetrated at 2200 m diabase and diabase tuff. The varied base structure is one of the causes of gravity anomalies. Tortonian, Sarmatian and Pannonian sediments of varying thickness filling up the Tertiary basin are of non-uniform configuration that can be traced back partly to differential compaction of beds, partly to tectonic causes depending on the orography and tectonics of the substratum. The configurations in which oil and gas has thus far been found are, in the Szolnok area, a gentle dome above the diabase rock, southeast of it at Rákóczifalva, a steeper rise above the mass of Cretaceous sandstone. On the basis of geophysical, recently more particularly of seismic measurements, however, more similar configurations may be supposed in the region.

At Szolnok, water and oil are located in Lower Pannonian sandstones. Active water drive and some dissolved gas affords economic oil production without perfect separation of the oil in the formation. The porosity of the rock is 20 to 25%, its permeability is 10 to 30 md.

At Rákóczifalva large amounts of carbon dioxide gas containing 2 to 24% methane and some condensate are held in Lower Pannonian and Tortonian sandstones. The type of reservoirs and the form of closure is not disclosed yet.

Nádudvar

Near the plain of the Hortobágy, on the gravitational "nose" protruding south from the gravity maximum of Biharnagybajom, seismic measurement executed in 1954 showed several geophysical maximums. Within the top contour of three closures holes drilled in 1954 to 1956 showed folded forms of Tertiary basin sediments with Cretaceous substratum similar to the formations at Rákóczifalva. The sedimentary series consists of Pliocene, Miocene, and in the eastern part of the configuration of Eocene strata. In this region some wells yielding gaseous water from Upper Pannonian sands have long been known. Recently some sandstone and sandy clayey marl beds have been opened up in the Lower Pannonian series, too, from which commercial production of pure hydrocarbon gas is possible.

The closure of the gas carrying in some places small amounts of heavy oil is formed in the folded Tertiary series by lithological, facies change.

(2) Faulted structures of the Paleogene roof rock

Bükkszék

In 1936 geological survey and drilling for coal led to the establishment of the structure located in the Oligocene basin sunken-in west of the Meso-Paleozoic surface ridges of the Bükk Mountains. The patch of Rupelian clays around Bükk-

szék discloses one of the highest-located parts of the anticlinal of north-northeast, south-southwest trend hidden mostly by Miocene strata. Between 1936 to 1946, 46 holes were drilled in the area. At the time of Miocene volcanic action the Oligocene strata were subjected to intensive faulting. Oil accumulated between 130 to 350 m in Middle Oligocene sandstone and tuff beds closed by faults. Under the effect of gravitational energy the oil was produceable with a very low yield only. The wells went gradually to water, and production was discontinued in March 1947.

Demjén

The structure very similar to Bükkszék, divided into blocks by several faults, was explored in 1954 to 1955 by shallow structural drilling and by geochemical methods. Oil is found at 150 to 350 m depth in Oligocene blocks of small extent, uplifted, dissected by faults. From sandstone edged between Middle Oligocene clay strata oil is produceable along with water. Accumulation and incomplete separation is due to traps formed by faulting. The recovery mechanism is simple gravitation and feeble elastic water drive.

Mezőkeresztes

South of the Bükk Mountains in the plain covered by Pannonian sediments, at 10 to 15 km from the Eocene and Triassic limestone ridges, torsion balance measurements showed a relative increase of gravity. Shallow holes were drilled in the area in 1949, to explore the structure. By using the surface of the Miocene volcanic tuff as a key horizon an uplifted configuration could be established. It is a faulted Paleogene structure, below the 300 to 600 m Pannonian series and 250 to 500 m thick Miocene tuff beds, similar to the Bükkszék and Demjén structures, but 1000 m deeper located than the latter. In this structure the Oligocene (Rupelian and Lattorfian) clayey marl and sandstone beds, as well as in some places the Eocene limestone and Triassic dolomite contain oil. The 2 to 15 m thick beds of the 200 to 300 m of Middle Rupelian sandstone series are of very varied porosity. Below the Oligocene, Eocene Nummulitic sandy calcareous marl follows, in some places immediately below the Lower Oligocene, Lower or Middle Triassic clayey marl, or limestone and dolomite are located. In the southeast part of the structure oil originates from fissures of probably karstic origin of the Eocene and Triassic limestone productive of oil in some wells. Reservoirs formed in traps bounded by faults, in some places nonconformities of the Miocene tuffy clay constituted stratigraphic traps ; in others lenticular edgeout of the Oligocene sandstone caused lithologic closure. The porosity of the reservoir sandstone is 16 to 20%, its permeability 0,8 to 24 md.

Among the pools of the structure the random alternation of oil, of gas, and more particularly of hydrocarbon and of carbon dioxide gas is of interest. In general among the deposits the highest but in some places the lowest lying sandstone beds prevalently contain carbon dioxide gas. In these deposits the carbon dioxide was probably the promoter of accumulation after the analogy of THIELE's experiment. Intensive faulting of the Oligocene strata in the Miocene was followed by flow of carbon dioxide gas and dragged along hydrocarbons, leaving them back in some layers according to laws of capillarity.

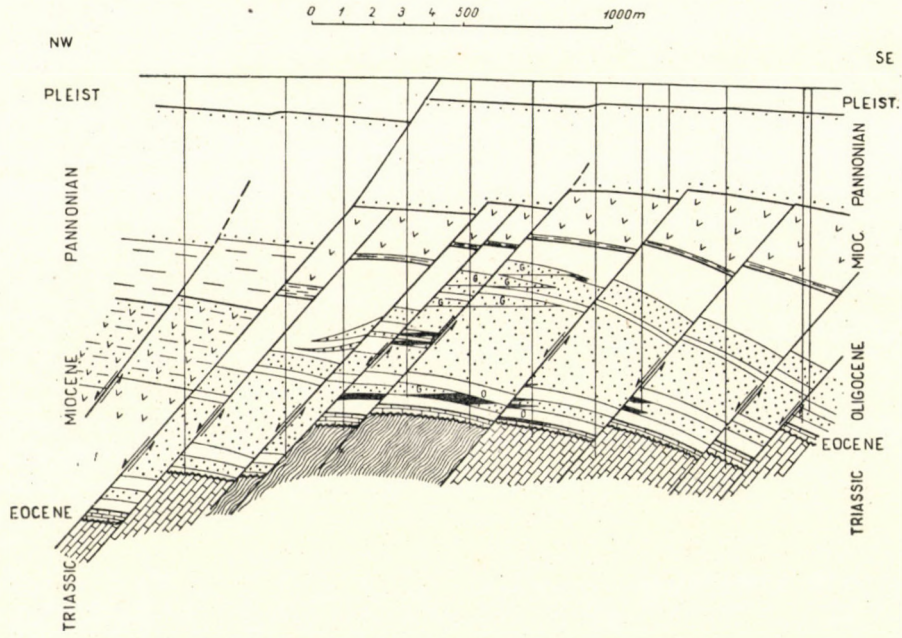


Fig. 7. Section through the Mezőkeresztes oilfield.
Constructed by GY. BALOGH 1954

The oil is driven from the strata by dissolved gas and by water energy. Because of this complicated state of lithology, tectonics and of the process of accumulation out of 80 wells drilled in the area relatively few gave commercial production. Closely located wells, in spite of spacings down to 75 m, exhibited basically different sequence of strata and fluid content.

Among Paleogene faulted structures the small methane gas pool of Őrszentmiklós, near Budapest on the left bank of the Danube is notable. Sandstone lenses of small extension located in the Rupelian clay contain dry methane gas in this area.

(3) Faulted Mesozoic Structures

Hahót

Exploration drilling started in 1939 on the gravity and seismic maximum northeast of the Budafapuszta anticline. Drills found a Mesozoic limestone-dolomite ridge sinking in east-west direction under Tertiary sediments. The Transdanubian Central Mountains, dissected by faults of north-northwest, south-

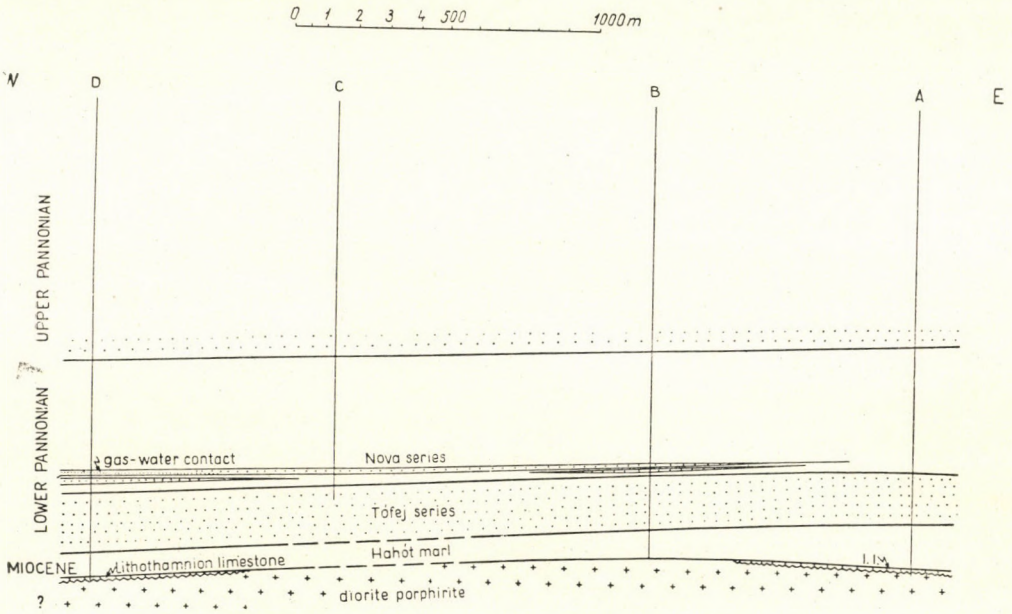


Fig. 8. Section through the Hahót—Ederics gasfield.
Constructed by L. DUBAY 1956

southeast trend submerge stepwise westward. Triassic rocks still at the surface on the northwest shore of Lake Balaton are located at 25 km distance 763 m, at 39 km already 1700 m deep. The limestone, dolomitic limestone ridge is bordered on the south and on the north by a basin filled up in the Tertiary era. According to magnetic measurements and to drillings the Mesozoic group is at several places intruded by hypabyssic vulcanites. The *diorite porphyrite* discovered at Hahót—Ederics under the Tortonian limestone and the contact garnetiferous Triassic limestone drilled southeast of the Pusztaszentlászló oilfield indicate post-Triassic pre-Tortonian volcanism.

Above the Mesozoic structure is layered with a fold due to bed compaction the thin series of Sarmatian and Pannonian marl and sandstone. Therein at one of the highest places around Kilimán a nitrogen-containing dry methane gas pool

was formed in Upper Pannonian strata trapped by small lithologic closure. Similarly in Tertiary strata is located the already mentioned Hahót—Ederics gas pool. Oil reservoirs developed at two places in Triassic limestone and dolomite as well as in Tortonian Lithotamnium limestone deposited on them. Sarmatian and Lower Pannonian marl, covering the ridges of the regional substratum,

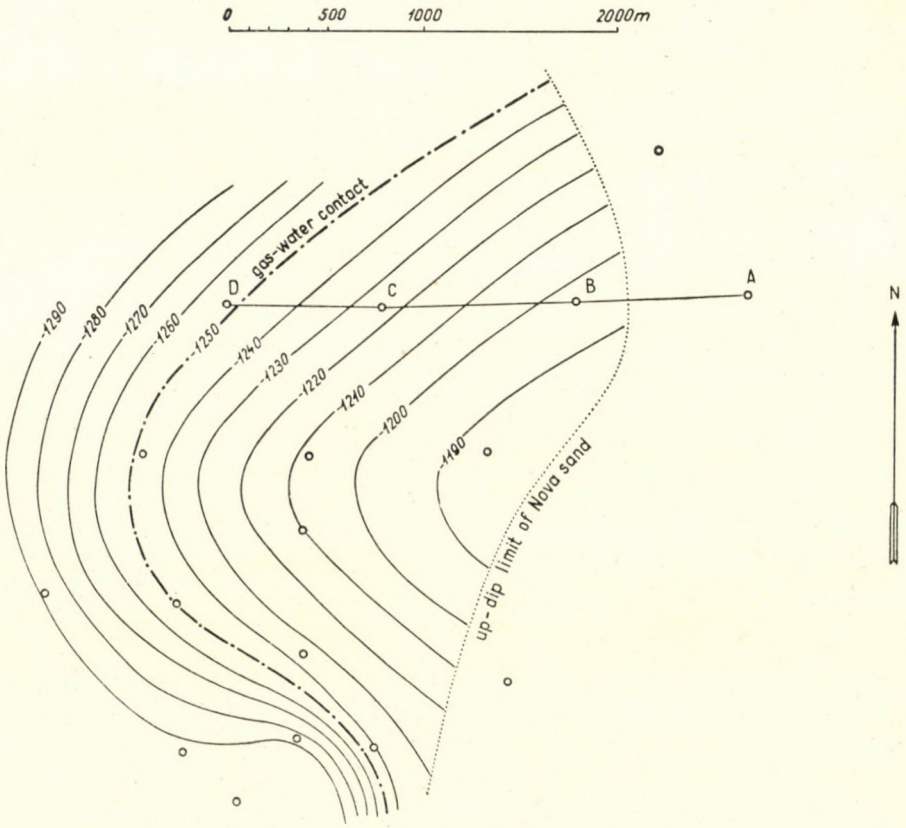


Fig. 9. Structure of the Hahót—Ederics gasfields on top of the Upper Nova sand. Constructed by Gy. Tollas 1956

sinking stepwise westward, closes the trap formed in the limestone toward the west. Eastward the closure is formed by a rift valley (Graben) produced by faulting.

The reservoir rock is granular Tortonian Lithotamnium limestone with remains of algae and fissured Triassic limestone with karst ducts. In the northern part of the block beyond the water contact the limestone passes into dolomitic limestone. The bottom water contact of the reservoir is continuous from roof to roof. The rise of this bottom water displaces the oil. The reservoir is of pro-

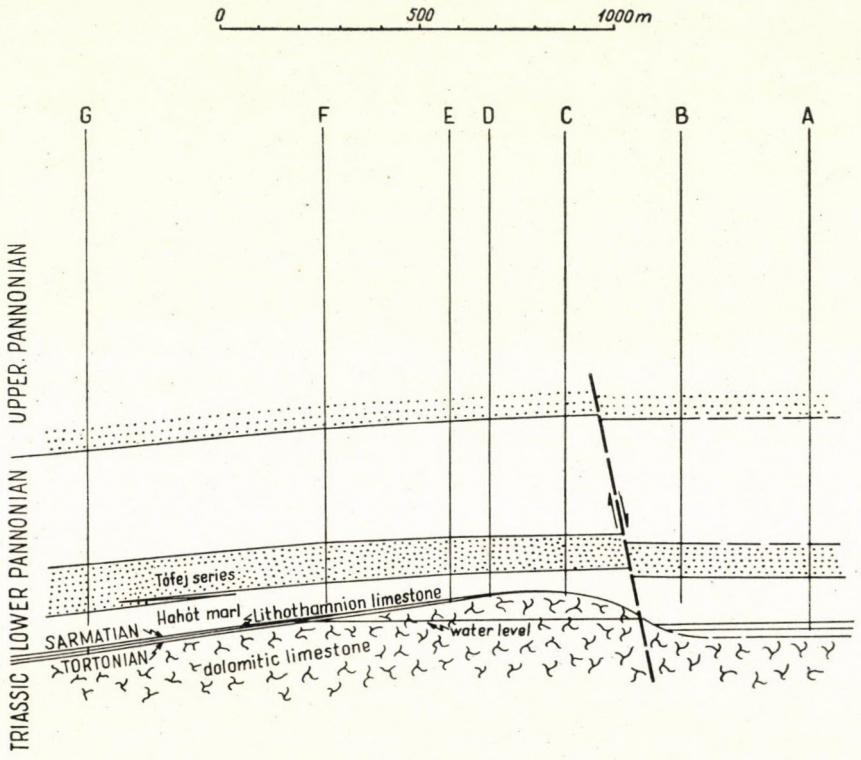


Fig. 10. Section through the Hahót—Pusztaszentlászló field.
Constructed by Dr. K. BARNABÁS 1943

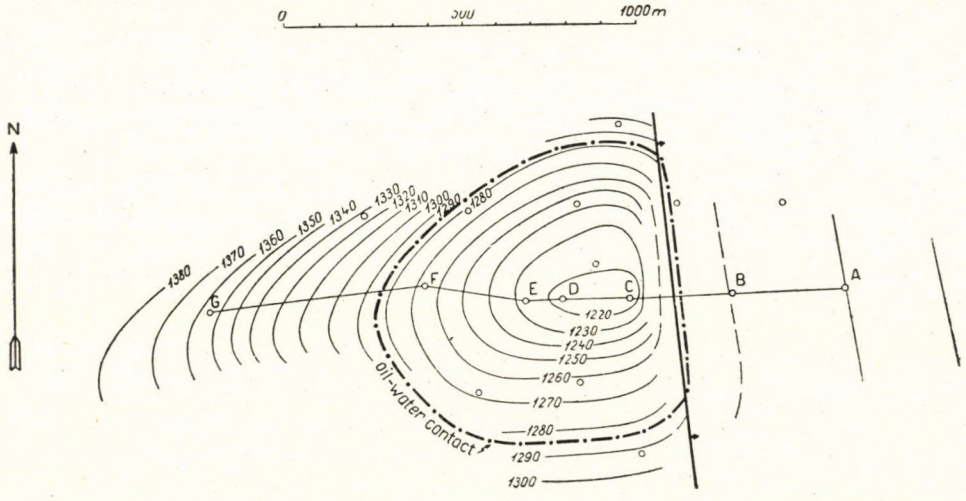


Fig. 11. Structure of the Hahót—Pusztaszentlászló field on top the Miocene limestone.
Constructed by Dr. K. BARNABÁS 1943

nounced massive type. Calculated from the rise of the water contact and from the rock volume the porosity of the reservoir rock is 9 to 10%.

In the system of fractures underneath the oil a depressed karst water table is located, which is in connection with karst sources around the masses of the limestone outcropping to the surface. The karst water level is in the area of the limestone hills +110 to 120 m above the Adriatic Sea. This static water table, as potential pressure energy gave flowing production at 2 to 3 atm gauge pressure at the altitude of about +200 m of the Hahót wells in the initial production period. Flowing and bottom hole pressure were due to the small amount of gas (50% CO_2) dissolved in the oil and to the difference in specific gravity of oil and of water. Later with the increase of specific gravity, in connection with the wells going to water, and with the escape of gas, flowing production discontinued in spite of the artesian water pressure.

An oil reservoir of similar structure of less importance was discovered by gravity measurements in 1948 about 4 km east of the described field in the area of Hahót—Söjtör.

Nagylengyel

North-northwest from the Hahót structure on the southeastern part of a high gravity maximum known since 1939 more detailed torsion balance and gravity metering was carried out in 1949. The importance attributed to the maximum observed was increased — from the point of view of oil exploration — by the hypothesis that the oil pool of the Hahót Mesozoic reservoir had accumulated from the Tertiary basins surrounding it.

Exploratory drilling was started in 1950 and became productive in 1951, when between Nagylengyel and Gellénháza, a new, sunk-in, buried continuation of the Transdanubian Central Mountains was discovered. The oil reservoirs are located here in a group of ridges rising west of a fault trending north-northeast, south-soutwest, and of 500 m throw. The structural pattern is — in contrast to the oilfields thus far described — very complicated. Besides the eastern main fault several north-northeast, south-southwest trending faults and probably others normal to that strike are dissecting the Mesozoic structure into blocks. The strata of the individual blocks dip in general south-southwest at 10 to 20 degrees.

The series building up the blocks is interrupted by two important unconformities : one between the Tortonian and the Upper Cretaceous and another between the Upper Cretaceous and Triassic systems. From the start of Tortonian sedimentation continuous deposition in the Sarmatian and the Pannonian epochs covered the fractured Mesozoic group with sandstone and sandy clay strata. Some of the faults even dislocated the Tertiary group as well. The younger

sediments, however, are characterized by a folded configuration, due to bed compaction.

The knowledge of the structural and stratigraphic conditions has been made very difficult by technical difficulties of drilling up the field. When the karst water system described in context with the Hahót structure was hit, the drilling mud circulation was entirely interrupted ; therefore, at the beginning, holes were drilled only to the fissure system in connection with karst ducts. When this

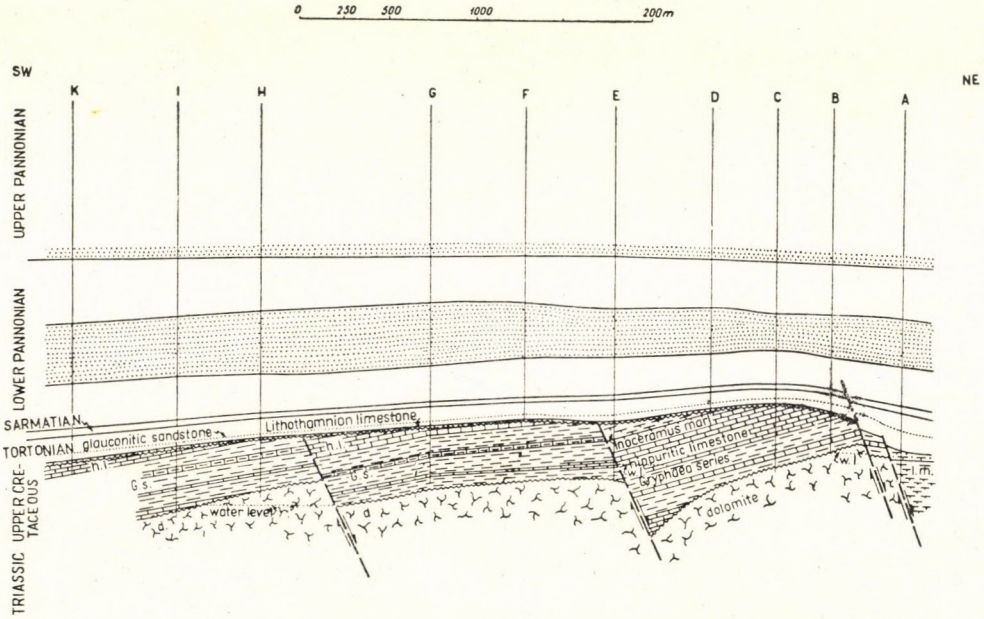


Fig. 12. Section through the Nagylengyel oilfield.
Constructed by L. DUBAY 1956

system of fractures had been reached, the drilling mud was lost. Swabbing of the open hole section and thereby heating the inflowing oil to 60 to 70°C made most of the wells producing by flow at the beginning. Where circulation was not lost the permeability of the reservoir rock was lower, and pumping had to be resorted to. Even in these places oil inflow could be boosted by acidizing and the well made producing by flow.

For better knowledge of the structure wells were drilled deeper — by gelcementing, water and oil circulation — in the Mesozoic group, whereby the stratigraphy could be elucidated. In the deepest lying Triassic dolomite the drill penetrated to a maximum depth of 200 m. Upon this follows a maximum thickness of 300 m of Upper Cretaceous marl with limestone banks and calcareous marl. Upon this is deposited by probably continuous sedimentation a maximum thickness of 220 m of Hippuritic limestone. The Rudistic limestone is covered

on the flanks by Globotruncana-Inoceramus marl up to 300 m thickness, denudated on the more uplifted parts. The Hippuritic limestone is overlain by a thin bed of 10 to 20 m of Tortonian Lithotamnium limestone missing in some places. These beds are of very variable thickness in the individual wells, depending on how the faults have been penetrated.

Several tectonic and reservoir-morphologic problems are not perfectly cleared yet. With knowledge of the data thus far gathered it may be established that the Nagylengyel oil reservoirs were formed in Triassic dolomite, in Upper Cretaceous marl and to a lesser extent in Tortonian Lithotamnium limestone as well as in glauconitic sandstone.

Closure of the reservoirs is tectonic, and, in consequence of the afore-mentioned unconformities, stratigraphic. In the southwestern and northwestern part of the structure in Triassic dolomite, structurally deeper than the intermediate Cretaceous and Tortonian reservoirs, massive reservoirs closed by faults were formed. In the highest part of the structure the dolomite is evidently in connection with another, tectonically preformed system of fissures and in consequence of this holds only water. In these higher parts the accumulation was closed only in the Cretaceous and Tortonian strata. The type of the reservoirs is thus partly massive, partly of bed-type contained in the Hippuritic limestone in some places in association with the Tortonian Lithotamnium limestone. It was likewise in the bed-type reservoir that the spare oil of the glauconitic sansdstone accumulated.

The effective porosity of the reservoir rocks is in the first place due to the system of fractures of varied thickness and trend of karst water ducts ; the primary, so-called "matrix" porosity is probably of less importance.

The oil is lifted by karst water and in some blocks by the dissolved gas pressure.

It is interesting that the mineralization of the deepest located karst water, especially its NaCl content, is substantially less than that of the formation water held by the overlying Cretaceous and Tortonian rocks. This fact indicates communication of the water system with the surface. Production is going on at most places from uncased open hole sections of wells spaced at 150 to 400 m.

(4) Folded Tertiary structures developed above Paleozoic buried hills

Biharnagybajom

A structure established in 1941 by gravity, in 1944 by seismic mapping. 15 shallow holes drilled in Upper Pannonian beds did not disclose the position of strata because the configuration of beds is too lenticular.

Drilling started in 1946 down to a depth of 1110 m disclosed a buried hill of Lower Paleozoic basement rock of metamorphic mica- and chlorite-schists.

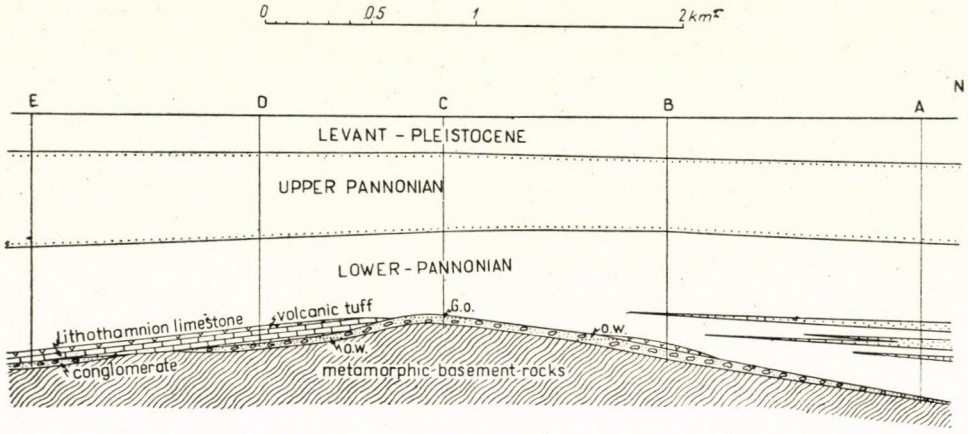


Fig. 13. Section through the Biharnagybajom oilfield.
Constructed by L. Kőrössy 1955

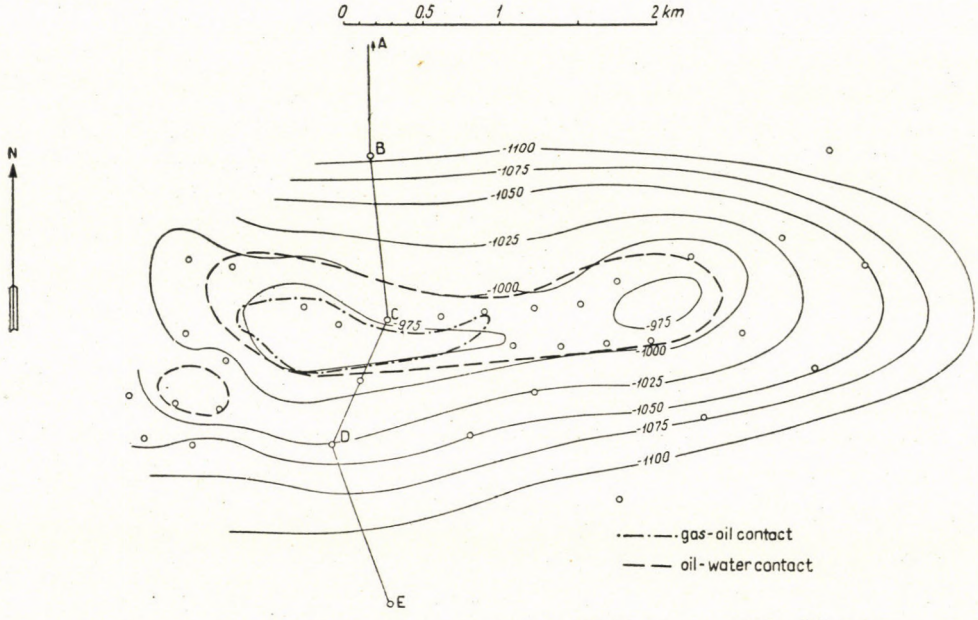


Fig. 14. Structure of the Biharnagybajom oilfield on top of the Miocene.
Constructed by L. Kőrössy 1955

As a result of the denudation preceding the Miocene-Pannonian transgression the surface of the metamorphic rock is unevenly developed, its sunken or uplifted blocks are covered by a conglomerate bed of varying (20—30 m) thickness. A fold due to compaction of the Miocene, Lower and Upper Pannonian strata covers the buried hill. The conglomerate is overlain in the southern and western area by a 10 to 65 m thick Tortonian Lithotamnium limestone bed, the latter — in the rest of the area the basal conglomerate itself — is covered by Miocene clay, clayey tuff and sandy clay beds. Thereupon are deposited 5 to 600 m of Lower Pannonian calcareous marl, marl and 4 to 500 m of Upper Pannonian sandy clay and sand.

The oil and gas deposits formed in the upper part of the buried hill, in the lithologically closed, irregular traps of the base conglomerate as well as in the edging layers of the Tertiary strata above them.

Very active water is held in the conglomerate that drives out the oil from the overlying thin pay sand and makes the well flow until it has gone to water. In the initial stage of production gas energy also had a share in it.

Kőrösszegapáti

East-southeast of the Biharnagybajom structure, along the Rumanian border a buried Lower Paleozoic ridge, of a build-up similar to that of Biharnagybajom, was disclosed by drilling. Drilling had been preceded in 1941 by gravity, in 1943 by seismic measurements.

The basement rock disclosed in 1943 is located deeper than in the Biharnagybajom configuration : at 1530 to 1850 m.

The basement rock of amphibolite gneiss and of mica-schists is covered here by a clayey basal conglomerate consisting, here too, of fragments of metamorphic rocks. Younger sediments developed in folded configuration due to bed compaction of 30 to 40 m of Tortonian gravel-sandy limestone. Sarmatian limestone and sandstone, 4 to 500 m of Pannonian sandy clay, sand.

In the area only gas accumulated in commercial quantities, separated from its edge water by a narrow oil belt of no importance.

The gas is located in an irregular trap closed by lithologic change at the base of the basal conglomerate and of the Miocene series. The gas tests 26 to 30% of methane, hydrocarbon condensate and 70 to 73% of carbon dioxide. It is interesting that in Hungary this is the only field in which bottom hole pressure exceeds by about 30% the hydrostatic pressure corresponding to depth.

Mihályi

In the Transdanubian Little Plain in 1935 to 1945 drills located on the basis of gravity and seismic survey disclosed a buried Lower Paleozoic range of north-northeast, south-southwest trend. Basement rock of mica-schists with chlorite-

amphibolite draws 1400 to 1600 m near to the surface and is for the most part covered only by Lower and Upper Pannonian strata. In the south Tortonian limestone, in the eastern deeper part of the ridge (1000 m below its top) a thin bed of Sarmatian sandy clayey marl was discovered by drilling over the metamorphosed basement.

On the top of the ridge near Mihályi and Répcelak from the border of Paleozoic and Tertiary rocks a large yield of carbon dioxide gas was obtained. The gas contained 1% methane and feeble traces of oil. Carbon dioxide for the food industry is being produced from two wells at 15 km from each other. There has been, practically, no change of yield in the production of the first well during the last 20 years. The few wells drilled allow no exact statement relative to the pool and the reservoir rock.

Görgeteg—Babócsa

Exploratory holes, drilled in 1955 to 1956 on the basis of seismic mapping started in 1953, showed that the geophysical anomaly is caused by a Paleozoic block buried at 2000 m depth. In the Lower Pannonian sandstones of the Tertiary cover rock a gas pool testing 75% hydrocarbons and condensate was formed.

Buzsák

The small oil reservoir of Buzsák, developed in 1954 to 1955, presents a configuration differing from the described structures over Lower Paleozoic buried hills. The basement rock gradually sinking southeast of Lake Balaton is built up here of Upper Paleozoic (Carboniferous) limestone. Upon this base, in some places with Mesozoic strata interbedding, Tortonian Lithotamnium limestone is deposited in which a small oil pool was formed. The reservoir, probably dissected by faults, is closed by Lower Pannonian marl beds.

The problem of the origin of oil and natural gas in Hungary

Concluding from data on sedimentation and stratigraphy the source bed of hydrocarbons in the Lovászi, Budafa and Újfalu oilfields is the Lower Pannonian marl. Oil formation may have begun already during the Middle Miocene sedimentation.

As source beds of oil and gas trapped in Middle Oligocene strata may be regarded — on the basis of traces of hydrocarbons found in the clays — also the clayey sediments (pelites) closing the reservoirs.

In the Tertiary sedimentary basins in relatively uplifted, buried Mesozoic and Paleozoic configurations oil and gas may have accumulated from strati-

graphically higher but geometrically deeper younger sediments, too. Traces of bitumen, of oil found on the surface and in drill holes in Mesozoic rocks, the Upper

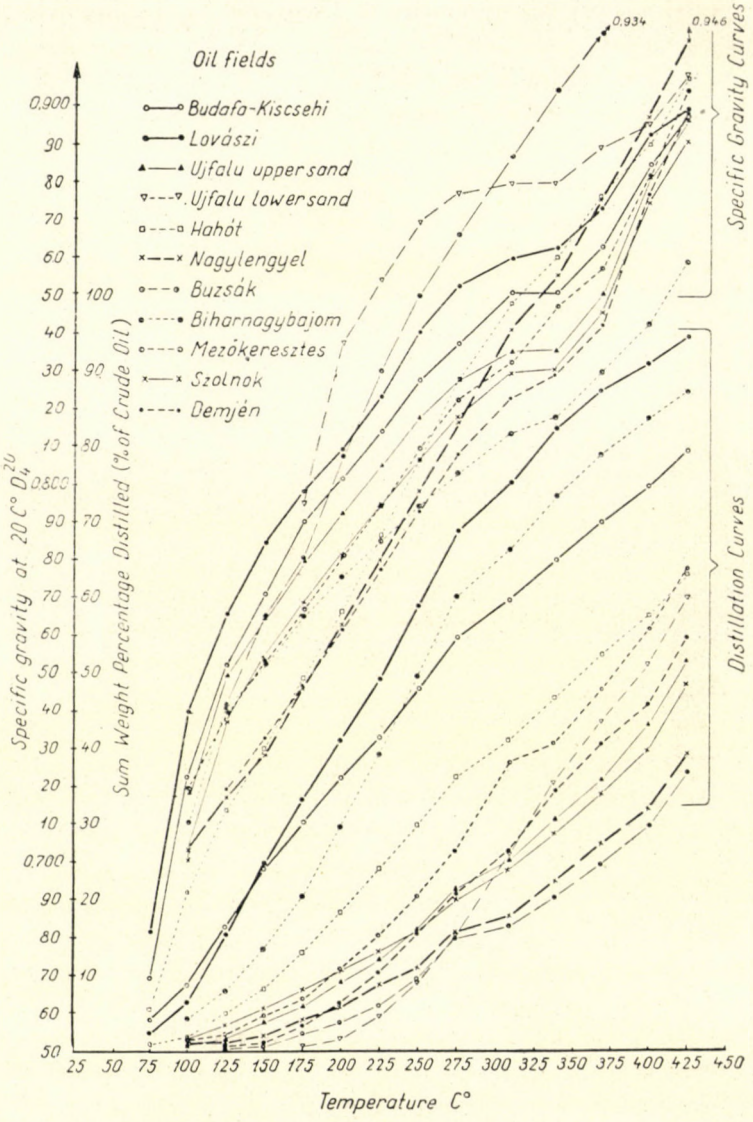


Fig. 15. Distillation and specific gravity curves of the Hungarian oils from producing oil-fields (according to Bureau of Mines)

Cretaceous marl formation of Nagylengyel leaves the possibility of a Mesozoic source bed open as well. In the Great Plain oil formation in the Cretaceous flysch facies may also be supposed.

South of Lake Balaton and in the borderland of the Great Plain the possibility of Paleozoic origin of the oil is also to be investigated.

The origin of uncommonly large amounts of carbon dioxide mixed with hydrocarbons is not to be simply attributed to postvolcanic processes in general. It may be supposed that different conditions of aeration and the highly oscillating level of the Pannonian Sea periodically caused destruction of organic matter to CO_2 and the decomposition of carbonates. In the Miocene volcanic province metamorphism at the contact of huge masses of carbonate rock may also have had a share in the generation of large amounts of CO_2.

SUMMARY

The paper briefly reviews the history of exploration for oil in the Hungarian sedimentary basins. A method introduced for the classification of oil and gas bearing structures and reservoirs is suggested as a general principle. The so far known Hungarian oil and gas bearing structures and reservoirs of commercial value are described on this basis. Oil and gas reservoirs of different types, in very varying configurations and of relatively small extension are to be found in the Hungarian sedimentary basins. After the presentation of data of the greatest importance for production geology the paper also expounds the scientific explanation of the origin of Hungarian oil and gas pools.

НЕФТЬ И ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ ВЕНГРИИ

ДЬ. КЕРТАИ

Резюме

Статья кратко излагает историю нефтеразведки в седиментационных бассейнах Венгрии. В качестве всеобщего принципа предлагается метод для классификации нефтеносных и газоносных структур и коллекторов. На этом основании дается описание известных до сих пор промышленных нефте- и газоносных структур и коллекторов Венгрии. В седиментационных бассейнах Венгрии встречаются месторождения нефти и газа различных типов и очень изменчивой конфигурации, размеры которых сравнительно небольшие. После приведения данных, весьма важных с производственно-геологической точки зрения, статья затрагивает также вопрос о научном объяснении происхождения нефте- и газоносных районов Венгрии.

RELATIONS ENTRE LE PLEISTOCÈNE DE L'EUROPE CENTRALE ET ORIENTALE*

P. KRIVÁN

UNIVERSITÉ L. EÖTVÖS, BUDAPEST

La Deuxième Conférence Internationale du Quaternaire tenue en 1932 dans l'Union Soviétique a divisé le Quaternaire en deux parts : Pleistocène et Holocène, et le Pleistocène fut divisé en trois sections, notamment en Pleistocène ancien, moyen et nouveau, ou Eo-, Meso- et Néopleistocène. Cette division tripartite a été comparée avec le système alpin par A. P. PAVLOV [1], V. D. LASKAREV [2] et G. F. MIRTCHINK [3]. Selon la division plus récente de MIRTCHINK ces sections se subdivisent chacune en deux autres sections [4]: l'Eopleistocène en Pré-Mindelien et Mindelien, le Mésopleistocène en Mindélien-Rissien et Rissien et le Néopleistocène en Rissien-Würmien et Würmien.

Il est à remarquer que les divisions du Pleistocène de l'Europe orientale n'ont pas fait la distinction d'une section correspondant à la glaciation günzienne, ce qui est compréhensible, parce que les moraines günziennes ont été certainement détruites par l'exaration ultérieure. Cela est valable non seulement pour le territoire de la glaciation à l'intérieur mais aussi pour le Caucase, qui — à cause de sa situation géographique — peut être considéré comme l'équivalent des Alpes dans l'Europe Orientale, avec la différence qu'il est situé plus à l'Est de 25 degrés de longitude environ. Mais ici l'effet continental est déjà si grand, qu'on ne peut plus faire de comparaison avec les Alpes, comme le plus sensible indicateur des changements du climat quaternaire. A défaut des moraines et des terraces de la glaciation günzienne la division ternaire du Pleistocène de l'Europe Orientale s'est présentée d'elle-même. La justesse de la parallélisation de MIRTCHINK a été assurée par le fait que la liaison immédiate avec les formations des glaciations du nord a été donnée vers la Pologne et la Finlande. Les relations entre les glaciations scandinaviennes et alpines ont été déjà élucidées en Allemagne vers 1940.

La division de MIRTCHINK a été remplacée par celle de I. P. GERASSIMOV et K. K. MARKOV [5] publiée plusieurs fois aussi dans des journaux internationaux. Cette division ne contient pas de changements substantiels, elle a changé les dénominations, la glaciation mindélienne a reçu le nom de Lichvinien, la rissienne celui de Dnyeprien et la würmienne est devenue Valdaïen. A cette division

* Présenté à la séance du 28 mars 1956 de la Société Géologique Hongroise.

V. P. GRITCHUK et N. S. TCHEBOTARJEVA, s'occupant de l'histoire de l'évolution de la flore, n'ont apporté de changement qu'en employant le terme de Dnyeprien-Valdaïen pour «l'époque entre la dernière glaciation», et celui de Lichvinien-Dnyeprien pour le terme «époque entre l'avant-dernière glaciation».

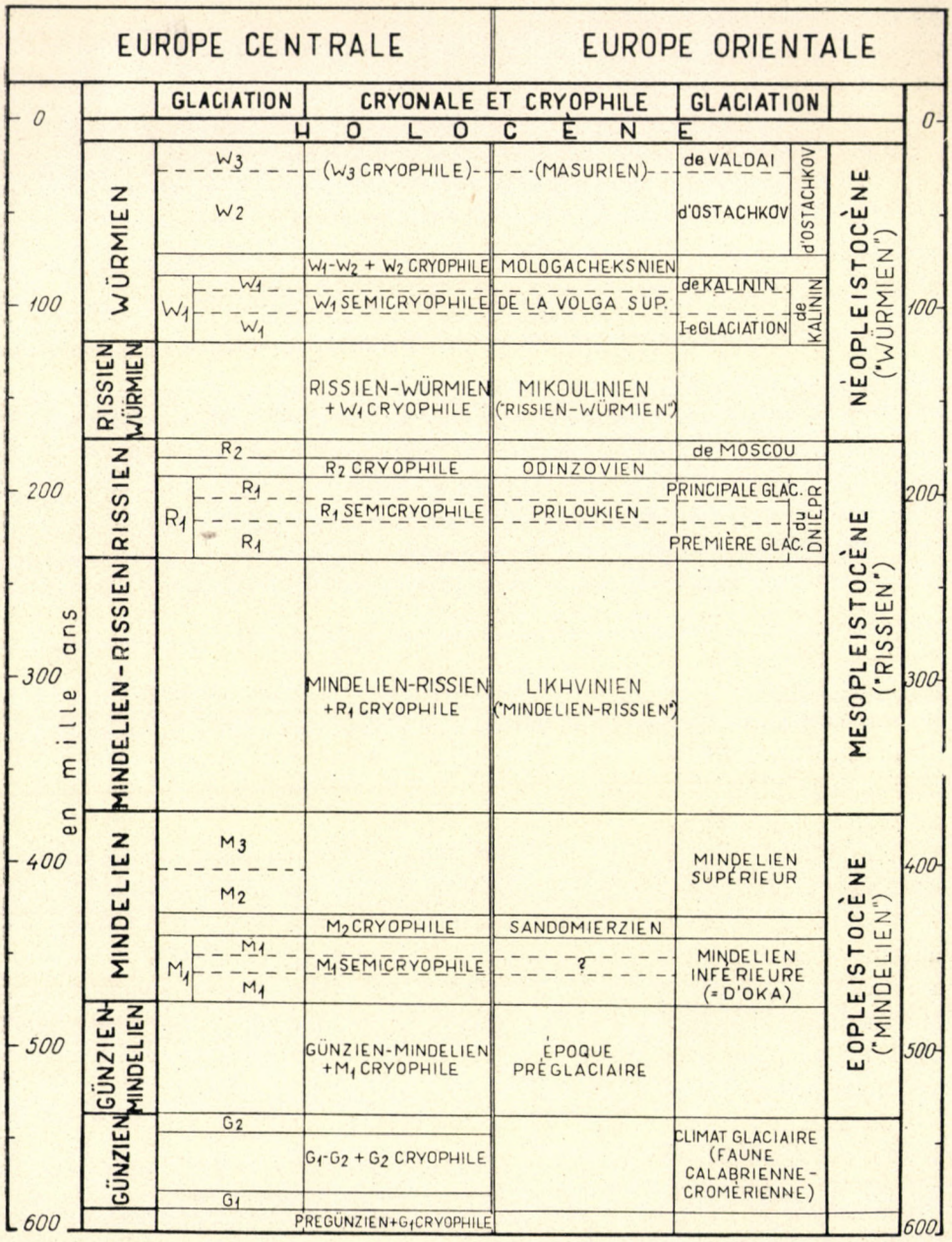
Pendant la cartographie des formations quaternaires de l'Europe Orientale exécutée par S. A. JAKOVLEV, S. G. BOTCH, JU. L. RUDOVICZ et surtout par A. I. MOSKVITINE, les travaux considérables d'exploration ont mis au jour des faits nouveaux qui ont rendu nécessaire une nouvelle synthèse du Quaternaire de l'Europe Orientale.

La totalisation moderne de MOSKVITINE [6] — la première fois depuis la parallélisation de MIRTCHINK — nous rend possible d'arriver à une parallélisation plus étroite avec le système alpin. La concordance avec la division du Pleistocène de l'Europe Centrale constitue une base d'autant plus certaine que MOSKVITINE et ses collaborateurs ont travaillé non seulement indépendamment, mais qu'ils se sont isolés consciemment de tout système occidental pour que leurs résultats ne soient pas influencés par les divisions de SOERGEL et EBERL, divisions qui ont formé en un certain temps l'objet de vives critiques. Le système de chronologie absolue de MILANKOVITCH introduit en même temps que les résultats de SOERGEL et EBERL ne s'est pas implanté en Europe Orientale. Ce n'est que dernièrement que la nécessité de l'emploi de la chronologie absolue dans les études quaternaires a été reconnue [7].

MOSKVITINE et ses collaborateurs se sont servis simultanément des méthodes paléontologiques, de sédimentation et morphologiques, leurs recherches ont embrassé toute l'Europe Orientale. Leur synthèse a été facilitée ou rendue difficile par de nombreux travaux de détail, notamment des travaux méthodiques de géologie analytique concernant les sédiments servant d'indicateurs de climat.

MOSKVITINE a développé la division de MIRTCHINK [4] au lieu du système de GERASSIMOV et MARKOV fondé, sous de nombreux rapports, sur la morphologie. Il conserve invariablement la division ternaire de Pleistocène et l'accord en grandes lignes avec le système alpin (Tableau 1.). Mais les sections de glaciation traitées jusqu'ici comme unités prennent déjà leurs formes plus élargies et sont divisées en trois fois deux parts avec des interruptions d'ordre «interstadiale».

En relation avec la division tripartite restée inchangée nous devons nous occuper de nouveau de la question du nombre des glaciations. La circonstance qu'en Europe Orientale on n'a retrouvé que les moraines et les terrasses des trois dernières glaciations, ne signifie pas l'absence de la quatrième glaciation, la plus ancienne et la plus petite. Cela ne peut pas constituer une preuve contre le système alpin ; mentionnons encore qu'au cours des recherches de MOSKVITINE il est devenu évident qu'il existe des formations qui indiquent un fort refroidissement, glaciation, précédant la glaciation connue chez eux comme la plus ancienne, c'est-à-dire la glaciation mindélienne. Selon MOSKVITINE l'établissement précis de la limite inférieure du Pleistocène est encore à l'ordre du jour et le



Remarque: Dans notre tableau ci-dessus au lieu du mot "Cryonale", lire "Intercryonale".

mur des dépôts quaternaires est située sous des couches dans lesquelles apparaissent pour la première fois les signes d'un climat glaciaire (éboulis nordiques, traces d'une congélation permanente, etc.). MOSKVITINE a obtenu aussi des données concordantes avec ses examens polléniques quant à la faune, qu'il a mis en parallèle avec les formations calabriennes de l'Italie et cromériennes de l'Angleterre orientale. Les données de MOSKVITINE sont les preuves de l'évolution de la glaciation günzienne en Europe Occidentale.

Nous attribuons une très haute importance à sa constatation concernant les sections R_1 et W_1, selon laquelle ces deux sections sont divisées par une «interstadiale», et d'autre part, les deux «stadiales», qui forment l'ensemble de W_2 et W_3, ne sont pas divisées par une «interstadiale». Si ses dénominations locales, d'un emploi difficile, sont comparées — quant à leur développement et leur ordre — avec notre système d'Europe Centrale [8], nous observons une telle coïncidence des deux systèmes qui non seulement prouve la justesse des deux systèmes établis sur une base inductive, mais aussi celle du système déductif de MILANKOVITCH—BACSÁK, dont nous avons donné le sens géologique il y a deux ans [9].

Une belle preuve de la parallélisation entre les systèmes de l'Europe Centrale et de l'Europe orientale est fournie par la division en deux parts des sections R_1 et W_1, et par la non-division de la glaciation W_2 — W_3. Dans notre système de l'Europe centrale [8] c'est la première fois que se présente une solution des contradictions existant entre la division des glaciations M_1, R_1 et W_1 d'une part, et de la chronologie de MILANKOVITCH—BACSÁK de l'autre. Les observations faites par MOSKVITINE fournissent un soutien de nos résultats d'Europe Centrale et constituent de même un moyen pour étendre la chronologie absolue soulignée par FLEROV [7] aussi à l'Europe Occidentale.

Le bien-fondé de cette opération est aussi soutenu par l'opinion générale, soutenue d'ailleurs aussi par MOSKVITINE que la division stratigraphique des dépôts quaternaires repose sur la simultanéité des glaciations sur l'hémisphère. La simultanéité, par contre, a des bases climatiques, qui peuvent être, en dernière instance, ramenées aux changements de l'insolation. La division climatique est, dans sa perception, identique à la perception diastrophique ; mais dans l'une c'est le synchronisme général des mouvements de l'écorce qui forme la base de la chronologie, dans l'autre c'est celui des changements du climat.

Le climat actuel de la Hongrie et de l'Europe Centrale ne peut pas être caractérisé sans la mise en place dans le grand cadre. L'insertion dans le grand cadre, la connaissance de la position et de la dynamique des masses d'air nous rend possible de reconnaître les lois de notre climat.

La polychromie des changements du climat, exprimée en des systèmes des vents, peut être observée le mieux sur les terrains où prévaut chacun des effets continentaux et océaniques. Ce trait caractéristique assigne une position de clef au Pleistocène de l'Europe Centrale entre l'Ouest riche en connexions océaniques et l'Est à prépondérance continentale. Le système le plus évolué des changements

climatiques du Quaternaire se présente donc en Europe Centrale, d'une part par le fait qu'ici se trouve le territoire de transition entre les effets climatiques océaniques et continentaux, et d'autre part aussi que l'Europe centrale présente les mêmes traits de transition pour la latitude géographique, si l'on considère l'insolation de notre hémisphère et les relations des éléments orbitaux de la Terre. De cela il résulte que l'Europe Centrale avec le terrain des Alpes est le mensurateur des changements du climat du Quaternaire, dont on peut appliquer le système de division sans aucune réserve théorique, selon l'exemple du tableau, non seulement pour faire la division des séries pleistocènes de l'Eurasie, mais aussi de notre hémisphère entière.

Les chercheurs ont souvent argumenté contre le système alpin en évoquant que les effets des glaciations alpines ne sont pas reconnaissables en Hongrie et ainsi la nomenclature alpine ne peut pas servir pour la division de nos séries de couches [10]. Quant à l'inefficacité nous pouvons confirmer cette constatation. L'effet alpin n'a prévalu en Hongrie que dans la partie ouest, dans une zone étroite. Mais dans ce cas il ne s'agit pas d'effets, mais de ce que dans les Alpes, et en général en Europe Centrale, les changements du climat du Quaternaire — changements de caractère général et synchrones — se reflètent d'une façon complète. Sous ce rapport le système alpin a donc un avantage sur tous les autres.

Un certain nombre de chercheurs a élevé des objections contre la nomenclature alpine en lui reprochant son caractère local, mais à ce point de vue l'on pourrait d'avantage objecter contre l'emploi du Jura suisse ou du Bassin aquitanien comme donneur de nom, parce que les phénomènes de l'hydrosphère sont beaucoup moins étendues et dynamiques que ceux de l'atmosphère.

Sur la base de la concordance de la division du Pleistocène, obtenue par des chemins différents et indépendants, la nomenclature orientale, de caractère local et d'un emploi difficile est remplacée par la nomenclature alpine et ainsi les travaux de grande importance de MOSKVITINE mènent à la diminution de la confusion en matière de nomenclature.

RÉSUMÉ

L'auteur a comparé la division du Pleistocène de l'Europe Centrale, élaborée par lui, avec la division récente de A. I. Moskvitine concernant le Pleistocène de l'Europe Orientale et sur la base de l'accord dans les grandes lignes des deux systèmes il en a établi la parallélisation. Par cela il est arrivé à éclaircir les relations des évènements du Pleistocène de l'Europe Orientale avec celles de l'Europe Centrale et ainsi la voie a été ouverte pour appliquer à l'Europe Orientale le système alpin, qui est le système de division le plus détaillé. Ainsi l'identité de l'ordre des changements du climat du Quaternaire s'est grandement justifiée, ce qui forme aussi la base de la parallélisation. Quoique des facteurs géographiques aient modifié le caractère de l'évolution et du climat des deux territoires par l'augmentation de continentalité vers l'Est, cela n'a pas obscurci ni influencé l'ordre des changements du climat, identique en Europe Centrale et Orientale.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pavlov, A. P.: Histoire géologique du continent européen [О геологической истории европейского континента] Compte rendu de l'Univ. de Moscou pour l'année 1913 Moscou 1914.
2. Laskarev, V. D.: Revue des sédiments quaternaires de Novorossia. [Обзор четвертичных отложений Новороссии] Odessa 1919.
3. Mirtchink, G. F.: Histoire quaternaire de la plaine de la part européenne de l'URSS [Из четвертичной истории равнины европейской части СССР] Geol. Vestnik, 5, 4—5 1927.
4. Mirtchink, G. F.: Conditions géologiques de l'occurrence des sédiments de l'interstadiale du Riss-Würm près du village Novie Nemikari. [Геол. условия нахождения рисс-вюрмских отложений близ д. Новые Немыкары] Bull. Soc. Nat. de Moscou section géol. 13, 1935.
5. Gerassimov, I. P.—Markov, K. K.: La période glaciaire sur le territoire de l'URSS. [Ледниковый период на территории СССР] Travaux Inst. géogr. Ac. Sci. URSS 33, 1939.
6. Moskvitine, A. I.: Schème stratigraphique du Quaternaire en URSS. [Стратиграфическая схема четвертичного периода в СССР] Bull. Ac. Sci., sér. géol. 3, 1954.
7. Flerov, K. K.: Le développement du faune des mammales quaternaires sur l'hémisphère boreal. [Основные черты формирования фауны млекопитающих четвертичного периода в северном полушарии] Bull. de la Commiss. d'Etude du Quaternaire. 12, 1955.
8. Kriván, P.: La division climatologique du Pleistocène en Europe centrale et le profil de loess de Paks. Annales de l'Inst. Géol. de Hongrie. Vol. **43**, fasc. 3, Budapest, 1955.
9. Kriván, P.: Die klimatische Gliederung des Mitteleuropäischen Pleistozäns. Acta Geologica, T. III, fasc. 4, Budapest, 1955.
10. Sümeghy, J.: Les problèmes stratigraphiques du Pliocène et du Pleistocène de nos bassins. Compte rendu de l'année 1951, Inst. géol. de Hongrie, Budapest, 1953.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ПЛЕЙСТОЦЕНОМ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЕВРОПЫ И ПЛЕЙСТОЦЕНОМ ВОСТОЧНОЙ ЕВРОПЫ

П. КРИВАН

Резюме

Автор сравнил разработанное им расчленение плейстоцена Центральной Европы с разделением восточноевропейского плейстоцена, опубликованным в последнее время *А. И. Москвитиным* и на основании совпадения в общих чертах двух систем установил их параллельность. Благодаря этому ему удалось установить соотношения между плейстоценовыми событиями Восточной Европы и таковыми Центральной Европы, и, таким образом, создалась возможность применения к Восточной Европе альпийской системы, представляющей собой наиболее подробную систему подразделения. Идентичность последовательности четвертичных климатических изменений таким образом в значительной мере подтверждена, что при проведении параллелизации также служит основанием. Хотя географические факторы путем повышения континентальности к востоку изменили характер эволюции и климата двух территорий, это не могло ни затемнить, ни оказать влияние на последовательность изменений климата являющуюся идентичной в Центральной и Восточной Европе.

ЭОЛОВОЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ

Л. Мольдваи

ВЕНГЕРСКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ, БУДАПЕШТ

Целью данной статьи является дополнить теорию эолового осадкообразования новыми результатами. Статья, тесно связанная с вопросами исследования лёсса в Венгрии, суммирует результаты проведенных с 1951 г. исследований.

Венгерская литература, трактующая эоловые образования, в течение указанных лет занимается вопросами стратиграфической роли и происхождения лёсса. По мнению П. Кривана [3, 14], слои лёсса, появляющиеся в лёссовых толщах и отделенные полосами суглинка, представляют самостоятельные периоды и соответствуют залегающим в сыпучем песку лёссовым слоям возвышенности между Дунаем и Тисой. Образование лёсса по его мнению произошло в иных периодах, чем образование сыпучего песка, условия образования одного из них исключают условия образования другого. Лёссовое вещество по его соображениям привнесено издалека, из территорий, располагающихся за пределами венгерского бассейна, в то время как сыпучий песок имеет местное происхождение.

Мнение Л. Кадара противоположно этому. По его мнению лёсс представляет собой фацию сыпучего песка и оба образования возникли одновременно из местных материалов [17, 18].

Исследование этого вопроса в данной статье основывается на изучении законов осадкообразования. Стараемся установить, какие взаимные отношения обнаруживаются в образовании двух осадков — сыпучего песка и сыпучей пыли. Рассматривается вопрос о том, можно ли вывести с цифровой точностью гранулометрический состав песчаного лёсса из гранулометрического состава песка, считающегося материнским осадком. Если это не оказывается возможным, то о связанности возникновения говорить нельзя, песчаный лёсс не может являться фацией изученного материнского осадка.

Однако до такой степени достоверное доказательство возможно лишь в том случае, если особенности среды осадкообразования до подробностей устанавливаются и механизм осадкообразования четко вскрывается. В данной статье стараемся выяснить этот процесс и оценить его с методологической точки зрения. Исходной точкой является изучение скорости осаждения

и особенности взвешивания отдельных зерен, а затем переходим к исследованию условий формирования ассоциации зерен.

* *
*

Согласно исследованиям Кёльбля [1] осаждающиеся в воздухе зерна различных размеров, спускаясь вниз по порядку величины, до диаметра зерен 0,05 мм показывают пропорционально уменьшающиеся скорости осаждения, в то время как ниже этой величины падение непропорционально замедляется. Результатом этого явления является то, что для взвешивания зерен меньше 0,05 мм требуется непропорционально меньше движение воздуха, чем для более крупных зерен, что свидетельствует о небольшой склонности зерен порядка пыли к осаждению, т. е. об их большой склонности к взвешиванию.

В нижеследующей таблице приведены диаметры отдельных зерен, а также их скорости осаждения, отчасти на основании новых измерений, проведенных автором:

Диаметр, мм	Скорость осаждения, см/сек.
0,01	2,8
0,02	5,5
0,05	16
0,06	50
0,1	167
0,2	250
2,0	500

Данные о зернах диаметром свыше 0,06 мм были взяты из работы Кёльбля, а скорости осаждения зерен меньше 0,06 мм были экспериментально определены мною. Эксперимент был проведен следующим образом.

При помощи метода отмучивания Аттерберга были обособлены группы зерен размерами 0,005—0,01, 0,01—0,02 и 0,02—0,05 мм. После осушивания зерна были осаждены в 1 м-овую трубу, заканчивающуюся внизу в стеклянном цилиндре. Осаждение было проведено таким образом, что весьма незначительное количество материала я расстирал на бумажном листе и этим листом я заделал верхний, открытый конец трубы. Затем одним тычком я посыпал зерна в трубу. При надлежащем освещении стеклянного цилиндра я проверял и непосредственно измерил скорость падения зерен.

В пределах каждой группы я учитывал прибывающую в виде облака первую группу, а также протягивающуюся за ней в виде шлейфа более тон-

кую фракцию. Таким образом на основании данных и прибывших первыми и последними зернах оценка скорости промежуточных зерен также представилась возможной. Здесь уже бросается в глаза, что между скоростями осаждения зерен размерами от 0,05 до 0,02 мм существенной разницы нет, а повышение склонности к взвешиванию обнаруживается ниже 0,02, а особенно ниже 0,01 мм (рис. 1).

Измерения были контролированы и другими способами. Я посыпал материал в открытую бумажную трубу длиной в 1 м и после выдержки 3, 4, 5, 10 или 20 сек. положил под трубу черную бумагу. Размеры осадившихся на бумагу зерен были измерены под микроскопом.

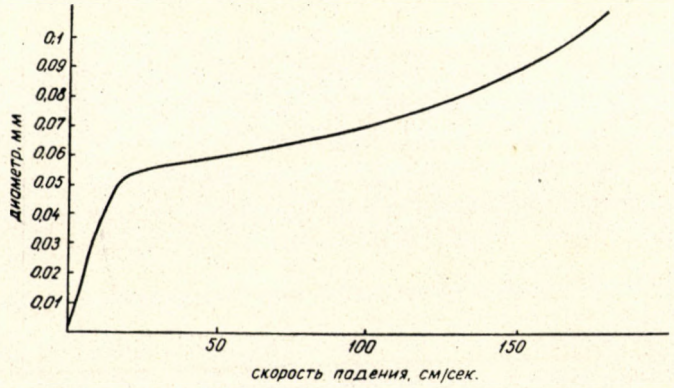


Рис. 1

Рис. 2 информирует об изменениях скорости падения от 0 до 2 мм.

Относительное изменение скорости осаждения становится еще более наглядным, если скорость падения более мелких зерен деляется на скорость падения зерен, размеры которых превышают их размеры на сотую долю единицы. Напр., скорость падения зерна 0,05 мм равняется 16 см/сек., а такова зерна 0,06 мм — 50 см/сек.; $\frac{50}{16} = 3{,}1$, значит зерно 0,05 мм 3,1 раза лучше транспортируемо, чем зерно 0,06 мм. Эта же величина в случае зерна 0,06 равняется 2 (зерно 0,06 мм транспортируемо в два раза лучше, чем зерно 0,07 мм), а в случае зерна 0,04 мм — примерно 1,4. Соответствующие величины изображены на рис. 3.

Лимиты следовало выбирать в порядке, возрастающем по 0,01 мм, так как измерить скорости падения зерен меньше 0,01 мм имеющимися в настоящее время способами невозможно. Поэтому не можем изображать кратности величин меньше 0,01 мм, но их отношения принципиально определимы; скорости падения приближающихся к точке нуля зерен приближаются к бесконечно малым величинам и в точке нуля достигают нулевой величины.

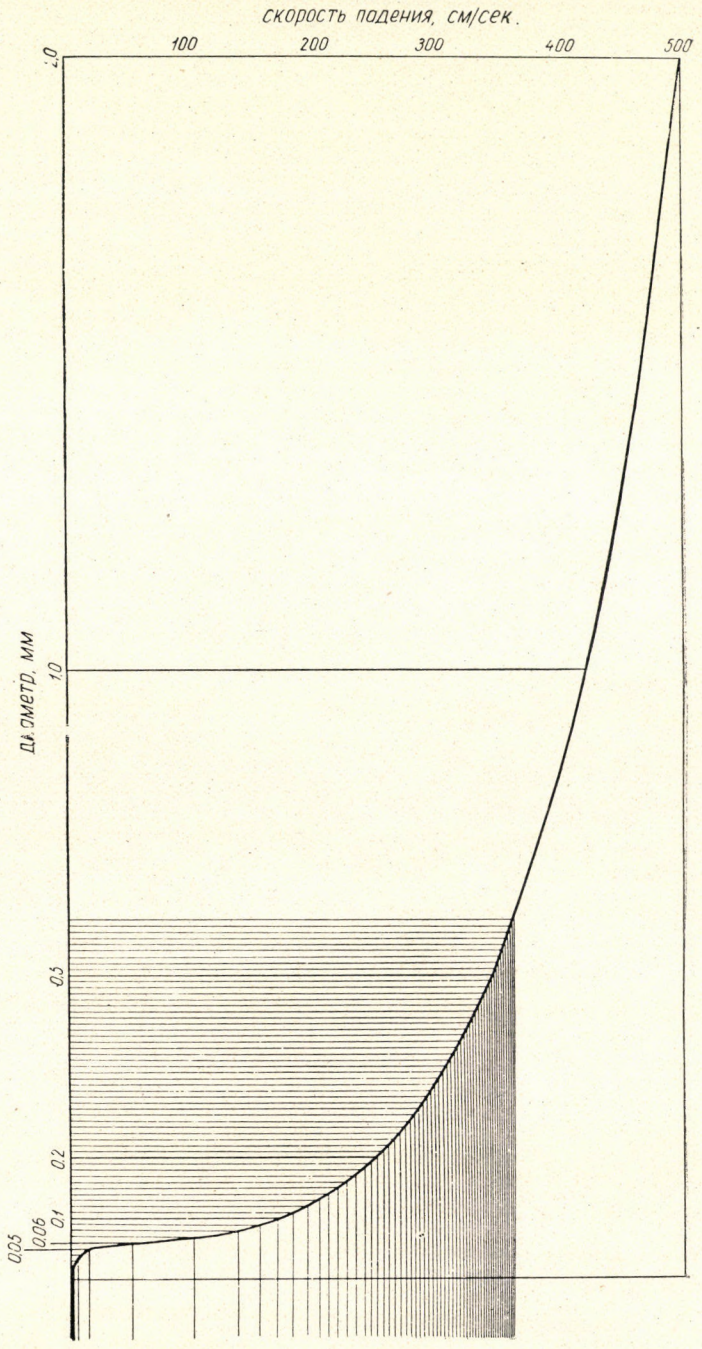

скорость падения, см/сек.
100
200
300
400
500
2.0
1.0
0.3
0.2
0.1
0.06
0.05
диаметр, мм

Рис. 2

Возникающее при этом частное таким образом является бесконечным. Соответственно этому начиная с размера 0,01 мм кривая параллельна вертикальной оси.

В направлении возрастающих диаметров зерен кратность приближается к линии величины 1 и почти параллельна с ней. Однако величину 1 она достигает на весьма значительном расстоянии, при диаметре 2 мм, где скорость падения возрастает до скорости свободного падения.

Появляющийся у диаметра 0,05 мм пик отделяет хорошо и плохо взвешенные в безусловном смысле зерна. (Зерна размерами от 0,00 до 0,05 мм ежесекундно падают *не больше* 16 см, а зерна больше 0,06 мм — *не меньше* 50 см.) Приведенный рисунок информирует и о том, что около 0,05 мм и

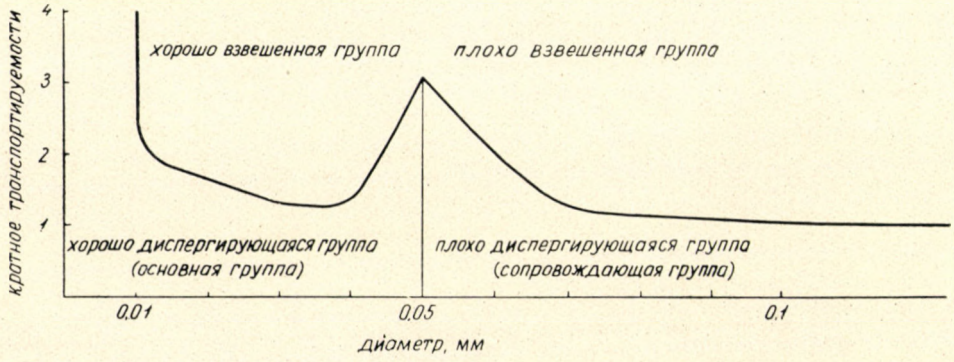


Рис. 3

ниже диаметра 0,02 мм даже незначительное изменение диаметра влечет за собой непропорционально возросшее изменение скорости.

Поведение двух групп характерно и с другой точки зрения. Благодаря их суспендируемости хорошо взвешенные частицы легко, а плохо взвешенные значительно труднее диспергируются. *Перемещение непременно влечет за собой дисперсию.* Однако перемещающее течение никогда не является равномерным и его интенсивность изменяется в неравной мере и в неоднородном ритме. Соответственно этому диспергируемость среды тоже изменчива: результатом ритмического унижения диспергируемости в первую очередь является ритмическое отсыпание частиц с значительной скоростью падения и в то же время ритмическое осаждение части частиц. В связи с указанным явлением с вниманием можно следить за развитием гранулометрического состава как осаждающегося, так и взвешенного и в дальнейшем вещества.

Необходимо придать значение и тому явлению, что величины кратностей хорошо взвешенных зерен от 0,02 до 0,05 мм являются меньшими. Это значит, что зерна с уменьшающимся на единицу диаметром в ходе оса-

ждения следуют одно за другим с меньшим запозданием; именно поэтому даже после сформирования условий осаждения они остаются вместе и образуют *трудно разлагаемую* группу. Нижняя граница этой группы, равняющаяся 0,02 мм, странным образом совпадает с нижним лимитом преобладающего размера зерен сыпучей пыли и лёсса. Однако нижнее разграничение в натуре вызывается не этим явлением, а наследствованной от выдутой

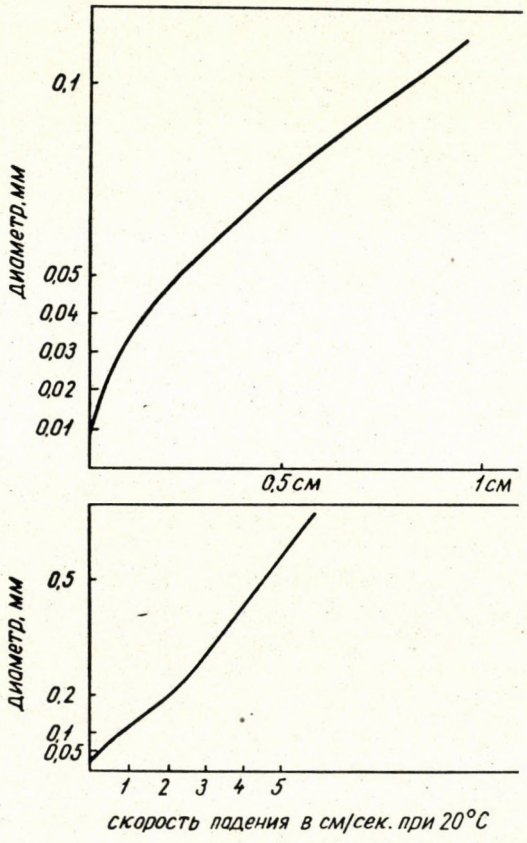


Рис. 4

пыли особенностью гранулометрического состава. В противоположность этому, верхнее, 0,05 мм-ое отграничение основывается исключительно на изложенном аэродинамическом явлении, т. е. на возрастании склонности к взвешиванию. Ниже диаметра 0,02 мм обнаруживается повышенная склонность к взвешиванию, что на накапливании, в виде усиленной дифференциации, также сказывается.

На основании их положения в течение перемещения зерна диаметром меньше 0,05 мм называются *основной группой*, а зерна бóльших размеров — *сопровождающей группой*.

По данным К ё л ь б л я подобные величины в воде появляются около 0,02 мм. Однако при расчете величин обнаруживается, что там имеем дело с изменением иного характера.

По проведенным исследованиям на кривых перемещения осаждающихся в воде зерен промежуточных пиков, т. е. сравнимого с величиной 0,05 мм лимита нигде нет. Параллель К ё л ь б л я между поведением перемещенного в воздухе зерна 0,05 мм и водяного зерна 0,02 состоятельна только в том, что быстрое замедление зерен в воде начинается примерно при 0,02 мм (рис. 4). Однако резко отделимых хорошо и плохо взвешенных групп нет,

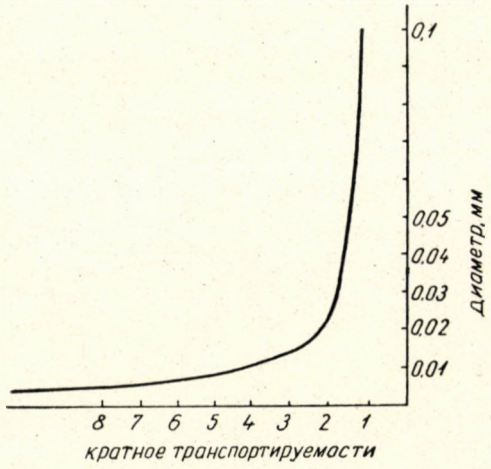


Рис. 5

замедление ниже 0,02 мм возрастает таким же образом, как и ниже 0,05 мм. Кратности приведены на рис. 5.

Указанное явление характерно сказывается на осадкообразовании. Если бы при 0,05 мм в воде также появилось быстрое улучшение, а затем соответствующий регресс перемещаемости, то осадки, гранулометрический состав которых идентичен с составом лёсса и которые преобладающей частью содержат зерна 0,02—0,05 мм, в поймах рек оказались бы такими же обыкновенными образованиями, как на суше. Известны также осадки такого же гранулометрического состава, образовавшиеся в воде, в больших массах особенно в морской воде. Однако их возникновение возможно лишь в чрезвычайно регулированной, равномерно движущейся воде. Сортирование в воде является следствием не различий скорости осаждения, а равномерной деятельности перемещающего и отлагающего механизма.

Таким образом одна из наиболее характерных своеобразностей воды, как осадкообразующей среды, заключается в том, что ее транспортная способность возрастает в направлении более тонких зерен, в виде равномерной дуги.

Кривая падения одновременно является и кривой сопротивления среды. В воздухе, около 0,05 мм повышение диаметра, т. е. массы влечет за собой значительное повышение ускорения потому, что *в противоположность возрастающему воздействию силы, сопротивление среды на данной точке непропорционально уменьшается* (рис. 6). Возрастание массы от 0,05 до 0,06 мм для круглого счета равно 70%, в то время как процентное ускорение падения, т. е. уменьшение сопротивления среды — 210%.

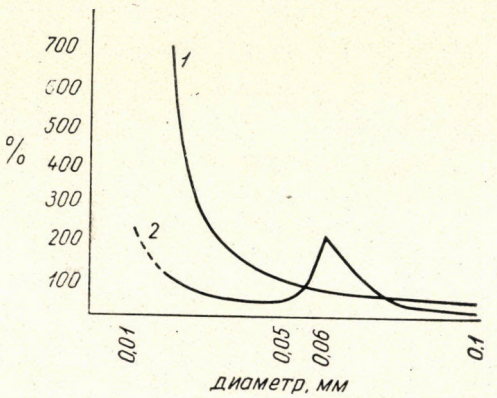


Рис. 6. 1. Кривая относительного возрастания массы; 2. Кривая относительного уменьшения сопротивления среды (относительное ускорение падения).

Относительно других зерен пропорции сформируются следующим образом:

Возрастание диаметра, мм	Возрастание массы, %	Ускорение падения, т. е. уменьшение сопротивления среды (%)
0,01—0,02	700	90
0,02—0,03	237	51
0,03—0,04	137	39
0,04—0,05	95	39
0,05—0,06	70	210
0,06—0,07	60	96
0,07—0,08	50	29
0,08—0,09	43	18
0,09—0,1	37	12

Подобная кривая сопротивления получается и в том случае, когда вместо диаметра повышается удельный вес зерен. В конечном итоге в обоих случаях повышается *движущая сила*, так как величина сопротивления

зависит от величины движущей силы. В данном случае движущей силой является сила тяжести, т. е. тяготение. Из сказанного следует, что в том случае, если бы тяготение Земли при идентичной плотности воздуха было вдвое больше настоящего, то лимит также передвинулся бы в направлении вполовину меньшей массы, т. е. диаметра 0,04 мм. Верхняя предельная величина сортированности образующегося лёсса вместо 0,05 мм была бы равна 0,04 мм. Если бы тяготение возрастало на десятикратное, эта же величина равнялась бы 0,023 мм, а при его уменьшении на десятую часть — 0,11 мм. Таким образом при тяготении, десятикратно превышающем настоящее, имея в виду, что выдутие пыли произошло из материала, содержащего небольшое количество выдуемых, несвязанных зерен размером 0,01—0,02 мм, масса образовавшегося в плейстоценовое время лёсса была бы значительно меньше известной, так как фракция 0,02—0,05 мм, образующая главную массу лёсса, вследствие своей плохой суспендируемости осталась бы в сыпучем песку. С другой стороны, если тяготение было бы десять раз меньше настоящего, масса лёсса была бы значительно больше известной.

(Расчет не является совсем точным, так как при изменении массы не были учтены изменения объема. Вследствие возрастания поверхности величина сопротивления повышается, а в обратном случае — уменьшается. Таким образом вычисленные величины в направлении большего диаметра в меньшей мере, а в направлении меньшего диаметра — в большей мере отодвигаются. Определение этого воздействия представлялось бы возможным только в том случае, если сравнивать скорости падения зерен идентичного диаметра, но различного удельного веса. Таким образом кривая, изображенная на рис. 6, в сущности представляет собой кривую сопротивления, результирующую из изменений массы и диаметра, и она не полностью идентична с кривой, результирующей из изменений удельного веса.)

Ту точку сопротивления среды, в которой возрастание массы или силы влечет за собой скачкообразное повышение скорости падения, следует считать физическим показателем среды.

Скорость осаждения, измеренная в неподвижном воздухе, ориентирует о величине движения воздуха, необходимого для взвешивания зерна. Эта величина может быть идентичной с величиной движения воздуха, необходимого для взвешивания. Предполагая, что в оси пути падения воздух закономерно направляется вверх и что скорость воздушного потока в точности равна скорости осаждения зерна, зерно в силу необходимости не осаждается, а взвешено. Из этого следует, что взвешенное тело также находится в постоянном движении, в постоянном падении, а — в случае взвешивания идентичной высоты — именно в таком же падении, как в неподвижном воздухе, только положение зерна по отношению земной поверхности не изменяется, так как толкающим действием газовых молекул, текающих против направления падения, оно держится на идентичной высоте.

Толкающее действие молекул сформирует постоянную скорость осаждения и в течение седиментации; осаждающееся зерно наталкивается на многочисленные молекулы, однако благодаря крупности своей массы оно принуждает попадающие в его путь тела к уклонению; хотя молекулы быстро уступают дорогу зерну, вследствие своей инертности затормаживают его движение. Толчок («трение») молекул после достижения известной скорости падения становится настолько сильным, что осаждающееся зерно может продолжать свой путь только с равномерной скоростью.

Если воздух поднимается со скоростью меньше скорости осаждения, толчков молекул нехватает для того, чтобы зерно могло витать на той же высоте, и поэтому оно медленно, с равномерной скоростью начинает опускаться. Независимо от этого, возникающее между газовой молекулой и зерном отталкивание остается таким же, как при неподвижном взвешивании, однако это происходит из-за движения обоих элементов. Значение течения, соответствующее скорости осаждения, одновременно соответствует и предельному значению силы ускорения, необходимой для привода в движение зерна; меньшая сила не может приводить его в движение, а бóльшая этого сила уже поднимает его.

Если скорость течения больше скорости осаждения, требуется меньшей силы отталкивания, так как зерно начинает двигаться в соответствующем течению направлении и представляет также кинетическую энергию. Чем сильнее поднимание, тем меньше отталкивание. Можно представить себе также скорость подъема, при которой отталкивание почти полностью прекращается и скорость подъема зерна почти достигает скорости подъема молекул. Это, в первую очередь, представляется возможным при очень тонкозернистых материалах или при весьма высокой скорости.

Степень отталкивания таким образом не является равномерной, но таким же образом не равномерна и степень относительно смещения молекул и зерен. Вследствие ускоренного движения в начале осаждения отталкивание и скорость с нуля повышаются до некоторой постоянной величины и с того момента остаются постоянными, хотя на зерно и впоследствии воздействует равномерно ускоряющаяся сила. Во время осаждения отталкивание происходит лишь из движения зерна, во время опускающегося взвешивания — из движений зерна и молекул, а во время взвешивания на той же высоте — из движений молекул, но его значение является постоянным.

При поднимающемся взвешивании отталкивание уменьшается, смещение между зерном и молекулами тоже является меньшим, но оно происходит исключительно из движения молекул. Независимо от этого, поднимающееся зерно по сравнению с молекулами также постоянно спускается. Поднимающиеся зерна отмечают не скорость подъема газовых молекул, а скорость, результирующую из скорости подъема молекул и из скорости

падения зерен. Во всяком случае, воздух всегда поднимается с бóльшей скоростью, чем взвешенное в нем тело.

Вышеприведенные изложения, занимающиеся взвешиванием, относятся к ограниченным и сам по себе специфическим условиям вертикального течения. Таким образом возникает вопрос, почему способен горизонтально продвигающийся ветер к выдувке и перемещению материала. Этот вопрос известен и может основаться на вихревом движении. Если бы циркулирующие молекулы двигались исключительно в боковых направлениях, лишь безмерно сильное течение могло бы воспрепятствовать осаждению попавших в воздух зерен.

Воздействие течения, поднимающегося под углом меньше 90°, а также характер результирующего смещения можно определить путем построений (рис. 7). Например, для взвешивания зерна 0,05 мм необходимо течение со

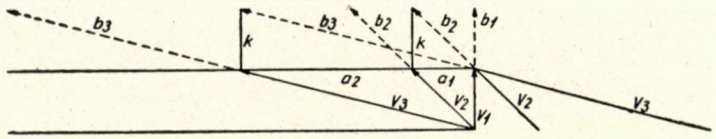


Рис. 7

скоростью подъема 16 см/сек. в вертикальном направлении (v_1). Если угол течения падает до 45°, то скорость должна повышаться до 22,6 см/сек. для того, чтобы зерно осталось на той же высоте, причем оно должно проходить также 16 см-овый горизонтальный путь (a_1). Значение смещения между прямыми путей зерен и прямыми циркулирующих молекул равно 22,6 см (b_2). Однако это смещение не однозначно со смещением между молекулами и зерном, как это бывает в случае перпендикулярного движения (b_1), так как зерно, именно вследствие горизонтального движения, следует молекулам. Чем положе угол течения, тем бóльшая скорость необходима для взвешивания (v_2, v_3), но смещение между молекулами и зерном не нарастает (k). Из рисунка выявляется, что в горизонтальном направлении течения требуется весьма высокая скорость для того, чтобы зерно не могло осаждаться и что в данном случае направления течения и пути совпадают и скорости двух элементов также идентичны.

Если угол течения меньше 90° и его скорость больше необходимой для взвешивания величины, зерно всегда поднимается по пути, немного более пологом, чем направление течения (линия *c* на рис. 8). Угол подъема лишь при бесконечно высокой скорости или в связи с очень мелкими зернами совпадает с углом течения.

Если скорость при идентичном угле течения меньше, зерно осаждается по косому пути (линия *d*). Этот путь тем больше приближается к вертикаль-

ному направлению, чем ниже скорость. Пути подъема или падения могут совпадать и при различном угле течения, если скорость изменяется соответственно этому (см. точки пересечения линий *c* и *d*).

На рис. 9 изображаются пути зерен *различных диаметров* при идентичных условиях течения. Течение поднимается под углом 45° при ско-

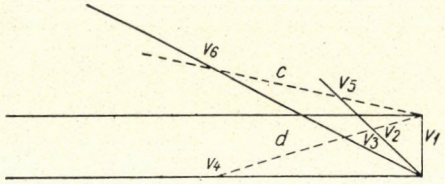


Рис. 8

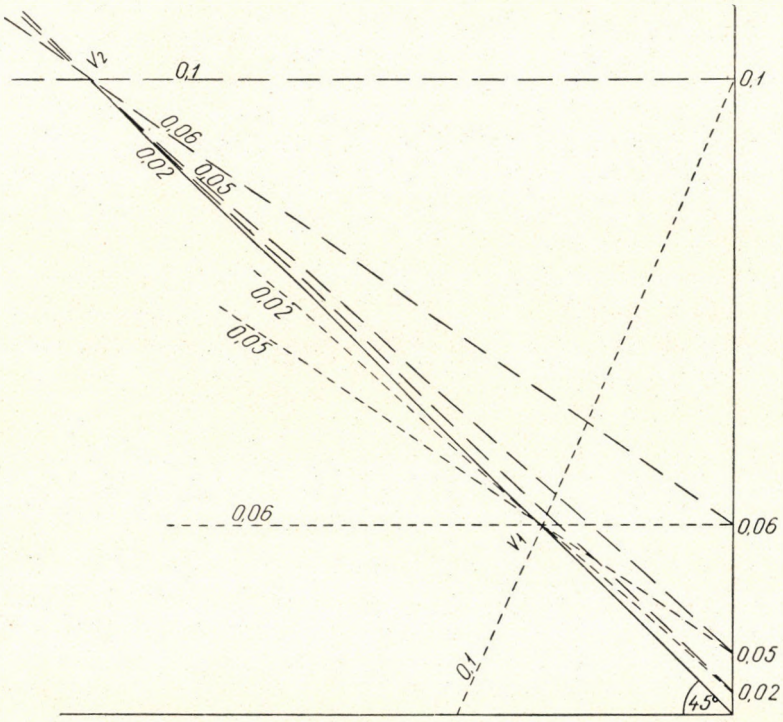


Рис. 9

ростях v_1 и v_2. В случае скорости v_1 зерно 0,06 мм продвигается горизонтально, зерна 0,05 и 0,02 мм поднимаются, а зерно размером 0,1 мм круто спускается. Если скорость течения повышается до v_2, то за исключением горизонтально продвигающегося зерна 0,1 мм все зерна начинают подниматься.

Ввиду того, что в природе наряду с скоростью течения непрерывно изменяется и его направление, во время транспортировки сформируются сложные пути. Однако сущность дела заключается в том, что вихревое движение может выполнить свою поднимающую роль только в том случае, если оно достигает скорости движения, соответствующей данному углу течения. Однако постоянную транспортировку можно представить себе лишь в том случае, если это воздействие является постоянным или если оно постоянно и с надлежащей частотой заново возникает. Определить скорость продвижения, при которой подъемное воздействие такой величины возникает, а также соотношения между повышением скорости ветра и повышением подъемного воздействия можно лишь на основании опытных данных. Из проведенных измерений известно, что взвешенные системы, содержащие наряду с пылью также зерна диаметром 0,1—0,2 мм, были перенесены на очень значительные расстояния ветром, продвигающимся со скоростями 15—20 м/мин.

Согласно формуле Стокса зависимость необходимой для катания зерна силы ускорения от диаметра зерна можно выразить следующим образом:

P (сила) $= 6\pi \times$ константа плотности $\times$ радиус $\times$ скорость ветра.

Эта сила по Стоксу не может приводить в движение зерна песка, радиусы которых больше данного радиуса, но она уже поднимает более мелкие зерна. Однако формула Стокса не учитывает критическую точку сопротивления среды и не объясняет связь между скоростью ветра и подъемной силой. Учитывая, что катанье шарообразного, едва или совсем не трушегося тела требует значительно меньшей силы, чем его подъем, выявляется, что катанье тела исполняется даже силой, представляющей собой только часть силы, поднимающей тело. Проводя параллель между подъемом и катаньем, следует установить лишь условия, появляющиеся во время подъема в воздухе. Однако в этом случае едва можно говорить о трении, появляющемся в направлении движения; трение, появляющееся между газовыми молекулами и зерном, в отношении зерна является не тормозящей, а движущей силой.

Значение катающей зерно силы таким образом является предельной величиной, в крайнем случае с точки зрения катанья. Однако от этой величины еще далеко располагается предельная величина силы, необходимой для поднимания зерна. При этом указанные две силы можно сравнить только в том случае, если обе имеют то же направление, т. е. действуют в смысле подъема.

На практике можно говорить только о том, при какой скорости ветра появляется настолько сильное движение молекул поднимающего направления, что оно влечет за собой смещение и подъем зерна. Имея в виду, что катанье в действительности является двиганием, преодолеющим значи-

тельно бóльшее трение, две предельные величины на практике могут приближаться одна к другой, достигнуть и даже переступать одна другую (напр., смещение зерна требует бóльшей скорости ветра, чем его поднимание). Однако эти условия не предоставляют основу для формулообразного выражения.

Таким образом на основании скорости осаждения можно положить межу между поведением частиц различной величины, как только придет очередь транспортировки и осаждения, в первую очередь на основании лимита 0,05 мм. Осадки смешанного гранулометрического состава вначале выдутия обособляются на взвешенную, подвижную группу, наталкивающуюся приосаждении на большое сопротивление, и на связанную с местностью, вообще катанную группу.

Прослеживая пути двух групп и изменения состояния осадкообразующей среды по одной элементарной фазе осадкообразования, можно прийти к следующим заключениям.

Для катанной группы характерно, что она двигается в плоскости местности, представляет кинетическую энергию и что между совершенным путем и транспортной силой создается непосредственная связь ; вследствие трения она всегда вынуждена остановиться на том месте, где действие энергии прекращается. Таким образом при знании транспортной энергии совершенный путь определим.

В противоположность этому взвешенная группа поднимается с поверхности Земли и представляет не только кинетическую, но и потенциальную энергию. Наличие этих двух составляющих одновременно указывает также на то, что транспортировка взвешенной группы не может одновременно происходить в той же зоне, где она осаждается. Между совершенным путем и действием транспортной силы непосредственной связи нет, процесс ее движения заканчивается не на том месте, где транспортировка прекращается, но там, где потенциальная энергия, результирующая из факта транспортировки, расходится. Однако там, где имеется потенциальная энергия, имеется и численно выразимая разница высоты, обозначающая в данном случае высоту, достигшую взвешенной группой во время транспортировки. При прекращении течения эта величина соответствует мощности воздушного слоя, называемого *зоной осаждения.*

Значение сформирования зоны осаждения выступает особенно в связи с зернами хорошей суспендируемости. После быстрого осаждения крупных зерен осаждение пылинок осуществляется даже в неподвижном воздухе с значительным, по крайней мере тройным, а ниже 0,02 мм — 17-кратным запозданием, результатом чего является образование пыленосных и беспыльных зон транспортирующей среды.

Таким образом процесс движения взвешенной группы существенно отличается от процесса движения катанной группы, ее перемещение всегда

происходит в более высокой воздушной зоне, располагающейся над местностью, в то время как под указанной зоной располагается зона осаждения. Сказанное иллюстрируется на рис. 10.

Само собой разумеется, что приведенная схема обозначает не исчислимый путь транспортирующего ветра или упрощение атмосферных процессов, а элементарные следствия перемещения. Сформирующуюся в натуре картину определяют процессы, происходящие в атмосфере, но основные условия не изменяются ими. Сформирование зоны осаждения, от наименьшего образования местного значения до образования континентальных размеров, является наиболее важным условием накопления пыли. Однако это условие может осуществляться при различных атмосферных условиях.

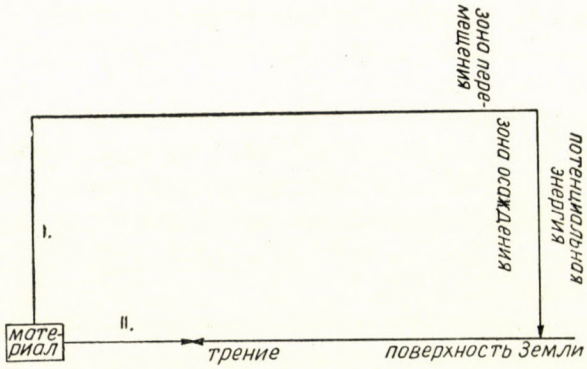


Рис. 10. 1. Путь взвешенной группы, 2. путь катанной группы

Ж. Р о н а [12] на основании падений пыли 1896 и 1901 гг. уже осветил два основных типа атмосферных условий. По его мнению падение пыли в 1896 г., материал которого предположительно происходил из Делиблатской песчаной пустыни, было вызвано бурей, названной «кошшава». Пыль была уношена выдующим ветром и впоследствии отложена им главным образом на территории Трансданубии. Таким образом в данном случае, хотя в метеорологическом понимании имеем дело с рамками одной единственной системы, в седиментационном смысле в пределах этих рамок следует иметь в виду сформирование подчиненных одна другой зон, размеры и характер которых были определены мощностью выдутия, силой и направлением течения и т. д.*

* Взвешенная масса пыли во время между выдутием и осаждением в каждом случае должна оставить за и под собой воздушную зону, не содержащую пыль. Это в силу необходимости следует из того, что при ослаблении течения выдутие пыли прекращается и промежуточное воздушное пространство в крайнем случае наполняется быстро осаждающимися зернами $> 0{,}05$ мм. Таким образом возникает резко отграниченная, изолированная масса пыли в виде включения, полностью потерявшая свои связи с поверхностью Земли.

Материал падения пыли 1901 г., происходящей из Сахары, по мнению Рона участвовал в перемещении материала только вначале. Поднятая на значительную высоту пыль впоследствии была перенесена циркулирующей на значительной высоте ветровой системой, сформившейся независимо от предыдущей. Совершенный зернами путь в данном случае такой же, как и в предыдущем случае, но зоны перемещения и осаждения в метеорологическом смысле отграничимы и граница указанных зон совпадает с границей самостоятельных ветровых систем.

Ввиду того, что сбег пути взвешивания в обоих случаях идентичен, нет нужды исследовать вопрос о том, господствовали ли во время глациальных падений пыли первые или последние атмосферные условия; скорей требуется определение отношений, а также наименьших пространственных пределов образования. Самым важным для нас пока является то, что явление сформирования зоны осаждения в некоторых случаях может быть подтверждено и путем изучения гранулометрического состава лёсса.

К приведенной характеристике следует еще добавлять, что взвешенный материал, и даже сыпучая пыль, нередко совершившая путь несколько тысяч километров, лишь в редких случаях достигает той совершенной степени сортированности, которой можно было ожидать на основании значительных различий, проявляющихся в скорости осаждения. Ее состав не полностью идентичен с фракцией $< 0{,}05$ мм, а является неоднородным, так как она включает в себе зерна противоположных качеств и размером больше и меньше 0,05 мм. Всеобщим явлением является то, что к хорошо суспендируемой фракции $< 0{,}05$ мм присоединяется значительное количество зерен размером от 0,05 до 0,1 мм и нередко небольшое количество зерен диаметром от 0,1 до 0,5 мм. Эти зерна, хотя во все больше уменьшающем количестве до конца сопровождают фракцию диаметром меньше 0,05 мм, к которым также причисляются взвешенные или сцепляющие частицы тонкости ила и глины.

Нижеприведенная таблица на основании исследования Михальца [9] показывает гранулометрический состав одной из сегедских проб падения пыли 1941 г. (Сегед, крыша-терраса университета).

0,0—0,005	0,005—0,001	0,001—0,002	0,002—0,005	0,005—0,01	0,01—0,02	0,02—0,05	0,05—0,1	0,1—0,2	0,2—0,5	∅ mm
1,01	2,8	4,03	4,87	6,99	16,0	58,0	3,07	2,33	0,85	вес. %

По данным Шафарзика [10] сыпучая пыль 1901 г., происходившая также из Сахары, преобладающей частью содержала зерна диаметром 0,0013—0,04 мм, но небольшое количество зерен достигло диаметра 0,067 мм и в вацхартьянской пробе было найдено одно зерно диаметром 0,11 мм. Беккe опубликовал таблицу о некоторых пылях, павших в это же время

в Австрии. В таблице приведены преобладающие и максимальные размеры зерен. Эта таблица приводится ниже, вместе с данными Хепке (Бремен), Бараца (Риека) и Шафарзика (Вацхартьян).

Место	Преобладающий диаметр зерен, мм	Максимальный диаметр зерен, мм
Куфштейн	0,001 —0,03	0,08
Целль-ам-Зе	0,001 —0,02	0,08
Юденбург	0,001 —0,03	?
Грейфенбург	0,001 —0,03	0,13?
Арнольдштейн ...	0,001— 0,025	0,05
Кирхбах	0,001— 0,032	0,1
Понтафель	0,001— 0,03	0,11?
Тарвизио	0,001— 0,03	0,07
Горация	0,001— 0,025	0,075
Хвар, 1901	0,001— 0,02	0,07
Хвар, 1879	0,001— 0,03	0,07
Бремен	0,001—	0,1
Риека	0,001— 0,051	0,113
Вацхартьян	0,0013—0,04	0,11

Эти анализы были выполнены способом подсчета зерен под микроскопом, без вычисления весовых процентов, вследствие чего преобладающий

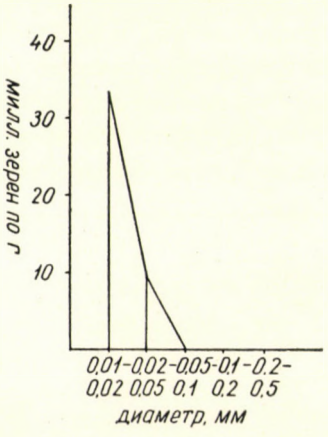


Рис. 11

размер зерен отодвигается в направлении диаметра 0,001 мм, количество зерен в этой провинции является наибольшим. Такое же распределение

получается и в том случае, если значения весовых процентов, полученные при новейших анализах сыпучей пыли, перечисляются на величины количеств зерен. Приведенная ниже таблица, а также рис. 11 показывают пересчитанные значения пыли, павшей в 1941 г. на крышу-террасу Сегедского университета, касающиеся шарообразных зерен среднего диаметра с удельным весом 2,7.

диаметр, мм	весовые проценты	количество зерен
		г
0,2 —0,5	0,85	140
0,1 —0,2	2,33	4,884
0,05—0,1	3,07	51,510
0,02—0,05	58,0	9,570,956
0,01—0,02	16,0	33,542,976

Бросается в глаза, что количество зерен диаметром свыше 0,05 мм уменьшается до едва заметной величины. В направлении 0,01 мм оно в то же время быстро возрастает, хотя значение весового процента уменьшается.

Наконец я приведу еще один анализ сыпучей пыли, проведенный на основании современных исследований (Канзас, 1939. Анализ Свейнфорда и Фрея [7]).

0,0— 0,00098	0,00098— 0,00195	0,00195— 0,0039	0,0039— 0,0078	0,0078— 0,0156	0,0156— 0,0312	⌀ mm
5,55	2,67	5,31	3,89	5,63	24,41	вес. %

0,0312— 0,0625	0,0625— 0,125	0,125— 0,25	0,25— 0,5	0,5— 1,0	1,0— 2,0	⌀ mm
41,85	8,45	1,64	0,38	0,19	0,04	вес. %

Преобладающая часть анализов сыпучей пыли даже в хорошо сортированном и надежно собранном материале выявила наличие частиц $> 0{,}05$ мм. В связи с этим возникает вопрос о том, что во время взвешивания в преобладающей части случаев почему не осуществляется совершенная дифференциация.

Основным условием является то, что интенсивность выдувающего течения никогда не может совпадать с предельной величиной, необходимой для обеспечения взвешенного состояния пылинок, а настолько более интен-

сивно, что оно может увлечь за собой зерна диаметром $> 0{,}1$ мм. Выдутие пыли происходит во время подъема более крупных зерен рыхлого осадка, содержащего также значительно бóльшие зерна. Таким образом, выдутие не производит материал, гранулометрический состав которого хоть примерно идентичен со составом сыпучей пыли. Сортировка осуществляется после продолжительного взвешивания, когда во временами более спокойном воздухе взвешенный материал потеряет часть своих более грубозернистых частиц. Независимо от этого, транспортную способность воздуха можно отнести и к энергии, необходимой для перемещения сравнительно грубозернистых частиц.*

Поэтому взвешенные зерна размерами больше и меньше 0,05 мм следует рассматривать особыми группами не только потому, что между двумя группами в отношении склонности к осаждению обнаруживается существенное различие даже при их совместном прибытии, а также потому, что именно на основании факта присоединения и постоянной сопровождающей роли более грубых зерен можно предполагать, что частицы $< 0{,}05$ мм полностью или почти полностью прибывают до места сформирования зоны осаждения, следовательно они образуют *неизменную* или *едва меняющуюся* часть взвешенной группы. При интерпретации расстояния транспортировки и места накопления в первую очередь следует учесть эту группу. Поэтому в пределах взвешенной группы, ради различения, группа зерен размером $< 0{,}05$ мм называется основной группой, а совокупность более крупных зерен — сопровождающей группой.

По данным падения пыли, имевшего место в Венгрии в 1941 г., совершенная сортировка сыпучей пыли, разграничивающаяся только основной группой, также может осуществиться. Это — местное явление, происшедшее на территории осадконакопления после сформирования условий осаждения, при более спокойных обстоятельствах. К этому вопросу еще возвращаемся.

Присоединение сопровождающей группы к настоящим пылинкам и ее постоянная сопровождающая роль, таким образом, свидетельствуют о том, что *выдутие является следствием интенсивного течения воздуха.* С другой стороны, они свидетельствуют о том, что энергия, необходимая для перемещения зерен размером меньше 0,05 мм, всегда или почти всегда имеется в избытке, вследствие чего при сформирующихся в натуре условиях в связи

* На основании данных Михальца можно определить количество взвешенного материала, павшего в 1941 г. на внутриквартальную часть г. Сегед.

Общее количество было равно 27 т. Из этого количества:

1,4 ц среднезернистого песка диаметром 0,2—0,5 мм,
6,2 ц мелкозернистого песка диаметром 0,1—0,2 мм,
1,4 т тонкозернистого песка диаметром 0,05—0,1 мм,
24,8 т пыли диаметром $< 0{,}05$ мм.

Таким образом, количество хорошо взвешенной фракции равнялось 24,8 т, а количество плохо взвешенной группы — 2,2 т.

с зернами $< 0{,}05$ можно предположить меньшую склонность к осаждению (эквивалент), чем фиксированные измерениями величины, т. е. почти полное прекращение возможности осаждения. Указанное явление обозначает почти совершенное смешивание, соединение взвешенных пылевых частиц с транспортирующей средой. Тонкие зерна впрочем являются более подвижными и при интенсивном перемещении все больше следуют пути циркулирующих молекул (рис. 9).

В связи с этим необходимо выяснить проблему транспортирующей способности движущегося воздуха, а также причину происходящего во времени изменения, выявляющегося в уменьшении количества сопровождающей группы пропорционально со совершенным путем, но не обязательно с возрастанием диаметра. Указанное явление не может быть вызвано постепенно ослабляющимся воздушным течением, так как здесь имеем дело не просто с постепенным утончением зерен, а с постепенным уменьшением количеств более грубозернистых фракций, присутствующих до некоторой степени в неизменных отношениях и с относительным обогащением зерен меньше 0,05 мм. Поэтому транспортная энергия не полностью соответствует понятию транспортной способности.

Транспортную способность можно определить лишь на основании периодических изменений транспортной деятельности, происходящих во времени и в пространстве. Предполагается, что среди зерен различных размеров при интенсивном перемещении никакая сортировка, т. е. пространственное расчленение невозможно.

Целая взвешенная группа с газовыми молекулами образует дисперсную смесь. Необходимо отметить, что смешивание, в самом деле, никогда не является совершенным и прочным, ведь картина течения, подъемная способность беспрерывно изменяются. Однако в связи с перемещением проще говорить о состоянии смеси или равновесия, которое вследствие унижения скорости ветра время от времени разрушается. Более грубые зерна при этом выбывают из смеси, и зерна, располагающиеся в самом низу движущейся воздушной массы, даже из системы. Само собой разумеется, что располагающиеся на самом верху зерна песка одновременно также начинают осаждаться, однако в пределах одного момента все зерна едва могут осаждаться, так как постоянно повторяющееся повышение скорости ветра в пределах системы непрерывно восстанавливает равновесие.

Представить себе описанное выше явление поэтому можно только в том случае, если предполагаем, что перемещающий воздух *лишь временами* потеряет скорость и подъемную способность, и что зона перемещения в пространстве, и особенно в вертикальном направлении хорошо расчленена. Значит, интервал ослабления воздушного течения в этом случае не превышает время, которое привело бы к внезапному обособлению всех грубозернистых фракций. Из этого следует, что — применяя номенклатуру водной

транспортировки — о низовом характере ветра или по крайней мере о постепенно сформирующемся низовом характере по пути перемещения говорить нельзя, так как о равномерном ослаблении не может быть и речи. Выпавшее количество песка указывает на то, что транспортная способность воздуха в момент начала осаждения еще не сломлена и что накопление наступает внезапно.

На основании вышесказанного можно прийти к следующим заключениям :

1. Присутствующий в выпавшей пыли песок свидетельствует о том, что взвешенная пыль совершила путь от места выдутия до места осаждения без потери или с незначительной потерей.

2. Это одновременно является доказательством и того, что осаждение основной группы представляет собой первый момент, когда быстрый, коренный, по пути перемещения нигде не возможный поворот условий течения наступил.

3. Осаждение является результатом не совершенного пути, а коренного изменения условий течения.

Распространению выдутой пыли препятствуют внезапные повороты, при отсутствии которых перемещение продолжалось бы и в дальнейшем. Однако состав материала изменяется, утончается и во время перемещения, даже в том случае, если скорость продвижения ветра не понижается и, таким образом, его транспортная способность также не уменьшается. Зависимость осаждения от проеденного пути следует определить и с этой точки зрения и здесь в первую очередь придется ссылаться на данные литературы. Например, У д д е н [3] определил расстояние, на котором ветер средней силы может переместить зерна разных размеров. Однако это определение основывается на недоразумениях и лишь с одной единственной точки зрения является последовательным : он сравнил совершившие различные расстояния и разно сортированные пробы пыли и из размера преобладающего зерна сделал вывод о расстоянии транспортировки. Однако говорить о преобладающем зерне и о транспортируемости данного зерна — другое дело. Оценить это явление можно лишь с точки зрения взвешенной системы и беспрерывного развития и определить расстояние транспортируемости одного единственного зерна — вырывая его из своих отношений — нельзя. «Ветер средней силы» во всех своих фазах обладает равной транспортной способностью, вопреки этому он беспрерывно осаждает часть более крупных зерен, а другую часть их — беспрерывно перемещает.

Перемещающий воздух можно сравнить со свищеватой повозкой, из которой часть материала высыпается. Степень потери зависит от скорости повозки ; если воздух продвигается равномерной скоростью, часть зерен — в первую очередь, более грубые зерна — в движущемся на высоте воздухе вследствие изменения подъемной способности время от времени лишается

достаточной подъемной силы и осаждается. Возможность этого при ветрах с большей транспортной способностью меньше, поэтому потеря материала, выпадающая на данное время или на данный участок, также является меньшей. Следовательно количество перемещенного к цели материала также возрастает и сам материал становится более грубозернистым. Таким образом, транспортная способность, приближенно соответствующая силе или скорости ветра, представляет собой величину, выражаемую размером потери материала или же утончением.

Из вышеизложенного следует, что при знании исходного материала расчет изменений гранулометрического состава взвешенного материала становится возможным.

4. Ввиду того, что во время перемещения из совокупности основной и сопровождающей групп в первую очередь могли осаждаться зерна, относящиеся к сопровождающей группе, можно считать закономерным, что из взвешенного материала, совершившего большой путь, возникают только осадки, относящиеся к двум крайним группам, а именно песок и пыль. Говорить о накоплении по сути дела можно из них лишь в связи с пылью. (Это в отдельных случаях относится и к лёссу и сыпучему песку. Говорить о лёссовом песке, как образующем переход образовании, вообще нельзя; нередко он может возникать только из чередующегося отложения пыли и песка и, таким образом, не является продуктом той же или повторяющейся идентичным образом фазы осадкообразования (К р и в а н [14]). К этому спорному вопросу еще возвращаемся, так как он требует освещения и с другой стороны.)

Данные об отдельных падениях пыли дадут возможность вывести и дальнейшие заключения. Выпавшая в 1941 г. пыль с юга к северу постепенно утончилась, основная группа постепенно появилась одна, без сопровождающих зерен; на самом севере, в районе г. Мишкольц, сортировка имела место и в пределах основной группы, результатом которой явилось образование хорошо сортированного осадка, состоящего преобладающей частью из зерен размером 0,01—0,02 мм и дающего совершенную лёссовую кривую. По данным М и х а л ь ц а состав взятой в г. Мишкольц пробы был следующий:

0,0— 0,002	0,002— 0,005	0,005— 0,01	0,01— 0,02	0,02— 0,05	0,05— 0,1	∅ mm
2,68	9,61	24,01	50,77	12,93	—	вес. %

Сыпучую пыль подобного состава упоминают К ё л ь б л ь из Буковины и У д д е н из г. Нью Йорк. Постепенным утончением занимаются также исследователи, описавшие падение пыли 1901 г. Однако падение пыли 1941 г. обратило внимание на особое, до сих пор не наблюденное

явление, специфичность которого проявляется в том, что утончение наступило на территории диаметром едва 150 км, т. е. в области накопления.

Михальц отметил места взятия проб пыли на карте и соединил равные средние размеры зерен линиями. Приведенные им данные указывают на то, что средний диаметр зерен от г. Сегед до г. Мишкольц с 0,032 мм унизился до 0,013 мм. Однако уменьшение среднего размера зерен не пропорционально с расстоянием, более тонкие зерна осаждались все дальше. Принимая расстояние между линиями 0,03 и 0,02 равным 1, то расстояние

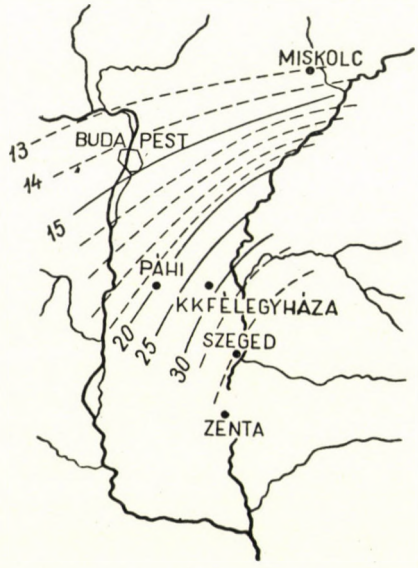


Рис. 12. Пространственное распределение средних размеров зерен в пробах сыпучей пыли, в микронах

между линиями 0,02 и 0,015 будет примерно 2 и до предполагаемого значения 0,01 мм оно возрастает около до 4 (рис. 12).

Указанное явление подтверждает установление, по которому около 0,02 мм склонность зерен к взвешиванию начинает возрастать в повышенной мере. Это объясняется тем, что причиной уменьшения среднего размера зерен является замедление осаждения более мелких зерен. Объяснить непропорциональное возрастание расстояния осаждения в данном случае можно повышенным замедлением скорости осаждения. Не является вероятным, что транспортная способность воздушного течения также повысилась бы, и именно в таком отношении. При данных условиях, наоборот, можно предполагать замедление продвижения воздушной массы. Указанное явление подтверждает и то, что скорость осаждения от 0,02 до 0,05 мм существенно не изменяется, поэтому эта группа трудно сортируется и разлагается.

Приведенный рисунок свидетельствует также о том, что известное количество частиц размером меньше 0,02 мм осаждается все труднее и на

все большем расстоянии; вследствие этого граница области накопления также становится неясным. Таким образом нижнюю границу разновидностей сыпучей пыли и лёсса, определимую с точки зрения сортированности равной 0,02 или 0,01 мм, до некоторой степени можно приписать небольшой склонности к осаждению зерен размером меньше указанных, так как некоторая часть их может рассеяться и вне области накопления преобладающей массы пыли. Значение этого и вероятность рассыпания слишком мало. Необходимо учесть, что во время накопления сформируются фазы покоя, когда самые тонкие частицы почти во всей своей массе принуждены присоединяться к фракции 0,01—0,05 мм и осаждаться вместе с ней. Лучше всего это бросается в глаза, если вместо среднего размера зерен учитываем количество илистой фракции, осаждающейся вместе с фракцией $>$ 0,02 мм.

Небольшое количество зерен $<$ 0,01 мм прежде всего объясняется тем, что выдутый вначале материал, именно вследствие своего значительного связывающего действия, воспрепятствующего выдутию, также не может содержать значительное количество таких зерен. Силе сцепления необходимо приписать большое значение как с точки зрения выдутия, так и гранулометрического состава образующегося осадка и его превращения в лесс. Выдутый материал мог обладать лишь небольшой адгезией, что в первую очередь объясняется небольшим количеством илистых и глинистых частиц.

Связанный с производством материала характер нижней границы, располагающейся около 0,01 мм, хорошо доказывается и тем, что количество глинистых частиц в тонкой сыпучей пыли (диаметром 0,01—0,02 мм) не возрастает, а уменьшается. (Ибо уменьшается и количество более крупных несущих зерен. Необходимо учесть, что самые тонкие зерна могут прицепляться к более крупным и что они при изучении гранулометрического состава, однозначно с мокрым обращением, увеличивают количество более тонких частиц и извращают аэродинамически обоснованную картину гранулометрического состава.) В мишкольцской сыпучей пыли с максимумом 0,01—0,02 мм, количество частиц размером меньше 0,002 мм равнялось 2,68%, а в будапештской пыли подобного характера — 6,69%. В то же время в пыли с максимальным размером 0,02—0,05 мм, выпавшей на здание Сегедского университета, было 7,84% глины. Из этого следует, что в целом количестве выдутого материала количество тонкой илистой и глинистой фракций было одинаково незначительно и что оно почти без исключения представило собой сцепляющуюся фракцию. При этом бросается в глаза, что количество фракций размером 0,002—0,005 и 0,005—0,01 мм в Мишкольцской и Будапештской пыли возрастает, в первом случае с 6,4 до 9,7%, а в последнем — с 7,3 до 21,8%. Это указывает на то, что в выдутом материале находилось значительное количество *самостоятельно взвешенных* зерен размером 0,005—0,01 мм и меньшее количество зерен диаметром 0,002—0,05 мм,

которые отложились после всех, на самом севере. Если зерна размером меньше указанных были бы самостоятельно взвешены, то в связи с ними также следовало бы ожидать подобное обогащение.

Из вышесказанного выясняется, что в пыли, осадившейся на территории Венгрии, самостоятельно взвешенных зерен диаметром меньше 0,002 мм не было. Они все относились к сцепляющейся фракции. А в качестве общеупотребительного правила можно подтвердить, что причиной незначительной роли или отсутствия зерен размером больше 0,05 мм являются аэродинамические явления, в первую очередь — разница, выявляющаяся в склонности к осаждению, в то время как подчиненную роль зерен размером меньше 0,02 или 0,01 мм главным образом следует считать *наследственной* от материнского осадка, первородной особенностью гранулометрического состава (производства материала).

Если бы способность воздуха к производству материала была так неограничена, как такова воды, т. е., если бы ветром было произведено большее количество зерен размером больше 0,02 мм, чем в действительности производится, то в общем не могла осуществиться настолько совершенная сортировка, чем известная, только верхняя, 0,05 мм-ая граница (аэродинамического характера) лёсса и сыпучей пыли оказалась бы характерно резкой, однако внутри этой границы появилась бы илообразная картина распределения зерен с значительно более уплощенной кривой.

Тот факт, что сортированность лёсса отчасти является функцией состава выдутого материала, явно указывает на то, что в морской воде условия течения лучше регулированы. Ибо здесь производство материала не является сомнительным и поэтому сформирование нижней границы можно объяснить лишь особенностью накопления. Это явление происходит в виде двойного обособления: во первых, фракция $< 0{,}05$ мм отделяется от более грубозернистой фракции, а затем фракция $< 0{,}02$ мм от других. Процесс беспрерывно продолжается, вода неизменно течет равномерной струей, фракция 0,02—0,05 мм беспрестанно осаждается, а более тонкая фракция продвигается. Таким образом образования накапливаются в последовательных зонах. Дифференциация фракции $< 0{,}02$ мм облегчается и тем, что транспортируемость при 0,02 мм в направлении уменьшающегося диаметра начинает быстро повышаться (рис. 5).

Как уже было указано, в связи с сыпучей пылью не образовываются по необходимости смежные зоны, область выдутия отделяется от области накопления обширной зоной покоя, где преобладающей частью происходит перемещение материала и осадкообразование оказывается сравнительно очень слабым.

Основой приведенных выше установлений, в первую очередь, служили скорость падения зерен и данные о современных падениях пыли. Были очерчены условия образования пыли, вероятный состав выдутого материала,

сила выдующего ветра, причины сортировки и неполной сортировки, связанный с ними механизм перемещения, а также осаждение. О прочном накоплении и об изменениях качества, вызванных последующими превращениями, т. е. об условиях превращения в лёсс и о связанных с лёссом исследованиях не было речи и этими вопросами и в последующем будем заниматься лишь по мере того, как они ориентируют о процессе накопления пыли.

На основании гранулометрического состава и способа залегания лёсса многими исследователями были и до сих пор изучены интенсивность и направление господствующего перемещающего ветра, а также место происхождения данных образований. Однако в литературе до сих пор едва обсуждались явления залегания и распределения зерен, по которым оказалось бы

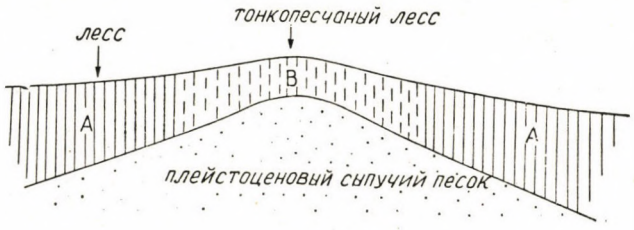


Рис. 13

возможным вывести заключение об элементах механизма возникновения, хотя имеются явления, заслуживающие внимание с этой точки зрения. Такими явлениями являются связанное с местностью горизонтальное чередование гранулометрического состава волнисто залегающего лёсса или слоистость лёсса, а также отдельные случаи появления переходных образований между лёссом и сыпучим песком, которыми интенсивно занимались К р и в а н и М и х а л ь ц. Теперь будем обсуждать эти явления.

Способ эалегания волнисто залегающего лёсса и его гранулометрический состав

Известно, что образовавшийся на Низменности лёсс нередко залегает на волнистой местности, обычно на поверхности плейстоценового сыпучего песка и вследствие этого поверхность его самого в большей или меньшей мере также волниста. Всеобщее явление, что на этих участках в ложбинах волн всегда встречается более мощный лёсс, чем на вершинах, в знак того, что лёссообразование до некоторой степени уравняло разницы местности вокруг вершин и боков бугров, но в то же время до некоторой степени унаследовало их. Это представляет собой общеизвестное явление. Меньше известной, но существенной особенностью является то, что лёсс,

образовавшийся на повышенностях, в большинстве случаев сложен более грубыми зернами даже в том случае, если он не залегает на сыпучем песку, т. е. подошва лёсса не может быть определена даже бурениями глубиной 5—10 м. Приведенный рисунок показывает залегающий на сыпучем песку лёсс.

Часто встречается, что на возвышенностях лёсса совсем нет, он обнаруживается только в впадинах. В подобных случаях вершины бывших

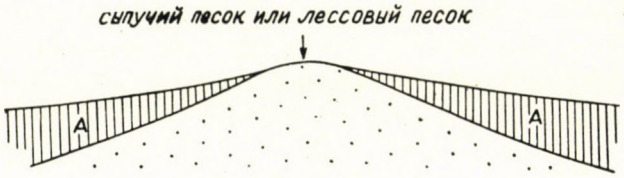


Рис. 14

песчаных бугров из-под окружающего лёссового покрова выступают на поверхность (рис. 14).

В связи с двумя месторождениями имеются и результаты гранулометрического анализа. Одно из них располагается на ЮЗ от с. Кишкундорожма, вдоль Кишкунхалашской шоссейной дороги. Здесь на поднятой

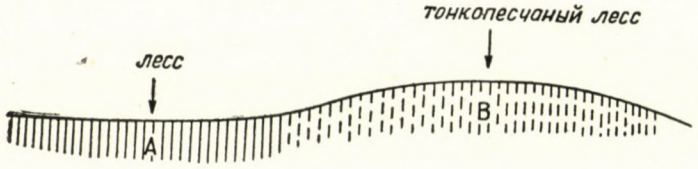


Рис. 15

территории встречается только рыхлый, *тонкопесчаный лёсс*, содержащий брюхоногих моллюсков континентального происхождения, в то время как на более ровной местности встречается более плотный, немного «илистый» лёсс, содержащий представители родов **Limnaea** и **Planorbis**. Поднятая территория располагается примерно на 3 м выше ровной местности (рис. 15).

Обнажение выдержано, его длина составляет ок. 50 м. *Граница инфузионной и континентальной разновидностей совсем неясна.* Данную область обстоятельно изучил И. Добош, кто на участке поднятия в 1951 г. проводил бурение глубиной 10 м и под лёссом на глубине 5 м встретил ил и глину. Поднятие по сути дела является эрозионным островом, покрытым мощным лёссовым покровом.

Изображая полученные из отмучивания лёсса результаты в виде кривых распределения зерен, бросается в глаза параллельное смещение двух кривых (рис. 16).

Другое изученное обнажение располагается вдоль дороги Байя – Чавой. Этот лёсс является исключительно континентальным и залегает на сыпучем песку. Длина обнажения равняется 15 м, поднятие располагается на 2 м выше глубжележащей местности. Обнажение распространяется и на сыпучий песок подошвы. Пробы на обоих местах были взяты на идентичном рас-

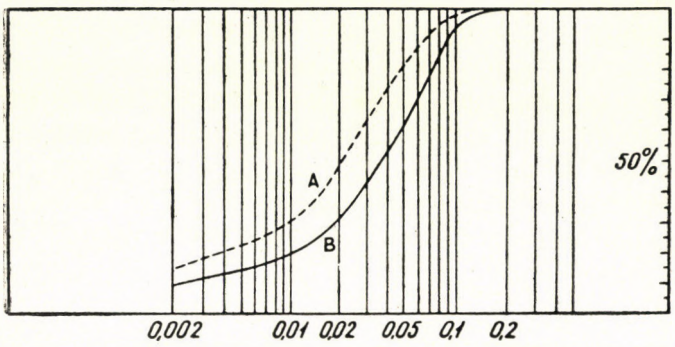


Рис. 16. A = „Инфузионный" лёсс, B = „Континентальный" лёсс.

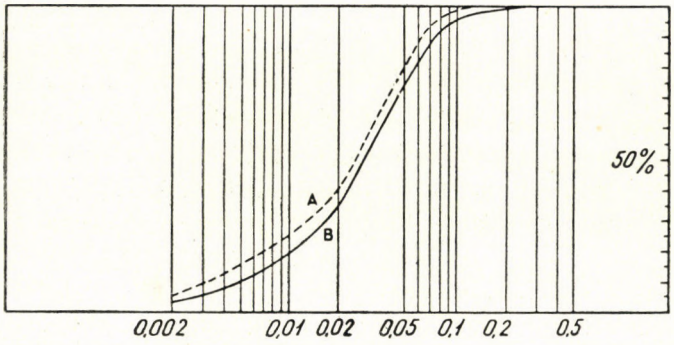


Рис. 17. A = Лёсс, залегающий й падинах, B = Лёсс, залегающий на возвышенностях.

стоянии от подошвы, чтобы исключать роль отношения с подошвой (перехода).

Кривые распределения зерен здесь также смещаются одна по сравнению с другой (рис. 17).

Что является причиной указанных явлений? Несомненно, что выход песка может быть вызван последующей денудацией лёссового покрова, а связанное с возвышенностями огрубение гранулометрического состава, в противоположность этому, представляет собой явление, которое могло возникнуть только в фазе падения пыли, в виде одной из его форм, в функции сформирования местности. Наши соображения излагаются в следующем.

Связанные с волнистой местностью возвышенности и углубления в неодинаковой мере воздействуют на работоспособность приповерхностного ветра. Известно, что возвышенности сужают сечение площади течения и повышают скорость циркулирующего воздуха ; над впадинами проявляется именно противоположное действие (рис. 18).

Текущий воздух на рисунке отмечен линиями и огущение или поре-жение линий показывает количество текущего одновременно в данном пространстве воздуха, т. е. ускорение или замедление скорости течения. На пиках проявляется и присасывающее действие.

Сортирование осаждающейся пыли осуществляется течением изменяющейся скорости. Его с полным правом можно называть также *сортирующим* течением. Очень важно подчеркнуть, что приповерхностный ветер только сортирует, а не перемещает, вернее говоря — в некотором смысле оказывает фильтрующее действие. Значит, в сильнее текущем воздухе более

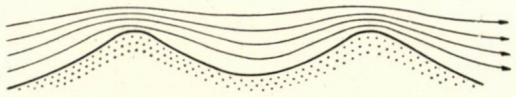


Рис. 18

грубые частицы, т. е. в первую очередь зерна *сопровождающей группы* еще могут осаждаться, в то время как более тонкие зерна, относящиеся к *основной группе,* смешаются в сторону и накапливаются в впадинах. Сыпучая пыль, прибывшая над впадинами, отложится в своем первичном составе (основная группа + сопровождающая группа). *Таким образом вокруг вершины обнаруживается относительное обогащение зерен сопровождающей группы, а вокруг впадины — действительное обогащение зерен основной группы.*

Указанное явление в самом деле является естественным доказательством сформирования зоны осаждения. Оно интерпретируемо только при предположении, что транспортировка осуществляется циркулирующими на значительных высотах ветрами (зона перемещения) и под этой зоной располагается более спокойный и пригодный к осаждению воздушный слой (зона осаждения). Соответственно этому зерна прибывают из значительных высот, по более или менее вертикальному пути, подобно снежинкам, и располагаются соответственно местности. *Если бы перемещение, материала было исполнено приповерхностным ветром, то более грубые зерна, наоборот, накапливались бы в впадинах, так как над впадинами вследствие ослабляющегося течения они в обратном смысле были бы отфильтрованы и осаждены, прежде чем они дошли бы над следующей вовышенностью.*

Суммированный и идеализированный ход явления изображается на рис. 19.

В качестве заключения подчеркиваются следующие соображения.

1. Данное явление указывает на то, что пылевые частицы в периоде лёссообразования также попадали над областями накопления по путям над-приповерхностных течений, подобно современным падениям пыли.

2. Производство материала и его выдутие, что по предшествующим установлениям является результатом работы сильного, бурного ветра, не могли иметь место вблизи области накопления. Циркулирующие здесь ветры по сущности не способны к транспортировке и не принесут материала, таким образом на территории данной области господствуют прочные, основательно регулированные условия аккумуляции.

3. Указанное явление не исключает возможность случайной деятельности интенсивных местных ветров, когда в осадкообразовании обнаружи-

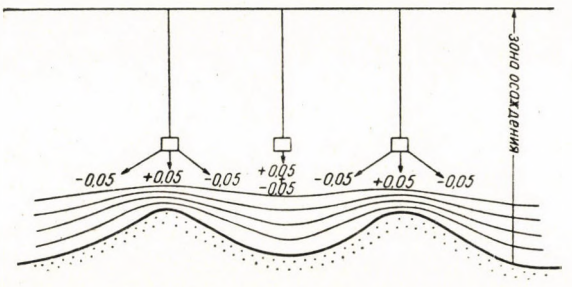


Рис. 19

вается перерыв и небольшое переотложение осадившегося осадка или его смешивание с другими местными материалами может иметь место. На основании исследований, проведенных впоследствии, напр., можно предполагать, что более древний песок — особенно вначале — в небольшой мере смешивался с выпавшей пылью. Однако существо данного вопроса заключается в том, что подобные явления сделают совершенство горизонтальной сортировки более неясной, а в то же время не касаются преобладающего характера изложенных выше условий бразования. Не требуется, чтобы сортирование имело место еще в воздухе, оно может произойти и непосредственно после осаждения. Повторное выдутие более тонких частиц приводит к такому же результату.

4. Насчет выхода сыпучего песка (рис. 14) следует упоминать о том, что это явление может быть вызвано и значительным повышением интенсивности приповерхностного течения, что наступает на наиболее поднятых вершинах. Однако, ввиду того, что даже при повидимому идентичных морфологических условиях характер накопления от случая к случаю может быть различным (выход сыпучего песка или горизонтальная сортировка), конечную причину явления можно искать в чрезмерной оголенности одного

или другого из песчаных бугров (отсутствие растительного покрова, непригодные для оседания вегетации условия).

5. Наконец очевидно, что там, где обнаруживается горизонтальное сортирование, речь идет о лёссе первичного залегания и не о переотложившемся лёссе. Данное явление есть признак развития, свидетельствующий о первичном залегании.

Здесь необходимо отметить наблюдения Уддена, связанные с подобными накоплениями современной сыпучей пыли. Он исследовал материал падений пыли, имевших место в ноябре 1894 г., январе 1895 г. и феврале 1896 г., принимая во внимание также условия местного распределения. Пробы пыли были взяты на территориях, покрытых снегом и льдом. Он

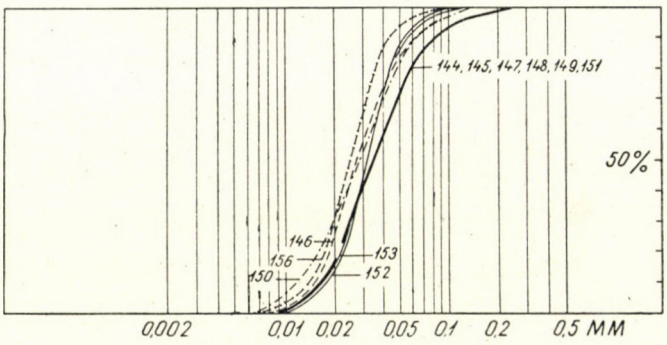


Рис. 20

установил, что пыль, собранная на среднем участке мерзлого канала Миссисспи, далеко от берега, на равнинной территории, содержала меньшее количество грубых частиц. В противоположность этому в областях, где встречающимися на местности образованиями (береговой линией) или зданиями были вызваны помехи течения, осадилось меньшее количество тонкой пыли.

Кривие гранулометрического состава указанных пяти проб приведены на рис. 20. Пробы № 146, 150 и 156 происходят из равнинной территории, а пробы № 152 и 153 — из береговой линии. Первые соответствуют лёссу впадин, а последние — лёссу возвышенностей.

Кроме этого Удденом было установлено и то, что происходящая из наземного льда пыль содержала большее количество грубых зерен, которые по его мнению были примешаны из почвы. Подобное положение обнаруживается и в связи с некоторыми материалами, которые ветер после осаждения переместил на земной поверхности и затем намел где-нибудь, напр, в трещинах льда. Он приводит шесть проб (№ 144, 145, 147, 148, 149, 151), средний гранулометрический состав был вычислен нами и приводится

на рис. 20. Анализы были исполнены микроскопическим способом, с вычислением весовых процентов.

В связи с падением пыли 1941 г. Михальц также упоминает о возможности смешивания с местными материалами. Вблизи места взятия одной из сегедских проб располагались оголенные пятна лёсса и в этой пробе было обнаружено необыкновенно высокое, по сравнению с другими пробами тройное количество карбонатов. На местах, где во время падения пыли вблизи места накапливания над сухой почвой господствовало сильное течение ветра, по Михальцу к материалу принесенной издалека пыли мог примешиваться также взвитый на данном месте пылевый материал.

Это явление доказывает три важных факта:

1. Накапливание осуществляется также в том случае, если воздух не находится в полном покое или оно задерживается сравнительно сильным, может быть бурным приповерхностным течением («пыльный вихрь»).

2. Интенсивное смешивание с местными материалами возможно и это не препятствует накапливанию.

3. Место осаждения — это место окончательного осаждения и не место промежуточного отдыха. Образовывающееся течение, как это особенно часто наблюдается в начале осаждения, вызывает распределение в пределах небольшого района, а не изменяет факт накапливания и в сущности не может повернуть процесс. В этом смысле можно подчеркнуть, что текущий в зоне осаждения ветер не способен к производству и перемещению материала. Здесь, также в метеорологическом отношении, господствуют условия осадконакопления.

Учитывая, что аккумуляция пыли может породить смешивание с местными материалами, с точки зрения образовывающегося лёсса необходимо приписать повышенное значение связности покрывающих поверхность материалов, а также их механическому и минералогическому составу. Внимание на эту проблему обратил Кривáн, для доказывания двойного происхождения лёсса и лёссового песка. Лёссовый песок — по его мнению — в сущности представляет собой смесь сыпучего песка и инородной, принесенной издалека сыпучей пыли. Это образование нередко залегает на сыпучем песку и в вертикальном направлении переходит в лёсс. Кривáн объясняет постепенное утончение постепенным перекрытием песка, т. е. постепенным прекращением возможности смешивания с песком.

Кажется, что это предположение непосредственно подтверждается условиями накапливания современных падений пыли. Если эти падения пыли скорее имели бы место летом, то наряду с подобными лёссу образованиями, по всей вероятности, возможно было бы встретить образования, напоминающие лёссовый песок, предполагая, что в последнем случае взятие проб оказалось бы возможным. Однако сравнить падения пыли *дальнего происхождения* с ледниковой аккумуляцией в настоящее время еще не

представляется возможным и без этого данный вопрос остается нерешенным. Тем более, что лёссовый песок нередко распределяется по схеме постепенного, местного развития и сыпучий песок в горизонтальном направлении также переходит в лёссовый песок, в песчаный лёсс и в лёсс. При настолько очевидном проявлении местных отношений все прочие заключения стесняются на задний план.

С нашей точки зрения наиболее важным вопросом поэтому является то, возможно ли определить смешивание двух материалов инородного происхождения на основании *механического состава* лёссового песка и вообще переходных образований, и если да, то при каких условиях залегания.

Однако такое сопоставление возможно лишь в том случае, если связанное с образованием сыпучей пыли развитие осадков точно известно. Таким образом изучение переходных образований, в первую очередь, требует изучения изменений, имеющих место во время перемещения.

Переходные образования между лёссом, тонкозернистым песком и песком

Переходные образования с точки зрения гранулометрического состава занимают промежуточное положение между лёссом и песком. На территории Венгрии они встречаются на многих местах, нередко широко распространены и залегают в одинаковой мере на поверхности и под ней. Группировку указанных образований исполнил Михальц. Он различает две основные группы, а именно переходные образования между лёссом (диаметром 0,02—0,05 мм) и песком (диаметром 0,1—0,2 мм), а также между лёссом и тонкозернистым песком (диаметром 0,05—0,1 мм). В пределах каждой из указанных групп известны хорошо различимые, характеристические образования: переход между лёссом и песком включает в себе лёссовый песок и песчаный лёсс, а переход между лёссом и тонкозернистым песком — лёссовый тонкозернистый песок (или лёссопесок) и тонкопесчаный лёсс. На основании количества преобладающей величины зерен в пределах указанных подразделений нередко можно различать и дальнейшие степени.

Состоятельность различения лучше всего характеризуется тем, что, вследствие характеристического унижения количества зерен 0,05—0,1 мм, лёссовый песок и песчаный лёсс на кривой гранулометрического состава нередко появляются с двумя пиками и бóльший пик одинаково может располагаться на участке лёссовой или песчаной фракции. В противоположность этому тонкопесчаный лёсс и лёссовый тонкозернистый песок появляются с одним пиком, который ниже лёссового пика и отодвигается в провинцию зерен тонкозернистого песка (рис. 21).

Михальц описывает подобные образования из области между Дунаем и Тисой. В окрестности с. Пальмоноштора на поверхности широко распространяется лёссовый песок, а в районах г. Кишкунхалаш и с. Хайош

известны немного меньшие пятна лёссового тонкозернистого песка. Подобные образования были вскрыты также при бурениях. Материал лёссовых горизонтов, вскрытых между гг. Сентеш и Байя, местами представлен лёссовым тонкозернистым песком и эти слои как книзу, так и кверху нередко через лёссовый песок переходят в чистый сыпучий песок, отделяющий горизонты. Переход в лёссовый песок развивается и в горизонтальном направлении. Например на разрезе канала Дунай-Тиса, в районе г. Кечкемет, лёсс утончается и переходит в лёссовый песок, а затем в сыпучий песок.

К а д а р [17, 18] предполагает, что лёсс Токайских гор происходит из выдутого из области Ньиршега материала и рассматривает песчаный лёсс и лёссовый песок, появляющиеся на границе между указанными областями, как подобные переходные образования и как свидетельство местного происхож-

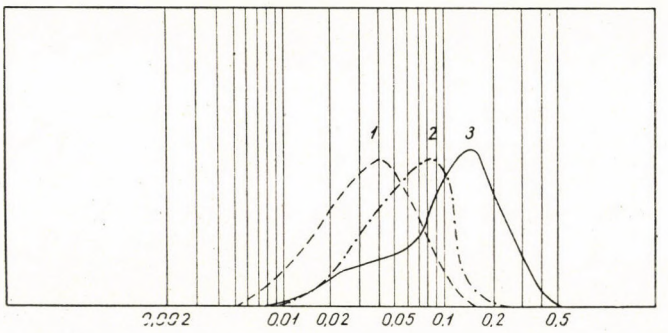


Рис. 21. 1. Тонкопесчаный лёсс. 2. Лёссовый тонкозернистый песок или лёссопесок. 3. Лёссовый песок с небольшим второстепенным пиком.

дения. По его мнению лёсс Трансданубии преобладающей частью также происходит из тонкозернистого материала, выдутого из покрытых сыпучим песком участках области между Дунаем и Тисой, и вообще каждый лёссовый участок, связанный с областью сыпучего песка, соответствует одному из звеньев последовательности местного развития. Вышеизложенная последовательность залегания образований изображается на рис. 22.

Как толковать смежность образований? По К а д а р у, это явление свидетельствует о местном происхождении лёсса. К р и в а н, в свою очередь, считает, что из материала лёссового песка местное происхождение можно приписать только фракции диаметром $>$ 0,1 мм, т. е. фракции, называемой катанной фракцией. Пытаемся объяснить возможные условия образования с аэродинамической точки зрения.

С этой точки зрения суммарно можно говорить об образованиях, включающих в себе зерна противоположных особенностей, т. е. хорошей и плохой взвешиваемости. Во время предыдущих исследований, когда изучалась только одна фаза осадкообразования, было установлено, что при течении подходящей интенсивности частицы размером $>$ 0,05 мм взвешены таким

же образом, как пылинки и могут проводить их на значительных расстояниях, причем в первую очередь сформируется последовательность развития гранулометрического состава взвешенного материала, характеризованная обогащением основной группы. Гранулометрический состав выдутого осадка во время взвешивания изменяется, однако это изменение является тем меньшим, чем меньше отдаляемся от места выдутия. Таким образом в ранней фазе развития, особенно, если преобладающая часть выдутого материала была представлена песком, может возникать смесь, содержащая зерна размером больше и меньше 0,05 мм взаимно в большем количестве, которая при подходящих условиях течения может осадиться еще в данной фазе. Повторение процесса приводит к накоплению большой массы осадков. В сущности этот способ развития следует называть единым или однородным развитием, фазовым, но состоящим из однородных фаз строением, что просто

Рис. 22. Принципиальная схема залегания лёсса, сыпучего песка и переходных образований.

значит, что имеем дело с осадившимся в ранней фазе и совершившим взвешенный путь материалом, т. е. с песчаной сыпучей пылью.*

Само собой разумеется, что сыпучая пыль, представляющая отдельные фазы осадкообразования, в этом случае также не может иметь полностью идентичный состав, так как наряду с расстоянием транспортная способность ветра также оказывает влияние на изменения состава. В конечном итоге кривая гранулометрического состава типичного лёсса также дает среднюю величину пылевых масс более или менее неодинакового состава, т. е. кривую частоты зерен. Однако до проведения намеченных исследований необходимо узнать фазы типичного развития взвешенного материала.

Материал современных падений пыли во время взвешивания без исключения перешел такую «песчаную» фазу развития. Как известно, имели место и падения пыли, наступающие в близкой от места выдутия, т. е. в ранней фазе, и этот способ образования даже следует считать сопровождающим

* Выражение «фаза» применяется как в смысле осадкообразования, так и в смысле развития. Например, многофазовое строение или фазы развития взвешенного материала и т. д.

явлением каждого пылеобразования. Однако выдутый материал не осадился во всей своей массе, а расчленился на фракции и эти фракции в дальнейшем развивались в виде самостоятельных систем; одни из них совершили длинный, а другие — короткий путь. Схема распространения падения пыли 1901 г. показывает это явление (рис. 23).

Основная характерность пылеобразования 1901 г. заключалась в том, что падения пыли от Северной Африки до Северной Европы имели место спорадически, на хорошо разграничаемых территориях. Выдутая вначале масса разорвалась на части и эти массы — по нашим соображениям — эффективным вертикальным перемещением, т. е. нисходящим воздушным течением были перемещены в близость земной поверхности.

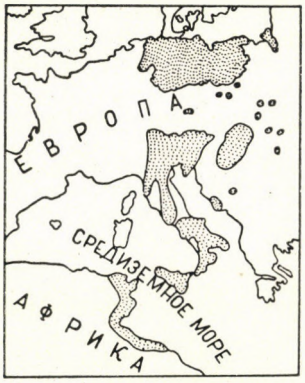


Рис. 23

В уже описанном падении пыли 1941 г. по сути дела мы узнали конечную фазу развития *пылевой массы, подпавшей под господство условий осаждения.* Над территорией Венгрии уже прибыла только хорошо сортированная пыль, содержащая примерно до высоте с. Пахи также песок. Аккумуляция в действительности началась в Северной Югославии. Материалы, осаждающие из продвигающейся к северозападу массы (Сегед, Кишкунфеледьхаза, Пахи, Будапешт, Мишкольц), представляют моменты развития накапливающегося материала.

Потеря, возникающая из-за расчленения пылевого облака и осаждения одного или другого из пылевых облаков, конечно не противоречит прежнему установлению, по которому зерна размером меньше 0,05 мм до области осадконакопления образуют неизменную или едва изменяющуюся часть взвешенного материала. Это относится к потере материала, непременно наступающего во время взвешивания и, в первую очередь, на *горизонтальном участке* пути взвешивания. Однако расчленение пылевого облака и его вертикальный путь уже являются перемещением, переменой направления

взвешенной смеси и это нельзя спутать с потерей материала, наступающей во время перемещения. Способ и место отрыва являются случайными; способы потери материала и развития представляют собой непрерывный процесс, происходящий по известному порядку.

Понятие «неизменной фракции» на первый взгляд скорее всего оспаривается тем, что зерна размером 0,01—0,02 мм в отдельных случаях обособляются от быстрее осаждающихся зерен 0,02—0,05 мм. Это имело место и в 1941 г. Процесс несомненно наступал *во время взвешивания*, но беспременно *по нисходящей ветви пути*, после потери сопровождающих зерен. Подобное

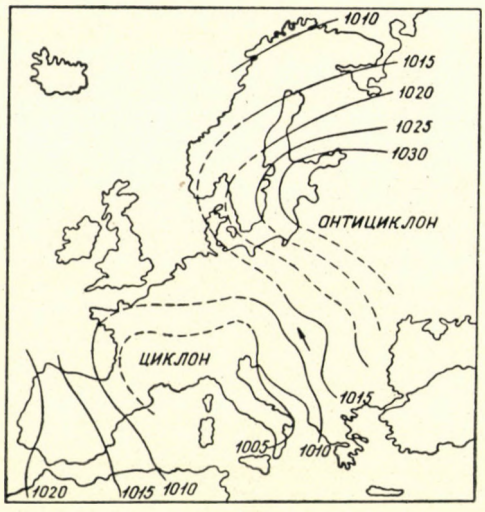


Рис. 24. Схема области соприкосновения циклона, перемещающего сыпучую пыль, и северовосточного антициклона 1941 г.

обособление во время накапливания может иметь место где бы то ни было, в какой-либо фазе развития.

Таким образом сущность вопроса заключается в том, что в пределах основной группы обособление осуществляется при господстве условий осаждения. Коренное изменение условий течения по необходимости приводит к всеобщему или периодически повторяющемуся ненормальному ослаблению интенсивности течения и к значительным изменениям амплитуд транспортной способности. В то время, как материал попадает в нарушенный участок пути, направление течения — в вертикальном направлении — также изменяется. Наступающее смущение может вызвать не только потерю сопровождающей группы, но и распад всей системы и разложение основной группы. Остаточные группы на сравнительно коротком участке пути еще могут продвигаться, но длительность их жизни незначительна, процесс является необратимым и сплошно заканчивается. Где могут сформироваться нарушенные участки во время перемещения? Наблюдения указывают на то, что

в первую очередь на пограничных областях ветровых систем, проникающих одна в другую (циклон-антициклон, 1941, 1942, 1896? гг.) (рис. 24).

Направление распространения падения пыли и его продольное распространение отмечены стрелками. Первичное направление продвижения пылевой массы было северное, однако вследствие того, что перемещающий циклон натолкнулся на антициклон, изменялись не только структура ветра и его транспортная способность, но также общее направление продвижения. На участке между выдутием и аккумуляцией нигде не было наблюдено падений пыли, но, несмотря на это, можно говорить о падении песка весьма

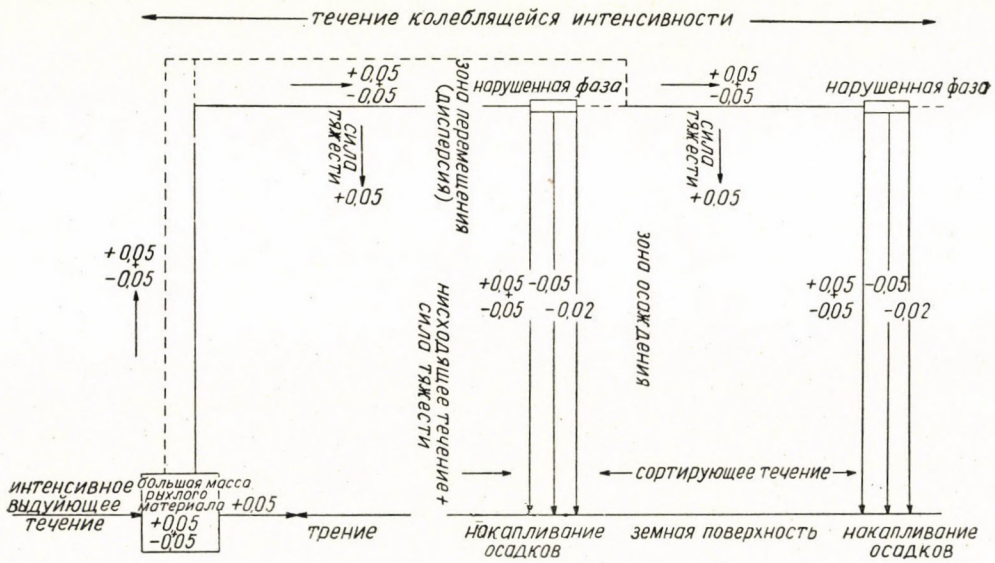


Рис. 25

незначительного размера. Однако осаждение песчаных зерен (диаметром 0,05 мм), обладающих повышенной скоростью падения, является постоянным, но все же едва ли наблюдаемым процессом.

Вышеприведенный рисунок (рис. 25) показывает целую серию событий пылеобразования, а также те участки пути, которые с точки зрения изменения гранулометрического состава необходимо подвергнуть исследованиям. Пунктиром изображаются разные возможности расчленения пылевого облака.

Случается, что пылевое облако появляется без бурных сопровождающих явлений. Однако такие падения пыли являются редкими и их отношения с трудом обнаруживаются. Большие падения пыли вообще могут быть объяснены сложными метеорологическими явлениями, даже если не имеем дело с встречей циклона и антициклона. В подобном смысле выяс-

няет Ж. Р о н а также падение пыли 1901 г.; краткая сводка его изложений, ввиду их важности, цитируется буквально.

«...в указанные дни барометрическая депрессия от морских берегов Африки в северном направлении прямо продвинулась в Среднюю Европу, т. е. прошла над теми же областями, где падение пыли действительно имело место. Одновременное и однонаправленное продвижение депрессии и падения пыли наверно не является случайным, а между двумя явлениями должна существовать логичная связь.

«....мне думалось, что пыль могла переместиться лишь течением более верхних слоев и что между направлением депрессии и падения пыли существует лишь посредственная связь, ибо верхнее течение определило направление смещения депрессии. Первой причиной возникновения падения пыли я считал депрессию, вихревое движение, которое в пустыне, подобно песчаной воронке (тромбу) подняло песок ввысь, в то время как дальнейшее перемещение песка оказалось задачей верхнего воздушного течения. Дело в том, что нижний ветер (= сортирующее течение. Мое примечание. Л. М.) в Венгрии не совпадал с направлением распространения падения пыли; напр., в г. Риека пыль выпадала при северовосточном, а на других местах при восточном или юговосточном ветре, хотя явление падения пыли несомненно распространилось с юга к северу.

«Следовательно над нижним вихрем (депрессией) господствовало южное течение (в аэрологическом смысле — разграниченная зона перемещения. Мое примечание. Л. М.), которое способно переместить тонкие пылинки на значительные расстояния, в то время как более тяжелые зерна в большых массах выпадали в более южных областях, вблизи исходной точки, так как по имеющимся данным интенсивность всего явления к северу также постепенно ослабела. *По моему, нижний ветер только бросил на землю выпавшую с более высоких зон пыль.* Поэтому я различил данное падение пыли от падения пыли февраля 1896 г., при котором сам нижний ветер (дующая от нижнего течения Дуная буря) переместила и песок, т. е. направление распространения падения песка полностью совпадало с нижним ветром (курсив мой. Л. М.).»

Б а ч о [8] установил, что в 1941 и 1896 гг. состояние погоды было поразительно сходно и поэтому он считал, что падение пыли 1941 г., подобно предыдущему, также имело местное происхождение. Однако ввиду того, что на основании исследований М и х а л ь ц а, а также на седиментационной основе без свякого сомнения доказано, что падение пыли 1941 г. не имело местное происхождение, на основании невольно напрашивающегося сравнения без преувеличений можно предполагать, что падение пыли 1896 г., считающееся имеющим местное происхождение, также не является таким. В 1941 г. на месте встречи перемещающего циклона с антициклоном, в области Бачка свирепствовала буйная поверхностная буря, создавая впечат-

ление, что пыль происходит из Бачки. В 1896 г. бури возникли в окрестности нижнего течения Дуная, что могло создать подобное впечатление.

Возникшая неопределенность без изучения материала не может быть полностью рассеяна и дискуссии о происхождении современных падений пыли нельзя приписывать особенное значение. Изучение падений пыли и разбросов туфа недавнего прошлого обогатили наши знания такими механическими анализами, что самые важные вопросы развития осадков могут быть обсуждены и этим путем.

Фазы развития взвешенного материала

Что является наиболее существенной причиной изменения гранулометрического состава? Каждое поднимающее движение является конечным и переходит в движение другого рода. Относительно перемещенного зерна это обозначает бесперебойный круговорот подъемов и опусканий, а в отдельных фазах — необратимое выключение части зерен. Во время транспортировки образовывается неравномерно рассыпанное скопление материала, лишенное возможности сортирования. Поведение неравномерно рассыпанного и беспрерывно изменяющегося скопления материала с такой вероятностью имеет результатом ход выключения зерен, чем в случае, если бы мы имели дело с изменениями равномерно рассыпанной и равномерно осаждающейся системой. Вероятность этого не только доказуема, а по косвенному пути также получаются аналогичные результаты. Неисчислимые изменения, имеющие место в пределах системы, выражаются в простой форме, а именно в гранулометрическом составе осаждающегося материала, и на это с надлежащей вероятностью можно построить механизм перемещения.

Наша цель состоит в том, что эти заключения должны быть численно проведены до конца. Ясная картина о данной серии явлений получается на основании следующих соображений.

Исходим из песка, состоящего из 10% зерен 0,02 мм, 20% зерен 0,05 мм, 20% зерен 0,1 мм и 50% зерен 0,2 мм (ок. 100 зерен). После полного выдутия песка перемещение осуществляется воздушным слоем мощностью 50 м (зоной перемещения), который может считаться замкнутой системой. В пределах этого слоя при помощи соответствующего течения создается совершенная смесь взвешенных зерен и воздуха («равновесное» состояние). Однако это равновесное состояние время от времени нарушается, а затем, вследствие ритмических усилений и ослаблений течения опять восстанавливается. Таким образом совершенное равновесное состояние чередуется с противоположным состоянием, когда часть зерен попадает вне системы. Продолжительность фазы покоя («неравновесного» состояния) принимается равной 10 сек. и предполагается, что в течение этого времени воздух находится в по-

кое. Ибо течение, необходимое для взвешивания зерен размером 0,05 мм, хотя в небольшой мере, но все же замедляет осаждение зерен сопровождающей группы, а именно чаще всего в направлении меньшего диаметра. Однако определить степень замедления невозможно и поэтому при опыте включаются фазы полного покоя, когда просто учитываются скорости осаждения, измеренные в спокойном воздухе.

На основании данных условий на рис. 26 изображается полный круговорот. Дисками представляются зерна, а поставленными к ним числами —

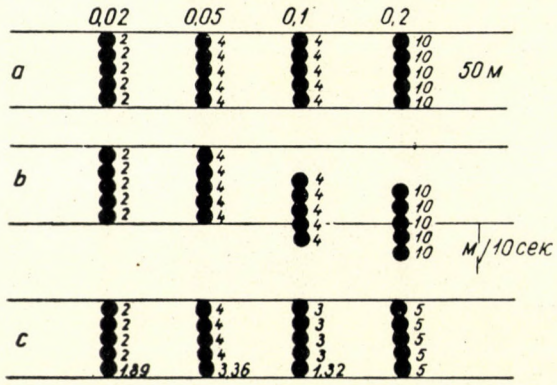


Рис. 26

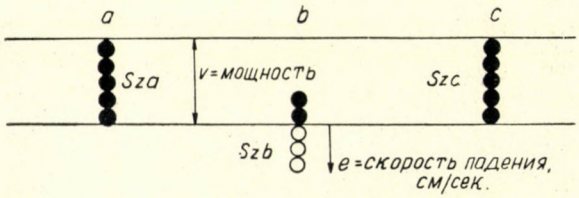


Рис. 27. Sza = количество зерен в моменте „a". Szb = количество зерен, выпадающих из системы зерен в моменте „b". Szc = количества зерен в моменте „c".

коэфициенты зерен. Момент «a» отмечает равновесное состояние (совершенную дисперсию), момент «b« — покой воздуха продолжительностью 10 сек., а момент «c» — восстанавливающееся равновесное состояние.

Вследствие полного покоя воздуха продолжительностью 10 сек. из падающих на 25 м зерен 0,2 мм 50% и из падающих на 16,7 м зерен 33,4% попадают вне системы, т. е. осаждаются. Из зерен 0,05 мм осаждаются 3,2%, и из зерен 0,02 мм 1,1%. Соответственно этому равновесное состояние, восстанавливающееся в момент «c», осуществляется значительно меньшим количеством сопровождающих зерен и почти неизменным, но относительно значительно большим количеством зерен размером $< 0{,}05$ мм.

Повторяющиеся таким же образом следующие круговороты уже не изображаются, но сформирующиеся результаты в процентах количества всех зерен взвешенного и в дальнейшем материала показаны на нижеприведенной таблице и на рис. 28.*

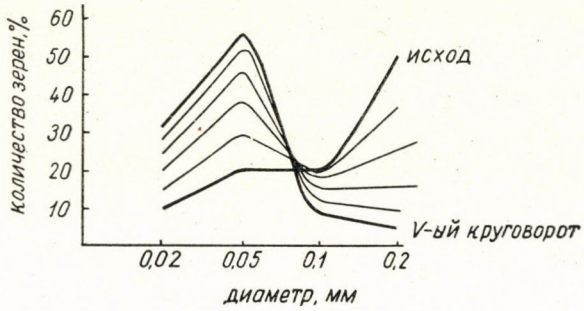


Рис. 28

Возникает вопрос о том, до какой степени можно характеризовать развитие взвешенного материала таким простым способом и при кажущемся произвольном выборе условий. В обстановке опыта можно изменить только продолжительность фаз покоя, диаметр системы и — может быть — скорость падения.

Однако изменение диаметра системы равноценно с изменением продолжительности фаз покоя. А это не играет никакую роль в отношении направления и характера процентного смещения гранулометрического состава. Однако этот вопрос имел бы большее значение, если бы сравнение фаз покоя с совершенным в пространстве путем оказалось возможным и нам пришлось бы определить размеры изменений, имевших место на совершенном участке пути. Если состав выдутого материала известен, то вместо этого можно только

* Для исчисления был проведен следующий простой вывод: мощность воздуха относится к количеству зерен в момент «*a*» (*Sza*), как скорость падения к количеству выпадающих из системы зерен (*Szb*) в момент «*b*» (рис. 27):

$$\frac{v}{Sza} = \frac{e}{Szb}$$

из этого

$$Szb = Sza \cdot \frac{e}{v}$$

Так как в новом равновесном состоянии («*c*») количество зерен будет равным: $Szc = Sza - Szb$:

$$Szc = Sza - Sza \cdot \frac{e}{v}$$

В пределах одного расчета величина $\frac{e}{v}$ является постоянным коэфициентом, и таким образом

$$Szc = Sza - Sza \cdot k$$

	0,02	0,05	0,1	0,2	мм ⌀
Исход	10	20	20	50	%
I круговорот	14,6	28,6	19,7	36,9	%
II круговорот	19,6	37,5	17,7	25,0	%
III круговорот	24,2	45,4	14,8	15,6	%
IV круговорот	27,9	51,3	11,5	9,1	%
V круговорот	30,8	55,5	8,6	5,1	%

определить направление, в котором во время взвешивания гранулометрический состав должен развиваться. Уже другое дело определить, где и когда достигаются определенные фазы и достигаются ли они вообще.

Во время длительных фаз покоя пик пыли значительно повышается, кривые располагаются на увеличенных расстояниях, а кривые песчаной фракции также значительно углубляются. Промежуточные кривые составляются таким же образом, при помощи интерполяции.

Нельзя выбрать настолько продолжительные фазы покоя, чтобы грубые фракции отложились в пределах одной и той же фазы. Необходимо подчеркнуть, что уменьшение размеров частиц прямо пропорционально с уменьшением их количества. Величину коэфициента $\frac{e}{v} = k$ на горизонтальном участке пути вообще следует установить так, чтобы она была близка к нулю. Условия аккумуляции можно охарактеризовать именно повышением значения «k», т. е. длительными отклонениями покоя. На конце пути основная группа также разлагается и большая часть зерен размером меньше 0,02 мм обособляется.

Было уже указано, что ветер, способный к перемещению зерен 0,05 мм, понижает скорость осаждения более крупных зерен. Было также предположено, что количество пылевой фракции во время перемещения едва или совсем не изменяется. В обоих случаях наступает обогащение пыли и поэтому без непосредственных наблюдений нельзя решить, какова из двух возможностей является более вероятной. Осаждение песчаной фракции можно определить и без непосредственных наблюдений, так как осаждающаяся дальше пыль всегда содержит меньшее количество песка.

Если приписываем значение изменениям пылевой фракции, характер изменений все же может быть определен путем вставки таких фаз покоя, когда для фракции меньше 0,05 мм рассчитывается скорость падения, равная нулю, а для фракции размером больше 0,05 мм — четверть, треть, половина и т. д. измеренной в неподвижном воздухе скорости падения в одинаковой

или возрастающей в направлении более грубых зерен мере. Равноценным с этим является и тот способ, когда скорость падения зерен меньше 0,05 мм оставляется неизменной и скорость падения других зерен повышается.

Однако вставление таких фаз не вызывает существенные изменения в сформировании пиков. Сбег кривых остается идентичным, только пик пыли вырисовывается быстрее вследствие относительно более значительного уменьшения песчаной фракции (рис. 29).

Оба способа расчета в большей или меньшей мере соответствуют нашей цели, поэтому выбирается первый, более простой из них. Изменение продолжительности, «глубины», и порядка фаз покоя таит в себе множество возможностей, но оно неизбежно приводит к сформированию пылевого пика.

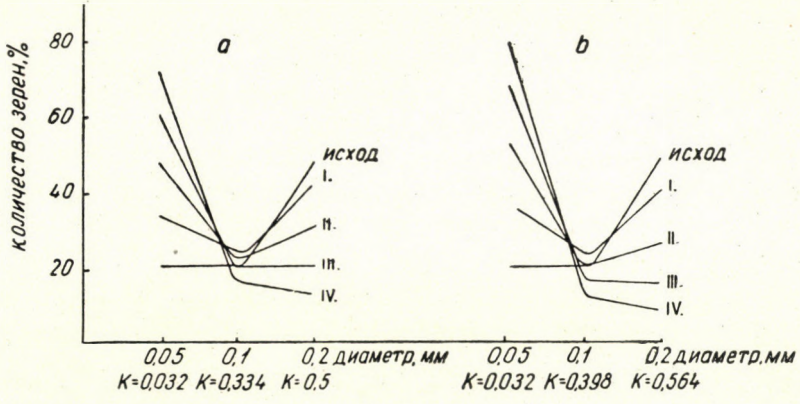


Рис. 29

В связи с этим возникает вопрос о том, какую роль играет выбранный способ расчета в сформировании промежуточных пиков. Необходимо выяснить сформирование характерных для переходных образований пиков 0,05—0,1 мм и 0,1—0,2 мм, так как из этого можно сделать вывод о составе исходного материала, или если это известно, то о возможном способе образования, и о связи с лёссом.

1. При одинаковом повышении скорости песчаных зерен (напр., в случае диаметра 0,1 мм с 167 см/сек. до 177 см/сек., в случае диаметра 0,2 мм с 250 см/сек. до 260 см/сек) пылевый пик быстрее сформируется, но в области песчаной фракции смещение не наступает. Рис. 29 изображает подобный этому расчет.

2. Повышение скорости песчаных зерен в возрастающей мере (при диаметре 0,1 мм — с 167 до 177 см/сек., при диаметре 0,2 мм — с 250 до 270 см/сек) вследствие все более быстрого уменьшения количества более грубых зерен в отдельных случаях может вызвать отсутствие пика 0,1—0,2 мм.

3. Применяя вместо приведенных в пунктах 1 и 2 сложных расчетных схем измеренные в неподвижном воздухе скорости падения (рис. 28 и 29), в крайнем случае впадаем в ту ошибку, что сформирование пика 0,1—0,2 мм выказываем с меньшей, а сформирование пика 0,05—0,1 мм — с большей вероятностью, чем они в натуре эвентуально сформируются. Уделяя внимание специфичности нашей точки зрения, это обстоятельство даже можно считать благоприятным, так как при знании местных материалов с большей уверенностью можно обособить материалы, из которых, напр., образование двухпикового лёссового песка — при однообразном, не очень изменчивом строении — выведомо. При помощи этого способа более надежно можно установить, можно ли сравнить образование лёссового песка с образованием осаждающегося в ранней фазе пылевого песка. Если это не оказывается возможным, данное образование может иметь только *смешанное, неоднородное* (катанное-взвешенное) строение.

Где и когда наступают в пространстве и во времени отдельные фазы развития, зависит от транспортной способности ветра. Пыль, прибывшая в 1941 г. над территорией Венгрии, попадала под господством условий осаждения в очень поздней фазе развития. Ветер, обладающий большей транспортной способностью, принес бы более грубый, соответствующий прежней фазе развития материал. Следовательно, ветер большей транспортной способности можно характеризовать тем, что отклонения покоя, относящиеся к данному участку пути, являются менее продолжительными или более редкими.

*

Что касается возникновения образований, а также расчетной схемы, относящейся к развитию элементарной фазы осадкообразования, были учтены следующие возможности. Расчетная схема в конечном итоге годится для определения принципиально возможных фаз превращения выдутых обломков или хоть для того, чтобы, исходя из конечного продукта, исполнить расчет в обратную сторону.

С целью расчета был проанализирован пустынный песок, происходящий из Либии. Были определены главнейшие фазы развития песка, а также его гранулометрический состав, с пересчетом на весовые проценты. Относительно переходных образований мы пришли к результату, что гранулометрическая ассоциация, соответствующая лёссовому тонкозернистому песку (лёссопеску), является образованием, закономерно появляющимся на позднем участке пути взвешивания, до сформирования пылевого максимума. Лёссовый тонкозернистый песок обладает *однородным строением*, т. е. о сочетании материалов существенно отличающего гранулометрического состава и различного происхождения в связи с его образованием не может быть речи. Это образование возникает посредством повторяющихся волн

дальних ветров с значительной транспортной способностью, или же ветров с небольшим радиусом действия и транспортной способностью. Вследствие этих двух принципиально возможных, но противоречивых обстоятельств, изучение лёссового тонкозернистого песка не может решать вопрос о происхождении лёсса.

Совершенно иначе обстоит дело с лёссовым песком, в тесном смысле : с двухмаксимумовым лёссовым песком, ибо расчет свидетельствует о том, что *у взвешенного материала нет фазы развития, проходящей через состояние с двумя максимумами.* Двумя максимумами может обладать только выдутый материал. Исследованный песок оказался двухмаксимумовым, однако после вычисления одного или двух круговоротов он «преобразовался» в одномаксимумовый песок.

Таким образом очевидным является то, что в данном случае не может быть речи об однородном строении, т. е. о сочетании материалов *незначительно отличающегося* гранулометрического состава и происхождения. Это образование имеет *смешанное*, неоднородное строение, значит оно образовалось путем смешивания или переслаивания катанного сыпучего песка местного происхождения и привнесенной из более удаленных местностей сыпучей пыли. Следовательно, если в качестве перехода между сыпучим песком и лёссом встречается подобное образование, то о связях развития — в обыкновенном смысле — не может быть речи, так как лёссовый материал, присутствующий в лёссовом песку, имеет чужое происхождение. Здесь имеем дело с инфильтрацией инородного материала. Это же относится и к песчаному лёссу.

Двухмаксимумовые разновидности лёссового песка особенно часто встречаются в вертикальных переходах между сыпучим песком и залегающим над ним лёссом. Об образованиях горизонтального перехода пока не имеется достаточного количества данных, по имеющимся сведениям здесь чаще встречается одномаксимумовый лёссовый песок. Одномаксимумовые разновидности лёссового песка не обладают признаками, принципиально исключающими возможность однородного строения, следовательно смешанное строение, т. е. допущение смешивания песка местного происхождения и пылевого материала дальнего происхождения, и что отсюда дальше следует — допущение дального происхождения присутствующего на одной стороне перехода лёсса — не является обязательным.

Значит, обе возможности существуют. Иначе обстоит дело, если придется решать вопрос о том, могли ли образоваться лёссовые пески известного гранулометрического состава из материнских отложений, возможных в плейстоцене Венгрии. Однако этот вопрос требует дальнейшего обстоятельного изучения, связанного с многочисленными исследованиями материалов.

РЕЗЮМЕ

Данная статья рассматривает законы эолового осадкообразования в отражении осадкообразующей среды. Кёльбль установил, что скорость осаждения кварцевых зерен в воздухе, ниже диаметра 0,05 мм поразительно замедляется и что эта критическая величина зерен совпадает с верхним лимитом преобладающей величины лёссовых зерен.

Явление замедления осаждения можно объяснить возрастанием сопротивления среды. Значение сопротивления в конце концов зависит от величины движущей силы, то есть — при предположении постоянного тяготения — примерно от величины диаметра зерна. Однако движущая сила является функцией также величины тяготения; из этого следует, что, напр., при идентичной плотности воздуха, но при десятикратном тяготении критическая величина диаметра соответствует диаметру 0,023 мм, обозначающему десять раз меньшую массу.

Во время взвешивания зерна по сравнению с восходящими газовыми молекулами за исключением некоторых предельных случаев постоянно падают. В случае зерен различных диаметров взаимные отношения путей отдельных зерен определяются скоростью течения. В случае вихревого течения, течение молекул время от времени находится в невыгодном положении и не исполняет подъем, и поэтому некоторая часть зерен — в первую очередь, крупные зерна — осаждается. В текущем на значительной высоте воздухе это является неизбежным спутником транспортировки, приводящим к сортированию тонких зерен. При знании скорости осаждения и исходного гранулометрического состава зерен можно определить ход сортирования.

Существенным является то обстоятельство, что в то время, как катанные зерна движутся только в плоскости местности, взвешенное зерно — вследствие своего подъема — попадает над воздушной зоной, в которой оно после осаждения подвергается дальнейшему распределяющему действию. Этот процесс имеет место в зоне осаждения и вызывает фациальные изменения лёсса с волнистым залеганием.

Современные падения пыли имели место на местах встречи различных ветровых систем. В пыли, выпавшей в 1941 г. на территории Венгрии, самостоятельно взвешенных зерен порядка глины не было, как на это указывают условия накопления. Нижнее отграничение преобладающей гранулометрической группы лёсса и сыпучей пыли (диаметром 0,01—0,02 мм) — в противоположность верхней, 0,05 мм-овой границе — можно объяснить не аэродинамическими явлениями, а особенностями гранулометрического состава, наследственными от выдутого материнского осадка.

Изучение изменений гранулометрического состава выдутого материала имеет большое значение с точки зрения выяснения происхождения и стратиграфической роли венгерских разновидностей лёсса. Ибо по мнению Кривана лёсс Венгрии преобладающей частью образовался из привнесенной издалека пыли, что противоречит господствующим до сих пор соображениям об исключительно местном происхождении лёсса.

На краях лёссовых слоев появляются т. н. переходные образования, связывающие лёсс с сыпучим песком. Необходимо решить вопрос о том, можно ли выявить на основании гранулометрического состава переходных образований: лёссового песка, лёссового тонкозернистого песка и песчаного лёсса некоторые явления смешивания, а именно присутствие дальной пыли, происходящей не из сыпучего песка. Ибо в данном случае о развитии из сыпучего песка, о предположенном Кадаром непосредственном местном происхождении не может быть речи.

Была разработана расчетная схема и — исходя из гранулометрическо состава известного материала — вычислены принципиально возможные продукты развития. Было установлено, что картина гранулометрического состава, характерная для лёссового тонкозернистого песка, появляется в поздней фазе пути взвешивания и что смешивание в этом отношении не выявляется. В противоположность этому, о двухмаксимумовом лёссовом песке и песчаном лёссе можно установить, что они образовались из близкого сыпучего песка и из привнесенной издалека пыли. Таким образом, на тех местах, где в горизонтальном переходе встречается подобное образование, там о развитии из сыпучего песка не может быть речи. Относительно одномаксимумового песка и песчаного лёсса требуется проведение дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kölbl, L.: Über die Aufbereitung fluviatiler und äolischer Sedimente. Min. u. Petr. Mitt. Leipzig 1931.
2. Kölbl, L.: Studien über den Löss. Mitt. d. geol. Ges. in Wien 1930.
3. Udden, I. A.: The mechanical composition of wind deposits. Augustana Library Publication 1898.
4. Cosseni, C. W.: Der Anteil des Staubes an der Bildung der Sedimentgesteine. VDI Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure Düsseldorf, 1953.
5. Grasberger, H.: Der Aufbau der Böden. Mit einem Anhang über die Kornzusammensetzung des Betons. Die Wasserwirtschaft XXVI. Jg. Wien 1933.
6. Bogárdi, I.: A hordalékmozgás elmélete. (Теория движения наносов.) Akadémiai Kiadó, Budapest 1955.
7. Swineford, A. and Frye, I. C.: A mechanical analysis of windblown dust with analyses of loess. Am. Journ. of Science vol. 243, 1945.
8. Bacsó, N.: Porhullás Magyarországon 1941. február 1-én. (Падение пыли в Венгрии 1 февраля 1941 г.) Az Időjárás XVII. évf. Budapest 1941.
9. Miháltz, I.: Az 1941. évi porhullás. (Падение пыли 1941 г.) Földtani Közlöny, LXXXV. k. Budapest 1955.
10. Schafarzik, F.: Az 1901. március 11-i porhullásról. (О падении пыли 11 марта 1901 г.) Földtani Közlöny XXXI. k. Budapest 1901.
11. Róna, Zs.: Magyarország éghajlata. (Климат Венгрии.) Budapest 1909.
12. Róna, S.: Sandregen in Ungarn. Meteor. Zeitschrift 1896.
13. Kriván, P.: Die erdgeschichtlichen Rhytmen des Pleistozänzeitalter. Acta Geologica II. fasc. 1—2. Budapest 1953.
14. Kriván, P.: A középeurópai pleisztocén éghajlati tagolódása és a paksi alapszelvény. (Климатическое расчленение среднеевропейского плейстоцена и лёссовый разрез у с. Пакш.) M. Áll. Földtani Int. Évkönyve, XLIII. k. Budapest, 1955.
15. Miháltz, I.: A Duna—Tisza köze déli részének földtani felvétele. (Геологическая съемка южной части области между Дунаем и Тисой.) M. Áll. Földtani Intézet Évi Jelentése. Budapest, 1950.
16. Miháltz, I.: La division des sédiments quaternaires de l'Alföld. Acta Geologica, II, fasc. 1—2. Budapest, 1953.
17. Kádár, L.: A lösz keletkezése és pusztulása. (Образование и разрушение лёсса.) Közlemények a Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem Földrajzi Intézetéből. Debrecen, 1954.
18. Kádár, L.: Hozzászólás Kriván P.: „A pleisztocén földtörténeti ritmusai. Az új szintézis" c. előadásához. (Выступление к докладу П. Кривана: «Историческо-геологические ритмы плейстоцена. Новый синтез».) MTA. „Alföldi kongresszus" anyagából. Budapest, 1953.
19. Bulla, B.: Hozzászólás Kriván P.: „A pleisztocén földtörténeti ritmusai. Az új szintézis" c. előadásához. (Выступление к докладу П. Кривана: «Историческо-геологические ритмы плейстоцена. Новый синтез».) MTA. „Alföldi kongresszus" anyagából. Budapest, 1953.
20. Bulla, B.: Általános természeti földrajz. (Всеобщая естествогеография.) Budapest, 1954.
21. Mihályi—Lányi, I.: Классификация венгерских разновидностей лёсса и прочих образований сыпучей пыли. Acta Geol. II, fasc. 1—2, 1953.
22. Vendl, A., Földvári, A., Takáts, T.: A budapestkörnyéki löszről. (О лёссах окрестности г. Будапешт.) Mat. Term. tud. Értesítő, LII, Budapest, 1934.

DIE ÄOLISCHE SEDIMENTATION

L. MOLDVAI

Zusammenfassung

Der vorliegende Absatz untersucht die Gesetze der äolischen Sedimentation im Spiegel der Eigenschaften des Sedimentationsmediums, mit Berücksichtigung der Angaben der rezenten Staubfälle und Lössuntersuchungen. Kölbl stellte fest, dass die Ablagerungsgeschwindigkeit der Quarzkörnchen in der Luft sich unter einem Diameter von 0,05 mm auffallend vermindert. Dies hat zur Folge, dass sich die Schwebneigung dieser Körnchen in erhöhtem Masse

steigert, diese Körnchen sind daher in der Lage, eine Zeitlang schweben und z. B. nach Ausblasung eines gemischtkörnigen Sandes sich abgesondert, unter besonderen Verhältnissen ablagern zu können. Diese kritische Korngrössengrenze fällt mit der oberen Grenze der vorherrschenden Korngrösse des Lösses überein.

Das Phänomen der Verlangsamung der Ablagerung kann durch die Zunahme des Widerstandes des Mediums erklärt werden. Die Grösse des Widerstandes hängt ja schliesslich von der Grösse der Bewegungskraft, also bei Voraussetzung einer beständigen Gravitation von der Grösse des Korndurchmessers, von der Masse des Körnchens ab. Die Bewegungskraft ist aber nicht nur eine Funktion der Kornmasse, sondern auch der Grösse der Gravitation. Es geht daraus hervor, dass bei einer identischen Luftdichte, aber einer aufs Zehnfache erhöhten Gravitation der kritische Wert des Durchmessers mit dem der zehnmal kleineren Masse entsprechenden Wert, d. h. 0,023 mm, im Falle einer zehnmal kleineren Gravitation aber mit dem Werte 0,11 mm übereinstimmt, was im gegebenen Falle die Verschiebung der vorherrschenden Korngrössengrenze des sich bildenden Lösses und auch die Veränderung seiner Masse verursachen muss.

Da das Schweben der Körnchen durch die Abstossung der Gasmoleküle hervorgerufen wird, ist es durch die Strömungsrichtung beeinflusst. Im Verhältnis zu den aufwärtsströmenden Gasmolekülen sind die Körnchen in einem steten Fallen, ausgenommen die Strömung mit einer unendlich grossen Geschwindigkeit oder den Fall einer unendlich kleinen Korngrösse. Bei einer seitwärtigen oder senkrechten (aufwärts gerichteten) Strömung bedingt ebenfalls die Strömungsgeschwindigkeit die steigende oder absinkende Bewegungsrichtung und im Falle von Körnchen mit verschiedenem Durchmesser das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Kornbahnen.

Im Falle einer Wirbelströmung hat die zeitweilig nachteilige Lage der Molekularströmung zur Folge, dass ein Teil der Körnchen, u. zw. in erster Reihe die grösseren Körnchen, ohne hinreichende Hebekraft bleiben und ihre Weiterbeförderung daher aufhört. In der in grosser Höhe dahinströmenden Luft tritt dies unvermeidlich ein und verursacht die allmähliche Sortierung und Segregation der feineren Körnchen. Auch in dieser Hinsicht wird der Fortgang der Sortierung vom Verhalten der Körnchen mit einem guten Schwebvermögen — also mit einem Durchmesser unter 0,05 mm — ausdrücklich betont. Wenn wir die Ablagerungsgeschwindigkeit und die ursprüngliche granulometrische Zusammensetzung kennen, kann der Fortgang der Umwandlung der granulometrischen Zusammensetzung bestimmt werden.

Der wesentlichste Unterschied zwischen den durch schwebend und gerollt transportierten Körnchen zurückgelegten Bahnen besteht darin, dass während das gerollte Körnchen sich nur in der Ebene des Terrains bewegt, das schwebende Körnchen zufolge seines Emporsteigens über eine gewisse Luftzone gelangt, in welcher es nach Beginn seiner Sedimentierung einer weiteren bewegenden, anordnenden Tätigkeit ausgesetzt ist. Diese anordnende Tätigkeit spielt sich in der Ablagerungszone ab und führt unter dem Einfluss der hier wirkenden Faktoren zu bisher ungeklärt gebliebenen Faziesänderungen des Lösses: in den hochgelegenen Abschnitten erscheint ein gröberkörniger, in den tieferliegenden Abschnitten aber ein feinerkörniger Löss. Das Zustandekommen dieser Lössarten kann nur erklärt werden, wenn wir voraussetzen, dass die einstige Staubsubstanz von der in der Höhe dahinströmenden Luft transportiert wurde und unter diesem Luftstrome, in der Sedimentationszone, eine sog. sortierende Strömung wirkte, deren Intensität von den morphologischen Verhältnissen abhängt. Einzelne, bei den rezenten Staubfällen beobachteten Phänomene beleuchten die in der Sedimentationszone vor sich gehenden Vorgänge ebenfalls in ähnlichem Sinne.

Die rezenten Staubfälle treten am Treffpunkt verschiedener Luftsysteme auf. Laut den Untersuchungen von MIHÁLTZ konnte im Laufe des Staubfalles von 1941 in Ungarn festgestellt werden, dass seine Intensität und die durchschnittliche Korngrösse in der Richtung des transportierenden Windes abnahm. Die Verminderung der Korngrösse weist aber auch darauf hin, dass innerhalb der Gruppe der gut schwebenden Körnchen mit einem Durchmesser unter 0,05 mm eine nur schwer zerlegbare, sich absondernde Gruppe — mit einer unteren Grenze von 0,02 mm — angenommen werden muss. Die Analyse der herabgefallenen Staubkörner bestätigt weiterhin, dass im Staube Körnchen der Grössenordnung des Tones selbständig schwebend nicht vorhanden waren, diese trafen hier den grösseren Körnchen angehaftet ein. Es kann als eine allgemeine Regel festgestellt werden, dass die untere Grenze der vorherrschenden Korngrösse des Lösses und des fallenden Staubes (0,02 bis 0,01 mm ⌀) nicht auf ein aerodynamisches Phänomen, sondern auf eine vom ausgeblasenen Muttersediment ererbte Eigenschaft der granulometrischen Zusammensetzung zurückgeführt werden kann.

Vom Gesichtspunkte der Klärung des Ursprungs und der stratigraphischen Rolle der Lössarten Ungarns hat auch die Untersuchung der Veränderungen der granulometrischen Zusammensetzung des ausgeblasenen Materials eine gewisse Bedeutung. Nach der Ansicht von KRIVÁN entstand der Löss von Ungarn aus vorherrschend aus ferngelegenen Gebieten

herbeigeführtem Staub und einer kleinen Menge von beigemischtem lokalem Sand, was zu der bisherigen, einen ausschliesslich lokalen Ursprung voraussetzenden Auffassung in schroffem Gegensatz steht. Am Rande der Lössschichten treten sog. Übergangsformationen auf, welche den Löss mit dem Flugsand verbinden. Laut KÁDÁR stellt diese Verbindung einen augenscheinlichen Beweis des lokalen Ursprungs dar: nach seiner Auffassung entstand der Löss aus dem Staube, welcher aus dem Flugsand ausgesiebt wurde.

Vom Gesichtspunkte der Sedimentation muss jene Frage entschieden werden, ob auf Grund der granulometrischen Zusammensetzung der an der Grenze zwischen dem Flugsand und dem Löss auftretenden Übergangsbildungen, d. h. des lössigen Sandes, des lössigen Feinsandes und des sandigen Lösses das von KRIVÁN angenommene Vermischungsphänomen, d. h. die Vermischung des aus der Ferne stammenden Staubes und des lokalen Sandes nachgewiesen werden kann.

Zur Durchführung dieser Untersuchung musste die während des Transportes stattfindende Veränderung der granulometrischen Zusammensetzung auf eine Rechenoperation zurückgeführt werden. Aus der granulometrischen Zusammensetzung einer bekannten Substanz ausgehend wurden mit Benützung der hier veröffentlichten Methode die prinzipiell möglichen Umwandlungsprodukte des ausgeblasenen und schwebend transportierten Materials berechnet. Auf Grund dessen konnte festgestellt werden, dass die für den lössigen Feinsand bezeichnende granulometrische Zusammensetzung in der späten Phase des Schwebens auftritt. Vom zweihöckerigen lössigen Sand und sandigen Löss hat es sich dagegen erwiesen, dass sie durch die Vermischung des aus der Nähe stammenden Flugsandes und des aus der Ferne herbeitransportierten Staubes entstanden. Wenn also zwischen dem Löss und dem Flugsand in einem horizontalen Übergange eine zweihöckerige Formation auftritt, kann dort von einer Entwicklung aus dem Flugsand keine Rede sein; in diesem Falle kann das Staubmaterial des Lösses nur aus einer grösseren Entfernung herbeigebracht worden sein. Den einhöckerigen lössigen Sand und sandigen Löss, sowie die Bewertung eines solchen Überganges betreffend müssen aber noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

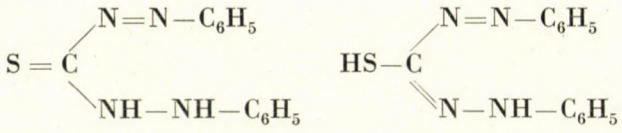
THE GEOCHEMICAL INVESTIGATION METHOD UTILIZING HEAVY METAL CONTENTS OF RUNNING WATERS

By

Á. Bergh, A. Z. T. Gedeon and L. Stegena

GEOPHYSICAL SURVEY OF HUNGARY

The study of the heavy metal content of running waters as a geochemical method of ore prospecting, as evolved by Vogt, Rosenquist, Sergeieff and Huff, has become widely spread in the last decade. The heavy metal content of natural waters is exceedingly small and demands a very sensitive analytical method. The use of organic reagents, forming coloured complexes with the elements in question, was found to be most appropriate. One of the most frequently used reagents, also adopted by the named authors, is diphenylthiocarbazone (dithisone):



Dithisone forms, depending on the pH of the solution, a reddish-coloured inner complex with a number of metallic elements. The reagent itself is water-insoluble, as well as its complexes with heavy metals. On the other hand, the complexes with alkali metals are soluble in water. For analytical purposes the reagent is used in chloroformic or carbon tetrachloridic solution. On shaking the water sample under investigation with the solution of the reagent in organic solvent, the dithisone and complexes remain in the organic phase if the medium is acidic or neutral. The organic phase shows simultaneously the green colour of dithisone and the red of the complexes, so that the colour of the solution shifts with increasing metal content from green through bluish green, greenish blue, blue, bluish purple and purple to red.

In alkaline solution the excess dithisone forms water-soluble alkali dithisonate. After the dissolution of the latter only the red heavy metal dithisonates are left in the organic phase.

For field analytical purposes the first, so-called mixt colour method, performed with a reagent whose pH was fixed mildly acid by means of a buffer solution, was revealed to be most useful, as it is more easy to observe colour shades than colour intensities with the naked eye. After the fixing of an appro-

priate pH and using masking reagents the method can be made specific for one or more metals.

If the simultaneous determination of the heavy metals to be reckoned with (Ag, Sn, Cu, Zn, Pb) is needed, it is best to fix the pH of the solution at about 8. The measurements published by WELCHER refer to cyanide buffer. The use of sodium acetate buffer is more convenient. However, according to our examinations, the latter causes a shift of the concentration curves towards lower values of pH, and therefore a fixing of pH at 5,5 to 6,5 is necessary.

In our investigations we have determined the total heavy metal content by using sodium acetate buffer. The methods of ore prospecting by water analysis mentioned in literature, recommend as a first step the investigation of larger rivers. In the regions revealed to be positive, the origin of the anomaly is determined by continuing the work upstream. However, the variation of the heavy metal content of the rivers in most cases is not quite as simple as that, as it does not depend solely on natural dilution. According to the studies of HEIDE, SZÁDECZKY-KARDOSS and others, pH and redox potential play important parts as well as sorptive processes, ion-exchange and biological factors. The investigations described below have corroborated these opinions. Because of this, certain alterations of the prospecting method were necessary.

In Table I the average heavy metal content of some North American rivers was compared with the heavy metal content of some of the rivers of the Carpathian Basin, as determined by the dithisone method.

Table I

River	Heavy metal content determined by the dithisone method Expressed in Zn p. p. m.	Author
Average of some North American rivers	0,1—0,02	HUFF
Danube at Budapest	0,026	Authors of this paper
Tisza at Szolnok above the Zagyva mouth.....	0,0011	Authors of this paper
Zagyva at Szolnok	0,012	Authors of this paper
Tisza at Szolnok below the Zagyva mouth	0,0020	Authors of this paper

The heavy metal content of the two accumulative streams of the Carpathian Basin, Danube and Tisza, as well as that of the Zagyva, accumulative river of the Mátra Mountains, the region selected for more detailed study can be regarded as zero value, fixing the smallest amount of heavy metal content that must be yet demonstrated. According to the method of ROSENQUIST and VOGT the sensitivity of the analysis has to be kept around this value. The concentration of the

Tisza is smaller, that of the Zagyva is about equal to the average given by HUFF. This is why we used the method of HUFF, adequate for the demonstration of similar concentrations, investigating the greater accumulative creeks of the Mátra Mountains. At this sensitivity the creek water analyses have — contrary to expectations — proved to be negative. No concentration exceeding that of the Zagyva was found, with the sole exception of the creek, running through the ore mine and flotating works in the environs of Gyöngyös, this creek being rich

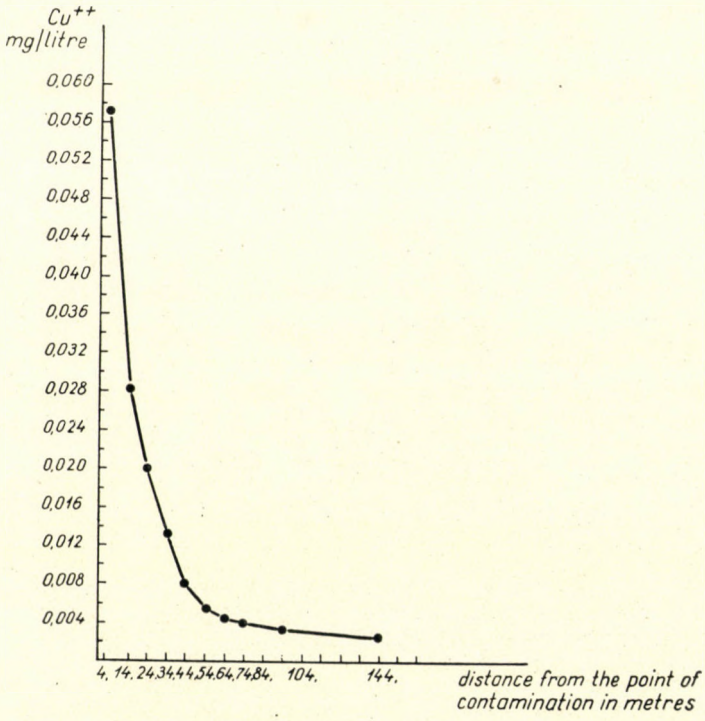


Fig. 1

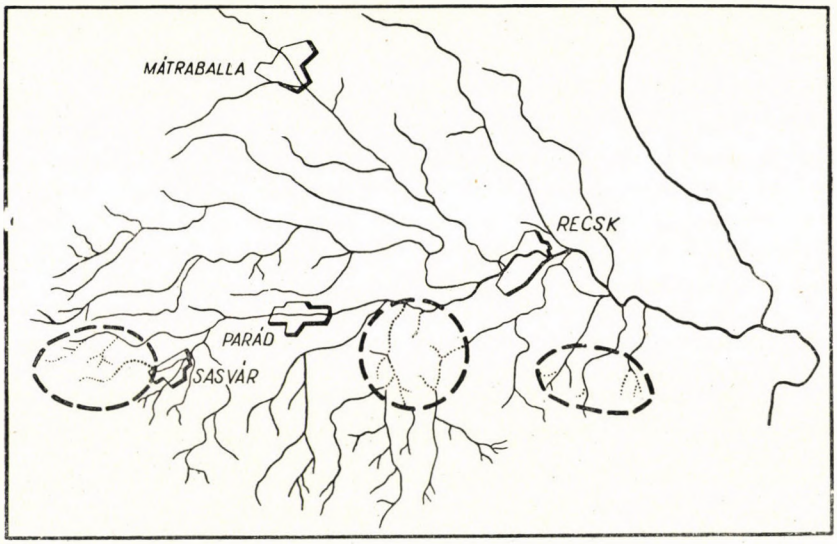
in metal ions. As a number of ore dikes and stocks are known at different points of the Mátra Mountains, the negative results can be interpreted in two ways. Either the metal ions do not dissolve at all, or they are extracted from the creek water by some secondary effect after dilution. To solve this dilemma an experiment of artificial contamination was conducted in one of the negative creeks. A solution containing 0,23 mg Cu^{++} per 100 millilitre was allowed to drip continuously into the creek for six hours and the Cu^{++} concentration of the water was examined at some points downstream (Fig. 1).

Four meters downstream from the point of contamination the water carried 0,05714 mg Cu^{++} per litre, whereas at a distance of 54 meters the concentration decreased to 0,00571 mg per litre. With other words, the Cu^{++} content

dropped to one tenth within the first fifty metres. There was no perceptible change in the amount of water carried by the creek.

The experiment was repeated on a creek "naturally" contaminated i. e. flowing through a dike zone. The result was the same ; heavy metal content exhibited a sharp rise after crossing the dike, but some 100 metres below the heavy metal ions were found to be missing.

It is seen in Fig. 1 that at a distance of 34 to 44 meters from the point of contamination the concentration decreases below the value found in the chief



1 *Surveyed creeks*

2 *Anomalous territories separated by investigation*

3 *Parts of creeks with more than 0,0003 p. p. m. heavy metal ions*

Fig. 2

water collector, the Zagyva river. Because of this it was necessary to increase the sensitivity of the method. The individual creeks were examined at intervals of 200 metres, with a process sensitivized for concentrations as low as 0,0003 mg Zn per litre by using more diluted dithisone and bigger samples of water. The results are seen in Table II, and Fig. 2. Three areas caracterized by elevated heavy metal content of the creeks are conspicuous. According to available geological information, all of the three outlined areas are actually ore-bearing. The method thus altered is adequate for the purposes of semi-regional prospecting in the nearer environment of ore bodies. More detailed data can be perhaps expected from soil analysis.

Further experiments were carried out in order to determine the modes by which the heavy metals enter the water (1), and the causes of downstream metal ion concentration drop (2).

(1) The heavy metal ions reach the creek either through the surrounding ground water, or by immediate contact of the water with ore outcrops. The first mode — the infiltration of ground water — was found to be the far more important one. Table II shows the results of three analyses, carried out at three successive dates, on one of the Mátra Mountains creeks of smaller heavy metal concentration. It is observed that the varying quantity of the carried water by one order of magnitude hardly influences concentration. The amount of drained heavy metals is, accordingly, essentially greater in flood times.

Table II

Date of analysis 1955	25, Oct.	29, Nov.	13, Dec.
Quantity of rainfall in the last 14 days preceding measurement, mm	99	20	4
Water carried, litre per minute	88	15	8
Heavy metal concentration, mg per litre	0,111	0,125	0,153
Drained heavy metal quantity, mg per minute ..	9,8	1,88	1,22

If the creek water accumulates heavy metal ions by direct contact with ore outcrop, a decrease of concentration should succeed the increase of water quantity and the conjugate increase of flow velocity. The concentration increase observed demonstrate the so-called "drainage effect" introduced by OSTLE on the basis of his creek water examinations for uranium. The successive rains tend to drive out by hydrostatic means the more ancient ground water which accumulated the heavy metals out of the rock crevices. The latter type of water migrating through the subsoil enters the creek at the times of rains and raises the heavy metal content.

The described drainage effect is favorable from the point of view of running water analysis, as the results obtained do not only represent the immediate surface but, because of the mobility of waters, the deeper zones as well. Thus a picture representing a larger area is obtained, which is apt to signalize the presence of an ore body even at greater distances.

(2) Another very important feature as regards our method is the disappearing — from the creek water — of the heavy metal ions dissolved at ore outcrops.

The phenomenon may be attributed to one or more of the following causes :

a) Chemical reaction with substances dissolved in the creek water.

b) Precipitation caused by the changes in pH and redox potential on moving from ground water into creek water.

c) Processes of ion exchange : adsorption at the creek bed, or on the sur-

face of suspended colloids, or incorporation into the lattice framework of silicate minerals.

One of the chemical reactions possible for heavy metals is the precipitation by the sulphide ion content of creek water. If the disappearing of the ions is the result of such a simple process, the reagent must be in excess of the metal ions to be neutralized. Therefore a concentration decrease proceeding with time is to be expected. The amount of metals to be demonstrated should consequently drop on longer storage, i. e. after the elapsing of the time necessary for the reaction. Samples of some creeks were collected from around the locality of dissolving of the heavy metals and stored for a longer time. At intervals the concentration was checked. The amount of heavy metals demonstrated by dithisone showed no perceptible drop even after some days. The negative result of the experiments excludes the possibility of the acting of any external reagent.

Another cause may be the difference in pH and redox potential of creek and ground water. The Mátra Mountains are covered throughout with leafy forests producing a forest soil with great humic acid content. The acid pH prevailing therein is favourable for the dissolution of heavy metals. Because of the higher pH values characterizing the creeks, the redeposition of metals of positive redox potential (as e. g. Cu) is to be expected. It is, however, assumed that this effect is of smaller consequence as the concentrations and redox potential changes involved are too small.

According to our investigations, the irreversible ion-exchange processes play an important part indeed. The heavy metals filtered into the creek are bound to, or exchanged by, the great amount of inorganic colloids, partly by superficial or intramicellar adsorption, partly built into clay mineral lattices. HEIDE — in connection with his work concerning the heavy metal content of the Saale River — established that suspended mud carries several times as much heavy metal than the water itself. The adsorptive capacity of the argillaceous wood soil of the Mátra Mountains is about 10 to 40 mg equivalent of heavy metals per 100 g of soil ; it is consequently able to adsorb e. g. 0,6 g of Cu^{++}. The heavy metal concentrations observed in the creeks are smaller by several orders of magnitude. It is considered most probable, according to our investigations, that most of this metal amount is bound irreversibly, by incorporation into the crystal lattices.

25-gram samples of three wood soil types from the Mátra Mountains were shaken for 30 min with 100 ml of room-temperature water, freed previously of heavy metals by dithisonic reaction. After treating the suspension with the centrifuge, the amount of dissolved heavy metals was determined with dithisone. After decanting, the soil samples were shaken out five times more with 100 ml of water, under identical circumstances, and the amount of dissolved heavy metals was determined each time. The fourth dose of water was contaminated with 50 μg of Cu^{++}. The results are seen in Table III.

Table III

	Heavy metal content of washing water, expressed in μg Cu^{++}		
	Soil I	Soil II	Soil III
1st washing	2,1	3,3	6,3
2nd ,, ...	3,5	3,8	6,8
3rd ,, ...	3,2	4,5	7,0
	Contamination with 50 μg of Cu^{++}		
4th washing	4,9	9,0	16,1
5th ,, ...	3,2	4,9	14,0
6th ,, ...	2,8	3,5	7,0

Of the 50 μg Cu^{++} introduced only 2 μg was bound reversibly by soil No I, the rest of 48 μg was not gained back. Soil No II absorbed about 6 μg reversibly and 44 μg irreversibly. The corresponding values were 17 μg and 33 μg, respectively, for soil No III.

Fig. 3 illustrates the results of analyses along a creek, performed at times of different water level. The shape of the anomaly exhibited no lengthening in the flow direction when the quantity of carried water increased. Such increase, however, should have been expected in the case of superficial adsorption, as the ratio of heavy metals in solid and liquid phase should then have been determined by a constant distribution factor. In the latter case, a greater amount of heavy metals should occur in the liquid phase on a volume increase of the same, with only a slow compensation of the excess.

The data of Fig. 3 strikingly illustrate the drainage effect mentioned. The values measured at higher water level are in general somewhat greater. The maxima at 850 m is especially well-defined, because of a more intense invasion of metal-carrying ground waters after abundant rainfall.

To the water volume increase after rainfalls a twin effect must be attributed. One of them is the drainage effect just treated. The other one is the dilution of the heavy metal solution in the creek by rain water. The temporal variation of the heavy metal content of creek water is a function of the above counter-acting factors. A shower like rain will rather cause dilution, whereas a soft rain will involve an increase of drainage and a rise of concentration.

It was revealed by measurements carried out at intervals on certain points that no important part must be attributed to biological sorption and occasional bacterial activity. The analyses were repeated at a number of points between May 1st, 1955 and February 15th, 1956. The results showed no variation except that caused by changes in rainfall. The significant decrease of plant

activity within the said period did not affect the heavy metal content of the creeks. It can be stated, as a consequence of the results described that the sensitivized method mentioned is to be used in every area where the ion-exchanging activity of argillaceous colloids must be reckoned with. The original form of the HUFF—ROSENQUIST process can be applied only where the quantity of dissolved heavy metals is great, or where the rocky river bed and clear water exclude the possibility of ion exchange processes.

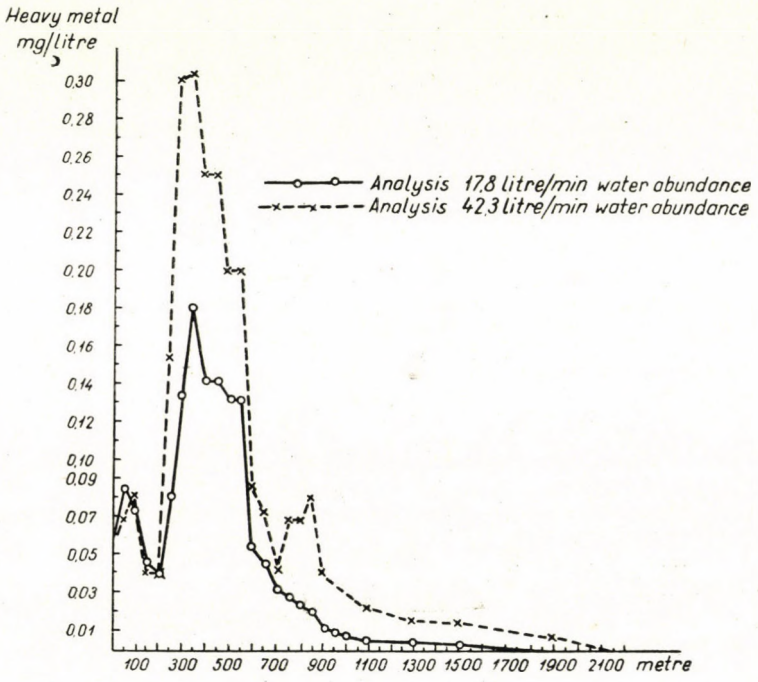


Fig. 3

Thanks are due to G. PANTÓ, B. JANTSKY, J. KISS and G. KISVARSÁNYI for their geological contributions and to M. POÓR for the help he gave in the field work.

SUMMARY

By investigations carried out in one of the ore-bearing districts of the Mátra Mountains, NE Hungary, the disappearance — within some 100 meters of the point of contamination — of heavy metal ions dissolved in the creeks was established.

As it has been demonstrated, the heavy metals found in creek water are not derived on immediate contact with the ore body, but rather from ground water that filtrates into the creek after migration through deeper soil horizons. The most important cause of the disappearing of heavy metal ions is the ion-exchange activity of inorganic colloides.

REFERENCES:

1. ROSENQUIST, A. M., VOGT, T.: Geokjemisk og geobotanisk malmleting V. Bettemelse av kobber i vannprøver analysemetoden. K. Norske vidensk selsk, Forh. **15**, 22, 1943.
2. STARR, C. C.: Leaf samples as an aid to prospecting for Zinc. Western Miner., **22**, 1943.
3. SERGEIEFF, E. A.: Water analysis for the prospecting of metallic ore bodies (in Russian). Razvedka Nedr, **12**, 2, 1946.
4. LEACH, P.: Simple chemical tests to aid prospectors. Eng. Min. J., **148** (10), 78—9, 1947.
5. WELCHER, F. I.: Organic analytical reagents. D. Van Nostrand Co. Inc. New York, 1947.
6. HUFF, LYMAN C.: A sensitive field test for heavy metals in water. Econ. Geol., XII, 1948.
7. WEBB, MILMANN: Heavy metals in natural waters as a guide to ore. Bull. Inst. Min. Metal, **518**, 1950.
8. LOVERING, T. S., HUFF, L. C. and ALMOND, H.: Dispersion of copper from the San Manuel copper deposit, Pinal County, Arizona. Econ. Geol., **45**, 493—514, 1950.
9. CHISHOLM, E. O.: A simple chemical method of tracing mineralization through light non-residual overburden. Canad. Inst. Min. Metal., **53**, 44—8, 1950.
10. MILLMANN, A. P.: Geochemical prospecting by the field analysis of surface waters. Mine and Quarry, **16**, 145—148, 1950.
11. WARREN, DELAVAULT and IRISH: Improved dithisone field test for heavy metals in water. Geol. Soc. Am. Bull., **61**, 12, 1533, 1950.
12. JAKOSKY, J. J.: Exploration geophysics. VIII. McGraw Hill, 1950.
13. HEIDE, F.: Geochemie der Süsswässer. Chemie der Erde, **16**, 1952.
14. WEBB, J. S.: A review of American progress in geochemical prospecting and recommendations for future British work in this field. Bull. Inst. Min. Metal., **557**, 1953.
15. KOCH, S.: A geokémia szerepe a földtani kutatásokban. (The role of geochemistry in geological research.) In Hungarian. Földtani Közlöny, LXXXIII, 1—3, 1953.
16. OSTLE, D.: Geochemical prospecting for Uranium. The Mining Magazine, XCI, 4, 1954.
17. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Geokémia (Geochemistry). In Hungarian. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1955.

О ГЕОХИМИЧЕСКОМ СПОСОБЕ РАЗВЕДОК, ОСНОВЫВАЮЩЕМСЯ НА СОДЕРЖАНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕКУЧИХ ВОДАХ

А. БЕРГ, А. Ж. Т. ГЕДЕОН и Л. ШТЕГЕНА

Резюме

Согласно исследованиям, проведенным на одной из рудоносных территорий гор Матра, ионы тяжелых металлов, попадавшие в воду ручьев, в пределах несколько сот метров от места попадания снова исчезают из нее.

Тяжелые металлы по проведенным исследованиям попадают в ручья не путем растворения руд, непосредственно соприкасающихся с водами ручьев, а посредством грунтовых вод, проникающих на значительную глубину и попадающих оттуда в ручья. Причиной исчезновения тяжелых металлов прежде всего является ионообменное действие анорганических коллоидов.

STUDIES ON THE DEUTERIUM OXIDE CONTENT OF WATER SAMPLES FROM OILFIELDS

By

K. Czike and P. Fodor-Csányi*

The deuterium oxide content of 31 water samples originating from the borings of different oilfields was determined.

As it was stated in our preceding paper [1], the D_2O content of water samples from borings was found to be generally higher than that of ordinary tap water. It was concluded thereupon that the waters of borings of the Great Hungarian Plain (Alföld) are of palaeomarine origin. This conclusion was also reached by E. Szádeczky-Kardoss [2] in an entirely different way. It was partly because of this that the study of the mentioned samples seemed of interest. Oilfield water studies are interesting furthermore, because the D_2O content of waters found with oil may yield some information as to the origin and migration of oil, the occurrence of oil being restricted to some well-defined strata. It was therefore attempted to establish a relationship between composition, age, sampling depth and D_2O-content of the water, in knowledge of the chemical composition of the same and of the geological age of the aquiferous horizon. It was further attempted in the course of experimental work to establish the superficial, vadose or mixed character of the waters.

Investigations of Japanese authors [3] have established the juvenile nature of some waters of volcanic origin. The D_2O-content of such waters never exceeded that of tap water: on the contrary, it was generally found to be somewhat smaller. A relationship between dry residuum, pH, temperature and density of the water and the concentration of certain ions was established. The density was found to be inversely proportional to the quantity of dry residuum and to acidity. It was similarly inversely proportional to temperature. Of the ionic concentrations only those of chlorine and calcium exhibited any regularity, being proportional to the density difference between sample and tap water.

As our samples were of non-volcanic origin, no density values smaller than that of tap water were to be expected. The density of sea water being, according to literature data as well as to our own results [1], higher by 2,3 to 3 γ than that

* In a former paper (Acta Geologica IV., 2, 1956) the author's name was erroneously written as "*J. Fodor*". Correctly it is "*P. Fodor-Csányi*".

of tap water, the samples investigated were expected to show a density excess if of marine origin.

Preparation of waters to be studied

The samples were prepared according to the method described in our previous paper [1]. The more oily samples were filtrated through active carbon. In this way part of the organic matter was eliminated by adsorption and the fluid became odourless.

The purifying of the samples has proven to be far more complicated and needing more time than that of water samples with small organic content. The samples had to be oxidated with permanganate and sodium peroxide for longer periods. The necessary degree of purity was then achieved by repeated distillation.

The density decrease effected by the individual steps of purification is illustrated by Table I.

Table I

		$\Delta\gamma$
Original density	0,998108	
After distillation	0,997823	285
Boiling I.	0,997791	32
Boiling II.	0,9977797	11,3
Oxydation with copper oxide	0,9977754	4,3
Distillation	0,9977749	0,5
Distilled water	0,9977740	0,9

Density determination. The float method of density determination was adopted [1] with tap water of Budapest—Csillebérc (essentially Danube water) for reference. Determinations were carried out at the temperature of 22,1° C.

Radioactivity measurements. The possibility of a detectable degree of radioactivity was considered to exist for all samples. The activity differences may have been characteristic of the vadose, superficial or mixed water types.

The sample to be studied was filled into a cylindrical container surrounding the GM-tube and located coaxially. In this manner the tube was entirely surrounded by the sample.

The dry residuum of the samples showing an activity exceeding that of the background was also investigated, this being carried out by means of an "end-on" counter. The small activity of the samples induced the authors to extend the period of the measurement to 15 to 30 minutes. To eliminate the effect of self-absorption the thickness of the dry residuum was held constant throughout.

The results of the above work are shown in Table II. The samples and the geological description of the aquiferous strata have been put at our disposal by courtesy of the Oil Prospecting and Producing Firm. The chemical analysis of the samples was carried out in the Laboratory for Oil Production.

Table II

Serial number	Name	Sign	Depth (metres)	Geologic age	Activity impulse/min	$\Delta\gamma$
1.	Szekrényvölgy—1	Szv—1	282	Miocene	24/5	0
2.	Szekrényvölgy—1	Szv—1	282	Miocene	206/30	0
3.	Szekrényvölgy—1	Szv—1	294,5—321,2	Miocene	23/5	0
4.	Bogács	Bs—6a	465,5—400—405,9	Triassic	28/5	0,4
5.	Nagylengyel	drinking water			28/5	0,4
6.	Ostoros—1	Ot—1	0—758,5	Triassic	90/15	0,6
7.	Görgeteg—Babolcsa	GB—5	1004—1280	Upper Pannonian	29/5	0,9
8.	Bázakerettye	B—301	1205—1208	Lower Pannonian	155/30	0,9
9.	Lovászi	L—19	1037—1042,5	Pannonian		1,0
10.	Bázakerettye	B—283	1160—1172, 1180—1194	Pannonian		1,0
11.	Bázakerettye	B—129	1194—1198	Pannonian		1,0
12.	Lovászi	L—78	1214—1220	Pannonian		1,1
13.	Lovászi	L—4	1268—1278	Lower Pannonian	28/5	1,4
14.	Lovászi	L—362	1287—1293	Pannonian		1,4
15.	Bázakerettye	B—300	1338—1342	Lower Pannonian	26/5	1,4
16.	Lovászi	L—183	1401—1405, 1406—1413, 1415—1422	Lower Pannonian	28/5	1,4

Table II (Continued)

Serial number	Name	Sign	Depth (metres)	Geologic age	Activity impulse/min	$\Delta\gamma$
17.	Nádudvar	Nu—10	1639—1642	Lower Pannonian	25/5	1,5
18.	Nádudvar	Nu—5	1801—1798	Lower Pannonian	25/5	1,6
19.	Hahót	H—55	1403—1423,5	Lower Pannonian, Miocene, Sarmatian, Tortonian	210/30	1,8
20.	Szolnok	Szo—7	2032—2057	Miocene		2,0
21.	Nagylengyel	NL—16	1962,5—1987,5	Tortonian and Cretaceous		2,0
22.	Nagylengyel	Nl—31	1993,5—2069,5	Tortonian		2,0
23.	Nádudvar	Nu—10	1737—1732	Sarmatian	25/5	2,3
24.	Nagylengyel	NL—6	1949—1956	Tortonian and Cretaceous	25/5	2,3
25.	Nagylengyel	NL—5	1956—1974,5	Tortonian and Cretaceous	24/5	2,3
26.	Nagylengyel	Nl—70	2199,7—2724	Tortonian and Cretaceous	25/5	2,3
27.	Nagylengyel	NL—78	2080—2081	Tortonian		2,3
28.	Nagylengyel	Nl—51	2021—2108	Cretaceous	28/5	2,3
29.	Nagylengyel	Nl—74	2255—2293	Cretaceous	28/5	2,7
30.	Cserkeszöllő	—	2300	Sarmatian	25/5	2,7
31.	Nagylengyel	Nl—81	2700			0

Results

The water samples of superficial origin (Nos 1 to 5) exhibited no increase in deuterium oxide.

The D_2O-content of ground water is proportional to depth within the limit of error. This relationship is illustrated by Fig. 1, showing D_2O-content plotted against depth of sampling. (Samples Nos 4 and 7 to 30.)

Sample No 6 is of mixed nature, exhibiting a deuterium oxide content somewhat exceeding that of superficial waters.

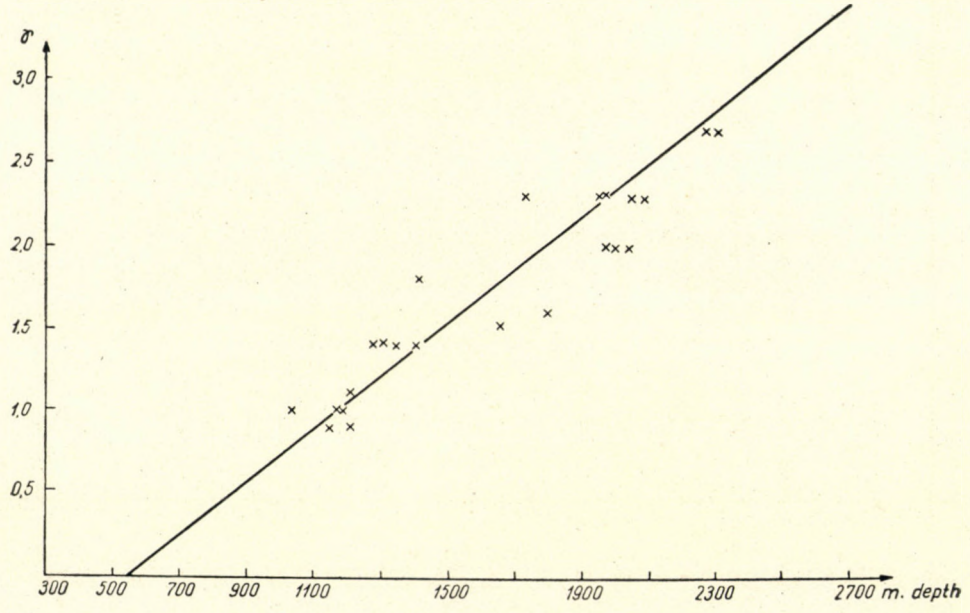


Fig. 1

Fig. 1 possesses only one point that shows a deviation exceeding the limit of error (Sample No 26). This sample was collected, contrary to the others, through a larger depth interval (some 500 meters). The smaller D_2O-content is probably the result of infiltration of superficial waters.

Although there is a marked difference between the deuterium oxide content of superficial and that of vadose waters, this parameter is useful only for characterizing waters of purely superficial or purely vadose origin. The method is not sufficiently precise for the assay of mixed waters, because in the case of e. g. equal parts of superficial and deep water the D_2O-content may decrease so as to fall within the limit of error.

According to Table II there is a definite relation between deuterium oxide content and geological age, inasmuch as the quantity of D_2O is, within the limit

of error, identical for samples coming from strata of the same age. (There is an exception in the case of Sample No 20 that comes from Miocene strata and shows an excess density of 2,0 γ as contrary to the zero density difference of the other Miocene samples.) The value of density excess amounts to 0,9 to 1,8 γ for Pannonian samples (Nos 7—19) and to 2,3 to 2,7 γ for Sarmatian samples (Nos 23 and 30). Miocene samples (Nos 1, 2, 3 and 20) exhibit no density deviation with the mentioned exception of Sample No 20. The samples taken from a sequence of Tortonian and directly underlying Cretaceous strata show an excess density of 2,0 to 2,7 γ (Nos 21, 22, 24 to 29). The value for Triassic samples (Nos 4 and 6) amounts to 0,4 to 0,6 γ. The excess is in no way related to the succession of geologic ages.

According to the radioactivity determinations there were only two samples (Nos 2 and 19) whose activity was above the background of 25 imp/5 min. The activity values were determined upon dry residuum, the thickness of the sample stratum being held constant. The amount of activity shows no relation to depth, it depends probably on the amount of soluble radioactive material contained in the rocks.

It would be worth while to investigate also the radon content of the samples as the greater activity of radon may perhaps indicate relationships that could not be detected by the described method.

Table III shows the relation of the amount of dry residuum to deuterium oxide content. It is interesting to compare these values to those obtained by SZÁDECZKY-KARDOSS for borings [2] made on the Great Hungarian Plain.

According to SZÁDECZKY-KARDOSS, the analysis data of the waters of borings give an immediate possibility for the rapid determination of the geological age and facies of the strata of the deep underground. This author distinguishes 4 types of water :

(1) Intensely saline water with dry residuum exceeding 10 g/litre and with a great percentage of chlorides : marine, eventually brackish formation of Miocene and older age.

(2) Saline water with dry residuum less than 10 g/litre, usually around 4 to 6 g/litre : brackish lower Pliocene with Caspian traits.

(3) Water with sodium hydrocarbonate, containing less than 2 g of dry residuum pro litre : late Pliocene and Pleistocene freshwater deposits.

(4) Water with less than 1 g/litre of dry residuum : mostly from the youngest (Upper Levantine and Pleistocene) formations.

Our samples were derived from territories other than the Great Hungarian Plain : in spite of this the relations found were similar to those described by SZÁDECZKY-KARDOSS.

The samples of Table III showing a dry residuum of 7,32 to 37,0 g/litre fall into Group No 1 of SZÁDECZKY-KARDOSS. The corresponding values of density difference lie between 1,4 and 2,7 (Samples Nos 13 to 18, 20, 23, 29, 30).

Table III

Serial number	Dry residuum (g/litre)	Chloride (g/litre)	Chloride percent	CO_3^{--} mg/litre	HCO_3^{--} g/litre	HCO_3^{--} percent	$\Delta\gamma$
1.	2,72	0,033	1,21	971,2	0	0	0
2.	—	0,016	—	932,4	0	0	0
3.	0,687	0,016	2,48	—	0,316	46,46	0
4.	0,751	0	0	—	0,355	47,33	0,4
5.	0,584	0	0	—	0,423	78,33	0,4
6.	2,884	0,237	8,23	116,6	1,185	41,14	0,6
7.	2,896	0	0	—	2,04	70,59	0,9
8.	5,52	2,59	46,92	0	1,413	25,59	0,9
9.	2,4	0,333	13,75	—	—	—	1,0
10.	—	0,865	—	0	2,038	—	1,0
11.	—	1,116	—	0	1,909	—	1,0
12.	6,96	1,237	17,77	0	2,071	29,75	1,0
13.	9,55	1,895	19,84	0	2,483	25,99	1,4
14.	7,32	1,073	14,66	31,0	2,62	35,79	1,4
15.	10,95	3,59	32,7	95,4	1,78	16,2	1,4
16.	27,63	14,83	53,67	—	1,077	3,89	1,4
17.	23,47	13,72	58,44	0	0,553	2,35	1,5
18.	37,00	22,23	60,08	77,7	0,118	0,31	1,6
19.	2,14	0,499	23,3	63,6	1,19	55,6	1,8
20.	19,2	10,48	54,58	38,8	1,185	6,17	2,0
21.	4,59	—	—	31,0	0,550	12,0	2,0
22.	2,79	0,90	32,28	0	0,873	31,29	2,0
23.	13,06	7,69	58,88	—	0,118	0,90	2,3
24.	0,29	—	—	95,4	0,16	55,7	2,3
25.	3,3	0,336	10,2	63,6	1,29	39,2	2,3
26.	5,18	2,05	41,0	0	0,908	18,1	2,3
27.	5,0	—	—	—	—	—	2,3
28.	1,94	0,366	18,86	—	0,482	24,84	2,3
29.	7,9	1,99	25,2	31,8	1,65	20,8	2,7
30.	8,4	—	—	—	—	—	2,7
31.	—	0,141	—	636,0	1,941	—	0

Group No 2 contains two samples (Nos 8 and 12) with a residuum of about 5 g/litre and an excess density of 0,9 and 1,0.

Samples Nos 1 to 7 and 9 belong to the fused group 3 to 4, with residuum values of 0,548 to 2,89 g/litre and excess densities falling between zero and 1,0.

Samples Nos 19, 21, 22 and 24 to 28 exhibit a marked deviation as their density excess is very great in relation to the dry residuum parameter.

According to the statements of SZÁDECZKY-KARDOSS, great percentages of chloride (intense salinity) point to marine origin and consequently should go together with high D_2O-content. This supposition was fully proved (Table III, samples Nos 13 to 23, 26, 28, 29). The absolute chloride content increases with excess density up to 1,6 γ: thence it decreases, but as the quantity of dry residuum shows a similarly decreasing trend, the per cent chloride content remains high throughout.

The concentration of carbonate ions decreases simultaneously with the increase of the D_2O-content. The per cent concentration of the hydrocarbonate ions shows a similar relation (samples Nos 1 and 2 excepted, in accordance with rule No 3 of SZÁDECZKY-KARDOSS). This relationship is not so clearly defined as the former ones. Sharper deviations are observed on samples Nos 19, 22 and 24 to 29.

No relationship was found between deuterium oxide content and the concentration of calcium, magnesium, R_2O_3, suplhate and silica. Nor was any relation to be detected for the concentration of sodium and potassium. This point is, however, not strictly proved, as sodium and potassium content was calculated from anionic concentrations.

The samples showing a deviation from the above rules were collected from wells of the Nagylengyel oilfield. These wells yield an increasing amount of water with the simultaneous decrease of oil production. The dry residuum content of these samples (21, 22 and 24 to 28) is low, whereas their per cent chloride and HCO_3^{-} content is rather high. The absence of any density anomaly, in spite of its deep origin, in sample No 31, is due to its superficial (Karstic) origin.

SUMMARY

The relation of the deuterium oxide content of water samples from oilfields to the depth, geologic age, dry residuum and the concentration of certain ions was investigated.

D_2O-content was found to increase with depth. It was observed to be identical within the limit of error for samples of identical geologic age, but no relation to the succession of geologic ages was established. The radioactivity of the samples was also measured but an activity exceeding the background effect was found in the case of only two samples.

Dry residuum content and deuterium oxide concentration exhibited the same relationship as deduced by E. SZÁDECZKY-KARDOSS in an entirely different way. In other words, waters with much dry residuum and intense salinity are of marine origin and consequently contain relatively great amounts of D_2O. A smaller number of data refers to a decrease of carbonate and hydrocarbonate ions with increasing deuterium oxide content.

No relationship was detected between the concentrations of deuterium oxide and calcium, magnesium, R_2O_3, sulphates and silica, respectively. Neither was there any regularity for sodium and potassium.

The deuterium oxide content is a sure means for distinguishing superficial and vadose waters.

REFERENCES

1. Czike, K. and P. Fodor-Csányi: Acta Geologica, Tomus IV, Fasciculus 2, 131 (1956).
2. Szádeczky-Kardoss, E.: Hidrológiai Közlöny, XXI, Nos 7—12, 1941.
3. Yuji Shibata, Kimio Noguchi, Osamu Kaneko: Bull. Chem. Soc. Japan, **14**, No 274, 1939.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСИ ДЕЙТЕРИЯ В ПРОБАХ ВОДЫ, ВЗЯТЫХ В НЕФТЯНЫХ РАЙОНАХ

К. ЦИКЕ и П. ФОДОР-ЧАНЬИ

Резюме

В пробах воды, происходящих из нефтяных месторождений, авторами была изучена зависимость содержания окиси дейтерия от глубины, от геологического возраста и от количества сухого остатка и отдельных ионов.

Было установлено, что содержание окиси дейтерия возрастает с глубиной. Содержание окиси дейтерия в пробах воды, происходящих из идентичного геологического возраста, в пределах погрешности совпадает, однако последовательность геологических периодов не показывает никакой связи с количеством окиси дейтерия.

Радиоактивность проб также была измерена и за исключением двух проб не была обнаружена активность, отличающаяся от фонового эффекта.

Между количеством сухого остатка и содержанием окиси дейтерия существует такая же связь, к которой совсем иным путем пришел Элемер *Садецки-Кардоши*, т. е. воды с значительным количеством сухого остатка или содержащие большое количество поваренной соли имеют морское происхождение (обладают значительным содержанием окиси дейтерия).

Процентное значение содержания хлоридов возрастает с содержанием окиси дейтерия.

На основании небольшого количества данных кажется, что содержание ионов CO_3^{--} и HCO_3^- возрастает параллельно с содержанием окиси дейтерия.

Между содержанием кальция, магния, R_2O_3, сульфатов, двуокиси кремния, с одной стороны, и содержанием окиси дейтерия, с другой стороны, не было обнаружено никакой связи.

Между содержанием натрия + калия и содержанием окиси дейтерия также не удалось найти никакой связи.

Путем определения содержания окиси дейтерия с уверенностью можно решить вопрос о том, происходит ли данная проба воды с поверхности или из глубины.

ON THE DETERMINATION OF THE DEPTH OF CRYSTALLIZATION OF IGNEOUS ROCKS AND MAGMATIC ORE DEPOSITS

By

E. Szádeczky-Kardoss

EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

The determination of the depth of crystallization of igneous rocks and ores is a crucial point in the knowledge of the earth's crust. The division of igneous rocks into intrusives and effusives and, later, into abyssic, hypabissic, subvolcanic and volcanic zones was already an expression of a rough classification connected — among others — with depth. A more exact and generally applicable method for depth-determination of the crystallization of igneous rocks and magmatic ores may give a firm basis to the solution of a lot of principal questions of the petrology and science of ore mineralization. It can even lead to new perspectives in theoretical geochemistry. A method applicable to the determination of the depth of crystallization may play an important part in practical geochemical investigations as well, such as e. g. prospecting for ores. Pointing to possible changes of the ore content in function of depth, it may serve as a basis for the planning, developing and working of ore mines. Moreover, determination of the depth of crystallization of igneous rocks is a direct method to measure the rate of erosion for different periods and regions. It will be not only a guide for geomorphological investigations but also for solving geological problems such as historical and quantitative correlating of erosive and sedimentary processes.

The question of the depth of crystallization is connected with the problem of rock pressure also (external or environmental pressure). The determination of pressure in the crust, i. e. geological manometry is a far more difficult task than geological thermometry. Changes in temperature exist without considerable changes in pressure acting horizontally around an igneous mass. In nature, however, a change in pressure or depth always involves a change in temperature as well. No examples are known for pressure changes independent of changes in temperatures. Thus, for the determination of the pressure effect chiefly experimental work is available. But the knowledge of the depth of crystallization is already an important guide for the estimation of external pressure as well.

Eight different methods for the approximate determination of the depth of crystallization of igneous rocks and magmatic ores will be discussed ; the practical application of methods Nos 1, 2, 3, 7 and 8 will be described in a follow-

ing paper, whilst methods Nos 4, 5 and 6 represent so far a theoretical possibility only.

1. Direct determination of the depth of crystallization on the basis of the thickness of the eroded complex

The evaluation of geological sections gives indications as to the thickness of the eroded complex and, from these data, the original depth of crystallization of the igneous rocks and magmatic ores of known age may be determined.

In the geological sections of the igneous area the original thickness of the strata removed by erosion is completed on hand of data from the adjoining areas.

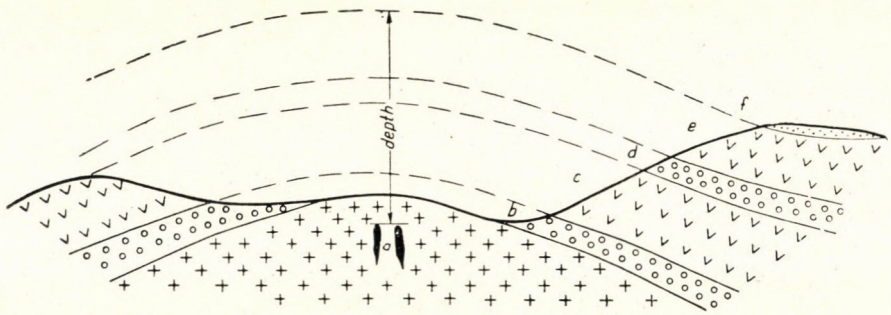


Fig. 1

Of course, the youngest stratum restored must be contemporaneous with the magmatic phase in question. The difference in height between the top of the strata thus completed and that of the magmatic ore body or igneous rock yields the original depth of crystallization of this ore mass.

Fig. 1 illustrates this method by a schematic example, where ore or magna body "a" is contemporaneous with stratum "e", hence, the perpendicular distance represents the original depth of crystallization.

In principle, this method is valid for igneous rocks only. Nevertheless, it has to be kept in mind that, according to SCHNEIDERHÖHN [1] the difference between the crystallization of igneous rocks and the correlate pneumatolytic or hydrothermal ore deposit is about one or two thousand or, at most, ten thousand years. Since, during such a relatively short time, the thickness of strata is not considerably altered by erosion, it can be inferred that the above construction — computing the distance between ore and igneous rock — is also valid for the correlate ore deposit. Thus, the extension of this method to ore deposits is justified.

This method may be applied, in the first place, to young (sub)volcanic regions made up by lava flows, tuffs and volcanic agglomerates. In an area of

hypabissic igneous rocks surrounded by metamorphic rocks, however, roughly approximate values can be obtained only, because of the alternating thickness of the sequences of such rocks. In such cases another starting point is needed, e. g. the average rate of erosion of the different mountain types.

In most cases transitions of ore types into each other may be observed. If the optimum depth of one of these ore types is known, the approximate values of the other types may be computed as well.

Determination of the depth of crystallization by completing geological sections serves as a method in prospecting for magmatic ores as well. In the knowledge of the depth of crystallization of a certain magmatic area the optimum zone of the correlate mineralization may be established considering the depth data contained in the author's following paper.

2. Determination of the depth of crystallization by the texture of igneous rocks

The first rather rough determination of the depth of crystallization by the igneous rock texture — subdividing them into intrusive and extrusive ones — may be refined on the basis of the "degree of crystallinity", as it was pointed out by the author [2]. ROSENBUSCH's "structures" may be regarded as a progressive sequence of igneous rock crystallinity as follows :

(1) vitreous-holohyaline texture : glass more than 80 per cent,
(2) hyalopilitic texture : 60 to 80 per cent glass,
(3) hypocrystalline porphyritic transitional texture : 20 to 50 per cent glass,
(4) pilotaxitic texture : glass $<$ 20 per cent,
(5) microholocrystalline porphyritic texture : glass 0 per cent,
(6) granitoporphyritic texture : glass 0 per cent, coarser grained,
(7) (hypidiomorphic) granular texture.

Thus the textures specificated represent definite steps of crystallinity. By evaluation of the averages of the above degrees for the single parts of the Inner Carpathian Volcanic Belt the rough measure of erosion, from the beginning of magmatic activity, was determined [3].

So it was found that certain ore types are correlated with the definite crystallinity of the surrounding andesitic rocks :

Siliceous-spherosideritic ores : average crystallinity of andesites 2 to 3° ;
Au-Ag-Zn-Pb vein ores : average crystallinity 4 to 5°,
Pb-Zn replacement ores : average crystallinity 5,5 to 6°,
Contact metasomatic oxidic iron ores : average crystallinity : 6,3°.

The above data suggest that certain parts of the igneous mountains (N-Börzsöny, N-Mátra, Tokaj, Hargita) are lying above, other parts (e. g. Cserhát) below the optimum horizon of Au-Ag-Pb-Zn ore formation.

In order to develop this line of thoughts into a more precise method of determination of the depth of crystallization, it has to be considered that the degree of crystallinity depends not only on the depth of crystallization (1), but also on the mass and form of the igneous body (2), on the distance from the wall rock (3), on the viscosity i. e. chiefly on the chemical constitution of the magma, including also the escape possibilities of volatiles (4) and, finally, on the preceding magmatic heating of the adjoining rocks (5).

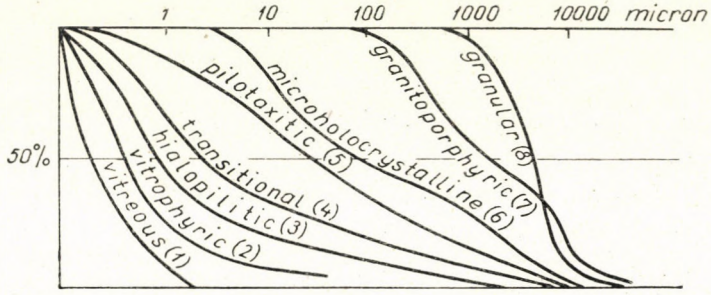


Fig. 2

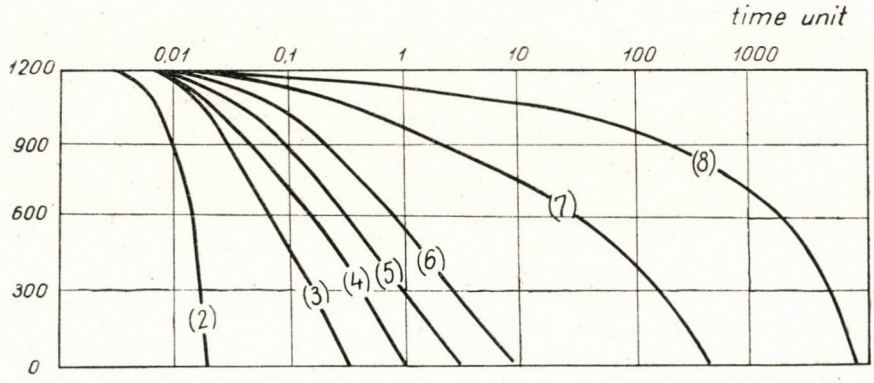


Fig. 3

In order to distinguish the above factors, the necessity of a more exact characterization of igneous textures arised. The determination of the grain-size distribution of the rock constituents in cumulative diagrams satisfied this demand. These diagrams represent the longer diameters of the (anisometric) crystals determined directly from thin sections or, in the case of prismatic minerals (e. g. pyroxenes and amphiboles), determined as the length of prisms oriented parallel to the axis "c". Fig. 2 represents such grain-size cumulative percent curves of the above igneous rock textures. Such analyses were made on the author's request by Miss M. HERRMANN [4] and some of the author's students.

Evidently, grain-size curves are dependent chiefly on the cooling of magma and on the possibilities of grain-size gravitative differentiation. The first deductions from the different curve types in function of the above five factors i. e. depth, igneous mass, wall distance, viscosity (chemical constitution) and effect of the preceding magmatic heating have been made theoretically (Fig. 3). The results obtained have been controlled by measurements on geologically well-known igneous rock bodies, chiefly in the Mátra Mountains, Hungary.

Thus, the discernment of the five factors mentioned above may be attempted on the basis of grain-size curves : hence, a close determination of depth becomes possible. A further detailed treatment of this problem supported by computations on the cooling and gravitative differentiation effects is in progress. In this way the grain-size analysis of the igneous rock textures may serve as a basis for the volcanologic and geologic evaluation of micropetrographic investigations. Thus the more precise correlating of micropetrography with geologic field data seems to be possible.

So far this method is elaborated chiefly for fresh unaltered andesitic-dioritic rocks. The problem of recrystallized rocks cannot be discussed as yet.

3. Determination of depth by the evaluation of ore and rock categories

The evaluation of exactly determined genetic categories of mineralization and connected igneous rocks opens the possibility of an approximative determination of the depth of ore crystallization.

Depth of crystallization of the ore (m) may be computed from the depth of the intrusion (i. e. distance of the igneous body from the earth surface at the time of intrusion : i) and from the distance between ore and surface of the igneous body (d) :

$$m = i - d.$$

This formula shows first that, if two of the above values are determined, the third can be computed. But how to determine these values? Both (i. e. all three) can seldom be directly determined by the above method of completing geologic sections. This chapter shows other possibilities of the approximate determination of i and d.

The depth of intrusion of the igneous body is roughly determined already by magma categories such as volcanic, subvolcanic, high plutonic and deep plutonic, respectively. These categories can be established in different ways. Originally, these categories indicate geological relations of magma activity : connection with true volcanoes (subvolcanic) or isolation from the surface (plutonic). Systematic indication of this relation, however, is made possible by the morphological investigation of igneous bodies. Thus the following scheme of magma categories may be established :

Volcanic : chiefly lava flows, tuffs and volcanic agglomerates ;

Subvolcanic : necks, dykes, laccoliths, bosses, alternating with lava flows, tuffs, agglomerates and sedimentary rocks ;

High (or hemi-) plutonic : intrusive massives, alternating with dykes, laccoliths, bosses and weakly metamorphosed sedimentary rocks ;

Deep (or holo-) plutonic : chiefly great intrusive massives, alternating with metamorphic rocks.

Other ways for the determination of these magma categories represent indirect methods and result chiefly rather in depth than in magma categories. This is shown also by the depth values proposed by SCHNEIDERHÖHN and BORCHERT, mentioned below. It is reasonable to express this meaning by an adequate depth nomenclature and to reserve terms, such as (sub)volcanic, high and deep plutonic, for magma categories determined directly as given above. For depth categories it is proposed :

Surface zone (instead of volcanic) : above a relative height of 0 m,

Subsurface zone (instead of subvolcanic) : 0 to 2 km,

Medium deep zone (instead of high plutonic) : 2 to 5 km,

Deep zone (instead of deep plutonic) : 5 to 15 km.

The determination of the above depth categories may be based e. g. upon the textures of igneous rocks as follows :

Surface zone : chiefly glassy and hypocrystalline textures ;

Subsurface zone : chiefly hypocrystalline and holocrystalline-porphyric textures.

Medium zone : granular textures alternating with porphyric, grano-porphyric and similar textures ;

Deep zone : chiefly granular textures.

A more precise value is likely to be obtained on the basis of textures by the evaluation of their exact grain-size curves, as described in the former chapter.

Composition, textures and morphological features of the connected ore deposits may also serve for indirect determination of depth categories (see chapter 7).

On the other hand, the distance between the ore and the igneous body (d) is determined by categories such as tele-, crypto-, apo-, peri- and intramagmatic. Roughly, the same distances are denoted when determining the position of the ore relative to the batholith by categories such as crypto-, acro-, epi-, em-, endo- and hypobatholithic, according to EMMONS [6]. The first sequence yields a more detailed subdivision for ores more remote from the magma, whilst the latter shows rather the position of ores within the batholith. Distances of ore bodies lying outside the batholith are given by positive ($+d$), those of ore bodies lying within the batholith by negative ($-d$) values, measured from the upper border line of the batholith itself.

The distance nomenclature can be specified numerically with reference to a so-called "average batholith" considered, according to SCHNEIDERHÖHN [1],

as a vertical cylindric mass with a radius of 1500 m and with the top 2000 m below the earth's surface. With respect to this batholith, "perimagmatic" is obviously an ore body lying at about 2000 m below the earth's surface, "intra magmatic" e. g. at about 3000 m, "apomagmatic" at about 1000 m below, and "crypto" or "telemagmatic" about on the earth's surface (Fig. 4).

This batholith represents the top of the high plutonic zone. However, the above nomenclature may be extended to the volcanic, subvolcanic and deep plutonic zones as well, whereby the crypto-, apo-, peri-, and intra-subvolcanic

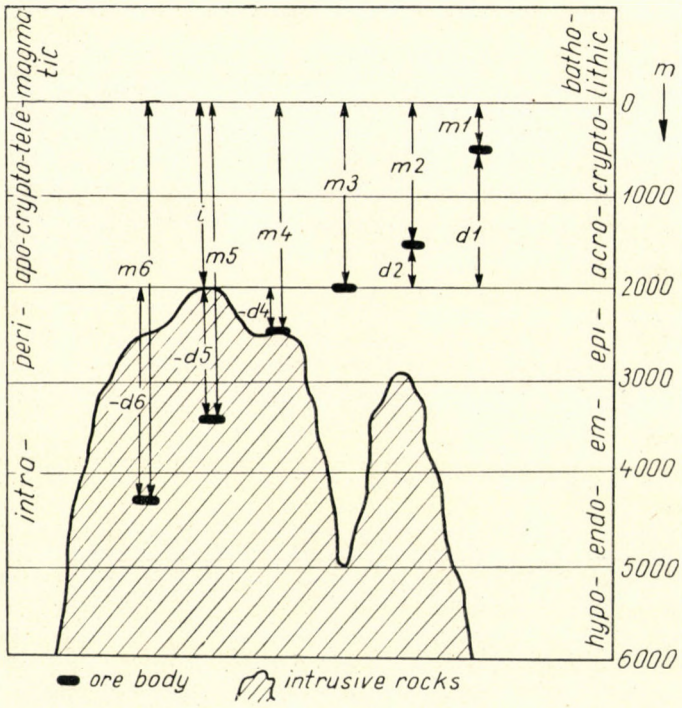


Fig. 4

categories of ore deposits are distinguished. The practical recognition of these categories of a given ore deposition is usually not difficult, if a good geological description is available. All these categories have also approximate numerical meanings, schematically summarized in a diagram of the following paper of the author, see next number of these Acta.

In this way the approximate distance of the ore from the correlate magmatite (d) is easily determined. Thus the order of magnitude of the depth of mineralization (m) may be estimated from the two sequences of categories d and i.

4. Determination by rock series sensitive to pressure and temperature

In suitable cases the depth of crystallization of igneous rocks and magmatic ores is measurable by the grade of metamorphism of the adjacent *pt*-sensitive rocks.

The metamorphism by increasing stresses and temperatures of some rock associations rich in water — chiefly the members of the peat-coal series and the argillaceous rocks — is rather well-measurable. In a former paper [7] we had occasion to deal with the change in the volatile and water content of the peat-coal-series and, in general, with the degree of coalification in function of the cover pressure i. e. in function of depth (Fig. 5). A reference was made there to the

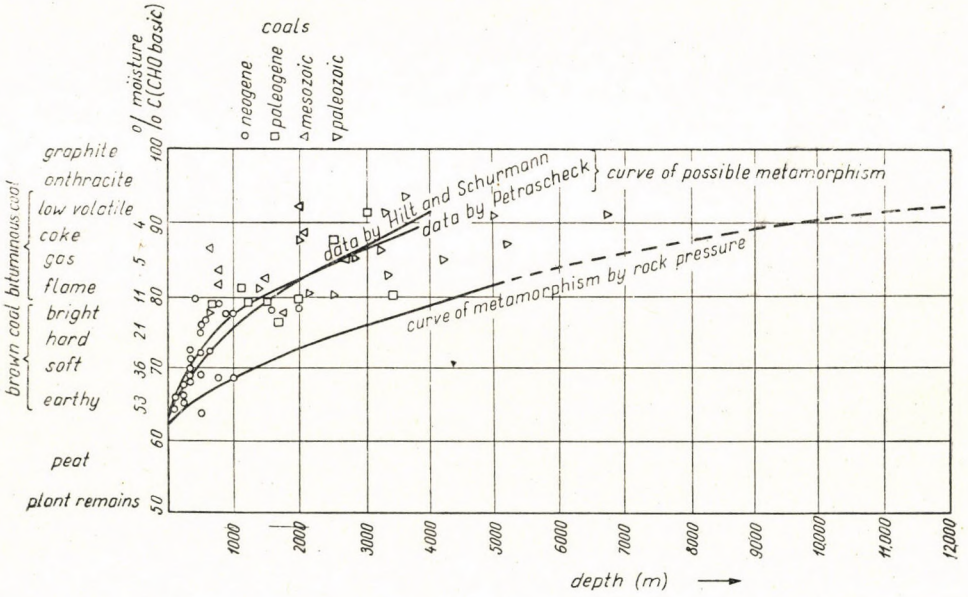


Fig. 5

parallel changes in the water content and volume weight of argillaceous rocks. Such *pt*-sensitive rocks are suitable for the approximate determination of the original depth of quasisynchronous magmatic ores and igneous rock bodies lying in their neighbourhood, provided only simple cover pressure is present and the *pt*-sensitive rocks have not been considerably covered by sedimentary rocks after the crystallization of the igneous body. Direct contact between the igneous body and the *pt*-sensitive rock is, however, not needed. Their difference in depth is, by the construction of geological sections, directly measurable and computable by simple addition or subtraction.

For such depth determinations, however, not only quasisynchronous, but often more ancient *pt*-sensitive rocks — belonging to the same geological unit —

are also suitable in principle. In this case the effect of rock pressure and of a normal geothermic gradient is accompanied by the heating effect of an igneous intrusion. Hereby, not only the metamorphic influence is increased in a vertical sense, but also a horizontal gradient of metamorphism is produced. The cooling effect of the earth's surface decreases the lateral extent of this metamorphosed zone and this decrease is inversly proportional to the depth of intrusion. From the lateral breadth of the horizontal metamorphosed zone — i. e. from the steepness of the horizontal gradient of metamorphism — the depth of intrusion may be determined.

The metamorphism around a magmatic intrusion is thus different in principle according to whether it takes place in vertical or horizontal direction. In vertical sense the metamorphosed strata are significantly influenced, beside the heating effect of the magma, by pressure effects of the cover as well, whilst the horizontal gradient of the igneous intrusion is induced by temperature effects only. In the horizontal direction the (possible) pressure effect is in principle unchanged, in the vertical direction, however, it becomes stronger downwards. Therefore, a separate knowledge of temperature and pressure effects is necessary. Experiments performed in this line are in progress. The system of INGERSOLL and ZOBEL [8] and of SCHNEIDERHÖHN [9] concerning isotherms and isothermal shift around the igneous mass may also be applied.

The measurement of the lateral gradient of metamorphism double the depth determination possibilities for quasi-synchronous igneous rocks.

This second alternative of the method of determining the *pt*-sensitive rocks is chiefly suitable for a greater depth of crystallization, hence, for determination of the depth of intrusive rocks and correlated ores.

5. and 6. Depth determination by temperature- and pressure-sensitive mineral species and by experiments

Some characteristic mineral associations may serve as indicators of depth.

TATARINOV mentions the connection of pegmatites with a greater depth of crystallization, whilst that of scarns with a moderate depth [10]. Pegmatites only exceptionally crystallize at a small depth (e. g. at 200 to 300 m in the Erzgebirge of Germany, according to OELSNER).

The aptitude of pegmatites and scarns for depth determination is easy to realize. Pegmatites originate within or in the neighbourhood of intrusive masses. Similarly to the correlated intrusive body, they occur also at greater depth. On the other hand, scarns are products of somewhat lower temperatures originating from pneumatolytic or katahydrothermal processes. Accordingly, their depth of crystallization is also lower.

The external pressure of the crust of a given specific weight being mostly about proportional to depth, the determination of external pressure and, indi-

rectly, of depth is sometimes made possible by pressure-indicating (manometer) minerals or mineral associations. RAMDOHR [11] has pointed out inherent difficulties connected with this principle. He offered some examples as follows: (1) The transition of chalcopyrite into pyrite and covelline is taking place only under an exceedingly great partial sulphur vapour pressure; (2) The paragenesis of pyrite, pyrrhotite, magnetite and fayalite refers to little oxygen vapour pressure, otherwise it would break up into $Fe_3O_4 + SiO_2$.

In principle, the complex evaluation of the data of some thermometer minerals is, sometimes, similarly applicable to the determination of geologic depth. The transition temperature of thermometer minerals is a function of pressure. Therefore, if two thermometer minerals *(a* and *b)* indicating different temperatures appear in the same paragenesis at ordinary pressure p_1 (1 atm)

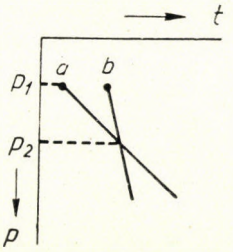


Fig. 6

(Fig. 6), the pressure p_2, on which they become equal, may be established by the equation of CLAUSIUS and CLAPEYRON, computing the phase transition curves of both minerals. The pressure p_2 will be given by the point of intersection of the two transition curves. It is likely that this pressure p_2 was the initial pressure and from this datum inference can be drawn — under the mentioned conditions — as to the depth of crystallization.

As to the depth of ore deposition further conclusions may be deduced by high pressure experimental investigations referring to the transformation of minerals and rocks. Experiments in this direction were started in the Geochemical Laboratory of the Hungarian Academy of Sciences on a new principle tending to eliminate theoretical errors inherent in former works.

7. Depth of crystallization and morphological features of igneous rocks and ore bodies

It has been summarized in chapter 3 how the morphological features of the igneous rock bodies are suitable for approximative depth determinations.

The classification of different ore deposits according to the depth of crystallization has shown that their morphological features are also changing with

depth. These features may be summarized as follows, noting that the elucidation of this problem necessitates a very comprehensive discussion and that the question can be solved only on the basis of very diversified, well-interpreted data and detailed experience. The ideas set out in this chapter are intended to offer a rapid glance on some bearings of the problem rather than to solve them.

Less disturbed simple veins of a greater vertical extension seem to occur chiefly at a greater depth. The vertical extension of intrusive or "ancient" gold veins of this kind sometimes exceeds one thousand meters. At a greater depth namely, isotherms are lying relatively far apart, consequently, the rate of the change of mineralization with depth is rather slow and ore types are stable through a considerable vertical extension.

The spacing of the isotherms becoming more close at a smaller depth below the surface, a given mineral association of veins may be only of a smaller vertical extension. The vertical extension of the zinc-silver veins found to crystallize at a medium depth, treated in the following issue of this periodical, does not exceed 400 to 700 m. Tin ores deriving from an even shallower depth commonly show a vertical extension of about 200 to 250 m only.

Thus, a considerable vertical extension of ore bodies of a given type refers to a greater depth of crystallization, whilst a quick vertical change of the same points to a shallower depth.

This rule is, however, not without exception. Near the hydrothermal-pneumatolytic temperature limit, the degrees of oxidation show an abrupt change. Therefore, ore types will interchange by this temperature limit more rapidly, even at a greater depth. Thus, hydrothermal Bi-Co-Ni formations may turn downwards into UO_2 mineralization, which causes a decrease, in vertical extension, of the former.

At a greater depth the cooling of the magma and, consequently, the hydrothermal crystallization becomes gradually slower. Therefore, ore zones are wider extended, their spatial separation is well-developed, allowing small or no vertical and horizontal overlapping. Accordingly, the metal content of such veins is also more uniform and, on the average, smaller [see also 10].

Near the surface the magma cools faster and the hydrothermal crystallization is likewise faster and less equilibrated. Thus an intensively variable, locally considerable ore content may be observed here.

Telescoping of the ores is found also chiefly in veins of a smaller depth of crystallization. Vein fissures represent namely systems not unchanged and not opened in an equal manner for a long time. Minerals of different temperature in the same sequence of vein can crystallize, therefore, chiefly by relatively fast changes of temperature i. e. in veins lying at a small depth.

At the greatest depths accessible so far rock pressure increases, in general, to such a degree that fissures do not develop and persist any longer. Consequently, true veins are rarely observed here. In turn, ore lenses become more frequent

occurring here often in "en échelon" arrangement as emphasized by SCHNEIDERHÖHN [12].

In shallower parts of the crust the fissures are more open due to a decrease in pressure. Accordingly, vugs, druses, cockade structures and brecciated veins occur here more frequently. This is the true realm of colloid textures also. Since tectonical activity and rock crumbling is more intense at small depths, complex and brecciated veins with mylonitized zones are often to be found. An increase in tectonical and thermal mobility may result in increasing rejuvenation also.

Impregnations, however, need pre-existing cavities. Not only the crystallization, but already the escape and separation of volatiles inducing replacements are established by the presence of pores, cavities and fissures. They represent places of a smaller pressure needed for the escape of volatiles from the liquid-magmatic phase. But fissures and cavities becoming closed with increasing depth and pressure exist only at a smaller depth. Impregnations, therefore, seem to be characteristic only for shallower parts of the crust. The intrusive gold and certain Bi-Co-Ni ores characterizing chiefly greater depths of crystallization are e. g. not or scarcely developed as impregnations or replacements. There are, of course, exceptions to this rule, due among others to the fact that pressure does not always increase with depth. (The chromite "impregnation" [Sprenkelerz] occurring in ultrabasic rocks has genetically nothing to do with these true impregnations, they are analogous only as to form.)

In this respect we are not in agreement with the general opinion according to which replacements occur most frequently in deep zones. This is probably based on the fact that replacements are mostly connected with pneumatolytic processes taking place at higher temperatures. From this it could be deduced that such replacements are located at a greater depth than the hydrothermal ores [12, p. 102]. In a following paper it will be shown, however, that characteristic pneumatolytic ores, such as primary cassiterite, wolframite and molybdenite deposits are, in all well-known cases, shallow formations. This shows immediately that replacements are formed, in the most characteristic cases, within shallower zones.

Generally, the intensity of vein-ore mineralization during the post-liquid-magmatic stage depends also on the number, volume and distribution of pre-existent fissures and rock cavities (in the case of replacement ores this intensity depends also on the amount of rocks suitable for replacements). Therefore, ore mineralization becomes scarcer with increasing depth, and at a certain depth it ceases. This is the "dead line" of EMMONS [6]. In this connection, however, the question arises, what the depth of the dead line is. At a very great depth the mean temperature of the crust surpasses the critical temperature (about 400°C) i. e. the border line of the hydrothermal ore mineralization. In the absence of igneous activity, and reckoning with a normal geothermic gradient, this border is reached

at a depth of 12 to 13 km. Since, however, the hydrothermal ore formation is, practically (if not always and not in principle), connected with igneous activity reducing considerably the geothermic gradients, the hydrothermal ore deposition will mostly cease at a depth much less than 12 km, probably at 6 to 9 km. As pneumatolytic ores occur chiefly at a shallow depth, the lower border line of the hydrothermal ore formation represents, practically, the dead line of EMMONS, too.

Thus, the following depth categories of magmatic ore formations may be distinguished, on the basis of morphological characteristics, as a preliminary classification :

(1) Shallow zone (down to about 1200 m) : composite veins rich in druses, cockade structures, brecciated ores and colloid structures. Vein parageneses of a smaller vertical extension. Ore content very variable. Impregnations.

(2) Medium depth (from about 1200 to 3000 m) : ore veins with a paragenesis of a greater vertical extension. A decreasing number of small druses. No colloid structures. Ore content more uniform. Impregnations.

(3) Great depth (from about 3000 to 6000 m) : hydrothermal ore formation scarcer, simple veins of a great extension, no druses and no cockade structures. Ore lenses more common.

(4) Very great depth (from about 6 to 9 km): hydrothermal ore deposits absent.

8. Geochemical depth determination

The rule of shifting of the geochemical affinities affords the possibility of setting up a more generally applicable method for a relative determination of the depth of crystallization and of the measure of erosion [14]. This rule and the method derived from it are based on the change of the ionization of elements. The rule states that the change of ionization is connected with changes in the geochemical affinities, the sequences of which being the same for all elements. Hence, a uniform sequence of ionization with the following chief degrees could be established for the elements of variable "valency" :

(1) In the un-ionized, neutral state — with a zero degree of electrochemical valency or of zero oxidation number (bond value) — the metallic elements occur as native elements i. e. in an autophilic form.

(2) In the weakest ionized state of a very small bond value the metallic elements crystallize in nature chiefly as antimonides and arsenides. This degree of ionization is characterized thus by arseno- or stibiophil affinities.

(3) The next step of an increasing ionization leads to the formation of simple sulphidic compounds with a minimum amount of sulphur, prevalently monosulphides : oligosulphophilic state.

(4) There follows the formation of sulphoarsenides and sulphoantimonides : state of "sulphosalts".

(5) The next stage is that of the higher (or maximum) amount of sulphur (e. g. disulphides) : miosulphophilic state.

(6) At a further degree of ionization simple oxides, with a minimum amount of oxygen are formed : oligooxiphilic state.

(7) In a still more highly oxidized state, the metallic elements occur as e. g. dioxides or hydroxides : miooxiphilic state.

(8) Finally, the natural sequence of the progressive ionization process is completed by the complex oxiphilic state (with mostly hydrated sulphates, carbonates and other oxysalts).

The same sequence is valid for non-metallic and electronegative elements, respectively (As and S group), with the only difference that they exhibit degrees in the negative direction, beyond the first (autophilic) member, too. The relations

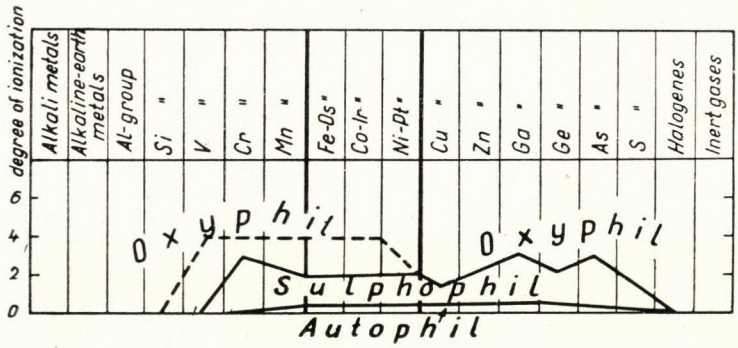


Fig. 7

described are illustrated by the examples of Table I and explained schematically by Fig. 7, mostly on the basis of elements of the fourth period.

This sequence shows that the natural compounds of metallic elements with an increasing valency exhibit an increasingly ionic character. At the same time the cation-anion ratio is gradually decreasing, whilst the "mean electronegativity" of the compounds increases.

Of course, the sequence is not complete for every element, i. e. not all of the elements will appear in all possible states of ionization. Elements of a more "noble" character and higher redox-potential values occur mostly at lower degrees of ionization states, whilst those of lower redox-potential values (as e. g. zinc) appear chiefly as higher ionized. This relation is also expressed in Table I.

It is seen from the sequence that, in respect to the degree of ionization, there is an essential difference between ionic and covalent bonds of the same valence number, too. Therefore, it is necessary to distinguish both bond types also in writing and printing. (This distinction is indicated here by Latin and Arab figures respectively, e. g. chalcosite with a more covalent bond $Cu^{I}_{2}S$ and cuprite

with a more ionic bond $Cu_2^{I}O$. In some cases it is advisable to indicate the transition from covalent to ionic bond by adding both Arab and Latin indexes as e. g. $Fe_2^{3-III}O_3$ for the covalent-ionic bond of haematite.)

The covalent bond possesses a state of ionization inferior to that of the ionic bond of the same valency and often even to that of a numerically inferior valency. Thus, covellite, $Cu^{II}S$, represents an equal or perhaps rather lower degree of ionozation than cuprite, $Cu_2^{I}O$, in spite of the fact that the former contains bivalent and the latter only monovalent copper. The inferior ionization of covellite is recognizable in the sequence of minerals of the oxidated zones of almost all copper deposits. Similarly, melanterite and scorodite are more intensely ionized than haematite. Transparency and colour of melanterite and scorodite indicate their more ionic bond, as opposed to the semi-metallic haematite, though iron is only divalent in the former and trivalent in haematite. However, in fayalite ferrous iron could be somewhat more covalent so that the formula has to be written thus : $Fe_2^{II-2}SiO_4$. Therefore, this compound represents a smaller stage of ionization than that of haematite. The constrast is especially sharp in the case of Pb : its transparent minerals, such as anglesite and cerussite represent an obviously higher degree of ionization than the semimetallic, dark plattnerite, though the former contains only divalent, the latter tetravalent lead.

The "coherence" of minerals of the same row of Table I as indicated by formulae is merely apparent. As regards ionization and paragenetic associations, true relations exist between members of the oblique rows running downwards to the right. These oblique lines point, therefore, to natural relationships of the minerals as based on redox-potential values. The sequence of mineral groups normal to these oblique lines indicates natural series of paragenetic zoning (see the following paper). Thus, the horizontal lines represent apparent, whilst the oblique ones true ionization degrees.

Numerical parameters of the often rather uncertain covalent bond can be derived from the structure of the homologous compounds of ionic nature. Thus, the structure of sulphosalts and disulphides — being compounds of antimoniate-arsenate character — may be deduced from the phosphates which are easily interpreted on the assumption of an ionic bond. As P is regarded as 5-valent in phosphates, As and Sb have to be similarly 5-valent in sulphoarsenates and sulphoantimoniates. Thus, the following homology is obtained e. g. for enargite :

$$H_3^{I}[P^{5}O_4]^{3+} \quad \text{————} \quad Cu_3^{I}As^{V}S_4$$

The above relations are available for the determination of the relative depth of crystallization of ore deposits. The sequence of true ionization degrees represents namely, at the same time, a spatial sequence of the vertical succession of geophases in nature. The mineral series of the elements as given in Table I indicate therefore mostly the natural geochemical sequences in a vertical sense. The

Table I

Degree of ionization	Category	V	Cr	Mn	Fe
7	Complex oxides	$PbZnOHV^{5}O_4$ descloizite	$PbCr^{6}_{2}O_4$ crocoite		$Fe^{2}SO_4 \cdot 7H_2O$ melanterite
6	"Mio"-oxides		$FeCr^{3}_{2}O_4$ chromite	$Mn^{4}O_2$ pyrolusite	$Fe^{III-2}_{2}O_3$ haematite
5	"Oligo"-oxides			$Mn^{2}O$ manganosite	($Fe^{II-2}O$ wüstite?)
4	"Mio"-sulphides			$Mn^{II}S_2$ hauerite	$Fe^{II}S_2$ pyrite
3	"Sulphosalts" and sulpharsenides	$Cu_3V^{V}S_4$ sylvanite	$FeCr^{III}_{2}S_4$ daubréelite		$Fe^{II}AsS$ arsenopyrite
2	"Oligo"-sulphides	$V^{II}S$		$Mn^{II}S$ alabandite	$Fe^{II}S$ (pyrrhotite) troilite
1	Arsenides (antimonides)				$Fe^{II}As_2$ löllingite
0	Native elements				Fe^{0} native iron (kamacite)
—1	"miosulphides"				
—2	"sulphosalts" and "oligosulphides"				

Cu	Zn	(Ga) Tl	(Ge) Pb	As	S (Se)
$Cu^{2}SO_4 \cdot 5H_2O$ chalcanthite	$Zn^{2}SO_4 \cdot 7H_2O$ goslarite		$Pb^{2}SO_4$ anglesite	$Cu_2OHAs^{5}O_4$ olivenite	$FeS^{6}O_4 \cdot 7H_2O$ melanterite
$Cu^{2}O$ tenorite	$Zn^{2}O$ zincite		$Pb^{IV}O_2$ plattnerite		($S^{4}O_2$ sulphur-dioxide)
$Cu_2^{1}O$ cuprite			$Pb^{II}O$ massicot	$As_2^{3}O_3$ arsenolite	($S^{2}O$ sulphur-monoxide)
$Cu^{II}S$ covellite					
$Cu_3^{I}AsS_{3-4}$ tennantite		$Tl_2^{I}S \cdot As_2S_3$ lorandite	$2Pb^{II}S \cdot Sb_2S_3$ jamesonite		
$Cu_2^{I}S$ chalcocite	$Zn^{II}S$ sphalerite		$Pb^{II}S$ galena	$As_2^{3}S_3$ orpiment	
$Cu_3^{I}As$ domeykite				$Cu_3As^{III}S_{3-4}$ tennanite	
Cu^{0} native copper	Zn^{0} native zinc		Pb^{0} native lead	As^{0} native arsen	S^{0} native sulphur
				$FeAs^{-III}S$ arseno-pyrite	FeS_2^{-II} pyrite
					$FeAsS^{-II}$ arseno-pyrite
					FeS^{-II} troilite (pyrrhotite)

states of increasing ionization occur in nature in series governed by a decreasing depth, i. e. by a simultaneous decrease of temperature and pressure. Each degree of ionization with their mean electronegativity mentioned above determine, therefore, presumably a roughly definite level of *p-t*-values and insofar a definite relative level of depth.

The above relations may be demonstrated by the following example. As elements of a variable valency, arsenic and antimony occur in very different forms and depths. (1) In the Co-Ni ore deposits pure arsenides and antimonides prevail. Investigations will be described in a following paper showing that the optimum depth of crystallization of the true types of Co-Ni ores is relatively great. (2) In the copper ore formation pure arsenides and arsenic-containing alloys (domeykite, algodonite, whitneyite) are of a small importance and form perhaps only by special secondary processes, whereas pure antimonides are almost or entirely lacking. In this type, the more important arsenic minerals are sulphosalts containing a central As-Sb cation within the complex sulpho-anion: enargite, tetrahedrite, tennantite. The optimum depth of crystallization of this ore type is already smaller. (3) The Pb-Zn-Ag formation is even more differing from the Co-Ni formation. As and Sb appear here chiefly as a central cation of complex sulpho-anions. Arsenides are here completely lacking. The optimum depth of crystallization of this ore type is still smaller. (4) In the As-Sb-Hg ore formation both As and Sb form the cation of their chief minerals, orpiment, realgar and stibnite. This ore type is already a characteristic formation of the smallest depth of crystallization.

Thus the sequence of an increasing ionization represents, at the same time, a sequence of decreasing optimum depth of crystallization. In a following paper this problem will be further developed and its wider bearings expounded.

SUMMARY

Five different methods for the approximative determination of the depth of crystallization of igneous rocks and magmatic ores were established and applied. The idea of the application of three further methods is mentioned as well.

(1) Direct determination of the depth of crystallization by completing geological sections above the ore and igneous bodies by the thickness of strata eroded due to igneous activity. The determination of the thickness values of the strata is based on the geological investigation of the environment. Strata younger than the igneous rock or magmatic ore are not taken into consideration.

(2) Determination of depth by the size-analysis of the texture of igneous rocks. Texture depends chiefly on the depth of crystallization, on the size and form of the igneous body, on the distance of the wall rock, on the viscosity and composition of magma and, finally, on the possibility of a gravitative differentiation according to the settling velocities of crystallized particles. In this sense the size analysis of the texture gives indication to these factors.

(3) Determination of depth by a complex evaluation of the features of igneous bodies, such as volcanic, subvolcanic, high plutonic, deep plutonic, as well as of ore categories, such as crypto-, acro-, epi-, em-, endo- and hypobatholithic.

(4) Determination by evaluation of the morphological features of ore bodies, such as the vertical extension of mineralization, the degree of telescoping, the presence or absence of druses, of brecciated ores, of cockade, of colloid structures, of vugs, impregnations, etc.

(5) Determination by the evaluation of ionization degrees of the ore based on the rule of shifting of the geochemical affinities.

(6) Possibilities by determining the degree of metamorphism of the adjacent *pt*-sensitive rocks.

(7) Possibilities by correlation of the equilibrium curves of thermometer and manometer minerals by the CLAPEYRON—CLAUSIUS equation.

(8) Possibilities by experimental investigations on rock and ore metamorphism.

REFERENCES

1. SCHNEIDERHÖHN, H.: Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde. Jena, 1941.
2. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Vorläufiges über den Kristallinitätsgrad der Eruptivgesteine und seine Beziehungen zur Erzverteilung. Mitt. d. berg- und hüttenmann. Abt. Sopron, XIII, 1941, 251—272.
3. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Erzverteilung und Kristallinität der Magmagesteine im innerkarpathischen Vulkanbogen. Mitt. d. berg- und hüttenmann. Abt. Sopron, XIII, 1941, 273—306.
4. HERRMANN, M.: A magmás kőzetek szövetének mennyiségi értelmezése (Quantitative evaluation of igneous texture). Földtani Közlöny, **83**, 1953.
5. SCHNEIDERHÖHN, H. — BORCHERT, H.: Zonale Gliederung der Erzlagerstätten. N. Jb. Min., 1956, 136—178.
6. EMMONS, W. H.: Hypogene zoning in metalliferous lodes. Intern. Geol. Cong. Report, XVI. Sess. 1933, vol. 1. Washington, 1936, 417.
7. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Gesteinsumwandlung und Kohlengesteine. Acta Geologica Ac. Sci. Hung. I, 1952, 205—225.
8. INGERSOLL, L. R.—O. J. ZOBEL: An introduction to the mathematical theory of heat conduction, with engineering and geological application. Boston, 1913. Rev. ed. 1954.
9. SCHNEIDERHÖHN, H.: Time-temperature curves in relation to mineral associations in cooling intrusives. Econ. Geology, **29**, 1934, 471—480.
10. ТАТАРЕНОВ, П. М.: Условия образования месторождений рудных и нерудных полезных ископаемых. Москва, 1955.
11. RAMDOHR, P.: Erzmineralien und ihre Verwachsungen. Berlin, 1950.
12. SCHNEIDERHÖHN, H.: Erzlagerstätten. Kurzvorlesungen. Stuttgart, 1955.
13. HULIN, C. D.: Structural control of ore deposition. Econ. Geology, **24**, 1929, 15—49.
14. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Geokémia (Geochemistry, in Hungarian), Budapest, 1954.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД И РУД

Э. САДЕЦКИ-КАРДОШШ

Резюме

С целью определения глубины кристаллизации магматических пород и руд описываются восемь способов, из которых пять применяются в следующей статье, а остальные три пока представляют теоретические возможности.

1. Непосредственное определение глубины кристаллизации на основании дополнения располагающейся над магматитом или рудным телом части геологических разрезов при помощи пополнения эродированных с магматической деятельности слоев соответственно мощностям залегающих на смежных территориях слоев.

2. Определение на основании гранулометрического анализа строения магматитов. Строение в первую очередь зависит от глубины кристаллизации, от величины и формы магматической массы, от отдаленности боковых пород, от состава и вязкости магмы и от возможности предварительных магматических нагреваний и гравитационной дифференциации по величине зерен.

3. Определение на основании комплексной оценки морфологических особенностей и вулканического, субвулканического, высокого и глубокого плутонического характера магматитов, а также категорий руды, а именно их крипто-, акро-, эпи-, ем-, эндо- или гипобатолитового характера.

4. Определение на основании морфологических характеров рудного тела, главным образом вертикального распространения оруденения, развития телескопического строения руды, а также на основании присутствия или отсутствия друз, брекчированных руд, кокардовых строений, коллоидных структур, полостей, импрегнаций руд.

5. Определение на основании степени ионизации руды, при помощи закона смещения геохимических сродств.

6. Возможности определения на основании степени превращения боковых пород, чувствительных к давлению и теплоте.

7. Возможности определения на основании комплексной оценки кривых равновесия термометрических и манометрических минералов.

8. Возможности определения на основании опытов о превращении пород и руд.

ANGABEN ZUR HYDROTHERMALEN GENESE DES BENTONITS AUF GRUND VON UNTERSUCHUNGEN IN KOMLÓSKA

Von

V. Széky-Fux

EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Die ungarischen Bentonite können vom Gesichtspunkt ihrer Entstehung in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden :

1. Zur ersten Gruppe gehören die Bentonite vorwiegend hydrothermalen Ursprungs des Eperjes—Tokajer Gebirges, die infolge der mit dem tertiären Vulkanismus verknüpften hydrothermalen Wirkungen entstanden sind. Solche sind die Bentonite von Mád, Komlóska und Végardó.

2. In den zweiten Typ können die Bentonite von Istenmező und von Transdanubien eingereiht werden (Istenmező, Nagytétény, Bánd). All diese sind infolge der im Meerwasser (halmyrolytisch) erfolgten Umbildung des Rhyolith- bzw. Dazittuffs entstanden. Vom Gesichtspunkt ihrer mineralogischen und chemischen Zusammensetzung sind sie wesentlich einheitlicher als die Bentonite hydrothermalen Ursprungs. Innerhalb einer Lagerstätte zeigen sich bloss kleinere qualitative Abweichungen.

Von der Hauptgruppierung abgesehen, stellen alle ungarischen Bentonite — so auch der von Komlóska — auf Grund ihrer speziellen geologischen und genetischen Verhältnisse einen gesonderten Typ dar. Die eingehende Untersuchung des Bentonits von Komlóska dürfte zur Erweiterung der auf die Entstehung des Bentonits bezüglichen Kenntnisse beitragen.

Geologische Verhältnisse

Komlóska liegt in Nordungarn im mittleren Teil des Eperjes—Tokajer Gebirges, westlich von Sárospatak, nördlich von Tolcsva, in einer Entfernung von etwa 15 km von diesen Ortschaften. In der Literatur wurde Komlóska auf Grund der Mitteilungen von Szabó bekannt, der es zum erstenmal unter dem Namen »Arany-Komlóska« erwähnte und als erster den »Kalzit thermalen Ursprungs« des Bolhásbergs beschrieb.

Die unmittelbare Umgebung von Komlóska wurde von Lengyel und Kulcsár geologisch kartiert. Sie setzten auf diesem Gebiete zwei voneinander gut absonderbare Andesiteruptionen voraus. Ihrer Meinung nach dürfte auch der

Bolhásberg, in dem die Bentonitstollen liegen, aus zwei verschiedenen Andesiten aufgebaut sein. Sie sind der Ansicht, dass der Pyroxen der ersten Andesiteruption hauptsächlich Augit ist, während in dem den Kamm des Bolhásberges bildenden jüngeren Andesit der Hypersthen gegenüber dem Augit vorherrscht.

In eigenen Untersuchungen konnte zwischen den von den zwei verschiedenen Eruptionen abgeleiteten Pyroxenandesiten kein petrographischer Unterschied festgestellt werden. Die sich im Augit-Hypersthen-Verhältnis zeigende Abweichung lässt sich nicht zufriedenstellend verallgemeinern. Auch der Kristallisationsgrad der Grudmasse der beiden Pyroxenandesite ist vollständig gleich, beide sind charakteristisch pilotaxitisch und entsprechen dem SZÁDECZKYschen Kristallisationsgrad Nr. 4. Zwischen den mutmasslichen zwei Pyroxenandesiten lässt sich weder ein Agglomerat noch eine scharfe Grenze feststellen.

Auf dem sog. älteren Pyroxenandesit lagert sich an mehreren Stellen Bimsstein und Sanidin führender Rhyolithtuff ab. Ein Kontakt zwischen dem sog. jungen Pyroxenandesit und dem Rhyolittuff ist nirgends zu beobachten.

Auf Grund all dieser Tatsachen scheint die Annahme der zwei Pyroxenandesiteruptionen in der Umgebung von Komlóska nicht vollständig begründet zu sein, ja einige Angaben sprechen eher für eine einzige Pyroxenandesitphase.

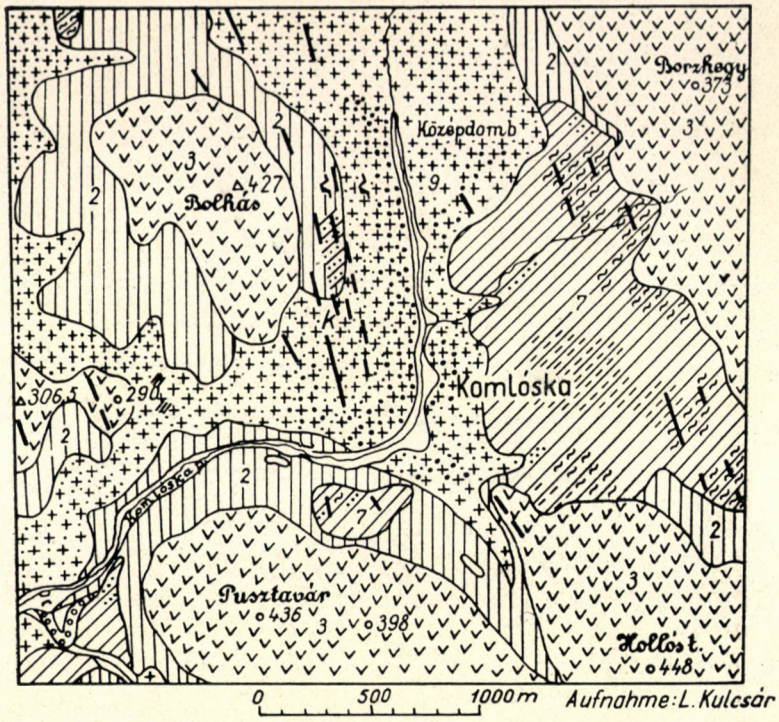
Die Schichtenfolge sowie die Verbreitung und das Alter der einzelnen Gebilde sind auf der von KULCSÁR aufgenommenen geologischen Karte dargestellt (Abb. 1).

Auf dem Osthang des Bolhásberges, parallel der Streichrichtung der Pyroxenandesitzüge, in nahezu nordsüdlicher Richtung (355°) können in einer Länge von mehreren hundert Metern Quarzit-Hydroquarzit-Kalzitgänge gefunden werden. Das Streichen des im Bolhásberg ausgebildeten Bentonitkörpers (355°) stimmt genau mit dem Streichen der Quarzit-Hydroquarzit-Kalzitgänge überein. Diese Änderungszonen setzen sich in unveränderter Streichrichtung gegen Norden zu, in den erz- und quarzführenden Gängen von Telkibánya fort. Dieses Streichen des Bentonitkörpers ist also den für das ganze Eperjes—Tokajer Gebirge charakteristischen haupttektonischen Richtungen gleich.

Die Aufschliessung des Bentonitkörpers ist in erster Linie mit dem Namen von FRITS verknüpft.

Der Bentonitkörper von Komlóska (Abb. 2) wird gegenwärtig durch drei Stollen in ostwestlicher Richtung aufgeschlossen.

Der Bentonit wurde zuerst in dem obersten, auf Pyrit gerichteten (»Mária«) Stollen (301 m ü. d. Adria) gefunden. Der mittlere »Neue« (»Új«-) Stollen (290 m ü. d. Adria) durchquert den Bentonitkörper in seiner ganzen Breite (60 m) und seine in der Streichrichtung verlaufenden Seitenstrecken schliessen den Bentonit in einer Länge von mehreren hundert Metern auf. Der unterste, »Frieden«- (»Béke«-) Grundstollen (240 m ü. d. Adria) zieht sich bis zu 226 m in Pyroxenandesit hin und erreicht nicht den Bentonit.



Zeichenerklärung:

1	Alluvium	Pleistozän, Holozän
2	Hangschutt, Deckschichten (Nyirok)	
3	Pyroxenandesit (augitischer Hypersthenandesit)	Sarmat
4	Kalzitgang	
5	Pyrit-Markasitader	
6	Quarzitgang	
7	Bimsstein führender Rhyolithtuff	
7a	Bentonitisierter Rhyolithtuff	
7b	Verockerter Rhyolithtuff	
7c	Verkieselter Rhyolithtuff	
8	Andesitagglomerat	Oberes Mediterran
9	Pyroxenandesit (hypersthenarmer Augitandesit)	
9a	Propylitisierter Pyroxenandesit	
9b	Kaolinisierter Pyroxenandesit	

Abb. 1. Geologische Karte der Umgebung von Komlóska

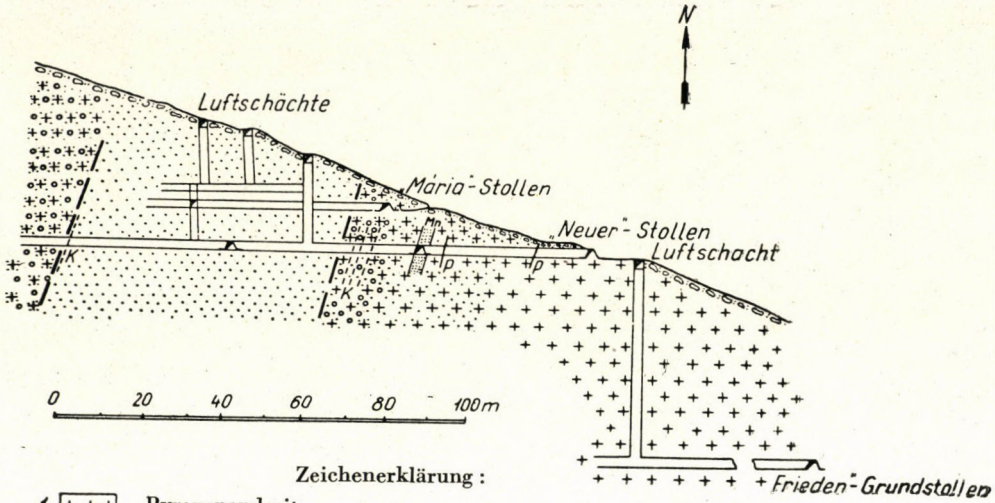


Abb. 2. Profil des Bentonitvorkommens von Komlóska

Entstehung und Charakterisierung der Bentonitarten

Aus dem Vorhergehenden und der Abb. 2 ist ersichtlich, dass zur Klärung der genetischen, petrographischen und geochemischen Verhältnisse des Bentonits von Komlóska der »Neue« Stollen am geeignetesten war. Die Stellen, von wo Proben eingesammelt wurden, sind in Abb. 3 angegeben.

Der »Neue« Stollen zieht sich bis ungefähr 35 m im violettgrauen, an porphyrischen Gemengteilen reichen, sog. älteren Pyroxenandesit hin. Die Feldspäte sind gut erkennbar, häufig glasig glänzend. Die farbigen Gemengteile lassen sich makroskopisch nicht genau bestimmen, ihr Platz wird häufig durch ein gelblich-grünes, schwärzlich-braunes limonitisches Umwandlungsprodukt eingenommen.

Die Grundmasse ist pilotaxitisch, sie besteht aus Feldspatleisten, aus etwas Pyroxen und zahlreichen opaken Körnern. Unter den porphyrischen Gemengteilen erreicht der Plagioklas die grössten Dimensionen. Es herrschen hauptsächlich die Korngrössen von $1{,}2 \times 0{,}9$ mm und $0{,}5 \times 0{,}25$ mm vor. Der Plagioklas ist durchsichtig ; Albitzwillingslamellen, zonaler Aufbau sind häufig. Auf Grund der in der symmetrischen Zone gemessenen Auslöschungsschiefe (Ab = 57%, An = 43%) entspricht er dem Labrador.

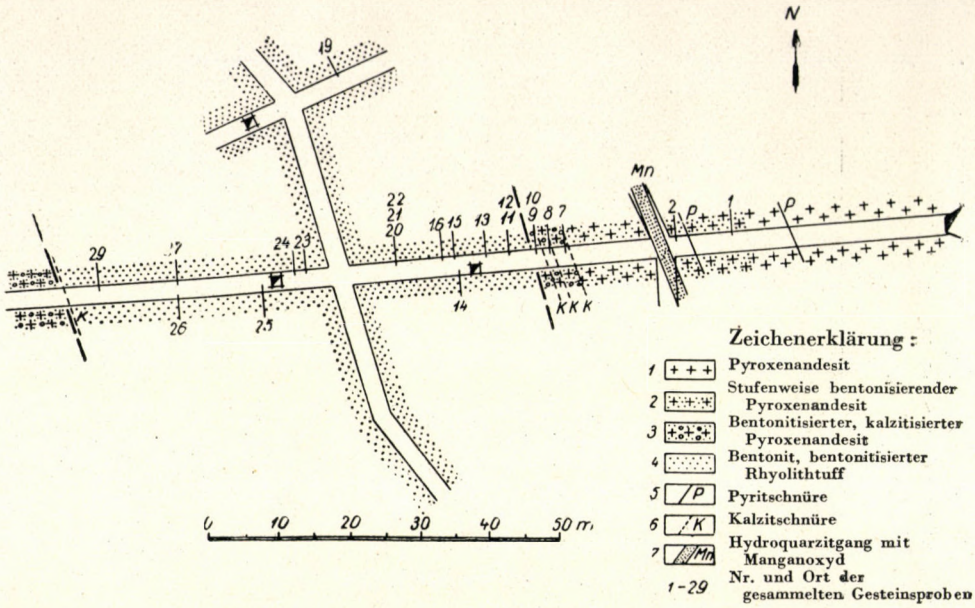


Abb. 3. Grundriss des »Neuen« Stollens von Komlóska.

Die farbigen porphyrischen Gemengeteile sind ausschliesslich durch Pyroxene vertreten. Der Augit ist etwas häufiger. Die Durchschnittskorngrösse der porphyrischen Augite beträgt $0{,}6 \times 0{,}2$ mm. Die bei den Augiten gemessene Auslöschungsschiefe n_g/c 48—52° weist auf einen diopsoiden Charakter hin. Der Hypersthen kommt zumeist in einer Korngrösse von $0{,}8 \times 0{,}2$ mm vor. Die Ergebnisse der chemischen Analyse des Gesteins sind in der Tabelle I ersichtlich.

Eine gewisse, auf hydrothermale Wirkungen hinweisende Änderung ist in dem ganzen Andesitkomplex des »Neuen« Stollens zu beobachten. Es kommen häufig schmale Pyritschnüre, Kalzitadern und Verkrustungen von Opalen vor.

Zwischen 38 und 48 m vom Eingang an gerechnet finden sich mehrere Manganoxydschnüre und bei 41 m ein sog. »Mn-Gang«. Dieser Gang ist ein typisches hydrothermales Gebilde. Das bräunlich-schwarze Manganerz erscheint in einer tektonisch gestörten Zone, wo es die zelligen, hohlen, kieselführenden Teile ausfüllt und die restlichen Andesitblöcke in Form von 15—20 cm grossen Schnüren gleich einem Netz überzieht. Die Erscheinung des Mn ist in den Hydrothermen mit niedriger Temperatur sehr charakteristisch. Der aus 15—20 cm grossen Schnüren bestehende sog. Gang ist 2 m mächtig und bildet sich nachträglich in eine zum grossen Teil aus Pyroluzit und Waad bestehende Masse um. Sein MnO-Gehalt beträgt 34,05%, sein Gehalt an metallischem Mn 26,84% (Anal. Erzsébet Serényi), was gegebenenfalls eine praktische Verwertung in den Bereich der Möglichkeiten rücken lässt.

Tabelle I

	Probe Nr. 1	Probe Nr. 2	Probe Nr. 9
	Pyroxenandesit	Bentonitisierter Pyroxenandesit	Bentonitisierter Pyroxenandesit
	Komlóska, neuer Grundstollen 30 m vom Eingang, Nordseite Anal.: V. TOLNAY Gew. %	Komlóska, neuer Grundstollen 38 m vom Eingang, Nordseite Anal.: V. TOLNAY Gew. %	Komlóska, neuer Grundstollen 58 m vom Eingang, Nordseite Anal.: V. TOLNAY Gew. %
SiO_2	60,76	60,57	54,33
TiO_2	0,40	0,69	0,57
Al_2O_3	16,27	17,33	16,11
Fe_2O_3	3,54	3,98	5,50
FeO	2,17	1,21	0,11
MnO	0,06	0,05	0,01
MgO	4,14	2,25	3,77
CaO	6,40	6,59	2,79
Na_2O	1,48	2,30	0,89
K_2O	2,14	2,18	1,07
H_2O^+	1,28	0,68	3,89
H_2O^-	1,49	2,20 (bei 300° C)	10,89
P_2O_5	0,10	0,10	0,08
CO_2	0,02	Sp.	0,02
	100,25	100,13	100,03

Zwischen 53 und 55 m vermehren sich die Kalzitschnüre bedeutend, der zersetzte lilafarbene Andesit wird völlig zu Kalzit und Bentonit. Die bentonitisierten Andesitteile umschliessen bloss einige unversehrtere Andesitblöcke. Zwischen 50 und 60 m verschwinden allmählich auch diese Andesitblöcke und der Stollen durchquert die verschiedensten Bentonite.

Diese allmähliche Umwandlung des Andesits, seine Bentonitisierung wird auch durch die Angaben der chemischen Analyse, der mikroskopischen Untersuchungen und der Differentialthermoanalyse bestätigt.

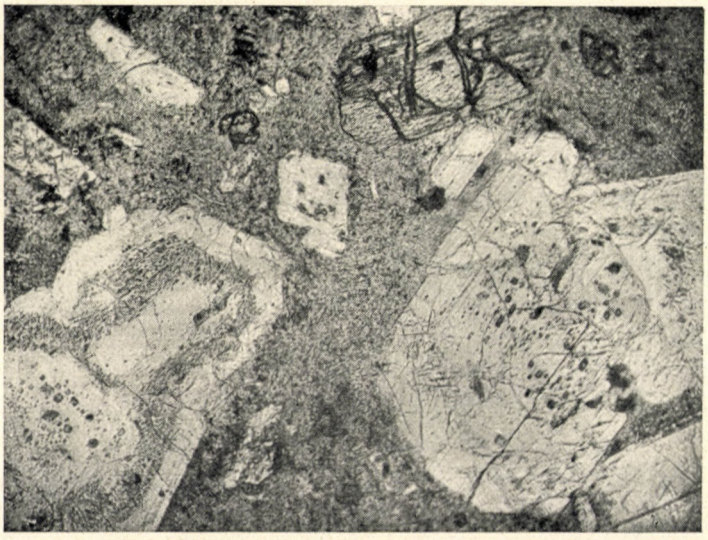
In dem SiO_2-, Al_2O_3- und TiO_2-Gehalt ist keine wesentliche Änderung ersichtlich.

Die bis zu einem gewissen Grad eintretende Verringerung des SiO_2-Gehaltes hängt mit der verhältnismässigen grossen Zunahme des Wassergehaltes zusammen. Das H_2O^+, d. h. das strukturell gebundene Wasser, erhöht sich auf mehr als das Doppelte und das H_2O^-, das Adsorptionswasser, auf nahezu das Achtfache.

Im MgO, Na_2O und vornehmlich im CaO-Gehalt tritt jedoch eine bedeutende Verringerung ein, wofür die verhältnismässige Zunahme des Wassergehaltes

Tafel I

1. Bei der Bentonitisierung des Pyroxenandesits setzt die Bildung der Tonminerale im Augit und Hypersthen längs der senkrecht zur Faserung verlaufenden Risse und in den Randzonen ein



2. Längs der Risse und in den Glaseinschlüssen der porphyrischen Feldspäte ist bei starker Vergrösserung Notronit bzw. Montmorillonit erkennbar. Die kleinen Montmorillonitflecken ordnen sich in den grossen Feldspateinbettungen entsprechend der Verteilung der Glaseinschlüsse häufig kranzartig an

keine Erklärung bietet. Es ist allbekannt, dass sich der Alkali- und Erdalkalimetallgehalt bei der Montmorillonitbildung um 70 bis 80% verringert. Dies stimmt gut mit der Umwandlung fast des ganzen Fe^2-Gehalts zu Fe^3 überein. Laut SZÁDECZKY begünstigen die Oxydationsbedingungen die Umwandlung der Pyroxene und Feldspäte in Tonminerale und ermöglichen, dass sich das Aluminium mit der Koordinationszahl 4 im Kristallgitter zu einem dem Schichtengitter entsprechenden Aluminium mit der Koordinationszahl 6 umordnet.

Die Bildung der Tonminerale setzt in den Rissen der farbigen porphyrischen Einbettungen, in den Randzonen, längs der Risse der porphyrischen Feldspäte und in den Glaseinschlüssen ein.

Im Augit und im Hypersthen bildet sich längs der senkrecht zur Faserung verlaufenden Risse und in den randlichen Partien ein grünlich-gelbes Band. Besonders charakteristisch für diese Randpartien sind die im faserig ausgebildeten, schwach pleochroitischen (gelblich-grünen, dunkelbraunen) Band angeordneten Nontronitkristalle (s. Tafel I).

Der Nontronit bzw. der Montmorillonit füllen die farbige porphyrische Einbettung erst mit dem Fortschreiten der Bentonitisierung vollständig aus.

Die Feldspäte sind im bentonisierenden Andesit gewöhnlich intakt, frisch, albitzwillingslamelliert, zonal, doch ist bei starker Vergrösserung (270×) gelblich-grüner, faserig oder tafelig ausgebildeter Nontronit bzw. gelblich-grauer Montmorillonit längs der feinen Risse und an der Stelle der Glaseinschlüsse erkennbar. Die Bildung des Nontronits wurde offenbar durch den Eisengehalt der entlang den Rissen einsickernden Lösungen ermöglicht. Die kleinen Montmorillonitflecken ordnen sich in den grossen Feldspateinbettungen, der Anordnung der Glaseinschlüsse entsprechend, häufig kranzartig an. Oftmals geht die Bentonitisierung des Feldspats längs der Risse von der Grundmasse aus (s. Tafel I).

Obgleich die längs der Risse stattfindende Umbildung des Plagioklases zusammen mit der der Pyroxene einsetzt, tritt die vollständige Montmorillonitisierung der Pyroxene dennoch in allen Fällen vor der der Plagioklase ein. Die geochemische Deutung dieses Vorgangs ist einfach. Es ist allgemein gültig, dass die spät kristallisierenden, über einen hohen Silifikationsgrad und ein kleines Verbindungspotential verfügenden Mineralien (Feldspat, Quarz) widerstandsfähiger sind. Die grössere Verwitterung des Hypersthens und des Augits wird neben dem grösseren Verbindungspotential auch noch dadurch erhöht, dass sie ein Element (Fe) von so veränderlicher Wertigkeit enthalten, das die bei den natürlichen Redoxwerten mögliche grösste Wertigkeit noch nicht erreicht hat und so unter den oxydativen Verhältnissen instabil wird.

Am wichtigsten und vom Gesichtspunkt der Bentonitgenese am interessantesten ist die Montmorillonitisierung der Grundmasse, die gleichzeitig mit der Umwandlung der porphyrischen Einbettungen beginnt. In der pilotaxitischen Grundmasse entstehen Montmorillonitflecken, mandelförmige Hohlräume, wobei die von diesen ausgehenden Fortsätze schliesslich ein zusammenhängendes Gerüst

bilden. Die einzelnen Mandeln erscheinen mit blossem Auge oder bei kleiner Vergrösserung als grünlich-gelbe, fettig glänzende kleine Flecken, die sich bei starker Vergrösserung als faserige, häufig sphärolitische Montmorillonitaggregate erweisen.

Mit dem Fortschreiten der Verwitterung fallen diese Montmorillonitaggregate in vielen Fällen aus dem Gestein heraus und hinterlassen zehntelmillimetergrosse Löcher.

Eine ähnliche Erscheinung beobachteten SCHÜLLER und KÖHLER im Steinberger Basalt-Bentonit, wo nach dem Herausfallen der montmorillonitisierten

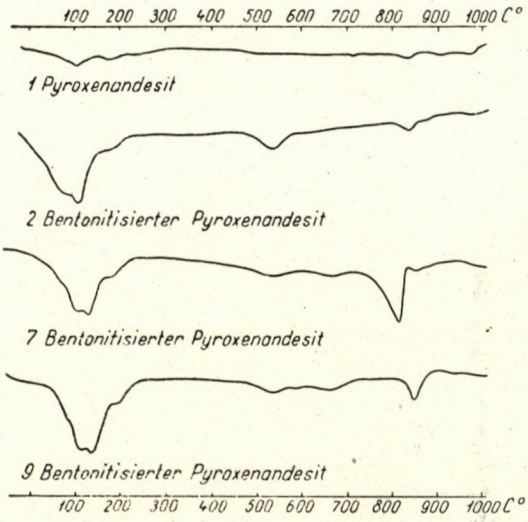


Abb. 4. Die stufenweise Bentonitisierung des Pyroxenandesits im »Neuen« Stollen von Komlóska (Aufgenommen von B. KLIBURSZKY)
In den Proben Nr. 1—9 ist die Erhöhung des Montmorillonitgehaltes deutlich erkennbar. Die Spitze der Probe Nr. 2 bei 500—600° C stammt von Illit, die der Probe Nr. 7 über 800° C von Kalzit

Teile das aus der Grundmasse zurückgebliebene Gerüst völlig an Tuff erinnert, obgleich es petrographisch in keinerlei Beziehung zu diesem steht [15].

Die Montmorillonitisierung lässt sich auch an Hand der hier gezeigten Differentialthermokurven gut verfolgen (Abb. 4). Laut der Kurven der Proben Nr. 1, 2, 7 und 9 steigt der Montmorillonitgehalt allmählich bis zu etwa 40% an. In einer kleineren prozentualen Menge ist in allen Proben auch Illit nachweisbar. Wegen seines nahezu gleichen Brechungsindexes und seiner nahezu gleichen Erscheinungsform gelang es nicht, den Illit mikroskopisch vom Montmorillonit abzusondern. Eine ansehnlichere Menge, ungefähr 40%, erreicht er in Probe Nr. 2. Dies beweist jedoch auch, dass der Illit bei der Umwandlung des Pyroxenandesits eine Übergangsphase des Feldspatabbaues darstellt.

60 bis 120 m vom Eingang gerechnet durchquert der »Neue« Stollen mannigfaltige Bentonitarten. Diese werden in der Praxis auf Grund ihrer Beschaffenheit und ihres kolloidchemischen Verhaltens in vier Hauptgruppen eingeteilt :

1. weisser, knetbarer Bentonit,
2. weisser, harter, porzellanartiger Bentonit,
3. grüner Bentonit,
4. gelblich-grüner, fettig anfühlender, knetbarer Bentonit.

1. Der weisse, knetbare Bentonit, der bis zu 62—90 m vom Eingang gerechnet anhält, ist durch die Proben Nr. 11, 13, 15, 16, 20 und 24 vertreten (Abb. 3).

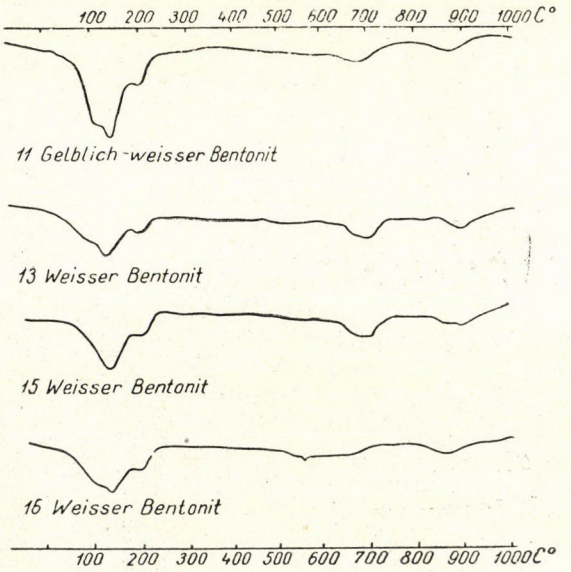


Abb. 5. Differentialthermokurven des weissen knetbaren Bentonits von Komlóska (Aufgenommen von B. KLIBURSZKY)
Montmorillonitgehalt 50—60%. Der Illit spielt eine untergeordnete Rolle. Die Kurve der Probe Nr. 16 zeigt gut den 10% übertreffenden Quarzgehalt, der die Herkunft von Rhyolithtuff bestätigt

Er ist ein gewöhnlich rauh oder fettig anfühlendes Gestein, das häufig grüne oder rosa Flecken zeigt und im Wasser zerfällt. Der grösste Teil der Masse (85—95%) kann abgeschlämmt werden.

Die leichte Fraktion des 5 bis 15% ausmachenden Schlämmungsrückstandes besteht aus nicht schlämmbarem Gesteinsschutt, gräulichen, fettig glänzenden, häufig dihexaedrisch ausgebildeten und korrodierten Quarzkristallen und aus den Quarzvarietäten Opal und Chalzedon.

Die Menge der schweren mineralischen Fraktion des Schlämmungsrückstandes bleibt stark unter 1%. Sie besteht hauptsächlich aus *Limonit* und

Hämatit. Ausser dem Limonit konnten mikroskopisch noch folgende Minerale nachgewiesen werden :

rosa, bipyramidal ausgebildeter *Zirkon*, *Magnetit*, bräunlich-roter *Rutil*, *Granat*, geblich-brauner, metallig glänzender, tetraedrisch und rhombendodekaedrisch ausgebildeter *Sphalerit*, *Pyrit*, charakteristischer, durch Spaltung entstandener *Galenitwürfel.*

Der dihexaedrische Quarz, Zirkon, Magnetit sind unbestreitbar die ursprünglichen Gemengteile des Gesteines. Die übrigen sind hydrothermalen Ursprungs und lassen auf die Temperatur der Bentonitbildung folgern.

Das Vorkommen des dihexaedrischen Quarzes in einer solchen, häufig sogar 10% übersteigenden Menge (s. Differentialthermokurve der Probe Nr. 16), schliesst den auf Grund des scheinbar völlig stufenweisen Überganges zwischen dem Andesit und Bentonit mit Recht annehmbaren Andesitursprung aus und weist auf Rhyolithtuff hin. Dies wird auch durch die im Stollen beobachtete horizontale Lagerung, durch die im Bentonit befindlichen Bimssteine, durch die von KULCSÁR in der Grube gefundenen Versteinerungen, durch den in den Oberflächenausbissen beobachteten, nicht zersetzten Rhyolithtuff und durch die analytischen Angaben der Tabelle II bestätigt.

Tabelle II

	Probe Nr. 11 Bentonit (gelblich-weiss) Komlóska »Neuer« Grundstollen 62 m vom Eingang Anal.: A. GUZY Gew. %		Probe Nr. 15 Bentonit (weiss) Komlóska, »Neuer« Grundstollen 70 m vom Eingang Anal.: E. SERÉNYI Gew. %
SiO_2	67,28	SiO_2	71,20
TiO_2	0,29	TiO_2	0,09
Al_2O_3	12,44	Al_2O_3	11,60
Fe_2O_3	2,30	Fe_2O_3	1,72
FeO	0,08	FeO	0,03
MnO	0,005	MnO	0,008
MgO	2,08	MgO	1,99
CaO	1,91	CaO	1,38
Na_2O	0,09	Na_2O	0,35
K_2O	2,57	K_2O	0,66
H_2O^+	2,22	H_2O^+	2,97
H_2O^-	8,76	H_2O^-	8,25
P_2O_5	0,015	P_2O_5	0,02
CO_2	0,02	CO_2	0,009
S	0,12		
	100,18		100,28
	Montmorillonitgehalt 50%		Montmorillonitgehalt 51%

Der im Vergleich zu Al_2O_3 grosse SiO_2-Gehalt der aus dem Abbau des Gesteines und nicht aus hydrothermalen Lösungen stammt, bestätigt die ursprüngliche rhyolithische Herkunft.

Die ersten Mitteilungen über die mineralische Zusammensetzung des ungarischen Bentonits stammen von VENDEL [20]. Das spezielle Montmorillonitgebilde bei Komló wurde von TOKODY [18] beschrieben.

Über die Zusammensetzung der Tonminerale des Bentonits von Komlóska veröffentlichte als erster NAGY genauere Angaben. Auf Grund der Differentialthermoanalyse und der röntgenographischen Aufnahmen stellte er einen Montmorillonitgehalt von 67% und einen Illitgehalt von 10% fest.

Dieser grosse Montmorillonitgehalt kann jedoch nicht verallgemeinert werden. Auf Grund der Differentialthermoanalyse und der Bestimmung (M. ERNSZT) mit der Methode von BUZÁGH und SZEPESY schwankt der Montmorillonitgehalt des weissen, knetbaren Bentonits (s. auch die DTA-Kurven der Proben Nr. 11, 13, 15, 16, 24 und 27) zwischen 50 und 60% und nähert sich nur selten 70%, dagegen kann er sogar bis zu 30% sinken. Die Menge des Illits beträgt im weissen Bentonit 5—6% und erreicht nur ausnahmsweise 10%.

In Kurve Nr. 16 ist ausserdem der häufig 10% übersteigende Quarzgehalt gut ersichtlich. Diese Quarzmenge ist auch vom Gesichtspunkt des kolloidchemischen Verhaltens, der Eigenschaften bzw. der praktischen Verwertung sehr wesentlich.

Laut der Untersuchungen von BUZÁGH beträgt die Verfestigungszeit der wässerigen Suspension des 5%igen Natrium-Montmorillonits in dem gewöhnlich benutzten Reagenzglas 52 Minuten. Wird zu dieser Suspension reiner, feiner Quarzstaub (ungefähr 5 μ) in stets grösserer Menge hinzugegeben, so vermindert sich die Verfestigungszeit je nach der hinzugefügten Quarzmenge beträchtlich und steigt dann wieder an. Die Ursache dafür ist, dass zwischen dem Quarz und dem Montmorillonit eine grosse Adhäsion besteht, so dass bei der thixotropen Verfestigung die Aggregation zumeist zwischen den Quarzteilchen und dem Montmorillonit erfolgt. Die Verfestigungszeit nimmt also ab. Eine weitere Zugabe von Quarz bedeutet also im Wesen die Verdünnung des Systems, was eine Erhöhung der Verfestigungszeit zur Folge hat. Wird zu diesem System Ferrisalz oder Ammoniumsalz in einer Menge von 2—3 m*M* hinzugefügt, so sinkt bei einer ungefähr 20- bis 22%igen Quarzmenge die Verfestigungszeit auf Null. Bei einer so kleinen Konzentration verändern nämlich die Ferriionen schon das Vorzeichen der Ladung des Quarzes, sie verleihen ihm eine positive Ladung, während sie auf den Montmorillonit noch nicht ladungsverändernd wirken. Auf diese Weise wird die Adhäsion zwischen dem Quarz und dem Montmorillonit noch grösser [2].

Die Änderung der Eigenschaften der aus Quarz enthaltenden Montmorillonitsuspensionen hergestellten Filme steht im Einklang mit der Änderung der thixotropen Verfestigung.

Die eine bedeutende Menge Quarz enthaltenden weissen Bentonite von

Komlóska kommen in feingemahlenem Zustand zur Verwendung. Im Sinne der vorstehenden Ausführungen wird ihre Verfestigungszeit durch den kristallinen Quarzgehalt wesentlich beeinflusst.

Doch ist auch die Anwesenheit der häufig in grosser Menge vorkommenden amorphen und kryptokristallinen Quarzvarietäten vom Gesichtspunkt der praktischen Verwendung nicht gleichgültig. Dies steht im engsten Zusammenhang mit dem sog. Altern des Gels.

Bei der unter hydrolytischer Wirkung stattfindenden Zersetzung der Silikatminerale bildet sich Opal. Dieser erstarrte, amorphe Hydrogel ist ähnlich wie der Montmorillonit häufig imstande, eine Wassermenge von sogar 20% zu adsorbieren, und zeigt auch andere kolloidchemische Eigenschaften. Diese Eigenschaften (Schwellungsfähigkeit, Verfestigungszeit) verändern sich je nach dem Wassergehalt beträchtlich. Sein Nachweis mit Hilfe von Differentialthermokurven ist insbesondere neben Montmorillonit äusserst schwierig. Begreiflicherweise hat er bloss bei 110° eine endotherme Spitze, die mit der ersten Spitze des Montmorillonits zusammenfällt. Mikroskopisch liess sich aber feststellen, dass sich der verhältnismässig seltene Opal (s. Proben Nr. 8, 12) zumeist zu einer Chalzedonart mit körniger Struktur (Lutezit, Quarzin) umbildet. Die feine Struktur des Chalzedons ermöglicht auch die Adsorption einer gewissen Wassermenge. Im weissen Bentonit von Komlóska erreicht die Menge der chalzedonischen Quarzvarietäten oftmals sogar 10 bis 20% (z. B. Proben Nr. 15, 16, 20, 22 und 23).

2. Mit dem allmählichen Verlust seines Wassergehaltes kann sich der Opal nicht nur zu Chalzedon sondern auch zu Quarz umwandeln. In diesem Falle tritt der Bentonit als hartes, im Wasser nicht zerfallendes, quarzitartiges Gestein auf. Dieses quarzitartige Gestein repräsentiert den zweiten Typ des Komlóskaer Bentonits, den harten weissen Bentonit, der sich bloss bei Anwendung eines Spezialverfahrens peptisieren lässt.

Also übt der Hydratationszustand der Kieselsäure eine aussergewöhnlich starke Wirkung auf die kolloidchemischen Eigenschaften des Bentonits aus. Ein bedeutender Wassergehalt erhöht in grossem Masse die Peptisierbarkeit des Montmorillonits, dagegen kann der durch die Umkristallisierung des Opals bzw. Chalzedons oder der aus Kolloidlösungen gebildete, fein verteilte, kristalline Quarz das auf die Einwirkung des Wassers eintretende Verschwinden der Montmorillonitlamellen verhindern und hierdurch die Peptisierbarkeit verringern.

Die Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der hydrothermalen Lösungen und ihres pH-Wertes hat die hochgradige Mobilisierung der Kieselsäure zur Folge. Diese Lösungen greifen häufig sogar die dihexaedrischen Quarze an. Dies geht auch aus dem Umstand hervor, dass während in den Proben Nr. 11, 13, 15 und 16 die dihexaedrischen Quarze sehr häufig vorkommen, sie in den Proben Nr. 20, 21, 23, 24 und 27 viel seltener sind und dass sich an ihnen charakteristische Auflösungserscheinungen beobachten lassen. Die hydrothermalen Lösungen

griffen sogar die gut ausgebildeten Quarzkristalle an und mobilisierten die verschiedenen kryptokristallinen und amorphen Quarzvarietäten somit noch leichter. Diese Lösungen lagerten einen grossen Teil ihres Kieselsäuregehaltes auf den oberen Teilen ab (Tabelle III). Aus diesem Grund findet sich, vornehmlich im »Mária«-Stollen (s. Abb. 2), der quarzartige Bentonit mit hohem Kieselsäuregehalt.

Tabelle III

	Probe Nr. 33 *Weisser (harter) Bentonit* Komlóska, »Mária«-Stollen Anal.: V. TOLNAY Gew. %
SiO_2	77,39
TiO_2	0,03
Al_2O_3	9,35
Fe_2O_3	1,01
FeO	0,08
MnO	0,01
MgO	0,76
CaO	0,57
Na_2O	0,21
K_2O	0,87
H_2O^+	2,36
H_2O^- (300° C)	7,24
P_2O_5	0,04
CO_2	—
	99,92

Montmorillonitgehalt 42%

Aus den analytischen Angaben ist ersichtlich, dass der SiO_2-Gehalt des weissen harten Bentonits der höchste unter allen Bentonitarten ist. Dieser Wert ist besonders hoch im Vergleich zu dem Al_2O_3-Gehalt.

Ein solches Gestein kann natürlich nicht abgeschlämmt werden. Auf Grund der mikroskopischen Untersuchung, der chemischen Analyse und der DTA-Kurve ist seine durchschnittliche mineralische Zusammensetzung die folgende:

Montmorillonit 45%
Illit 10%
Kieselsäurevariante 40%
Hämatit, Limonit u. a. 5%

Dieser Bentonittyp kann unmittelbar aus hydrothermalen Ionenlösungen durch die Auskristallisierung von Quarz entstehen. Doch kann er sich im Laufe der geologischen Zeiten auch durch den allmählichen Wasserverlust bzw. durch

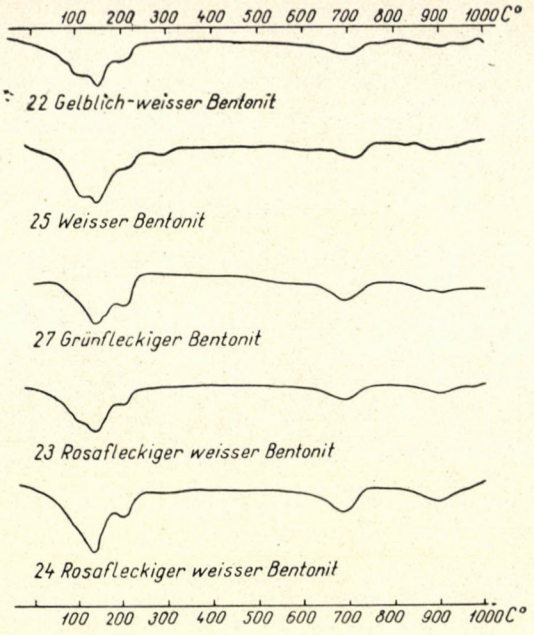


Abb. 6. Differentialthermokurven der weissen und farbigen Übergangsarten des weissen knetbaren Bentonits von Komlóska. (Aufgenommen von B. KLIBURSZKY.)
Durchschnittlicher Montmorillonitgehalt: 60%

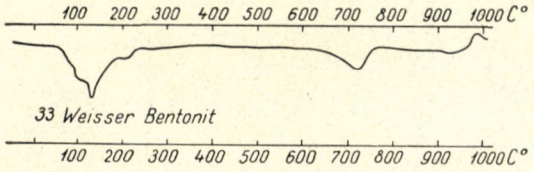


Abb. 7. Differentialthermokurve des weissen harten Bentonits von Komlóska. (Aufgenommen von B. KLIBURSZKY.)
Montmorillonitgehalt: 50%

Umkristallisierung der Opal- und Chalzedonarten ausbilden. Er lässt sich auch künstlich hervorbringen, insbesondere wenn eine Übertrocknung erfolgt.

Zwischen dem knetbaren und schlämmbaren weissen Bentonit und dem harten weissen Bentonit gibt es je nach der Beschaffenheit der Kieselsäurevariante und je nach den Hydratationsverhältnissen zahlreiche Übergänge.

Der weisse, knetbare Bentonit hat ausser den Übergangstypen auch noch mehrere andere Abarten. Stellenweise zeigt er grüne oder rosa Flecken. Ein solcher ist auch der unter Nr. 27 eingesammelte Bentonit. Seine mineralische Zusammensetzung, sein Montmorillonitgehalt von 55—60% (s. Abb. 6), seine Genese (dihexaedrische Quarze) stimmen vollständig mit dem weichen, weissen Bentonit überein. Die Färbung seiner grünen Flecken stammt von fein verteilten Ferroverbindungen, die vom Montmorillonit interlaminar adsorbiert wurden. Die Adsorption des Farbstoffes an die Kolloidteile wird durch den beinahe vollständig weissen Schlämmungsrückstand bestätigt.

Die auf dieselbe Ursache zurückzuführende Färbung des rosagefleckten weissen Bentonits (Proben Nr. 23 und 24) stammt von dem in ähnlicher Weise adsorbierten $MnSO_4$.

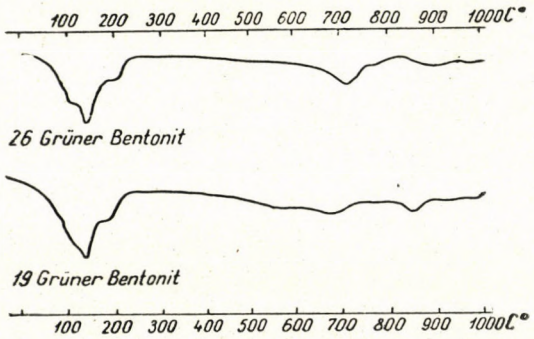


Abb. 8. Differentialthermokurven des grünen Bentonits von Komlóska. (Aufgenommen vom B. KLIBURSZKY.)

3. Das gleiche gilt auch für den 3. Typ des Komlóskaer Bentonits, für den grünen Bentonit von verschiedenen Farbtönen. Der eine Teil dieser Bentonite wird nach dem Verlust der Grubenfeuchtigkeit wesentlich fahler (Probe Nr. 26), während der andere Teil, der seine Farbe beibehaltende dunkelgrüne Bentonit in seiner äusseren Erscheinung einem grünversteinerten Andesit sehr ähnlich ist (Probe Nr. 19). Beide sind aber aus Rhyolithtuff entstanden, wie dies auch aus ihrem Gehalt an dihexaedrischem Quarz hervorgeht. Der Montmorillonitgehalt ist gross : 60—70% (s. Abb. 8). Bei starker Vergrösserung ist deutlich zu erkennen, dass sich die Färbung bloss auf einzelne Teile des Gesteines beschränkt. In seiner schweren mineralischen Fraktion ist nur die *Limonit-* und *Hämatitmenge* beträchtlich. Auch die wenigen nachweisbaren kleinen *Zirkone*, *Magnetite* zeugen für die Herkunft aus Rhyolithtuff.

Der grüne Bentonit stimmt also genetisch mit dem weissen Bentonit überein. Er kommt hauptsächlich in der zweiten Hälfte des Stollens, in der Nähe der Andesitgrenze vor. Sein grüner Farbstoff ist infolge einer Reduktions-

wirkung, wahrscheinlich aus Eisenverbindungen, die sich bei der Zersetzung des Andesits bildeten, bzw. aus hydrothermalem Pyrit entstanden.

4. Die vierte Hauptgruppe des Bentonits von Komlóska wird von dem an der Grenze des Andesits gebildeten, gelblich-grünen, weichen, plastischen, kalzitartigen Bentonit gebildet (s. Abb. 2).

Sein Montmorillonitgehalt erreicht häufig 70%. In seinem Schlämmungsrückstand ist ausser den zahlreichen *Opal-* und *Kalzit*gemengteilen auch der in der Abhandlung von NAGY röntgenographisch festgestellte *Plagioklas* gut nachweisbar. Unter den mineralischen Gemengteilen des Andesits widersteht nämlich der Plagioklas am längsten der Bentonitisierung. An der Grenze vom Andesit und Rhyolithtuff gelangten bei der Verwerfung des letzteren einige Andesitblöcke in den Rhyolithtuff. Einen solchen vollständig bentonitisierten Andesitblock stellt z. B. die Bentonitprobe Nr. 12 dar.

Tabelle IV

	Probe Nr. 12 *Gelblichgrüner Bentonit* Komlóska, Neuer Stollen 62 m vom Eingang Anal.: A. GUZY Gew. %
SiO_2	51,77
TiO_2	0,65
Al_2O_3	18,97
Fe_2O_3	3,64
FeO	0,22
MnO	0,005
MgO	2,87
CaO	1,28
Na_2O	0,19
K_2O	1,62
H_2O^+	4,21
H_2O^-	14,92
P_2O_5	0,007
CO_2	0,05
S	0,13
	100,53
O^-	0,06
	100,47

Montmorillonitgehalt 60%

Dieser Bentonittyp zeichnet sich unter allen Bentoniten durch seinen niedrigen SiO_2- und hohen Montmorillonitgehalt aus (s. die DTA-Kurve im

Abb. 9). Der Illitgehalt dieses Bentonits ist ebenfalls bedeutend (etwa 15—20%), was wahrscheinlich auf das aus dem Rhyolithtuff aufgenommene nachträglich gebundene K zurückzuführen ist. Der chemischen Analyse zufolge enthält er

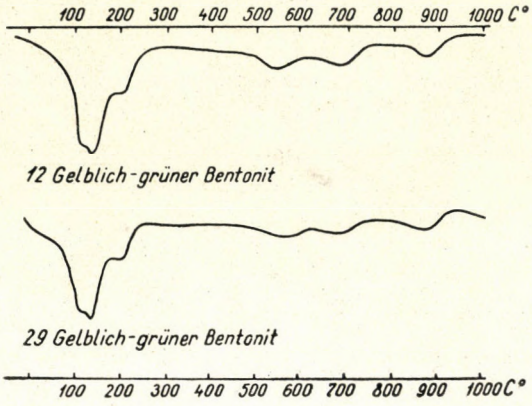


Abb. 9. Differentialthermokurven des gelblichgrünen knetbaren, aus Andesit entstandenen Bentonits von Komlóska. (Aufgenommen von B. KLIBURSZKY.) Durchschnittlicher Montmorillonitgehalt über 60%. Auch die Illitmenge ist bedeutend

eine bedeutende Menge von kolloidalem $Al(OH)_3$. Er besitzt vortreffliche kolloidchemische Eigenschaften.

Zusammenfassende Folgerungen

1. *Der Bentonit von Komlóska ist hydrothermalen Ursprungs.* Grössere oder kleinere halmyrolytische Umwandlungen (z. B. die Bentonitisierung der Bimssteine) sind in dem sarmatischen Rhyolithtuff des Eperjes—Tokajer Gebirges an mehreren Stellen zu beobachten. Zur Ausbildung einer so grossen Bentonitlagerstätte waren neben den geologischen Gegebenheiten des Eperjes—Tokajer Gebirges auch unbedingt hydrothermale Wirkungen notwendig.

Der hydrothermale Ursprung wird durch den im Schlämmungsrückstand — wenngleich nur in mikroskopischen Dimensionen — nachgewiesenen Galenit, Sphalerit, durch das reiche Kalzitadernnetz und die geringe Zahl der Pyritschnüre bestätigt.

2. Ein grosser Teil des Bentonits stammt von der Umwandlung des längs der Verwerfungsebene in den Pyroxenandesit abgesunkenen (s. Abb. 1 und 2) und eingekeilten Rhyolithtuffs. Ausser dem Rhyolithtuff bentonitisierte sich aber auch der Pyroxenandesit, wobei daraus, wenn auch in kleinerer Menge, ein Bentonit von vorzüglicher Qualität entstand. Diese Erkenntnis ist auch bei der allgemeinen Deutung der Bentonitbildung von grosser Wichtigkeit. Gegenüber der in der amerikanischen Literatur allgemein verbreiteten und beinahe klassisch

gewordenen Auffassung, wonach der Bentonit bloss ein vulkanischer Tuff ist oder nur durch die Devitrifikation der glasigen Grundmasse aus Asche entstehen kann, beweist diese Erkenntnis, dass sich ein Bentonit von guter Qualität auch aus Lavagesteinen zu bilden vermag. Die französische Literatur weist bei der Behandlung der nordafrikanischen Bentonite auf den Ursprung einiger Bentonitlagerstätten aus glasiger Rhyolithgrundmasse hin. In Komlóska hat sich nun erwiesen, dass das Ausgangsgestein Andesit oder auch jedes beliebige andere Lavagestein sein kann. Zu dieser Auffassung bekennt sich auch SCHÜLLER.

Es ist ferner nicht unbedingt notwendig, dass die Grundmasse glasig sei : so hat der Komlóskaer Andesit eine charakteristisch pilotaxitische Struktur. Wesentlich ist bloss, dass die Grundmasse, wenn auch nur in minimaler Menge, glasige Teile enthalte, von denen der Vorgang der Montmorillonitbildung ausgehen kann.

Das bei der speziellen Montmorillonitisierung der Andesitgrundmasse nach dem Ausfall der montmorillonitisierten Teile zurückgebliebene Gerüst erinnert an Tuff. Dies ist die Erklärung dafür, dass die Entstehung des Bentonits bisher ausschliesslich vom Tuff abgeleitet wurde.

3. Der günstige pH-Wert der hydrothermalen Lösungen gewährleistete die Entstehung des Bentonits. Hierbei herrschten die alkalischen Lösungen vor, während die sauren Lösungen eine untergeordnete Rolle spielten. Dies wird einesteils dadurch bewiesen, dass der Kaolinit in keiner einzigen Probe nachweisbar war, und andernteils dadurch, dass Pyritschnüre bloss in geringfügiger Menge im Grundstollen vorkommen.

4. Die in der Literatur beschriebene und für die hydrothermalen Lagerstätten charakteristische vertikale Lagerung

Kaolinit
Montmorillonit
Illit

ist ohne Kaolinit und höchstens horizontal nachweisbar. Neben Montmorillonit und Illit ist lediglich Nontronit anwesend, und zwar hauptsächlich im bentonitisierten Andesit, wo seine Bildung durch die grosse Konzentration der Mg^2- und Fe^2-Ionen gefördert wurde. Der Illit stellt die erste stabile Phase der Plagioklasumwandlung dar. Ein Vorkommen des aus Montmorillonit gebildeten Illits ist nur in einigen wenigen Fällen anzunehmen (Probe Nr. 12).

5. Die kieselsauren Lösungen dürften hauptsächlich bei der Umwandlung der Pyroxene und des Anorthits eine wichtige Rolle gehabt haben, u. zw. folgenderweise :

$$CaAl_2Si_2O_8 + 2\,SiO_2 + H_2O = Al_2(Si_4O_{10})\ (OH)_2 + CaO.$$

Bei der Zersetzung des Albits wird hingegen SiO_2 wie folgt frei :

$$2\,NaAlSi_3O_8 + H_2O = Al_2(Si_4O_{10})\ (OH)_2 + 2\,SiO_2 + Na_2O.$$

6. Auf eine starke Oxydation weist der Umstand hin, dass sich das Fe^2 in Fe^3 umgewandelt hat. Die strukturelle Umordnung des Al mit der Koordinationszahl 4 zu Al mit der Koordinationszahl 6 wird durch die Oxydation günstig beeinflusst.

7. Der Bentonit von Komlóska ist ein typischer Ca-Bentonit, der bloss in Gegenwart von Soda peptisierbar ist. Seine kolloidchemischen Eigenschaften werden ausser durch die Tonminerale in erster Linie durch Quarz und verschiedene Quarzvarietäten beeinflusst. Beim Feinmahlen kommt die wichtigste Rolle dem kristallinen Quarz, bei der Trocknung, Lagerung und Peptisierbarkeit den Hydratationsverhältnissen der amorphen und kryptokristallinen Quarzvarietäten zu.

Auf Grund der kolloidchemischen Eigenschaften lassen sich zwei Haupttypen des Komlóskaer Bentonits unterscheiden, nämlich der weisse, gelblichgrüne, grüne, plastische, leicht peptisierbare Bentonit und der weisse, harte, quarzartige, schwer peptisierbare Bentonit.

Tabelle V

Spurenelemente des Bentonits von Komlóska

	Cr	Ga	Ti	Ni	Co	Cu	Zn	Ag	V	Mo	Sn	Pb	Mn	Sb
1. Pyroxenandesit ..	Sp.	Sp.	Sp.	(Sp.)	(Sp.)	(+)	0	0	Sp.	0	0	(Sp.)	(+)	0
9. Bentonitisierter Pyroxenandesit ...	Sp.	Sp.	+	(Sp.)	0	(+)	(Sp.)	0	Sp.	0	0	0	(+)	0
10. Bentonitisierter Pyroxenandesit ...	Sp.	+	+	(Sp.)	(Sp.)	Sp.	(Sp.)	0	Sp.	0	0	0	(+)	0
12. Gelblich-grüner Bentonit	Sp.	(Sp.)	+	?	0	Sp.	(Sp.)	0	Sp.	0	0	?	Sp.	0
16. Weisser knetbarer Bentonit	?	(Sp.)	Sp.	0	0	(Sp.)*	0	0	(Sp.)	0	?	0	Sp.	0
19. Grüner Bentonit .	Sp.	(Sp.)	(+)	?	0	Sp.	0	0	(Sp.)	0	0	0	Sp.	0
24. Rosafleckiger weisser Bentonit	0	+	Sp.	0	?	(Sp.)*	0	0	?	0	?	(Sp.)	(+)	0
26. Blassgrüner Bentonit	(Sp.)	Sp.	+	0	0	(Sp.)	?	0	(Sp.)	0	?	0	Sp.	0
33. Weisser, harter Bentonit	0	(Sp.)	Sp.	0	0	(Sp.)*	0	0	?	0	?	0	Sp.	0
29. Gelblich-grüner Bentonit	Sp.	Sp.	Sp.	?	0	Sp.	(Sp.)	0	Sp.	0	0	0	Sp.	0

* = Elektrodenkohle. — Aufgenommen von I. KUBOVICS

Der Bentonit der Proben Nr. 16, 19, 24, 26, 33 stammt aus Rhyolithtuff, die anderen sind von Andesit entstanden.

8. Die vier Arten des Bentonits von Komlóska können auch genetisch in zwei Hauptgruppen geteilt werden: *a)* der knetbare weisse, der harte weisse und der grüne Bentonit haben sich aus Rhyolithtuff gebildet. *b)* Der plastische gelblich-grüne Bentonit ist hingegen aus Andesit entstanden.

Die Trennung dieser beiden Bentonite und ihr hydrothermaler Ursprung ist auch auf Grund der von KUBOVICS nachgewiesenen Spurenelemente möglich (s. Tabelle V).

ZUSAMMENFASSUNG

Nach ihrer Entstehung können die ungarischen Bentonite in solche hydrothermaler und in solche halmyrolytischer Herkunft eingeteilt werden. Die wichtigen Bentonitlagerstätten im Tokajer Gebirge (Nordungarn) sind in die erste Gruppe einzureihen. Der Bentonit der Umgebung der in der Mitte des Gebirges gelegenen Ortschaft Komlóska hat sich infolge der Wirkung der nach dem tertiären Vulkanismus folgenden hydrothermalen Lösungen, zum grössten Teil aus Rhyolithtuff gebildet, der längs der Verwerfungsebene in den Pyroxenandesit abgesunken war. In einem kleineren Ausmass hat sich auch der Pyroxenandesit bentonitisiert, wobei sich ein Bentonit von hervorragender Qualität bildete.

Die Untersuchung dieses Bentonits bestätigte — im Gegensatz zu der insbesondere in der amerikanischen Literatur verbreiteten und gleichsam klassisch gewordenen Auffassung, wonach Bentonit lediglich aus vulkanischem Tuff oder aus der glasigen Grundmasse einer Asche entstehen kann —, dass sich Bentonit von guter Qualität auch aus Andesit und sogar auch aus jedem anderen Lavagestein zu bilden vermag. Wichtig ist einzig und allein, dass die Grundmasse des Gesteins glasige Teile — wenn auch nur in minimaler Menge — enthalte, von denen der Montmorillonitisierungsprozess ausgehen kann. Der hydrothermale Ursprung wird ausser durch die geologischen Beobachtungen auch durch die im Schlämmungsrückstand gefundenen, mikroskopisch kleinen Sphalerit-, Galenit- und Pyritteilchen bestätigt.

Der basische pH-Wert der hydrothermalen Lösungen (Kaolinit fehlt vollständig), die aus dem Andesit stammende grosse Konzentration der Mg^2- und Fe^2-Ionen, die kieselsäurehaltigen Lösungen, die starken Oxydationsverhältnisse (im Schlämmungsrückstand dominieren Limonit und Hämatit) übten einen günstigen Einfluss auf die Bildung der Tonminerale, in erster Linie von Montmorillonit aus.

Der Bentonit von Komlóska ist ein typischer Ca-Bentonit, der sich nur in Gegenwart von Soda peptisieren lässt. Von grosser Bedeutung ist die Erkenntnis, dass seine kolloidchemischen Eigenschaften ausser durch die Veränderungen des Montmorillonitgehaltes beim Vermahlen auch durch die Menge des kristallinen Quarzes und anderer Quarzvarietäten und bei der Lagerung auch durch die Hydratationsverhältnisse der amorphen und kryptokristallinen Quarzvarietäten beeinflusst werden.

SCHRIFTTUM

1. BARNA, J.: Hazai bentonitok tulajdonságai a felhasználás és előkészítés szempontjából. (Die Eigenschaften ungarischer Bentonite vom Gesichtspunkt ihrer Verwendung und Aufbereitung. Nur ungar.) Bányászati Lapok, 1956 Nr. 3.
2. BUZÁGH, A.: A bentonit-gélek tixotrópiájáról, különös tekintettel a hazai bentonitféleségekre. (Über die Thixotropie der Bentonitgele, mit besonderer Rücksicht auf die ungarischen Bentonitarten. Nur ungar.) M. Tud. Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei, **2**, 1—2, 1952.
3. BUZÁGH, A.—SZEPESI, K.: Über eine kolloidchemische Methode zur Bestimmung des Montmorillonits in Bentoniten, Acta Chimica Hung. **5**, 3—4, S. 287—298.
4. CSAJÁGHY, G.—ERNSZT, M.—SZEPESI, K.: Az istenmezejei bentonit. (La bentonite de Istenmezeje, Ungar. m. franz. u. russ. Zfg.) Földtani Intézet Évi jelentése az 1954. évről. 35—43. Bp. 1956.
5. DÉRIBERE, M.—ESME, A.: La bentonite, Paris, 1951.
6. GRIM RALPH, E.: Clay Mineralogy. New York, London—Toronto 1953.
7. GRUSCHKIN, G. G.—HELVAS, I. G.: Hidrotermális kvarc kristályosodása kolloid oldatokból. (Kristallisierung des hydrothermalen Quarzes aus Kolloidlösungen. Übers. aus dem Russ. ins Ungar.) A lembergi Földtani Társaság Ásványtani Gyűjteményes Kiadványa. **5**. 1951.
8. JASMUND, K.: Die silicatischen Tonminerale. Weinheim, 1955. 2. Auflage.

9. Lengyel, E.: Die geologischen und petrographischen Verhältnisse der Umgebung von Komlóska. Acta Chemica, Mineralogica et Physica. **III.** S. 126—148, 1934.
10. Lengyel, E.: Die geologischen und petrographischen Verhältnisse des Tokajhegyaljaer Gebietes zwischen Tolcsva und Komlóska. Acta Chemica, Mineralogica et Physica, **IV.** S. 195—213. 1935.
11. Lengyel, E.: Die geologischen und petrographischen Verhältnisse des Gebietes zwischen Komlóska—Újhuta—Makkoshotyka. Acta Chemica, Mineralogica et Physica. **V.** S. 161—178. 1937.
12. Nagy, K.: A montmorillonit mennyiségének és kristálykémiai formulájának meghatározása néhány magyarországi bentonitban. (Content and Chrystallochemical Formula of Montmorillonite in some Hungarian Bentonites. Ungar. m. engl. Zfg.) Földtani Közlöny. **84**, 1—2. S. 2—15. 1954.
13. Neuwirth, E.: Zur Petrographie einiger Bentonitvorkommen aus Steiermark, Kärnten und Italien (Ponza). Tschermaks Mineralog. u. Petrograph. Mitteilungen. III. 2., 167. 1953.
14. Schüller, A.: Eine natürliche Mineralsynthese von Montmorillonit im Nephelinbasalt des Grossen Dolmar bei Meiningen (Rhön). Heidelberg. Beiträge zur Min. u. Petr. **3.** 6. S. 472—494. 1953.
15. Schüller, A.—Köhler, R.: Petrographische und bodenphysikalische Untersuchungen des Basalt-Bentonit vom Steinberg bei Ostritz (Lausitz). Geologie **2.** Nr. 3. S. 167—184.
16. Széky-Fux, V.: Bentonitosodott riolittufa Budapest-Kőbányáról. (Bentonitisierter Rhyolithtuff von Kőbánya. Ungar. m. deutsch. Zfg.) Földtani Közlöny, **78.** S. 185—196. 1948.
18. Tokody, L.: Der Bentonit von Komló. Acta Geologica Hung. **III.** 1—3, S. 185—208.
19. Urban, A.: Genetische Deutung der Kaolin- und Tonlagerstätte bei Komenz in Sachsen auf Grund geologischer und sedimentpetrographischer Untersuchungen. Beiheft zur Zeitschrift Geologie, Nr. 3.
20. Vendel, M.: Biotitdazittuff von Kistétény. Földt. Közlöny, **50.** S. 119. 1920.
21. Wieden, P.—Schmidt, W. J.: Der Illit von Fehring. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen **V.**, 4. S. 284—302. 1956.

ДАННЫЕ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО БЕНТОНИТА НА ОСНОВАНИИ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПРОВЕДЕННЫХ В С. КОМЛОШКА (ВЕНГРИЯ)

В. СЕКИ-ФУКС

Резюме

Венгерские бентониты — гидротермального или гальмиролитического происхождения. Значительные бентонитовые месторождения Токайских гор могут быть причислены к первой группе. Бентонит с. Комлошка, располагающегося в средней части гор, под воздействием гидротермальных растворов, появляющихся вслед за третичным вулканизмом, большей частью образовался из риолитового туфа, сброшенного вдоль сбросовой плоскости среди пироксенандезиты. Пироксенандезиты в небольшой мере также бентонитизировались, и из них даже образовался бентонит высокого качества.

В противоположность распространенным особенно в американской литературе соображениям, по которым бентонит может образоваться только из стекловатого основного вещества вулканического туфа или пепла, проведенные исследования свидетельствуют о том, что доброкачественный бентонит может образоваться также из андезита и даже из любой магматической породы. Важным является только то, чтобы исходное вещество горной породы, хотя бы в минимальном количестве, содержало стекловатые участки, из которых процесс монтмориллонитизации может начинаться. Гидротермальное происхождение кроме геологических наблюдений подтверждается также сфалеритами, галенитами и пиритами микроскопических размеров, найденными в остатке отмучивания.

Щелочный pH гидротермальных растворов (каолинит полностью отсутствует), происходящая из андезита значительная концентрация ионов Mg^2 и Fe^2, кремнекислые растворы, сильно окислительные условия (в остатке отмучивания преобладают лимонит и гематит) оказали благоприятное влияние на образование глинистых минералов, а в первую очередь — монтмориллонита.

Бентонит с. Комлошка является типичным Са-бентонитом, пептизать который можно только в присутствии соды. Очень важным является познание того, что на коллоидно-химические особенности бентонита кроме изменения содержания монтмориллонита при дроблении оказывает влияние количество кристаллической и других разновидностей кварца, а при складывании — гидратационные условия аморфной и криптокристаллической разновидностей кварца.

HYDROGEOCHEMISCHE ZONEN IN MITTELEUROPA

Von

V. ZÝKA*

GEOLOGISCHES INSTITUT, UNIVERSITÄT, BRNO, TSCHECHOSLOWAKEI

1

Einführung

Die hydrogeochemische Schürfung hat sich in den letzten Jahren zu einem allgemein anerkannten Bestandteil der geologischen Erkundung von mineralischen Rohstoffen entwickelt und gewinnt mit der Erweiterung unserer Kenntnisse immer grössere Bedeutung.

Die ersten hydrogeochemischen Arbeiten in der Tschechoslowakei wurden in den Jahren 1946—1950 vorgenommen ; nach Abschluss der Erforschung eines örtlich begrenzten Gebietes wurden ähnliche Arbeiten auf die ganze Tschechoslowakei ausgedehnt.

Dank der Zusammenarbeit mit den Forschern der übrigen Volksdemokratien war es nun möglich, eine Karte der hydrogeochemischen Zonen von Mitteleuropa zusammenzustellen, die ein interessantes Bild der geographischen Verbreitung der einzelnen Typen von Mineralquellen bietet. Die in Mitteleuropa herrschenden schwierigen geologischen Verhältnisse finden auch in der Hydrogeochemie ihren Ausdruck. Obwohl für die vorliegende Studie reiches analytisches Material verwendet wurde, ist diese natürlich nicht als endgültig zu betrachten — sie bildet nur einen kleinen Beitrag zur umfassenden Problematik der Hydrogeochemie.

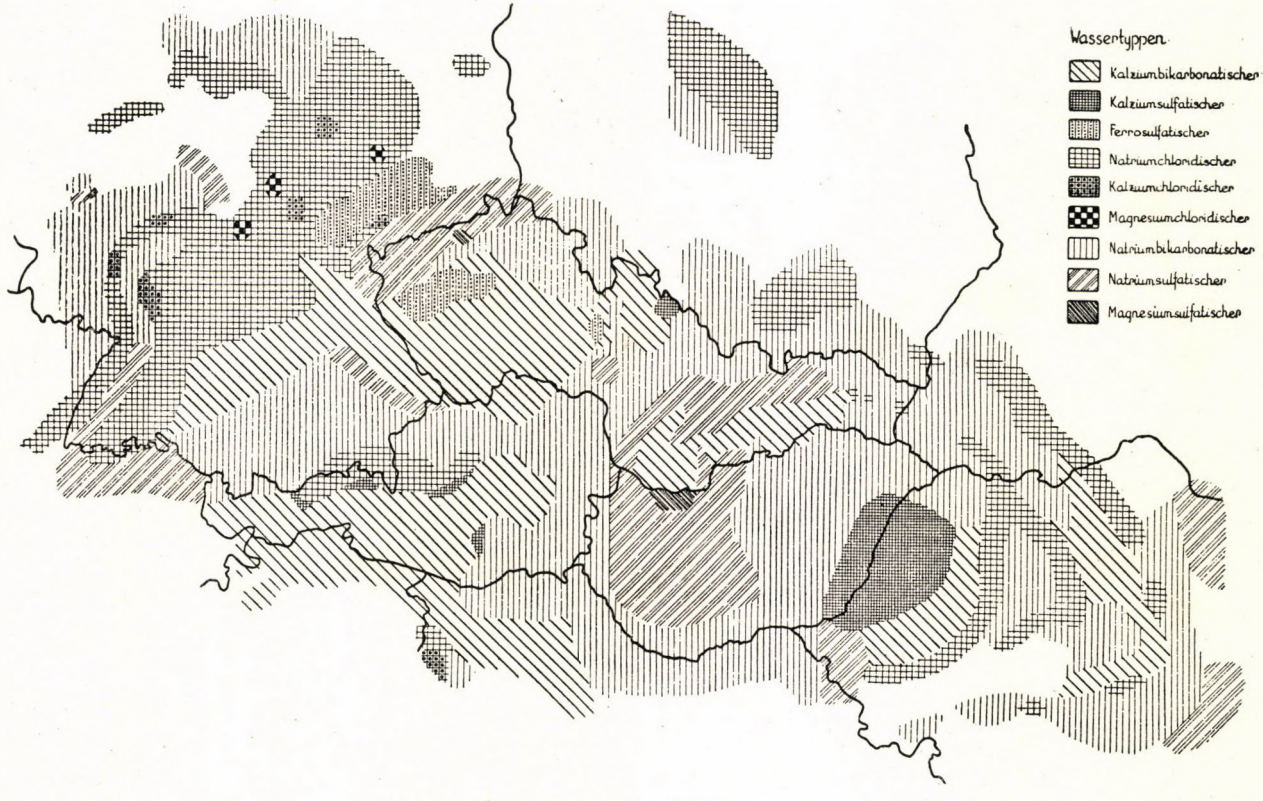
Die wichtigsten Typen der Mineralwässer in Mitteleuropa

In Mitteleuropa können die folgenden 9 Typen von Mineralwässern unterschieden werden :

a) kalziumbikarbonatische,

b) kalziumsulfatische,

*An dieser Stelle spricht der Verfasser seinen Freunden — Frau D. VASILIU und Herrn Prof. GRIGORASCU (Universitatea C. I. Parhona in Bukarest), Herrn M. SILVIU (Comitetul Central Geologic in Bukarest), Frl. B. KRAUS-HOLZHEY, Herrn H. ULBRICH (Bergakademie in Freiberg, DDR), sowie Frl. W. CZERKAWSKA (Warschau) — für ihre freundliche und aufopferungsvolle Hilfe seinen besten Dank aus. Herrn Prof. K. ZAPLETAL (Universität in Brünn), Herrn Prof. J. KOKTA (Montanistische Hochschule in Ostrau), Herrn Prof. A. M. OVČINNIKOV (Geol. Razv. Institut, Moskau) und Herrn Prof. E. SZÁDECZKY-KARDOSS (Eötvös Universität, Budapest) schuldet er gleichfalls besonderen Dank.



Hydrogeochemische Karte Mitteleuropas

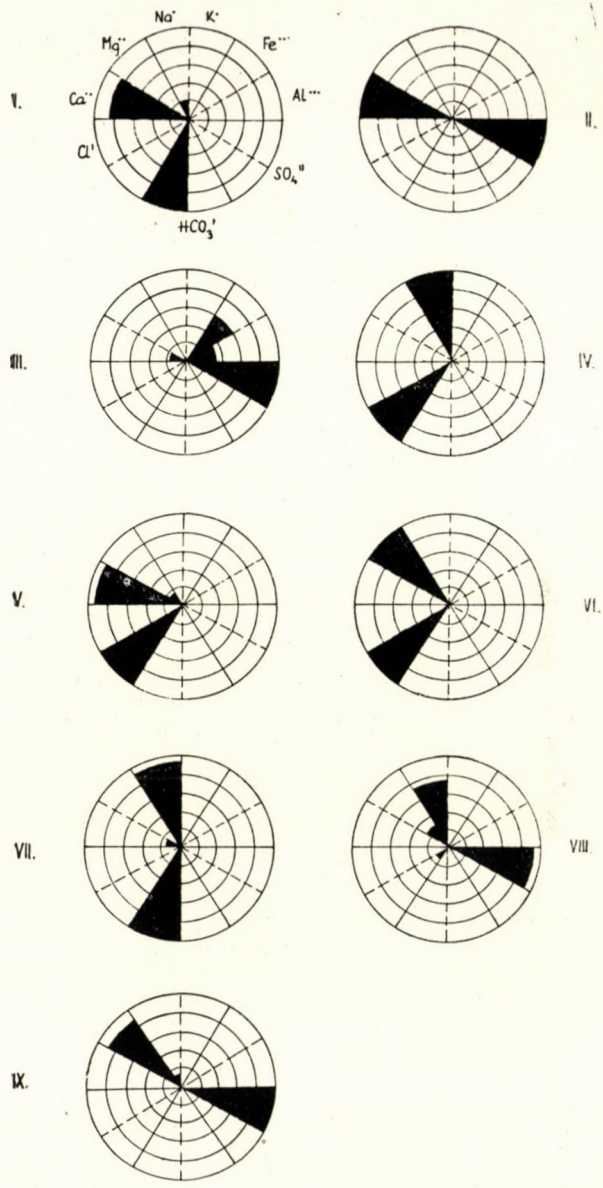


Abb. 1. Graphische Darstellung der Haupttypen von Mineralwässer in Mitteleuropa

c) ferrosulfatische,

d) natriumchloridische,

e) kalziumchloridische,

f) magnesiumchloridische,

g) natriumbikarbonatische,

h) natriumsulfatische und

i) magnesiumsulfatische Wässer.

Diese Bezeichnungen erteilt man den Wässern gewöhnlich auf Grund der vorherrschenden Anionen und Kationen, doch kann der Wassertyp natürlich auch nach mehreren vorherrschenden Bestandteilen benannt werden (welche Art der Bezeichnung im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit gewählt wurde), denn z. B. die Wässer der natriumchloridischen Zone enthalten gleichfalls Wässer des Natrium-Kalzium-Typs und des Natrium-Magnesium-Chlorid-Typs, was auch bei den Wässern der natriumbikarbonatischen Zone beobachtet werden konnte. Zur Unterscheidung des Ursprungs dieser Wassertypen diente der Cl/Br-Koeffizient (s. im 2. Teil der Arbeit). Die einzelnen Wasserzonen enthalten ferner auch zahlreiche Übergangstypen; eine detaillierte Gliederung dieser Zonen in Subzonen war mit Rücksicht auf den Umfang der vorliegenden Arbeit allerdings nicht möglich.

In Abbildung 1 und 2 wird die chemische Zusammensetzung der wichtigsten in Mitteleuropa festgestellten Wässer in Palmer-Diagrammen und eigenen Kreisdiagrammen dargestellt.

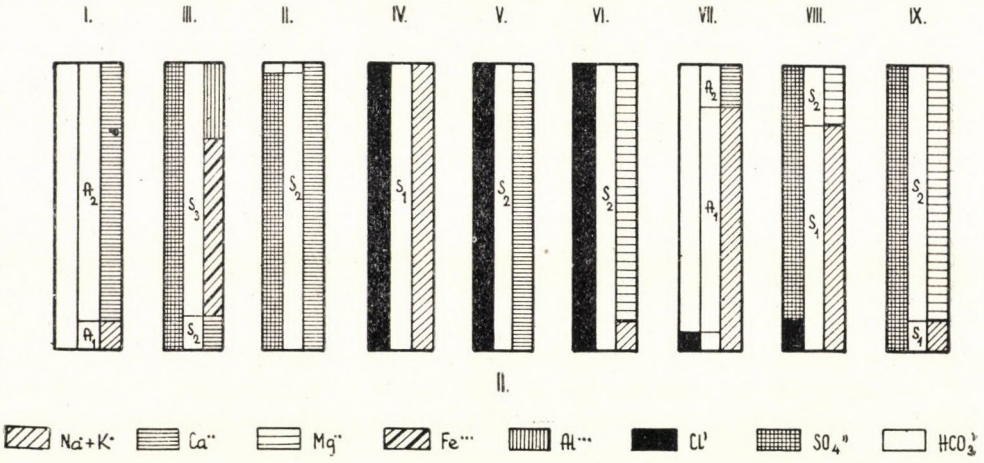


Abb 2. Graphische Darstellung der Haupttypen von Mineralwässer in Mitteleuropa.

Erläuterungen zu Abbildung 1 und 2

Nr.	Lokalität	Wassertyp
I	Domášov, Tschechoslowakei	kalziumbikarbonatisch
II	Sklené Teplice, Tschechoslowakei	kalziumsulfatisch
III	Saalfeld, Deutschland	ferrosulfatisch
IV	Sovata, Rumänien	natriumchloridisch
V	Nauheim, Deutschland	kalziumchloridisch
VI	Salzungen, Deutschland	magnesiumchloridisch
VII	Preblau, Österreich	natriumbikarbonatisch
VIII	Budapest, Ungarn	natriumsulfatisch
IX	Zaječice, Tschechoslowakei	magnesiumsulfatisch

Neben aus der Literatur bekannten Analysen von Wässern wurden in der vorliegenden Arbeit auch bisher unveröffentlichte Analysen verwendet. In Betracht genommen wurden nur solche Wässer, die sich von den gewöhnlichen kalziumbikarbonatischen Oberflächenwässern entweder in der Mineralisation, Temperatur, im Gasgehalt oder durch die chemische Zusammensetzung unterscheiden. In manchen Lokalitäten kommen 2 oder mehrere Wassertypen vor, was durch die vertikale Zoneneinteilung der Wässer hervorgerufen wird. Als massgebend betrachtet man in solchen Fällen den im gegebenen Gebiet vorherrchenden Typ.

Der Ursprung der einzelnen Mineralwässer Mitteleuropas

Das Wasser, vor allem das Mineralwasser, ist während seines Kreislaufes in den Gesteinen der Erdkruste sehr schwierigen Mineralisationsprozessen ausgesetzt, denn es wird durch Stoffe angereichert, die es aus den Gesteinen löst, wodurch seine chemische Zusammensetzung umgewandelt wird. Alle diese Umwandlungen im chemischen Verhalten des Wassers, die den Chemismus und die physikalischen Eigenschaften der Gesteine ausdrücken, kann man an den bezüglichen Austrittstellen beobachten und in den meisten Fällen sogar die annähernde Reihenfolge dieser Umwandlungen bestimmen. Es ist daher begreiflich, dass das Wasser auf diese Art verborgene Erzlagerstätten oder Lagerstätten nutzbarer Minerale und Gesteine verraten kann.

Vom geochemischen Standpunkt aus wird die Hydrosphäre insbesondere durch 2 Wassertypen, d. h. durch die Wässer des Weltozeans und Süsswässer des Binnenlandes gebildet. Die wichtigsten Komponenten beider Typen bilden aus der Reihe der Anionen HCO_3', SO_4'', Cl'; von den Kationen sind es $Na^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$,

Ca^{++}. Die Beziehungen zwischen den einzelnen Komponenten der ozeanischen Wässer gestalten sich wie folgt :

$$Cl > SO_4 > HCO_3$$

$$Na > Mg > Ca .$$

Bei den Süsswässern des Kontinents wurden umgekehrte Beziehungen beobachtet.

Die Mineralwässer sind eine zwar abnorme, aber vollkommen gesetzmässige Erscheinung der Erdkruste und unterscheiden sich daher von den beiden oben angeführten Typen. Die Ursache des anormalen Charakters dieser Wässer ist in der Tatsache zu suchen, dass auch diejenigen Teile der Erdkruste, in denen der Kreislauf des Wassers vor sich geht, anormale Erscheinungen aufweisen (was die Anreicherung durch gewisse Elemente oder Salze betrifft). Zwischen dem gewöhnlichen Wasser der Erdoberfläche und dem Mineralwasser kann keine feste Grenze gezogen werden. In Gebieten junger vulkanischer Tätigkeit erhält das Wasser mit Oberflächencharakter die Bezeichnung Mineralwasser nur auf Grund seines Gehaltes an freiem Kohlendioxyd. Die kalziumkarbonatischen Mineralwässer entnehmen ihren Gehalt an mineralischen Stoffen den Gesteinen, manchmal enthalten sie auch balneologisch wichtige Spurenelemente (schwere und seltene Metalle). Das ihnen den Charakter von Mineralwässern verleihende Kohlendioxyd ist postvulkanischen Ursprungs. Nur selten überschreitet der Gehalt an mineralischen Stoffen 1000 mg/l.

Die kalziumsulfatischen Wässer mineralisieren in Ablagerungen, die durch Gips oder Anhydrit angereichert sind. Seltener vorkommende Elemente sind hier gewöhnlich nicht vorhanden. Manchmal enthalten sie in bedeutendem Ausmass CO_2 von gleicher Herkunft wie bei den kalziumbikarbonatischen Wässern. Der Gehalt an mineralischen Stoffen erreicht nur selten einen Wert von 2000 mg/l. Wie die vorgenannten, so gehört auch der ferrosulfatische Typ zu den vadosen Wässern, seine Mineralisation erfolgt in den durch Pyrite und andere Sulfide angereicherten Gesteinen. Von den gasförmigen Komponenten sind gewöhnlich nur Gase atmosphärischen Ursprungs vertreten. Die vorherrschenden Bestandteile sind hier Eisen- und Aluminiumsulfate. Oft treten auch Spuren von selteneren Elementen auf. Die Mineralisation der Wässer steigt manchmal bis zu einer bedeutenden Höhe an (bis 6000 mg/l in Mitteleuropa).

Die natriumchloridischen Wässer sind ebenfalls vadose Wässer, sie mineralisieren in Steinsalzlagerstätten oder in salzhaltigen Tonen. Ihre Zusammensetzung weist je nach dem Charakter der abgelagerten Salze bedeutende Schwankungen auf. Den Gasgehalt bilden ausschliesslich Gase atmosphärischen Ursprungs ; in den Gebieten rezenter vulkanischer Tätigkeit sind manchmal CO_2 und in Erdölgebieten Kohlenwasserstoffgase vorherrschend.

Die magnesium- und kalziumchloridischen Wässer finden sich in Lagerstätten von Kalisalzen, und können zweierlei Ursprung haben : entweder entstehen sie durch Auflösen der in den Lagerstätten auftretenden Salze, oder handelt es sich um residuale Mutterlaugen. An der Zusammensetzung dieser Wässer sind in hervorragendem Mass Kalium, Brom u. a. beteiligt, von den Gasen ausschliesslich Gase atmosphärischen Ursprungs.

Die natrium-, kalzium- und magnesiumchloridischen Wässer weisen manchmal bedeutende Mineralisation auf und erreichen Werte bis zu einigen hundert g Salzen in einem Liter Wasser. Über die Anwesenheit von Spurenelementen in diesen Wässern sind nur wenige Angaben bekannt.

Die natriumbikarbonatischen Wässer und ihre Derivate betrachtet man heute als fossile Wässer, die in den Sedimentgesteinen während deren Ablagerung eingeschlossen und später bei der Bildung von Erdöl und Erdgas sich umgewandelt haben. Chlorid und Natriumbikarbonat sind hier die wichtigsten Bestandteile. Der erhöhte Gehalt an Jod und Brom ist gleichfalls von Bedeutung. Von den gasförmigen Bestandteilen sind hauptsächlich Gase biogenen Ursprungs vertreten, d. h. Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff u. a. In vulkanischen Gebieten ist gewöhnlich auch Kohlendioxyd anwesend, manchmal in bedeutender Menge. In diesen Fällen finden sich in den Wässern ausnahmsweise auch schwere und seltene Metalle. Diese Wassertypen zeigen verschiedenartige Mineralisation, so z. B. findet man die niedrigste bei den typischen natriumbikarbonatischen Wässern, sehr hohe dagegen bei den natrium-kalzium-chloridischen (50 g fester Stoffe in 1 Liter Wasser und darüber).

Die natriumsulfatischen Wässer entstehen durch Mischung der folgenden zwei Typen :

a) der fossilen natriumbikarbonatischen Wässer und
b) der vadosen kalziumsulfatischen Wässer.

Manchmal entstehen diese Wässer auch durch blossen Kontakt mit sulfathaltigen Gesteinen. Die Bildung dieser Wässer ist in Tabelle III dargestellt, die auf Grund von Analysen der ungarischen natriumsulfatischen Mineralquellen zusammengestellt wurde. Die ersten vier Diagramme sind die graphischen Deutungen der Analysen der Budapester Quellen, das fünfte Diagramm stellt die Zusammensetzung der Wässer aus der Lokalität Kocs dar, das letzte endlich veranschaulicht die Mineralquellen von Alap.

Das im Diagramm I wiedergegebene Wasser gehört zum natriumbikarbonatischen Typ ; sein ursprünglicher Charakter wurde jedoch durch kalziumbikarbonatisches Sickerwasser unterdrückt. Bei dem Wasser im Diagramm II, dessen Entstehungsgeschichte einen verwickelten Verlauf hatte, handelt es sich um natriumbikarbonatisches Wasser, dessen Charakter gleichfalls unterdrückt erscheint, das aber bereits mit kalziumsulfatischem Wasser vermischt ist. Dieser

Umstand widerspiegelt sich in dem erhöhten SO_4''-Gehalt, doch bleibt in diesem Wasser die natriumbikarbonatische Komponente trotzdem erhalten (Palmer-Index A_1). Das Wasser, dessen Zusammensetzung im Diagramm III angeführt ist, gehört bereits ausgesprochen zur natriumsulfatischen Gruppe, da die natriumbikarbonatische Komponente nicht mehr nachweisbar ist. Im Diagramm IV wird die chemische Zusammensetzung der Budapester Bitterquellen gezeigt ; wie man sieht, bildet hier das Natriumsulfat den Hauptbestandteil, doch wird der natriumsulfatische Charakter allmählich durch Magnesiumsulfat verdrängt, so dass das Wasser in der Lokalität Kocs bereits magnesiumsulfatischen Charakters ist. Im Diagramm VI ist die chemische Zusammensetzung der Mineralwässer von

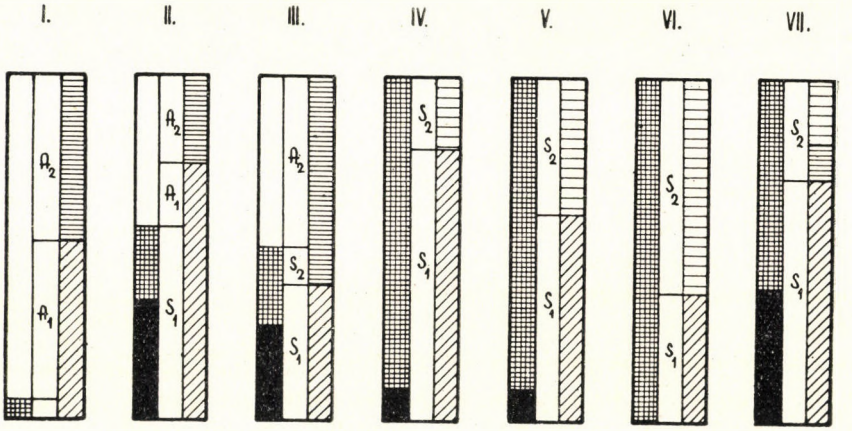


Abb. 3. Graphische Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Mineralwässer in Ungarn

Alap dargestellt, die, was ihre Entstehung betrifft, mit den Wässern von Kocs analog sind, jedoch durch Ansteigen des Chloridgehaltes, der für die südungarischen Bitterquellen typisch ist, gekennzeichnet werden.

Einen analogen Ursprung haben die Wässer dieser Gruppe auch in den übrigen Staaten Mitteleuropas. Ihre Mineralisation erreicht eine bedeutende Höhe — bis 50 g Salz in 1 Liter Wasser.

Ausser diesen grundlegenden Typen treten in Mitteleuropa auch noch einige andere Typen auf, die zwar für die Umgrenzung der hydrogeochemischen Zonen keine Bedeutung haben, aber bei der hydrogeochemischen Detailkartierung zu berücksichtigen sind. Hier sei z. B. der Cupro-Sulfat-Typ erwähnt, dessen Vorkommen allerdings sehr sporadisch ist.

Die juvenilen Wässer wurden in der vorliegenden Arbeit nicht in Erwägung gezogen, da einerseits ihr Charakter in Mitteleuropa unbekannt ist, andererseits

haben sie auch quantitativ keine Bedeutung. Ihre Existenz in den mitteleuropäischen Staaten ist ausserdem mehr als problematisch.

Verbreitung der einzelnen Wassertypen in den mitteleuropäischen Staaten

Rumänien. Auf rumänischem Gebiet sind Mineralwässer folgender Typen bekannt:

a) kalziumbikarbonatische,
b) kalziumsulfatische,
c) natriumbikarbonatische,
d) natriumchloridische,
e) natriumsulfatische und
f) ferrosulfatische Wässer.

Ausserdem ist in Rumänien auch der marin-relikte Typ in einer Reihe von Seen stark vertreten. Die magnesiumsulfatischen Wässer dürften örtlich zutage treten; der unter *f)* genannte Typ kommt für die Abgrenzung der einzelnen hydrogeochemischen Zonen kaum in Frage.

a) *Die kalziumbikarbonatischen Wässer.* Sie treten in Rumänien vorwiegend im Apuseni-Gebirge und in den Ostkarpaten auf. Mangels analytischen Materials ist es nicht möglich genau zu bestimmen, wie weit sich diese hydrogeochemische Zone erstreckt.

b) *Die kalziumsulfatischen Wässer.* Die Zone dieser Wässer liegt westlich des Apuseni-Gebirges, in der pannonischen Tiefebene. Die Wässer gehören vorwiegend zu den warmen Quellen (Akratothermen), was darauf schliessen lässt, dass sie aus grösseren Tiefen aufgestiegen sind. Ihre Mineralisation ist niedrig, örtliches Auftreten dieses Wassertyps ist auch im Bereich der Natrium-Sulfat-Zone anzunehmen, ferner in der Getica-Senke und in den Ostkarpaten.

c) *Die natriumbikarbonatischen Wässer.* Die Ölfeldwässer sind in Rumänien weit verbreitet. Ausser dem natriumbikarbonatischen Typ sind in den Erdöllagerstätten auch der kalziumchloridische und natriumchloridische Typ vertreten. Die Wässer all dieser Typen gehören zum älteren und jüngeren Tertiär und bilden in der Subkarpatenregion eine sich weit erstreckende geochemische Zone, die stellenweise durch Zonen von natriumchloridischen Wässern der Salzlagerstätten unterbrochen wird. In einigen Teilen dieses Gebietes fallen die beiden Zonen zusammen, da auch diese beiden Arten von Lagerstätten häufig gemeinsam auftreten. In der subkarpatischen Region finden sich die erwähnten Wässer hauptsächlich in neogenen Ablagerungen, in den Karpaten dagegen vorwiegend in den Sedimenten des Oligozäns.

Die nächste Zone wird durch eine Reihe von Austrittstellen in der Getica-Senke und im Transsylvanischen Becken vertreten. Die Verhältnisse sind hier ungefähr die gleichen wie in den Subkarpaten. Im Norden befinden sich zwei

kleinere Zonen mit natriumbikarbonatischen Wässern ; die nördliche Zone liegt im Paläogen der Karpaten und reicht bis zur Karpaten-Ukraine, die südlicher gelegene Zone gehört offensichtlich zu den neogenen Sedimenten und hat ihre Fortsetzung gleichfalls in der Karpaten-Ukraine und in Ungarn.

d) *Die natriumchloridischen Wässer.* Dieser Typ ist in Rumänien sehr verbreitet. Die Wässer stammen aus den in Rumänien häufig vorkommenden Salzlagerstätten der neogenen salzhaltigen Formation. Die vielfach auftretenden Salzseen, Salzaugen (ochiuri de sara), z. B. bei Telega, Slănicul, Ocnele Mari, Ocna Sibiului, Praid, Turda, Sovata u. a. haben den gleichen Ursprung.

Die Wässer der Salzlagerstätten bilden längs des östlichen Karpatenrandes eine hydrogeochemische Zone. Auch dort, wo keine natürlichen Austrittstellen von Wässern dieses Typs und Ursprungs aufgezeichnet wurden, befinden sich Salzlagerstätten oder Einschaltungen von Salz und Salz mit Gips. Diese konnte man in den ölführenden Gebieten zwischen den Flüssen Slanic und Dumbovica beobachten, wo die Antiklinalen von Salzstöcken durchbrochen werden. Die Erdölwässer nehmen hier den Salzgehalt der Salzlagerstätten auf oder vermischen sich mit natriumchloridischem Wasser.

Die nächste hydrogeochemische Zone der natriumchloridischen Wässer verläuft in den Randgebieten des Transsylvanischen Beckens, ihre nördliche Fortsetzung bildet ein schmaler Ausläufer in Richtung der Karpaten-Ukraine. Den gleichen Verlauf hat die Zone der natriumchloridischen Wässer am Ostabhang der Karpaten.

Charakteristische Typen von kalzium- und magnesiumchloridischen Wässern, die ihren Ursprung dem Salz verdanken, fehlen in Rumänien, was mit der Abwesenheit von Kalisalzlagerstätten in direkter Beziehung stehen dürfte.

e) *Die natriumsulfatischen Wässer.* Längs der Schwarzmeerküste tritt eine Reihe von Seen auf, die durch Sandschwellen vom Schwarzen Meer abgetrennt werden (Tekirghiol-See u. a.). Das Wasser dieser Seen ist marin (relikter mariner Typ), doch bestehen zwischen der Zusammensetzung des See- und Meerwassers gewisse Unterschiede, die durch den höheren Salzgehalt des ersteren bedingt sind. Im grossen und ganzen bleibt jedoch der chemische Charakter des Meerwassers erhalten.

Westlich des Schwarzen Meeres, am Ostabhang der subkarpatischen Region liegt eine Zone mit natriumsulfatischen Wässern. Im Gebiet Campia Romana (Baragan) befindet sich eine Anzahl von Seen, deren Wässer diesen Charakter aufweisen (Sarat, Amara, Balta Alba usw.). Diese Wässer haben eine viel höhere Mineralisation als das Schwarze Meer, durch ihren Chemismus unterscheiden sie sich sowohl vom Schwarzen Meer als auch von den relikten Meerwässern. Bei Lacul Sarat erreicht der Gesamtgehalt an organischen Stoffen 58 g in 1 Liter Wasser. Das Wasser des genannten Sees gehört zum Natrium-Sulfat-Typ, hat jedoch einen bedeutenden Gehalt an Chloriden. Seine Zusammensetzung ist der des Mineralwassers von Alap in Ungarn ähnlich. Weiter im Norden hat diese

Wasserzone im Moldauischen Hochland (Podișul Moldav) mit Austrittstellen in Breazu bei Iași u. a. ihre Fortsetzung. Die südliche Fortsetzung dieser Zone ist wahrscheinlich in der Kleinen Walachei (Oltenia) zu suchen. Westlicher treten natriumsulfatische Wässer in der Pannonischen Tiefebene bei Timișoara auf, wo die Quellen von Ivanda und Turda bekannt sind. Diese Wässer haben annähernd den gleichen Charakter, das Wasser von Turda ist jedoch durch Magnesiumsalze angereichert.

Die Sulfat-Komponente kann aus den neogenen Sedimenten stammen, nicht ausgeschlossen ist aber auch der Ursprung aus älteren Gesteinen. Das Vorkommen von Wässern mit erhöhtem Na_2SO_4-Gehalt ist auch in anderen Gebieten Rumäniens möglich. In dieser Beziehung wurden geeignete Bedingungen im Gebiet von Getica beobachtet, wo im Eozän bei Olănești, Călimănești, Căciulata, Jiblea usw. aus Erdöllagerstätten stammende Schwefelquellen zutage treten; östlich von Câmpulung bei Suslanesti sind Schiefer mit Imprägnationen von Salz, Schwefel und Sulfiden vertreten. Das Aquitan enthält hier Tone mit Gips, im Helvet sind Schiefer mit Gips, im Torton Einschaltungen von Salz mit Gips bekannt. Ölfeldwässer wurden im Burdigal bei Sacel und im Gebiete Gorj, im Helvet bei Govora festgestellt. Auch im Torton sind die Ölfeldwässer zahlreich vertreten.

Im Transsylvanischen Becken herrschen für die Entstehung dieser Wässer ebenfalls günstige Bedingungen. Gips ist im Paläogen enthalten, natriumbikarbonatische Wässer im Sarmat. Ähnliche Verhältnisse wurden auch in den Ostkarpaten beobachtet, doch können die Wässer in diesen Gebieten keine derart hohe Sulfatisierung und Mineralisation erreichen wie östlich der subkarpatischen Region.

f) *Die ferrosulfatischen Wässer.* Die enzige zur Verfügung stehende Analyse stammt aus der Lokalität Nagyág—Sacaremb. Dieser Typ ist in Rumänien häufig vertreten, bildet aber keine flächenmässig grössere hydrogeochemische Provinz.

P o l e n. In Polen wurde das Vorkommen folgender Typen von Mineralwässern festgestellt:

a) kalziumbikarbonatische,
b) kalziumsulfatische,
c) natriumbikarbonatische und
d) natriumchloridische Wässer.

Örtlich kann auch das Auftreten des Ferro- und Ferro-Alumo-Sulfat-Typs angenommen werden. Ungeachtet der festgestellten fünf Typen sind die hydrogeochemischen Verhältnisse in Polen verhältnismässig einfach. Für die Umgrenzung der hydrogeochemischen Zonen sind allerdings nur die Wässer der Erdöl- und Salzlagerstätten von Bedeutung.

Bei den in der Karpaten-Ukraine festgestellten Wässern handelt es sich hauptsächlich um Wässer der Erdöl- und Salzlagerstätten. Mit Bestimmtheit kann das Vorkommen des kalziumbikarbonatischen Typs, örtlich der kalzium-

sulfatischen und ferrosulfatischen Typen angenommen werden; auch die Existenz des kalziumchloridischen und magnesiumchloridischen Typs (residuale Mutterlaugen der Kalisalzlagerstätten) ist nicht ausgeschlossen.

1. Die sich östlich der Karpaten erstreckende nördlichere Zone der natriumkalziumchloridischen Wässer dehnt sich von Rumänien aus über die Karpaten-Ukraine nach Polen und wird durch Austrittstellen der Wässer in Solca (Rumänien), Delatyn, Kalusz, Morszyn und Stry (Karpaten-Ukraine) sowie bei Kroscienko (Polen) gekennzeichnet. Sehr verbreitet ist dieser Typ in der Umgebung von Krakau, weiter wird diese hydrogeochemische Zone bei Inowroclaw fortgesetzt, wo ihre geographische Verbreitung an Bedeutung gewinnt. Die weitere Fortsetzung greift dann bis in die Deutsche Demokratische Republik, in das Gebiet von Berlin, über. Die Wässer von Krakau mineralisieren in den neogenen Ablagerungen, die von Inowroclaw in den Sedimenten des Perms.

Die südlichere Zone wird durch Austritte bei Ocna Sugatag, Costiui (Rumänien), Akna Slatina — Chust (Karpaten-Ukraine) gekennzeichnet. Sie reicht dann bis in die Tschechoslowakei, wo kleine Inseln dieser Wässer in den Lokalitäten Sobrance, Sola und Prešov (Solnohrad) auftreten. Ähnlich wie in Rumänien, finden sich all diese Wässer in neogenen Sedimenten. In der Karpaten-Ukraine sowie in der Tschechoslowakei ist die südliche Zone durch hohe Na/K-Werte gekennzeichnet, was für das Fehlen von Kalisalzen in den Salzlagerstätten spricht. Bedeutende Quanten von Kali treten allerdings im Wasser von Morszyn (Karp.-Ukr., nördliche Zone) auf, wo tatsächlich auch Lagerstätten von Kalisalzen bekannt sind.

Weiter gegen Westen, praktisch bis nach Berlin, weisen alle Wässer dieser Zone hohe Na/K-Werte auf, was wiederum die Abwesenheit von Kalisalzen in diesen Gebieten bestätigt. Dieser Umstand ist vor allem im Gebiet von Inowroclaw bemerkenswert, da hier das Vorkommen von Kalisalzen eigentlich vorauszusetzen wäre.

2. Die Zone mit vorwiegend natriumbikarbonatischen Erdölwässern erstreckt sich von Rumänien aus zwischen den beiden Zonen der natriumchloridischen Wässer über die Karpaten-Ukraine nach Polen, wo sie hauptsächlich längs der polnisch-tschechoslowakischen Grenze verläuft. In der Karpaten-Ukraine ist eine grosse Anzahl dieser Wässer durch CO_2 angereichert, hauptsächlich dort, wo sie mit jungen Eruptivgesteinen in Berührung kommen (Vihorlat). Ähnliche Verhältnisse wurden auch in Rumänien und bei einigen natriumbikarbonatischen Wässern Polens beobachtet.

Es ist anzunehmen, dass sich die natriumbikarbonatischen Wässer in Richtung des Binnenlandes verbreiten, für welche Vermutung Austrittstellen dieser Wässer in Ladek bei Inowroclaw sprechen. Die Wässer sind hier warm, haben niedrige Mineralisation, ihr natriumbikarbonatischer Charakter bleibt jedoch deutlich erhalten. Auch bei Krakau kommen hoch mineralisierte Wässer vor, die ihren Ursprung in den Erdöllagerstätten haben.

Der kalziumchloridische Typ der Ölfeldwässer ist ebenfalls reichlich vertreten. Diese Wässer sind hauptsächlich bei Ostrava und Stalinogród verbreitet, dann auch bei Krakau usw. Zum kalziumchloridischen Typ gehören auch die Wässer von Kamien Pomorski, Kolobrzeg u. a. an der Ostseeküste. Im Vergleich mit dem Meerwasser haben sie einen bedeutend höheren Gehalt an mineralischen Stoffen und bei einigen liegt der Cl/Br-Koeffizient unter 300. Im Hinblick auf diese Wässer wäre eine sorgfältigere Prüfung angebracht, da der Ursprung des Wassers unter den gegebenen Verhältnissen nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden kann.

Eine weitere kleine Zone von natriumbikarbonatischen Wässern befindet sich an der Nordgrenze Böhmens (Cieplice Slaskie, Szczawno Sl. usw.). Die hier vorkommenden Quellen sind warm oder kalt, mit unterdrücktem oder nicht unterdrücktem Charakter, teilweise auch durch Kohlendioxyd angereichert. Gegen Süden geht diese Zone in einen Gürtel von natriumsulfatischen Wässern über. Die Ölfeldwässer stehen in Polen mit Ablagerungen des Paläogens, Neogens und manchmal vielleicht auch der Kreide in Verbindung.

3. Eine kleinere Zone von kalziumbikarbonatischen Wässern liegt an der Nordgrenze Mährens, örtlich auch innerhalb der natriumbikarbonatischen Zone, z. B. bei Krynica, wo man vertikale Zonenbildung des Wassers beobachten konnte. Diese Zone ist in Polen praktisch ohne Bedeutung.

4. Kalziumsulfatische Wässer wurden in Polen örtlich aufgefunden ; zur Abgrenzung einer hydrogeochemischen Zone liegen jedoch nicht genügend Angaben vor.

5. Für die Verbreitung der ferrosulfatischen Wässer gilt das gleiche, wie für den vorerwähnten Typ. Im Zusammenhang mit dieser Gruppe sind die Austrittstellen bei Opolno, Unterschlesien, am Westrand des Isergebirges, interessant. Diese Wässer gehören zum kalziumsulfatischen Typ, blicken aber auf eine wechselvolle geochemische Entstehungsgeschichte zurück. Die Quellen treten aus in der Nähe von Eisenerzgruben gelegenen Braunkohlenlagerstätten zutage, wo sie wahrscheinlich auch ihren Gehalt an Eisensulfat erhalten. Eine Anzahl der Wässer dürfte ihren Ursprung in den Ölfeldern haben, was auch in den angrenzenden Zonen zutrifft. Die kalziumsulfatische Komponente stammt möglicherweise aus den Kohlenlagerstätten.

T s c h e c h o s l o w a k e i. Das tschechoslowakische Gebiet bildet gewissermassen einen hydrogeochemischen Knotenpunkt Mitteleuropas. Mit Ausnahme der Wässer der Kalisalzlagerstätten, d. h. des kalzium- und magnesiumchloridischen Typs, kommen hier alle Typen von Mineralwässern vor. Insgesamt wurden sieben grundlegende Typen von Mineralwässern festgestellt. Die hydrogeochemischen Bedingungen sind hier sehr schwierig, was hier vor allem durch den komplizierten geologischen Bau bedingt ist.

Die natriumchloridischen Wässer kommen in einzelnen Ortschaften in der Slowakei vor, wo sie einige kleinere geochemische Zonen bilden. Diese Zonen

bilden allem Anschein nach die Fortsetzung einer weiten südlicheren Zone, die von Rumänien aus kommend auf das tschechoslowakische Gebiet übergreift. Hier treten die Wässer in den neogenen Sedimenten auf. An anderen Orten in der Tschechoslowakei konnten Wässer dieser Gruppen nicht festgestellt werden.

Die natriumbikarbonatischen Wässer sind in Mähren und in der Slowakei vor allem in den Ablagerungen des Jung- und Alttertiärs verbreitet; ihr Vorkommen in älteren, möglicherweise auch kretazeischen Gesteinen ist allerdings nicht ausgeschlossen. Örtlich kommen auch natrium-kalziumchloridische und natriumchloridische, aus Erdöllagerstätten stammende Wässer vor. In Böhmen tritt der natriumbikarbonatische Typ ausschliesslich in der Böhmischen Kreideformation auf. Die Wässer zeigen hier grösstenteils Anzeichen eines gestörten Charakters.

Der natriumsulfatische Typ konnte in Böhmen, Mähren, sowie in der Slowakei festgestellt werden. Zu diesem Typ gehören die bekannten böhmischen Kurorte Franzensbad, Marienbad und Karlsbad. Der sulfatische Bestandteil dieser Wässer stammt zweifellos aus neogenen Sedimenten. Eine weitere Zone dieser Wässer tritt in Südmähren auf, der Ursprung ihrer Sulfatkomponente ist der gleiche wie in Böhmen. In der Slowakei bilden die natriumsulfatischen Wässer eine weite Zone. Die Sulfatkomponente hat hier allerdings ihren Ursprung in den gipsführenden Sedimenten der Trias.

Der magnesiumsulfatische Typ ist auf einen kleinen Umkreis bei Chomutov in Böhmen beschränkt. Die Wässer treten hier im Neogen zutage.

Die kalziumsulfatischen Wässer treten in Böhmen, sowie in Nordmähren, in den neogenen Sedimenten auf. Auch in der Slowakei ist dieser Typ besonders verbreitet, gehört hier allerdings zur Trias.

Der ferrosulfatische Typ bildet in Westböhmen eine weite Zone und steht hier mit dem Auftreten der sog. Alaunschiefer des Algonkiums in Verbindung. In Mähren kommen die ferrosulfatischen Wässer im mährischen Teil der Böhmischen Kreideformation vor. Dieser Typ ist auch in der Slowakei vielfach vertreten, doch kommt es allerdings nicht zur Bildung von flächenmässig grösseren Zonen.

Die kalziumbikarbonatischen Wässer sind in Böhmen, Mähren und in der Slowakei verbreitet, wo sie in Formationen verschiedenen Alters und Ursprungs zum Vorschein kommen.

Ungarn. Vom hydrogeochemischen Standpunkt aus ist Ungarn vor allem durch seine Übergangstypen zwischen den natriumbikarbonatischen und magnesiumsulfatischen Typen sowie auch durch die Vielfältigkeit seiner hydrogeochemischen Grundtypen bekannt. Von den letztgenannten seien folgende erwähnt:

a) kalziumbikarbonatische,
b) kalziumsulfatische,

c) ferrosulfatische,
d) natriumbikarbonatische,
e) natriumsulfatische und
f) magnesiumsulfatische Wässer.

Zu den meistverbreiteten gehören der natriumbikarbonatische Typ und seine Derivate, der natrium- und magnesiumsulfatische mit einer grossen Anzahl von Zwischentypen. Die Wässer unter *a)*, *b)* und *c)* sind weniger verbreitet und haben daher für die Umgrenzung keine besondere Bedeutung.

Das Vorkommen der natriumbikarbonatischen Wässer ist praktisch in ganz Ungarn vorauszusetzen ; sie finden sich, nach den Untersuchungen von E. Szádeczky-Kardoss, hauptsächlich in den jüngsttertiären (»levantinischen«) limnischen Sedimenten, dürften aber ebenfalls in den älteren Formationen vorkommen. Die unterpannonischen Sandsteine im südlichen Teil Transdanubiens enthalten natriumbikarbonatische und natrium(kalzium)chloridische, aus Erdöllagerstätten stammende Wässer, deren Mineralisation über 25 g/l erreicht. Auch der natriumchloridische Typ der Ölfeldwässer konnte festgestellt werden (Lokalität Sóshartyán). Analoge Verhältnisse herrschen in West- und Südwestungarn. Die natriumbikarbonatischen Wässer treten örtlich auch direkt in Budapest zutage. Graphisch ist die chemische Zusammensetzung der Mineralwässer von Budapest in Tabelle III wiedergegeben. Die verwickelten geologischen Verhältnisse in Transdanubien und in der Grossen Ungarischen Tiefebene haben in der Bildung der Wässer eine ganze Reihe von Zwischentypen hervorgerufen. Die Entstehung dieser Typen verlief ähnlich wie in Rumänien, in der Tschechoslowakei und in anderen Gebieten Mitteleuropas. Gegen den Südwesten Ungarns konnte in den ungarischen Wässern (Alap) ein allgemeiner Anstieg der Chloridkomponente beobachtet werden ; im angrenzenden Teil Jugoslawiens behalten die Wässer dagegen ihren ursprünglichen natriumbikarbonatischen Charakter bei. Die Wässer der Seen Palics und Ruszanda gehören gleichfalls zum natriumbikarbonatischen Typ, sie sind hoch mineralisch und haben den gleichen Ursprung wie alle anderen Wässer dieses Typs in Ungarn.

Die Sulfatkomponente des natrium- und magnesiumsulfatischen Typs stammt wahrscheinlich aus den durch feinverteilten Eisendisulfid angereicherten Kisceller Tonen, obzwar in manchen Fällen nicht auszuschliessen ist, dass die in den Wässern anwesenden Sulfate ihren Ursprung den älteren Formationen verdanken, wie dies z. B. in der Tschechoslowakei der Fall ist.

An Hand des oben angeführten Materials gelangen wir zu folgenden Schlussfolgerungen :

Für ganz Ungarn sind die natriumbikarbonatischen Ölfeldwässer kennzeichnend. Das Vorkommen dieser Wässer ermöglicht die Bildung einer ganzen Reihe von gemischten Wassertypen und Zwischentypen. Die bedeutende Verbreitung des Typs »Ölfeldwasser« ist vor allem mit Rücksicht auf die Erschlies-

ssung von organischen Lagerstätten von grösstem Wert, weist jedoch darauf hin, dass die Erdölindustrie in Ungarn erst in ihren Anfängen steht, und in der Erdölproduktion bei weitem noch nicht das letzte Wort gesprochen wurde. Die hydrogeochemischen Faktoren sind ein günstiges Anzeichen, ungeachtet dessen, dass der Grossteil der ungarischen mineralisierten Ölfeldwässer Spuren von Störungen aufzeigt, die entweder durch Vermengen mit dem Wasser eines anderen Typs — vorwiegend mit kalziumsulfatischen — oder durch Zufuhr der in den Gesteinen aufgelösten Sulfate bzw. durch Unterdrücken des ursprünglichen Charakters durch kalziumbikarbonatische Sickerwässer entstanden sind.

Ein derart gestörter primärer Charakter des Wassers ist keineswegs ein ungünstiges Zeichen, da solche Umwandlungen bei aufsteigenden Mineralquellen sehr häufig sind. Das hydrogeochemische Bild der ungarischen Mineralwässer bedeutet daher einen Hinweis auf das mögliche Vorkommen von Bitumenlagerstätten auch ausserhalb der heute bekannten Felder.

All dies stimmt gut mit der geologischen Prognose von KERTAI (1952) überein. In diesem Zusammenhang sei aber das bemerkenswerte Vorkommen von freiem Kohlendioxyd in einigen Wässern erwähnt. Laut KERTAI (s. Literaturverzeichnis) sei hier der Ursprung von CO_2 auf Grund interessanter Feststellungen nicht postvulkanisch, sondern es bestehe in Ungarn zwischen der Bildung des Erdöls im unteren Pannon und dem Vorkommen von CO_2 ein enger Zusammenhang, d. h., dass sowohl CO_2 als auch die Kohlenwasserstoffe verschiedene Produkte ein und desselben Vorganges sind.

Sollte diese Annahme richtig sein, so wäre die hydrogeochemische Situation noch weitaus günstiger. Sehr interessant und für die Erdölerforschung wertvoll wäre daher die hydrogeochemische Detailerforschung Ungarns, besonders aber die Untersuchung des Gasgehaltes der Wässer. Auch die Untersuchung der Spurenelemente in allen Wässern könnte für die Umgrenzung der erzführenden Provinzen Ungarns bezeichnende und nützliche Ergebnisse bringen.

Magnesiumsulfatische Wässer treten in einem kleinen Umkreis an der tschechoslowakisch-ungarischen Grenze auf, annähernd im Raum zwischen Komarno und Budapest.

Die kalziumkarbonatischen und ferrosulfatischen Typen haben in Ungarn nur örtliche Bedeutung.

Österreich. Am nordöstlichen Alpenrand treten natriumchloridische Wässer auf, die ihren Gehalt an Mineralien den salzführenden Gesteinen des Neogens entnehmen. Kalzium- und magnesiumchloridische Wässer, deren Ursprung im Salz zu suchen wäre, konnten in Österreich nicht aufgefunden werden.

Die natriumbikarbonatischen Wässer bilden eine weitreichende Zone, insbesondere im Neogen Österreichs, annähernd längs der Linie Klagenfurt—Wien. Im Süden dieser Zone treten natriumbikarbonatische Wässer mit hohem Gehalt an freiem Kohlendioxyd auf.

Kalziumsulfatischen Wässern begegnen wir in Österreich vorwiegend als Umsäumung der natriumchloridischen Zone, doch bildet dieser Typ an keiner Stelle ausgedehntere Provinzen.

Die kalziumbikarbonatischen Wässer bilden hauptsächlich im Alpengebiet eine weite hydrogeochemische Zone. Hier tritt örtlich auch der kalziumsulfatische Typ auf.

Natrium- und magnesiumsulfatische Wässer werden in Österreich vermisst. Der ferrosulfatische Typ wird nur örtlich vorgefunden, doch kommt es nie zur Bildung weitreichender Zonen.

Vom hyrogeochemischen Standpunkt aus können wir also dieses Land als verhältnismässig monoton betrachten.

Deutschland (Deutsche Demokratische Republik und Deutsche Bundesrepublik). Das hydrogeochemische Bild Deutschlands zeichnet sich durch seine ausserordentliche Buntheit aus, denn hier sind praktisch — vielleicht nur mit Ausnahme des magnesiumsulfatischen Typs — alle Wassertypen vetreten. (Die hydrogeochemische Karte von Mitteleuropa bietet ein nur unvollkommenes Bild über die Verbreitung der einzelnen Mineralwässer in Deutschland, da uns leider keine ausreichenden hydrogeochemischen Unterlagen zur Verfügung stehen.)

Für Deutschland sind die natriumchloridischen, die magnesiumchloridischen und kalziumchloridischen Wässer typisch ; ziemlich verbreitet ist aber auch der ferrosulfatische Typ und der natriumbikarbonatische nimmt ebenfalls eine bedeutende Fläche ein.

Die natriumchloridischen Wässer finden sich vorwiegend in den Sedimenten des Perms, um den Rhein aber auch in den salzführenden Sedimenten des Oligozäns. Gleiches gilt für die kalzium- und magnesiumchloridischen Typen, die in den Kalisalzlagerstätten in grosser Anzahl vorkommen.

Die natriumbikarbonatischen Wässer bilden eine weitgehende Zone in Hannover, wo sie sich in den ölführenden Schichtenfolgen des Perms, des Juras und der Kreide finden. In Südwestdeutschland und im angrenzenden Gebiet Frankreichs gehören die natriumbikarbonatischen Wässer wahrscheinlich zu den oligozänen Sedimenten. Eine grössere Zone natriumbikarbonatischer Wässer tritt auch in West- und Mitteldeutschland auf. Stark gestört erscheinen die Wässer dieser Zone durch kalziumbikarbonatisches Sickerwasser, ferner durch Vermengen mit kalziumsulfatischem Wasser oder Kohlendioxyd, das hier postvulkanischen Ursprung aufzeigt.

Die natriumsulfatischen Wässer kommen in Deutschland nur in einzelnen Lokalitäten vor. Ihre Entstehung verlief unter den gleichen Bedingungen wie in Rumänien, Ungarn und der Tschechoslowakei ; der Ursprung der Sulfatkomponente ist wahrscheinlich in den Gips- und Anhydrithorizonten der Salzlagerstätten zu suchen, in deren Nähe es oft zu Austritten von natriumbikarbonatischen Wässern kommt. Eine weite natriumsulfatische Zone erstreckt sich längs

der deutsch—tschechoslowakischen Grenze. Die Mineralisation der Wässer ist niedrig, der Gehalt erreicht an keiner Stelle die in der Tschechoslowakei und Ungarn festgestellten Werte. Die typischen, uns aus den beiden erwähnten Staaten bekannten, natriumsulfatischen Wässer werden in Deutschland vermisst.

Eine weitreichende Zone natriumbikarbonatischer Wässer findet sich im Neogen Südostdeutschlands. Die hydrogeochemische Karte zeigt, dass sich das Gebiet der möglichen Ölführung hier viel weiter erstreckt, als nach den heute bekannten Ölfeldern zu schliessen wäre. Es ist nicht ausgeschlossen, dass man gerade in dieser Beziehung in der Zukunft zu überraschenden Feststellungen gelangen wird.

Die ferrosulfatischen Wässer sind in Deutschland ziemlich verbreitet. Sie bilden eine weite hydrogeochemische Zone im Westen der DDR, wo sie in Verbindung mit den obersilurischen Kiesel- und Alaunschiefern auftreten. Örtlich finden sich die ferrosulfatischen Wässer auch in anderen deutschen Gebieten, doch kommt es nirgends mehr zur Bildung weitgehender Zonen.

ZUSAMMENFASSUNG

In der angeführten Übersicht widerspiegelt sich die ausserordentliche Verbreitung der natriumbikarbonatischen, d. h. der Ölfeldwässer, und der natriumchloridischen, d. i. der Wässer der Salzlagerstätten in Mitteleuropa. Die ferrosulfatischen und kalziumsulfatischen Wässer sind gleichfalls sehr verbreitet; in Ungarn und in der Tschechoslowakei wurde ausserordentlich reiches Vorkommen des natriumsulfatischen Typs beobachtet. Etwas seltener sind die kalzium- und magnesiumchloridischen Wässer der Kalisalzlagerstätten. In Mitteleuropa finden sich diese Typen nur in Deutschland, in den übrigen mitteleuropäischen Staaten konnten sie bisher nicht festgestellt werden. Eine nur geringfügige Verbreitung weisen die magnesiumsulfatischen Wässer auf; dieser Typ kommt nur in einem flächenmässig sehr begrenzten Gebiet Nordungarns und Westböhmens vor. Alle angeführten Typen und ihre Derivate sind nur in bestimmten geologischen Formationen vorhanden, im Gegensatz zu dem in Mitteleuropa gleichfalls sehr häufigen kalziumbikarbonatischen Typ, der an keine einzige geologische Formation gebunden ist, sondern in Gesteinen verschiedensten Alters und Ursprungs auftritt.

Bemerkenswert sind einige die natriumbikarbonatischen Wässer betreffende Feststellungen. In Rumänien erstreckt sich die natriumbikarbonatische Zone längs der Aussenseite des Karpatenbogens bis westlich von Bukarest, wo sie in Herkulesbad zutage tritt. Dieser Typ wurde als Erdölwasser identifiziert, obzwar nicht alle genetischen Kriterien bekannt waren. Einer persönlichen Mitteilung von Herrn Prof. ATANASIU (Rumänische Akademie der Wissenschaften) zufolge ist diese Annahme richtig, denn bei der Erkundung zeigte es sich, dass es sich hier um ein ölhöffiges Gebiet handelt. Gleich günstige Zeichen sind die Mineralwässer in Ungarn, Österreich und Deutschland. Es hat sich erwiesen, dass die möglicherweise ölführenden Gebiete in diesen Staaten grössere Verbreitung haben, als bisher angenommen wurde. Auch in Polen zeigen die Austrittstellen der natriumbikarbonatischen Wässer im Neogen bei Stalinogród, Krakau und Ladek, dass das Karpatenflysch nicht die einzig mögliche ölführende Schichtenfolge Polens ist.

Das Vorkommen der übrigen Wässer entspricht gleichfalls der Verbreitung der betreffenden mineralischen Rohstoffe. Da die vorliegende Arbeit aber nicht auf alle Einzelheiten eingeht, ist es nicht möglich, für diesen Fall genauere Prognosen aufzustellen.

II

Proportionalitätskoeffizienten

Schon seit einigen Jahren benützt man das Vorkommen von einzelnen seltenen und verstreuten chemischen Elementen in den Gesteinen, Mineralien und Böden bei der geochemischen Erkundung von mineralischen Lagerstätten, die zum Ziel hat einerseits den Ursprung der betreffenden Gesteine festzustellen, andererseits über die Anwesenheit einer Lagerstätte Klarheit zu gewinnen. Dies ist auch der Grund, weshalb Gesteine, Minerale und Böden, evtl. auch das botanische Material, durch Spektralanalyse und andere mikroanalytische Methoden intensiv untersucht werden.

Für einige der oben angeführten Aufgaben hat jedoch das quantitative Verhältnis der sich physikalisch und chemisch nahestehenden Elementenpaare viel grössere Bedeutung.

In der Hydrogeochemie verwendet man diese Verhältnisse zur Lösung genetischer Probleme. Bisher fanden die folgenden Koeffizienten Verwendung: SO_4 : Cl, Ca : Mg, Na : Cl, Cl–Na : Mg, Cl–Na : SO_4, Cl : Br u. a. m. WINOGRADOW (1948) befasst sich in einer kurzen theoretischen Abhandlung mit den Verhältnissen einiger Kationen des Wassers, z. B. Ca/Sr, Ba/Ra, K/Rb, K/Li, Cl/Br, Rb/Cs, Na/Li, etc.

Beim Studium der in der Natur vorkommenden Wässer Mitteleuropas konnten wir umfassendes analytisches Material mit zahlreichen interessanten und wichtigen Angaben anhäufen. Dieses Material haben wir nun zur vorliegenden Studie verwendet, die unsere eigenen Erwägungen über den Ursprung der einzelnen Wassertypen und die angeführte Studie WINOGRADOWS ergänzt und ausserdem auch einen Beitrag zur Klärung der Entwicklungsgeschichte einiger in der Erdkruste, vor allem in den Oberflächenwässern, befindlicher Elemente liefern soll. Wie WINOGRADOW beziehen wir alle numerischen Koeffizienten auf einige grundlegende und massgebende Koeffizienten der gleichen Elemente im Meerwasser, im Süsswasser der Eruptiv- und Sedimentgesteine etc.

Es ist selbstverständlich, dass die Verhältnisse der einzelnen Elementenpaare in den Gesteinen beständiger sind und durch diverse Faktoren weniger angegriffen werden, während sich die Werte dieser Verhältnisse in den Wässern infolge einer Reihe der verschiedensten Vorgänge ändern. Alle diese Tatsachen und gegebenenfalls auch die Ungenauigkeit einiger analytischer Angaben müssen nun in Betracht gezogen werden. Die Unterlagen zu dieser Studie wurden nicht speziell gewählt, sondern durchgehend, so wie sie eben zur Verfügung standen, verwendet.

Der Na/K-Koeffizient. Aus der Reihe der kennzeichnenden und genetischen Koeffizienten ist das Verhältnis zwischen Natrium und Kali das interessanteste. Die Werte dieses Verhältnisses sind für die Eruptiv- und Sedimentgesteine, für

das Oberflächenwasser (Süsswasser) und Meerwasser in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben. Tabelle 3 zeigt die Werte dieses Verhältnisses für verschiedene Typen von Mineralwässern Mitteleuropas.

Durch Vergleich der in den Tabellen angeführten Werte gelangt man zu einigen wertvollen, die Geochemie dieser Elemente betreffenden Feststellungen. Die auf der Erdoberfläche laufend auftretenden kalziumbikarbonatischen Wässer haben sehr tiefliegende, mit den Grössen für See- und Flusswasser übereinstimmende kNa/K Werte. Für das Na/K Verhältnis in den Eruptivgesteinen ist

Tabelle 1

	Na/K	Referenz
Oberflächenwasser (durchschn. Zusammensetzung)	2,73	VERNADSKIJ, 1954
See- und Flusswasser (Durchschnitt)	2,73	RANKAMA und SAHAMA, 1952
Meerwasser	27,70	RANKAMA und SAHAMA, 1952
Meerwasser	27,89	WINOGRADOW, 1950
Eruptivgesteine	1,09	RANKAMA und SAHAMA, 1952
Eruptivgesteine	1,04	WINOGRADOW, 1950
Tonige Sedimente	0,36	RANKAMA und SAHAMA, 1952
Tonige Sedimente	0,38	WINOGRADOW, 1950
Böden	0,46	WINOGRADOW, 1950

Tabelle 2

	mg/l		Na/K
	Na	K	
In den Weltozean zugeführt	16800,0	15000,0	1,15
Im Meerwasser befidlich	10700,0	370,0	28,89

dieser Wert allerdings erhöht, was durch die Adsorption des Kalis in den Tonen und anderen Gesteinen und durch die Kaliextraktion mittels Pflanzen zu erklären ist. Das Na/K Verhältnis in den Wässern der Erdoberfläche zeigt, dass die Werte von GOLDSCHMIDT (1933, 1937), die das Quantum des dem Ozean zugeführten Na und K angeben, nicht ganz richtig sein dürften (Tab. 2), insbesondere was das Kali betrifft. Der Wert des Koeffizienten für die kalziumsulfatischen Wässer liegt in der Nähe des Wertes für den kalziumbikarbonatischen Typ, was auch für den ferroalumosulfatischen Typ gilt, der in den Gebieten der Alaun- und Kieselschiefer sedimentären Ursprungs auftritt. Die ferrosulfatischen Wässer sind hauptsächlich in den Lagerstätten der polymetallischen sulfidischen Erze ver-

breitet. Der kNa/K Wert nähert sich dem für die Eruptivgesteine errechneten Wert.

Ein ganz anderes Bild bieten die kNa/K-Werte der natriumbikarbonatischen Wässer. Die Werte des ungestörten natriumbikarbonatischen Typs liegen nahe dem für das Meerwasser gegebenen Koeffizienten, der gestörte natriumbikarbonatische Typ zeigt, ebenso wie der natriumsulfatische, etwas höhere Werte. Die natriumkalziumchloridischen Wässer (der Ölfelder) haben bereits stark erhöhte Werte. Der durchschnittliche Wert aller Ölfeldwässer beträgt 74,6 (Durchschnitt aus 287 Analysen). Es ist interessant, dass dieser Wert im Vergleich mit dem Meerwasser (wir betrachten die Ölfeldwässer als fossile, umgewandelte Wässer marinen Ursprungs) ziemlich stark erhöht erscheint. Der Wert entspricht jedoch den Angaben anderer Autoren, so hat z. B. ROGERS (1917) für die Ölfeldwässer Kaliforniens einen mittleren kNa/K-Wert um 125 angegeben.

Es dürfte nichts anderes übrigbleiben, als bei den Ölfeldwässern eine weitere Sorption von Kali anzunehmen. In einigen anderen Gebieten wurden dagegen für diesen Typ äusserst niedrige kNa/K-Werte festgestellt, wie z. B. in der Böhmischen Kreideformation, deren kNa/K < 10 beträgt, in der Süd- und Südostslowakei (Werte gegen 9,5) und in anderen Lokalitäten Mitteleuropas. Die durch niedrige kNa/K-Werte gekennzeichneten natriumbikarbonatischen Mineralwässer treten fast ausschliesslich in den Gebieten verhältnismässig junger vulkanischer Tätigkeit auf, gleichfalls die natriumsulfatischen Wässer, die wir als Derivate der natriumbikarbonatischen betrachten.

Eine ganz aussergewöhnliche Erscheinung sind die rumänischen Ölfeldwässer, deren kNa/K-Werte bis 0,6 reichen. Ausser den natriumbikarbonatischen sind es die Wässer, die wir als natriumkalziumchloridische bezeichnen, obzwar sie eher zu den natriumkaliumchloridischen gereiht werden könnten. Diese hoch mineralisierten Wässer enthalten bis auf 16 050 mg/l K bei einem Gehalt von 10 900 mg/l Na. Der Wert 0,6 ist einer der niedrigsten der für die Wässer der Erdöl- und Kalisalzlagerstätten erhaltenen Werte. Niedrige kNa/K-Werte sind bei den neogenen Ölfeldwässern Rumäniens eine ziemlich häufige Erscheinung. Mit diesem Problem befasste sich schon KREJCI-GRAF (1930), der den Ursprung des Kalis von den abgestorbenen Meerpflanzen abgeleitet hatte.

Vergleichen wir nun die Verbreitung des Wassers der Kalisalzlagerstätten in den Volksdemokratien, so überrascht uns das gänzliche Fehlen dieser Wässer in Rumänien. In Deutschland (DDR und DBR) treten die genannten Wässer auf, in Polen konnten sie aber nicht festgestellt werden, obzwar dort Kalisalzlagerstätten im Perm bekannt sind. Lagerstätten dieser Salze werden nicht einmal durch niedrige kNa/K-Werte der Mineralwässer verraten; leider sind auch die vorhandenen analytischen Unterlagen nicht ausreichend. In den angrenzenden Gebieten der UdSSR konnte gleichfalls kein Auftreten der typischen Wässer der Kalisalzlagerstätten verzeichnet werden, in einigen Fällen verraten aber die niedrigen kNa/K-Werte (2, 4 u. ä.) der Wässer diese Lagerstätten.

In Rumänien fand man dagegen Wässer mit niedrigen kNa/K-Werten, obzwar hier Kalisalzlagerstätten nicht bekannt sind. Aus Tabelle 4 sind noch andere Tatsachen ersichtlich, die die angedeutete Problematik noch mehr betonen.

Tabelle 3

Wassertyp	kNa/K	Analysen-durchschnitt
kalziumkarbonatisch	3,4	140
kalziumsulfatisch	3,8	56
ferrosulfatisch	1,3	5
ferroalumosulfatisch	3,4	12
natriumbikarbonatisch*	22,0	98
natriumbikarbonatisch**	53,4	137
natriumsulfatisch	66,2	82
natriumkalziumchloridisch, aus Ölfeldern	148,6	52
natriumchloridisch	137,7	136
magnesiumchloridisch	2,8	6
kalziumchloridisch	0,9	4

* ungestört
** unterdrückt

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Ölfeldwässer Rumäniens die niedrigsten kNa/K-Werte aufweisen. Beim natriumchloridischen Typ (der Salzlagerstätten) ist diese Tatsache nicht mehr so auffallend, aber auch hier sind die kNa/K-Werte verhältnismässig niedrig.

Interessant ist auch der Umstand, dass die Wässer der erwähnten Typen an der Aussenseite des Karpatenbogens einen höheren Gehalt an Kali aufweisen als die gleichen Wassertypen an der Karpateninnenseite (was Rumänien betrifft). Hier taucht also die Frage auf, wo die ungeheuren Quanten von Kali-, Kalzium-, Magnesium- und anderen Salzen geblieben sind, die doch in den Ausgangslaugen gewiss vorhanden waren. KREJCI-GRAFS Ausführungen über den Ursprung des Kalis in den Ölfeldwässern Rumäniens durften kaum annehmbar sein.

Mit dem Problem des Fehlens von Kalisalzen in Rumänien befasste sich schon PAPP (1911). Wir betrachten die in seiner Arbeit gegebenen Erläuterungen als richtig und wahrscheinlich.

Das neogene Meer, in welchem die Salzlagerstätten Siebenbürgens, d. h. der Innenseite des Karpatenbogens, abgelagert sind, war ein isoliertes Meer und es ist unentschieden, ob es vollkommen austrocknete oder nicht. Falls es austrocknete, dann ist es gewiss, dass die Ablagerung aller Salze, u. zw. dort, wo die letzten Reste des Meeres erhalten blieben, also in den tiefsten Teilen des Beckens

Tabelle 4

Wassertyp	Staat	kNa/K	Analysen-durchschnitt
natriumbikarbonatisch	Tschechoslowakei	31,2	37
	Österreich	55,7	24
	Polen	73,0	25
	Rumänien	24,8	21
natriumkalziumchloridisch (der Ölfelder)	Tschechoslowakei	113,2	4
	Österreich	260,9	5
	Polen	127,5	17
	Rumänien	92,8	26
natriumchloridisch	Tschechoslowakei	244,1	1
	DDR + DBR	68,7	87
	Österreich	152,5	7
	Polen*	58,1	10
	Rumänien	116,7	9

* — einschliesslich eines Teiles der UdSSR.

erfolgte. Es bleibt allerdings noch fraglich, ob es zur Bildung von Lagerstätten kam, oder ob die Salze auf einer grossen Fläche verstreut wurden. Falls aber kein gänzliches Austrocknen des Meeres stattfand, müssten sich in den tiefliegenden Gebieten des Beckens hoch mineralisierte kalzium- oder magnesiumchloridische, durch Kali angereicherte Laugen befinden.

Ein ähnliches Bild können wir an der Aussenseite des Karpatenbogens beobachten ; das Vorkommen von Kalisalzen ist hier aber vom hydrogeochemischen Standpunkt aus noch wahrscheinlicher. Allerdings ist es noch nicht geklärt, ob auch die geologischen Verhältnisse für die Erhaltung dieser Salze günstig waren, oder ob sie nach der Ablagerung (zu der es unbedingt kommen musste) ausgelaugt oder fortgeschwemmt wurden.

Wie die Wässer der Salzlagerstätten auf das chemische Verhalten der Ölfeldwässer einwirkten (abgesehen von der erhöhten Mineralisation), besonders am Aussenrand der Karpaten, konnte nicht festgestellt werden. Ein bedeutender Teil des Kalis gelangte aber in die Ölfeldwässer zweifellos erst nach deren Entstehung, und die einzige Kaliumquelle wurde durch die Salzablagerungen des rumänischen Neogens gebildet.

Die Wässer der Salzlagerstätten weisen sehr hohe kNa/K-Werte auf, allerdings aber nur die natriumchloridischen. Bei den Wässern der Kalilagerstätten

liegt dieser Koeffizient sehr niedrig, sogar niedriger als die für die Oberflächenwässer und kalziumbikarbonatischen Mineralwässer errechneten Werte. Der Kaligehalt steigt bis zu 10 g pro 1 Liter Wasser und darüber. Wie ersichtlich, macht sich bei allen Wassertypen ein bedeutender Kalidefizit bemerkbar, wenn wir diese Werte mit den Verhältnissen in den Eruptivgesteinen vergleichen. Die Konzentration von Kali erfolgt erst in den letzten marinen residualen Mutterlaugen, d. h. beim kalzium- und magnesiumchloridischen Typ.

Der Cl/Br-Koeffizient. Der Wert des Cl/Br-Koeffizienten bewegt sich beim Meerwasser um 292. Die Ölfeldwässer (als Derivate der Meerwässer) haben den annähernd gleichen Koeffizienten; die typischen Ölfeldwässer einen etwas niedrigeren, die umgewandelten einen etwas höheren Wert als 292. Der für 79 natriumbikarbonatische Ölfeldwässer errechnete Durchschnitt stimmt vollkommen mit dem Wert der Wässer des Weltozeans überein. Bei den natriumkalziumchloridischen Ölfeldwässern liegt der Cl/Br Wert etwas tiefer, was für die Anhäufung von Brom in diesem Wassertyp spricht. Die umgewandelten Ölfeldwässer zeigen Werte über 300 auf.

Bei den natriumkalziumchloridischen Wässern der Salzlagerstätten liegt der Koeffizient im Bereich von 1000 bis zu einigen Zehntausenden, durchschnittlich um 3000. Der für 68 Wässer dieses Typs errechnete Wert beträgt 3391,1. Auf Grund dieses Koeffizienten, den WINOGRADOW als »genetischen Koeffizienten« bezeichnet, ist es bei gleicher Zusammensetzung möglich, die Ölfeldwässer von den Wässern der Salzlagerstätten zu unterscheiden.

Maximale Konzentration von Brom tritt in den kalzium- und magnesiumchloridischen Wässern der Kalisalzlagerstätten auf. Der niedrigste Wert wurde bei den magnesiumchloridischen Wässern festgestellt.

Tabelle 5

Wassertyp	kCl/Br	Analysendurchschnitt
natriumbikarbonatisch, ungestört	293,2	79
natriumsulfatisch, gemischt	329,4	10
natriumbikarbonatisch, unterdrückt	356,7	47
natriumkalziumchloridisch (der Ölfelder)	281,3	37
natriumkalziumchloridisch (der Salzlagerstätten)	3391,1	68
kalziumchloridisch	58,5	4
magnesiumchloridisch	41,8	5
Meerwasser	292,0*	
Eruptivgesteine	196,0*	

* — RANKAMA und SAHAMA, 1952

Der durchschnittliche Bromgehalt in den Oberflächenwässern ist nicht bekannt. Nach ALEKIN (1953) liegt der Bromgehalt in den Oberflächenwässern im Bereich von 0,001—0,2 mg/l. Der für die Eruptivgesteine errechnete Wert zeigt, dass sich der mittlere Cl/Br-Koeffizient der Oberflächenwässer um 200 bewegen sollte. Im Hinblick auf diesen Wert weisen die Meerwässer einen Bromverlust auf, der durch die Extraktion des Broms durch Meerpflanzen und Lebewesen verursacht wird.

Der Ca/Sr-Koeffizient. Die primäre Strontiumquelle der Wässer bilden die zerfallenden Eruptivgesteine, deren KCa/Sr-Wert um 242 liegt. Nach WINOGRADOW müssten die Oberflächen und Flusswässer einen Ca/Sr-Koeffizienten um 200 aufzeigen. Es stellte sich jedoch heraus, dass der mittlere Wert des Koeffizienten für 54 Wässer des kalziumbikarbonatischen Typs etwas höher liegt als theoretisch angenommen worden war. Die kalziumsulfatischen Wässer dagegen haben einen sehr niedrigen kCa/Sr-Wert, was auch begreiflich ist, da diese Wässer hauptsächlich in den gipsführenden marinen Gesteinen, in denen sich neben Kalzium auch eine gewisse Menge von Strontium anhäufte, mineralisiert werden.

Interessant sind die für die Erdölwässer errechneten Werte. Bei den durch kalziumbikarbonatisches Wasser unterdrückten natriumbikarbonatischen Typen beträgt der kCa/Sr-Wert 228,5 ; die natriumsulfatischen (gemischten) Wässer haben Werte um 200. Bei den nicht umgewandelten natriumbikarbonatischen Wässern belaufen sich die mittleren kCa/Sr-Werte auf 170,7 und bei den natriumkalziumchloridischen Erdölwässern auf 120,4. Diese Werte sind sehr bezeichnend, da die Erdölwässer, die doch Derivate des Meerwassers sind, für den angeführten Koeffizienten Werte um 30 aufweisen sollten. Genaue Analysen einiger Ölfeldwässer der Tschechoslowakei bezeugen die Richtigkeit dieser Annahme. Allerdings ist aber nicht bekannt, ob sie auch allgemein gültig ist, da wir nicht alle, dieses Verhältnis störenden Vorgänge kennen. Es könnte sich in diesem Fall vielleicht auch um nicht ganz genaue Analysen handeln, ebenfalls können auch Vorgänge angenommen werden, die zum Anstieg der kCa/Sr-Werte führen.

Eine gewisse Anhäufung von Strontium erfolgte in allen Wässern der Salzlagerstätten. Bei den natriumkalziumchloridischen Wässern liegen die Werte um 125, bei den kalziumchloridischen um 38, bei den magnesiumchloridischen dürfte das gleiche der Fall sein. Der niedrigste Wert (12) wurde bei den kalziumchloridischen Wässern von Kreuznach festgestellt. Es ist daher klar, dass nicht das ganze Strontium des Meerwassers bei der Verdampfung in Form von Sulfaten aus der Lösung gefällt wird, sondern ein beträchtlicher Teil bis zur letzten Verdampfungsphase in der Lösung erhalten bleibt.

Aus obigem geht hervor, dass die Mineralwässer nur selten kCa/Sr Werte unter 30 haben. (Diesen Wert erreichen wohl nur einige Ölfeldwässer ; die Anhäufung von Strontium erfolgt nur in den Wässern der Kalisalzlagerstätten, wo die Koeffizienten die niedrigsten Werte erreichen.) Niedrigere kCa/Sr-Werte,

besonders bei den kalziumbikarbonatischen und den kalziumsulfatischen Wässern, müssen unsere Aufmerksamkeit auf sich lenken, da sie eine abnorme Anhäufung dieses Elements bezeugen. Der Ca/Sr-Koeffizient kann als geochemisches Kriterium bei der hydrogeochemischen Erkundung der Lagerstätten von mineralischen Rohstoffen gute Verwendung finden.

Tabelle 6

Wassertyp	kCa/Sr	Analysendurchschnitt
kalziumbikarbonatisch	334,0	54
kalziumsulfatisch	76,8	28
natriumbikarbonatisch, unterdrückt	228,5	36
natriumsulfatisch, gemischt	202,1	27
natriumbikarbonatisch, ungestört	170,0	54
natriumkalziumchloridisch (der Ölfelder)	120,4	26
natriumkalziumchloridisch (der Salzlagerstätten)	125,5	137
kalziumchloridisch (der Salzlagerstätten)	38,5	3
Eruptivgesteine	242*	
Böden	144,0**	
Meerwasser	30,7*	
Oberflächen- und Flusswässer	um 200,0**	

* RANKAMA und SAHAMA, 1952
** WINOGRADOW, 1950

Der Na/Li- und K/Li-Koeffizient. Lithium gehört zu den in allen Wassertypen am meisten verbreiteten Elementen. Über den Lithiumgehalt in den Wässern sind zahlreiche Angaben bekannt, was durch die balneologische Bedeutung dieses Elements bedingt ist.

Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, dass alle Mineralwässer niedrigere kNa/Li-Werte haben als das Meerwasser, d. h., dass hier im Verhältnis zum Natrium eine starke Anreicherung des Wassers durch Lithium erfolgt, wahrscheinlich durch die Auslaugung des Lithiums aus den Gesteinen. Eine gewisse Anreicherung der kalziumbikarbonatischen und sulfatischen Wässer durch Lithium beobachtet man auch im Vergleich zu den Eruptivgesteinen. Bei den unterdrückten Natriumbikarbonatischen Wässern liegen die kNa/Li-Werte in der Nähe der Werte der Oberflächenwässer. Der Koeffizient der ungestörten Wässer liegt dagegen wie in bezug auf die Oberflächenwässer, so auch auf die gestörten Ölfeldwässer sehr hoch. Aber auch dieser Wert bedeutet eine mehr als hundertfache Anreicherung der natriumbikarbonatischen Ölfeldwässer im Vergleich mit dem Meerwasser.

Tabelle 7

Wassertyp	kNa/Li	kK/Li	Analysen-durchschnitt
kalziumbikarbonatisch	317,0	40,5	60
kalziumsulfatisch	305,0	75,5	22
natriumbikarbonatisch, ungestört	1 076,0	31,0	35
natriumbikarbonatisch, unterdrückt	367,0	49,0	23
natriumkalziumchloridisch (Salzlagerstätten)	13 855,0	1 206,0	43
kalziumchloridisch (Salzlagerstätten)	8,8	15,4	4
Meerwasser	105 610,0	3 800,0*	
Eruptivgesteine	435,0	398,0*	

* RANKAMA und SAHAMA, 1952

Die aus den Salzlagerstätten stammenden natriumkalziumchloridischen Wässer haben ungefähr 10mal niedrigere kNa/Li-Werte als das Meerwasser. Eine erhebliche Anhäufung von Lithium im Vergleich zum Natrium erfolgt jedoch erst bei den kalzium- (und zweifellos auch magnesium)chloridischen Wässern der Kalisalzlagerstätten. Dies bezeug t, dass das Lithium bis zur letzten Phase der Verdampfung des Meerwassers in Lösung bleibt.

Bemerkenswert ist das Verhältnis zwischen Lithium und Kali. Bei den kalziumbikarbonatischen und kalziumsulfatischen Wässern, sowie bei allen Typen von Ölfeldwässern, ist der Wert dieses Verhältnisses im Vergleich zum Meerwasser und zu den Eruptivgesteinen sehr niedrig. Einen ungewöhnlich hohen Wert zeigen die natriumkalziumchloridischen Typen der Salzlagerstätten. Im Vergleich mit dem Meerwasser sind diese Wässer stärker durch Lithium angereichert, im Hinblick auf die Eruptivgesteine ergibt sich jedoch ein Defizit. Durch Lithium am stärksten angereichert sind wiederum die kalzium- und magnesiumchloridischen Wässer der Kalilagerstätten, wo eine bedeutende Anhäufung von Lithium vor sich geht.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Proportionalitätskoeffizienten, d. h. die Verhältnisse der sich physikalisch und chemisch nahestehenden Elemente in den Mineralwässern verschiedener Typen, sind ein wichtiges genetisches und geochemisches Kennzeichen. Die untersuchten Verhältnisse Na/K, Cr/Br, Ca/Sr, Na/Li widerspiegeln die Verschiedenheiten der einzelnen Mineralwässer und die Unterschiede in deren Ursprung; sie ergänzen so das Gesamtbild der verwickelten Entstehungsgeschichte der Wässer. Das Verhältnis Na/K zeigt, dass bei den an der Oberfläche entstandenen Wässern und bei den durch Auslaugen der Gesteine gebildeten Mineralwässern (ausgenommen die Wässer der Salzlagerstätten) die Werte dieses Verhältnisses sich den Werten beider Elemente in den Eruptivgesteinen nähern. Die Na/K-Werte der als Derivate des Meerwassers betrachteten Ölfeldwässer liegen nahe denselben des Wassers des Weltozeans. In Gebieten junger vulkanischer Tätigkeit kommt es zu einem beträchtlichen Rückgang des Na/K-Verhältnisses.

auch bei den Ölfeldwässern. Die Wässer der Steinsalzlagerstätten weisen relativ sehr hohe Na/K-Werte auf. Eine Anhäufung von Kali erfolgt wiederum bei den kalzium- und magnesiumchloridischen Wässern, deren Na/K-Werte tiefer liegen als die der Oberflächenwässer. In dieser Hinsicht sind die Wässer der rumänischen Salz- und Erdöllagerstätten bekannt, die, mit den gleichen Wässern anderer Staaten Mitteleuropas verglichen, abnorm niedrige Na/K-Werte aufweisen. Diese regionale Anomalie wird in den rumänischen neogenen Sedimenten wahrscheinlich durch den anormalen Gehalt an Kalisalzen hervorgerufen.

Den Cl/Br Koeffizienten verwendet man schon lange als Kriterium für den Ursprung einiger Wassertypen, besonders der Wässer der Erdöl- und Salzlagerstätten. Eine Revision und die errechneten Werte dieses Koeffizienten erwiesen sich als zuverlässig. Bei den Wässern der Ölfeldlagerstätten nähern sich die Cl/Br-Werte denen des Meerwassers, d. h. 292. Die Wässer der Salzlagerstätten (des natriumkalziumchloridischen Typs) haben immer höhere Werte als 1000, durchschnittlich um 3000. Eine bedeutende Anhäufung von Brom erfolgt wiederum erst bei den kalzium- und magnesiumchloridischen Wässern (der Kalisalzlagerstätten) und bei den residualen Mutterlaugen des gleichen Typs.

Der Ca/Sr-Koeffizient erreicht in den kalziumbikarbonatischen Wässern die höchsten Werte, die sich dem für die Wässer der Erdoberfläche und der Flussläufe errechneten Wert nähern. Bei den kalziumsulfatischen Wässern tritt bereits eine starke Anreicherung des Wassers durch Strontium auf. Die Erdölwässer, deren Werte sich um 30 bewegen sollten (da es sich in diesem Fall eigentlich um fossile Meerwässer handelt), haben viel höhere Werte. Bei einigen tschechoslowakischen Ölfeldwässern wurden tatsächlich Werte um 30 gefunden, es ist aber nicht sicher, ob diese Feststellung allgemeine Gültigkeit hat.

Die natriumkalziumchloridischen Wässer der Salzlagerstätten haben im Vergleich mit dem Meerwasser bedeutend höhere Ca/Sr-Werte. Auch in diesem Fall erfolgt die Konzentration des Strontiums in den kalziumchloridischen Wässern. Als ausserordentlich günstig erweist sich der Ca/Sr-Koeffizient bei der hydrogeochemischen Schürfung, die das Aufsuchen von Strontiumlagerstätten zum Zwecke hat. Alle Wassertypen sind ausnahmslos im Vergleich mit dem Meerwasser stark durch Lithium angereichert. Die Na/Li-Werte nähern sich grösstenteils dem für die Eruptivgesteine errechneten Wert. Ausnahmen bilden hier nur der natriumbikarbonatische und der natriumkalziumchloridische Typ mit höheren Koeffizienten und der kalziumchloridische Typ, in welchem es zu einer bedeutenderen Anhäufung von Lithium kommt.

Der K/Li-Koeffizient zeigt, dass im Vergleich mit den Eruptivgesteinen alle Typen von Mineralwässern stark durch Lithium angereichert sind. Abzusondern wären nur die natriumkalziumchloridischen Wässer der Salzlagerstätten, die allgemein höhere Werte aufweisen. Eine maximale Anhäufung von Lithium erfolgt auch in diesem Fall bei den kalziumchloridischen Wässern.

SCHRIFTTUM

Агаджанов, А. М.: Гидрогеология и гидравлика подземных вод. Москва 1947.

Aigner, A.: Über die Therme von Mitterndorf im Steirischen Salzkammergut. Graz 1904.

Almanach lázní ČSR. Praha 1920.

Almanach lázní ČSR. Praha 1949.

Altfeld, E.: Die physikalischen Grundlagen des intermittierenden Kohlensäuresprudels zu Namedy bei Adernach a. Rh., Marburg 1913.

Алекин, О. А.: Основы гидрохимии. Ленинград 1953.

Bastin, E. S.—Greer, F. E.: Additional Data on Sulphate-Reducing Bacteria in Soils and Waters of Illinois Oil Fields. Bull. Am. Assoc. of Petrol. Geol., **14**, No 2, 1930.

Bastin, E. S.: The problem of the Natural Reduction of Sulphates. Bull. Am. Assoc. of Petrol. Geol., **10**, 1926.

Bauer, A.: Einiges über Mineralwässer. Wien 1862.

Bäder-Almanach. Berlin 1907.

Běhounek, F.: Orientační měření radioaktivity vod z naft. oblasti ČSR., Zprávy veř. sl. techn., 1936.

Běhounek, F.: Radioaktivita Čs. minerálních vod. Almanach lázní ČSR. Praha 1937.

Cranz, H. J.: Gesundbrunnen der Oesterr. Monarchie. Wien 1777.

Dathe, E.: Die Salzbrunner Mineralquellen in ihren geologischen Beziehungen. Berlin 1901.

Delkeskamp, R.: Die Kaiser Friedrich-Quelle zu Offenbach a. M. in geol. u. phys. Beziehungen., Internat. Mineralquellen-Zeitung. Wien 1907.

Deutsches Bäderbuch, 1907.

Deutschlands Heilquellen und Bäder. Berlin 1900.

DOMINIKIEWICZ, M.: Wody mineralne Polski. Warszawa 1951.
DUBEN, V.: O puvodu minerálních vod v Čechách a na Moravě. Věst. čs. fysiatr. spol. v Praze, 1940.
EHRENFELD, R.: Untersuchungen über die Radioaktivität mähr. u. schles. Heilquellen. Brno 1907.
EMSZT, K.: Die Springquelle v. Ipolynyitra, Földtani Közlöny, 1911.
FOLPRECHT, J.—PATTEISKY, K.: Geológie Ostravsko-Karvinského kamenouhelného revíru. Ostrava 1928.
FOLPRECHT, J.: Nový jodový pramen v našem státě. Příroda 1922.
FRECH, F.: Die Mineralquellen des Taunus., Berlin 1912.
FRECH, F.: Schlesiens Heilquellen in ihrer Beziehung zum Bau der Gebirge. Berlin 1912.
FRESENIUS, H.: Chemische Untersuchung der Drei-Lilien-Quelle zu Wiesbaden, 1912.
FRESENIUS, H.: Chem. u. phys. Untersuchung des Gertrudis-Sprudels zu Biskirchen im Lahntale. Wiesbaden 1908.
FRESENIUS, H.: Chem. Untersuchung der Römerquelle in Bad Ems. Wiesbaden 1905.
FRESENIUS, H.: Chem. u. phys. Untersuchung der Kaiserin Auguste Viktoria-Quelle zu Bad Homburg v. d. Höhe. Wiesbaden 1907.
FRESENIUS, H.: Chem. Untersuchung der Georgen-Quelle, der Marien-Quelle u. der Friedrichs-Quelle zu Bad Landeck in Schlesien. Wiesbaden 1910.
GENSER, C.: Radioaktive Heilquellen in Deutschland. Ztschr. der Deutsch. Geol. Gesellschaft, 1933.
Гидрохимические материалы. Москва 1947.
GINSBURG-KARAGITSCHEWA, T. L.: Microflora of Oil Waters and Oil-bearing Formations and Biochemical Processes caused by it. Bull. Am. Assoc. of Petrol. Geol., **17**, 1933.
Гинзбург-Карагичева, Т. Л.: Микробиологические очерки. ОНТИ, 1935.
GOLDSCHMIDT, V. M. u. a.: Zur Geochemie der Alkalimetalle. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse, III, **34**, IV, **35**.
GOLDSCHMIDT, V. M.: Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortschr. Miner. Kryst. Petrographie, 1933.
GOLDSCHMIDT, V. M.: The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. J. Chem. Soc., 1937.
HALAVÁTS, J.: Der artesische Brunnen von Szentes. Mitt. aus d. Jahrbuche der kgl. ung. Geol. Anstalt. Budapest 1888.
HEINRICH, F.: Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen und ihre Radioaktivität. Sitzungsberichte der phys.-med. Soz. 1904.
HEM, J. D.: Geochemistry of Ground Water. Econ. Geology, 1950.
HENSEL, J.: Balneografia Slovenska. SAV Bratislava 1951.
HINTZ, E.: Chemische u. phys. Untersuchung des Rhenser Sprudels. Wiesbaden 1902.
HINTZ, E.—GRÜNHUT, L.: Chem. u. phys. Untersuchung des Kochbrunnens zu Wiesbaden. Wiesbaden 1907.
HOFMANN, K.—LÓCZY, L.: Über die Entstehung der Budaer Bitterwasserquellen. Földtani Közlöny, 1904.
HOLLUTA, J.—HERRMANN, W.: Untersuchung an einer Mineralquelle in Karlsbrunn. Verhandlungen des Naturf. Vereines, Brno 1937.
HONSELL, H.: Die ehemalige Saline Mosbach und deren Solquellen. Karlsruhe 1911.
HÜMMEL, K.: Beziehungen der Mineralquellen Deutschlands zum jungen Vulkanismus, Zeitschrift f. prakt. Geologie, 1930.
CHRYZER, K.: Die namhafteren Kurorte u. Heilquellen Ungarns u. seiner Nebenländer. Stuttgart 1887.
JACQUOT, E.: Les eaux minérales de la France. Paris 1894.
JACQUOT, E.: Les sources minerales de la France. Paris 1904.
JELEN, V.: Minerální vody české křídy. Věst. čs. fysiatr. spol. v Praze 1939.
KAISER, E.: Über die Herkunft des Mineralgehaltes in den Mitteldeutschen Mineralquellen. Allgemeine Deutsche Bäder-Zeitung, Breslau 1907.
KALECSINSZKY, S.: Über die ungarischen warmen u. heissen Kochsalzseen als natürliche Wärme-Accumulatoren, etc. Földtani Közlöny, 1901.
KALMANN, W.—GLÄSER, M.: Das Mineralwasser von Árva-Polhora. Wien 1899.
KAMPE, R.: Heilquellen u. Bergbau. Jena 1924.
KERTAI, GY.: Образование месторождений нефти и газа в Венгрии. Acta Geologica, T. I, Budapest 1952.
KNETT, J.: Die geologisch-balneologischen Verhältnisse von Trencsin-Teplicz. Trenčín 1902.
KREJCI-GRAF, K.: Geochemie der Erdöllagerstätten. Abh. zur prakt. Geologie. Halle 1930.
KREJCI-GRAF, K.: Zur Geochemie der Ölfeldwässer. Petroleum 1934.

KUKOWKA, A.: Bäderbuch für das Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik. Berlin 1951.
LAUBE, G. G.: Die geologischen Verhältnisse des Mineralwassergebietes von Giesshübl Sauerbrunn. Giesshübl 1898.
LENOCH, F.: Porovnání tří čs. kyselek (Běloves). Věst. čs. fysiatr. spol. v Praze 1938.
LEITMEIER, H.: Die Absätze des Mineralwassers von Rohitsch-Sauerbrunn in Steiermark. Ztschr. f. Krystallographie, etc. Leipzig 1909.
LEUTWEIN, F.: Geochemische Untersuchungen an den Alaun- u. Kieselschiefern Thüringens. Archiv f. Lagerstättenforschung, H. 82., 1951.
LIEBE, TH. K.: Schwefelwasserstofferuptionen in den Geraer Schlotten-Tümpeln. 1884.
LIEBUS, A.—ZEYNEK, R.: Über eine Eisenvitriolquelle, die anstatt Brunnenwassers in den Weinbergen bei Prag erbohrt wurde. Lotos, Praha 1913.
LITEANU, E.: Hidrologie aplicata. Timişoara 1953.
LUDWIG, E.: Chemische Untersuchung der Maria-Theresia-Quelle zu Andersdorf in Mähren. Tschermaks Min. u. Petr. Mitt., Wien 1884.
LUDWIG, E.—PANZER, TH.: Über die Therme von Monfalcone. Min. u. Petr. Mitt., Wien 1901.
LUDWIG, E.—PANZER, TH.: Über die Gasteiner Thermen. Wien 1900.
LUDWIG, E.: Chemische Untersuchung des Säuerlings in Seifersdorf. Min. u. Petr. Mitt., Wien 1896.
LUDWIG, R.: Die warmen Mineralquellen zu Bad Ems. Bull. Soc. Imperial. natural. de Moscou. Moskwa 1863.
MATĚJKA, A.: Geol. podmínky vývěru sirovodíkových pramenů. Věst. st. ústavu geol., Praha 1938.
MAUER, R.: Über die Verarbeitung von Quellen-Sedimenten der Wiesbadener Thermalquellen. Gunzenhausen 1920.
MESTWERDT, A.: Die Bäder Oeynhausen u. Salzuflen. Jahrb. d. kgl. Preuss. geol. Landesanstalt, Berlin 1917.
MEYER, L.: Chemische Untersuchung der Thermen zu Landbeck etc. Jour. prakt. Chemie, 1864.
Минеральные воды России. Москва 1920.
MRAZEC, L.: Noţiuni generale asupra apelor minerale si asupra raporturilor lor genetice cu hidrosfera si rocele scoarţei. Bucureşti 1941.
MÜLLER, B.: Die Heilquellen des Sudetenlandes. Liberec 1940.
NOPCSA, F.: Geologische Beobachtungen bei Herkulesfürdő. Földtani Közlöny, Budapest 1910.
Овчиников, А. М.: Общая гидрогеология. 1949.
Овчиников, А. М.: Минеральные воды. 1947.
Österreichisches Bäderbuch, Berlin—Wien 1914.
PÁLFY, M.: Über das Aufsteigen der Thermalwässer an die Oberfläche. Földtani Közlöny, Budapest 1909.
PALMER, CH.: Geochemical Interpretation of Water Analysis. US Geol. Survey Bull. 479, 1911.
PAPP, K.: Source de Méthane à Kissármás, Com. de Kolozs. Földtani Közlöny, Budapest 1910.
PAPP, K.: Kalisalzschürfungen in Ungarn. Földtani Közlöny, Budapest 1911.
PETRASCHEK, W.: Die Mineralquellen der Gegend von Nachod u. Cudowa. Jahrbuch d. k. u. k. geol. Reichsanstalt. Wien 1903.
PETRESCU, P.: Les eaux salées des gisements de pétrole de Roumanie. Moniteur du Pétrole Roumain, 1938.
POPP, M.: Alte und neue Analysen des Stahlbades Bibra. Ztschr. f. Naturwissenschaften, Stuttgart 1907.
RANKAMA, K.—SAHAMA TH.: Geochemistry. 1952.
RASPE, F.: Heilquellenanalysen. Dresden 1855.
REIBENSCHUH, A. F.: Chemische Untersuchung neuer Mineralquellen Steiermarks. Graz 1903.
REIBENSCHUH, A. F.: Chemische Untersuchung neuer Mineralquellen Steiermarks 1898.
SCHAFARZIK, F.: Über die geologischen, hydrographischen u. einige physikalische Verhältnisse der durch Insolation erwärmten Salzseen, insbesondere des heissen Medvető-Sees bei Szováta. Földtani Közlöny, Budapest 1908.
SCHIFFNER, C.: Radioaktive Wässer in Sachsen. Freiburg 1908.
SCHUBERT, K.: Neue und wenig bekannte Mineralquellen Südmährens. Mont. Rundschau, 1915.
STRAUB, J.: Composition chimique d'eaux médicinales (eaux minérales) de Transylvanie etc. Ann. Inst. Geol. Publ. Hung., Budapest 1950.
SZAJNOCHA, L.: Zrodla mineralne Galicyi. Anzeiger der Akademie der Wissensch. in Krakau 1891.

Szádeczky-Kardoss, E.: Die Haupttypen d. artes. Wassers d. Ung. Grossen Tiefebene. Hidrol. Közl. XXI, 1941.
Szádeczky-Kardoss, E.: Die Darstellung d. Wasseranalysen und die Haupttypen d. ung. Wässer. Hidrol. Közl. XXVII.. 1947.
Szontagh, T.: Über die Mineralquellen des Burtales im Komitat Hont. Földtani Közlöny, Budapest 1908.
Than, C.: Die chemische Constitution der Mineralwässer und die Vergleichung derselben. Tschermaks Min. u. Petr. Mitt. Wien 1890.
Вернадский, В. И.: Заметки о распространении химических элементов в земной коре. Изб. соч., т. I, 1954.
Виноградов, А. П.: О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. ДАН СССР, т. 44, № 2, 1944.
Виноградов, А. П.: Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения. Труды лаб. гидрогеол. проблем. т. I, 1948.
Виноградов, А. П.: Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. 1950.
Wagner, V.: Die Herkunft der erdmuriatischen Kochsalzquellen der Bäder Kreuznach u. Münster a. Stein, etc. Ztschr. d. deutsch. geol. Ges. 1933.
Wiesner, F.: Vodstvo a minerální prameny země podkarpatoruské. Užhorod 1935.
Zapletal, K.: Geol. poměry lázní Luhačovic atd. Zpr. kom. na přír. výzkum Moravy. Brno 1932.
Zýka, V.—Juranek, J.: Příspěvek ke geochemii minerálních vod záp. a sz. části Prešovského kraje. Práce ústavu pro naftový výzkum, Praha 1956.
Zýka, V.: Geochemie minerálních vod v oblasti Šafaríkovo-Lučenec-Levica. Geologické zprávy, SAV Bratislava 1955.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗОНЫ СРЕДНЕЙ ЕВРОПЫ

В. ЗИКА

Резюме

I

В Средней Европе было обнаружено всего 9 основных типов минеральных вод: кальциево-бикарбонатный, кальциево-сульфатный, ферро-сульфатный, натриево-бикарбонатный, натриево-хлоридный, кальциево-хлоридный, магниево-хлоридный, натриево-сульфатный, магниево-сульфатный. Приняты в соображение были лишь воды, отличающиеся от среднего состава вод земной поверхности минерализацией, температурой, химическим составом или содержанием газов.

Кальциево-бикарбонатный тип вод встречается в горных породах разного возраста и происхождения. Минеральные воды приведенного типа отличаются от обычных вод большей частью лишь температурой или содержанием газов (углекислый газ.). Кальциево-сульфатный тип встречается в богатых гипсом или ангидритом горных породах. Воды связаны обычно с осадочными отложениями мезозойской и кайнозойской эры. Ферро-сульфатный тип вод образует в Средней Европе лишь изредка обширные зоны. Относительно большие провинции упомянутых вод встречаются в ГДР, где воды связаны со сланцами кембрийского периода, равно как и в ЧСР, где воды находятся в меловых горных породах. Местами в Средней Европе встречается и тип купро-сульфатный и т. п. Натриево-бикарбонатные воды представляют собой морские фоссильные воды (воды нефтяных месторождений). К приведенной зоне вод автор относит и натриево-кальциево-хлоридный тип нефтяного происхождения. Воды в Средней Европе связаны с осадочными отложениями мезозойской и кайнозойской эр.

Натриево-хлоридный тип вод встречается в осадочных отложениях пермского периода, палеогена и неогена. К зоне этих вод автор относит и воды натриево-кальциево-хлоридного типа, соляного происхождения. Минерализация вод происходит в соленосных осадочных отложениях. Кальциево- и магниево-хлоридный тип вод был найден лишь на территории Германии. Упомянутые воды связаны с залежами пермских калиевых солей.

Натриево-сульфатный тип вод создается путем смешения вод натриево-бикарбонатного типа с кальциево-сульфатным типом. Обильно распространен упомянутый тип в ЧСР и в Бенгрии. Широкое распространение он получает также и на территории Румынии.

Магниево-сульфатный тип встречается лишь в необширных по отношению к площади местонахождениях Венгрии и ЧСР. Он создается в неогенных горных породах. Объем отдельных зон минеральных вод явствует со всей очевидностью из прилагаемой карты. Графическое толкование химических анализов вод приводится на таблицах I, II и III.

II

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ

Коэффициенты пропорциональности, т. е. отношения физико-химически близких друг к другу элементов в минеральных водах разных типов являются важным генетическим и геохимическим показателем. Изучаемые отношения Na/K, Cl/Br, Ca/Sr, Na/Li, K/Li показывают различия отдельных типов минеральных вод, их генеза, дополняя общую картину сложной истории вод. Отношение Na/K показывает, что воды поверхностного происхождения, равно как и создавшиеся в результате выщелачивания горных пород минеральные воды, за исключением вод соляных месторождений, обладают значениями приведенного отношения, близкими к отношению обоих элементов в изверженных горных породах. Нефтяные воды, как дериват морских вод, близки по значениям Na/K к воде мирового океана. В области молодой вулканической деятельности отношение Na/K и у нефтяных вод существенно понижается. Воды залежей поваренной соли обладают сравнительно высокими значениями Na/K. Накопление калия происходит у вод кальциево- и магниево-хлоридного типа, у которых значения Na/K ниже, чем у поверхностных вод. Интересны в этом отношении воды соляных и нефтяных месторождений Румынии, выказывающие аномально низкие значения Na/K по отношению к водам тех же типов в других странах Средней Европы. Упомянутая региональная аномалия очевидно вызвана ненормальным содержанием калиевых солей в неогенных осадочных отложениях Румынии.

Коэффициент Cl/Br употребляется уже долго в качестве показателя происхождения некоторых типов минеральных вод, в частности нефтяных и соляных месторождений. Ревизия и исчисленные значения приведенного коэффициента явились доказательством его надежности. Воды нефтяных месторождений обладают значениями KCl/Br, близкими к значению морской воды, т. е. 292 ; воды соляных месторождений (натриево-кальциево-хлоридного типа) обладают значениями коэффициента более высокими, чем 1000 и в среднем около 3000. Значительное накопление брома имеет место у кальциево- и магниево-хлоридных вод (залежи калиевых солей) и у резидуальных маточных студней того же типа.

Коэффициент Ca/Sr у кальциево-бикарбонатных вод достигает наиболее высоких значений, приближающихся к значению, исчисленному для поверхностных вод и для вод речных течений. У вод кальциево-сульфатного типа проявляется уже значительное обогащение их за счет стронция. Воды нефтяного происхождения, которые должны были бы выказывать значение Ca/Sr около 30 (ввиду того, что они являются, собственно говоря, фоссильными морскими водами), выказывают значительно более высокие значения. У некоторых чехословацких нефтяных вод были значения около 30 действительно установлены ; однако подлежит сомнению, можно ли считать это констатирование общепринятым.

Воды натриево-кальциево-хлоридного типа соляных месторождений выказывают в противоположность морской воде гораздо более высокие значения KCa/Sr. Концентрация стронция происходит и в этом случае у вод кальциево-хлоридного типа. Коэффициент Ca/Sr является чрезвычайно подходящим для гидрогеохимического обследования, направленного на отыскание залежей стронция.

Все без исключения типы вод обогащены в значительной степени за счет лития, по отношению к морской воде. Значения KNa/Li большей частью приближаются к исчисленному для изверженных горных пород значению. Исключением являются лишь натриево-бикарбонатный и натриево-кальциево-хлоридный типы вод, обладающие более высокими коэффициентами, и кальциево-хлоридный тип, у которого происходит значительное накопление лития.

Коэффициент K/Li показывает, что почти все типы минеральных вод в противоположность изверженным горным породам обогащены за счет лития. Исключением являются лишь воды натриево-кальциево-хлоридного типа соляного происхождения, выказывающие в общем более высокие значения. Максимальное накопление лития происходит и в этом случае у вод кальциево-хлоридного типа.

THE CRYSTAL STRUCTURE AND THERMAL DECOMPOSITION OF ALUMINA AND ALUMINA HYDRATES AS REGARDED FROM THE POINT OF VIEW OF LATTICE GEOMETRY

By

K. SASVÁRI*

RESEARCH INSTITUTE OF THE TELECOMMUNICATION INDUSTRY AND RESEARCH LABORATORY OF THE UNITED INCANDESCENT LAMP AND ELECTRIC CO. "TUNGSRAM", BUDAPEST

and

A. ZALAI

INSTITUTE FOR HIGH PRESSURE RESEARCH, BUDAPEST

The industrial as well as scientific importance of the different crystal modifications of alumina and its hydrates has induced a great many scientific workers to investigate into this field. The different chemical processes yield crystalline and amorphous modifications of aluminium hydroxide and even nature offers these compounds in large quantities, in the form of bauxite, as raw materials for industrial purposes. The anhydrous oxides are produced therefrom by dehydration. The process that in the course of heat treatment leads through different sorts of intermediary hydrates to anhydrous alumina will be different, according to the previous history, the grain size and the nature of the hydroxides treated ; the properties of the intermediary hydroxides and of the anhydrous γ-Al_2O_3 will likewise depend on the same factors [1, 2, 3].

As shown by several studies, the direction of reactions may be greatly influenced by the time and other characteristics of the heat treatment. Such processes are mentioned by LAUBENGAYER [4] in connection with his hydrothermal experiments on different aluminium hydroxides and γ-Al_2O_3. According to his statements, at exceedingly high steam pressures, the dehydration temperature seems to decrease to some extent but no alteration of boehmite into γ-Al_2O_3 has been observed below 440 centigrades. His investigations further yielded the result that above 370 centigrades under hydrothermal conditions boehmite will convert into diaspore and, at higher temperatures, into corundum, possibly with diaspore as an intermediate step. Under hydrothermal conditions, between 200 and 400 centigrades, γ-Al_2O_3 will be rehydrated into boehmite.

γ-Al_2O_3, exceedingly important from the industrial point of view, exhibits a particularly great diversity, e. g. in grain size and active surface and in that at higher temperatures it yields X-ray diagrams with lines of varying number and

* New address : Central Chemical Research Institute of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest.

relative intensity, indicating structural alterations. These differences depend on the quality of the base material and the circumstances of heat treatment. The temperature of alteration of γ-Al_2O_3 into α-Al_2O_3 is greatly influenced by the structural differences and the changes in properties connected therewith. Up to now it has been impossible to give satisfactory explanation for all the described phenomena. It is evident that in addition to the effects of grain size and possible impurities, the answer to these problems should be expected from structural research. The considerations above prompted the authors to review from the point of view of lattice geometry the crystal structures of alumina and alumina hydrates as well as the thermal alterations of them.

As a first step the ionic arrangements generally characterizing both the different crystalline and amorphous modifications of alumina and its hydrates will be considered. Subsequent to it, the structural changes taking place on dehydration will be dealt with. It will be further attempted to explain the causes that are considered to-day to unambiguously determine the nature of structural changes taking place in the course of dehydration.

The development of ionic crystal lattices

The crystalline modifications of alumina and its hydrates are, without exception, ionic crystals. As it was pointed out by WEYL [5], the process of forming ionic crystals from the compounding atoms can be divided into three steps. The first one is electron transfer, initiating the second one, a mutual neutralization of the electrostatic fields of the ions of opposite charge. The third step consists in a shifting of the ions into minimum-energy positions in the course of lattice building. The second step is identical with compound formation. Although the total of the valences of the compounding ions will equal zero, in compounds the mutual neutralization of the electrostatic fields is far from being complete, and full neutralization will take place only when all the ions are arrenged in their positions in the lattice.

In the case of ionic crystals the arrangement of ions satisfying the above criteria is determined by a number of factors. So far only some of them are known for certain, such as

(1) the relative dimensions of the ions forming the lattice,

(2) the chemical valence of the ions,

(3) the polarizability of the ions,

(4) the PAULING principle [6] of electrostatic neutralization within minimum volume (coordination principle).

The criteria named afford to understand the distribution of ions in any known ionic lattice, yet insufficient to predetermine by the properties of the compounding ions alone the structure of the respective crystal lattice.

It is known that anions may be polarized more readily than cations: consequently, the charge of the anions may, in sorrounding the cations of smaller volume and more concentrated charge, be deformed so as to effect a complete screening of the electrostatic field of the central cation by the smallest possible number of anions. The fact that neighbouring anions repulse each other less intensely than neighbouring cations is likewise due to the higher polarizability of anions. This is why the cations of ionic lattices are located at greater intervals, in the gaps of anionic groups, whereas anions are completely closed up.

It follows from the above considerations that for the arrangement of ions in the ionic lattice the coordination number of cations is of paramount importance. The coordination number depends — among other factors — also on the presence of cations other than the central one in the immediate vicinity of the anion. It is known that e. g. Si^{+4}, screened by four of the more intensely polarized O^{-2} ions, will for the same purpose need six of the less polarizable F^-. On the other hand, in the SiP_2O_7 lattice the polarizability of oxygen is diminished by the neighbouring P^{+5} ions of great electric field intensity to such a degree that with respect to oxygen the tetrahedric coordination of Si^{+4} changes to an octahedric one. The polarizability of oxigen is likewise diminished by the presence of protons. In consequence $(OH)^-$ is less polarizable than O^{-2}. The ready interchange of $(OH)^-$ and F^- in minerals may also be attributed to this phenomenon.

As it is known, the Al^{+3} cation is 6-coordinated with respect to O^{-2} or $(OH)^-$ anions, i. e. in this case the Al^{+3} ions will be located in the gaps of octahedric anion groups. However, in some cases, as e. g. in glass, mullite or in the lattice of γ-Al_2O_3 etc. the Al^{+3} ions also appear at the center of tetrahedric groups of 4-coordination.

The ionic radius of Al^{+3} given by GOLDSCHMIDT is 0,57 Å, so that it just fits into the octahedral cavities of the close-packed oxygen ions with a radius of 1,32 Å. However, in this case, the PAULING principle will not be satisfied as there are 12 negative valences of oxygen as opposed to the three positive ones of aluminium. The crystal lattice will, consequently, consist of oxygen octahedra with Al^{+3} nuclei, which are joined to each other in such a way that each oxygen belongs to two or more octahedra to fulfil valence neutralization.

Let us e. g. suppose that each oxygen of the octahedra is common with adjacent octahedra of the number n. Then $\frac{1}{n}$ part of the valences of each oxygen ion is directed towards the central cation. In this case the PAULING principle is fulfilled only when n satisfies the equation

$$6 \cdot \frac{2}{n} = 3 \qquad (1)$$

From the solution of this equation follows that in this anionic arrangement each oxygen of the crystal lattice must belong to four neighbouring octahedra.

As we shall see in the following, in the effective lattice the coupling of the octahedra does not always take place in a similarly regular way, as sometimes not all the oxygens may be allotted to the same number of octahedra. However, the PAULING principle is almost universally fulfilled within each octahedron, even with different kinds of octahedral coupling ; should it not be valid for some of the individual octahedra, then neutralization is sure to take place at least for each separate unit cell.

Theoretically, the lattice of ionic crystals consists of an anionic framework of a degree of symmetry equal to, or greater than, that of the macroscopic crystal. The cations occupy the cavities of this framework and the symmetry of their arrangement is not lower than that of the macroscopic crystal. The stability of the crystal lattice and the possibility of changes in symmetry on heat treatment or dehydration are chiefly determined by the stability of the anionic framework.

In the crystal lattices of alumina and its hydrates, both the cubic and hexagonal types of close-packing may take place. We will, therefore, make a short survey of the geometrical arrangement of the anionic cavities of these two kinds of grid and their possible linking types as it will offer an easy explanation of the nature of the grid in the different crystal lattices.

Cubic close-packing of a homogeneous set of ions

If close-packed ionic planes are superposed in the closest possible arrangement, the ions of one plane will occupy the hollow formed by three ions of the next plane.

The superposition of further planes onto two close-packed planes A and B may result in two different kinds of spatial arrangement. One of them is obtained by superposing a third plane C onto plain B so that C ions lie above such ionic triangles of plane A above whose gravity centers no ions of plane B take place.

If the relative position of three consecutive ionic planes is defined in this way then a fourth plane superposed on the same principle will be in a position identical with that of plane A. Thus, a sequence of planes is formed that repeats itself after each triplet of planes in a sense perpendicular to the ionic planes, according to the formula ABCABC . . . The unit translation in the direction perpendicular to the planes is, therefore, three times the distance of two neighbouring planes. The unit mesh of each plane is a rhomb formed by four neighbouring ions, the length of the rhomb's edge equalling the distance of two neighbouring ions. At first sight the unit cell appears to be of a hexagonal arrangement with three non-identical ions, as shown in Fig. 1. However, this arrangement exhibits cubic rather than hexagonal symmetry and yields the face-centered cubic cell whose body diameter coincides with the axis c of the cell in Fig. 1. The ionic planes are perpendicular to the body diameter of the cubic cell. The

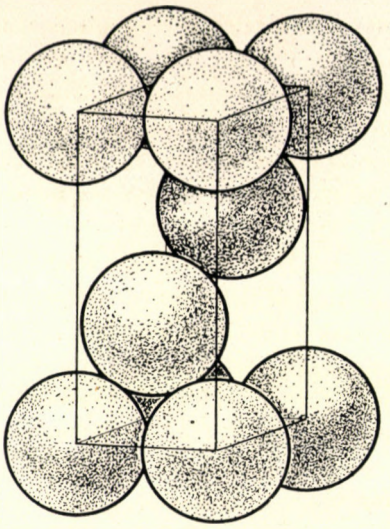


Fig. 1 Hexagonal unit cell of the cubic close-packing of a homogeneous set of ions as illustrated by a sphere arrangement

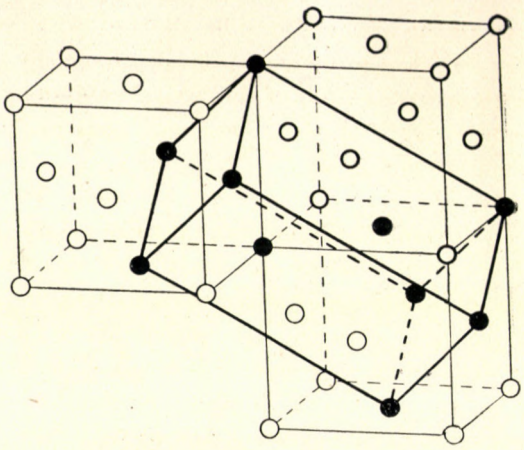


Fig. 2. Relative position of cubic and hexagonal unit cells in the cubic close-packing of a homogeneous set of ions

relative position of the two cells in the face-centered cubic lattice is seen in Fig. 2. It is readily observed that the hexagonal cell may be derived from the cubic one by an axis transformation governed by the equations

$$\begin{aligned} \bar{A}_{H_1} &= \frac{1}{2}(\bar{a}_1 + \bar{a}_3) \\ \bar{A}_{H_2} &= \frac{1}{2}(\bar{a}_1 - \bar{a}_3) \\ \bar{C}_H &= \bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \bar{a}_3 \end{aligned} \tag{2}$$

The anions of the close-packed ionic planes are situated at the corners of octahedral and tetrahedral solid figures. The cations of the lattice occur at the geometrical centers of them.

The octahedral and tetrahedral solid figures of the face-centered cubic unit cell are seen in Fig. 3. By means of covering and lineation the octahedral forms of Fig. 3*a* and the tetrahedral ones of Fig. 3*b* were made more conspicuous. The central octahedron lies entirely within the cell, whereas the adjoining ones lie by three quarters without, one of their body diameters coinciding with one of the edges of the unit cell. Thus, adding the quarter octahedra corresponding to the 12 cube edges to the central octahedron, the unit cell will contain, in total, four octahedra. The number of the anions in the unit cell is the same. The tetra-

hedra of the unit cell occur at the faces of the octahedra, one of their corners coinciding with a cube corner. In the unit cell there are, consequently, eight tetrahedra, i. e. twice as much as anions.

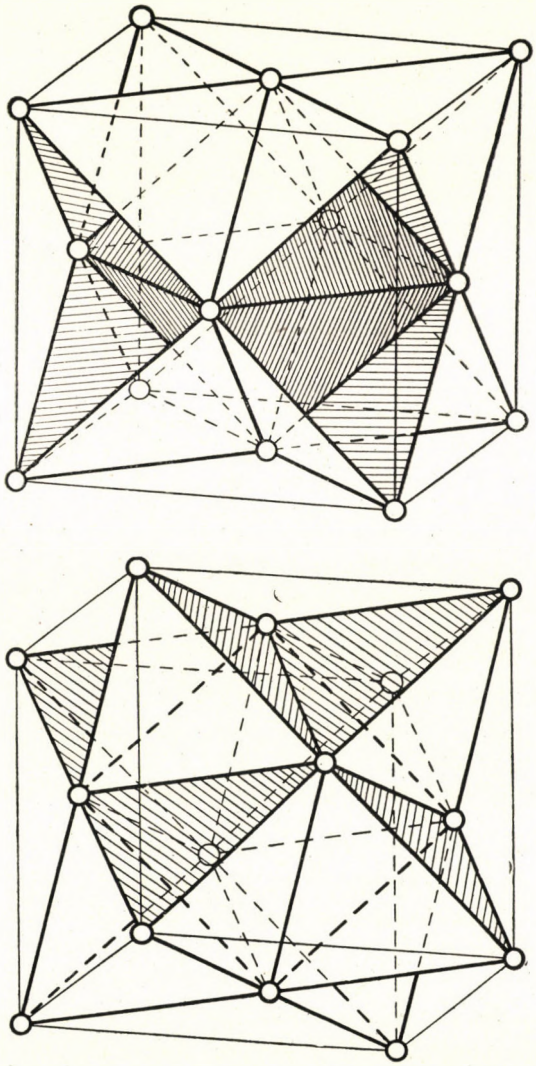


Fig. 3. Octahedral and tetrahedral forms within the unit cell of the face-centered cubic lattice *a)* emphasizing octahedral forms, *b)* tetrahedral ones

The relative position of octahedra and tetrahedra in the close-packed cubic lattice is readily seen within a double-dimension cell as illustrated in Fig. 4. The solid figures are drawn so as to allow looking inside but not through the octahedra. Two of the octahedral edges were left off near the right upper front-

corner so as to permit the inspection in elevation of two octahedra lying behind one another. Some of the edges of the quarter octahedra situated behind the frontal cube face are similarly omitted. In this anionic arrangement all the octahedra are settled in such a way that the axes of any two octahedra are parallel

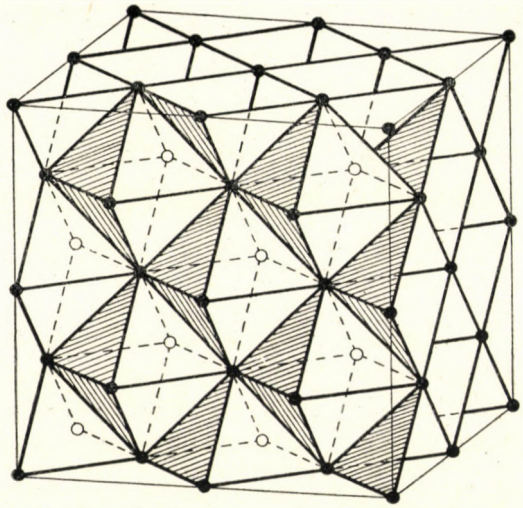


Fig. 4. Relative position of octahedral and tetrahedral forms of the face-centered cubic lattice, as illustrated within a double-edge cell

to each other and to the edges of the unit cell. The neighbouring octahedra as well as tetrahedra are linked through corners and edges.

Hexagonal close-packing of a homogeneous set of ions

The sequence of the close-packed anionic planes different from that of the cubic arrangement, may be described by the formula ABAB . . . This arrangement of the anions allows to define unit cells of real hexagonal symmetry as illustrated in Fig. 5, in which the unit cell is presented by an arrangement of spheric elements.

In this arrangement the anions likewise occur at the corners of octahedra and tetrahedra. The relative position and the linking of the forms is shown in space by Fig. 6. In order to have a better insight, the octahedral layers parallel with the plane (0001) are shown in en échelon arrangement. The projection of two adjacent octahedral layers onto plane (0001) is seen in Fig. 7. The left hand part of the drawing shows the projection of the lower layer, the right hand part that of the upper one.

In this case the linking of octahedra and tetrahedra differs from that of the cubic close-packed anionic arrangement. In the direction parallel to the hexagonal

axis *c* the neighbouring forms are linked through faces, in other directions through edges. The distance of the cations situated in face-linked octahedra is considerably smaller than in edge-linked ones.

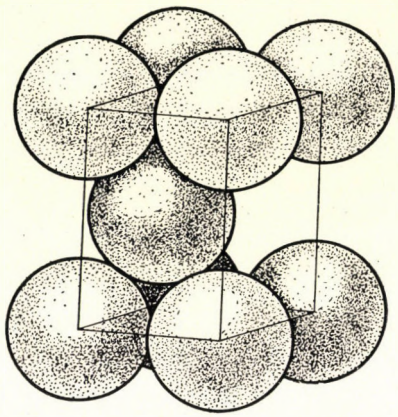


Fig. 5. Hexagonal unit cell of the hexagonal close-packing of a homogeneous set of ions, as represented by spherical elements

In the hexagonal close-packed lattice, as is the case in the cubic one, each of the ions situated at octahedral corners belongs to six neighbouring octahedra. If, therefore, the valence of the central cation should be more than one, the octahedral cavities would only partly be repleted. The number of empty cavities

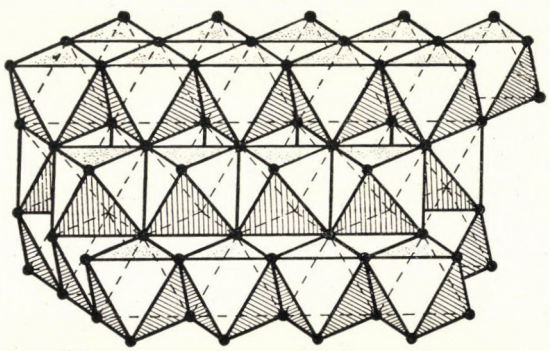


Fig. 6. Relative position of octahedral and tetrahedral forms of the hexagonal close-packed lattice

depend on the valence of the anions, the distribution of the filled cavities would be such as to permit the neutralizing of valences within each separate octahedron, or at least within each unit cell, as postulated by the PAULING principle.

The cations may in both arrangements be restricted to the centers of the octahedra, or may be distributed between octahedra and tetrahedra, depending on ionic radius and valence.

The octahedra and tetrahedra will in most cases be distorted by the cations, and the close-packed anionic frame will suffer a deformation of sometimes quite high a degree. Beside a tendency towards a uniform distribution, the arrangement of the cations in two kinds of solid forms is governed on the one hand by the PAULING principle and, on the other by hitherto unknown but none the less

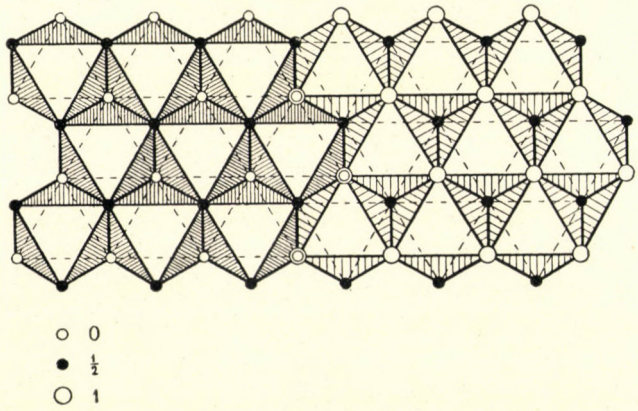


Fig. 7. Projection of two contacting parallel octahedral nets upon plane (0001) of the hexagonal close-packed lattice. The left side shows the lower octahedral network, the right side the upper one

considerable factors which secure the minimum-energy arrangement of the crystal lattice. The existence of as yet unknown factors is proved by the fact that the actual cation distribution cannot be defined on the basis of the named conditions alone. The case of γ-Al_2O_3 offers an excellent example to it.

Often the octahedric coordination of the cations does not result in an anionic frame covering uninterruptedly the entire lattice, but yields, as in the case of e. g. boehmite, a sheaf of close-packed anionic layers. This phenomenon is defined by the valence ratio of cations and anions. There exists, however, the possibility for the same valence ratio to have a three-dimensional anionic arrangement as well as one periodic by layers. This is e. g. the reason for the appearance of AlOOH in two different structures (boehmite and diaspore). In such cases each of the two different close-packed anionic arrangements is realized by a crystal lattice of a given lattice energy.* The anionic frame being very stable in both arrangements, the transition of one lattice into the other may happen only

* In some cases, as it will be shown elsewhere, even a third lattice type is possible for the same chemical compound, with a combination of the two different close-packed anionic arrangements and probably characterized by a third value of lattice energy.

under especially compelling circumstances and then only in one direction. Thus, only the transition of boehmite into diaspore under hydrothermal conditions at a very high steam pressure is known as yet, where the cubic close-packed periodic layer-system is transformed into an uninterrupted three-dimensional hexagonal close-packed anionic frame. According to our present-day knowledge, the process is irreversible and represents the hitherto unique method of diaspore synthesis [4, 7]. The difference in anionic arrangement may also cause differences in the nature of anionic bonds. This is also valid for the above example, the hydrogen bond observed in the boehmite lattice disappears at the transition into diaspore.

Depending similarly on valence relations, some crystal lattices may consist also of octahedral layers, without the lattice actually developing to a close-packed hexagonal or cubic arrangement. This is the case with hydrargillite and bayerite.

In cases where the chemical composition of the material involves cations of different valence and ionic radii, some of which does not prefer octahedric or tetrahedric coordination, the octahedric or tetrahedric coordination of part of the cations can be realized without any close-packing of the anions. It is, however, not proposed to deal with this type of structure in the present paper.

The structure of the crystalline modifications of $Al(OH)_3$

Anhydrous alumina is obtained by the dehydration of aluminium hydroxides. Consequently, when surveying structures and structural changes it appears convenient to begin with the aluminium hydroxides of maximum water content. The formula of this compound is $Al(OH)_3$ and it may be written as the sum of oxides : $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$. Three crystalline modifications of this compound are known, namely hydrargillite, *a*- and *b*-bayerite. It is further known in the amorphous gel state.

(a) *Hydrargillite* is formed in the course of the BAYER process of alumina production. It is also known under the names gibbsite, γ-alumina trihydrate and aluminium orthohydroxide. It also occurs as a mineral in very pure crystalline form. The crystal structure was determined in 1934 by MEGAW [8]. According to him, the lattice is monoclinic with the following structural parameters :

$a = 8{,}624$ Å	$C_{2h}^5 - P2_1/n$	$s_x = 2{,}44$ g/cm³	Al — O = 1,73 Å
$b = 5{,}06$ Å			Al — O = 1,98 Å
$c = 9{,}70$ Å	$Z = 8$	$s_m = 2{,}42$ g/cm³	O — O = 2,48 Å
$\beta = 94°34'$			O — O = 2,88 Å

s_x being the roentgenographic, s_n the measured density. The ionic distances mentioned are the minimum and maximum ones observed.

Concerning ionic arrangement, the hydrargillite lattice is a typical layer structure, consisting of layers of hydroxyl octahedra parallel to the plane (001) and separated by a unit translation of $\frac{c}{2}$. Within the layers the neighbouring octahedra are linked by sharing edges, six of them forming hexagonal rings. The layer is formed by a network of such rings. The projection of the layer on a plane parallel to it is seen in Fig. 8. Distortions have been disregarded. In this picture the mesh units of the planar rhombic and hexagonal network are also indicated.

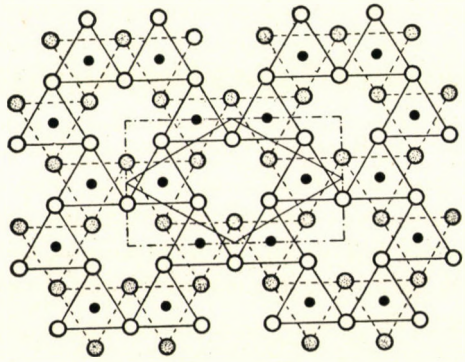


Fig. 8. A single octahedral layer of the hydrargillite lattice projected upon a plane parallel to the layer. Distortions are disregarded. In the middle mesh units of the planar rhombic and hexagonal network are presented

The individual octahedral layer consists of two planes of hydroxyl ions, close-packed in themselves and superposed likewise in close-packing. The sequence of the hydroxyl planes of the successive octahedral layers alternates according to the formula AB BA AB . . . The planar close-packing of the hydroxyl ions is somewhat distorted, causing a corresponding deformation of the octahedra. As seen from this structural picture within the individual layers both ionic and octahedric arrangements are of pseudohexagonal nature.

The distance of the two anionic planes of the layer is 2,12 Å, that of the anionic planes of two neighbouring layers amounts to 2,73 Å.

The Al cations occupy only two third of the octahedric places between the anionic planes of the layers. Therefore, each corner of the Al-filled octahedra belong to no more than two octahedra. The linking of the octahedra is of the same kind throughout, i. e. by sharing corners, which are all occupied by $(OH)^-$ ions. Thus, the sum of valences directed towards the central cation is

$$6\left(-\frac{1}{2}\right) = -3$$

and the PAULING principle prevails within each of the octahedra.

(b) *Bayerite* or α-alumina trihydrate is formed, according to FRICKE [9, 10], instead of hydrargillite, in the course of the BAYER process, under conditions appropriately altered. Bayerite is also called β-alumina-trihydrate [11]. Other ways of bayerite synthesis are also known [12, 13, 14, 56]. In certain cases, bayerite will be transformed into hydrargillite, wherefore it may be regarded as the metastable modification of hydrargillite [9, 10, 12, 14, 15, 16].

On the basis of X-ray investigations, FRICKE has distinguished the types *a*- and *b*-bayerite. The existence of a third modification, *c*-bayerite, is supposed by KRAUT et al. [17]. This assumption has, however, not been confirmed by other workers. Bayerite is only known in polycrystalline state and that made the determination of the crystal structure difficult.

Up to the present it is only the structure of *a*-bayerite which is known. Its X-ray pattern was interpreted first by MONTORO [18] and then, independently,

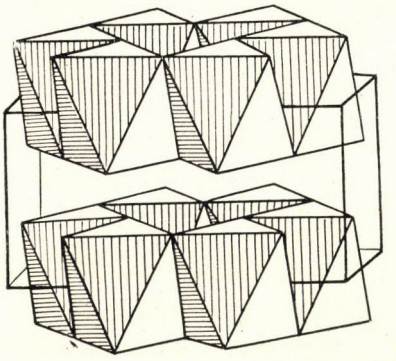


Fig. 9. Unit cell of the bayerite crystal lattice

by FUNAKI and SHIMIZU [19] on the assumption of a hexagonal unit cell. The structure was determined in 1955 by one of the authors [20], who derived the *a*-bayerite lattice from the lattice of hydrargillite on the basis of MONTORO's conception of a hexagonal cell. According to the investigations mentioned [20], *a*-bayerite is pseudo-hexagonal, just as hydrargillite and its actual lattice is monoclinic. The parameters of the unit cell are :

$a = 5{,}01$ Å	$C_{2h}^3 - C2/m$	$s_x = 2{,}487$ g/cm³	Al — O = 1,97 Å
$b = 8{,}68$ Å	$Z = 4$	$s_m = 2{,}529$ g/cm³	O — O = 2,69 Å
$c = 4{,}76$ Å			O — O = 2,87 Å
$\beta = 90°$			

The crystal lattice of *a*-bayerite, whose unit cell is illustrated in Fig. 9, is of a layer structure similar to that of hydrargillite. The octahedral layers observed in hydrargillite also appear in *a*-bayerite, with the difference that the

alternating sequence of the ionic planes is substituted by a sequence of the AB AB AB . . . type. The structure may be derived from the hydrargillite lattice by shifting the close-packed anionic planes in every second hydrargillite layer at a distance $\frac{b}{3}$ in the opposite sense in the direction of axis *b*. Thereupon the cations retain their original positions. The hydrargillite layers thus follow the AB AB AB . . . sequence, the identity period is halved in the direction of axis *c* and, disregarding the monoclinic angle β, the unit cell of bayerite is formed.

In *a*-bayerite the distance of the ionic planes inside the layers is 2,12 Å, i. e. the same as in hydrargillite. The layers themselves are somewhat closer spaced, because the sequence of the close-packed anionic planes is the same in each layer. Consequently, the inter-layer distance drops to 2,64 Å in *a*-bayerite, as opposed to 2,73 Å in hydrargillite. Therefore, the period *c* is somewhat smaller than half the period *c* of hydrargillite. The periods of the other two axes also suffer some small changes approximately identical in degree dimensions but opposite in sense. As a consequence of all the changes described, the roentgenographic density of *a*-bayerite is somewhat higher than that of hydrargillite.

There is, as it was made clear, an essential similarity between the crystal lattices of *a*-bayerite and hydrargillite. One lattice may be transformed into the other by shifting which involves relatively small energy changes. Of the two lattices that of hydrargillite is the stabler one, and thus the structure change can occur only by starting from bayerite towards hydrargillite. Presumably, on crystallization first the simple octahedral layers of hydrargillite are formed, then superposed in the same orientation, they result first in *a*-bayerite lattice. Under circumstances this type of bayerite lattice will continue to exist. In most cases, however, a shift will occur leading to the more stable hydrargillite lattice.

The linking and arrangement of octahedra in *a*-bayerite is the same as in hydrargillite. The octahedral corners are occupied in both cases by $(OH)^-$ ions. The PAULING principle is consequently satisfied also in *a*-bayerite for each separate octahedron.

Structure of the gels of the composition $Al(OH)_3$

On precipitating solutions of aluminium salts at low temperatures aluminium hydroxide gels will be obtained. These are generally unstable and will suffer alteration under appropriate circumstances. The gel types α, β and γ are distinguished on the basis of appearance, water content and behaviour.

(1) α-gel is the first produced by precipitation from cold solutions [15]. According to X-ray analysis it proved to be amorphous. It contains even after careful drying more or the same quantity of water than prescribed by the formula $Al(OH)_3$. It may hold adsorbed different amounts of the materials present at

precipitation and is readily stabilized by acetonic exsiccation. Otherwise, the transparent vitrous α-gel may be easily transformed into β-gel. The alteration takes 6 to 48 hours, it could be accelerated by heating to 70 centigrades.

(2) β-gel is an opaque chalk-like substance, likewise amorphous when first formed. It is derived, according to FRICKE [15], from the α-gel by intermolecular ahydration, and further when the precipitation of aluminium hydroxide is performed, at room temperature, in the presence of dehydrating agents such as methanol, ethanol or acetone [21].

On careful exsiccation the water content of β-gel is smaller than that of α-gel. As a limit, water content may drop to the level prescribed by the chemical formula $Al_2O_3 \cdot H_2O$. In this aged state β-gel will exhibit the X-ray pattern of boehmite [16].

α-gel, freed of gaseous matter by evacuation, will lose gases in semi-saturated rock salt solution converting at the same time into β-gel. α-gel suspension e. g. will also tranform into β-gel by the influence of ether, chloroform or toluene.

(3) γ-gel is formed from β-gel on further ageing, but it may be obtained also immediately from α-gel by keeping under water for 5 to 24 hours. γ-gel contains more water than β-gel [15, 21]. According to KOHLSCHÜTTER [22], it consists of bayerite seeds surrounded by "amorphous" boehmite. The bayerite grows out of the latter in fan-like patterns.

Beside external appearance and water content the gels described also differ in behaviour on treatment with cold diluted hydrochloric acid. α-gel is insoluble, β-gel yields a pure transparent sol, while from γ-gel a milky turbid suspension is obtained, due to the presence of bayerite which is insoluble in hydrochloric acid.

The atomic arrangement of the gels has been studied by GEILING and GLOCKER [16]. The X-ray diagrams of two samples of α-gel, prepared under different conditions, of a sample of boehmite and of β-gel were compared. Both kinds of gel gave well-defined X-ray interferences. It was established that α-gel would age even at room temperature. In the first step of ageing only the innermost interference line is shifted, but later the whole material is gradually transformed into β-gel. Under pressure, α-gel will likewise change into β-gel. In the course of X-ray expositions of longer duration α-gel changes perceptibly ; this is what induced GEILING and GLOCKER to carry out the X-ray study of this gel at the temperature of 2 centigrades, whereby ageing was significantly reduced.

The X-ray interference lines of β-gel are identical with those of boehmite ; they are, moreover, sharper than those of α-gel. Accordingly, β-gel may be considered to represent a semi-crystalline state.

It was established by GEILING and GLOCKER with the aid of FOURIER synthesis after the method of DEBYE [23] and WARREN [24] that the interatomic distances of gels and crystalline modifications are equal and, further, that the coordination types are likewise identical. Moreover, the incomplete crystallinity of the gels and especially of α-gel is indicated by the shifting of one of the

interference lines, caused by a change of intermolecular distances. On the other hand, a small-angle X-ray scattering was observed around the direct beam, attributed by WARREN [25, 26] to the incomplete filling of space by very finely distributed amorphous or crystalline matter.

The structure of the crystalline modifications of AlOOH

A type of alumina hydrates of smaller water-content is AlOOH, described by the oxide formula $Al_2O_3 \cdot H_2O$. It is also known under the name aluminium metahydroxide. It has two crystalline modifications, namely boehmite and diaspore.

(1) *Boehmite* AlO(OH) also occurs as a bauxite mineral, but it can be synthetically produced as well, as the first product of ageing of amorphous aluminium hydroxide. It is formed from the latter even at room temperature, but the process may be accelerated by a raise of temperature. The most perfectly crystallized and physically uniform boehmite preparates are obtained by heating amorphous aluminium hydroxide and, further, by the treatment of hydrargillite and bayerite in an autoclave with superheated water vapour [4, 15, 27, 28]. Moreover, boehmite can be produced in direct way by precipitation.

Attempts to determine the crystal structure of boehmite failed for a long time, as no natural or artificial single crystal of adequate size was available. Good crystallized boehmite was found in the Ural Mountains, as reported by BOHNSTEDT [29]. The rhombic symmetry of the boehmite crystal was established by ACHENBACH [30] and GOLDSTAUB [31] by X-ray studies. This statement was confirmed by DANA [32] who found rhombic boehmite lamella in the course of his microscopic investigations on French bauxites.

The structure of boehmite was determined in 1946 by REICHERTZ and YOST [28] by the powder method. The work was based upon the structure of isomorphous lepidocrocite, FeOOH [33]. In determining the ionic coordinates the PAULING principle of valence neutralization in ionic crystals was applied. According to the quoted authors, the structural parameters of boehmite without the ionic coordinates are as follows :

a = 2,859 Å	D_{2h}^{17} — Cmcm	$s_x = 3{,}063$ g/cm³	Al = O — 1,88 Å
b = 12,24 Å	Z = 4	$s_m = 2{,}977$ g/cm³	Al — O = 2,51 Å
c = 3,691 Å			O — O = 2,47 Å
			O — O = 2,95 Å

The unit cell constructed on the basis of these data is seen in Fig. 10. It can be seen that in the boehmite lattice the Al cations are situated, just like Fe in lepidocrocite, at the centers of distorted oxygen octahedra, which form

double layers parallel to the plane (010). Two neighbouring octahedral layers of the boehmite lattice are seen in Fig. 11. As shown by the manner of linkage of the octahedra, in the boehmite layers the anions are of a somewhat distorted cubic close-packed arrangement. The close-packed anionic planes are not parallel with

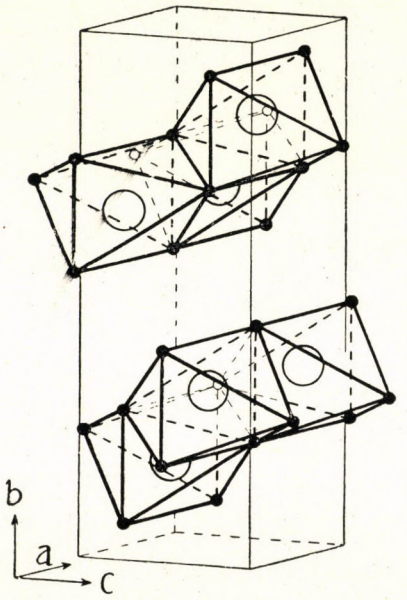


Fig. 10. Unit cell of the boehmite crystal lattice

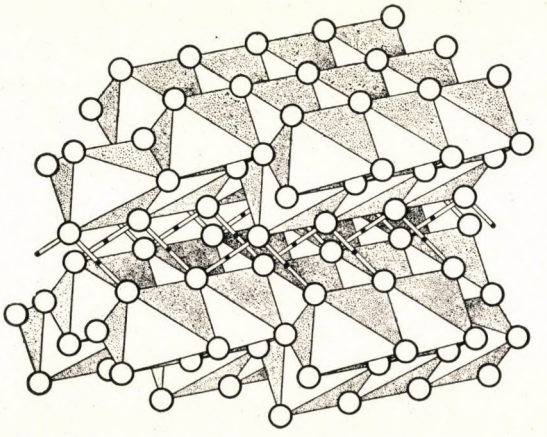


Fig. 11. A pair of wide-spread octahedral layers of the boehmite crystal lattice

the octahedral layers but assume a slant position to the plane (010) and break off at the boundary of the double layer.

On the basis of environmental differences, two kinds of anions can be distinguished in the octahedral layers of boehmite. One type occurs within the layers and belongs to four different octahedra. Such anions are found at four of the corners of each octahedron of the double layer. The other corners lie on the surface of the double layer, carrying the second kind of anions which belong to no more than two octahedra. Considering the chemical composition it may be assumed that part of the anions of the boehmite lattice is O^{-2}, while another part is $(OH)^-$ which agrees with the PAULING principle for each octahedron.

The existence of two kinds of anions in the boehmite lattice could be expressed also in the chemical formula AlO(OH). In this meaning we can also speak of an aluminium oxide-hydrate.

In the boehmite lattice the neighbouring layers are joined to the lateral $(OH)^-$ ions through hydrogen bonds. This is meant as follows : the oxygen of each $(OH)^-$ ion of one layer surface is joined in a hydrogen bond to two oxy-

gens of the $(OH)^-$ ions of the neighbouring layer surface in the manner —OHOHO—. This bond has an ionic distance of 2,47 Å, and is indicated in Fig. 11 by double dash lines with dots at the middle. Another way of demonstrating the structure is shown in Fig. 12 where the ions are represented by spheres and the plane of projection is at a right angle to the layer. The place of the hydrogen bond is indicated here by black circles drawn between the oxygen spheres.

The inter-layer hydrogen bond is rather weak. Therefore, the boehmite crystal exhibits an excellent cleavage parallel to the layers, i. e. according to the face (010), as was also proved by microscopic observations. The loose linkage of

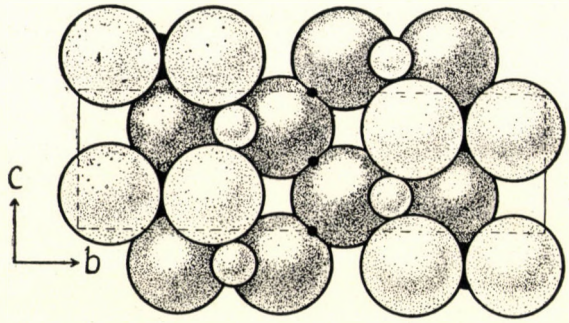


Fig. 12. Projection of the boehmite unit cell upon a plane perpendicular to the layers, as illustrated by an arrangement of spheres

boehmite layers may also cause a certain amount of lattice distortion in the sense of the axis *b*, causing the X-ray interference lines to broaden to an extent varying from sample and even from line to line, independent of grain size.

(2) *Diaspore*, AlOOH occurs as a mineral but it may be produced artificially as well. It can be synthesized from boehmite under hydrothermal circumstances [4]. As a mineral diaspore, it is likewise found at localities where the possibility of hydrothermal conditions, acting upon boehmite, is given [7].

The structure was determined in 1932 by DEFLANDRE [35] and then independently by TAKANÉ [36]. The structure given by these authors was later improved by EWING [37] and HOPPE [38]. EWING's work was chiefly concerned with the application of the PAULING princpicle. The data of the rhombic unit cell are :

a = 4,40 Å	D_{2h}^{16} — Pbnm	s_x = 3,37 g/cm³	Al — O = 1,83 Å
b = 9,39 Å	Z = 4	s_m = 3,40 g/cm³	Al — O = 2,01 Å
c = 2,84 Å			O — O = 2,50 Å
			O — O = 2,85 Å

The minimum distance of O—O of the neighbouring octahedra is 2,71 Å.

By using the atomic coordinates given by EWING the unit cell of Fig. 13 is obtained, showing that the Al ions likewise occupy the centers of distorted oxygen octahedra. The spatial arrangement of the octahedra is seen in Fig. 14, which consists of the succession of a number of unit cells. Parallel to the axis [001] there are "laths" consisting of a double chain of octahedra. The octahedra

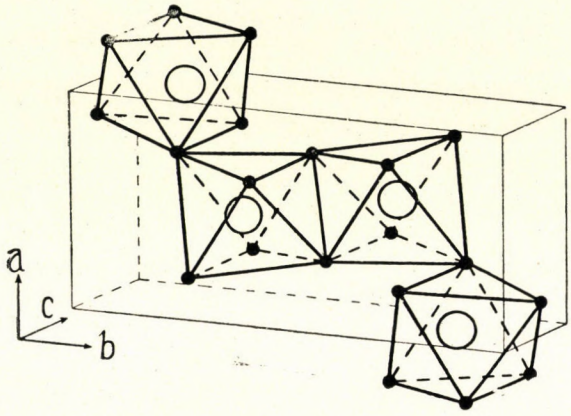


Fig. 13. Unit cell of the diaspore crystal lattice

forming the "laths" are joined by sharing edges, whereas those of the neighbouring laths are joined by sharing corners.

The mode of linkage and arrangement of the octahedra, as seen in Fig. 14, shows that the anionic frame of the diaspore lattice, is an uninterrupted hexagonal close-packed one, whose close-packed ionic planes lie parallel to the face (100). Half of the internal cavities of the octahedra are filled by Al cations in a way that, between two neighbouring close-packed anionic planes, pairs of octahedral chains forming laths parallel to axis *c* are alternately full and void of Al cations, respectively. The laths lying one above the other are likewise arranged so that empty and full ones alternate. The Al cations located in the anionic cavities are somewhat displaced in the direction of axis *b*, whereby the distance of the Al ions occupying neighbouring positions in the octahedral laths is increased in the same direction.

Considering only the octahedra carrying Al cations in the described anionic arrangement, it is obvious that every corner of such octahedra belongs also to two octahedra at a time. Thus, all the octahedral corners are equivalent and must consequently carry identical anions. If the presence of $(OH)^-$ ions, as prescribed by the formula, is sustained, the ionic arrangement will be realized in the following way : all octahedral corners are equally occupied by O^{-2} ions, but the oxigens are joined in hydrogen bonds, as represented by the double lines of Fig. 14. In other words, each of the octahedral corners obtains in the average the anion of $(OH_{\frac{1}{2}})^{-\frac{3}{2}}$, whereby the PAULING principle is satisfied for each octahedron.

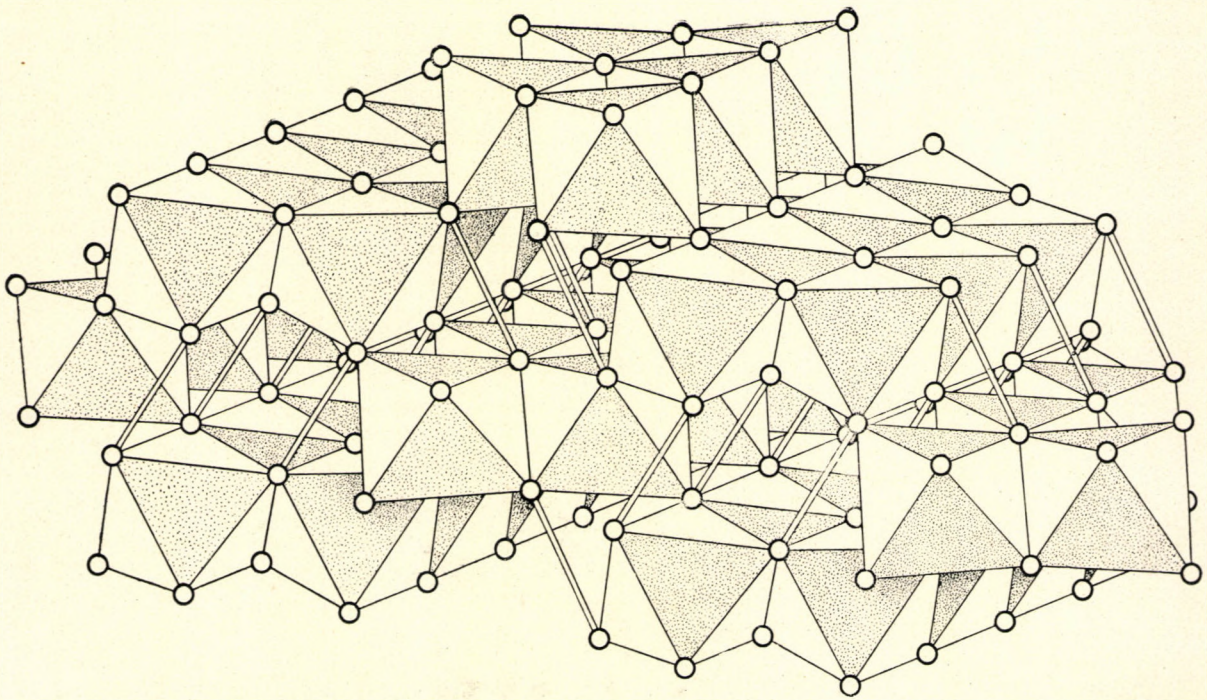


Fig. 14. Linkage of octahedra in the uninterrupted three-dimensional diaspore crystal lattice. Octahedral laths parallel to the direction (001)

As described above, the crystalline modifications of the alumina hydrate $Al_2O_3 \cdot H_2O$ are characterized by two different kinds of anionic frame. In boehmite a cubic close-packing is realized within the layers, contrary to the three-dimensional hexagonal close-packed arrangement in the whole lattice of diaspore. The statement made in the introduction that the stability as well as the manner and direction of alteration of the ionic lattice will be chiefly determined by the anionic frame is in this case proved in a striking manner. On thermal treatment natural and artificial boehmite will lose its water content at a temperature, depending on the origin of the material, of 350—550 centigrades [1] whereas diaspore loses its water between 450 and 560 centigrades, with no essential change in the anionic frame. The above temperatures are consequently sufficient to drive out water from both crystal lattices, but insufficient in themselves to effect a rearrangement of the anionic frame. Thus, a new crystal lattice is built upon the old anionic frame. Boehmite, when losing water, will therefore change into face-centered cubic γ-Al_2O_3, while diaspore will be converted into rhombohedric α-Al_2O_3. In the latter case the affection suffered by the anionic frame is especially small. This point will be further dealt with after the treatment of the crystal lattice of corundum.

If heat treatment is performed under hydrothermal conditions, as done by LAUBENGAYER [4], the water loss of the crystalline modification of AlOOH can be avoided and the boehmite lattice can be transformed into diaspore at temperatures as low as 300 centigrades. Diaspore, on the other hand, cannot be altered under such circumstances but into corundum, even by raising the temperature. In other words, if it is possible at all to alter the close-packed anionic frame by heat treatment, the change will invariably be directed towards the more stable frame, however, with Al cations this is the hexagonal close-packed one.

The structure of the crystalline modifications of Al_2O_3

The anhydrous alumina is known to appear in two different crystalline modifications, namely the stable corundum, α-Al_2O_3, and the metastable one, γ-Al_2O_3.

(1) *Corundum*, α-Al_2O_3 is known to occur as a mineral. It can also be prepared artificially from aluminium hydroxides. An approximate determination of the structure was first carried out by W. H. and W. L. BRAGG [39] in 1915. The definite structure was established in 1925 by PAULING and HENDRICKS [40]. The data of the rhombohedric corundum are :

$a = 5{,}12$ Å	D^6_{3d} — R3c	$s_x = 3{,}96$ g/cm³	Al — O = 1,89 Å
$\alpha = 55°17'$	$Z = 2$	$s_m = 3{,}99$ g/cm³	Al — O = 1,93 Å
			Al —Al = 2,20 Å
			O — O = 2,49 Å
			O — O = 3,02 Å

The unit cell of the corundum lattice is shown in Fig. 15*a* and *b*. The figure differs from the one common in literature in that its origin of coordinates is translated by $\bar{\frac{1}{4}}$, $\bar{\frac{1}{4}}$, $\bar{\frac{1}{4}}$. Thus, the atomic positions correspond to those given by the "Internationale Tabellen". From this unit cell the three-dimensional lattice

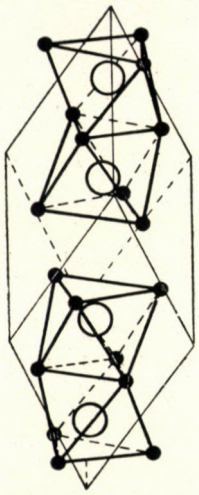


Fig. 15. Unit cell of the corundum crystal lattice

is easily constructed, as illustrated in Fig. 16*a* and *b*. In Fig. 16*a* the anions are represented by small black dots, the cations by larger dotted circles. Every octahedron is presented independent of its cation content. The empty octahedra are indicated by dotted shading. In Fig. 16*b* the meaning of the circles and dots were interchanged and only the octahedra carrying cations were drawn. For the sake of a clearer view, the octahedra covered by other ones were left off. From the two drawings it is evident that the anions form an uninterrupted, somewhat distorted hexagonal close-packed frame, just as in diaspore. The Al cations likewise occupy the octahedric cavities, but in the case of corundum two thirds of them are filled, so that every third of the face-joined octahedra, ranging perpendicularly to the close-packed anionic planes, is empty. In two neighbouring Al-filled octahedra the cations are somewhat shifted apart in the direction [111] of the rhombohedric unit cell, so as to increase the inter-cationic distance. The neighbouring couples of the face-linked octahedra are joined to each other by sharing edges, with an additional shifting relative to each other in the direction [111]. This gives the octahedral arrangement shown in Fig. 16*b*.

The spatial octahedral network of the corundum lattice may be visualized in a greatly simplified form by looking at it in a direction perpendicular to the direction [111] i. e. as an octahedral network parallel to the close-packed anionic planes. In this case the octahedra of the anionic frame are occupied by Al ions, according to the network of Fig. 8. It will be remarked that the corundum lattice

consists, apart from some small distortions, of the successive two-dimensional octahedral networks analogous to the octahedral layers of hydrargillite (Fig. 8), with the difference that the corners of the octahedra carry O^{-2} instead of $(OH)^{-}$.

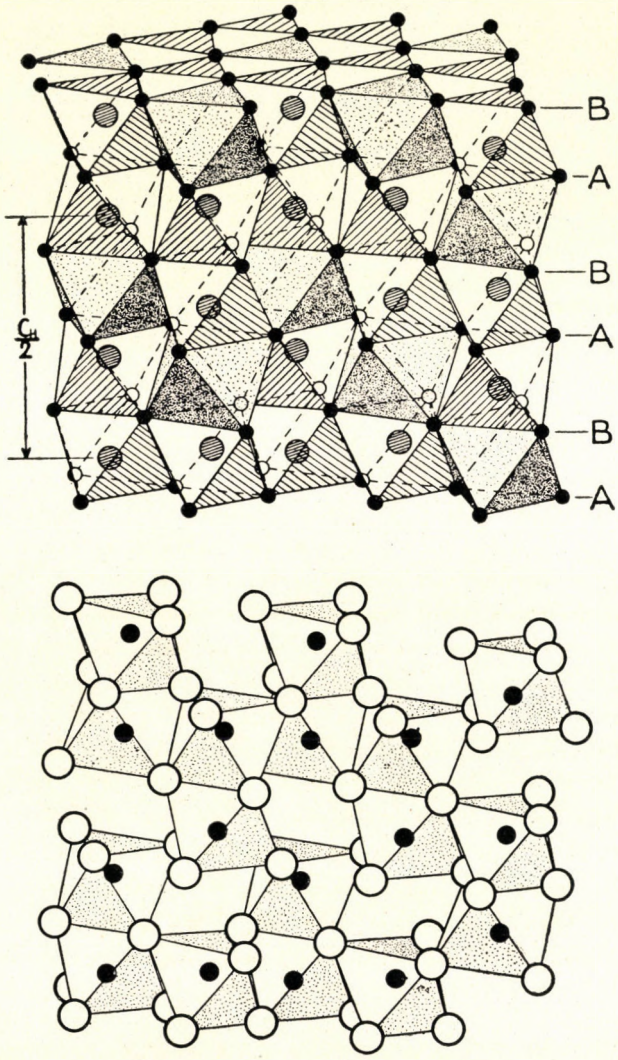


Fig. 16. An extensive octahedral framework of corundum crystal lattice ; *a)* every octahedron is drawn, disregarding cation content, *b)* only octahedra filled with cations are drawn ; octahedra in the rear are left off

As the joining of the octahedral networks takes place by octahedral faces and edges, there can be here no question of octahedral layers, but rather of a three-dimensional octahedral network parallel to the hexagonal close-packed anionic planes.

The distribution of Al cations in the successive parallel two dimensional octahedral networks is the same throughout the entire anionic frame of corundum, but the neighbouring networks are translated relative to each other in the direction [1100] of the hexagonal anionic frame, the translation distance amounting to one octahedral edge. This cationic arrangement leads to the three dimensional octahedral network of anions presented in Fig. 16.

From the described cationic arrangement it follows that the unit translation in the direction perpendicular to the hexagonal close-packed anionic planes — which direction coincides with the main axis of the rhombohedric cell or with the axis *c* of the corresponding hexagonal cell — will be six times the distance of two anionic planes. The cationic arrangement of the two-dimensional octahedral network mentioned returns into identical position after a triplet of translations in the direction perpendicular to the network. However, in this case the Al ions will occur between pairs of planes of the sequence B—A instead of such of the sequence A—B. Therefore, to obtain an ideicantl cationic arrangement between an identical pair of planes A—B, the translation triplet must be applied twice. This is why the unit translation parallel to the axis *c* is six times the distance of two anionic planes.

In the corundum lattice the ionic arrangement is identical around each octahedral corner. Consequently, each of the corners belongs to four different octahedra. As the corners are occupied by O^{-2} ions, the PAULING principle prevails for the described ionic arrangement within each octahedron.

(2) γ-Al_2O_3 is the other crystalline form of anhydrous alumina. A number of different notions concerning its structure are met with in literature. According to one of them there are several crystalline modifications of this anhydrous compound. These modifications were summarized in 1950 by STUMPF [41]. According to another assumption exposed by ERVIN [42], these modifications represent different cationic arrangements within one and the same spinel-type anionic lattice. It is not completely cleared yet, which of the above opinions is right, or what the difference between them amounts to ; neither is the solution of the problem an easy one. The authors of this paper with their lattice-geometrical considerations likewise attempt to find a solution of the problem. This is why the chief steps leading to our present-day knowledge on the structure of this crystalline form will be given in a more detailed treatment. In our work we designate by γ-Al_2O_3 all the anhydrous alumina differing from corundum.

The determination of the structure of γ-Al_2O_3 is met with difficulty, because it is known only in microcrystalline form. The grain size is mostly so small that it causes an intense line broadening so that the weaker interferences vanish in the ground blackening. The line broadening is in most cases increased by lattice distortions as well. It is therefore difficult to tell whether the intensity variation and the complete absence of certain reflections, respectively, is due to

the small grain size and to lattice distortions, or to the differences in internal structural features.

The nearest approach to an understanding of the structure was made in 1935 by VERWEY [43], who made use of the results of several other workers. His work was based among others upon a paper by THEWLIS [44] who had studied the structure of ferromagnetic γ-Fe_2O_3. THEWLIS established the identity of the powder diagrams of the latter and of Fe_2O_4, and concluded therefrom that ferromagnetic γ-Fe_2O_3 has a spinel structure.

The unit cell of spinel consists of 8 molecules of $MgAl_2O_4$, containing in total 32 anions and 24 cations. This arrangement cannot be realized by Fe_2O_3 molecules, whose number is an integer. THEWLIS therefore when conceiving the unit cell of γ-Fe_2O_3 kept the number of cations unchanged and raised the number of anions from 32 to 36 so as to make the number of molecules an integer. Thus, an excess of 4 oxygens was introduced into the cell.

RINNE [45] stated as early as in 1928, that γ-Al_2O_3 is isomorphous with spinel, $MgAl_2O_4$, as it was also established indirectly by THEWLIS. The latter concluded therefrom that γ-Al_2O_3 should also crystallize in the spinel lattice in the ionic arrangement established for γ-Fe_2O_3.

The unit translation of γ-Al_2O_3 was determined in 1932 by BURGERS [46], BARLETT [47] and others to be 7,90 Å. This value has been considered correct up to this day. It was pointed out by VERWEY that considered the given lattice constant and accepting the opinion of THEWLIS, who assumed the unit cell of γ-Al_2O_3 to have 12 molecules, the density of it should be 4,1 g/cm^3. However, this density exceeds that of corundum, which amounts to 3,99. Now, it is extremely improbable that the more stable modification should have the smaller density. At the same time VERWEY suggested that the same line of thought must be applied also for γ-Fe_2O_3, and concluded that the structure given by THEWLIS for γ-Fe_2O_3 is similarly erroneous.

The density of γ-Al_2O_3 was determined in 1932 by the careful measurements of BILTZ [48]. He found it to be 3,42 g/cm^3, but then he himself considered this value to be too small, as the external appearance of the sample suggested a very loose texture and the possibility of the sample containing small traces of air. This assumption was corroborated soon after.

BARLETT [47] obtained in 1932 octahedric crystal grains of Al_2O_3 from an alumina melt in the presence of some per cents of Li_2O. He designated the modification by ζ-Al_2O_3. The X-ray pattern of this substance was found to be identical with that of γ-Al_2O_3, and its density was determined by BARLETT to 3,62.

In the same year in the course of the investigations on mix-crystals of $MgAl_2O_4$ und γ-Al_2O_3, BELJANKIN [49] found this density to be 3,647.

Another serious objection to the assumption of THEWLIS is the fact that the excess oxygens introduced into the spinel lattice would yield O—O distances of 2,14 Å, which is hardly conceivable.

As the spinel structure of γ-Al_2O_3 was doubtlessly established by the described features, and, on the other side, the structure of oxides was determined in essence by the anionic arrangement, VERWEY concluded, contrary to THEWLIS, that instead of the number of cations it was the number of the anions which was to be fixed, namely in 32. Consequently, the 24 cationic positions of the spinel lattice are occupied by $21^1/_3$ aluminium ions, as prescribed by the chemical formula. To sustain the average cubic symmetry of the lattice, the $2^2/_3$ empty positions must be distributed statistically all over the lattice. γ-Al_2O_3 should thus crystallize in a defective spinel lattice. The density calculated from the data of the unit cell thus deduced is 3,62, in good accordance with the experimental data and confirming the unit cell assumed by VERWEY.

Almost simultaneously with the considerations of VERWEY, KORDES [50] produced γ-Al_2O_3 with Li_2O-content according to the method of BARLETT. The density determined by him was similarly 3,612. Concerning the structure, his opinion agreed with that of VERWEY.

To determine whether the empty cationic positions lie within octahedra or tetrahedra, VERWEY compared the X-ray patterns of γ-Fe_2O_3 with those of Fe_3O_4. The sole difference observed consisted in the presence of the reflexion (111) in the Fe_3O_4 diagram, while it was absent from the γ-Fe_2O_3 pattern. The oxygens of Fe_3O_4 occupy the positions of the coordinates ($^5/_8$, $^5/_8$, $^5/_8$) and consequently the structure amplitude of the reflection (111) is given by

$$F(111) = 8 \cdot Fe_A - 5{,}66 \cdot Fe_B , \tag{3}$$

A designating the cations of the octahedric positions and B those of the tetrahedric ones. It is therefore evident that the reflection (111) will only vanish if the $2^2/_3$ Fe cations in question are lacking statistically from octahedral positions. An identical phenomenon is observed when comparing the X-ray patterns of γ-Al_2O_3 and $MgAl_2O_4$, because the atomic scattering factors of Al and Mg are nearly identical. The absence of the reflection (111) of γ-Al_2O_3 similarly indicates that the $2^2/_3$ Al ions are missing from the octahedral positions.

The symmetry of the spinel lattice belongs to the spacegroup O_h^7 — Fd3m, wherein the octahedral cavities occupy two sixteenfold positions, whereas the tetrahedric ones, twice that in number, occupy two eightfold and one 48-fold positions. Because of symmetry requirements the cations must occupy such positions as are completely filled by them. Consequently, the 16 Al ions of the spinel lattice occur at one of the sixteenfold positions, while the 8 Mg ions are found in one of the eightfold ones. The other octahedral and tetrahedral cavities remain empty. This cationic arrangement is in accordance with the PAULING principle. In the case of γ-Al_2O_3 the cations will occur in the same positions.

The spatial arrangement of the cation-filled octahedra of the spinel lattice is seen in Fig. 17. For clearness sake, all the tetrahedra excepting two are left off.

The cation-filled octahedra of the spinel lattice are arranged in chains parallel to the face diameter of the unit cell. In the cubic close-packed anionic frame these chains may be selected by dividing the octahedra situated at the same height above the face (100) into chains parallel to the diameter of the cube face and by filling the octahedra of every second chain with Al ions. These parallel octahedral chains of the same height form an octahedral network. The chains of the octahedral network lying immediately one above the other are at right angles. The chains of every second octahedral network are parallel but translated relative to each other by the length of an octahedron edge.

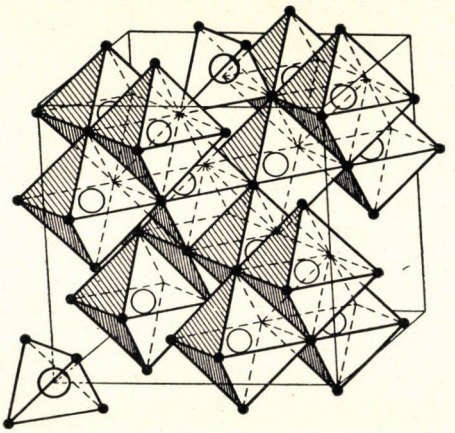


Fig. 17. Unit cell of the spinal crystal lattice. Every cation-filled octahedron is drawn, with two tetrahedra added

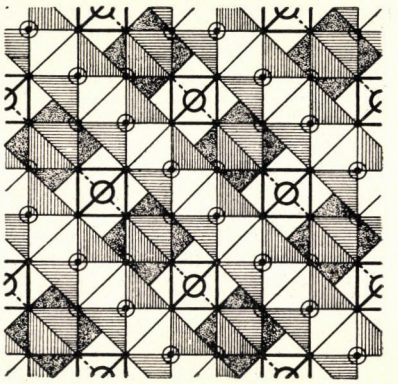


Fig. 18. Projection of two neighbouring Al filled octahedral frameworks and interbedded tetrahedra of the spinel lattice upon a plane parallel to the octahedral frameworks

The relative position of two neighbouring octahedral nets is seen in Fig. 18, in a projection on a plane parallel to the network. Two of the faces of the upper octahedra are lined, while four faces of the lower ones are lined as well as dotted.

The Mg ions, i. e. the tetrahedral cations occur at the symmetry plane of two neighbouring nets, or, according to Fig. 18, in the empty space between the octahedral chains of the two nets, in the tetrahedron formed by anion pairs, one of each net. As such cationic positions exist between each of the octahedral network pairs, it can be stated that each tetrahedron corresponds to two octahedra, as is expected on the basis of the symmetry positions filled and the most even distribution of the arrangement.

The octahedric positions of the spinel lattice are filled by trivalent cations, the tetrahedric by bivalent ones. However, as it is known to-day, cationic distributions differing from the above one are also realized by spinels of different composition. In the spinel lattices of Fe_3O_4 and γ-Al_2O_3 both kinds of positions are filled only by Fe and Al ions, respectively. But, while there are bivalent and

trivalent Fe ions in the former, the latter in both positions does not contain but Al ions, with only trivalent valence. Not all of the positions are, however, filled by γ-Al_2O_3, as prescribed by the cation-anion ratio of the formula. While γ-Al_2O_3 may be considered to represent a defective lattice, that of Fe_3O_4 is an inverse one, having Fe^{+2} and Fe^{+3} ions of equal number distributed statistically in the octahedral cavities, and Fe^{+3} ions in all of the tetrahedral ones.

In the course of the electrolytic oxidation of aluminium another modification of different X-ray pattern was found by VERWEY [43] in 1935, which he called γ'-Al_2O_3. On heat treatment at 900 centigrades this modification transformed into γ-Al_2O_3. VERWEY succeeded in indexing the X-ray powder diagram of this material with a cubic unit cell of $a = 3{,}95$ Å unit translation. In this cell there are, corresponding to the chemical composition, 4 O^{-2} and $2^2/_3$ Al^{+3} ions. By comparing measured and calculated intensities he further established that the oxigen ions form a cubic close-packed lattice, while the Al ions occupy tetrahedric and octahedric cavities of this close-packed anionic frame. The cationic arrangement involves the statistical distribution of Al ions among all the octahedral as well as tetrahedral positions, with 70 per cent of the cations in octahedral and 30 per cent in tetrahedral cavities.

The structure described is, consequently, different from the presumable structure of γ-Al_2O_3, as in the latter one of the symmetry positions, i. e. one of the eightfold ones, is entirely filled by cations, whereas the rest of the cations is statistically distributed among the sixteen octahedral cavities, belonging to one of the sixteenfold symmetry positions. The difference was interpreted by VERWEY who assumed a complete disorder of the Al ions, as against a partial disorder of the cations in the γ-Al_2O_3 lattice. VERWEY expressed this by stating that in γ'-Al_2O_3 lattice the Al ions are in an amorphous state. Considering the change of γ'-Al_2O_3 into γ-Al_2O_3 on heating to 900 centigrades, the former one may be considered as a transition from amorphous alumina to γ-Al_2O_3. This statement is apparently corroborated by the increase of the dimensions of the unit cell on phase transition.

Because of its practical importance, alumina has occupied a number of scientists for the past 10 to 15 years. Alumina samples were especially prepared to serve as catalyst carriers by dehydrating different sorts of aluminium hydroxydes. According to observations, aluminium hydroxyde samples of different origin, previous history and constitution will yield γ-Al_2O_3 samples at different temperatures of dehydration, differing in the number and intensity of X-ray interference lines. The samples of different X-ray pattern also differ in the temperature of the conversion into α-Al_2O_3. The temperature interval involved commences at 950 centigrades and extends sometimes even above 1200 centigrades.

In the course of his dehydration studies, FRARY [51] distinguished in addition to α-Al_2O_3 four other kinds of Al_2O_3 yielding as many different X-ray diagrams. He designated them arbitrarily by γ-, δ-, $\varkappa$-, and ϑ-Al_2O_3. Two further

forms were demonstrated in 1950 by STUMPF and his collaborators [41], with the similarly arbitrary designations η- and χ-Al_2O_3. According to the workers last named, artificial hydrargillite produced by the BAYER process, bayerite and boehmite processed by direct precipitation will alter on thermal dehydration into different modifications of Al_2O_3, which will change finally into corundum according to the following scheme :

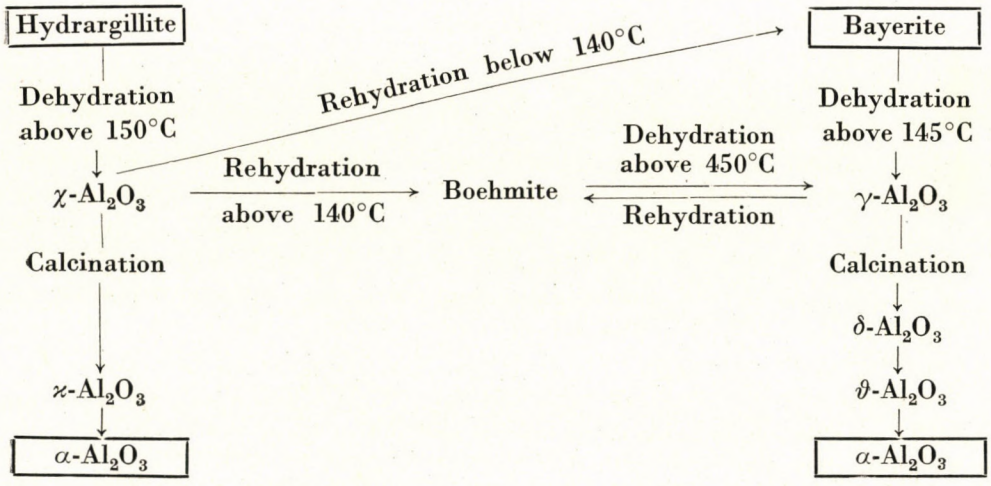
Hydrargillite $\longrightarrow$ Boehmite $\longrightarrow$ χ- $\longrightarrow$ γ- $\longrightarrow$ $\varkappa$ $\longrightarrow$ ϑ $\longrightarrow$ α-Al_2O_3

Bayerite $\longrightarrow$ Boehmite $\longrightarrow$ η $\longrightarrow$ ϑ $\longrightarrow$ α-Al_2O_3

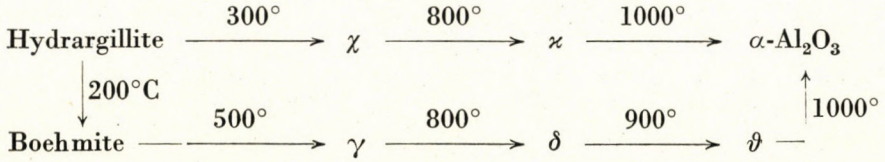
Boehmite $\longrightarrow$ γ $\longrightarrow$ δ $\longrightarrow$ ϑ $\longrightarrow$ α-Al_2O_3

The series composed by STUMPF was completed by THIBON, CHARRIER and TERTIAN [52] in 1951 by a seventh member, designated $\varkappa'$-Al_2O_3.

DAY and HILL [53] found on dehydrating hydrargillite and bayerite the same intermediate modifications as had STUMPF. On the other hand, they established a completely different dehydration process, as illustrated by the following scheme :



Another scheme of thermal decomposition differing from that of STUMPF, was established in 1953 by BROWN, CLARK and ELLIOT [54]. The results of their observations were summarized in the following scheme :



In their opinion, no definite difference between the X-ray patterns of the γ- and η-modifications can be found. Because of this, the latter is referred to the γ-Al_2O_3 type. They suppose the seventh modification of THIBON to be a mixture of χ- and γ-modifications. They have besides adopted the view that it is impossible as yet to give any accurate physical interpretation to the modifications listed by STUMPF. As there can be, furthermore, no question of well-defined modifications, neither of sharp transitions between the same, the authors named suggest an explanation of this state of facts by a gradual structural rearrangement of Al^{+3} and O^{-2} ions. They regard the modification ϑ as the best ordered arrangement, occurring immediately before the appearance of α-Al_2O_3 whose structure has not, however, been determined up to now.

In the latest years several other papers dealing with the behaviour on heating of hydrargillite and bayerite have appeared [1, 55], which treated mostly the first phase of the dehydration process. Though presenting new information on the mode of decomposition, these papers do not mention any further modifications.

In the light of the described experimental data, the problem of the structure, apparently solved, has to some extent arisen anew. The notations listed above are distinctive rather than interpretative, so that an explanation, based on structural considerations of the individual X-ray diagrams of differing line abundance, appears to be lacking.

The different modifications summarized by STUMPF were subjected to criticism in 1952 by ERVIN [42]. He pointed out the marked similarity of the six X-ray diagrams presented by STUMPF and stated that the difference consists chiefly in the varying abundance of lines. Characteristic of these diagrams is a very intense common interference line corresponding to the spacing $d = 1{,}40$ Å ($\sin^2 \vartheta_{Cu} = 0{,}3060$). This reflection belongs to the plane (440) of the spinel lattice. From Fig. 19*a* it is evident that the plane concerned bears all the oxygen ions as well as all aluminium ions, without regard to their tetrahedral or octahedral position. Consequently, the corresponding reflection of the spinel lattice is of invariably great intensity, and it does not weaken as long as the cations are distributed in octahedral and tetrahedral positions of the spinel lattice.

Another high-intensity reflection is that of the plane (400) of the spinel lattice. Each of the six diagrams exhibits this line as well, with variable but, except one diagram, rather great intensity. This is readily understood when considering, according to Fig. 19*b*, that this plane passes through every anionic as well as octahedral cationic position, avoiding, however, the tetrahedral cationic positions. Because of this, the intensity of this line will change according to the distribution between tetrahedral and octahedral positions of the cations. This effect is even more pronounced in the intensity variation of weaker reflections.

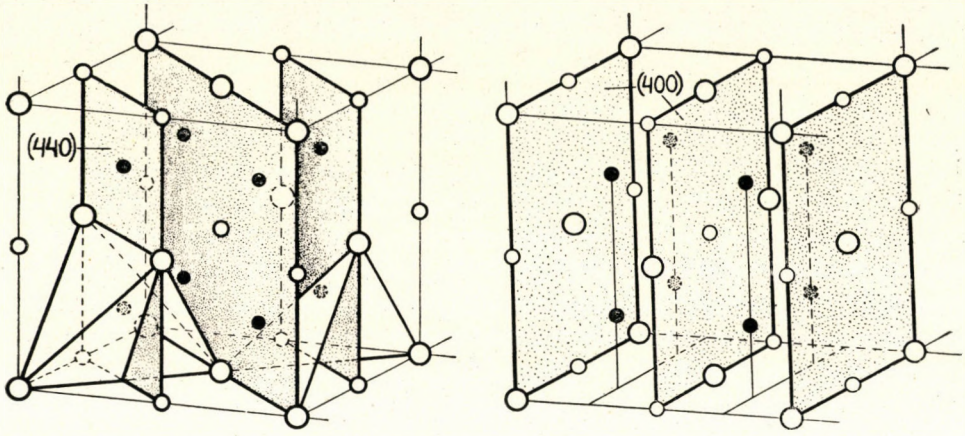


Fig. 19. Relative position of lattice planes (440) and (400) and the ions in the spinel crystal lattice : *a)* Lattice plane (440) passes through the center of every anion and cation, *b)* Lattice plane (400) passes through the center of every anion and of cations occupying octahedral positions

ERVIN takes it for granted, on the hand of no more than the two reflections mentioned that there is a cubic close-packed arrangement of oxygen ions and that the cations are distributed between octahedral and tetrahedral positions in all of the six modifications mentioned by STUMPF. Moreover, some octahedral and tetrahedral positions, unfilled in the spinel lattice, surely must also be taken into consideration, as they result in a certain degree of change in the symmetry as well as in the X-ray diagram of the lattice.

The varying proportion of octahedral and tetrahedral cations in samples of different origin and heat treatment history is, in the opinion of ERVIN, easily conceivable, especially when considering that the cubic close-packed anionic frame is formed immediately after the dehydration of boehmite in contrast to the rearrangement of the Al ions by diffusion, which proceeds at a low rate. Therefore, in the beginning cationic arrangement in a state of greater disorder will be found altering with time into more ordered modifications, the process being influenced by the temperature and duration of the heat treatment.

As it will be observed, the studies of ERVIN are essentially reproducing the considerations of VERWEY, who interpreted even the transition γ'-Al_2O_3 to γ-Al_2O_3 by rearrangement of the cations from a disordered into a more ordered state within the cubic close-packed anionic framework. Apparently, there are several possible types of partially disordered cationic arrangements, resulting in differences of line intensity and possibly permitting smaller changes of lattice dimensions.

In considering the X-ray interference lines, one must not forget the effects of grain size. The grain size of the low-temperature samples is sometimes as small as 30 to 25 Å, so that the weaker interferences go lost in the ground blackening.

On increasing temperature the grains grow larger, wherefore the lines become sharper and the weaker interferences are successively raised out of the background.

A result analogous with that of ERVIN was reached by TERTIAN [55] as early as in 1950. The latter heated a hydrargillite single crystal and thereby obtained a polycrystalline product which had the shape and dimensions of the original crystal and consisted of parallel-oriented γ-Al_2O_3 crystals. The X-ray diagram of the product was consequently also that of a single crystal. The heat treatment was carried out between 600 and 1100 centigrades. TERTIAN established, on the basis of a LAUE diagram, a hexagonal cell for the highest-temperature sample, with the unit translations

$$\begin{aligned} a &= 8{,}40 \text{ Å} \\ c &= 13{,}65 \text{ Å} . \end{aligned}$$

This unit cell contains 18 molecules and the roentgenographic density computed therefrom is 3,66. TERTIAN further stated that the grains of the polycrystalline material obtained by heat treatment were oriented in accordance with that of the hydrargillite single crystal, in the sense that the orientation of the close-packed anionic planes were left unchanged by dehydration. The anionic planes assumed thereby a cubic close-packed order. On raising the temperature it was only the arrangement of aluminium ions which changed. The highest temperature sample, designated by other authors by ϑ-Al_2O_3, had, according to TERTIAN, the same cationic arrangement as the corundum lattice, bedded, however, into a cubic close-packed anionic frame instead of a hexagonal one.

This result is in complete agreement with the ideas of ERVIN as proved by the fact that the unit cell established by TERTIAN is essentially the hexagonal unit cell that may be placed in the spinel lattice and which is derived from the latter by the axis transformation

$$\begin{aligned} a_H &= \frac{3}{4}\sqrt{2} \cdot c_C = 8{,}38 \text{ Å} \qquad (a_C = 7{,}9 \text{ Å}) \\ c_H &= \sqrt{3} \cdot c_C \quad = 13{,}68 \text{ Å} . \end{aligned} \tag{4}$$

Consequently, the experiments of TERTIAN have proved that the cubic close-packed anionic frame is preserved even in the highest temperature modification of γ-Al_2O_3, and that it must therefore also exist in the lower temperature modifications described by STUMPF. Thus, the structural discrepancy of the differently designated modifications can be explained only by assuming a gradual change in the cationic arrangement. The state of the cationic arrangement of the sample can be determined by comparing the measured with the calculated intensities.

The above considerations may impart a definite direction to the further research on γ-Al_2O_3.

In our pursuit of the solution of the presented problems we are entirely aware of the fact that the observable intensity of the X-ray reflexions, deriving from the structure, are influenced by the fine grain size of γ-Al_2O_3, while the estimated intensity ratios of the lines are also depending on lattice distortions. It is at present well-nigh impossible to shape the latter effect into numeric calculations.

On the other hand, it is encouraging to observe that the X-ray patterns of the different samples of γ-Al_2O_3 are reproduced to a relatively reliable extent by different workers, though lines of medium intensity differing from all the hitherto observed ones will sometimes appear. This means that it may probably matter only of a small number of distinguishable states of cationic disorder.

The thermal dehydration of crystalline $Al(OH)_3$

In both the hydrargillite and bayerite lattices the uninterrupted octahedral framework is restricted to the layers formed by pairs of close-packed anionic planes. The essential difference between the two types of layer consists after all in the sequence of the anionic planes. In both lattices the distance of two neighbouring layers exceeds that prescribed by the principle of close-packing. Thus, neither a hexagonal, nor a cubic close-packed arrangement of the anions is developed. The structure itself does not therefore reveal the factors that determine the packing of the anionic frame formed on dehydration.

It is already known to-day that the differential thermo-analytical (DTA) graphs of the dehydration of both hydrargillite and bayerite exhibit either one or three endothermic peaks, depending on the origin of the material. In case of only one peak, the first and third ones will be lacking, whilst the second one will appear at the same temperature of increased surface. In the diagrams characterized by three peaks the surface ratio of the first and second peak may substantially vary from sample to sample, depending also on the origin of the samples. This is evident from Fig. 20 and 21, showing a comparison of diagrams of an artificial hydrargillite sample from Magyaróvár and two natural ones from Fenyőfő and Istria with diagrams of the bayerite samples prepared by the authors by different processes.* The interdependence of the first and third peak is evident, by the quite simultaneous appearing and vanishing of them, it is further proved by the linear relation of their areas. Moreover, on thermogravimetric analysis (TGA) the weight decrease at the lower peak was invariably found to be about twice that observed at the high temperature peak. When interrupting, after the regist-

* Thanks are due to B. KLIBURSZKY who executed the registration of the DTA graphs.

ration of the first peak, the thermal treatment of hydrargillite or bayerite samples, which usually yielded three peaks, the X-ray diagram of the resulting material gave the lines of boehmite as well as those of the original sample. The intensity of the boehmite lines is proportional to the area of the first endothermic peak, from which it follows that the first peak corresponds with the boehmite formation,

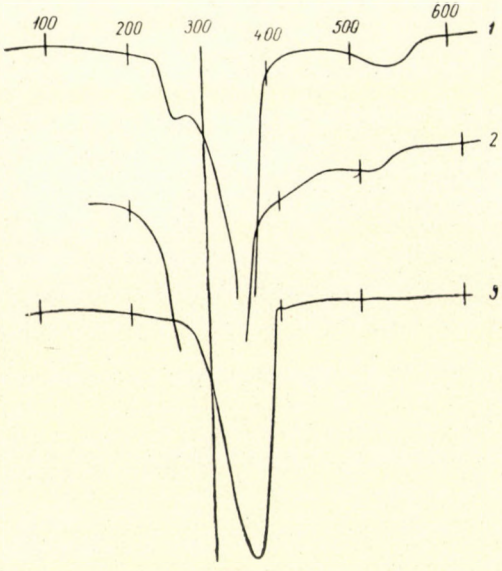


Fig. 20. DTA graph of hydrargillite of different origin: 1. Artificial hydrargillite from Magyaróvár (Hungary); 2. Natural hydrargillite from an Istrian hot spring and 3. Natural hydrargillite from Fenyőfő (Hungary).

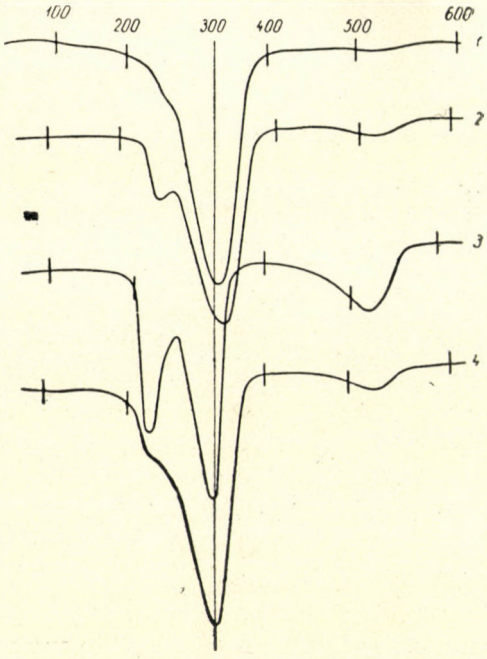


Fig. 21. DTA graph of bayerite samples of various origin: Nos 1, 2 and 3 represent different bayerite samples, the first endotherm peaks of which are gradually increasing; 4. The same as the third sample but ground in an agate mortar

indicating a water loss of two molecules for one molecule of Al_2O_3. The third peak represents the decomposition of boehmite, formed at the first peak, into the entirely anhydrous compound.

On the basis of previous investigations of one of the authors[1], the thermal decomposition of hydrargillite was considered to occur through two different boehmite types of differing behaviour. Namely, the first endothermal peak has been thought to represent the formation of stable boehmite, which does not decompose below 450 centigrades, whereas the second one has been considered to be connected with the formation of unstable boehmite, decomposing as low as below 370 centigrades into the anhydrous compound. The observation that the thermal decomposition of boehmite, formed by direct precipitation, often occurs

at temperatures around 350 centigrades, also corroborated this idea. It was concluded, partly by comparing the thermogravimetric curves of bayerite with natural as well as artificial hydrargillite samples, partly by considering the thesis that bayerite represents a metastable form of hydrargillite that the first endothermic peak of artificial hydrargillite is due to bayerite admixed.

On the other side, DE BOER [56], based partly upon his own DTA experiments, partly upon the hydrothermal investigations of LAUBENGAYER [4], came to the conclusion that boehmite appearing at the first endothermal peak of hydrargillite and bayerite decomposition is produced at a certain particle size, wherein the adsorbed water, freed during heat treatment, will effect a great hydrothermal pressure within the particles. This pressure prevails as long as the particles do not fall apart. Without this hydrothermal action the dehydration of both hydrargillite and bayerite will proceed apparently in a single step to the anhydrous state at the temperature of the second peak. In this case the DTA graph does not show the first and third peaks.

This opinion, based upon a far greater multitude of data, is a more likely approach to the explanation of the first DTA peak of crystalline $Al(OH)_3$, first observed on hydrargillite. The experiments of DE BOER have been reproduced by the authors themselves. Thus, it was found that it was possible, by grinding in a mortar a bayerite sample exhibiting a specially well-developed peak triplet, to almost completely eliminate the first and third peaks, as it can be seen on curves 3 and 4 of Fig. 21. The boehmite lines found in the X-ray powder diagram of the ground sample heated to the end of the first peak weakened accordingly. Thus the assumption of DE BOER, stating that the formation of stable boehmite at the first peak is a function of particle size, is clearly proved.

Proceeding from the above statement, the authors made a further comparison of the DTA graphs of natural (Istrian) hydrargillite, which furnished one of the bases to their former conclusions, with gibbsite and bayerite graphs published by DE BOER on the one hand and with mineral hydrargillite of Fenyőfő since obtained,* as well as with original and ground samples of bayerite prepared by the authors, on the other. The comparisons gave the unequivocal result that the first peak of mineral hydrargillite is caused by two processes rather than by the one formerly presumed. These two adjacent endothermal processes could be clearly distinguished, though the ascending part of the first peak was but weakly developed because of the small particle size and joined to the other peak through a hardly observable inflection. This means that the boehmite formed on the thermal dehydration of natural hydrargillite, also indicated by the X-ray diagram, must be attributed to the hardly discernible first dehydration process. On the other hand, the occurrence of the third small endothermic peak, that could

* Thanks are due to T. GEDEON for the handing over of the Fenyőfő sample, which, however, by our X-ray examination proved to be hydrargillite instead of bayerite (Acta Geol. Acad. Sci. Hung. IV, 95, 1956).

not be satisfactorily explained up to now, is necessarly connected with the former one.

At present it can be taken for certain that no stable boehmite whatever is formed at the second endothermic peak occurring below 450 centigrades by the DTA of hydrargillite and bayerite. The investigations of the authors now in progress have shown that the experimental material is yet insufficient to furnish unequivocal proof whether the thermal decomposition of the second peak actually occurs in a single step or through an entirely unstable intermediary modification.

Another way of approaching the problem of the structural change connected with the dehydration of hydrargillite and bayerite is to try to visualize the process in a model-form, which may be based upon a statement of TERTIAN [55], according to which the close-packed anionic planes of the hydrargillite single crystal retain their original positions even after the complete dehydration of the material. This affords to draw an important conclusion to the effect that the lattice cannot be entirely destroyed by dehydration. On the contrary, water or rather anions must leave the lattice in ways parallel to the close-packed anionic planes. Thus, some of the anionic planes will actually leave the lattice, even distributed in a number just sufficient to cover the water loss. Thereafter the rest of the anionic planes will assume a new order, brought about by parallel translations and by lattice shrinkage perpendicular to the anionic planes.

This assumption is also confirmed by the dehydration processes which have been made on hydrargillite single crystals by the authors after finishing this paper.* These experiments gave not only the reproduction of TERTIAN's result but made possible to establish that after total dehydration the single crystal consists of very thin laminae which are parallel to the hydrargillite layers and are loosely connected to each other so that by a weak mechanical pressure the crystal splits into thin laminae.

In the close-packed anionic planes of the dehydrated lattice the hydroxyl ions are according to the degree of dehydration partly or entirely substituted by oxygen ions. Thus, contrary to the hydrargillite and bayerite lattices, either the new anionic frame consists of layers containing more than two close-packed anionic planes joined in close-packing, or the entire lattice must form a three-dimensional uninterrupted close-packed anionic framework, so as to satisfy the PAULING principle. At this stage cubic and, respectively, hexagonal close-packing is possible alike. Considering that diaspore is never formed in the first stage of the dehydration of hydrargillite and bayerite even under hydrothermal circumstances, it may be assumed that during the dehydration of these aluminium hydroxides the formation of the hexagonal close-packing of close-packed anionic planes is forbidden, all the more so as with only Al cations a rearrangement of a

* Thanks are due to Prof. Dr. DE BOER (Holland) for the handing over of a natural bauxite sample from which we could pick out the hydrargillite single crystals, used in this experiment.

hexagonal packing into a cubic one is impossible, as obviously proved by the dehydration of alumina hidrates. But X-ray examinations have shown that hydrargillite and bayerite lattices dehydrated at higher temperatures invariably possess a cubic close-packed anionic frame.

On the basis of these considerations, it is possible to obtain an insight into the mechanism of the lattice formation occurring during the dehydration of hydrargillite and bayerite, and to define to some extent the course of the structural alteration subsequent to dehydration.

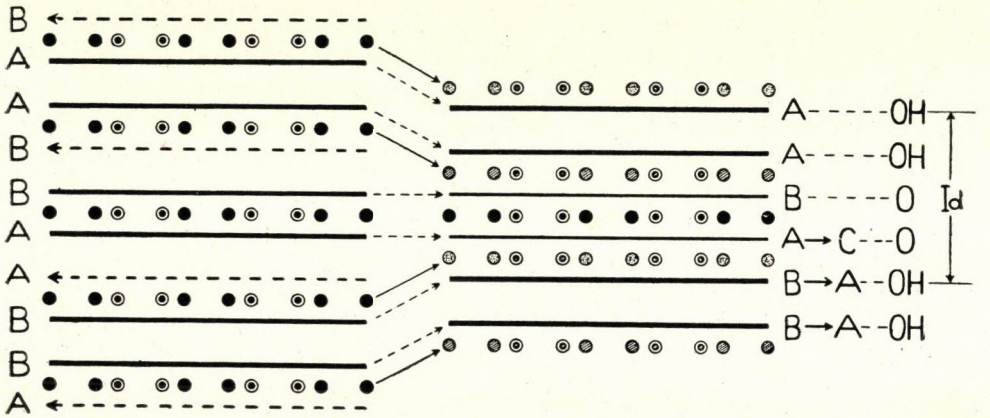


Fig. 22. Model illustration of hydrargillite dehydration involving the loss of two water molecules. The layer lattice developed from the hydrargillite lattice after losing two water molecules, is seen on the right hand side of the Figure

The water loss of hydrargillite and bayerite on heating may proceed theoretically in two different ways, as one molecule Al_2O_3 may yield either two or three molecules of water. In the first case dehydration will take place according to the formula :

$$Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O - 2\,H_2O = 2\,AlOOH, \qquad (5)$$

whereupon one third of the oxygens leave the lattice together with an adequate amount of hydrogen in the form of water. Thus, every third of the anionic planes is eliminated as shown schematically in Fig. 22. In this picture the persistent planes are indicated by full, whilst vanishing ones by dotted lines. The Al ions occurring between the planes are represented by small circles. Circles of different design between one and the same plane pair indicate cations lying at different depths as related to the plane of the drawing. The relative position of the Al sequences situated between different plane pairs is also illustrated by circles. The letters written before the straight lines indicate the relative position of the anionic planes of the three-dimensional close-packed network, whereas the arrows

drawn after the letters show the translational directions followed by the anionic planes in the course of shrinkage.

After the dehydration involving the loss of two molecules of water, but prior to the shrinkage of the lattice — which is in our model conception supposed to take a certain finite time —, the anionic planes of hydrargillite will assume the sequence A BA B B AB A A BA B . . ., whereas those of bayerite will exhibit the arrangement A AB B A AB B . . . . If we now postulate that the Al cations, occurring between the single planes and the neighbouring plane pairs AB or BA, come again into octahedric environment, then the single planes must join the AB plane pairs according to the principle of close-packing. As the possibility of the hexagonal one is excluded, the only possible close-packing is the cubic one, which may be realized by a relatively small translation of the anionic planes and the adjacent Al cations. In this way the layer lattice seen in the right hand side of Fig. 22 is obtained, consisting of layers formed by four cubic close-packed anionic planes. The distribution of the Al ions is the same here as in the hydrargillite and bayerite lattice. The PAULING principle will be now valid for all the Al filled octahedra, if we assume that the external planes of the layers consist of $(OH)^-$ ions and the internal ones of O^{-2} ions, just as prescribed by the (OH) : O ratio of the formula AlOOH.

The neighbouring layers are joined by cations in the same way as in hydrargillite. The sequence of the layers may be represented, as regards the external anionic planes, in the following way :

A BC A A BC A A BC A A BC A (a)

A BC A B CA B A BC A B CA B (b)

A BC A B CA B C AB C A BC A. (c)

Consequently, the unit translation perpendicular to the close-packed anionic planes may assume three different values, as it is signed in the scheme.

The projection of a layer upon a parallel plane is seen in Fig. 23. The sequence of the successive close-packed anionic planes and of the cationic arrangements interbedded with them can be found out by regarding the superposed circles of different design in the right hand half of the picture. The planar unit mesh drawn by a thin line in the lower left hand part of the figure, is the same as that found in bayerite.

The unit translations of the planar mesh and the third dimension unit translation of the lattice formed by the described layers can be readily estimated by considering the unit translations of the bayerite and hydrargillite lattices and by taking into account the small change in dimensions caused by the substitution of $(OH)^-$ by O^{-2} ions.

At present it would be a premature attempt to follow up this structure any further. On the other hand, however, the structure is by no means uninteresting as it may, as an unstable lattice help us to interpret the mechanism of the dehydration process of crystalline $Al(OH)_3$.

Of the compound AlOOH of cubic close-packed anionic arrangement no stable phase modification is known but boehmite. This, however, puts the existence of the layer lattice just derived to question. It represents most probably

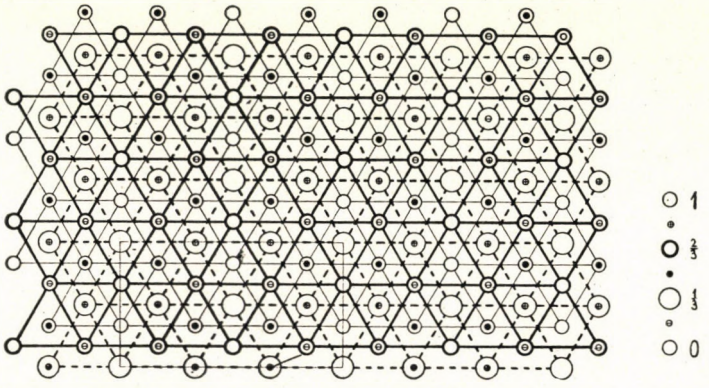


Fig. 23. Projection of a single layer of the layer lattice formed after a water loss of two molecules of hydrargillite upon a plane parallel to the layer

merely an unstable form, immediately disintegrating on dehydration under normal circumstances into the anhydrous modification. To effect the rearrangement of this unstable modification into the stable boehmite lattice a circumstance is necessary which, on the temperature sufficient for the rearrangement of the anionic framework, inhibits any further water loss of this transitory lattice. By this rearrangement the layers parallel to the octahedron face are torn apart and layers forming an angle of 45° with the axial plane of the octahedron, such as have been encountered in the boehmite lattice, are formed, at a certain amount of translation. For the formation of stable boehmite in this way, hydrothermal circumstances are absolutely necessary. In the absence of such, the lattice will lose its water before the rearrangement under retaining the old type close-packing could be effected. In such cases the process is not to be distinguished from that occurring on the disintegration of the hydrargillite or bayerite lattice, due to a one-step dehydration to anhydrous alumina. With other words, the lattice-geometrical considerations described have yielded the same conditions as those postulated by DE BOER to explain the two ways of hydrargillite and bayerite dehydration.

By assuming that the water loss of hydrargillite and bayerite takes place in one single step, it is understood that all the H^+ ions and half of the O^{-2} ions

are expulsed from the lattice. In this case the water loss can be imagined to proceed in two ways : either one of the anionic planes of every layer, or both planes of every second layer will quit the lattice, as shown for the second case in Fig. 24. It seems very questionable whether the first case will not result in the collapse of the entire lattice, since it does not appear secured that the close-packed anionic planes will keep their original direction after dehydration. In the second case the complete collapse of the lattice is far less probable, as a great number of octahedral network (layer) remain intact. Whichever case may occur,

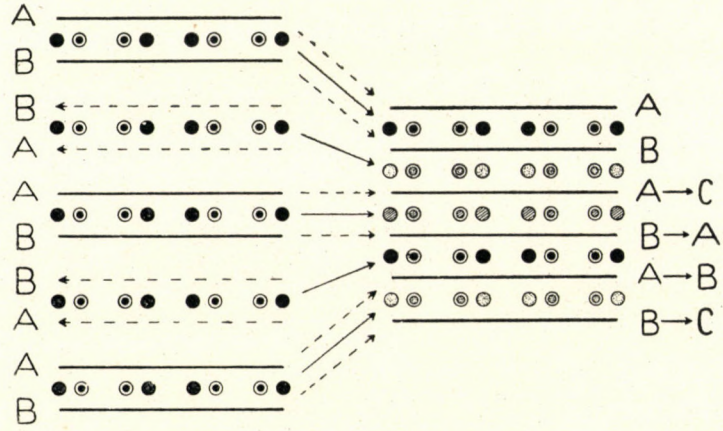


Fig. 24. Model illustration of the dehydration of hydrargillite involving the loss of all three water molecules in a single step

the anionic planes will shift, after the departure of water, parallel to themselves into cubic close-packing.

In the case last mentioned, immediately after dehydration is completed, the layers derived from both hydrargillite and bayerite will consist exclusively of plane pairs of the sequence AB AB . . . . When these layers are superposed on shrinkage according to the principle of cubic close-packing, they all will be preserved without a change, with only slight translations parallel to themselves, so that the sequence of the close-packed anionic planes will be changed at every second and third layer as follows :

AB	*AB*	*AB*	*AB*
↓	↓	↓	↓
AB	CA	BC	AB

In this way the cubic close-packing is secured. A similar situation arises when the layer lattice presented in Fig. 22 loses its water. The small shifts may easily take

place in the loosened lattice. However, the possibility of a layer formation is excluded, as all the corners of the octahedral figures are occupied by oxygen ions. Thus, an uninterrupted anionic framework of cubic close-packed arrangement covering the entire lattice must form. This is the γ-Al_2O_3 lattice itself, where the cations instead of retaining their former positions, are redistributed by diffusion. This cationic rearrangement may reach different final stages, depending partly on temperature and partly on the course of the dehydration process either through the stable boehmite lattice or the transitory one. Contaminating ions will most certainly also play an important part in the rearrangement of the cations as well as in determining the stability of the lattice.

On dehydration of aluminium hydroxides the anions invariably assume a close-packed arrangement. After one or the other of the two possible packings has developed, the only possible change is the transition of the cubic close-packing into the hexagonal one, and even this may happen only above 950 centigrades. As will be shown below, this statement is immediately proved by the dehydration of boehmite and diaspore. As long as none of the close-packed types is realized, as e. g. in the hydrargillite or bayerite lattice, any of the packing types may occur, on dehydration and lattice shrinkage, however, whereby the anionic planes assume a close-packed arrangement, that type of close-packing will develop which requires the lowest amount of ionic rearrangement capable of satisfying the PAULING principle of coordination. This statement is fully justified, as both the cubic and hexagonal close-packing could be formed by AlOOH as well as by Al_2O_3.

It follows immediately from the above statements that the dehydration of hydrargillite and bayerite must take place in two steps. In the first step the cubic close-packed anionic network must develop, in the unstable form previously discussed which, under hydrothermal conditions converts into stable boehmite, and in the lack of it, into the spinel lattice of γ-Al_2O_3. If, namely, a single-step dehydration of hydrargillite and bayerite is supposed, dehydration might be completed before the development of any of the close-packed types. As in corundum the cationic arrangement of octahedric networks is the same as in hydrargillite, the lattice shrinkage involving smallest rearrangement would immediately lead to the hexagonal close-packed corundum lattice. In contrast to this, the cubic close-packed anionic framework of γ-Al_2O_3 will invariably result, so that the assumption of a single-step water loss process must be excluded.

Of course, from the viewpoint of energy, the water loss (disappearance of individual close-packed anionic planes) and lattice shrinkage may not be imagined to happen in a single step, as presented by the above model, but rather by a process of the phenomenon along the anionic planes throughout the entire lattice, in the same manner as conceived with the mechanism of dislocations. However, in essence this point does not influence the model above depicted.

The formation of crystalline Al_2O_3 on the dehydration of diaspore and boehmite

The final stable crystalline modification of Al_2O_3, the corundum lattice is formed from diaspore at temperatures as low as 450 to 560 centigrades. From boehmite it can be derived only in an indirect manner, namely through γ-Al_2O_3,

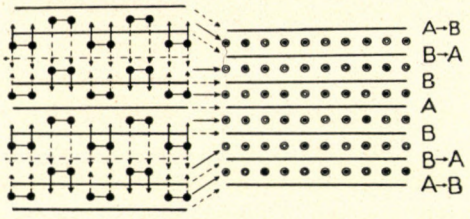


Fig. 25. Model illustration of diaspore dehydration involving the loss of every fourth close-packed anionic plane

at temperatures exceeding 1000 centigrades, in spite of the fact that the water loss of boehmite occurs, depending on the type of boehmite used, at as low as 350 to 500 centigrades, i. e. the temperature at which the water loss of diaspore occurs. These apparently contradicting phenomena are easily understood by considering the different anionic frame of boehmite and diaspore, described above as well as by ERVIN [42].

(1) The *diaspore* lattice contains the hexagonal close-packed anionic frame characterizing the corundum lattice. By the heat treatment, therefore, after the

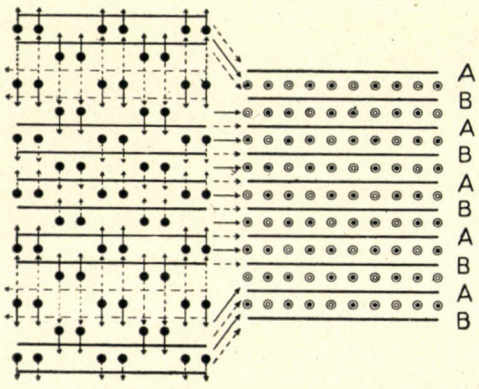


Fig. 26. Model illustration of diaspore dehydration involving the loss of every 7th and 8th close-packed anionic plane

expulsion of water, it is but the rearrangement of the cations which is required, and this appears to occur readily by diffusion at the above temperature. The transformation of diaspore into corundum may be readily conceived by hand of a model in two different ways as illustrated by Figs. 25 and 26.

The thick horizontal lines of Fig. 25 represent the close-packed anionic planes of the diaspore lattice in a projection upon the plane (001). A and B designate the different relative positions of the subsequent anionic planes of the hexagonal close-packed framework. The circles represent the Al ions in octahedral positions between the anionic planes. The pair of Al cations belonging to a given octahedral lath parallel to the direction (001) (see Fig. 14) is connected by a horizontal line, to denote their coordination. The full circles are to indicate that all of the octahedra lying in the projection below the one visible are filled by Al cations.

On water loss every fourth of the anionic planes leaves the lattice, together with all the hydrogen ions contained by the plane quartet, as shown in the schematic diagram on the left side of Fig. 25. However, a different variation is shown in Fig. 26, in that every seventh and eighth anionic plain-pair quits the lattice together with all the hydrogen ions of the plane octet. This means, in both cases, the departure of one molecule of water for one molecule Al_2O_3, referred to the entire lattice. In both figures the vanished anionic planes are indicated by dotted lines. The cations, belonging to the anionic octahedra destroyed by the former departure of the anionic planes, move into the cavities of the octahedra formed by neighbouring anionic planes, in the directions shown by the vertical arrows. At the same time the lattice suffers a shrinkage and a slight shift in order to fill up the place of the vanishing planes and to maintain the hexagonal close-packing of the anionic planes. The Al ions occurring between the undisturbed anionic planes are also rearranged as indicated by the arrows. After the rearrangement of the cations the corundum lattice itself is obtained if, by the rearrangement, every third of the aluminium ions, along the octahedral laths perpendicular to the drawing plane, passes into a neighbouring octahedral cavity along the dotted arrows and, further, every third of the cations at the transitions indicated by full line arrows retains its place.

The difference of the cationic arrangement of the diaspore and corundum lattice is due partly to the fact that after the departure of one quarter of the anions, in the form of water, two thirds instead of one half of the octahedral positions will be filled by Al, and partly to the substitution of $(OH)^-$ by O^{-2} at the octahedral corners.

After water loss and shrinkage the lattice conditions of the two models exhibit marked differences which must be taken into further consideration.

On the departure of every fourth anionic plane of the diaspore lattice by heat treatment, every second A-type anionic plane of the hexagonal close-packed lattice is broken down. Layers invariably consisting of BAB plane sequences will thus follow each other. In essence the hexagonal close-packing is therefore preserved, but the ABAB . . . anionic sequence, characteristic of hexagonal close-packing, is disturbed. On cationic rearrangement this confusion will cease, if in

every second BAB plane group the anionic planes of different designation suffer a shift to the length of $\frac{a_H}{3}$ parallel to the direction $[11\bar{2}0]$ referring to the hexagonal lattice, in directions opposite to one another. Thus, every second one of the plane triplets BAB assumes the sequence ABA, and the undisturbed hexagonal close-packed anionic framework is reestablished after shrinkage.

It is evident from Fig. 26 that this situation is avoided in the case of the collapse of every fourth AB plane pair. However, the hydrogen ions of the lattice have then to cover a longer way to meet oxygen ions, in order to form water and, moreover, the local shrinkage will be greater in the neighbourhood of the collapsed anionic planes than in the former case. The model realized by the actual crystal will be most probably that involving a smaller energy consumption.

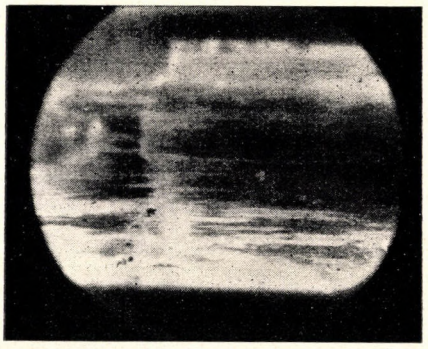
The model-like conception of the water loss and structural alteration, as described above, was corroborated by an observation of DEFLANDRE [35] published as early as 1932, according to which the diaspore single crystal subjected to heat treatment kept his original shape, but by X-ray examination it proved to be a corundum single crystal. A new unit translation of 12,91 Å was measured by DEFLANDRE in the direction of the axis *a* of diaspore, i. e. perpendicular to the close-packed anionic planes. This direction is identical with the axis *c* of corundum whose unit translation likewise equals 12,97 Å. This clearly proves that during the dehydration the hexagonal close-packed anionic planes keep their original orientation.

According to the above statement the hexagonal axis *a* of the corundum lattice must coincide with the axis *c* of diaspore. In the latter direction the unit translation was found by DEFLANDRE to be 8,23 Å which indeed is in good agreement with the unit translation of the hexagonal axis *a* of corundum, equalling 8,20 Å.

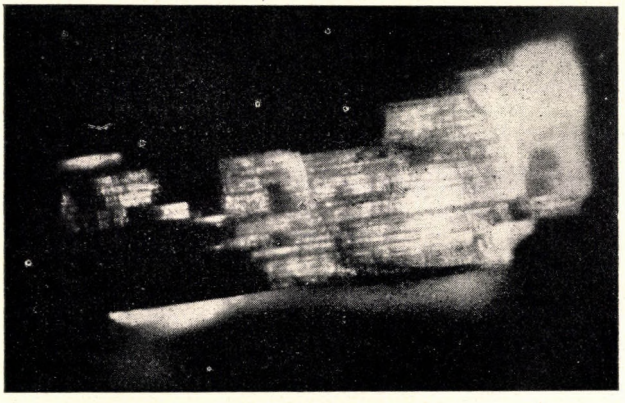
The reproduction of the experiments of DEFLANDRE was reported in the cited paper of ERVIN. The last named author proceeded in grinding natural diaspore, cleaving excellently according to the plane (010) to a coarse-grained powder and gluing it upon a glass plate. The subsequent spectrometric X-ray examination revealed an ordered arrangement of the grains. ERVIN explained this observation by assuming that the grains contacted the glass with their face of cleavage. On executing the same experiment after the dehydration of the powdered diaspore, a similar arrangement of the corundum grains was disclosed, without any change of the anionic plane orientation. On the other side, no orientation effect was observed when gluing powdered corundum upon a glass plate, as the latter is devoid of cleavage planes.

The described mechanism of dehydration can also be proved experimentally, by dehydrating partly or totally a set of diaspore single crystals. Fig. 27*a* and *b* represent a fracture surface of a diaspore single crystal, perpendicular to cleavage, magnified 8 and 20 times, respectively, after partial dehydration at increasing

a



b



c

Fig. 27. Photomicrograph of fracture surface perpendicular to cleavage of a diaspore single crystal: *a)* after partial dehydration, 8×; *b)* the same, 20×; *c)* after total dehydration, 15×

temperature on a thermal balance.* The dehydration of 10 single crystals was carried out simultaneously, up to the stage where water loss reached 40 per cent of the total water content. Heat treatment was then interrupted. The amount of water loss by the individual crystal grains was different, depending to a certain extent on the grain size. The sample shown lost the smallest amount of water and dehydration discontinued just at a stage where the process of water departure along lattice planes was particularly well-observable.

On total dehydration the planar diaspore crystal was expected — whilst keeping its original form — to shrink, according to our model conception, perpendicular to the anionic planes, i. e. parallel to the axis *a* of diaspore. However, no change of dimensions was observed in reality. To explain this phenomenon Fig. 27*c* showing the surface of rupture perpendicular to the cleavage magnified 15 times of a diaspore single crystal dehydrated totally at 800 centigrades is referred to. On this picture a lineation parallel to the cleavage viz. to the hexagonal close-packed anionic planes of the diaspore lattice is observed, caused by the decaying of the structure into a loose sheaf of layers. The dehydration proceeds in several directions along the cleavage planes. The dehydration processes running into different directions and separated only by small intervals meet each other, whereupon in most cases the neighbouring processes will stop within the crystal. Thus, the macroscopic shrinkage is avoided, but instead a formation of loosely connected layers exhibiting the size of the original crystal will take place. Due to the loosening of the lattice, the dehydrated diaspore is easy to pulverize.

If on deducing the corundum lattice from that of diaspore no other condition than that of the PAULING principle of valence neutralization is obeyed by the cationic rearrangement two different solutions are found possible. One of them is the well-known corundum lattice. It is, however, also possible to distribute the Al ions in the octahedric positions so that every third of the octahedral frame parallel to the close-packed anionic planes is left empty. In this case a layer lattice would form. In such a cationic distribution the anions within the layers would belong to six octahedra, those on the surface of the same to three octahedra ; each octahedron would possess three superficial and three internal anions. In this way the PAULING principle would be satisfied for every octahedron. However, in spite of the above consideration, this lattice is not realized, obviously due also to the poor uniformity of the cationic distribution resulting in a superposition of layers without any cationic joining. It is therefore most probable that the uniformity of cationic distributions should be considered as one of the basic postulates of ionic lattice building, to be added to the conditions listed farther above. With other words, the ionic lattice will always realize the arrangement characterized by the cationic distribution which is the most uniform among all the arrangements permitted by the PAULING principle for a given sort of anionic

* Thanks are due to L. TOKODY for handing over the diaspore single crystals, and to L. SASS, who made the microphotographs of the dehydrated ones.

frame. This arrangement is then likely to represent the crystal lattice held together by a minimum of energy.

(2) By *boehmite* an entirely different situation arises in the course of dehydration. Here, the oxygens of the one side of the octahedral layers are expulsed, together with the two hydrogens connecting each of these oxygens to

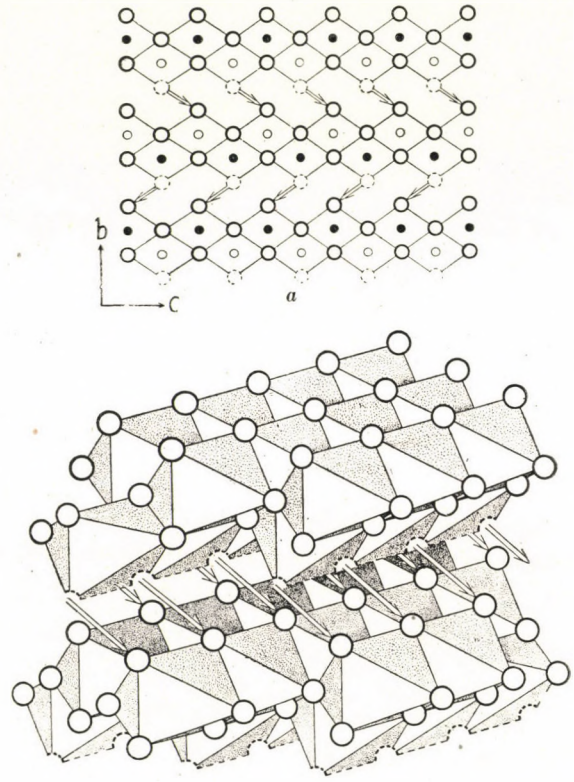


Fig. 28. Model illustration of the mechanism of boehmite dehydration: *a)* Schematic representation; *b)* Spatial representation

two oxygens of the next layer. At the same time the layers will slip together in one direction of the hydrogen bonds as indicated by arrows in Figs 28*a* and *b*, so that the empty octahedral corners will be filled by the superficial oxygens of the next layer. Thus, an anionic arrangement resulting in an uninterrupted cubic close-packed framework is obtained. Subsequent to the shift of the anionic layers the cations are rearranged as well, so that finally the crystal lattice of γ-Al_2O_3 is developed.

There are several different cationic arrangements that may occur after the dehydration of boehmite, all of them satisfying the PAULING principle of valence neutralization. In one of them all cations rest in their original positions, i. e. in

the octahedral cavities, even after shifting of the anionic planes. The arrangement resulting is shown in Fig. 29 in a projection upon the plane (100) of boehmite. In this lattice dividing the octahedra into sheets parallel to plane (010) of boehm-

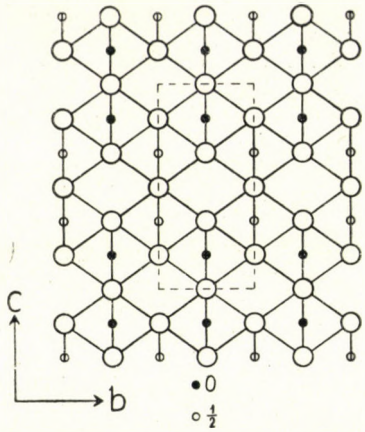


Fig. 29. Lattice developed by boehmite dehydration. The cations are supposed to have retained their original positions

ite, every third sheet will be found empty of cations. In this cationic arrangement the PAULING principle is satisfied for each octahedra.

The three-dimensional unit-translations of this structure allow to establish a rhombic unit-cell. Assuming an undistorted lattice, and fixing the edge of the octahedron so that the density computed from the lattice parameters should equal the density $s_x = 3{,}62$ computed for the spinel lattice of γ-Al_2O_3, the unit translations

$$a = 2{,}80 \text{ Å},$$

$$b = \sqrt{2} \cdot a = 3{,}96 \text{ Å},$$

$$c = 3 \cdot a = 8{,}39 \text{ Å}$$

result for the rhombic cell, represented by spherical elements in Fig. 30. This unit cell contains two molecules, and the symmetry of the lattice is equivalent to that of the space-group C_{2v}^{20} — Imm. It can be derived from the spinel lattice of γ-Al_2O_3 by the axis transformations

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \frac{1}{4}(-\bar{a} + \bar{b}) \\ \bar{B} &= \frac{1}{2}\bar{c} \\ \bar{C} &= \frac{3}{4}(\bar{a} + \bar{b}) \end{aligned} \tag{6}$$

where $\bar{a}$, $\bar{b}$ and $\bar{c}$ represent the axial vectors of the spinel lattice.

On transforming the rational lattice planes of the spinel lattice by equations (6) into the rhombic cell it becomes evident that a number of reflections occurring in the X-ray patterns and readily indexed with the spinel lattice cannot be interpreted on the basis of this rhombic cell. Thus, the reflection (113) of the spinel lattice, invariably occurring in the X-ray diagram, corresponds to no rational plane of the rhombic cell. Therefore, although the computed inten-

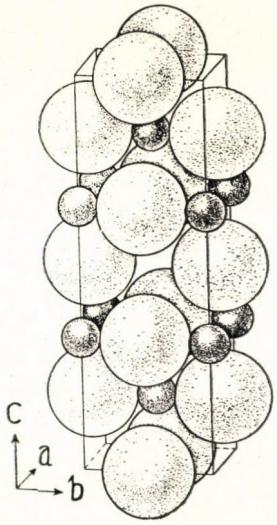


Fig. 30. Unit cell of ionic arrangement of Fig. 29 as represented by spherical elements

sities of the rhombic cell will be a maximum one for the lines that are the most intense in the spinel lattice as well, the possibility of this rhombic cell must be excluded.

There are, moreover, other facts indicating the impossibility of the rhombic cell outlined above. Assuming, namely, all the cations to occupy octahedral positions and, further, a calculated density equalling the measured one of the spinel lattice of γ-Al_2O_3, the size of the octahedron thus derived will involve an Al-O distance of 1,98 Å, whereas the distance of the contacting Al^{+3} and O^{-2} ions is not greater than 1,89 Å as computed from the ionic radius values. If, on the other hand, the condition of the ionic distance of 1,89 Å is fixed, to be satisfied together with that of the octahedral cationic arrangement, then the octahedron edge must be reduced to 2,67 Å and, accordingly, the edges of the lattice decrease as well. This, however, would increase the density to 4,16 g/cm^3, exceeding even that of corundum, which is completely out of question. Therefore, any condition involving the formation of a cationic arrangement where tetrahedral positions do not come into account should be excluded.

As a consequence of the above considerations it must be assumed that in the correct lattice, part of the cations are distributed in tetrahedral positions of the cubic close-packed anionic framework. This means that after dehydration of boehmite there occurs a rearrangement of the cations by diffusion, whereby also some of the tetrahedral positions will be filled.

Let us now start from the undistorted cubic close-packed anionic lattice that was assumed for the rhombic cell. In this the octahedra are too large, whereas the distance Al-O within the tetrahedra, whose edges coincide with those of the octahedra, is too small ($\sqrt{3/8} \cdot 2{,}80 = 1{,}7$ Å) as related to the sum of ionic radii 1,89 Å. Therefore, the tetrahedra must dilate in order to accomodate the Al ions without, however, any change of the cell dimensions. This may be readily achieved by a slight distortion of the lattice, involving an extension of the tetrahedral and a narrowing of the octahedral cavities. In the lattice e. g. of spinel, $MgAl_2O_4$ the distortion of the cubic close-packed anionic frame in the mentioned sense effects an increase of the oxygen parameter to $x = 0{,}383$ with respect to the ideal value of $x = {}^3/_8 = 0{,}375$. This arrangement yields correct values for all the ionic distances in question, within symmetry positions, but without internal stresses.

If the cationic arrangement should differ from that of the spinel lattice as it was suggested for γ-Al_2O_3, another more complicated distortion would result giving rise to internal stresses on the one hand, and present a more complicated problem as regards the determination of the proper cationic arrangement and the distortion of the anionic frame on the other. It is, however, hoped that the lattice-geometrical considerations, brought forward in this paper, will facilitate the approximation of the different cationic arrangements causing the differing X-ray powder diagrams of γ-Al_2O_3.

SUMMARY

The crystal structure of alumina and its hydrates as well as the thermal change of the individual structures are reviewed on the basis of literature data and the experimental results obtained by the authors. Finally, it has been attempted to give a model reconstruction of the structural changes occurring on thermal dehydration.

A survey is given on the circumstances playing an important part in forming of the ionic arrangement within ionic crystals according to our present knowledge. So far some necessary but unsatisfactory terms are known. Although these terms do not form a complete system yet, nevertheless they seem to be important in establishing causal connections in the changes of ionic crystals.

Due to their importance in building the anionic frames of the structures treated, the two possible close-packed spatial arrangements of a homogeneous set of ions are considered. The relative positions of octahedric and tetrahedric forms within these two anionic frames are also dealt with.

Aluminium oxide and hydroxide structures have been summed up from the point of view of lattice geometry, so as to afford accounting for the geometrical aspects of the structural changes. The changes of lattice geometry are in fact controlled by energy factors which have likewise been taken into account throughout, if only by applying the PAULING principle

of coordination. Attention has, however, been focussed to geometrical alterations, most readily traceable by X-ray methods.

When discussing structural questions it has been established that the crystal structures of all the compounds dealt with have already been solved, with the exception of that of γ—Al_2O_3. The structure of this industrially important and scientifically interesting material has not been sufficiently cleared as yet, partly, because it is available only in microcrystalline form — subjected to unaccountable lattice distortions — and, partly, because our knowledge of the structural alterations occurring on the transition of hydrargillite and bayerite into γ—Al_2O_3 is scarce. This holds especially with samples of different kind and origin for which, after total dehydration, different X-ray diagrams have been obtained, and which have been regarded as different modifications by workers. These observations prove sufficient to disturb the seemingly consolidated opinion that γ—Al_2O_3 crystallizes according to the spinel lattice.

Proceeding from the statement of TERTIAN that the orientation of the close-packed anionic planes of the hydrargillite single crystal is preserved on thermal dehydration — which has been also confirmed experimentally by the authors —, a fundamental notion is proposed to the effect that no complete collapse of the hydrargillite and bayerite lattice takes place for the formation of the new lattice subsequent to dehydration. On the contrary, the loss of water during dehydration occurs only by the removal of some of the close-packed anionic planes whereby the other anionic planes remain undisturbed. This phenomenon is visibly proved by the partial and total dehydration of the hydrargillite as well as by the diaspore single crystals.

On the basis of this idea it became possible to construct a lattice model interpreting the dehydration process of hydrargillite and bayerite on the one hand and diaspore and boehmite on the other. However, this must be connected with the fact, that below 950 centigrades and in the absence of hydrothermal conditions the anionic planes loosened by dehydration cannot assume but the cubic close-packing and, further, in the presence of Al cations only a transition from the cubic close-packed anionic frame to the hexagonal one is permitted, if it is possible at all to move the anionic frame by heat treatment. In this manner the directions of the dehydration phenomena experimentally observed is satisfyingly interpreted.

According to the model there are in some cases different kinds of possible cationic arrangements and anionic frameworks, fulfilling the PAULING principle for a given type of close-packing, besides the one actually realized by the crystal. In such cases it has been impossible to determine the effective lattice on the basis of the model alone, without the possibility of considering lattice energy relations. Consequently, the actually occurring and roentgenographically proved distribution must be supposed to represent the minimum-energy lattice structure. However, in cases where, according to X-ray examination, several crystal structures are possible for one and the same chemical compound, as is the case with the dehydration process yielding anhydrous Al_2O_3 with several distinguishable types of X-ray diagrams, the model will probably give the possibility of selecting the structures corresponding to the X-ray diagrams from systematically derived lattice variants, all fulfilling the *Pauling* principle. On this basis one can hope to find at last the numerical structural solutions of the several X-ray diagrams of γ—Al_2O_3.

We are greatly indebted to Prof. I. NÁRAY-SZABÓ and Mrs. FÖLDVÁRI for their valuable help rendered in many discussions concerning our work.

REFERENCES

1. SASVÁRI, K. and HEGEDÜS, A.: Magyar Kémiai Folyóirat **30**, 333, 1954. In German: Naturwiss. **42**, 254, 1955.
2. SASVÁRI, K.: Építőanyag, **4**, 42, 1952.
3. STUMPF, H. C. et al.: Ind. Eng. Chem. **42**, 1938, 1950.
4. LAUBENGAYER, A. W. and WEISZ, R. S.: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 247, 1943.
5. WEYL, W. A., HAUSER, E. A.: Kolloid Zeitschr. **124**, 72, 1951.
6. PAULING, L.: J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1010, 1929.
7. GUY ERVIN, J. R. and OSBORN, E. F.: The J. of Geol. **59**, 381, 1951.
8. MEGAW, H. D.: Zs. Krist., A. **87**, 185, 1934.
9. FRICKE, R.: Zs. anorg. allg. Chem. **179**, 287, 1929.
10. FRICKE, R.: ibid. **175**, 249, 1928.
11. RUSSEL, A. S. and COCHRAN, C. N.: Ind. Eng. Chem. **42**, 1336, 1950.
12. BÖHM, J.: Zs. anorg. allg. Chem. **149**, 205, 1925.
13. FRICKE, R. and HAVESTADT, V.: Zs. anorg. allg. Chem. **188**, 357, 1930.

14. SCHMÄH, H.: Zs. Naturforsch. **1**, 323, 1946.
15. FRICKE, R.: Kolloid Zs. **69**, 312, 1934.
16. GEILING, S. and CLOCKER, R.: Zs. Elektrochem. angew. phys. Chem. **49**, 269, 1943.
17. KRAUT, H. et al.: Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1357, 1942.
18. MONTORO, V.: Ric. Sci. Progr. Techn. **13**, 565, 1942.
19. FUNAKI, K. and SHIMIZU, Y.: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **55**, 135, 1952.
20. SASVÁRI, K.: Acta Geol. Ac. Sci. Hung. **4**, 123, 1956.
21. FRICKE, R. and HÜTTIG, G. F.: Hydroxyde und Oxydhydrate, Acad. Verl. Ges. Leipzig, p. 91, 1937.
22. KOHLSCHÜTTER, V.: Helv. Chem. Acta **14**, 305, 1931.
23. DEBYE, P. and HENKE, H.: Phys. Zs. **31**, 797, 1930.
24. WARREN, B. E. and GINGRICH, N. S.: Phys. Rev. **46**, 368, 1934.
25. WARREN, B. E.: J. Chem. Phys. **2**, 551, 1934.
26. WARREN, B. E. and BISCOE, J.: J. Amer. Cer. Soc. **21**, 2, 1938.
27. FRICKE, R. and SEVERIN, H.: Zs. anorg. allg. Chem. **205**, 287, 1932.
28. REICHHERTZ, P. P. and YOST, W. J.: J. Chem. Phys. **14**, 495, 1946.
29. BOHNSTEDT-KUPLETSKAYA, E. M. and VLODAVETZ, N. I.: Compte rendu Acad. Sci. URSS. **49**, 587, 1945.
30. ACHENBACH, H.: Chem. Erde **6**, 307, 1931.
31. GOLDSTAUB, S.: Comptes rendus **193**, 533, 1931.
32. DANA, E. S.: Textbook of Mineralogy, p. 503, IV. Ed. John Wiley & Sons, New-York, 1932.
33. EWING, F. J.: J. Chem. Phys. **3**, 420, 1935.
34. GUY ERVIN, J. R.: Thesis Pennsylvania State College, 1949.
35. DEFLANDRE, M.: Bull. Soc. Franc. Miner. **55**, 140, 1932.
36. TAKANÉ, K.: Proc. Imp. Acad. Tokyo **9**, 113, 1935.
37. EWING, F. J.: J. Chem. Phys. **3**, 203, 1935.
38. HOPPE, W.: Zs. Krist. **103**, 73, 1941.
39. BRAGG, W. H. and W. L.: Nature **105**, 646, 1949; X-rays and crystal structure, p. 171, Bell & Sons, London 1915.
40. PAULING, L. and HENDRICKS, S. B.: J. Amer. Chem. Soc. **47**, 781, 1925.
41. STUMPF, H. C. et al.: Ind. Eng. Chem. **42**, 1398, 1950.
42. GUY ERVIN, J. R.: Acta Cryst. **5**, 103, 1952.
43. VERWEY, E. J. W.: Zs. Krist. **91**, 65, 317, 1935.
44. THEWLIS, J.: Phil. Mag. **12**, 1089, 1931.
45. RINNE, F.: Neues Jb. Min. Geol. Paläont. **58**, 43, 1928.
46. BURGERS, W. G., CLASSEN, A. and ZERNICKE, J.: Zs. Phys. **74**, 593, 1932.
47. BARLETT, H. B.: J. Amer. Cer. Soc. **15**, 361, 1932.
48. BILTZ, W. and LEMKE, A.: Zs. anorg. allg. Chem. **186**, 373, 1930.
49. BELJANKIN, D. and DILAKTORSKY, N.: Zbl. Min. Geol. Paläont. A, 229, 1932.
50. KORDES, E.: Zs. Krist. **91**, 193, 1935.
51. FRARY, F. C.: Ind. Eng. Chem. **58**, 129, 1946.
52. THIBON, H., CHARRIER, J. and TERTIAN, R.: Bull. Soc. Chim. p. 384, 1951.
53. DAY, M. K. B. and HILL, V. J.: Nature **170**, 539, 1952; J. Phys. Chem. **53**, 946, 1953.
54. BROWN, J. F., CLARK, D. and ELLIOTT, W. W.: J. Chem. Soc, London, p. 84, 1953.
55. TERTIAN, M. R.: Comptes rendus **230**, 1677, 1950.
56. DE BOER, J. H., FORTUIN, J. M. H. and STEGGERDA, J. J.: Proc. Kon. Ned. Ak. Wet., B **57**, 170, 1954.

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И ЕЕ ГИДРАТОВ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТРУКТУР

К. ШАШВАРИ и А. ЗАЛАИ

Резюме

Опираясь на литературные данные, а также на данные, полученные ими при проведении опытов, авторы на основании единых решетко-геометрических соображений рассматривают структуру кристаллов окиси алюминия и ее гидратов и термическое превращение отдельных структур. Наконец они стараются произвести реконструкцию в виде модели структурных изменений, происходящих при термической дегидратации.

Были рассмотрены два пространственных варианта наиболее плотной укладки однородных ионов, которые в данных структурах встречаются в различном виде, как характеристические анионные скелеты. Авторы здесь же указывают на взаимное положение октаэдрических и тетраэдрических пространственных фигур, встречающихся в таких анионных скелетах.

Структура кристаллов окиси алюминия и ее гидратов была прослежена по решетко-геометрическим точкам зрения, чтобы получить основание и простой обзор об основных моментах преобразования. Известно, что геометрия решетки в конце концов определяется энергетическими условиями, и последние всегда учитываются, хотя лишь на основании координационного принципа *Паулинга*. Однако авторы обратили свое внимание в первую очередь на геометрические изменения, так как непосредственные рентгенометрические измерения допускают прослеживание именно этих изменений.

На основе структурного обозрения можно установить, что структура окиси алюминия и ее гидратов — за исключением γ—Al_2O_3 — в настоящее время уже известна. Определить структуру важного с промышленной точки зрения и теоретически интересного γ—Al_2O_3 удовлетворительным образом до сих пор не удалось, отчасти потому, что изготовить его можно только в весьма тонкозернистом микрокристаллическом виде и в нем могут встречаться неконтролируемые искажения решетки, а с другой стороны потому, что структурные изменения, ведущие от гидраргиллита и байерита до решетки γ—Al_2O_3, пока не полностью известны. В зависимости от происхождения $Al(OH)_3$ эти последние предоставляют образцы с известными из литературы различными рентгенограммами, оцененные поэтому как разные видоизменения кристаллов. И вследствие этого вопрос кристаллизации γ—Al_2O_3 в решетке шпинели был снова запутан.

Исходя из установления *Тертиана*, по которому плотно уложенные анионные плоскости монокристалла гидраргилита не изменяют свое положение, авторы пришли к основному предположению, что кристаллические решетки гидраргиллита и байерита при дегидратации не разложаются довольно полностью для того, чтобы после дегидратации построилась новая решетка, а потеря воды происходит путем выбытия плотно уложенных анионных плоскостей из решетки. Это явление наглядно было доказано при частичной и полной дегидратации монокристалла диаспора. Пополняя указанное установление тем, что анионные плоскости расшатанной решетки в течение такой дегидратации, без гидротермальных условий, при температурах ниже 950°C могут связываться лишь по кубической процедуре, если удается нарушать анионный скелет, его можно вывести только из кубической плотной укладки в направлении гексагональной, авторы считают, что открывается возможность интерпретации процесса дегидратации как гидраргиллита и байерита, так и бемита и диаспора в виде моделей. Таким образом становится понятным, почему протекают дегидратационные процессы в экспериментально найденных направлениях.

Наряду с идентичной плотной пространственной укладкой анионных плоскостей, кроме распределения катионов в появляющейся в действительности кристаллической решетке получается возможность нескольких различных распределений катионов, проводящих к кристаллу, соответствующему координационному принципу *Паулинга*. Отмечать настоящую решетку на основании модели, без возможности оценки энергетических условий решетки, в таких случаях не представляется возможным. При обнаружении рентгенографически однозначного превращения следует предполагать, что решетка находится в минимуме энергии при появляющемся в действительности распределении катионов. В противоположность этому в тех случаях, когда рентгенографическим путем обнаруживаются примеры нескольких различных решений, как, напр., при дегидратационном процессе, ведущем к γ—Al_2O_3, возможность нескольких различных распределений катионов, предоставленных моделью и удовлетворяющих координационному принципу *Паулинга*, допускает из систематически выведенных конкретных распределений катионов отыскать те, при помощи которых можно получить рентгенограммы, относящиеся к различным видоизменениям γ—Al_2O_3.

THE SPACE-GROUP AND SOME DATA ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF URANYLNITRATE HEXAHYDRATE $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

PRELIMINARY REPORT

By

K. SASVÁRI*

RESEARCH INSTITUTE FOR THE TELECOMMUNICATION INDUSTRY AND RESEARCH LABORATORY OF THE UNITED INCANDESCENT LAMP AND ELECTRIC COMPANY "TUNGSRAM", BUDAPEST

PAULING and DICKINSON [1] established in 1924 on the basis of Laue photographs the unit cell of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, the orthorhombic axes of which are as follows:

$$a = 11{,}42 \text{ Å},$$
$$b = 13{,}15 \text{ Å},$$
$$c = 8{,}02 \text{ Å}.$$

From the measured density $s_m = 2{,}742$ g/cm^3 it follows that in the unit cell there are 4 molecules, and in this way the X-ray density $s_x = 2{,}752$ g/cm^3 is obtained.

Based on the extinction of the reflections on the Laue photographs they suggested as the most probable space group D_{2}^{17}, allowing some possibility also for D_{2h}^{19}.

The oscillation photographs made by the author confirmed the crystallographic data given above but, at the same time, it was stated that the space group needs a correction. The error of the earlier determination arises simply from the circumstance that the space group cannot be unambiguously determined by the extinctions alone.

A great many reflections identified by the author show that the reflections (hkl) appear only when $k + l = 2n$, moreover, $(hk0)$ with $h = 2n$ and $k = 2n$, and $(h0l)$ with $l = 2n$. According to these extinctions, the space group could be either D_{2h}^{17} or C_{2v}^{12}, but D_{2h}^{19} is not possible. It is noted that the extinctions given here and in the "Internationale Tabellen" for the same space groups differ in the sense that an axis transformation $[a\ b\ c] \rightarrow [b\ c\ a]$ takes place. Both D_{2h}^{17} and C_{2v}^{12} have the same extinctions, the latter, however, has no symmetry center.

Several years ago L. PEREMARTONI NAGY examined (report not published) all sorts of crystalline material on piezoelectricity by the GIEBE—SCHEIBE [2] method, and found for uranylnitrate hexahydrate a positive effect. Author

* New address: Central Chemical Research Institute of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest.

repeated the examination with the same result. This suggests that the crystal has a polar axis and the space group is C_{2v}^{12} — Ama (A2ma) considering the axis transformation mentioned above.

The crystal structure of uranylnitrate hexahydrate is not known so far, although the knowledge of the space group together with the extinctions immediately allow some considerations about the coordinates of the U ion.

As the unit cell contains 4 molecules, the U ion must be in the sole special position $4(a) : x0z$. The structure factor of the reflections $(0kl)$ is as follows:

$$A(0kl) = 4 \cdot \cos^2 2\pi \frac{k+l}{4} \cdot \cos 2\pi k y \cdot \cos 2\pi l z$$

$$B(0kl) = 0 .$$

It follows that such reflections may be found in the X-ray patterns only, where $k + l$ is even. However, among the reflections $(00l)$ there appear only those with $l = 4n$, with the exception of one X-ray pattern, where the reflection (006) was very weakly present. This kind of extinction means that the coordinate z of the uranium and part of the oxygen ions must be $^1/_8$. In accordance with this, the allowed reflections $(0kl)$ are missing or, in a few cases, very weak, if $l = 2(2n + 1)$. In both cases the appearance of the very weak reflections $(00l)$ and $(0kl)$ with $l = 2(2n + 1)$ means that the actual coordinates z could be differing slightly from $^1/_8$, or it is an effect of the light ions, whose coordinate z differs from $^1/_8$.

In the approximation of coordinate z of the uranium ion we do not take care of the scattering of the oxygen and nitrogen ions, which are outside $z = {}^1/_8$. This is allowed because, on the one hand, the scattering of these ions is very small in respect to that of uranium and part of the oxygen ions probably must have the same coordinate z as the uranium ion, on the other hand.

Determination of the full structure is in progress, nevertheless, it seemed appropriate to publish the results in advance.

REFERENCES

1. Pauling, L.—Dickinson, R. G.: J. Amer. Chem. Soc., **46**, 1615, 1924.
2. Scheibe, A.: Piezoelektrizität des Quarzes, p. 25 Verl. v. Teodor Steinkopff Leipzig, 1938.

EIN VERSUCH ZUR FESTSTELLUNG DER VOM TEUFENUNTERSCHIED ABHÄNGIGEN TYPENÄNDERUNG AM BEISPIEL DES BOURNONITS

Von

L. Tokody

NATURHISTORISCHES MUSEUM, BUDAPEST

Die Typenänderung der Minerale hängt von den physikalisch-chemischen Umständen ab. Unter den physikalischen Triebkräften spielen vor allem Druck, Temperatur und Konzentration (Lösungsgenossen) eine grosse Rolle.

Der Bournonit wird in den hydrothermalen Erzlagerstätten aus warmen, doch nicht zu heissen Lösungen ausgeschieden. In den Erzgängen von Nagybánya (Baia Mare) und Felsőbánya (Baia Sprie) kommt er verhältnismässig häufig vor. Unsere Untersuchungen an Kristallen, die aus drei verschiedenen Sohlen von Nagybánya stammen, gestatteten uns darauf zu schliessen, dass die Änderung der Tracht (des Typus) des Bournonits vom Teufenunterschied abhängig sei. (Sohlennumerierung und Zwillingsbildung von oben nach unten zunehmend.) Abstand der einzelnen Sohlen etwa 40 m.

Die kristallographischen Eigenschaften des Bournonits aus der Grube am Kereszthegy bei Nagybánya (Baia Mare) wurden von S. Schmidt untersucht [1]. Die Bournonitkristalle, die wahrscheinlich aus Sohle VI herstammen, kamen in Begleitung von Zinkblende, Galenit, Kupferkies, Antimonit, Pyrit, Dolomit (Ankerit) und Quarz vor. Zwischen den winzigen Kristallen des Dolomits (Ankerits) erschien der Bournonit in sehr glänzenden, säuligen Kristallen. Die Bournonitkristalle in Gesellschaft des Antimonits sind grösser und im Gegensatz zu den vorher erwähnten dicktafelig, ihre Flächen minder vollkommen entwickelt. Von den untersuchten vier Kristallen gehören drei zum kurzsäuligen, einer zum dicktafeligen Typus. Die säuligen Kristalle sind ausnahmslos Zwillinge, und zwar zwei Vierlinge, einer aber Fünfling. Die Prismenzone des dicktafeligen Kristalls ist stark gezahnt wegen Wiederholung der Formen a{100} und m{110}; es ist ein einfacher, kein Zwillingskristall. An den Kristallen der beiden Typen bestimmte S. Schmidt 23 Formen, und zwar

a{100}	d{160}	$\breve{s}${021}	Θ{213}
b{010}	z{201}	n{011}	v{211}
c{001}	C{503}	g{221}	
e{210}	o{101}	y{111}	
m{110}	x{102}	p{223}	
f{120}	ε{103}	u{112}	
Φ{140}	Σ{031}	φ{113}	

Im Jahre 1943 wurden in Nagybánya (Baia Mare) sehr schöne Bournonitkristalle aus den Sohlen VII und IX der Grube am Kereszthegy gesammelt.

Die Bournonitkristalle der Sohle VII sitzen an einem Gangstück, in dessen derber Quarzmasse Pyrit und Kupferkies, in geringerer Menge Galenit und Zinkblende zu finden sind. In den Höhlungen des Stücks befinden sich gräuliche Quarzkristalle. Auf diese Quarzkristalle hat sich der Bournonit gelagert. Stellenweise ist der Quarz und hie und da auch der Bournonit mit kleinkristallinem, blassrosenrotem Dolomit (Ankerit) überzogen.

In der derben Quarzmasse des Stückes aus Sohle IX kommt eingestreut Pyrit und Kupferkies vor. Auf dieser Masse lagert grobkörniger, weisser Kalzit, oder er tritt gangartig an einem Teil des Stückes auf. Am Kalzit oder unmittelbar an den farblosen, manchmal weissen bzw. gräulichen Quarzkristallen sitzen die zuweilen an ihren beiden Enden entwickelten Bournonitkristalle, stellenweise von kleinen, rotbraunen bzw. schwarzen Sphaleritkristallen begleitet.

Auf dem Quarz befinden sich zerstreut die Pyritkristalle einfacher Kombination, deren Eigenschaften mit denen der von ZIMÁNYI bzw. TOKODY beschriebenen übereinstimmen [2].

Die Oberfläche des Stückes ist mit weissen Dolomit- (Ankerit-) Kristallen bedeckt ; sie lagern sich oft auch auf den Bournonit. Die kleinen Sphaleritkristalle sitzen im allgemeinen am Dolomit, doch sind sie mitunter auch am Bournonit zu finden.

Die Paragenese der zwei untersuchten Bournonitstücke ist demnach eine verschiedene, aber es weichen auch die Typen der Bournonitkristalle voneinander ab (s. weiter unten).

Aus Sohle VII wurden zwei Kristalle goniometrisch gemessen. Die Grösse des einen Kristalls : Länge in Richtung der *c*-Achse 3 mm, Dicke 3,5 mm ; der Kristall ist also tafelig. Der andere Kristall ist 1,5 mm lang und 0,5 mm dick ; er ist säulig.

Die Kristalle der Sohle IX sind ohne Ausnahme ausgeprägt säuliger Tracht. Die Abmessungen der vom Stück losgelösten drei Kristalle : Länge 2, 3 und 1 mm, Dicke — in der gleichen Reihenfolge — 1,5, 1,75 und 1,5 mm. Wir müssen bemerken ,dass sich diese Grössenangaben auf die zur Messung bereits abgelösten Kristalle beziehen, ein Teil von ihnen also auf der Matrix blieb. Den Beweis für die säulige Tracht der Kristalle liefert das Mass von drei — am Stück leichter zugänglichen — Kristallen : 12, 8 und 9 mm Länge und in entsprechender Reihenfolge 1,5, 2 und 1 mm Dicke.

Die säuligen Kristalle SCHMIDTS messen : 1, 1,5,1 mm Länge und 0,67, 0,8, 0,75 mm Dicke, der tafelige aber 1,4 mm Länge und 2,6 mm Dicke.

An den 5 gemessenen Kristallen aus den Sohlen VII und IX wurden die folgenden 37 Kristallformen festgestellt:

a{100}	f{120}	{720}	*{557}
b{010}	α{230}	{610}	χ{334}
c{001}	Ψ{560}	*{5 · 5 · 19}	{20 · 20 · 21}
n{011}	m{110}	{449}	y{111}
*{13 · 0 · 14}	*{650}	*{338}	*{11 · 11 · 10}
o{101}	k{540}	*{10 · 10 · 21}	K{554}
L{150}	{950}	u{112}	*{358}
Φ{140}	e{210}	S{559}	
i{130}	*{940}	E{558}	
{6 · 13 · 0}	*{730}	p{223}	

Von den 23 Kristallformen S. SCHMIDTs vermochten wir 11 nicht wieder aufzufinden, haben indes ausser 10 Formen, die für den Bournonit im allgemeinen neu sind, für den Bournonit vom Kereszthegy 15 neuere Formen bestimmt; somit ist die Zahl der Kristallformen des Bournonits aus der Kereszthegygrube bei Nagybánya 48.

Die von uns gemessenen Kristalle des Bournonits vom Kereszthegy sind ausnahmslos Zwillingskristalle, und zwar Drillinge bzw. Vierlinge.

Die Winkelwerte, die zur Bestimmung der Formen dienen, teilen wir zur Orientierung in folgender Tabelle mit. Aus diesen Angaben geht hervor, dass die gemessenen und berechneten Winkelwerte einzelner — oft gar nicht häufiger — Kristallformen vorzüglich übereinstimmen.

		Gemessen	Berechnet		
			GOLDSCHMIDT [3]	MIERS [4]	
c : n = (001)	: (011) =	41° 35′	41° 53′	41° 53′	
: b =	: (010) =	89° 58′	90°	90°	
: o =	: (101) =	43° 46′	43° 43′	43° 43′	
: a =	: (100) =	90°	90°	90°	
b : L = (010)	: (150) =	11° 57′	12° 02′	12° 02′	
: =	: (140) =	14° 31′	14° 55′	14° 56′	
: i =	: (130) =	19° 51′	19° 34′	19° 34′	
	: (6 · 13 · 0) =	26° 05′	—	26° 12′	
: f =	: (120) =	28° 06′	28° 03′	28° 04′	
: =	: (230) =	35° 29′	35° 24′	35° 24′	
: Ψ =	: (560) =	41° 57′	41° 41′	41° 37′	
: m =	: (110) =	46° 50′	46° 50′	46° 50′	
: k =	: (540) =	53°	53° 07′	53° 07′	
	: (950) =	62° 28′	—	—	TERMIER [5] 62° 29′
: e =	: (210) =	65° 02′	64° 52′	64° 52′	
	: (720) =	74° 38′	—	—	LŐW—TOKODY [6] 75°
	: (610) =	81° 05′	—	81° 07′	
: a =	: (100) =	90°	90°	90°	

		Gemessen	Berechnet		
			Goldschmidt [3]	Miers [4]	
c :	(001) : (449) =	30° 19′	—	—	Mauritz [7] 30° 14′
: u =	: (112) =	33° 15′	33° 15′	33° 15′	
: S =	: (559) =	35° 49′	36° 04′	36° 04′	
: E =	: (558) =	39° 19′	39° 20′	39° 20′	
: p =	: (223) =	41° 13′	41° 09′	41° 09′	
: =	: (334) =	44° 39′	44° 31′	44° 31′	
	: (20 · 20 · 21) =	51° 07′	—	51° 19′	
: y =	: (111) =	52° 24′	52° 40′	52° 40′	
: K =	: (554) =	58° 42′	58° 36′	58° 37′	
: m =	: (110) =	90°	90°	90°	

Winkelwerte neuer Kristallformen

	Gemessen	Berechnet*	± △
(13 · 0 · 14) : (001) =	41° 40′	41° 36′ 02″	0° 03′ 58″
: (100) =	48° 52′	48° 23′ 58″	0° 28′ 02″
(650) : (010) =	52° 13′	51° 59′ 11″	0° 13′ 49″
(940) : =	67° 02′	67° 22′ 10″	0° 20′ 10″
(730) : =	68° 04′	68° 06′ 0″	0° 02′ 0″
(5 · 5 · 19) : (001) =	19° 10′	19° 02′ 13″	0° 07′ 47″
(338) : =	26° 18′	26° 10′ 45″	0° 07′ 15″
(10 · 10 · 21) : =	32° 12′	31° 58′ 31″	0° 13′ 29″
(557) : =	43° 35′	43° 07′ 09″	0° 27′ 51″
(11 · 11 · 10) : =	55° 13′	55° 15′ 37″	0° 02′ 37″
(358) : (112) =	7° 56′	7° 49′ 52″	0° 06′ 08″
: (101) =	36° 22′	36° 05′ 52″	0° 16′ 08″

Einige Zwillingswinkel

	Gemessen	Berechnet
a : $\bar{b}$ = (100) : $(0\bar{1}0)$ =	3° 41′	3° 40′
: $\bar{a}$ = : $(\bar{1}00)$ =	7° 19′	7° 20′
: $\bar{\bar{a}}$ = : $(\bar{\bar{1}}00)$ =	93° 37′	93° 40′
b : $\bar{b}$ = (010) : $(0\bar{1}0)$ =	3° 39′	3° 40′
b : $\bar{m}$ = (010) : $(\bar{1}10)$ =	39° 37′	39° 30′
$\bar{\bar{m}}$: $\bar{m}$ = $(\bar{1}10)$: $(\bar{1}10)$ =	7° 23′	7° 20′
: $\bar{a}$ = : $(\bar{1}00)$ =	50° 24′	50° 30′
: $\bar{\bar{a}}$ = : $(\bar{\bar{1}}00)$ =	35° 45′	35° 50′
o : $\bar{o}$ = (101) : $(\bar{1}01)$ =	60° 38′	60° 32′
: $\bar{n}$ = : $(0\bar{1}1)$ =	3° 10′	3° 10′
u : $\bar{u}$ = (112) : $(\bar{1}12)$ =	4° 08′	4°
: $\bar{o}$ = : $(\bar{1}01)$ =	32° 03′	32° 16′

* Aus den Werten von Goldschmidt berechnet.

Unter den Endflächen sind a{100} und b{010} nahezu gleich gross, mitunter die grössten Flächen der Zone [001]. Sie weisen die gewohnte Entwicklung auf; a{100} ist glänzender als b{010} und in der Nähe von o{101} gestreift. Die Oberfläche der grossen Flächen von c{001} ist uneben, gekrümmt und wird oft von den nicht in einer Ebene liegenden Zwillingsindividuen gestört.

Von den Prismen I. Art erschien, mit mittelgrosser Fläche, bloss n{011}.

Es traten zwei Prismen II. Art auf. Die eine ist die beim Bournonit gewöhnliche Form o{101}. Die andere, die neue *{13 · 0 · 14}, lässt sich als Vizinalform der vorigen betrachten, obwohl sie von ihr um 2° 06′ 58″ abweicht. Diese Form hat sich bloss an einem Kristall und nur mit einer Fläche entwickelt; sie ist unsicher.

Prismen III. Art kommen in grosser Anzahl vor, stets als schmale und zumeist senkrecht geriefte Flächen. Die Form m{110} fehlt an keinem Kristall.

Die Formen k{540} und α{230} bildeten sich an zwei Kristallen mit je einer Fläche. Die einwandfreie Feststellung von α{230} ist besonders schwer, denn im Falle von Zwillingsverwachsung kann sie mit Prismenflächen identifiziert werden, die sich in einer anderen Zwillingslage befinden [7]. Am Bournonit der Grube vom Kereszthegy erschien sie zwischen m{110} und Φ{140} bzw. zwischen Φ{140} und Ψ{560}. Ebenfalls an zwei Kristallen traten L{150}, Φ{140}, f{120}, e{210} auf.

Bloss an je einem Kristall entwickelten sich, im allgemeinen mit einer Fläche, i{130}, {6 · 13 · 10}, Ψ{560}, {950}, {720}, {610}. Das sind seltene Formen. Die Form {6 · 13 · 0} wurde an den Bournoniten von Neudorf und von Herodsfoot Mine bei Liskeard von MIERS festgestellt, der auch die Form Ψ{560} ebenfalls am Bournonit von Herodsfoot und {610} an dem von Servoz beobachtete [4]; Ψ{560} kommt auch am Bournonit von Felsőbánya vor [8]. {950} ist aus den Untersuchungen TERMIERS am Bournonit von Peychgnard (Isère) bekannt [5]. Diese Form entwickelte sich an einem Kristall der Grube vom Kereszthegy mit drei Flächen.

Die Form {720} wurde zuerst am Bournonit von Óradna beobachtet [6]; sie konnte später auch an dem von Felsőbánya nachgewiesen werden.

Neue Prismen III. Art sind *{650}, *{940} und *{730}.

Die Form *{650} entwickelte sich an einem Kristall zwischen m{110} und K{540}; ihre schmale Fläche ist glatt, die Reflexion gut, die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte befriedigend. Die Form darf für sicher angesehen werden.

Die Form *{940} bildete sich an einem Kristall. Ihre senkrecht geriefte Fläche ist schmal; wegen ihres schwachen Reflexes ist die Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Werten etwas gross. Die Form ist unsicher.

Die mittelgrosse Fläche von *{730} ist senkrecht gerieft, vorzüglich reflektierend. Die gemessenen und berechneten Werte stimmen ausgezeichnet überein. Die Form ist sicher.

Die am Bournonit der Kereszthegygrube erschienenden Bipyramiden gehören — mit einer Ausnahme — in die Hauptradialzone; am häufigsten kommt unter ihnen die an jedem Kristall wahrnehmbare Form u{112} vor. Ihre grossen Flächen reflektieren recht gut. Die übrigen Bipyramiden entwickelten sich mit schmalen Flächen.

Die Form {449} wurde von MAURITZ am Bournonit von Pulacayo beobachtet und unter die unsicheren Formen eingereiht [7]. Sie lässt sich mit schmaler, glatter, ausgezeichnet reflektierender Fläche an einem Bournonit der Grube des Kereszthegy sicher feststellen; ihre gemessenen und berechneten Winkelwerte stimmen vollkommen überein. Ebenso traten bloss an je einem Kristall und mit einer Fläche χ{334}, {20 · 20 · 21} und K{554} auf.

χ{334} ist eine seltene Form; die schmale Fläche der sicheren Form reflektierte gut.

Die Form {20 · 20 · 21} beschrieb MIERS von Endellion und bezeichnete sie als unsicher [4]. Sie erschien an einem Kristall der Kereszthegygrube mit einer vorzüglich reflektierenden, sehr schmalen Fläche. Die schmale Fläche von K{554} reflektierte gut.

An je zwei Kristallen traten S{559}, E{558} und p{223} auf. Die Form S{559} wurde zuerst von MIERS an einem Kristall der Herodsfoot Mine beobachtet. Sie entwickelte sich an dem einen Kristall vom Kereszthegy mit einer schwach reflektierenden, am anderen mit vier gut reflektierenden Flächen. Die Form p{223} war mit einer bzw. mit zwei schwach reflektierenden Flächen zu beobachten.

An den untersuchten Kristallen wurden 6 neue Bipyramiden festgestellt. Zwei Formen, *{5 · 5 · 19} und *{557} gehören zur Reihe {55l}, aus der bisher S{559}, E{558} und K{554} bekannt sind. Beide Formen erschienen bloss mit je einer Fläche. Die schmal reflektierenden Fläche von *{557} stumpfte die Kante zwischen p{223} und χ{334} ab; ihre gemessenen und berechneten Winkelwerte stimmen minder gut überein, darum ist die Form *{557} trotz ihres einfachen Index unsicher. *{5 · 5 · 19} entwickelte sich zwischen den Formen c{001} und {449}. Ihre schmale Fläche reflektierte gut. Ihre gemessenen und berechneten Winkel stimmen gut überein. Die Form lässt sich als Vizinalform von Ω{114} betrachten; sie weicht von ihr um 0° 53′ 13″ ab, mithin kann sie mit ihr nicht identifiziert werden.

Die glatte, schmale Fläche von *{338} reflektierte gut. Sie gehört zur Reihe {33l}, aus der χ{334} und u{332} bekannt sind. Die Form kann als sicher gelten.

*{10 · 10 · 21} wäre die Vizinalform von u{112}, sie kann aber dieser wegen des Unterschieds von 1° 16′ 29″ ihrer Winkelwerte nicht gleichgesetzt werden, und auch nicht der von MIERS beschriebenen Form p{10 · 10 · 19} aus Herodsfoot Mine, von der sie um 2° 38′ 29″ abweicht. *{10 · 10 · 21} erschien an einem Kristall mit zwei glatten, vorzüglich reflektieren-

den Flächen, weshalb zwischen den gemessenen und berechneten Winkelwerten eine bessere Übereinstimmung zu erwarten gewesen wäre. Die Form ist — mit Rücksicht auf ihren hohen Index — unsicher.

*{11 · 11 · 10} entwickelte sich an einem Kristall mit zwei vorzüglich reflektierenden Flächen. Ihre gemessenen und berechneten Winkelwerte stimmen ausgezeichnet überein.

*{358} liegt in den Zonen [110 : 101 : 112 : 011 = $1\bar{1}1$] und [001 : 350 = $\bar{5}30$], aus deren letztere {350} und Y{355} bekannt sind. Die Form *{358} bildete sich mit einer glatten, gut reflektierenden Fläche. Ihre gemessenen und berechneten Winkelwerte stimmen gut überein.

Die Kombinationen der beschriebenen Kristallformen sind in der nachstehenden Zusammenstellung angegeben. Da die Kristalle S. SCHMIDTS aller Wahrscheinlichkeit nach aus Sohle VI stammen, teilen wir zwecks Vergleichung auch ihre Kombinationen mit.

Sohle VI (S. SCHMIDT) :

a b c n Σ x o C f y m e u y	Vierling. Kurzsäulig.
a b c n ζ Σ ε x o z f m e u p y g O v	Vierling. Kurzsäulig.
a b c n o f m e u	Fünfling. Kurzsäulig.
a b c o d Φ f m e φ u p y	Einfache. Tafelig.

Sohle VII :

a b c n L Φ i f α Ψ m e {5 · 5 · 19} {449} {338} {10 · 10 · 21} u S E p {20 · 20 · 21} y {11 · 11 · 10} K	Drilling. Tafelig.
a b c n m {730} u y	Vierling. Kurzsäulig.

Sohle IX :

a b c n o L Φ α m {650} k u	Drilling. Säulig.
a b c o m k e {940} {720} {610} u E p {557} χ {358}	Drilling. Säulig.
a b c n {13 · 0 · 14} o {6 · 13 · 0} f m {950} u S	Drilling. Säulig.

Stammen die Kristalle S. SCHMIDTS aus Sohle VI — was wahrscheinlich ist — und nimmt man die hier beschriebenen Kristalle aus den Sohlen VII und IX hinzu, so bietet sich Gelegenheit zur Untersuchung der Formenentwicklung des Typus des Bournonits in seiner Abhängigkeit vom Teufenunterschied und zugleich zu Folgerungen hinsichtlich der morphogenetischen Eigenschaften des Minerals.

Aus den vorstehenden Angaben scheint sich der Schluss ziehen zu lassen, dass die Kristalle der höheren Sohlen im allgemeinen formenreicher sind, was hauptsächlich auf die grössere Anzahl der auftretenden Bipyramiden zurückzuführen ist. Auf die tieferen Sohlen befinden sich statt der Bipyramiden die Prismen III. Art in der Überzahl.

Was die Zwillingsbildung anbelangt, kann festgestellt werden, dass die Zwillingskristalle der höheren Sohlen aus mehr Individuen bestehen als die der tieferen. Auf Sohle VI erschienen Fünflinge und Vierlinge, auf Sohle VII Vierlinge und Drillinge, auf Sohle IX indes bloss Drillinge. Auf den höheren Sohlen entstehen eher kurzsäulige oder tafelige, auf den tieferen gestreckte säulige Kristalle. Die Abhängigkeit der Typenbildung des Bournonits vom Teufenunterschied äussert sich also darin, dass auf den höheren Sohlen — das heisst bei niedrigerer Temperatur — eine grössere Möglichkeit für Bildung aus mehreren Kristallisationskernen gegeben ist ; deshalb entstehen dort Vierlinge und Fünflinge.

Im Bergrevier von Nagybánya sind es Kapnikbánya und Felsőbánya, von deren Bournonit wir ausführlichere kristallographische Daten besitzen.

Der Bournonit von Kapnikbánya wurde von mehreren Verfassern untersucht (Dufrenoy, Dana, Presl, Lévy, Zirkel, Hessenberg, Miers, Peck). Die Tracht der Kristalle ist im allgemeinen tafelig, selten säulig. Über den Fundort der Kristalle haben wir keine näheren Angaben und somit auch keinen Anhaltspunkt zu morphogenetischen Feststellungen.

Der Bournonit von Felsőbánya wurde von Zirkel [9] und Schrauf [10] untersucht. Die genaue, nähere Bezeichnung des Fundorts der Kristalle fehlt. Zirkel stellte an Rädelerz, das an Quarz in Begleitung von Kupferkies vorkam, die Formen *a m n* fest. Schrauf beobachtete an dicktafeligen Zwillingskristallen die Formen *a b m n u*. Die von uns untersuchten und aus einer viel späteren Sammlung, also höchstwahrscheinlich aus einer tieferen Sohle stammenden Kristalle sind ihrer Tracht und ihren Begleitmineralien nach zweierlei [8]. An den mit Quarz, Kupferkies, Pyrit und Galenit vorkommenden Rädelerzkristallen treten ausser c{001} die Flächen der Zone [001] auf; die Kristalle sind 4—5 mm lang und 1,5—2 mm dick. An den mit Zinkblende, Galenit, Pyrit und Quarz vorkommenden Kristallen erschienen 16 Formen : 3 Endflächen, 7 Prismen dritter, 3 erster und 2 zweiter Art sowie eine Bipyramide. Die Grösse der Kristalle, 0,5—1 mm Länge und 0,25—0,5 mm Dicke, deutet auf dicksäulige Tracht. Diese Kristalle sind einfache Individuen, keine Zwillinge. — Am Bournonit von Felsőbánya tritt also die gleiche morphogenetische Regelmässigkeit in Erscheinung wie an den Kristallen der Grube des Kereszthegy.

Die im vorstehenden festgestellte morphogenetische Regelmässigkeit darf — in Ermagelung eines umfangreicheren Vergleichsmaterials — vorläufig bloss auf die Bournonitkristalle von Nagybánya und Felsőbánya bezogen werden.

Die Aufklärung der Typenänderung irgendeines Minerals in bezug auf ihre Abhängigkeit vom Teufenunterschied wird Aufgabe der künftigen Untersuchungen sein müssen.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus der kristallographischen Untersuchung des Bournonits von den Sohlen VI., VII. und IX. der Grube am Kereszthegy bei Nagybánya (Baia Mare) scheint der Schluss zulässig, dass die Kristalle der höheren Sohlen im allgemeinen formenreicher sind und besonders Bipyramiden in grosser Anzahl auftreten. Auf den tieferen Sohlen befinden sich statt der Bipyramiden vielmehr die Prismen III. Art in der Überzahl. Die Zwillingskristalle der höheren Sohlen bestehen aus mehr Individuen als die tieferen. Auf Sohle VI erscheinen Fünflinge und Vierlinge, auf Sohle VII Vierlinge und Drillinge, auf Sohle IX bloss Drillinge. Auf den oberen Sohlen entstehen kurzsäulige oder tafelige, auf den tieferen säulige Kristalle.

Am Bournonit von Felsőbánya (Baia Sprie) lässt sich eine mit der vorstehend dargelegten übereinstimmende morfogenetische Regelmässigkeit feststellen.

Eine Aufgabe der künftigen kristallografischen Untersuchungen ist: die Aufklärung der Typenänderung irgendeines Minerals in bezug auf ihre Abhängigkeit vom Tiefenunterschied.

SCHRIFTTUM

1. Schmidt, S.: A nagybányai bournonitról. Természetrajzi Füzetek. **14.** 1891. 125—134. — Über den Bournonit von Nagybánya. Ibid. 208—218.
2. Zimányi, K.: Ásványtani Közlemények (Min. Mitt.). — Ann. Mus. Nation. Hung. **11.** 1913. 257—272. (Pirit Nagybányáról. — Pyrit von Nagybánya. — 262—263.)
   Tokody, L.: Magyarországi piritek kristálytani vizsgálata. Mat. és természettudományi közlemények (Krist. Unters. an ung. Pyriten). **38.** 1938. 2. 34—35.
3. Goldschmidt, V.: Kristallographische Winkeltabellen. Berlin 1897.
4. Miers, H. A.: The crystallography of bournonite. Min. Mag. **6.** 1884. 59—79.
5. Termier, P.: Sur le bournonite de Peychanard (Isère). Bull. soc. franç. min. **20.** 1897. 101—110.
6. Lőw, M.—Tokody, L.: Zur Krystallographie des Bournonits von Óradna. Centralbl. f. Min. 1928. Abt. A. 105—113.
7. Mauritz, B.: Bournonit a bolíviai Pulacayo-bányából (Bournonit von der Mine Pulacayo in Bolivien). Ann. Mus. Nation. Hung. **3.** 1905. 461—472.
8. Tokody, L.: Felsőbányai kalkopirit, bournonit és tetraedrit. Mat. és termtud. ért. **59.** 1940. 1023—1035. — Über den Kupferkies, Bournonit und Fahlerz von Felsőbánya. Zentralblatt f. Min. 1941. Abt. A. 166—174.
9. Zirkel, F.: Versuch einer Monographie des Bournonits. Sitzb. d. Math. u. Naturw. Cl. d. k. Akad. d. Wiss. Wien 1862. **45.** Bd. 1, 438, 464.
10. Schrauf, A.: Atlas d. Krystallformen des Mineralreiches. Wien 1865—1877. Bd. I, Taf. 37, Fig. 18.

ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАВИСЯЩИХ ОТ ГЛУБИНЫ ИЗМЕНЕНИЙ ТИПА КРИСТАЛЛА НА ПРИМЕРЕ БУРНОНИТА

Л. ТОКОДИ

Резюме

На основании кристаллографического изучения бурнонита, происходящего из горизонтов VI, VII и IX горы Керестхедь в районе г. Байа Маре (Надьбанья), было установлено, что кристаллы более высоких горизонтов вообще показывают повышенное количество форм и что особенно бипирамиды являются частыми. Вместо бипирамид, на кристаллах более глубоких горизонтов преобладают призмы третьего рода.

В более высоких горизонтах двойники состоят из большего числа индивидов, чем двойники, происходящие из более глубоких горизонтов. На горизонте VI появляются четверники и пятерники, на горизонте VII — тройники и четверники, а на горизонте IX — только тройники.

На верхних горизонтах сформировались краткостолбчатые кристаллы и кристаллы в виде табличек, а на более глубоких горизонтах — столбчатые кристаллы.

На бурнонитe, происходящем из района г. Байа Сприе (Фельшёбанья), были обнаружены закономерности, совпадающие с вышеуказанными.

DETERMINATION OF THE MAGNITUDE EQUATION FOR BUDAPEST

By

E. BISZTRICSÁNY

EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

Earthquakes had earlier been characterized chiefly by degrees of the Mercalli—Sieberg scale deduced from macroseismical observations. This yielded, however, no unequivocal and objective definition of shock intensity.

For the determination of earthquake intensity without subjective errors, even at stations lying at greater distances from the epicenter, the concept of magnitude was introduced by RICHTER in 1935. He related the maximum amplitude of the surface waves of the shock to be investigated to the similar maximum of a standard shock. The standard or normal shock, to which zero magnitude is ascribed, is defined as possessing a maximum surface wave amplitude of 10^{-3} mm at an epicentral distance of 100 km.

The magnitude of a shock is obtained by calculating the Briggs logarithm of the maximal amplitude, measured in microns, of the surface wave of 20 sec period, as registered by a Wood—Anderson type seismograph at a distance of 100 km. The standard instrument possesses an attenuation factor $h = 0{,}8$, a period $T = 0{,}8$ sec and a static magnification $V = 2800$. This definition has been extended by GUTENBERG and RICHTER to any distance and instrument.

The evaluation of the data necessary for the construction of the magnitude equation for the Wiechert type horizontal pendulum at Budapest is under way. The material revised up to now comprises 91 shallow shocks ($h \leq 40$ km) of determined magnitude registered between 1938 and 1952. The magnitudes of 56 of these seismograms have been given by Pasadena. The equation has been computed using the Gutenberg formula

$$M = \log A_{20} - \log B + C \ldots \tag{1}$$

M being the magnitude, A_{20} the maximum amplitude of the surface wave of 20 sec period in microns, B the same for a standard shock of identical distance and C a constant depending on the instrument and its location. In case the surface wave of 20 sec period is absent the formula

$$A_{20} = 20 \frac{A}{T},$$

based upon the equality of energies, can be used. In cases when only one of the components could be evaluated, a factor of 1,2 was applied because the simultaneous occurrence of maxima in both seismograms is extremely rare. The equation

$$-\log B = 5{,}04 + \frac{1}{2}\left[48{,}25\, k\,(\triangle^\circ - 90^\circ) + \log \sin \triangle^\circ + \frac{1}{3}(\log \triangle^\circ - 1{,}954)\right] \quad (2)$$

of GUTENBERG being approximately linear within a large interval, we may write

$$-\log B = a \log \triangle^\circ + C, \ldots \quad (3)$$

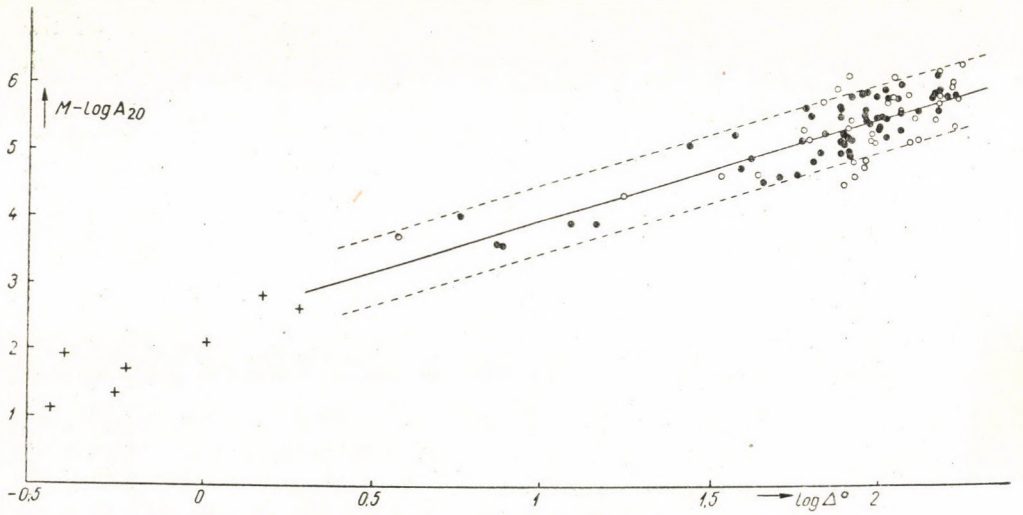


Fig. 1. Magnitude values given by Pasadena indicated by black dots

$\triangle^\circ$ being the epicentral distance in degrees, K the absorption factor. Rearranging (1) and substituting (3) into same we obtain

$$M - \log A_{20} = a \log \triangle^\circ + c + C, \quad (4)$$

or, changing notations,

$$y = a\,x + b. \quad (5)$$

This is the equation of a straight line, and a and b can be computed if M, A_{20} and $\triangle^\circ$ are known.

The exact equation for Budapest will be determined, after the evaluation of all data between 1927 and 1952, by the method of least squares. It may, however, be already stated that most of the points characterizing the mentioned shocks (see Fig. 1) lie between two parallel lines of a slope factor of 1,6 and one unit of magnitude apart. All values of magnitude given by Pasadena lie within

this interval. The equation of the line bisecting this one-magnitude interval gives a rough approximation for the magnitude equation, namely

$$M = \log A_{20} + 1{,}6 \log \triangle^{\circ} + 2{,}4 \ldots . \qquad (6)$$

Now, the question arises whether this equation applies to small-distance shocks. This problem has been investigated in the following way.

According to GUTENBERG, the lower limit for sensing a shock lies at 2,2 magnitude units. The same limit is given as $J_0 = 2$ by the Mercalli—Sieberg scale. $J_0 = 12$ may be expressed best by $M = 8{,}5$ in magnitude units. Using these values, the relation between magnitude and shock intensity becomes

$$M = 0{,}63\, J_0 + 0{,}95 . \qquad (7)$$

The J_0 data of seven Hungarian shocks have been substituted into above equation. The magnitude data thus calculated are listed below.

J_0	4	5	5	4	6,5	6	6
M	3,47	4,1	4,1	3,47	5,05	4,63	4,63

The log A_{20} values subtracted from M values are plotted versus log $\triangle^{\circ}$ and shown by crosses in Fig. 1.

As shown by the figure, the equation (6) gives a fair approximation up to 160 km. The Mercalli degree of the Pakod shock, March 1956, was $J_0 = 6$, the magnitude computed by equation (7) was $M = 4{,}63$, that computed by equation (6) amounted to 4,5. The corresponding epicentral distance was 168 km. At distances smaller than 160 km, however, the values yielded by the two equations exhibit an increasing divergence. The question whether the curve drawn through these points yields the correct magnitude value can be answered only after the collection of further data. The same applies to equation (7). In any case, the method has yielded a correct magnitude for the Dunaharaszti shock, January 12, 1956; J_0 being 7,5, equation (7) has yielded the magnitude $M = 5{,}7$, as compared to the value of 5,6 determined by Prague.

SUMMARY

The paper describes the determination of the magnitude equation for Budapest. It gives a relation between shock intensity and magnitude, for the determination of the magnitude of small-distance shocks.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСЯЩЕГОСЯ К Г. БУДАПЕШТ УРАВНЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ

Э. БИСТРИЧАНЬ

Резюме

Статья дает определение относящегося к г. Будапешт уравнения величины землетрясений. Демонстрируется связь между интенсивностью и величиной землетрясений, с целью определения величины близких трясений.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1957. III. 12. — Terjedelem: 21,50 (A/5) ív, 108 ábra, 1 melléklet

41861/57 — Akadémiai Nyomda, V. Gerlóczy utca 2. — Felelős vezető: Puskás Ferenc

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

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

Manuscripts should be typed and addressed to :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

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

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

Les *Acta Geologica* paraissent en français, allemand, anglais et russe 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 110 forints.

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

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

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

Предназначенные для публикации рукописи (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 принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultúra» (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

62,— Ft

INDEX

GEOLOGIA

KERTAI, GY.: Oil and Natural Gas in Hungary — Нефть и природные газы Венгрии 235

KRIVÁN, P.: Relations entre le Pleistocène de l'Europe Centrale et Orientale — Соотношение между плейстоценом Центральной Европы и плейстоценом Восточной Европы 265

Мольдвай, Л.: Эоловое осадкообразование — MOLDVAI, L.: Die äolische Sedimentation 271

GEOCHEMIA

BERGH, Á.—GEDEON, A. Z. T.—STEGENA, L.: On the Geochemical Investigation Method Utilizing the Heavy Metal Content of Running Waters — О геохимическом способе разведок, основывающемся на содержании тяжелых металлов в текучих водах 321

CZIKE, K.—FODOR-CSÁNYI, P.: Studies on the Deuterium Oxide Content of Water Samples from Oilfields — Определение содержания окиси дейтерия в пробах воды, взятых в нефтяных районах 331

SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: On the Determination of the Depth of Crystallization of Igneous Rocks and Magmatic Ore Deposits — Определение глубины образования магматических пород и руд 341

SZÉKY-FUX, V.: Angaben zur hydrothermalen Genese des Bentonits auf Grund von Untersuchungen in Komlóska — Данные о происхождении гидротермального бентонита на основании исследований, проведенных в с. Комлошка (Венгрия) 361

ZÝKA, V. (BRNO): Hydrogeochemische Zonen in Mitteleuropa — Гидрогеохимические зоны Средней Европы 383

CRYSTALLOGRAPHIA – MINERALOGIA

SASVÁRI, K.—ZALAI, A.: The Crystal Structure and Thermal Decomposition of Alumina and Alumina Hydrates as Regarded from the Point of View of Lattice Geometry — Структура кристаллов окиси алюминия и ее гидратов и термическое превращение отдельных структур 415

SASVÁRI, K.: The Space-Group and Some Data on the Crystal Structure of Uranylnitrate Hexahydrate $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. A Preliminary Report 467

TOKODY, L.: Ein Versuch zur Feststellung der vom Teufenunterschied abhängigen Typenänderung am Beispiel des Bournonits — Опыт определения зависящих от глубины изменений типа кристалла на примере бурнонита 469

GEOPHYSICA

BISZTRICSÁNY, E.: Determination of the Magnitude Equation for Budapest — Определение относящегося к г. Будапешт уравнения величины 477