

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

**ACTA
MINERALOGICA—PETROGRAPHICA**

TOMUS VIII.



SZEGED, HUNGARIA

1955

EDIDIT:

**INSTITUTUM MINERALOGICUM ET PETROGRAPHICUM UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS
(SZEGED, TÁNCICS MIHÁLY U. 2.)**

CURAT:

SÁNDOR KOCH

- Tomus I.** Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor:** A fehérmegyei Szárhegy ólomérc előfordulásai, Das Bleierzvorkommen auf dem Szárhegy im Komitat Fejér. — **Mezősi József:** Királyhelmec környékének közettani viszonyai, Die petrographischen Verhältnisse der Umgebung von Királyhelmec. — **Maklári Lajos:** A legszebb magyar melanterit. Der schönste ungarische Melanterit. — **Grasselly Gyula:** A kovásznai forrásüledék analízise módosított Winkler-féle eljárással.
- Tomus II.** Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor:** Bizmutásványok a Kárpátmedencéből. Bismuth Minerals in the Carpathian Basin. — **Julius Grasselly:** Analyses of some Bismuth Minerals. — **Mezősi József:** Láposbánya környékének geológiai felépítése. Geological structure of the environment of Láposbánya. — **Mezősi József:** Rézérc előfordulás a zempléni Szigethegységben. Occurrence of copper ore in Mountain Sziget at Zemplén.
- Tomus III.** Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor, Mezősi József és Grasselly Gyula:** A gyöngyösesoroszi Zgyerka altáró kőzetei és ásványai, Rocks and Minerals exposed by the Zgyerka adit of Gyöngyösesoroszi. — **Koch Sándor:** A lévai (Levice, Csehszlovákia) és korondi (Corund, Románia) forráskövek. Spring Limestones of Léva (Levice, Czechoslovakia) and Korond (Corund, Roumania). — **Pákozdy Veronika:** Kémiai vizsgálatok a tetraedrit család ásványain, Chemical Examinations of the Minerals of the Tetrahedrite Group. — **Mezősi József és Grasselly Gyula:** A bajpataki (Mátra heg.) termérsz vizsgálat, The Occurrence of Native Copper in the Mátra Mountains at Bajpatak. — **Mezősi József:** A misztbányai (Nistru) Kéasszonyapaak völgyi teléresoport geológiai helyzete és felépítése, Geological Constitution and Position of the Kisasszony-creek Lode Group of Misztbánya (Nistru).
- Tomus IV.** Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor, Grasselly Gyula és Donáth Éva:** Magyarországi vasércelőfordulások ásványai, The Minerals of the Hungarian Iron Ore Deposites. — **Koch Sándor és Donáth Éva:** Adatok a Sacaramb-i (Nagyág, Románia) alabandin és a Kalinkai (Csehszlovákia) hauerit ismeretéhez. — Data Relating to the Alabandin Deposites in Sacaramb (Nagyág, Roumania) and to those of Hauerite in Kalinka (Czechoslovakia). — **Koch Sándor és Grasselly Gyula:** A Stanija-i (Sztanizsa, Románia) altait. — Altait from Stanija (Sztanizsa, Roumania). — **Mezősi József:** A borsodi Bükkhegység közztartomány helyzete, The Rock Provincial Situation of the Bükk Mountain Range.

BEITRÄGE ZUR MINERALOGISCHEN KENNTNIS DES GEBIRGES VON VELENCE

VON J. ERDÉLYI

(Aus der Mineralogischen Sammlung des Naturhistorischen Museums in
dem Ungarischen National Museum).

Mit den Mineralien und Gesteine des Gebirges von Velence haben schon mehrere Autoren sich beschäftigt. Die bedeutendste ist die im Jahre 1934 erschienene monographische Arbeit von *Aladár Vendl*, welche eine ausführliche Bearbeitung der »Geologischen und Petrographischen Verhältnisse des Gebirges von Velence« ist (1). Diesem vorangehend hat *Fr. Schafarzik* (2) schon im Jahre 1908 den Molybdänit und Fluorit, die im Gemeinde-Steinbruche von Nadap vorkommen, besprochen; *B. Mauritz* beschrieb Zeolithe gleichfalls im Jahre 1908 aus dem Steinbruche von Nadap, ausserhalb des Kalcits, Amethysts, Pyrits und Fluorits: und zwar Chabazit, Heulandit, Desmin und Epistilbit (3). *E. Hunek* gab eine kurze Besprechung von Epidot und Hämatit ebendaher in 1910. (4). *A. Vendl* erwähnt in seiner obiger Arbeit die galenitische Besprengung bei der Mühle von Szüzvár, den Galenit an dem Ördöghegy von Sukoró, kurz spricht vom Fluorit auf dem Kórákáshegy von Pátka und auf dem Üveghegy von Pákoz, macht den Barytgang von Meleghegy und den Alunit von Templomhegy, Csucsoshegy, Cseplekhegy, Csekélyhegy und Csekethegy bei Nadap bekannt. *R. Reichert* beschrieb den Laumontit aus dem Cziráky'schen Steinbruche von Nadap (5). In einer im Jahre 1939 erschienenen Mitteilung (6) hat Verfasser die morphologischen Eigenschaften des Baryts und Hämatits von Nadap besprochen und im Jahre 1940 aus dem Gemeindesteinbruche von Nadap den Sphalerit erwähnt und den Laumontit, Levyn, Skolezit und Mesolit beschrieben (7). Verfasser hat in 1952 morphologische Untersuchung der aus dem Barytgang gesammelten aufgewaschenen Barytkristalle und auf Grund derselben die genetische Auswertung des Barytganges verfertigt (8). Die morphologischen Eigenschaften des Pyrits von Nadap besprach *L. Tokody* (9). Verfasser bestimmte den Jarosit vom Gécsihegy unter Mitwirkung von *Vera Tolnay* (10), endlich hat *L. Tokody* die mineralogenetische Untersuchung der Pyrit-Vorkommen des Gebirges von Velence verfertigt (11).

In den letzteren Jahren begann die Ung. Staatliche Geologische Institut (M. Állami Földtani Intézet) eine grosszügige Erzschröfung im Gebirge von Velence und diese Schröfungen führten erst unter der Richtung von

Aladár Földvári, später unter der Führung von *Béla Jantsky* zu bedeutenden Ergebnissen. Die Ergebnisse hat *B. Jantsky* in den Mitteilungen der Sektion der Technischen Wissenschaften der Ungarischen Akademie der Wissenschaften besprochen (12). *Béla Jantsky* schliesst von den im Gebirge von Velence mehrorts vorkommenden Erzsprengen Quarz-, Fluorit-, und Baryt-Gänge auf Vererzung. Ebenfalls er hat auch die Turmalinführende Quarzgänge im Gebirge von Velence aufgefunden. Die Meinungen von *A. Vendl* und *B. Jantsky* nebeneinandergestellt kann man feststellen, dass der Aufbruch des Granitmagmas von lebhaftem hydrothermale Tätigkeit begleitet wurde, welche hydrothermale Tätigkeit zweifellos die des Granitausbruchs ist. In dem Gemeindesteinbruche von Nadap kann man aber nicht nur die Resultate der hydrothermalen Tätigkeit des Granitmagmas wahrnehmen, sondern haben auch die postvulkanische Tätigkeit und Kontaktwirkungen des Andesit-Ausbruchs mehrere hydrothermale und Kontakt-Mineralien zustande gebracht. Übrigens kann Verfasser den Ansichten von *Jantsky* betreffs der »zwei Typen der Vererzung« nicht beipflichten. *Jantsky* unterscheidet nämlich: 1. an der SW-Seite des Gebirges von Velence vorherrschende erzführende Quarzgänge und 2. an der O-Seite hervortretende metasomatisch besprengte Vererzung Typ Meleghegy (11). Hierher reiht er auch die Antimonit-Vorkommen ein. *Jantsky* richtig erkennt, dass es im Gebirge mehrerlei Vererzung gibt. Verfasser muss aber ausheben, dass die Antimonit-Vererzung von Meleghegy nicht so weit metasomatisch, als eher vom epithermalen Antimonoglanz-Quarzgang Charakter ist, nämlich sind die Vorkommen fast ausschliesslich bei niedriger Temperatur sich gebildeten Quarzgänge, in welchen man Antimonoglanz-Besprengung in Knoten und Flecken finden kann. Solche sind, wie es bekannt ist, die Antimonoglanz-Vorkommen von Pernek und Magurka. Die sekundären Eisen-, und Kupfer-Mineralien kommen in den Alunitführenden Quarziten vor und so ist es möglich, dass die primären Mineralien Produkte einer vulkanischen Exhalation waren (S.: F. Matchatschki: Spezielle Mineralogie. 1953. SS. 168—170), aus welchen sekundäre Eisen-, und Kupfer-Sulphate sich gebildet haben, während der Alunit bildet sich aus der Wechselwirkung der aufdringenden Schwefelsäurehaltigen Lösungen und der Aluminium-Mineralien des Gesteines. Ebenso konnten sich auch Eisensulphate bilden.

Es ist ganz zweifellos, dass die Quarz-, Fluorit- und Barytgänge im allgemeinen epithermalen Ursprungs sind und in der letzten Periode der hydrothermalen Tätigkeit des Granit-Magmas entstanden. Sie haben natürlich Erzsprengen aus der Tiefe mit sich gerissen. Diese Erzsprengen schlossen die forschenden Aushöhlungen *B. Jantskys* auf. In der hydrothermalen und mesothermalen Phase der hydrothermalen Tätigkeit scheidet sich aber die Hauptmasse der Erze aus, während den überwiegenden Teil der nicht erzigen Gangminerale die epithermale Tätigkeit auf die Oberfläche bringt. Die Tiefe der Schwerpunkte dieser zwei Zonen ist veränderlich. In Betracht genommen aber, dass die Ausdehnung der Baryt-, Fluorit-, und Quarzite im Gebirge von Velence nach der Tiefe überall gering ist, ist es wahrscheinlich, dass die Erosion einen grossen Teil schon abgetragen hatte, und es bleibt so die Frage offen, ob die Mezo-Zone, beziehungsweise die dort hinauftunlich vorhandene nützliche Erzmenge in welcher

Tiefe zu erreichen ist. Ganz gewiss ist es aber, dass in der Nähe der Oberfläche nicht, und die Wahrscheinlichkeit grösser ist dafür, dass die mesothermalen Erzgänge in einer grösseren Tiefe zu suchen sind.

Im Jahre 1953 hat Verfasser die Gelegenheit die Erschliessungen und Erzschrüfungen des Gebirges von Velence zum Zweck eines Mineral-Sammelns aufzusuchen und die Untersuchung des bei dieser Gelegenheit gesammelten Mineralstoffes möchte er in dieser Arbeit besprechen.

Der fürs erste aufgeschlossene erzführende Quarzgang befindet sich am *Körakás-Berg bei Pátka*. Die Erzeinsprengung ist hauptsächlich Gahnit und Sphalerit in eingewachsenen Körnern: kein einziger, zur kristallographischen Messungen brauchbarer Kristall kam hervor. In dem Hohlraum eines erzhaltigen Quarzitstückes kamen kleinwinzige, aufgewachsene Fluorit-Hexaeder und weissfarbige sechsseitige Prismen vor. Bei näherer Untersuchung haben diese Prismen sich, als Zwillinge des Aragonits nach m (110) erwiesen, an welchen die Flächen m (110), b (010), und c (001) wahrnehmbar sind. Diese Kriställchen haben sich in kalter Salzsäure langsam, erhitzt brausend schneller gelöst. Die Meigen'sche Reaktion ist mit ihrem Pulver bestimmt aufgetreten. Die Bildung solcher Aragonitzwillinge »Typ Urvölgy« ist nicht häufig und tritt immer an der obersten Lage des Erzganges auf.

B. Jantsky erwähnt aus dem erzhaltigen Gange, der bei der Mühle von Szüzvár aufgeschlossen ist, sekundäre Bleimineralien, Chalkopyrit, Sphalerit und Cinnabarit. Diese Minerale hat Verfasser mit Ausnahme des Cinnabarits, alle gefunden und ausser diesen Malachit als einen sekundären Kupfermineral in Form radial aufgewachsenen Nadeln und radial-faserigen Kugeln.

Von den sekundären Bleimineralien kommt der Cerussit in grösster Menge vor. Die morphologische Untersuchung des Cerussits von Szüzvár hat Viktor Zsivny verfertigt (13.) Ein sekundäres Bleimineral ist hier der von B. Jantsky aufgefundene Pyromorphit, der in Form farblosen, braunen oder grünen Nadeln und hexagonalen Prismen vorkommt. Der grüne Pyromorphit erscheint immer in Form hexagonaler Prismen m{1010}, die meistens die Flächen der Pyramide x{1011}, seltener die Basisflächen c(001) terminieren.

Eine Neuheit ist hier das citronengelb farbige, der Pyromorphit-Reihe angehörige Mineral, das sowohl wegen seines Arsen-Gehaltes, als auch wegen seines Äussere an den Mimetesit erinnert. Es kommt immer in den Spalten und Poren des Fluorits, gewöhnlich in Form von feinen Nadeln oder in tonnenförmig aufgeschwollen hexagonalen Prismen vor. Auf Kohlenstäbchen vor dem Lötrohr erhitzt, erhält man Arsen-Rauch und Beschlag und reduziert sich ein Teil des Stoffes in Bleikugeln (charakteristisch ist auf Mimetesit), gleichzeitig bleibt aber ein weisses porzellanartiges, oberflächlich fazettiertes, aus Bleipyrophosphat bestehendes Kugelchen zurück (charakteristisch ist auf Pyromorphit). Der Phosphor ist in ihm auch mit der Leitmeier-Feigl-Reaktion nachzuweisen (4). Auf Kohlenstäbchen vor dem Lötrohr erhitzt erhält man auch einen gelben Bleibeschlag mit weissen Saum. Mit verdünnter Kalilauge gekocht, löst sich das Mineral langsam auf. Die Lösung mit Salpetersäure versetzt, den

Säureüberschuss verkocht und auf einem Objektträgerglas eingedunstet, kristallisierte sich der As_2O_3 in Form lebhaft glänzender, mikroskopischer Oktaeder aus. Das Verhältnis des Phosphors und Arsens ist in den einzelnen Kriställchen verschieden, da auf Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, aus einigen nur wenig Bleikügelchen, aus anderen, besonders aus den tonnenförmigen Kristalle viele Bleitropfen zurückbleiben und man erhält einen starken Aussenrauch. Es ist möglich, dass in den tonnenförmigen Kristalle $\text{As} > \text{P}$ ist, also haben wir hier mit Mimétesit zu tun, worauf man schon auch aus der Farbe und Äussere des Minerals folgern kann. Leider ist das zur Verfügung stehende Material sehr gering so, dass eine chemische Analyse aus ihm nicht zu verfertigen war. Daher blieb die Frage unentschieden, dass man hier mit Pyromorphit, Mimétesit, eventuell mit Pseudokampilit zu tun habe.

Diese gelbe Mineral kommt auch in der Poren des Fluorits von Pákozd vor, ja sogar hier noch häufiger und in schöneren Kristalle, als in dem Bergwerk von Szüzvár.

Der grüne Pyromorphit gab Arsenrauch (auf Kohle, vor dem Lötrohr) nicht, und Bleitropfen blieb nicht zurück.

Die chemische Analyse des grünen Pyromorphits (Analytiker: *dr Vera Tolnay*):

In HNO_3 unlöslich	6.15 %
Pb	70.93 „
Ca	0.25 „
PO_4	19.94 „
Cl	2.29 „
H_2O^-	0.12 „
	99.68 %

Die Spektralanalyse: Pb sehr viel, ausserdem Si, Ca, Ag, As.

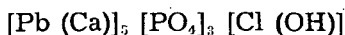
Die Angaben des is Salpetersäure löslichen Teiles dem unlöslichen. Teil entsprechend mit 6.15% erhöht, erhält man die folgenden Ergebnisse:

Pb	75.59 %
Ca	0.27 „
PO_4	21.25 „
Cl	2.44 „
H_2O^-	0.13 „
	99.68 %

Schliesst man das Ca dem Pb und H_2O , für — OH genommen, dem Cl an, dann sind die Molekularquotiente die folgende:

Mol. Quotiente:		Verhältniszahlen:		
Pb	0.3648	0.3716	=	4.89 ~ 5
Ca	0.0068		=	2.94 ~ 3
PO_4	0.2237		=	1 = 1
Cl	0.0688	0.0760	=	
OH	0.0072		=	

Wie ersichtlich ist, erhalten wir ein stöchiometrisch beinahe absolut genaues Ergebnis. Auf grund der obigen kann man die Erfahrungsformel des Minerals aufschreiben:



Nach dem Ergebnis vermengt sich ein wenig Hydroxylapatit isomorpher Weise zu dem fast gänzlich reinen Pyromorphit.

Aus dem Bergwerk von *Ördöghegy bei Sukoró* erwähnt *B. Jantsky* Sphalerit und Chalkopyrit im zitierten Arbeit (12). In dem Mineral-Stoff, der aus diesem Bergwerk zum Vorschein gekommen ist, kann man keinen Chalkopyrit, nur Sphalerit, lamellaren Markasit, und vereinzelt Galenit in Quarzit wahrnehmen. Der Quarzit ist zellartiger Struktur, wahrscheinlich zufolge der nachträglichen Auflösung des lamellaren Markasits.

Interessant ist die durch den *Retezi-Erbstollen* aufgeschlossene Erzeinsprengung. Von dem hier befindlichen Mineralien ist der von *B. Jantsky* besprochene Molybdänit, der in dem stark kaolinisierten Granitporphyr vorkommt, zweifellos eine pneumatolytische Impregnation. Die Kaolinisierung des Gesteins verweist auf starke hydrothermale Tätigkeit. Aus dem Retezi-Erbstollen sind auch andere Erze zum Vorschein gekommen. So der Pyrit oktaedrischen Habitus und der schwarzfarbige Sphalerit sind vom alten her bekannt. Die Untersuchung des Pyrits vom Retezi-Erbstollen hat *L. Tokody* verfertigt (11). Als eine Neuheit kam Tetraedrit in kleinsten Kriställchen vor, auf welchen die Flächen des Tetraeders o {111} und des Triakistetraeders n {211} zu erkennen sind. Da das Pulver dieses Tetraeders nicht grau, sondern rotbraun ist, haben wir hier offenbar mit Zinktetraedrit zu tun.

Die Bestimmung der längs gestreiften, an Bournonit (eventuell an Andorit) erinnernden dunkelgrauen metallglänzigen Prismen war nicht möglich, da das zur Verfügung stehende Prüfungstoff ungenügend war.

Die im *Gemeindesteinbrüche von Nadap* am Kontakt des Granits und Andesits vorkommende, hydrothermale, gleichwie aus dem kaolinisierten Granit zum Vorschein gekommene pneumatolytische und Exhalations-Mineralie sind seit langer Zeit bekannt. Zu den älteren schliessen sich jetzt neuere Vorkommen hinzu. Mit den hiesigen Mineralien beschäftigte sich erst *B. Mauritz* ausführlich (3). Von den Zeolithen kamen Levyn, Laumontit, Skolecit und Mesolit in 1940 nach den bekannten Epistilbit, Heulandit, Chabazit und Desmin vor (7). Bei Gelegenheit der im Sommer des Jahres 1953 ausgeführten Forschungen fand Verfasser ein neueres Zeolithvorkommen, das die Aufmerksamkeit der Forscher wahrscheinlich darum vermeidet, da es äusserlich dem Desmin radialfaserigen Ausbildung sehr ähnlich ist, und auch seine chemische Zusammensetzung mit jenem vollständig übereinstimmt. Dieser Zeolith ist der ausserordentlich seltener Epidesmin, dessen Nadap in Ungarn das zweite und in Europa das dritte Vorkommen ist. Das erste Vorkommen in Ungarn beschrieb Verfasser aus dem Steinbrüche von Mühlental des Csákhegy bei Szob (15). Der Epidesmin kommt in den Spalten des kaolinisierten Granitporphyrs, das im Gemeindesteinbrüche von Nadap aufgeschlossen ist, in Form von gelblichen seiden-

glänzenden radialfaserigen Aggregate oder Kugeln vor. Sein kugeliges Erscheinen ist sehr selten, und in solchem Falle kann man auch auf der Oberfläche der Kugelchen frei stehende Kristallenden, die charakteristische, mit drei Endflächen begrenzte Kristallform des Epidesmins wahrnehmen. Die Kristallgruppe bildende, seidenglänzende Fasern sind nicht länger, als 4—5 mm. Die aus längeren Fasern bestehende radiale Kristallaggregate erwiesen sich in jedem Falle, als aus Desmin bestehend. Selten kommt es vor, dass die Desmin-Fasern sich in Epidesmin fortsetzen. Solche Anwachsungen hat Verfasser auch bei dem Epidesmin von Szob besprochen. Die zwei Minerale sind voneinander nur in optischem Wege unterzuschneiden. Da Desmin ein monoklines Mineral ist, löscht er schief aus, während der Epidesmin rhombisch ist und löscht zwischen gekreuzten Nikols gerade aus. Die optischen Angaben des Epidesmins sind nach Gordon (16):

»Das Mineral ist optisch: —, $\alpha = 1.485$, $\beta = 1.495$, $\gamma = 1.500$,
 $\gamma - \alpha = 0.015$

Die optische Achsenebene $\parallel 100$:

$a = Y$, $b = Z$, $c = X$.

$B_{xa} \perp c (001)$, $2E = \text{nahe } 40^\circ$

Die Längsrichtung der Epidesminfasern (von Nadap): α

$\alpha = 1.485$, $\gamma = 1.500$, $\gamma - \alpha = 0.015$

Die Fasern entsprechen demgemäss den in der Richtung der c-Achse sich gestreckten Kristalle, im Gegensatz zum Desmin, bei dem die a-Achse die Richtung der Verlängerung ist. Die Messungsangaben stimmen mit denen Gordons genau überein, während bei dem Epidesmin von Szob eine kleine Abweichung festzustellen ist.

Genetisch ist der Epidesmin eines der jüngsten Glieder der Zeolithreihe, denn er kristallisierte nach Desmin (Schriftum 5, Seite 1057) aus der schon bis 100° sich abgekühlten Lösung. Mit dem Epidesmin stieg die Zahl der von Nadap beschriebenen Zeolithe auf 9.

Aus den Spalten des kaolinisierten Granitporphyrs sind Molybdänit, Hämatit, Pyrit, Baryt und Sphalerit von lange her bekannt (2, 5, 6). Die Reihe der *Erzminerale* muss man jetzt Galenit, Chalkopyrit und Tetraedrit ergänzen.

Der Galenit kam in kleinwinzigen Hexaeder glänzender Oberfläche vor. Der Sphalerit kam neuerdings in blassgelben durchscheinenden, diamantglänzenden Kristalle zum Vorschein, im Gegensatz zu den schwarzen, kristallographisch nicht gut begrenzten Körnern des älteren Vorkommens. Wieder kam auch der Molybdänit vor.

An den einfachen Kristallen des Sphalerits sind die im Gleichgewicht entwickelten Flächen des positiven und des negativen Tetraeders wahrzunehmen. Die Ecken dieses scheinbaren Oktaeders stumpfen die Flächen des Hexaeders, ihre Kanten die schmalen, streifförmigen Flächen des

Rhombdodekaeders ab. An den Tetraederflächen sieht man meistens dreieckförmige vizinale Pyramide. Hie und da tritt auch das Triakistet-raeder m {311} an den Kristallen auf. Die Hexaederflächen sind am meisten glanzlos, während die Flächen der m {311} mit der Kombinationskante (111) : (311) parallel gestreift sind. Die Kristalle sind beinahe in jedem Falle Zwillinge nach (111). Manchmal kommen der Spinellzwillingen ähnliche Gestalten zustande, am meisten beobachtet man aber polysynthetische lamellare Zwillinge.

Die kleinwinzigen schwarz angelaufenen Kriställchen des Chalkopyrits sind tetragonale Bisphenoide. Sehr selten sind die fahlgraue, mit nicht glänzenden Flächen begrenzten Tetraeder des Tetraedrits.

Aus Chalkopyrit und Tetraedrit war das Untersuchungsmaterial so gering, dass keine nähere Angaben von ihnen mitzuteilen sind.

Der *Turmalin von Antoniahegy* hat B. Jantsky aufgefunden und die Aufmerksamkeit des Verfassers an ihn gelenkt. Am höchsten Punkt der Landstrasse von Nadap-Lovasberény führt eine Wegverzweigung nach dem Tiergarten. Von dieser Verzweigung abweichend am Hügelabhang erreicht man in einzigen Minuten den von B. Jantsky ausgegrabene, beziehungsweise ausgesprengte Forschungsgraben. Der Graben schliesst einen Quarzitgang auf, welcher Turmalin, grösstenteils in radialfaserigen Aggregate, in Menge enthält. In den Poren und Spalten sind hie und da auch aufgewachsene Kriställchen mit messbaren Terminalflächen zu finden. Die Gestalt dieser Kriställchen bestimmt meistens das trigonale Prisma I. Ordnung a {1010}, aber beinahe immer vorhanden sind auch die Flächen des hexagonalen Prismas II. Ordnung a {1120}. Diese letztere spielen stellenweise die Rolle der vorherrschenden Form. Die terminalen Flächen sind gewöhnlich die Flächen des Rhomboeders r {1011}, stellenweise erscheint aber das Rhomboeder o {0221} in Form kleinwinziger Flächen. An den Rhomboederwinkel, wie es beim Turmalin gewöhnlich ist, kann man oft eine ziemlich grosse Abweichung von den berechneten Werte feststellen ($r : r' = 41 - 47^\circ$), zum Beweise dessen, dass die chemische Zusammensetzung der Kriställchen nicht einheitlich ist.

Die Farbe dieser Kristalle wechselt von grünlichgrau bis schwarz in jedem Farbenton. In ihnen ist Borsäure mit einem, aus KHSO_4 -Fluoritpulver bestehender Perle leicht nachzuweisen. Der Pleochroismus ist sehr lebhaft:

ϵ = bräunlichgrau, ω = dunkelgrün. Die Brechungsindizes:

$$\epsilon_D^{25} = 1.628, \omega_D^{25} = 1.643$$

Die Doppelbrechung ist also sehr gross und negativ:

$$\epsilon - \omega = -0.023.$$

Ausserhalb des Quarzes begleitet ihn ein feiner, schuppiger Talk. Er ist ein charakteristisches kontakt-pneumatolytisches Gebilde.

Auf grund der Gesagten sind als Neuheit zu betrachten: Der Aragonit von Pátka, der Zinktetraedrit des Retezi-Erbstollens und ein näher nicht definierbares Mineral, das an Bournonit (eventuell an Andorit) erinnert,



aus dem Gemeindesteinbruche von Nadap der Epidesmin, der Tetraedit, der Chalkopyrit und der blassgelbe durchscheinende Sphalerit. Die Frage des Pseudokampilit-Mimetesits von Pákozd und Szűzvár blieb unentschieden.

ÖSSZEFOGLALÁS.

Szerző röviden ismerteti a Velencei-hegységgel foglalkozó földtani és ásványtani irodalmat. Megállapítja, hogy a hegységben előforduló hidrotermális ásványok túlnyomórészt a gránit-magma utóműködésének termékei. Csak a nadapi kontakt-előfordulás kivétel. A hegységben előforduló ércesedés, Jantsky B. által megállapított két típusával nem ért egyet, mert a meleghegyi antimonit-előfordulást epithermális antimonit kvarc-telér jellegűnek tartja. Megállapítja a kvarc-, fluorit-, és barit-telérek epithermális jellegét. Szerinte az epithermális övezet nagy részét az erózió már lehorzsolta és így kérdéses marad, hogy a mezotermális övezet, mely feltehetőleg az érc-teléreket tartalmazza, milyen mélységben keresendő.

E munkájában a szerző az 1933. év folyamán a Velencei-hegységben előkerült újabb ásvány-előfordulásokat dolgozta fel. A pátkai körakáshegy érc-teléréből »úrvölgyi típusú« aragonitot ismertet. A szűzvári malomnál feltárt érces telérből leírja a Jantsky által megtalált piromorfitot. Újdonságként ismerteti a malachitot és egy piromorfit-sorba tartozó arzéntartalmú ásványt, azonban ez utóbbit pontosan meghatározni az előkerült anyag csekély volta miatt nem lehetett. E ritka ásvány a pákozdai fluorit likacsáiban is előfordul. Szerző közli a zöld piromorfit elemzési adatait.

A sukorói ördöghegyi bányában szfaleritet, galenitet és lemezes markazitot észlelt. A retezi lejtaknából cinktetraeditet és egy bournonitra emlékeztető ásványt említ. A nadapi községi bányából új előfordulásként ismerteti az epidezmit, galenitet, kalkopiritet, tetraeditet és a halványsárga, áttetsző szfalerit kristályokat. Közli szerző a már ismert Antónia-hegyi turmalin kristálytani és optikai adatait.

SCHRIFTTUM.

- 1) A. Vendl: A Velencei Hegység Geológiai és Petrográfiai Viszonyai. (M. Kir. Földt. Int. Évkönyve. Bd. XXII. H. 1.)
- 2) F. Schafarzik: Molybdánit Nadapról. (Fejér m.) és Fluorit Nadapról. (Földt. Közl. Bd. 38. S. 590—592. 1908. Ásványtani Közlemények.) Dieselbe in deutscher Sprache am selben Orte S. 657—659.)
- 3) B. Mauritz: Új zeolith-lelethely. (Földt. Közl. Bd. 38. S. 190. 1908.) und B. Mauritz: A nadapi zeolithek; Zeolithe von Nadap. (Ann. Mus. Nat. Hung. Bd. VI. S. 537—554. 1908.)
- 4) E. Hunek: Két ásvány új hazai termőhelye. (Földt. Közl. Bd. 40. S. 628. 1910.)
- 5) R. Reichert: Laumontit a nadapi gr. Cziráky-féle bányából. (Földt. Közl. Bd. 54. 77. 1924)
- 6) J. Erdélyi: A nadapi barit és hematit. (Der Baryt und Hämatit von Nadap). Földt. Közl. Bd. 69. H. 10—12. S. 1—6.
- 7) J. Erdélyi: Újabb adatok a nadapi községi bánya ásványtani ismeretéhez. (Mat. és Term. Tud. Ért. Bd. 59. 1039—1059. 1940.)
- 8) J. Erdélyi: Der Baryt von Sukoró. (Acta Geologica Acad. Scient. Hung. 1952. Tom. I. Fasc. 1—4.
- 9) L. Tokody: Kristálytani vizsgálatok magyarországi piriteken. (Mat. és Term. Tud. Közl. Bd. 40. No. 1. S. 3—34. und L. Tokody: Kristallographische Untersuchungen an Pyriten aus dem Karpathenbecken. (Acta Geologica. Tom. I. Fasc. 1—4. S. 327—337. 1952.)
- 10) J. Erdélyi and V. Tolnay: Jarosite from Mount Gécsi. (The Mountain Range of Velence). (Acta Mineralogica Petrographica Inst. Min. A. Petr. Universitatis Szegediensis. Tom. VII. 65—67. 1954.)

11) *L. Tokody*: Minerogenetische Trachtstudien an Pyriten aus dem Velenceer-Gebirge. (Annales Hist.-Nat. Mus. Nation. Hung. 6. 1955. 15—19.)

12) *B. Jantsky*: A Velencei hegység hidrotermális ércesedése. (M. Tud. Akad. Műszaki Tud. Oszt. Közl. Bd. V. N^o. 3. S. 68—83.)

13) *V. Zsivny*: Cerusszit a Velencei hegységből. (Földt. Közl. Bd. 83. H. 4—6. S. 156—162.)

14) *H. Leitmeier und F. Feigl*: Ein rascher empfindlicher Nachweis der Phosphorsäure. (Min. u. Petr. Mitteil. Abt. B. 39. 224. 1928.)

15) *J. Erdélyi*: Epidezmin a szobi Csákhegy malomvölgyi bányájából. (Földt. Közl. Bd. 73. S. 493—497. 1943); Epidesmin aus dem Steinbruch des Malomvölgy (Mühlental) bei Szob. (Kom. Nógrád). (Ebendort S. 605—606.)

16) *S. G. Gordon*: Two American Occurrences of Epidesmine (Amer. Miner. Vol. 5. p. 167. 1920. und Vol. 4. p. 145.)

THE DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF THE MnO_2 — Mn_2O_3 — Mn_3O_4 SYSTEMS

BY GY. GRASSELLY

(Mineralogical-Petrographical Institute of the University, Szeged)

INTRODUCTION

Many investigators have dealt with the thermal behaviour, structure and modifications of the different manganese oxides. Extensive data is also available in the literature concerning the microscopical examinations of the oxidized manganese minerals.

However, little attention has been focussed to develop a simple method for the simultaneous determination of the different oxide components. A method is required by means of which based on chemical analytical data the proportion of the oxide components in an artificial mixture, or in natural ore complex can not only be approximately estimated but exactly determined. Such a method is not so useful for analytical purposes, but rather for the geochemistry of the manganese ore deposits furnishing useful data from the point of view of the genesis of the different manganese ores.

So far, in the course of the chemical analysis the total manganese content was determined and given in terms of MnO , the active oxygen amount was also determined thus the final result of the analysis was given in terms of MnO and O . The second method used recalculates first the total manganese content determined by means of the Volhard-Wolff method to MnO_2 and then determines the actual MnO_2 content too by means of the oxalate or ferrous-sulphate methods. The latter amount is subtracted for the total manganese content also given in terms of MnO_2 and the difference calculated to MnO . Thus in the final results of the analysis in this case MnO_2 and MnO are given. In the different papers the analytical data relating to the oxidized manganese ores the composition is indeed given in terms of MnO and O or MnO_2 and MnO .

Concerning the determination of the active oxygen content (MnO_2 content) it should be noted that the presence of ferrous iron interferes with the determination, both in the case of the oxalate method and in that of the ferrous sulphate one. Ferric iron does not interfere. In the presence of FeO an MnO_2 determination will be low in proportion to the amount of FeO present. Once the FeO content exceeds the MnO_2 , then it is

impossible to determine MnO_2 (active oxygen) chemically. The most that can be done when MnO_2 is in excess of FeO is to determine the excess.

It is possible that in many cases these data are sufficient for the chemist as he knows the effect value of the oxidized manganese ore through the determination of the active oxygen. However, the mineralogist is always also interested in the mineral composition of the ore complex as from the geochemical genetical point of view this is very essential. Thus he attempts to establish from the above data through calculation and/or microscopic examinations what kind of, and mainly what amounts of manganese oxide the materials investigated contains. The determination described below is designed to substitute these calculations by an exact method which enables the determination of the composition of the MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 systems — taking the most frequent components into consideration — merely on the basis of the data of the chemical analysis.

THE POSSIBILITY OF DETERMINATING THE COMPOSITION MERELY ON THE BASIS OF THE MnO_2 - MnO OR MnO - O VALUES.

It was mentioned above that the mineralogist had to carry out calculations even if he possessed analytical data and if he also supplemented these calculations with microscopical examinations he could after all not obtain quite precise results. There are, of course, simple cases when the quality of the manganese ore can be unequivocally determined on the basis of the above data.

For example on dealing with the material of the Hungarian manganese ore occurrences those occurring at Regéc were also investigated. The total manganese content expressed in terms of MnO_2 determined by means of the Volhard-Wolff procedure was 15,19 per cent and that determined with the oxalate procedure was 15,39 per cent. A similar result was obtained on examining the substance of the occurrence of Mád. On estimating the total manganese content and returning it as MnO_2 or by determining the amount of the MnO_2 actually present with the oxalate procedure the MnO_2 content of the material was always 37,7 per cent.

Hence the correspondence within error limits of the MnO_2 content determined by means of different procedures points to the fact that in the above and similar cases the presence of pure pyrolusite may be taken into account.

There are, however, also more complex cases in which the MnO_2 - MnO or MnO - O values, respectively, are perhaps enough for the evaluation of a manganese ore from the industrial point of view, but are not sufficient for the determination of the exact mineral composition, the estimation of the proportion of the single components. For each given MnO - O or the corresponding MnO_2 - MnO values, respectively, in the presence of two components (MnO_2 - Mn_2O_3 , MnO_2 - Mn_3O_4 , Mn_2O_3 - Mn_3O_4) — with the exception of two values — there may be in all cases two different possible composition, or in the presence of three components a whole sequence of possible compositions.

The two exceptional cases mentioned above are:

- a) $\text{MnO}_2 =$ per cent and $\text{MnO} = 0,00$ per cent or corresponding to it respectively, $\text{MnO} = 81,59$ per cent and $\text{O} = 18,41$ per cent. In the case of these values only MnO_2 is present.
- b) $\text{MnO}_2 = 37,99$ per cent and $\text{MnO} = 62,01$ per cent or corresponding to it, respectively, $\text{MnO} = 93,01$ per cent and $\text{O} = 6,99$ per cent. In this case only Mn_3O_4 may be present. (Fig. 1.)

These two extreme MnO_2 — MnO or MnO — O values, respectively, may be considered as two limit values, thus between them each pair may have two binary and a whole sequence of ternary systems varying in composition.

For example: $\text{MnO}_2 = 50,00$ per cent and $\text{MnO} = 50,00$ per cent, or corresponding to it $\text{MnO} = 90,80$ per cent and $\text{O} = 9,20$ per cent. Hence in the case of two components the composition of the two possible systems is:

	MnO_2 %	MnO %	MnO %	O %
20 % MnO_2 + 80 % Mn_3O_4	50,4	49,6	90,73	9,27
71 % Mn_2O_3 + 29 % Mn_3O_4	50,07	49,93	90,78	9,22

On the contrary besides these values a whole sequence of ternary systems are possible. Only to mention some examples:

Table 1.

Composition	MnO_2	MnO	MnO	O
	weight		per cent	
66 % Mn_3O_4	25,03	40,92	61,39	4,61
20 % Mn_2O_3	11,00	9,00	17,98	2,02
14 % MnO_2	14,00	0,00	11,43	2,57
100 % mixture	50,08	49,92	90,80	9,20
45 % Mn_3O_4	17,10	27,90	41,86	3,14
50 % Mn_2O_3	27,50	22,50	44,93	5,07
5 % MnO_2	5,00	0,00	4,08	0,92
100 % mixture	49,60	50,40	90,87	9,13
37 % Mn_3O_4	14,06	22,94	34,42	2,58
60 % Mn_2O_3	33,00	27,00	53,92	6,08
3 % MnO_2	3,00	0,00	2,45	0,55
100 % mixture	50,06	49,94	90,79	9,21
73 % Mn_3O_4	27,74	45,26	67,90	5,10
10 % Mn_2O_3	5,50	4,50	8,99	1,01
17 % MnO_2	17,00	0,00	13,83	3,12
100 % mixture	50,24	49,76	90,77	9,23

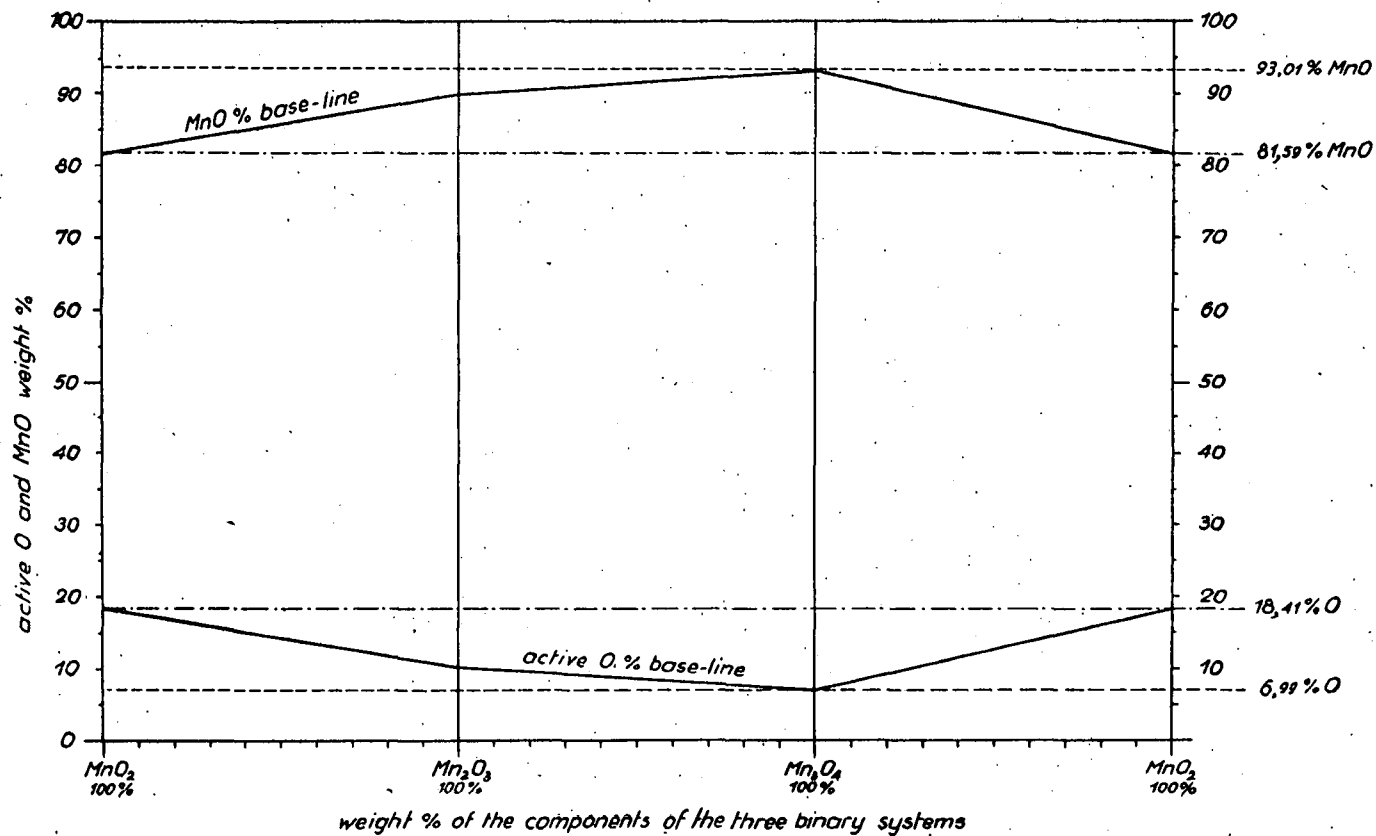


Fig. 1.

It is not necessary to continue the enumeration of ternary systems varying in composition and containing in equal amounts 50 per cent MnO_2 and 50 per cent MnO or correspondingly 90,8 per cent MnO and 9,20 per cent O , respectively. (In Table 1. the minimal numeral deviations from the assumed MnO_2 — MnO and MnO — O values in the composition of the various mixtures are due to the fact that in the mixtures the percentages of the oxides was rounded up.)

The following Table 2. shows what kind of composition the binary systems have which correspond to the different MnO_2 — MnO and the corresponding MnO — O values, respectively. (Of course not a total survey is given, but only the composition of the binary systems which can be read on Fig. 2. belonging to the values calculated per 5 per cent of the MnO_2 content.)

The MnO_2 — MnO content of the systems composed of MnO_2 — Mn_2O_3 — Mn_3O_4 which were investigated can only vary between value limits of 100 per cent — 0 per cent and 38 per cent — 62 per cent or correspondingly those of its MnO — O content between 81,59 per cent — 18,41 per cent and 93,01 per cent — 6,99 per cent. This holds good if the system has two or three components, or even only contained one of the mentioned oxides.

The composition of the three oxides is usually represented in terms of MnO_2 — MnO or MnO — O values. The theoretical values calculated on the base of the formula are as follows:

	MnO ₂	—	MnO	MnO	—	O
MnO ₂	100,00	—	0,00	81,59	—	18,41
Mn ₂ O ₃	55,06		44,94	89,86		10,14
Mn ₃ O ₄	37,99		62,01	93,01		6,99

The use of the MnO — O values for all three oxides to express the composition is unequivocal and correct, but the same does not hold good to the same extent if the composition is expressed in MnO_2 — MnO values. Namely whilst Mn_3O_4 can be considered to be $\text{Mn}_2^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$ and also as $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ on the other hand, the expression of Mn_2O_3 as $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ i. e. $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ cannot be considered as logical, considering that Mn_2O_3 contains trivalent and not divalent and tetravalent manganese. (Besides, the question as to whether the manganite only contains trivalent manganese or di- and tetravalent one is not yet settled decisively.) In the following only the MnO — O values will be used as with these the composition of all oxides can be logically represented.

As can be seen from the above data with the exception of the two cases mentioned the exact establishment of the composition, merely on the basis of the MnO — O values, is not even possible if it is sure that only two of the three components are present, but becomes impossible in the presence of all three components. Hence for the unequivocal definition of the composition still one factor is required. Therefore, the thermal behaviour of the oxides in question will be dealt with briefly.

Table 2.

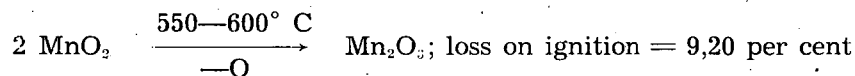
MnO ₂ — MnO		MnO — O		The composition of both possible binary systems expressed in weight per cents			
weight per cents							
100	0	81,59	18,41	MnO ₂	100	—	
95	5	82,51	17,49	MnO ₂	89	MnO ₂	92
				Mn ₂ O ₃	11	Mn ₃ O ₄	8
90	10	83,43	16,57	MnO ₂	78	MnO ₂	84
				Mn ₂ O ₃	22	Mn ₃ O ₄	16
85	15	84,35	15,65	MnO ₂	66	MnO ₂	76
				Mn ₂ O ₃	34	Mn ₃ O ₄	24
80	20	85,27	14,73	MnO ₂	55	MnO ₂	68
				Mn ₂ O ₃	45	Mn ₃ O ₄	32
75	25	86,19	13,81	MnO ₂	44	MnO ₂	60
				Mn ₂ O ₃	56	Mn ₃ O ₄	40
70	30	87,11	12,89	MnO ₂	33	MnO ₂	52
				Mn ₂ O ₃	67	Mn ₃ O ₄	48
65	35	88,03	11,97	MnO ₂	22	MnO ₂	44
				Mn ₂ O ₃	78	Mn ₃ O ₄	56
60	40	88,95	11,05	MnO ₂	11	MnO ₂	36
				Mn ₂ O ₃	89	Mn ₃ O ₄	64
55	45	89,86	10,14	Mn ₂ O ₃	100	MnO ₂	28
						Mn ₃ O ₄	72
50	50	90,80	9,20	Mn ₂ O ₃	71	MnO ₂	20
				Mn ₃ O ₄	29	Mn ₃ O ₄	80
45	55	91,72	8,23	Mn ₂ O ₃	59	MnO ₂	12
				Mn ₃ O ₄	41	Mn ₃ O ₄	88
40	60	92,64	7,36	Mn ₂ O ₃	11	MnO ₂	4
				Mn ₃ O ₄	89	Mn ₃ O ₄	96
38	62	93,01	6,99	Mn ₃ O ₄	100	—	

THE LOSS ON IGNITION, OR THE ACTIVE OXYGEN CONTENT AS FACTORS OF THE DETERMINATION OF THE COMPOSITION

At high temperatures the most stable oxide of manganese is Mn_3O_4 . If manganese oxides are heated in air at $1000^\circ C$ all are converted to Mn_3O_4 . Thus the sample examined contains only Mn_3O_4 then e. g. heating to $700^\circ C$ there occurs no change, no loss on ignition - nor any difference between the active oxygen content of the sample ignited at $700^\circ C$ and between that of ordinary temperature can be observed. On the other hand, if the sample also contains some Mn_3O_4 this component does not undergo any change in the course of the heating.

According to Mason in air Mn_2O_3 is stable between temperature limits of $530-940^\circ C$. The lower temperature limit is insignificant as Mn_2O_3 if heated to temperatures below $530^\circ C$ cannot be converted into another manganese oxide, however, at $900^\circ C$ its conversion into Mn_3O_4 begins, as is shown by the DTA examinations. If it is heated at $700^\circ C$ like Mn_3O_4 it does not undergo any change.

As contrasted with the above oxides MnO_2 heated at $550-600^\circ C$ loses oxygen thus it is converted into Mn_2O_3 with a loss of weight.



As in the course of heating at a temperature of $700^\circ C$ of the oxides in question merely MnO_2 undergoes a change at the first approach it seems as if the loss of weight would represent a useful factor for the determination of the composition. Thus in the following it will be investigated if the value of the loss on ignition can be used for our purposes and if so between which limits.

I. On heating the sample at $700^\circ C$ no loss on ignition could be observed.

a) In this case all three components cannot be present, MnO_2 will be missing, the presence of Mn_2O_3 or Mn_3O_4 or possibly some kind of mixture of the two can be seen from the determination of the $MnO-O$ values of the sample of ordinary temperature and in the case of mixture the composition can be established on diagram N^o. II. of Fig. 2. As can be seen on Table 2. this case may occur (i. e. a lack of MnO_2 simplifying essentially the estimation of the composition) if the value of $MnO-O$ ranges between the value limits of 89,86 per cent — 10,14 per cent and 93,01 per cent — 6,99 per cent. Namely in such cases only pure Mn_2O_3 or pure Mn_3O_4 can be present, or a mixture of the two, however, the mixture containing MnO_2 are surely lacking.

b) However, the possibility that the presence of compounds oxidizing at this temperature diminishing the value of the loss on ignition must be kept in mind and it may be assumed that there occur cases when the loss on ignition caused by the possible presence of slight amounts of MnO_2 is just compensated by the increase in weight due to the oxidation of the oxidisable impurities (oxidation of ferrous iron to ferric iron). In such a

case also MnO_2 is present loss on ignition will not be observable i. e. the lack of loss on ignition must not be considered as the lack of the presence of MnO_2 .

II. On heating the sample at 700° C a loss of weight could be observed.

This loss of weight, concerning natural manganese ores may be due to the following factors only taking the most frequent and essential possibilities into consideration:

- a) The conversion of MnO_2 into Mn_2O_3
- b) Loss of water, in the presence of clay minerals, in the case of MnOOH or some other minerals containing water
- c) Loss of CO_2 , in the presence of carbonates

Thus the possibilities mentioned above, b and c, increase the loss of weight due to the conversion of the MnO_2 present, which amount of the loss on ignition could be represent the measure of the quantity of MnO_2 converted. Hence a loss on ignition does not definitely point to the presence of MnO_2 . If a complete analysis is available there is no special difficulty as on subtracting the determined amount of H_2O and CO_2 from the total loss on ignition the part equivalent with the MnO_2 content is obtained.

Thus essentially the two following possibilities must be taken into account:

1) The loss on ignition observed at the sample heated at 700° C can only be due to the conversion of the MnO_2 component of the ore or the artificial oxide-mixture. 2) The loss on ignition is not only caused by the conversion of the MnO_2 , but other factors also play a role in its development.

In the first case — which usually only occurred with very pure natural manganese ores and principally with artificial oxide-mixtures — naturally the loss on ignition can be considered as the decisive factor for the estimation of the composition in the course of graphical plotting. In the second case if the loss of weight associated with the conversion of the MnO_2 can be precisely calculated, i. e. if it can be exactly established which other factors and in the first place to which extent played a role besides the loss of oxygen at the development of the loss on ignition, the value obtained in this manner is also useful datum for the determination of the composition. However, as can be seen these data represent more or less exact calculations.

From the above it can be established that for the estimation of the composition — besides the MnO—O value — the loss on ignition can only be considered as occasionally useful factor but not a general one.

Let us assume that it is not possible to estimate the amount of the loss on ignition which is related to the change of MnO_2 and which would be consequently in proportion to the amount of MnO_2 , i. e. that we are searching for a factor substituting the loss on ignition from the value of which in every case the amount of MnO_2 may be unequivocally deduced.

This factor is the ΔO per cent representing the value of the difference of the active oxygen content of the sample of ordinary temperature and of

that heated at 700° C. With it the exact proportion of the components of the mixture can be established. The active oxygen content of the different oxides is:

$\text{MnO}_2 = 18,41$ per cent; $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 10,14$ per cent; $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 6,99$ per cent
 Considering that on heating at 700° C only MnO_2 undergoes a change, the other oxides not, thus their active oxygen content also remains unchanged if one can be observed a difference between the active oxygen content of the sample of ordinary temperature and the heated one this change can only be due MnO_2 content and the measure of the change can only be proportional with the amount of MnO_2 .

MnO_2	700° C	Mn_2O_3
81,59 per cent	MnO	89,86 per cent
18,41	O	10,14
$\Delta \text{O} = 8,27$ per cent		

This value can be used in all cases as it can exclusively be observed in the presence of MnO_2 , other factors due not play a role in its development thus it can be unequivocally applied in the case of ores containing little amount of manganese oxides, also in presence of clay minerals, together with the MnO—O value for the determination of the composition.

THE MEASUREMENTS REQUIRED FOR THE DETERMINATION OF THE COMPOSITION AND THE GRAPHIC PLOTTING OF THE DATA.

Summarizing the above factors for the determination of the composition of an unknown mixture the following values i. e. the measurements furnishing these values are needed:

1) The total manganese content of the sample of ordinary temperature and that of one heated for three hours at a temperature of 700° C is estimated by means of the Volhard-Wolff method and expressed in terms of MnO .

2) The active oxygen content of a sample of ordinary temperature and that of heated at 700° C is determined by means of the oxalate method and expressed in terms of O.

3) The MnO—O content of the sample of ordinary temperature and that of ignited at 700° C is recalculated to 100 per cent and on the basis of these values the ΔO per cent expressing the change of the active oxygen content is calculated.

Having assessed these data they are graphically plotted thus the exact composition of artificial oxides and of pure or to a different extent contaminated natural substances containing components of MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 can be established.

The diagram applied for the plotting is the phase-diagram of the ternary systems i. e. a prism the basis of which is formed by the triangular diagram, since it shows the composition of every possible mixture. Each side then corresponds with a binary system. However, it is not applied as

a space model, but laid out in the plane. Namely, the diagrams of the possible three binary systems are placed beside one another and the triangular diagram is fitted to the middle one. On the triangular diagram the amount in per cent of all three constituents can be illustrated. (Fig. 2.) Every point in the triangle represents a unique composition, respectively.

On the ordinates (I. II. III.) of the diagrams of the binary systems the theoretical MnO and O content of the pure constituents is plotted in weight per cent and the corresponding values are connected. Thus the baseline of MnO and O is obtained. Simultaneously the composition is represented by abscissae thus any proportion of the components in the diagrams of the three possible binary systems may be represented by a point on the abscissa.

The active oxygen change which MnO_2 undergoes when it is heated at 700°C and turns into Mn_2O_3 is also denoted — at the MnO_2 constituents — on the ordinates of diagrams I. and III. (For the sake of precise reading this value was denoted in a tenfold scale.) As in the case of Mn_2O_3 and in that of Mn_3O_4 the change of the active oxygen content in the course of the heating is zero the points (representing the change of the active oxygen content) plotted on the ordinates of MnO_2 are connected with the zero points of the ordinates of Mn_2O_3 and Mn_3O_4 , respectively. Thus the active oxygen change, the ΔO baseline — illustrated with the dotted line — is obtained. Thus depending upon the MnO_2 content the ΔO per cent ranges in an ideal case between 0—8,27 per cent.

Therefore, on the basis of the theoretically calculated data originating from the ideal composition the diagram can be already previously prepared. Owing to this it is also necessary to recalculate to 100 per cent the data obtained at the actual determination mentioned above, enabling these data to be directly illustrated on the diagram.

In the case of binary systems if different MnO—O values (recalculated to 100 per cent) belonging together are plotted on to the ordinate and draw from these points parallels to the abscissa it can be seen that in the case of two-two components actually only two value pairs are possible as only MnO_2 or Mn_3O_4 , respectively, can be present (Fig. 1.). In the case of all other MnO—O values a straight line drawn parallel to the abscissa will always intersect on two of the three diagrams the baseline of MnO and O. On projecting these points of intersection on to the abscissa the composition of the two possible binary systems belonging to the measured MnO—O values is obtained.

In the following let us assume that the presence of all three constituents is possible i. e. let us presume that nothing is known of the composition of the sample to be examined only the data mentioned above required for the determination of the composition.

Let the result of the sample examined at room temperature be $\text{MnO} = 90,8$ per cent and $\text{O} = 9,20$ per cent. On plotting these values on diagram No. III. a composition of 20 per cent $\text{MnO}_2 + 80$ per cent Mn_3O_4 is obtained as the composition one of the two possible binary systems. Let us plot this composition on the corresponding side of the triangular diagram (MnO_2 — Mn_3O_4) and let this be point A'. (Fig. 2.)

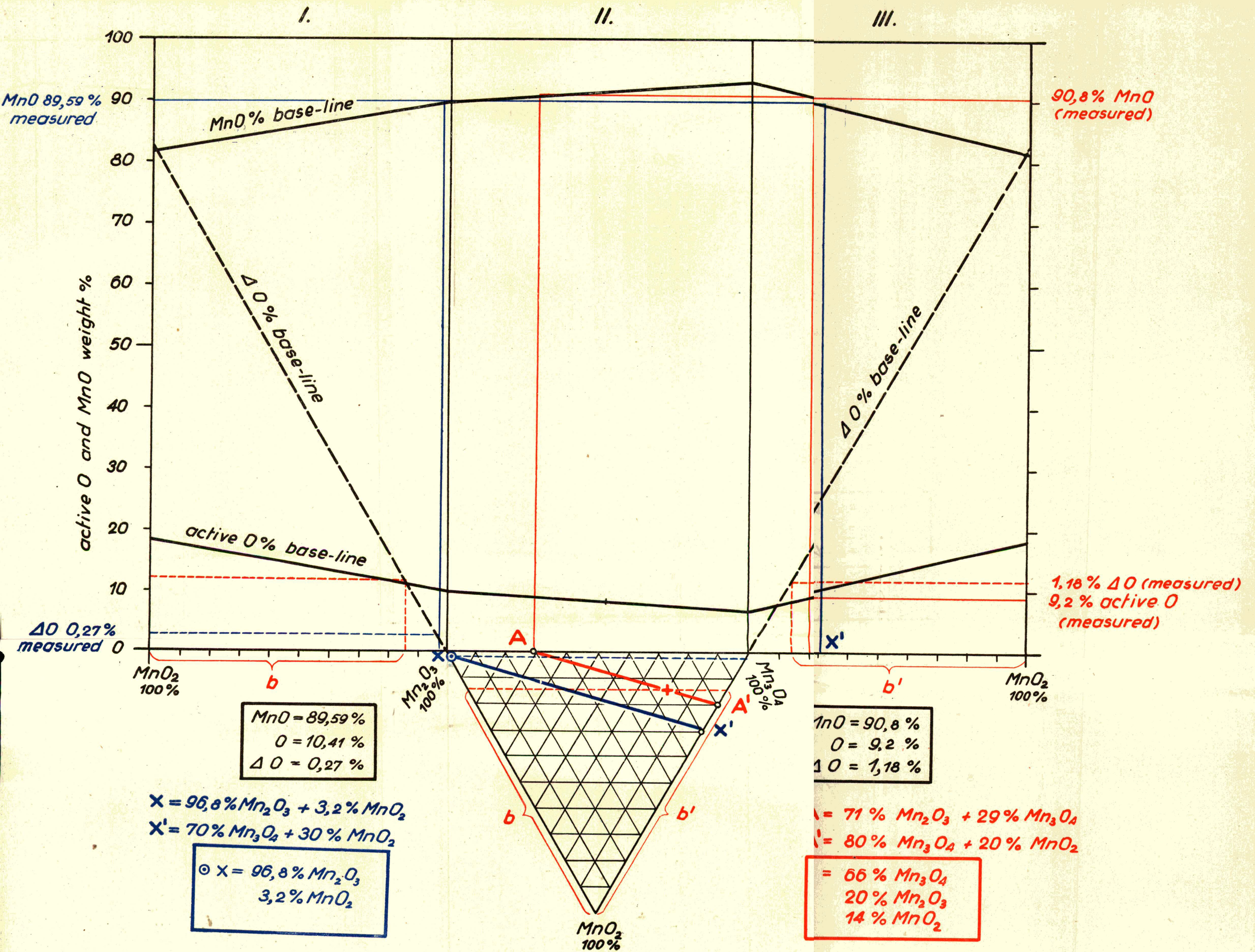


Fig. 2.

The same values on diagram No. II give the composition of the second possible binary system: 71 per cent Mn_2O_3 + 29 per cent Mn_3O_4 . On the corresponding side of the triangular diagram (Mn_2O_3 — Mn_3O_4) point A indicates this composition.

The straight line connecting points A and A' crosses all the points for which — owing to the place in the triangular diagram — corresponding ternary systems are also possible owing to the measured MnO—O values, recalculated to 100 per cent.

In the following the measure of the change of the active oxygen content decides whether we are dealing with a binary or ternary system i. e. what the proportion in per cent of the components is in the present system.

To illustrate the further course of the determination the following three examples are stated representing at the same time the three types of possibilities.

a) The values obtained at the examination of the sample heated at 700°C are: MnO = 91,98 per cent and O = 8,02 per cent. On comparing these values with the values of the sample examined at room temperature also recalculated to 100 per cent, $\Delta\text{O} = 1,18$ per cent. A change due to heating is only possible in the case of binary systems which can be plotted on diagrams I. and III. or in the case of any ternary systems: For pure MnO_2 the value of ΔO per cent is plotted on the ordinates of diagrams I. and III. In this instance this value is 1,18 per cent, from this points straight lines are drawn parallel to the abscissa and their points of intersection at the baseline O is projected to the abscissa. The distance between the projected point and the pure MnO_2 (100 per cent) is on diagram I. b and on diagram III. b'. The two distances are always equal. The distance b and b' are plotted on the corresponding sides of the triangular diagram from the MnO_2 corner and the two end points are connected (on Fig. 2. this is designated with a dotted red line in the triangle). This straight line intersects at one point (+) the line A—A'. The locus of the point of intersection in the triangle furnishes the answer to our question: we have a ternary system the composition of which is:

66 per cent Mn_3O_4 + 20 per cent Mn_2O_3 + 14 per cent MnO_2 .

b) If the values obtained in the case of the sample heated at 700°C are: MnO = 92,44 per cent and O = 7,56 per cent then on comparing the data with those of the sample of room temperature ΔO per cent amounts to 1,64 per cent.

The ΔO per cent value is plotted as previously on to the ordinate and its point of intersection with the baseline is projected on to the abscissa and the part cut off measured on the corresponding side of the triangle. On connecting the end points this line will again intersect on one point the line A—A' just at point A'. Namely, the point of intersection the situation of which indicates the composition of the system just lies on the MnO_2 — Mn_3O_4 side of the triangle. In the case of these values the sample investigated has two constituents and its composition is:

20 per cent MnO_2 + 80 per cent Mn_3O_4

c) If on examining the sample after it has been heated no change in the active oxygen can be observed, $\Delta O = 0$ per cent, MnO_2 is not present, hence the system has two components and its composition is given by the point A of the A—A' line lying on the Mn_2O_3 — Mn_3O_4 side of the triangle, i. e. the composition is:

71 per cent Mn_2O_3 + 29 per cent Mn_3O_4 .

The above theoretical example illustrates the course of the determination. In the following a practical instance is given:

The analytical data of a manganite sample from Ilfeld are as follows:

	Sample of room temperature		Sample heated at 600° C	
	measured	calculated to 100 per cent	measured	calculated to 100 per cent
MnO	81,13	89,59	89,68	89,86
O	9,42	10,41	10,12	10,14

On the basis of the values obtained at the examination of the sample of ordinary temperature and recalculated to 100 per cent the composition on diagram N°. I. would be: 96,8 per cent Mn_2O_3 + 3,2 per cent MnO_2 . On Fig. 2. point X indicates on the corresponding side of the triangle this composition.

However, a binary system of 70 per cent Mn_3O_4 + 30 per cent MnO_2 corresponds to the same MnO—O values which composition is given by X' on the corresponding side of the triangle. On the other hand, the points on the line X—X' give the composition of the ternary systems which are also possible at the measured MnO—O values.

Again only the value of ΔO per cent can decide the question. On the basis of the above data ΔO per cent = 0,27 per cent. If this value is plotted on to the ordinate and a parallel line drawn to the abscissa and the point of intersection of this line with the baseline of ΔO per cent projected on the abscissa and the corresponding distances measured on to the two sides of the triangle starting from the MnO_2 corner — as was mentioned in the above theoretical example — the line connecting the two end points (dotted blue line) will intersect the line X—X' at point X.

Thus as the point of intersection X lies on the MnO_2 — Mn_2O_3 side of the triangle, the system contains these two components and its composition is: 96,8 per cent Mn_2O_3 + 3,2 per cent MnO_2 . Hence the examined manganite is contaminated with 3,2 per cent pyrolusite.

If we want to check the exactness of the reading of the diagram the following must be taken into consideration: let us calculate on the basis of the composition read on the diagram the active oxygen content of the two possible systems the composition of which is given by points X and X'.

X

96,8 per cent Mn_2O_3 represents 9,81 per cent O

3,2 per cent MnO_2 represents 0,58 per cent O

X composition represents

10,39 per cent O

X'

70 per cent Mn_2O_4 represents 4,89 per cent O30 per cent MnO_2 represents 5,52 per cent O

X' composition represents

10,41 per cent O; i. e. values are

obtained which are in good agreement with the result of the effective measuring (10,41 per cent O).

If on the other hand, the manganite also contains 3,2 per cent MnO_2 and is thus impurified with pyrolusite, in the case of it being heated at 600—700° C when this MnO_2 turns into Mn_2O_3 , on the basis of calculation this conversion must be associated with a 0,26 per cent oxygen change. The estimated oxygen change is 0,27 per cent, i. e. the composition determined on the basis of the diagram actually corresponds to the real composition.

The exactness of the reading of the diagram can also be controlled on other simple examples. In one of his papers Dubois states that the dioxides having a composition of $\text{MnO}_{1,91}$ — $\text{MnO}_{1,95}$ are definitely contaminated with Mn_2O_3 , although the X-ray diagram only shows the dioxide lines. The data of a MnO_2 prepared by us recalculated to 100 per cent are as follows:

			Wt. %	Mol. props.
MnO	82,18	consequently	Mn 63,71	1,1596
O	17,82		O 36,29	2,2676
				1,95

i. e. the composition of our MnO_2 is precisely $\text{MnO}_{1,95}$. The measure of its contamination by Mn_2O_3 can readily be established of the diagram I. of Fig. 2. The MnO_2 actually contains 93,2 per cent MnO_2 and 6,8 per cent Mn_2O_3 .

The values of the used Mn_2O_3 recalculated to 100 per cent are: $\text{MnO} = 89,78$ per cent and $\text{O} = 10,22$ per cent, i. e. the determined values agree within the limits of error with the theoretical values. However, the MnO — O values — as can be seen on Table 2. — may also correspond to a system of a composition of 28 per cent $\text{MnO}_2 + 72$ per cent Mn_2O_4 . On heating the sample at the temperature of 700° C neither a change of weight nor of the active oxygen could be observed. Thus it is proved that we are dealing with pure Mn_2O_3 and not with the theoretically also possible mixture.

From this MnO_2 contaminated to the extent established above and from pure Mn_2O_3 three mixtures were prepared. The MnO and O content recalculated to 100 per cent of the different mixtures is as follows:

	MnO Wt. %	O. Wt. %
a) 25 per cent $\text{MnO}_2 + 75$ per cent $\text{Mn}_2\text{O}_3 =$	87,90	12,10
b) 50 per cent $\text{MnO}_2 + 50$ per cent $\text{Mn}_2\text{O}_3 =$	86,01	13,99
c) 75 per cent $\text{MnO}_2 + 25$ per cent $\text{Mn}_2\text{O}_3 =$	84,10	15,90

On the basis of the above MnO — O values the real composition of the mixtures can be read on diagram I. of Fig. 2. If the MnO — O values are

calculated from the composition determined on the basis of the diagram the following data are obtained:

	MnO Wt. %	O. Wt. %
a) 23,4 per cent MnO_2 + 76,6 per cent Mn_2O_3 =	87,94	12,06
b) 46,6 per cent MnO_2 + 53,4 per cent Mn_2O_3 =	86,02	13,98
c) 70,0 per cent MnO_2 + 30,0 per cent Mn_2O_3 =	84,08	15,92

The above illustrate that the diagram does not distort. The MnO and O values calculated from the composition determined on the basis of the diagram are in good agreement with the corresponding values determined experimentally. Thus the exactness which can be achieved at the determination can be regarded as identical with the exactness of the applied chemical methods (the determination of the total manganese content according to Volhard-Wolff and the determination of the active oxygen with the oxalate method).

Further examinations are in progress to establish the exact composition if still a fourth component MnO (manganosite) is also present or if the substance also contains MnCO_3 (rodochrosite).

SUMMARY

In the case of MnO_2 — Mn_2O_3 — Mn_3O_4 systems the amount in per cent of the different constituents cannot be unequivocally determined on the basis of the MnO and O content only. The method elaborated by Classen is not either suitable for the determination of the composition of systems containing three components as it is only limited to the simultaneous determination of MnO_2 and Mn_2O_3 .

Of the three oxides only MnO_2 undergoes a change giving off oxygen when it is heated at a temperature of 600—700° C and turns into Mn_2O_3 . Hence by plotting graphically the following data: MnO, O and ΔO established by the chemical analysis the composition of any ternary system respectively that of any binary system which consists of any two of these three components can be exactly determined. The determination can also be carried out in the case of substances containing ferric iron, clay or other silicate minerals which occasionally contain the manganese oxides of higher valency mentioned above, only in slighter amounts.

REFERENCES

- Doelter: Handbuch der Mineralchemie. Bd. III. 2. Stuttgart, 1926.
 Dubois: Hydrate et variétés allotropiques du sesquioxyde de manganèse. Compt. Rend. 199. 1934.
 Groves: Silicate Analysis. London, 1951.
 Mason: Mineralogical Aspects of the System FeO — FeO_2O_3 — Mn_2O_3 . Acad. Dissertation, Stockholm, 1943.
 Pavlovitch: Action de la chaleur sur quelques oxydes de manganèse naturels. Compt. Rend. 200. 1935.
 Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. II. Wien, 1943.

LIQUID-MAGMATIC PYRRHOTITE FROM SZARVASKŐ

(With 9 plates).

BY S. KOCH

(Mineralogical-Petrographical Institute of the University, Szeged)

The textbook »Geochemistry« of *E. Szádeczky*, member of the Hungarian Academy of Sciences, contains on page 247 in the chapter dealing with the geochemistry of nickel the following passage: »According to upto data in the grabbroic mass of the Bükk Mountain Range there occur surprisingly small amounts of nickel.« My paper furnishes an answer to this very true remark giving fresh data concerning the geochemistry of this — from the petrographic point of view — most interesting district of Hungary.

On the western fringe of the Bükk Mountain Range in the environment of the village of Szarvaskő the considerable subvulcanic gabbromagma mass breaking through as a consequence of the movements caused by the formation of the Alps lifted up clay-slate, sandstone and limestone layers from the middle trias. The gabbromagma is strongly differentiated and partly owing to this and to a lesser extent to fusions, extremely varying rockslirs formed. The wehrlite of the Vasbányahegy of Szarvaskő a peridotite containing an exceptionally large amount of ore is well known as an ultrabasic differential product.

It is also known through the investigations of *F. Papp*² and *G. Kisvarsányi*³ that in the oxide ores of wherlite—ilmenite and magnetite—sulphide ores (pyrrhotite and chalcopyrite) occur in traces, according to the above authors »nearly without exception an inclusions«.

In autumn 1954 North-East of the Vasbányahegy at a distance of not quite one kilometer at the Forgalmi mine pyrrhotite and chalcopyrite occurred in an unusual manner in larger amounts. The fragments were collected by I. Miháلتz.

At the two borders of the mine which is reported by *Zs. Szentpétery*⁴ to be classic example of differentiation the magmatite is bounded by contact rocks containing considerable amounts of garnet. In the immediate vicinity of this contact rock the biotitic quartz diorite sample containing a surprisingly large amount of sulphide ores, which separated liquid magmatically from the ultrabasic magma mass was found.

The rock sample weighing originally two kilos contains in addition to the quartz diorite also garnet contact rock. Pyrrhotite occurs in the quartz diorite in patches and veins and the chalcopyrite in it can also be detected with the naked eye. In certain places small droplets of oxide ores can be found. The ore is quite irregularly distributed composing about 25 per cent of the mass of the rock sample. It can also be detected with the naked eye

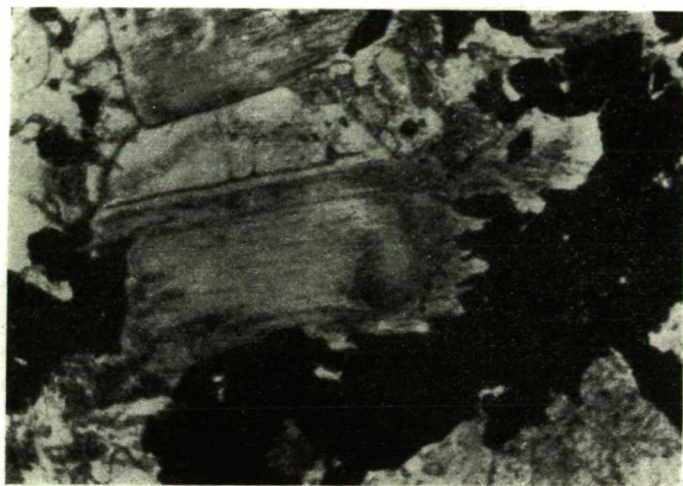


Fig. 1. Biotite bordered by pyrrhotite N // $\times 105$

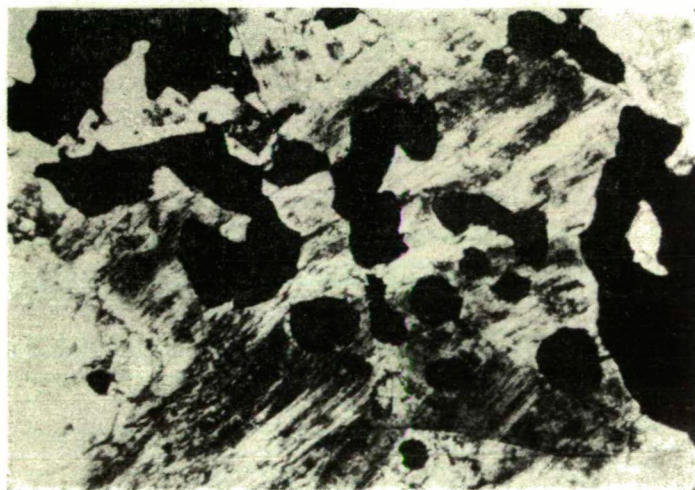


Fig. 2. Pyrrhotite in biotite N // $\times 55$

that the larger pyrrhotite patches are situated in the interstices of the rock forming silicates, what more, some larger biotite plates are »framed« by pyrrhotite. In the silicates smaller pyrrhotite and chalcopyrite granules occur frequently as inclusions (Fig. 1 and 2). The rounded granules of the oxide ores can always be found as inclusions in the larger biotite plates (Fig. 3).

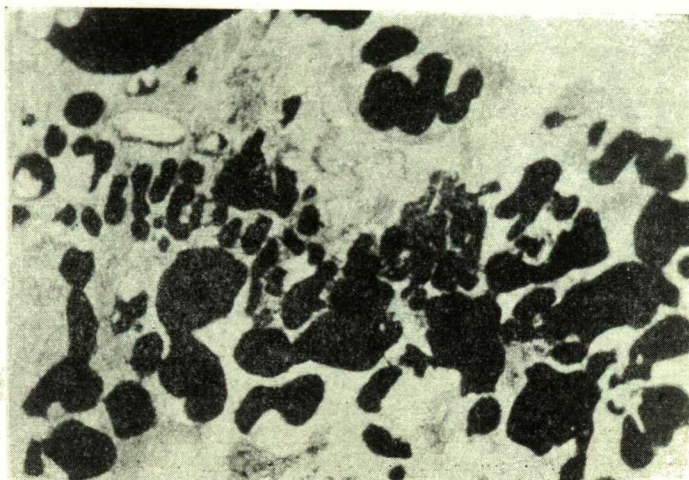


Fig. 3. *Titanomagnetite in biotite and feldspar. N // $\times 55$*

The idiomorphous biotite plates show great folds, the oligoclas feldspar always occurring as polysynthetic twins often shows a zonal structure. The allotriomorphic quartz contains very many small liquid inclusions. The many sillimannites, pointing to the nearness of the contact, is striking.

Of the sulphide ores contained in the rocks pyrite of the first generation is the oldest. Its originally idiomorphous crystals are badly corroded, sometimes only quite rounded granules can be found as inclusions in the pyrrhotite. Besides this primary pyrite this mineral also occur secondarily, it can be found along the lithoclas as a coating. This pyrite is undoubtedly secondary it formed from the pyrrhotite. The amount of primary pyrite is considerably less than that of pyrrhotite and also even than that of chalcopyrite.

The chalcopyrite is an ore occurring relatively extensively. Its tiny crystal 10—25 microns in size embedded in light silicates are idiomorphous showing a granular structure and filling up the interstices of the silicates. The crystallizing silicates in the first place the lathlike plagioclas crystals grew into the ore when it was still plastic (Fig. 4). They are often surrounded by pyrrhotite (Fig. 5). The chalcopyrite granules frequently contain silicate mineral inclusions. If the two ores occur beside each other

the inclusions are always contained in the chalcopyrite and not in the pyrrhotite (Fig. 6).

Among the sulphides pyrrhotite is overwhelmingly dominant. Its small idiomorphous crystals, a few microns in size, are surrounded by light rock formations, its granular grains show a platelike structure. On one of the pyrrhotite granules a peculiar twin laminae structure could be observed



Fig. 4. *Chalcopyrite* N // Oel imm. $\times 330$

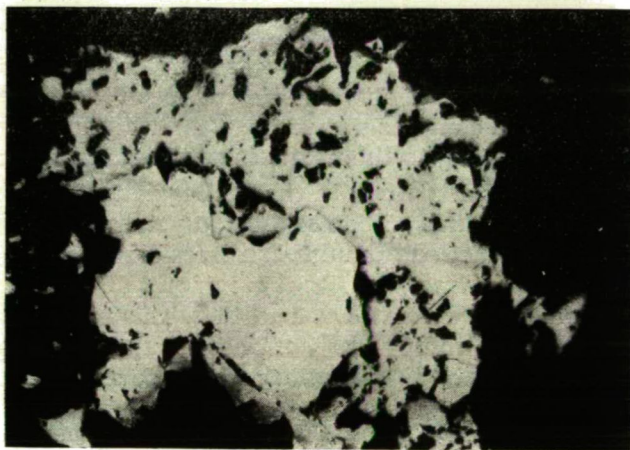


Fig. 5. *Pyrrhotite and chalcopyrite*. N // $\times 120$

(Fig. 7). The light fine spindle pyrrhotite variations situated parallel to the basic plane are well visible.

The pyrrhotite contains along its cleavage planes beside the fissures many pentlandite flames (Fig. 8) and bunches composed by several flames can also be observed. Pentlandite can always be found beside a cleavage-

or fissure, it contains small fissures taking an irregular course (Fig. 9). The author is under the impression that pentlandite is not a product of dismixture, but that its formation from pyrrhotite is due to the effect of the solutions leaking ultimately in along the fissures.

The pyrrhotite contains pyrite and chalcopyrite inclusions, where as smaller pyrrhotite droplets can sometimes be found as inclusions in the



Fig. 6. *Crystal inclusions in chalcopyrite. Oel imm. // $\times 330$*

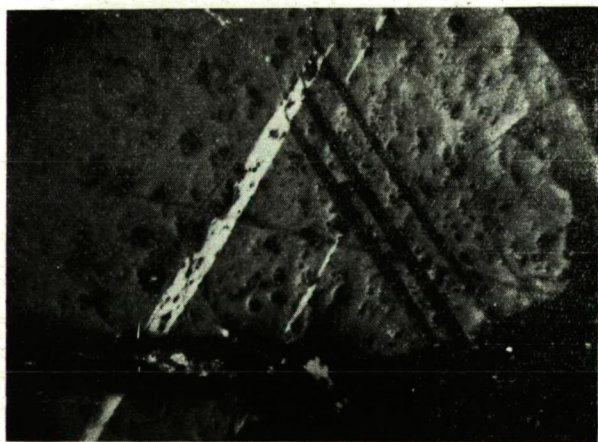


Fig. 7. *Twin-lamellae of pyrrhotite. $N + (85^\circ)$ Oel imm. $\times 190$*

chalcopyrite. Sometimes small rounded magnetite granules could also be detected as inclusion in the pyrrhotite.

Beside the sulphide ores, but in far smaller amounts, oxide ores also occurred mostly magnetite. The small magnetite crystals contained in the light rock formations are idiomorphous, in the biotite the idiomorphous crystals

underwent strong resorption, their edges are toothed, around the ore granule the biotite — at the expense of the substance of the ore — shows a far darker colour than that situated further away. The crystallized oxide ores suffered strong resorption in the course of the fusion of the silicates and are generally rounded. Their granules occasionally contain pyrrhotite droplets and still more rarely strongly corroded pyrite inclusions.

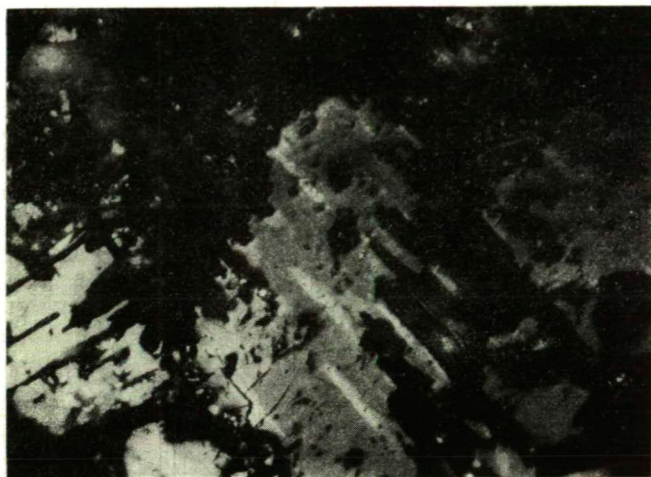


Fig. 8. Pentlandite »flames« in pyrrhotite. $N + (80^\circ)$ Oel imm. $\times 220$



Fig. 9. Pentlandite »flames« in pyrrhotite. $N + (80^\circ)$ Oel. imm. $\times 220$

Of the substances only the ore (i. e. the part dissolved in a mixture of hydrochloric and nitric acid and decomposed by fusion with potassium pyrosulphate, respectively) was analysed by *Gy. Grasselly*. The result of the analyses is as follows:

Fe	12.38 per cent
Cu	1.06
Ni	0.67
Co	strong traces
Mn	0.53
S	8.65
TiO ₂	0.59
FeO	0.66
Fe ₂ O ₃	0.28

The rocks contain a total amount of 24.82 per cent sulphide and oxide ore, of this 23.29 per cent is sulphide and 1.53 per cent oxide ore.

Spectrographically *Mrs. Földvári* demonstrated strong traces of nickel and cobalt and hardly detectable ones of platinum.

Calculating the amount of sulphide ore for 100 per cent the ore contains 2.87 per cent nickel and more than 4.5 per cent copper, this is a very considerable amount corresponding to the appreciable amount of pentlandite flames which can be detected under the microscope and the chalcopyrite detectable with the naked eye.

Consequently, sulphide ore also separated liquid magmatically from the gabbro-mass and slight traces of this mobile ore magma migrated, owing to the underwent pressure, at the boundary of the magma and contact rock into the most sour, thus ultimately separated crystallized substance. It seems worth while to investigate where the larger liquid magmatically separated sulphide ore masses are concealed as their considerable nickel and copper content makes this worthy of further investigations.

REFERENCES

1. Szádeczky E. *Geokémia*, Akadémiai Kiadó, 1955. Budapest.
2. Papp F.: Néhány szarvaskői ásványról. *Math. Term. Tud. Értesítő* LVIII. K. 1939. 918. o.
3. Kisvarsányi G.: Szarvaskő környékének földtani viszonyai. *Földt. Közl.* LXXXIII. K. 1953. 24. o.
4. Szentpétery Zs.: A déli bükkhegység diabáz és gabbrotömege. *A M. Áll. Földt. Int. Évkönyve*. XLI. 1. füz.

MINERALOGIC AND PETROGRAPHIC OBSERVATIONS (1953).

BY B. MAURITZ.

(The Hungarian Geological Institute, Budapest.)

The present paper deals with some mineralogic and petrographic observations which the author deemed of interest to describe briefly.

Gypsum in the basalt of Badacsony-Tördemic. In these basalt mines partly quite compact basalt fragments could be found. This compact rock becomes gradually porous, the small holes being partly filled up with xenomorphous gypsum plates. In one of the pieces the gypsum encircles a quartz inclusion.

In another basalt fragment of Tördemic a *pyrrhotite* inclusion two cm. in diameter was found. The *pyrrhotite* is quite the same as that described by Sztrókay observed by him in basalt of Gulács.

The basalt stone-quarry of *Hajagoshegy* of Diszel furnished a zeolite so far unknown in Hungary. On the wall of a vesicle cavity about 6 cm in diameter small, badly developed calcite crystals were deposited, on which *gmelinite*, 1—1.5 $\bar{\text{cm}}$ in size, could be found deposited as white cluster aggregates. The size of the individual *gmelinite* crystals is 2—3 mm, however, they are not very well developed rather only forming lense shaped discs which in turn produce the cluster aggregates. All crystallographic and optic properties of the substance correspond to those of *gmelinite* of which still another smaller fragment was also found. The *gmelinite* contains inclusions of aragonite needles.

Still another peculiar mineral was collected in the basalt of the stone-quarry of Hajagos. The wall of a vesicle cavity the diameter of which was 7 cm covered with calcite crystals 2—3 mm in size forming incompletely developed strawberry aggregates. Between the calcite spiderweblike white threads could be found clinging to the wall of the cavity. It could be established that they cannot be dissolved in hydrochloric acid, their refraction and birefringence is weak and that they have a fiber structure in which the fibers are perpendicular to the longitudinal direction of the threads. Further details could not be observed.

At the present the basalt mine of *Uzsa* furnished large masses of zeolites. Particularly great amounts of *phillipsite* and *natrolite* were present, but *scolecite* could also be observed in fairly large quantities.

The wall of some of the vesicles are covered with a lining of phillipsite, on the phillipsite fibrous thomsonite and on that small puffs of natrolite were deposited. So far thomsonite had not been found in this basalt, its crystallographic and optical properties could be precisely established.

Some of the minerals found in the mine of Uzsa could not be exactly determined. For instance, a very porous fragment of basalt resembling coke the branching cavities of which were filled up with a white mass consisting of aggregates of extremely fine needles which were anisotrope and had an inclined extinction. In the basalt caves of Uzsa a white gellike isotropous substance occurs fairly frequently showing a weak refraction; occasionally natrolite needles are embedded in it.

Recently further basalt barings were made to the west of Uzsa. In the basalt prospect exploitation of *Szebike* vesicle cavities 5—10 mm in diameter occur they are not infrequently completely filled up with zeolites. The most frequent occurrence is phillipsite on which natrolite may be deposited, the two kinds of zeolite occur also separately. The latest separation was calcite. Natrolite and phillipsite also occur in the cavity of the basalt of *Sümegeprága*.

Recently in the rocks of the basalt mines of *Sümeg* white globules 1—3 mm in size closely strewn consisting of an aggregate of small particles with a fairly strong birefringence (about 1.550) were found.

Between *Tátika* and *Bazsi* rolling masses of basalt are not infrequent their vesicles being at the most 1 cm in diameter the cavities are filled up with thomsonite fiber bundles.

The small cavities of basalt of *Bercehát* lying to the west of *Tátika* are also filled up with phillipsite.

In the abundant basalt mines of *Prágacsehi* the vesicle cavities are lined with fairly well developed phillipsite crystals on which natrolite and sometimes calcite are deposited. These two zeolite minerals can also be found on *Mount Hermántó*.

In the vesicle cavities, one cm in size, of the basalt of *Haláp* thomsonite could be detected on which in some places natrolite needles were deposited. The latter are frequently provided with a mezolite cap.

The very porous basalt of the *Kopaszhegy* lying to the east of *Diszel* is exploited in large masses and used for filtering. Needle shaped crystals of aragonite occur in extremely large amounts in the spongelike vesicle of the basalt. In the basalt of *Kopaszhegy* an inclusion occurred which is certainly an archaic formation. The inclusion consist mainly of round, brown, augite granules two mm in size associated with round granate granules one mm in size. The two minerals are embedded in a dark, coarsely fibrous, aggregate in which single small feldspar granules can be seen.

So far, in the basalts of *Apátihegy*, *Bondoró*, *Agártető* and *Kabhegy* no zeolite was found.

On the *Sulyomtető* in the vicinity of *Nagybátony*, *Kriván* found a few peculiar andesite samples. The wall of the fissures of the andesite is coated with a thin layer of calcite in which very tiny analcime crystals are embedded. In one of the fissures, among the rusty calcite crystals, heulandite crystals $120 \times 40 \mu$ in size developed.

On prospecting for oil boring No. 6. of *Demjén*, between 83,30—85.40 m, in the fissures of the riolite breccia analcime crystals, clear as water and microscopic in size, were discovered.

In the basalt mine of *Kisbénahegy* of Csoma in the vicinity of Fülek, Jugovics collected interesting white inclusions 1—2 cm in size of varying composition.

There are inclusions which consist exclusively of acidic plagioclas granules. The plagioclas also occurs as larger fresh crystals 1.5 cm in size which are closely twin-grooved, their extinction is almost parallel. Other inclusions consist exclusively of sanidine, however, aggregates composed of a mixture of sanidine and quartz or sanidine plagioclas and quartz, respectively, are more frequent. In such an aggregate a mixture of quartz, sanidine anorthoclas and acidic plagioclas could be detected, the feldspar is stained dark by extremely fine, needle shaped inclusions.

In one of the rock caves small greenish round aggregates can be seen which are formed by green and brown thick columns and thin rods of augite mixed with sanidine crystals. Quartz inclusions two cm in size are also frequent. The aragonite occurs in the cavities as fine needles. A black tourmaline inclusion could also be detected.

A light coloured yellow, inclusion about 1.5 cm in size in which gleaming needles and slightly thicker columns could be detected was particularly interesting. Under the microscope the columns are clear as water, translucent, but are stained by very fine black rod shaped inclusions. The cross-section of the columns is hexagonal, their optical character negative and their birefringence average. The fine black rod shaped inclusions occur in a triangle, or are arranged in a longitudinal section in a lengthwise direction perpendicularly to it. At the borders of the columns the inclusions are very close getting always rarer towards the interior. As mentioned above the hexagonal black needles and columns are composed of tourmaline. These are embedded in a light coloured mass which is essentially a mixture of quartz and an indistinguishable earthy substance.

RECENT OBSERVATIONS DEALING WITH THE ZEOLITE MINERALS OF THE BASALT ROCKS IN THE HIGHLANDS OF LAKE BALATON

BY B. MAURITZ.

(The Hungarian Geological Institute, Budapest)

Since 2 decades the author of the present paper has been examining the zeolite minerals of the basalt rocks of the Highlands of Lake Balaton. Many kinds of zeolite minerals were found, some of them are very rare minerals like for instance thaumasite.

During the summer of 1951 the investigations were continued. They were particularly successful in the recently exploited huge stone-quarry in the vicinity of *Uzsupusztá* which is, up to date, the most modernly equipped basalt stone-quarry. The quarry lies in the Tátika-Prágahegy-Szebike-Fertős Range on Mount Láz. In this area the basalt cover is fairly thin under it basalt breccia is deposited the surface of which takes a wavy course so that the interior of the basalt mine contains partly basalt and partly basalt breccia. In the basalt many vesicle cavities measuring only a few cm in diameter can be found the walls of which are covered with zeolite minerals.

The vesicle cavities and fissures, respectively, contain three different kinds of zeolite. Usually phillipsite is deposited on the wall of the cavities. Its crystals are rarely larger than 2—3 mm. Their shapes are simple showing pseudotetragonal twin character, apparently a combination of first class and second class bipyramids. These twin crystals develop rarely singly rather actually composing a crust through their dense deposition beside one another on the walls of the vesicles and fissures; or forming cluster aggregates.

Generally natrolite is deposited on the phillipsite. The latter usually shows a fine fibrous structure. The fibers are 2—3 mm long, but only 20—100 μ thick they are bounded by very simple combinations of shapes: prism (110) and the common flat pyramid (111). These fibers never occur singly but forms always fine radial-fibrous masses.

The single fibers are well developed crystals. Natrolite often occurs associated with scolecite. The latter zeolite, however, can only rarely be found in the form of well developed crystals. Generally it merely forms very fine fibers which are mostly interwoven with those of

natrolite. Usually the scolecite fibers occur at the origin of the natrolite ones, their terminal planes are missing and the two zeolites can only be distinguished by virtue of their optical constants. In the case of natrolite the longitudinal direction is Z, the extinction parallel, the refraction indices do not exceed 1,500, whereas in that of scolecite the longitudinal direction is X, the extinction on plane (010) 15—18° and the refraction indices exceed 1,500. The terminal planes of scolecite can only be detected in quite exceptional cases. Of the fibrous zeolite masses only the natrolites protrude unprotected, the scolecite fibers contained in the masses almost fall into decay towards the borders.

The sequence of formation of the three zeolite minerals is always distinct: first of all phillipsite forms quasi composing a crust on the wall of the vesicle cavity, the masses consisting of natrolite fibers are deposited on it, the formation of scolecite started simultaneously with that of natrolite, however, the development of the natrolite crystals lasted longer thus the unprotected end of the crystals could form automorphously.

The formation of the three zeolite minerals did not always occur simultaneously. In some of the caves phillipsite is not present in which case natrolite is usually deposited directly on the wall of the cavities mostly associated with scolecite.

In some places the paragenesis varies to a greater extent, this is due to a co-occurrence of calcite which only rarely forms well developed crystals generally appearing only in granular masses. Thus on the wall of one cavity granular calcite is directly deposited and on it natrolite with a small amount of scolecite, however, the latter zeolites also grow sometimes directly on the wall of the cavity. In other cavities phillipsite is deposited directly on the wall of the cavity and calcite and natrolite are deposited on it. In other cases calcite and phillipsite are deposited beside each other directly on the wall of the cavity and fine radial fibrous natrolite associated with some scolecite is deposited on the two minerals.

In a few cavities thick natrolite prisms are deposited on phillipsite, these prisms contained tiny globules which are composed of some kind of gel substance the crystallization of which was due to its radial fibrous structure; the longitudinal direction of the fibers is Z.

There are vesicle cavities which are partly quite compact and filled up with a white substance. This compact white substance contains the following components: compact phillipsite and natrolite, fine apatite and well developed automorphous brown augite crystals floating unprotected in the compact substance. This mass formed after the lava had become rigid and originated at the same time as the other zeolite minerals.

The series of the minerals cavities is completed by the fine, pretty, aragonite which usually occurs unassociated in the cavities.

The basalt also contains bulblike granular quartz inclusions originating from the breaked through sandstone.

The two basalt mines of Mount Tóti (Káptalan-tóti) furnished zeolites in great quantities. These mines are situated on the northern side of the mountain top, but at present they are not exploited. The basalt of these mines contains many vesicle cavities which are mainly lined with phillipsite. The crystals are the common twins, pseudotetragonal columns combined

with pseudopyramids, the twin crystals are 1—2 mm in size. Natrolite is rare and does not occur in well developed crystals. Scolecite is similarly a rare mineral occasionally associated with phillipsite. Apparently the two zeolites formed simultaneously as both are deposited directly on the wall of the vesicle, however, sometimes they are also deposited on each other. The solecite is probably also present, but so insufficiently developed that its identity could not certainly be determined.

Another fibrous zeolite also occurs associated with the well developed phillipsite the longitudinal direction of which is X it has a weak birefringence, its identity could not be established.

The phillipsite is covered in some places with small granular calcite. The observations on Mount Tóti are rendered more difficult owing to the fact that the basalt mines are not under exploitation and the collections can only be made from the old fragments.

Hitherto the occurrences of *Mount Tik* in the vicinity of Taljándörög were unknown. Unfortunately there are no good exploitations in this area and in the cavities of the scattered rolling masses, so far, merely fairly well developed twin crystals of phillipsite could be detected.

Recently on *Mount Szentgyörgy* situated to the south of Tapolca a single amygdaloidal basalt was found the vesicles of which contained very minute chabasite crystals. The aragonite consisting of columnar aggregates occurs more frequently.

In previous papers different zeolite and other mineral formations occurring in the basalt cavities and fissures of *Zalahaláp* were described. Most of them could be also observed in the course of these more recent investigations. The natrolite globules 1—1.5 cm in diameter showing a radial fibrous structure should particularly be mentioned they terminate in well developed automorphous prisms the ends of which proceed into mezolite the boundary can be well distinguished as the mezolite so to say forms a cap at the end of the natrolite needle. Their optical character can be well determined: the inclination of Y to the perpendicular axis is 2°—5° thus the extinction is nearly parallel, the refraction slightly exceeds 1,500, the birefringence is extremely weak.

In some of the cavities peculiar phillipsite masses showing a lattice structure occur on which half-globules of natrolite with a radial fibrous structure are deposited.

In the fissures and veins finely developed plagioclas tablets associated with automorphous brown augite crystals, olivine granules a fine network of apatite needles and ilmenite tablets can be found. The feldspar tablets are often interwoven with apatite needles. Round the quartz inclusions brown, or green, automorphous augite wreaths occur. In the cavities lined with calcite automorphous green augite samples can also be observed. In some places the calcite forms sharply bounded rhombohedrons (0112) 2—3 mm in size. A characteristic feature of the mineral formations of *Zalahaláp* is that they are often coated with a thin layer of some kind of whitish-greyish gellike substance.

In the course of the recent investigations no zeolite minerals could be found in the basalt breccia mine of *Szigliget*, but clumps composed of olivine granules, and in the fissures, quartz inclusions and lime incrus-

tations, were frequent. The basalt mine of *Gulács* furnished some new findings. In the so-called firtreemine the sharp angular fragments of basalt are cemented with calc spar. This cementation is probably very recent.

On the phillipsite, cluster aggregations can be found, the clusters are composed of very fine natrolite fibers and their surface is covered with calcite. The natrolite on the other hand, either fills up the deposited veins or is situated in radial fibrous groups on the crystalline calcite mass. The calcite occurs in yellow masses and also as independent crystals. The yellowish calcite deposited on phillipsite forms long, pointed, almost columnar crystals the terminal shape is furnished by the $(02\bar{2}1)$ planes of rhombohedron.

Analcime occurs deposited on phillipsite a single crystal of which is composed of a distinct well developed hexahedron-octahedron combination.

About 10 years ago a basalt mine was opened up on the north-eastern side of *Mount Hajagos* in the vicinity of Diszel. At the present the mine is not exploited. In this mine no zeolite mineral could be found. In the old mine on the south-western side of Hajagos which is still exploited some new interesting observations could be made.

Some of the cavities are lined with fine aragonite, i. e. the aragonite composes globules showing a radial fibrous structure. On several of the radially situated aragonite prisms calcite rhombohedrons are deposited. Numerous vesicles are lined with phillipsite crystals, the latter are frequently characteristic complex twins consisting of 12 individuums.

The sharp calcite rhombohedrons are 2—3 mm in size and have an index of $(02\bar{2}1)$ they are very sharp and can be frequently found deposited on phillipsite. In other cases the phillipsite is deposited on the calcite.

The basalt from Diszel contains many quartz inclusions; the inclusions are generally surrounded by green and brown automorphous augites. The mine of *Sarvaly-pusztá* in the vicinity of Sümeg furnished zeolites hitherto unknown in the area of the Highlands of Lake Balaton.

One of the vesicle cavities is filled up with fairly well developed small thomsonite crystals: its birefringence is weak, extinction parallel, optically it is positive, the refraction index exceeds 1,500 and the crystals are short and columnar. Dirty-greyish globules containing calcite are deposited on the thomsonite. Another small vesicle cavity contains insufficiently developed zeolites which are probably also thomsonites, however, owing to them decomposing easily they cannot be exactly determined.

Similarly the small globules showing a radial fibrous structure having a weak birefringence and a slightly green colour, the longitudinal direction of the fibers being Z are also difficult to determine. Some of the cavities are lined with a thin phillipsite crust on which $(10\bar{1}1)$ rhombohedrons of calcite are deposited. Sometimes fine aragonite needles are crystallized on the calcite. In the basalt of Sarvaly olivine clumps are frequent.

THE COLOURATION OF MONTMORILLONITES AT VARIOUS pH VALUES

BY J. MEZŐSI.

(Mineralogical-Petrographical Institute of the University, Szeged)

In view of the fact, that the demonstration of minerals in clays is even in a well equipped laboratory a complex task different methods have been elaborated for this purpose. Each has its advantage and disadvantage. The advantages involve the estimation being as quick as possible, the furnishing within a certain limit of error of suitable data concerning the different types and that the method does not require a too expensive equipment. From this point of view the staining procedures used for the determination of clay minerals are certainly advantageous.

However, the estimations based on the colour reaction can only be advantageous if they can easily be reproduced showing a characteristic colouration of the different mineral samples which is intensive enough to be easily detected. It is important that the colouration due to the colour reaction should differ distinctly from the original colour of the mineral. It is essential that the staining procedure should not require much preparation and that the produced colour should remain constant at a wide pH value range. If these conditions are assured it facilitates the application on the site to a great extent. Of course, if we also succeed in determining the clay mineral group by means of the staining procedures for the more precise results more detailed investigations are required.

In the preliminary report⁵ several organic compounds have been described with which an intensive colouration of clay minerals, in the first place montmorillonite, can be carried out. However, it remained an open question to what an extent the change of the pH value influences the produced colour, whether or not the cation exchange exerts an effect and if so how it influences the colouration. In view of these facts at the investigations these circumstances were dealt with in the first place. Different authors have observed that clay-suspensions prepared with solutions of organic substances change their colour according to whether the medium is acid or basic.

In his investigations V. L. Bosazza¹ took the change of the pH value to such an extent into consideration that he gave the pH value of the

suspension prepared with water within wide limits. On the other hand, he points to the fact that by variation of the pH the produced colour may be changed to a certain extent.

In their paper *S. B. Hendricks* and *L. T. Alexander*⁴ established definitely that the hydrogen ion concentration is not essential although they admit that in moderately acid medium, i. e. at lower pH values they obtained with benzidine green colours.

E. A. Hauser and *M. B. Leggett*⁵ dealing with organic compounds producing colouration mention colours produced in acid and basic mediums.

R. C. Mielenz, *M. E. King* and *N. C. Schieltz*⁶ using previously treated clays and samples respectively, always worked if possible with neutral values.

R. C. Mielenz, *M. E. King*⁷ observed the change of the colour of montmorillonite in relation to the change of the pH value of the suspension. The solution was acidified with 0.05 N HCl. At pH ranges of 10.8—0.0 they detected the same colours as the author of the present paper.

*M. M. Sukevitch*¹⁰ examined at lower pH values the colouration produced by methylene blue in connection with the change of the pH value in the presence of KCl. According to him in the case of caolinite the change of the pH value does not influence the colour.

M. F. Vikulova mentions as a deficiency of the investigations upto date that the Russian investigators¹² do not take the change of the pH value into account.

These references prove too that the colour reactions due to the change of the pH value essentially influence the colour of the suspension. It is natural, therefore, that by controlling the value of the pH the suitability of the colour reaction can be enhanced.

The colour of the clay mineral suspensions prepared with organic compounds used by the author and described in a previous paper also exhibited a considerable change in correlation with the pH. In order to elucidate this question investigations were carried out not only with the previously used benzidine, orthotolidine and diphenylamine but also with orthotolidine, orthophenylenediamine and paraphenylenediamine which under certain conditions proved to be suitable specific substances for the determination of montmorillonites. The pH measurements were carried out with an electric pH meter. The produced colours were brought into relation to the basic colours of the *Unesma*¹¹ colour scale. The wave lengths of the basic colours — which were not typical mixed colours — were determined by means of a *Zeiss* spectro-photometer. This was carried out in order to render possible the plotting of the colour changes depending upon the pH value on a diagram. The pH value was plotted on the one axis and the numbers corresponding to the *Unesma* colour scale on the other one in a sequence that the lower part of the diagram showed the colours with lower wave lengths, whilst for the orientation of the reader the approximative wave length of the basic colours were also denoted. The pH of the suspensions was either higher or lower than the H ion concentration of their filtrates, in the case of electropositive particles the H ion concentration of the suspension is smaller. The difference between the H

ion concentrations of the filtrates and suspensions was in proportion with the amount of the particles in the suspension.

The behaviour of the most generally used benzidine in aqueous solution is as follows. In water it is very insoluble thus practically it can only be prepared as a solution of 0,01 per cent. Although the reaction also takes place in the case of such a low dilution yet it proved to be better if the benzidine was introduced in excess as then the reaction ran down more rapidly and the colour was also far more intensive. The change of the pH

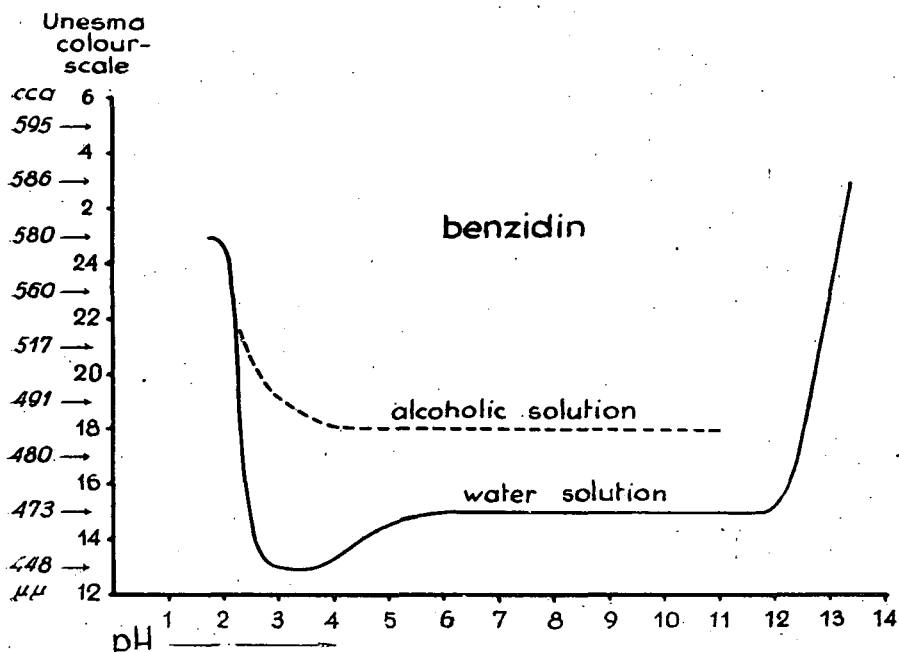


Fig. 1.

values of the suspensions was carried out with 0.1 N HCl and 0.1 N NaOH, 1 N NaOH, respectively. The investigations showed that the pH produces in a comparatively wide range 5—11 the characteristic Prussian blue colouration (Fig. 1).

In the basic range it turns gradually from green into light ochre which was difficult to illustrate on the colour scale because it is a mixed colour. In the acid range the appearance of the purple blue colour is characteristic at pH 2.8 it suddenly turns into yellow, in this case therefore the change is not gradual like in the basic range.

If alcohol is used as solvent there was a divergence inasmuch as instead of the characteristic Prussian blue a greenish-blue colour appeared in the range pH 5—11, i. e. a colour with a longer wave length.

For the determination of the montmorilloite group orthotoluidine also seems to be a good specific reagent. In practice it proved to be suitable if a quantity of the substance corresponding to a solution of 1 per cent

was introduced into the solvent independently whether or not the substance had dissolved in the solvent. In this case orthotolidine dissolved in alcohol showed a deep in a range of pH 4.6—12 green colouration, with the aqueous solution the colour produced was somewhat darker (Fig. 2).

At low pH values till the appearing of the yellow colour (1.6 pH) a gradual transition from light green to yellowish green could be observed. In aqueous solution this could not be detected, or at least not to such an extent as when an alcoholic solvent was used. Also in the case of a higher

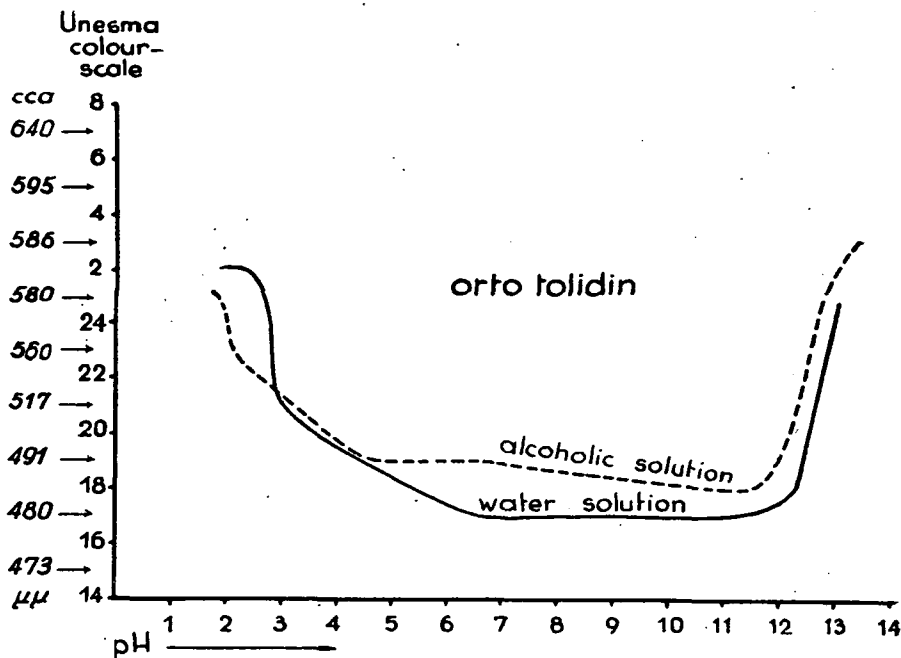


Fig. 2.

pH alcoholic orthotolidine proved too to more suitable. Till pH 13.6 a gradual transition from brownish yellow could be observed, whereas in an aqueous solution over pH 13 a greenish brown and eventually a brown colouration appeared.

For the preparation of montmorillonite suspensions an alcoholic and benzenous solution of diphenylamine was used. The use of the alcoholic solution is comparatively restricted as it only shows colour reactions at low pH values. The green colouration appearing at pH 1.6 gradually fades as the pH rises it turns into yellowish green, whilst at values over pH 5.5 the montmorillonite did not show any more any changes (Fig. 3).

The montmorillonite suspension prepared with diphenylamine dissolved in benzene did not either change its colour at relatively fairly wide ranged fluctuations of the pH value. In the natural range it is very suitable,

Considering that benzene does not mix with water the measurement of the pH value must be carried out with great care.

Experiments were also performed with orthophenylenediamine and paraphenylenediamine. *E. A. Hauser* and *M. B. Leggett*² also mention that these two organic compounds produce colour reactions with clays. *S. B. Hendricks* and *L. T. Alexander* also refer to this, but do not give any details concerning the behaviour. Under certain conditions both substances can be used for the determination of montmorillonites. It is, however, essen-

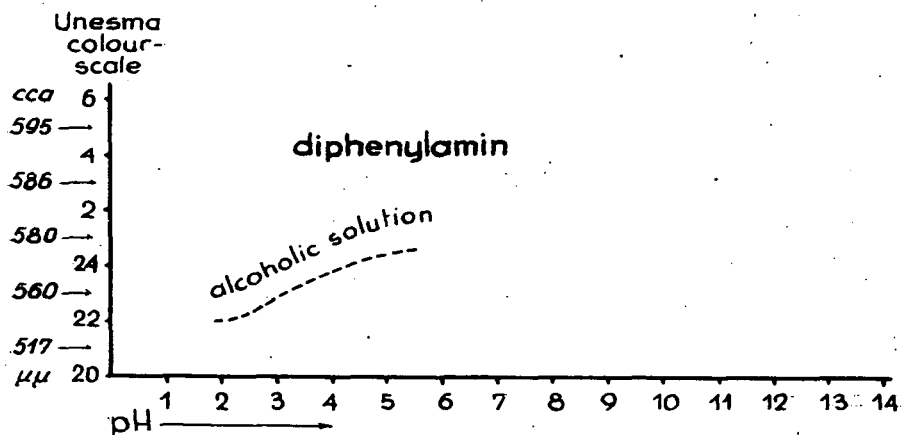


Fig. 3.

tial that only so much solution is prepared from the reagent which is used up as both its aqueous or alcoholic solutions turn relatively quickly yellow or brown respectively, and this interferes with the detection of the colour reaction.

The colour of the suspension prepared with an aqueous solution of orthophenylene-diamine showed depending upon the pH values the following changes. At low pH values (1.3—4.5) a uniform violet red colour appeared similarly a relatively characteristic colour could be observed at 7—11 pH, at the most, the brownish red faded. At pH 4.5—7 values transitory colours with brownish shades can be detected. Particularly at low pH values a vivid uniform colour could be observed (Fig. 4).

The montmorillonite suspension prepared with an aqueous solution of paraphenylenediamine behaved in an interesting manner in the course of the pH changes. With freshly prepared solutions a vivid blue colouration appeared in the neutral zone. This colour faded gradually from pH 5 downwards. In the basic range the fading could also be observed from pH 8 on. At neutral pH values the colouration changed comparatively quickly turning from violet blue to a quite dark shade. If the solution was not freshly prepared, but had been stored for at least one day, it showed quite a different colour reaction, between pH 1.5—2.5 values a dark red, lilac redish colour appeared turning eventually within relatively low pH limits gradually green pH 4.5—6.5. With a further increase of the pH

values the colour of the suspension changed to lacmus blue (pH 7.2—9.0) turning at pH 9.5—12.5 into dark violet. It was interesting that in this case the lilac colour appearing at low pH values changed after about 24 hours standing into blue-like in the neutral pH range — although its pH value did not change considerably.

One of the problems of determinations based on colour reactions is that, as is well known, clay minerals readily adsorb different substances and are capable of exchanging certain cations or anions, thus these adsor-

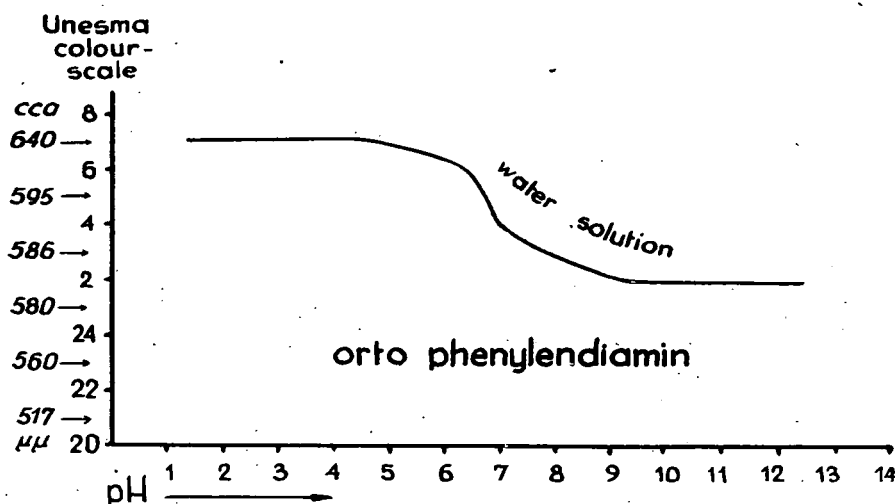


Fig. 4.

bed foreign cations — which are actually impurities — may shift the colour reaction in a direction which does not correspond to the real facts.

W. W. Hambleton and C. G. Dodd² have established that the adsorbed exchangeable cations do not play a decisive role regarding the colouration, although according to these authors it seems desirable to remove the Fe^{+++} salts and MnO_2 exerting an oxidising effect, however, as a result of this treatment with HCl the hectorite and certain nontronites decompose.

According to the above authors only the montmorillonites containing small amounts of Fe^{+++} iron did not give a good colour reaction, as the colouration due to benzidine only ensued if suitable Fe^{+++} iron impurities were present in the clay.

For the determination of montmorillonites by means of colour reactions so far almost all investigators used benzidine. The benzidine shows a colour reaction in the presence of soluble Fe^{+++} salts. In view of the fact that chemical analyses sometimes demonstrate in clay minerals, particularly in the case of montmorillonites, the presence of considerable amounts of Fe^{+++} the conclusion was drawn that benzidine cannot be a specific substance for the determination of montmorillonites. This view was particularly advanced by J. B. Page³ who believes that it is not at all

suitable for this purpose. Nevertheless W. Siegl⁹, E. A. Hauser and N. B. Leggett³, R. C. Mielenz, M. E. King and N. C. Schieltz⁶, R. C. Mielenz and M. E. King⁷ and others, as well as the author of the present paper, consider it is to be suitable for the determination of montmorillonites, although it should be born in mind that the presence of smaller or larger amounts of Fe^{+++} may influence to a certain extent the colour reaction. V. L. Bosazza¹ on the other hand, carrying out investigations of clay originating from South-Africa noticed that kaolins, although they contained considerable amounts of ferrous and ferric iron, did not produce colour reactions.

Taking all these facts into consideration experiments with hydrogen montmorillonites — in which case all exchangeable cations are substituted by hydrogen — were performed in order to establish whether or not they produce with the different reagents the characteristic colour reaction and also to elucidate the role of the exchangeable cations. Previously, however, careful examinations were conducted to establish whether the different cations or reagents undergo any reaction with benzidine, orthotolidine, ortho- and paraphenylenediamine and diphenylamine? Of course, the change of the pH values was also taken into account.

The examinations showed the following results:

The first and most striking result was that in the presence of the various amines the hydrogen montmorillonites exhibited the same colour reactions as the ordinary bentonites do, i. e. like the material from Gönc, Istenmezeje etc. Thus in the case of an aqueous benzidine solution the characteristic blue colour, in that of orthotolidine a dark green one and with paraphenylenediamine the dark blue colouration appeared, the latter changed quickly into a violet shade, with orthophenylenediamine the pink colour turned gradually deeper whilst the suspension prepared with an alcoholic solution of diphenylamine at low pH values showed a light green colour. The hydrogen montmorillonite did not contain as exchangeable or adsorbed cations either ferrous nor ferric iron, thus it can be stated that in the bringing about of reactions with benzidine or orthotolidine iron plays no part. An example of such a case was a soil sample from the vicinity of Szeged which contained large amounts of iron hydroxide which produced with benzidine a blue and with orthotolidine a green colour independently from the fact that the curve based on the differential thermal analysis did not indicate the presence of montmorillonite. Therefore, in the presence of larger amounts of limonite the staining method cannot be used.

In the course of the investigations the question arose whether or not the presence of cations, e. g. Na, K, Mg and Ca which are adsorbed, or owing to a cation exchange — perhaps in the ionic state — are present as non-silicate bounds influence the development of the produced colour reaction. The experiments proved that if these cations were combined in a soluble — hence ionic — state with an aqueous solution of benzidine or of any other reagent a colour reaction could not be observed at any pH value. If the following salts: sodium sulphate, sodium perborate, sodium peroxide, potassium chloride, magnesium chloride were

introduced into a hydrogen montmorillonite suspension as essential change did not occur, at the most the running down of the colour reaction was accelerated or delayed which is, however, comprehensible considering that these reactions are oxidation reduction processes producing the colouration. Hence, the exchangeable and adsorptive cations — with the exception of ferric ion in an adsorptive ionic state and possibly Mn — play no part in the production of the colour reaction.

Of course, the pH value of the hydrogen montmorillonites depends upon the introduced substances and changes accordingly. In the case of hydrogen montmorillonites as in that of pure hydrogen montmorillonite the change of the colour due to the reaction depending upon the pH values occurred in the same way as in the case of normal bentonites. This also proves that colour staining is an oxidation phenomenon which is not so closely connected with the lattice as was previously believed.

I had already referred to the fact that benzidine, orthotolidine etc. exhibit different colours in water than in alcohol. Thus it seemed necessary to examine in several solvents in the presence of montmorillonites the behaviour of the organic substances used in the course of our investigations.

Benzidine, orthotolidine, diphenylamine, orthoparapenylenediamine were dissolved in the following solvents: benzene, hexane, carbon-tetrachloride, ethylether, ethylalcohol and water. The solvents were grouped according to the increasing series of the dipolmoments. If this value was 0 like in the case of benzene, hexane or carbontetrachloride the number of the unbound electrons was also taken into account. It was established that whatever the character of the adsorptivum, if the value of the dipolmoment of the solvent was 0 on using montmorillonite adsorbents no difference in colouration could be observed. If solvents having a dipolmoment were applied the various organic dye stuffs behaved in a different manner. Benzidine and orthotolidine are related reagents with a basic character the only difference between them consists of two CH_3 groups. Both have a symmetrical structure. It could not be observed that with an increase of the dipolmoment of the solvent the change of the colour was proportional as in ethylether or in water the adsorbent showed an almost similar colour, whereas on using ethylalcohol, representing a middle value, a colour of longer wave length was produced. At the same time di-paraphenylamine in which a NH group links two benzene rings — independently of the solvent — always produced the same colouration with montmorillonite, at the most very slight difference in the colour intensity could be observed. Only in the case of paraphenylenediamine a certain regularity could be established, inasmuch as with the increasing of the dipolmoment colours with shorter wave length appeared. Hence the assumption that when different solvents are used the change of the colour should merely be attributed to the dipolmoment of the solvent is not correct.

Probably in this case a complex process takes place as with such first rate adsorbents like mintmorillonite not only the adsorption of the dissolved substances, but also that of the solvent must be taken into

consideration. Furthermore, the dissolved substance which causes the colour reaction can be linked partly directly, and partly indirectly, via the solvent to the adsorbent, in this case to montmorillonite. However, the dipole moment of the solvents may also play such a role that the greater the dipole moment the thicker the liosphere formed if liophil substances are involved, which also influences the deepness of the colour.

SUMMARY

At the determination of montmorillonites based on colour reactions the method can be improved if the pH value is controlled. Hence the change of colour of montmorillonite suspensions prepared with aqueous or alcoholic solutions of benzidine, orthotoluidine, diphenylamine, ortho- and paraphenylenediamine could be plotted depending upon the change of the pH on a diagram.

On using different solvents the colour produced by the reaction can change, however, a regularity could not be established. In general the solvents without dipole moments showed an identical colour.

The exchangeable cations — except if Fe^{+++} or MnO_2 are present in larger amounts in an ionic state — play no part in the production of the colour reaction considering that hydrogen montmorillonites also exhibit a characteristic colouration, although in their case all exchangeable cations are substituted by hydrogen.

REFERENCES

1. V. L. Bosazza: On the adsorption of some organic dyes by clays and clay minerals. *Amer. Mineralogist* 29. 1944. p. 235—241.
2. W. W. Hambleton—Ch. G. Dodd: A qualitative-color test for rapid identification of the clay mineral groups. *Economic Geol.* 48. 1953. p. 139—146.
3. E. A. Hauser and M. B. Leggett: Color reaction, between clays and amines. *Jour. Amer. Chem. Soc.* 62. 1940. p. 1811—1814.
4. S. B. Hendricks and L. T. Alexander: A qualitative color test for the montmorillonite type of clay minerals. *Jour. Amer. Soc. Agronom.* 32. 1940.
5. J. Mezösi: The qualitative determination of clay minerals groups based on colour reaction. *Acta Min. Petr.* VII. Szeged, 1954. p. 35—46.
6. R. C. Mielenz, M. E. Kink and N. C. Schieltz: Staining Tests. American. Petrol. Institute. 1950. p. 135—160. Preliminary Report. No. 7.
7. R. C. Mielenz—M. E. King. Identification of clay minerals by staining tests. *Amer. Soc. Testing Materials.* 1951. Vol. 51. p. 1213—1233.
8. J. B. Page: Unreliability of the bensidin colour reaction as a test for montmorillonite type of clay minerals. *Soil Science.* 51. 1941. p. 133—140.
9. W. Siegl: Über den Nachweis von Montmorillonit mit Bensidin. *Neues Jahrbuch für. Min. Geol. und Paleont. Monatshefte.* 1945—48. Abt. A. p. 40—42.
10. М. М. Шукевич: Доклады Академии наук СССР. 94. 1954. стр. 327-328.
11. Unesma: 24. Farbentafeln. Leipzig. 1933.
12. М. Ф. Видулова: Метод окрашивания глинистых минералов органическими красителями и его значение при анализе осадочных толщ. *Госгеолгиздат, МОСКВА.* 1952. стр. 23-43.

EROSIONSZYKLEN — ANHÄUFUNGSZYKLEN

Von

ISTVÁN MIHÁLTZ

Geologisches Institut der Universität Szeged, Ungarn.

Eine der wichtigsten Grundlagen der stratigraphischen Gliederung ist der Wechsel der grossen Einheiten der marinen Sedimentbildung: der *Sedimentationszyklen*. Diese kommen stets infolge von Krustenbewegungen zustande und ermöglichen eine zeitliche Parallelisierung mit denselben auf grossen Gebieten.

Auch auf der Oberfläche der Kontinente sind zyklisch, oder richtiger rhythmisch verlaufende geologische Veränderungen bekannt, aber fast ausschliesslich als Abtragungs- und hauptsächlich Erosionsvorgänge. Erosion als dominierender Vorgang kommt nur an über die Erosionsbasis hinausragenden Gebieten vor. Demgegenüber ist die Anhäufung der vorherrschende Prozess, nicht nur am Gebiete der endgültigen Erosionsbasis: im Meere, sondern auch in tiefer gelegenen Ebenen, Seen und fluviatilen Aufschüttungsgebieten. Entsprechend dem gegensätzlichen Charakter der geologischen Prozesse müssen demnach auch innerhalb eines Kontinents *Abtragungs* und *Sedimentanhäufungsgebiete* unterschieden werden. Die sich an den Abtragungsgebieten abspielenden Prozesse treten in der Gestaltung der Oberflächenformen in auffanlender Weise in Erscheinung, so dass ihre Erforschung zu einer morphologischen Aufgabe und zum Gegenstand intensiven Studiums in der ganzen Welt geworden ist. An den Sedimentanhäufungsgebieten dagegen sind die älteren Schichten tiefer gesunken und von immer jüngeren Sedimenten überdeckt, so dass sie der unmittelbaren Beobachtung unzugänglich sind und vorwiegend nur mit Hilfe von Bohrungen untersucht werden können. Hierin liegt es begründet, dass diese letzteren weniger bekannt sind und sich in Bezug auf ihre Zusammenhänge mit den Abtragungszyklen nur kurze Hinweise finden.

In der ungarischen Fachliteratur erwähnt *Bulla* (2), dass — während von den Terrassen die ältesten am höchsten und die jüngeren immer tiefer liegen —, in den Aufschüttungsbecken die gleichzeitig mit der ältesten Terrasse entstandenen Sedimente sich am tiefsten befinden, d. h. die Reihenfolge der Schichten eine normale (stratigraphische) ist. *Kretzoi* (10) unternimmt den Versuch einer Parallelisierung des Alters einiger

durch Bohrungen festgestellter Sedimente der Tiefebene und des Alters von Beckenrandterrassen. *Strauss* (12) befasste sich mit den geringeren rhythmischen Veränderungen der klastischen Sedimente, aber nur in Bezug auf marine Ablagerungen und ohne Rücksicht auf die Abtragungsvorgänge.

Auch in der ausländischen Literatur wird eine entsprechende Erörterung der obigen Zusammenhänge vermisst.

Die Zyklik der Erosionsprozesse ist seit *Davis* bekannt, und die Veränderungen des Streckencharakters der Flüsse sind am genauesten von *Cholnoky* (3, 4) festgestellt worden. Die Ursache für die Veränderungen des Streckencharakters wird in Krustenbewegungen bzw. in Klimaveränderungen gesucht und stellt eine der meistumstrittenen Fragen dar. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nicht, in erster Linie diese Fragen zu entscheiden, aber — wie wir sehen werden — erhalten wir auch diesbezüglich einige Anhaltspunkte.

Wie bekannt, ist das Gefälle, bzw. die Arbeitsfähigkeit der Flüsse vom *Oberstreckencharakter* am grössten, an Abtragungsgebieten sind sie durch Einschneidung gekennzeichnet und während der Zeit dieses Abschnittes tragen sie das grösste Geschiebe. Wo der Fluss sein Gefälle verliert, d. h. wo er das Gebiet der Erosionsbasis erreicht, legt er das Geschiebe plötzlich ab, d. h. er nimmt einen Unterlaufcharakter an. Im Talausgang bildet er einen Schuttkegel, auf dem er — verzweigend — das Geschiebe über die ganze Ebene verbreitet. Das Geschiebe ist am grössten in der Nähe des Taltores, mit zunehmender Entfernung wird es immer feiner. Ausser der *räumlichen* Sortierung wird er *zeitlich* jetzt, im Stadium der Einschneidung, das grösste Geschiebe auf die Tiefebene tragen und ablagern. Um die zeitliche Veränderung des Geschiebematerials deutlicher wiederzugeben, haben wir an der diese veranschaulichenden Abbildung die räumliche Sortierung ausser acht gelassen.

In Verbigung mit der Rezession des Flusses entwickelt sich später der *Mittellaufcharakter*, wenn in der auf die Ebene sich öffnenden Talstrecke das Flusswasser nicht mehr einschneidet, mittels seiner durch die Windungen bedingten Seitenerosion aber das Tal verbreitert. Dass Gefälle des Talgrundes wird geringer und wegen der verminderten Arbeitsfähigkeit auch die Korngrösse des Geschiebes kleiner. Am Ablagerungsgebiet manifestiert sich die Veränderung im Erscheinen eines feinkörnigen Materials über dem vorher abgelagerten gröberen (Abb. 1, B.).

Im Endstadium des Erosionszyklus, im Tale mit *Unterlaufcharakter*, wird die Arbeitsfähigkeit geringer als die zum Weitertransportieren des Schuttes erforderliche Energie, infolgedessen kommt es zur Aufschüttung auch des Tales, ebenso, wie es im Verlaufe der bisherigen Stadien nur auf der Ebene geschah. Es verschwindet die bisherige Gefälldifferenz zwischen Erosionsbasis und Tal, weil die sich auffüllende Schichtenreihe der Ebene sich ins Tal hinaufzieht, immer dünner werdend, solange auch das Tal einen Unterlaufcharakter hat. Wegen der auf das Minimum reduzierten Arbeitskraft des Flusses wird in diesem Stadium das Geschiebe am feinsten in der untersten Talstrecke und in der Aufschüttungsebene (Abb. 1, C.).

Am Abtragungsgebiet ist mit dem Stadium des zum Unterlauf gewordenen Tales ein *Erosionszyklus* beendet. Dementsprechend findet am Anhäufungsgebiet mit den feinsten obersten Sedimenten der Schichtenreihe ein *Anhäufungszyklus* seinen Abschluss.

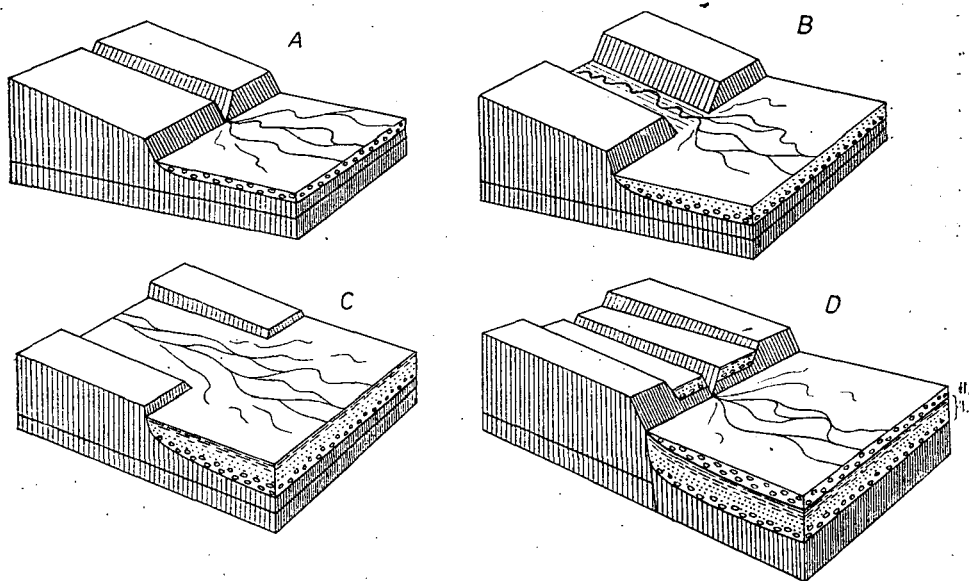


Abb. 1. Die Veränderungen des Geschiebematerials am Anhäufungsgebiet während des Ober- (A), Mittel- (B) und Unterstreckencharakters (C) des Flusses am Abtragungsgebiet. D: Beginn eines neuen Anhäufungszyklus infolge der relativen Senkung der Ebene.

Wenn im Tal mit Unterlaufcharakter aus irgendeinem Grunde, z. B. infolge relativer Hebung des Gebietes, der Fluss wieder einschneidet, d. h. wieder Oberstreckecharakter annimmt, beginnt ein neuer Erosionszyklus. Es ist leicht einzusehen, dass der mit starkem Gefälle auf die verhältnismässig tiefer gewordene Ebene austretende Fluss, ähnlich wie zu Beginn des ersten Zyklus, erneut grobe Sedimente in der Ebene liegen lässt, in deren Schichtenreihe dies den Beginn eines *neuen Anhäufungszyklus* bedeutet (Abb. 1, D, II). In der Abbildung wurde zwecks deutlicherer Veranschaulichung angenommen, dass der Beginn des neuen Zyklus durch die kratogene Senkung der auch bisher als Erosionsbasis fungierenden Ebene verursacht sei. Mit dem Auftritt der Senkung beginnt unsere Ebene sich zu einem charakterischen Aufschüttungsbecken zu entwickeln.

Am Abtragungsgebiet ist der Beginn des neuen Erosionszyklus durch eine über dem Talgrund erscheinende, mit Flussablagerungen bedeckte alte Talebene, eine *Terrasse*, angedeutet. Fourmarier (6, Bd. II, S. 1321) beschreibt — in Übereinstimmung mit unserer Vorstellung — die aufwärts allmählich zunehmende Verfeinerung des Geschiebematerials der Terrassen. Nicht verallgemeinernd, aber in der Darstellung

mancher Terrassen, geben auch ungarische Autoren ähnliche Verhältnisse an. Das Aufschüttungsmaterial einer Terrasse zeigt — im Kleinen — den gleichen Aufbau, wie das eines Ablagerungszyklus im aufgeschütteten Becken.

In Abbildung 1. haben wir den Entwicklungsgang eines Erosions- bzw. Anhäufungszyklus verfolgt, von dem neuen Zyklus aber nur dessen Anfangsphase veranschaulicht. Die den sich wiederholenden Erosionszyklen entsprechende Sedimentbildung kann durch Parallelisierung der Profile der Abtragungs- und Anhäufungsgebiete verfolgt werden. Bei der Darstellung der angenommenen Sedimentationsreihe des Beckens haben wir schon der weiter unten zu beschreibenden Beobachtung Ausdruck verliehen, dass an der Basis des mit grobem Sediment beginnenden neuen Anhäufungszyklus eine mehr oder minder

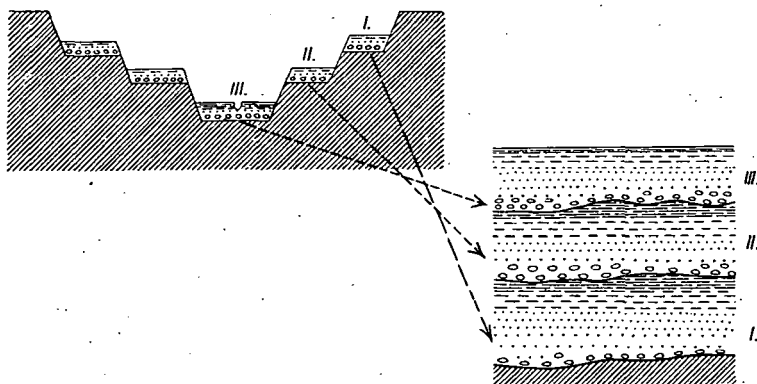


Abb. 2. Die den Terrassen, bzw. Erosionszyklen des Abtragungsgebietes entsprechenden Anhäufungszyklen im aufgeschütteten Becken.

stark entwickelte Erosionsfläche erscheint. Dies ist eine natürliche Folge des grösseren Arbeitsvermögens des grobes Geschiebe transportierenden Flusses, der auch an dem im Stadium der Aufschüttung befindlichen Gebiete einer geringen Erosionstätigkeit fähig ist. Im späteren Verlaufe des Anhäufungszyklus folgen die immer feinkörniger werdenden Schichten schon in ununterbrochener paralleler; oder linsenförmig auskeilender Siedlung übereinander.

Dokumente der Anhäufungszyklen.

Sehen wir nun nach den bisherigen, hauptsächlich deduktiven Erörterungen, wie die Gesetzmässigkeiten der Sedimentreihen der fluviatilen Aufschüttungsbecken in den *aus der Natur entnommenen Biespielen* zutageteten! Es kann vorausgeschickt werden, dass der Grundedanke bzgl. der Zusammenhänge sich gerade aus dem Studium dieser Schichtenreihen ergab.

Die Grosse Ungarische Tiefebene (Alföld) stellt ein charakteristisches Aufschüttungsbecken dar. Die Ausbildung dieses Charakters begann im Neogen, das Erscheinen der dem Umriss des heutigen Beckens

am meisten ähnelnden Ausbreitung der Beckensedimente fällt in die Zeit der Pannonischen Stufe (9). Dies ist gleichzeitig die dickste, selbst 2000 m übersteigende Schichtenreihe unseres Beckens, welche die Ablagerung eines aussüssenden Binnensees darstellt. In der neueren Phase des Pliozän, in der Levantinischen Stufe, deren stratigraphische Zugehörigkeit noch strittig ist, sind einige Partien der Tiefebene weiter gesunken und mit Süsswasserablagerungen (aus Seen und Flüssen) aufgefüllt worden. Im Pleistozän hielt das Sinken weiter an, jedoch weicht es räumlich teilweise von den Senkungen im Levantikum ab. (13). Der Verfasser dieser Zeilen (11) machte als erster die Feststellung, dass in der Ungarischen Tiefebene nur die im Pleistozän stärker gesunkenen Stellen mit Flusswasserablagerungen aufgeschüttet wurden, der grössere Teil des Gebietes zwischen Donau und Theiss war — wenigstens in der neueren Phase des Pleistozän, an manchen Stellen aber seit dem Beginn derselben — ein höher gelegenes, von Flusswasser nicht berührtes Gebiet, welches nur von eolischen Sedimenten aufgefüllt wurde. In der letzten Glazialperiode wurden auch die durch Flusswassersedimente aufgeschütteten Gebiete von dem jüngsten Löss überdeckt.

Die fluviatile und trockenländische Aufschüttungsphase schliesst also — in der Levantinischen Stufe begonnen — auch das Quartär ein. Nach Vadász (14) kann demzufolge dieser Abschnitt als *ein einziger Sedimentationszyklus* aufgefasst werden. Die innerhalb desselben feststellbaren *Anhäufungszyklen* stellen somit kleinere Einheiten dar. Diese Benennung benutzen wir nur, um die Parallelisierung mit dem Begriff des international allgemein gebrauchten *Erosionszyklus* vornehmen zu können, stimmen aber sonst der Ansicht Bulla's (2) bei, dass diese richtiger als Rhythmen anzusprechen wären.

Aus den in der Ungarischen Tiefebene in neuerer Zeit auf Grund zahlreicher Forschungsbohrungen hergestellten Profilen geht eine gewisse Gesetzmässigkeit der Aufeinanderfolge der einzelnen Sedimentserien hervor. Nun seien diejenigen Gebiete erörtert, die als Senkungsgebiete während des ganzen Pleistozäns ausschliesslich aus Flusswasserablagerungen aufgebaut wurden und an ihrer Oberfläche nur den jüngsten Löss enthalten. Denn nur die Entwicklung der Flusswassersedimente steht nämlich in unmittelbarer und einfacher Beziehung zu den Erosionszyklen der Abtragungsgebiete.

Am weitesten verbreitet findet man, dass zu Ende des Pleistozäns *die Flussedimente von unten nach oben hin allmählich immer feinkörniger werden*. In der Nähe der Beckenränder erscheint über dem Schotter grober, mittelkörniger, feinkörniger und feiner Sand, darauf schlammiger Feinsand, sandiger Schlamm, toniger Schlamm und Ton, zweifellos entsprechend der immer geringer werdenden Tragkraft des ablagernden Flusses. In das Innere des Beckens gelangte im obersten Pleistozän Schotter schon nicht mehr hinein, die Verfeinerung des Sandes nach oben hin ist aber auch hier allgemein. An manchen Gebieten treten die Sedimente der aus Überschwemmungen zurückgebliebenen, stehenden Gewässer (toniger Schlamm, Ton) nicht in Erscheinung, sondern nur schlammiger Feinsand und sandiger Schlamm. Über den obersten, relativ feinsten Sedimente findet sich überall Löss als extremster Zeuge für das infolge des Auf-

hörens des Sinkens einsetzende Trockenwerden. *Diese Gesetzmässigkeit der Sedimententwicklung ist in der ganzen Tiefebene eine ausnahmslos allgemeine Erscheinung.*

Unterhalb der aufwärts feiner werdenden Schichtenreihe befindet sich eine andere Reihe, deren Zusammensetzung sich in der gleichen Richtung ändert, und zwar bis zu der bekannten Tiefe sich mehrmals wiederholend.

Das aus der Umgebung von Szeged mitgeteilte Profil enthält die meisten Zykluswiederholungen (Abb. 3). Die älteste ist unvollständig; die Bohrungen waren nicht tief genug, um auch die grobe Sandschicht aufzuschliessen, jedoch ist die Verfeinerung der Sedimente nach oben zu auch hier feststellbar. In der Nähe der oberen Grenze der Tonschicht lässt das Fehlen der Zwischenschaltungen von dünnen Schlammsschichten in der benachbarten Bohrung vermuten, dass das den groben Sand des nächsten Zyklus ablagernde Flusswasser an der Oberfläche der Sedimente des vorigen Zyklus auch eine Erosionswirkung entfaltet hat.

Der folgende II. Zyklus ist am charakteristischsten. In etwa 30 m Dichte treffen in der vorerwähnten Reihenfolge Schichten mit aufwärts immer feiner werdendem Material aufeinander. Der obere Teil der dicken, die Serie abschliessenden Tonschicht zeigt dort, wo sie von der darauffolgenden Erosion nicht zerstört wurde, mit dem Auftreten der Zwischenlagerungen sandigen Schlammes eine gewisse Vergröberung.

Der III. Zyklus ist nur an der nordöstlichen Seite des Profils zu beobachten, weil an der anderen Seite die Erosion der Theiss (Tisza) im Holozän die Pleistozänschichten bis zu etwa 20 m Tiefe abgetragen hat; Die erodierte Oberfläche der Abschlussschicht des vorigen Zyklus ist in mehreren anderen Profilen noch deutlicher zu erkennen, z. B. in Abb. 4. Die Abschlussschicht der III. Zyklus bildet auch hier Ton, dessen Stillwasser-Charakter auch durch die Torfeinlagerung betont wird. Der IV., d. h. der letzte Zyklus des Pleistozän beginnt in zahlreichen Profilen mit weit verfolgbarem Feinsand. Bezeichnender Beckensand findet sich hier nicht. Diese Schichten wurden nicht von der Theiss, sondern in einem Interstadial mit grösseren Niederschlägen durch den Abfluss angesamelter Oberflächengewässer aus dem Gebiete zwischen Donau und Theiss hier abgelagert. Die auf die Oberfläche des vorherigen Tonniveaus ausgeübte Erosionswirkung ist in anderen Profilen viel prägnanter. Auch die Wasserablagerungen des IV. Zyklus werden mit Ton abgeschlossen; das völlige Trockenwerden darüber zeigt zuerst lehmiger und dann Infusionslöss von normaler Zusammensetzung an.

Der V. ist der holozäne Zyklus, dessen Ablagerung das mehrere km breite und im Profil ungefähr 20 m dicke Alluvium der Theiss bildet. In der Zusammensetzung der Schichten wird die mit vorrückender Zeit immer feiner werdende Korngrösse — wie in allen Profilen des Theisstales — auch hier offenbar. Die abschliessende Schicht ist der im ganzen Theisstal überall befindliche Wiesenton, ein feines, stark humöses Sediment der nach den Überschwemmungen zurückgebliebenen temporären Stillwässer.

Wir haben dieses Profil zuerst und etwas eingehender erörtert, weil wir es auf Grund der Pollenuntersuchungen von *Frau Maria Faragó*

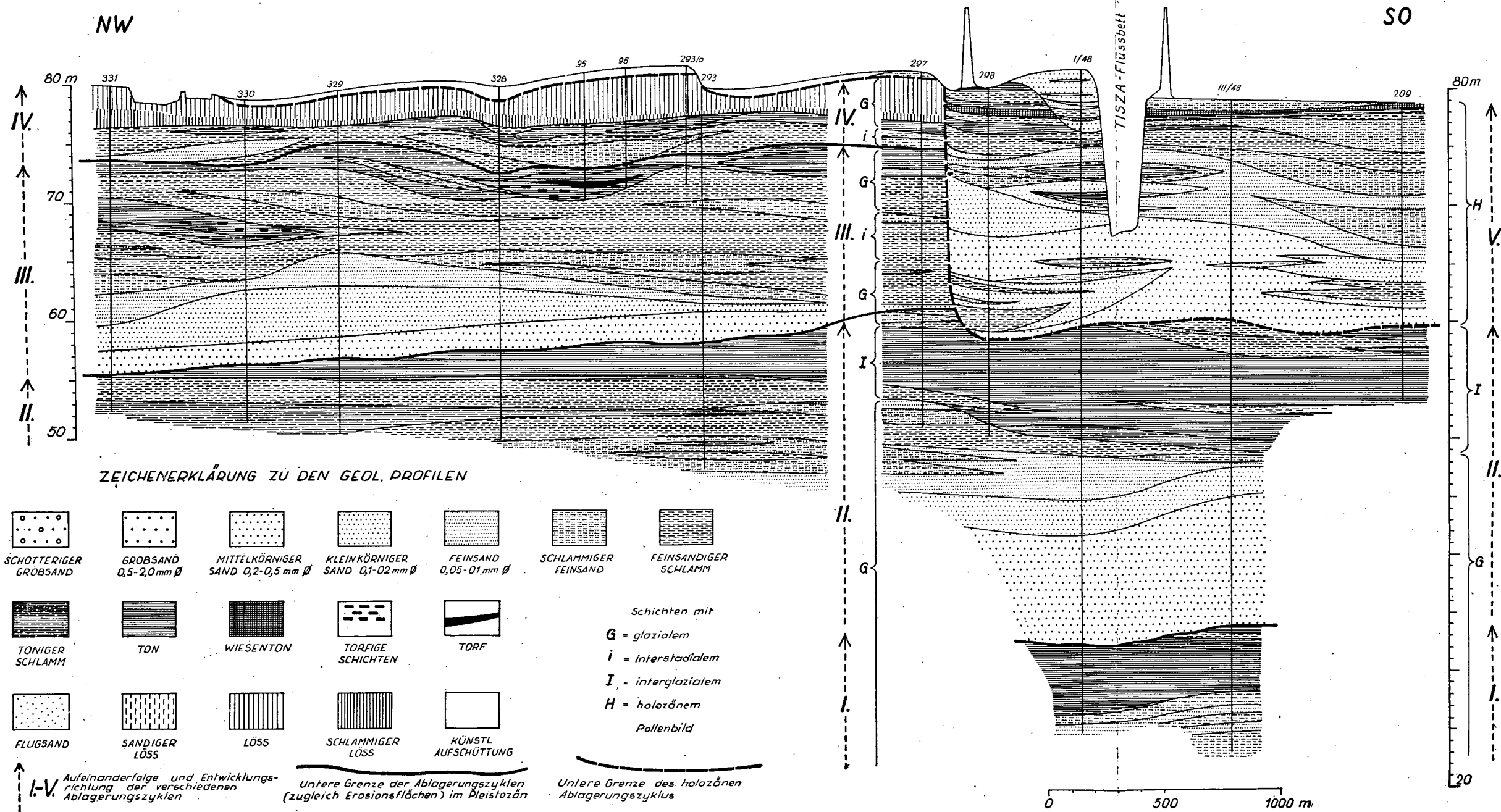


Abb. 3. Geologisches Profil südlich von Szeged.

stratigraphisch horizontieren konnten. Das letzte Gebilde des Pleistozän, der Löss, enthielt hier keine Pollen, dürfte aber, da in zahlreichen anderen Lössproben ausschliesslich oder fast ausschliesslich Tannennpollen gefunden wurde, auch in diesem Falle unbedingt aus einer Glazialzeit stammen. Das gleiche Bild bietet die darunter befindliche Tonschicht. Die unteren Schichten der als IV. bezeichneten Zyklus (Feinsand und sandiger Schlamm) sprechen mit ihrem grösseren Prozentsatz an Laubbäumen für die Entstehung in einem interstadialen Abschnitt. Dieser Charakter ist auch auf Grund mehrerer andererorts durchgeführter Bohrungen bestätigt worden. Die Schichten des III. Anhäufungszyklus zeigen die Spektren glazialer, und zwischen diesen eines interstadialen Abschnittes. Die oberste Tonschicht des Zweiten Zyklus dagegen deutet in Anbetracht der in höheren Prozentsätze erscheinenden, wärmeliebenden Laubbäume eher auf einem interglazialen, als auf einen interstadialen Charakter. Die darunter befindlichen Schichten zeigen bis zu der erreichten Tiefe ein glaziales Pollenbild, wenn auch nur auf Grund raren Pollengehaltes. Diese Bestimmung bedarf noch der Bekräftigung durch Kontrolluntersuchungen.

Untersuchen wir nun die Zusammenhänge der einzelnen Anhäufungszyklen mit den festgestellten Klimaabschnitten, so ergibt sich folgendes:

Die Schichten des I., sowie der grössere Teil der Schichten des II. Zyklus wurden während eines glazialen Zeitabschnittes abgelagert, die Veränderungen der Sedimentszusammensetzung ist also nicht eine Folge des Klimawechsels. Das interglaziale Pollenbild der oberen Tonschicht der II. Serie macht — im Gegensatz zu den darunter befindlichen Schichten — den Eindruck, als ob hier die Sedimententwicklung eine mit der Klimaveränderung gleichsinnige Änderung erfahren habe. Dagegen spricht aber, dass nördlich von Szeged in mehreren km Entfernung dieser Ton horizontal allmählich mit gleichartigen Pollengehalt in lockeren Flusswassersand übergeht. Der grösste Gegensatz besteht zwischen den Klimaabschnitten und der Sedimententwicklung des III. Zyklus. In der von unten nach oben sich allmählich verfeinernden Serie befindet sich zwischen zwei glazialen eine interstadiale Schichtenreihe. Das Erscheinen des Interstadials hatte keinerlei Veränderung im Sedimentcharakter zur Folge. Demgegenüber scheinen die zwischen den im Glazial gebildeten Tonschichten des III. und IV. Zyklus auftretenden, aus einem Interstadial stammenden, auf das Liegende mit einer Erosionsfläche abgelagerten schlammigen Feinsandschichten Folgeerscheinungen einer Klimaänderung zu sein. Dies ist um so wahrscheinlicher, als es sich hier — wie gesagt — nicht um Ablagerungen eines Flusses handelt, sondern um die Ablagerungen der während eines niederschlagreicheren Zeitabschnittes abgeflossenen Niederschlagsgewässer. In dem fluvialen Interstadial konnten sich derartige Wasserläufe herausbilden, im Gegensatz zum Glazial, dessen geringere Niederschläge nur die Entstehung stagnierender Gewässer ermöglichten.

Die Sedimentbildung der übrigen Anhäufungszyklen ist — wie wir sahen — unabhängig von den Klimaabschnitten; ihre Wiederholung dürfte demnach wahrscheinlich durch erneute Beckensenkung bedingt gewesen sein.

Beim Vergleich der Schichtenmächtigkeit der einzelnen pleistozänen Anhäufungsphasen und Klimaabschnitten fällt es auf, dass beide von unten nach oben abnehmen, d. h. gegen Ende des Pleistozän die wiederholt in Erscheinung tretenden Senkungen immer geringeren Grades waren und das Erscheinen des letzten Löss das Aufhören des Senkungsprozesses andeutet.

Zu Beginn des Holozän tritt in der Entwicklungsgeschichte der Tiefenebene eine *qualitative Veränderung* ein: das Aufhören der Senkungen zu Ende des Pleistozäns war direkt von einer Erhebung gefolgt. Nur so ist nämlich die Erodierung der Schichten nach Ende des Pleistozäns bis zu 20 m, d. h. bis zu einer Tiefe, die die Tiefe des heutigen Theissbettes wesentlich überragt, zu erklären.

Die Ursache für diese grosse, durch Krustenbewegung bedingte Veränderung wird aber kompliziert durch eine klimatologische Ursache. Dass Pollenbild des holozänen Alluviums des Theisstales zeigt nämlich, dass die Erodierung des Flusstales in dem auf das niederschlagsarme, letzte Glazial folgenden, niederschlagsreichen Tannen-Birken-Stadium erfolgte. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auf Grund morphologischer Schlussfolgerungen auch *Bulla*.

Zur Veranschaulichung der überall gleichsinnigen Entwicklung der Aufschüttungsabschnitte seien noch zwei Beispiele angeführt. Das in Abbildung 4 dargestellte haben wir gewählt, weil hier die zu Beginn des IV. Anhäufungsabschnittes entstandene Erosionsfläche deutlicher zutage tritt als in Abbildung 3. Hier sind die Pleistozän- und Holozänschichten im Bereiche des Theisstales nahezu gleich entwickelt; ihre Abgrenzung geschah auf Grund von Pollenuntersuchungen. Im Holozän hat die Erosion der Theiss die oberen feinkörnigeren Schichten des Pleistozäns abgetragen, und die im Holozän abgelagerten Sandschichten haben sich mit einer stratigraphischen Lücke dem nur um wenig gröberen pleistozänen Sand aufgelagert, der am östlichen Rande des Tales sich die beginnende Ablagerung des letzten Pleistozänzyklus darstellt. In der letzten Pleistozänphase konnte die Verfeinerung des Schichtenmaterials nach oben zu vor der Ablagerung des Löss nur bis zum schlammigen Feinsand und sandigen Schlamm fortgesetzt werden, tonige Schichten erscheinen hier schon nicht. Dies zeigt sich auf einem grossen Gebiete jenseits der Theiss.

Unser anderes Profil stammt vom nördlichen Rande der ungarischen Tiefebene. Bemerkenswert ist hier, dass oberhalb des die III. Phase abschliessenden tonigen Schlammes — ähnlich wie in Abbildung 3 — eine dünne, von Überschwemmungen zeugende Ablagerung erscheint, welche im Szegeder Profil sich als zu einem Interstadial gehörend erwies. Diese Schichten sind in allen unseren Profilen von geringer Dicke, ihr Auftreten war also auch einfach infolge des Einsetzens eines niederschlagsreicheren Klimas möglich. Die holozäne Phase wird hier nur durch den über dem Löss erscheinenden Wiesenton und dünnen Schwemmsand vertreten.

Bei den Veränderungen der Flussablagerungen ist noch zu bedenken, dass diese auch durch eine Umlagerung des Flussbettes verursacht gewesen sein können. Wir wissen, dass das grösste Geschiebe sich im Flussbett niederlässt, von den Ufern auswärts aber nur die immer feiner

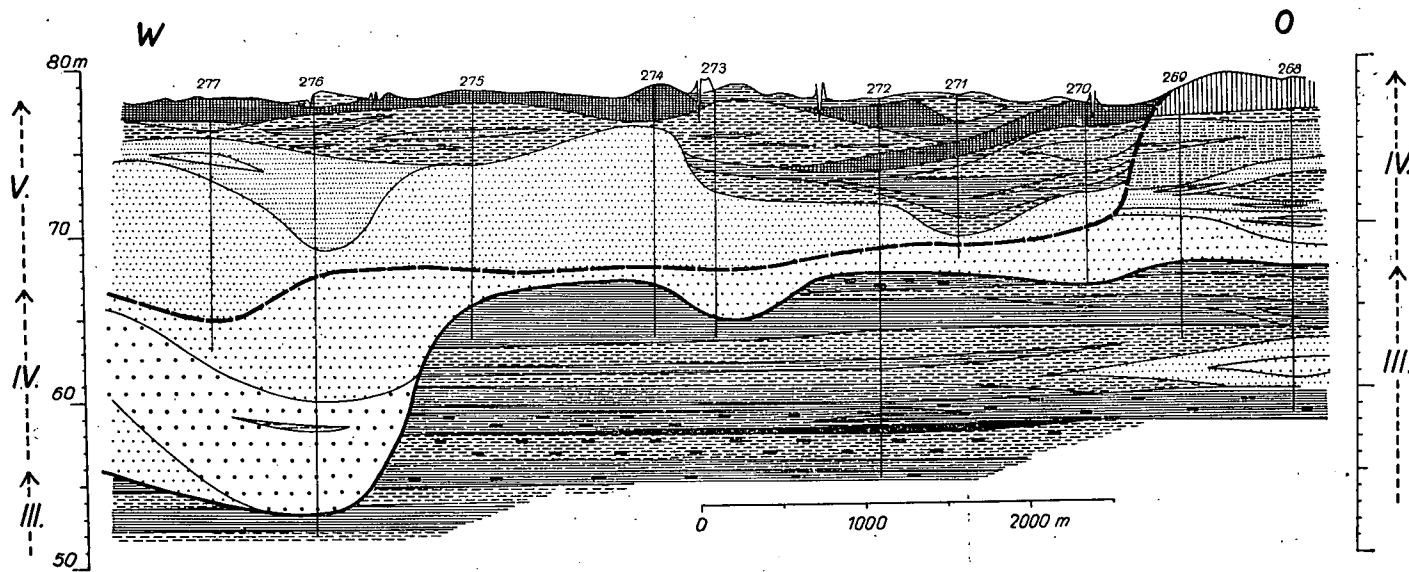


Abb. 4. Querprofil des östlichen Randes des Theisstaals südwestlich von Hódmezővásárhely.

werdenden Ablagerungen der Überschwemmungen. Wird also das Flussbett auf ein Gebiet umgelagert, an dem sich zuvor die vom Flussbett entfernt liegenden feinkörnigen Überschwemmungsablagerungen befanden, so erscheinen darüber die groben Flussbettablagerungen, deren spätere Verfeinerung auch einfach eine Folge der allmählichen Entfernung des Flussbettes sein kann.

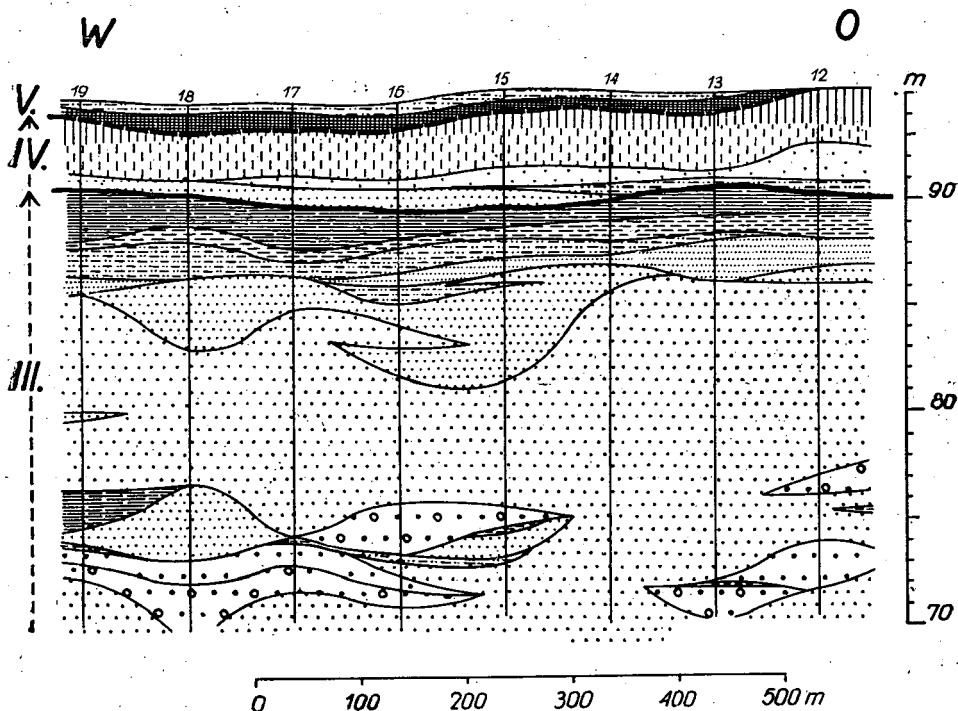


Abb. 5. Profilanteil nördlich von Tiszaölök.

Die gleichsinnige Veränderung der Schichtenreihen in senkrechter Richtung stellt aber keine lokale, sondern eine regionale Erscheinung dar. Insbesondere gilt dies für den letzten Anhäufungszyklus des Pleistozän. Da er der Oberfläche am nächsten liegt, kennen wir diesen am eingehendsten und finden ihn — wie gesagt — im ganzen Alföld in der gleichen Ausgestaltung vor. Es kann daher angenommen werden, dass der allmählichen Verfeinerung seiner Schichten nach oben hin ein und dieselbe Ursache zugrunde lag, nämlich das Nachlassen und späteres Aufhören der Beckensenkung. Es finden sich auch Schichtenreihen, die sich unzweifelhaft infolge von Flussbettverschiebungen innerhalb einer geringen Entfernung verändert haben. Diese sind aber leicht zu erkennen und von Ablagerungsreihen, die in ungestörter Entwicklung entstanden sind, leicht zu unterscheiden.

Unsere durch experimentelle Bohrungen erschlossenen und eingehend untersuchten Schichten gehören in das oberste Pleistozän. In dem Sze-

geder Profil dürften die drei Glaziale den Würm-, das darunter befindliche Interglazial den Riss-Würm- und die unterste Schichtenreihe — wahrscheinlich noch über die angebohrten 55 m hinab — den Riss₂-Abschnitt vertreten.

Die bis zu dieser Tiefe beobachtete, abwärts zunehmende Mächtigkeit der pleistozänen Abschnitte muss sich abwärts noch weiter steigern, denn nur so wird die von Halaváts (8) festgestellte Dicke der Pleistozänschichten, die in der Gegend von Szeged, etwa 150 m ausmacht, verständlich. Die für ein eingehendes Studium geeigneten Forschungsbohrungen sind leider nur von geringer Tiefe. Eine Ermittlung der Zusammenhänge mit den Erosionszyklen ist aber nur in Kenntnis der gesamten pleistozänen Schichtenserie des Beckens möglich.

Auswertung der Tiefbohrungen

Die tiefer gelegenen Schichten des Alföld sind nur durch artesischen Brunnen- und Ölbohrungen erschlossen worden. Mit Ausnahme einiger der zuerst gebohrten Brunnen sind sämtliche mittels Spülbohrungen angelegt worden, während die Kohlenwasserstoffbohrungen mit Hilfe von Schwerschlammspülungen vorgenommen wurden, welches Verfahren neuerdings auch bei der Bohrung artesischer Brunnen Verwendung findet. Die mit Wasserspülung, noch mehr aber die mit Schlammspülung erhaltenen Gesteinsproben lassen nur eine ungefähre Materialbestimmung zu, ausserdem zerbröckeln die Fossilien, so dass auch Altersbestimmungen selbst in grossen Zügen nur selten möglich werden.

Für ein eingehendes Studium der Sedimententwicklung sind deshalb die Tiefbohrungen nicht geeignet, während die gröberen Materialunterschiede bereits auch durch diese festgestellt werden können. Die im Alföld vorgenommenen mehrtausend Bohrungen von artesischen Brunnen waren bisher geologisch nicht zeitgemäss aufgearbeitet worden. In neuester Zeit hat J. Urbancsek die als zuverlässigst beurteilten Bohrungsprofile aus der südlichen Hälfte des Alföld zusammengestellt. Ein solches Profil sei — etwas modifiziert — im folgenden mitgeteilt.

Die Verbindung der Schichten der einzelnen Bohrungen geschah auf Grund der Parallelisierung mit der Levantikum-Pleistozän-Grenzlinie. Diese Grenze wurde an Hand von Molluskenresten ermittelt. Da sowohl im Levantikum, als auch im Pleistozän Flusswasser- und andere Süsswasserarten, sowie auch trockenländische Arten vorkommen, und da ferner bestimmbare Reste selten sind, erweist sich diese Abgrenzung als schwerfällig und ziemlich unsicher. In diesem Profil finden wir die Abgrenzung längs eines bis ans Ende verfolgbareren Schotter-Sandniveaus. In dem nächsten Profil rechnet Halaváts (8) dieses Sandniveau noch dem Levantikum zu, während Erdélyi (6) im südwestlichen Teil des Alföld aus dem diesem Niveau entsprechenden Kiesel-Sandschichten mehrere Faunen mitteilt, die teils eher für das Levantikum, teils aber eher für das untere Pleistozän bezeichnend sind.

In dem Profil Urbancseks neigen die auf Grund des Verlaufes der obigen Grenze umrissenen älteren Schichten stärker, und die jüngeren immer weniger stark einem Gebiet zu, das auch morphologisch als Senke

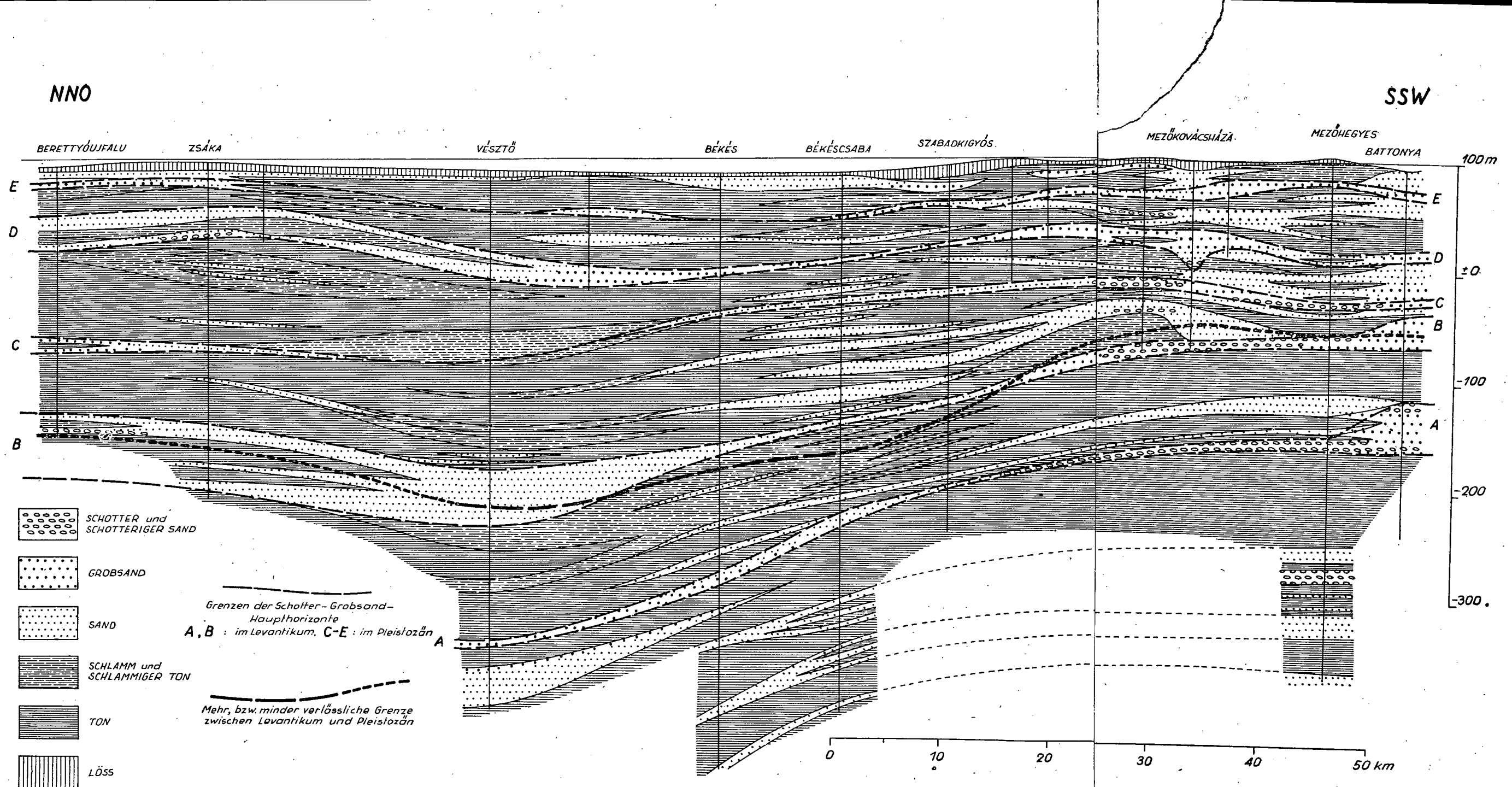


Abb. 6. Geologisches Profil auf Grund von Artesischen Bohrungen aus der Nähe des östlichen Randes der Ungarischen Tiefebene (nach Urbancsek, 1955.)

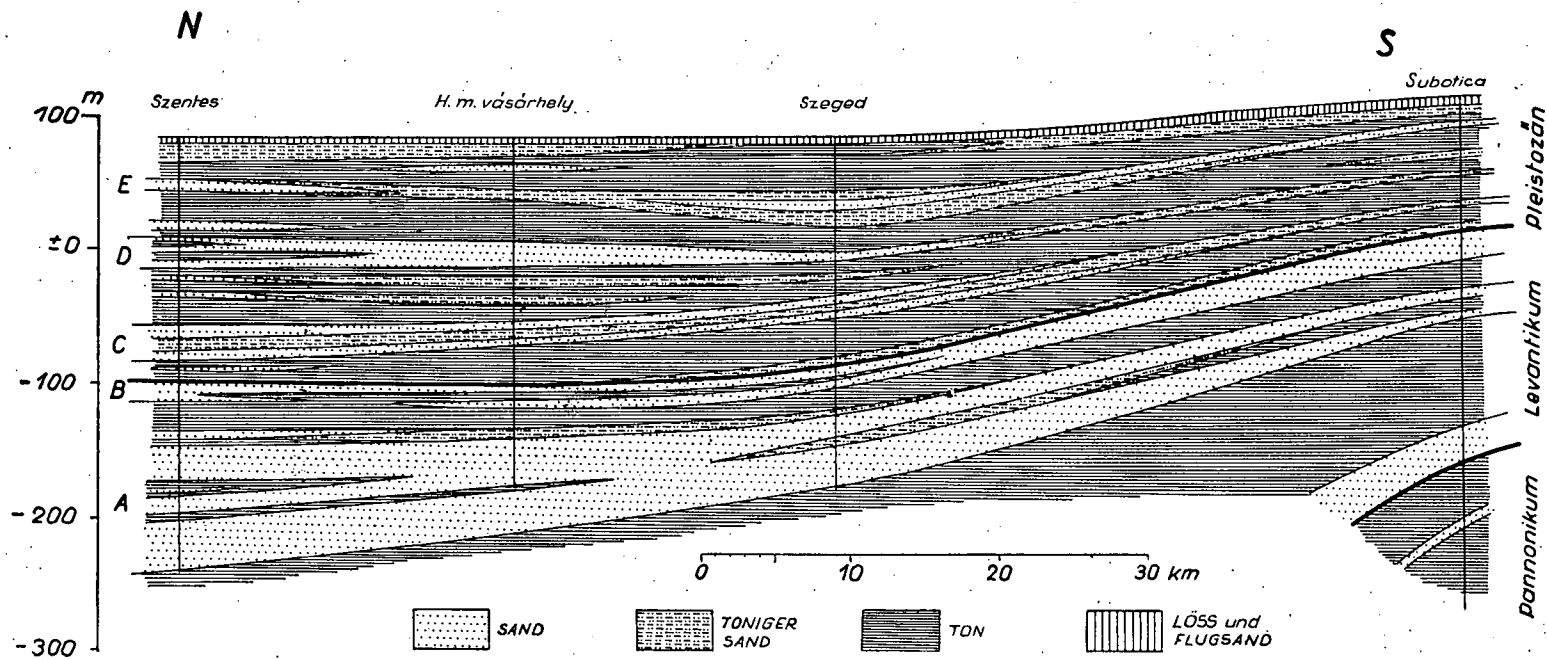


Abb. 7. Geologisches Profil vom südlichen Mittelteile der Ungarischen Tiefebene
(nach Halaváts, 1895).

erscheint und ausserdem beweisen auch die gegenwärtigen, weitausgedehnten Schwämmgebiete und Torfmoore, sowie die Veränderungen der Nivellierungspunkte⁽¹⁾ die stark sinkende Natur des Gebietes. Auf Grund dieser Verhältnisse scheinen also die angenommenen Zusammenhänge der Schichten zuverlässig. Die Schichten des Beckens sinken — nach der Auffassung mehrerer Autoren — längs Verwerfungen gegen das Zentrum. Auf unserem Profil wurden Bruchlinien zwecks deutlicherer Veranschaulichung der Schichtenfolge nicht angeführt.

Die den Einschneidungsphasen der Abtragungsgebiete entsprechenden Geschiebeniveaus sind am deutlichsten am südlichen Teile des Profils zu erkennen, auf dessen Gebiete die Flüsse ihr Geschiebe aus geringerer Entfernung vom Randgebirge hertransportiert haben. Innerhalb des Pleistozän sind *drei grössere, regional erscheinende Kiesel-Grobsand-Horizonte erkennbar*, deren Material gegen die tieferen Lagen des Beckens zu immer feiner wird, wobei stellenweise nur der zwischen den Tonschichten plazierte Schlamm die Stelle des Horizonts andeutet. An manchen Bohrstellen erscheinen auch kleinere Sandlinsen, die Hauptsandebeine ist aber infolge ihrer grossen Ausbreitung und ihres größeren Materials auch im Innern des Beckens zu erkennen.

Am Rande des Ungarischen Beckens sind aus dem Pleistozän drei Terrassen bekannt (3). Ob nun die nächstältere zum Pleistozän oder zum Pliozän gehört, ist noch umstritten. Diese Terrasse dürfte möglicherweise der dritten Sandschichtenreihe *Halaváts's* aus der oberen Grenze des Levantikums entsprechen.

Den vorherigen vollkommen analogen Feststellungen können auch auf Grund des Profils von *Halaváts* (8) gemacht werden. Dieses wurde noch auf Grund von mit trockenen Verfahren vorgenommenen Bohrungen hergestellt, so dass seine Feststellungen als sicherere angesprochen werden können. Seine Sandschichten erweisen sich infolge ihrer Lagerung in der Mitte des Beckens als feiner. Die Zahl der Haupt-Sandniveaus des Pleistozäns beträgt auch hier drei. *Das übereinstimmen der Zahl dieser Horizonte mit der Zahl der Terrassen kann kein Zufall sein*, es steht also einer Parallelisierung der Erosionszyklen mit den Anhäufungszyklen des Beckens nichts im Wege. In den Schichtenreihen der experimentellen Bohrungen können auch mehrere kleinere Zyklen festgestellt werden. Diese scheinen Spuren geringgradigerer Veränderungen darzustellen, welche in den Abtragungsgebieten eine Terrassenbildung nicht hervorzurufen vermochten.

Die Ermittlung des genaueren Alters der pleistozänen Terrassen ist ein noch ungelöstes Problem. Es ist zu erwarten, dass die Bestimmung des Alters der Beckensedimente auch die Frage nach dem Alter der Terrassen einer Lösung näher bringen wird.

Zu erwähnen ist noch, dass die Distinktion zwischen Abtragungs- und Anhäufungsgebiet (aufgeschüttetes Becken) keine starre sein darf. Es ist auch in der Tiefebene Ungarns zur Entstehung altholozäner, an den Rändern sogar auch oberer pleistozäner Terrassen gekommen. Ihre Einschneidung stellt einen Erosionsprozess dar, ihr Gebiet ist also als ein Übergang zwischen den dominierend Abtragungs- bzw. Anhäufungsgebieten zu werten.

Zusammenfassung

Auf dem Gebiete der lokalen Erosionsbasen (aufgeschüttete Becken) müssen den Erosionszyklen der Abtragungsgebiete entsprechende Anhäufungszyklen zur Entwicklung gelangen. Zur Zeit des Einschneidens des Flusses an den erhabenen Gebieten werden im Becken grobe Sedimentmassen abgelagert, im weiteren Verlaufe des Erosionszyklus werden die Sedimente immer feinkörniger. Findet eine Wiederholung des Erosionszyklus statt, so beginnt auch im Becken ein neuer Anhäufungszyklus, und zwar wiederum mit einer von unten nach oben sich verfeinernden Zusammensetzung. Diese Erscheinung wird durch die auf Grund zahlreicher experimenteller Bohrungen angefertigten geologischen Profile der Ungarischen Tiefebene bestätigt.

Die zyklische Wiederholung der Sedimentaubildung ist in mehreren Fällen unabhängig von den an Hand von Pollenuntersuchungen festgestellten klimatischen Zeitabschnitten. Die für die Hervorrufung der Anhäufungszyklen bzw. mit diesem gleichzeitig erscheinenden Erosionszyklen verantwortliche Ursache kann also in diesen Fällen nur in Krustenbewegungen vermutet werden.

In den auf Grund von Brunnenbohrungen die ganze pleistozäne Schichtenreihe enthaltenden Profilen sind drei, regional verfolgbare Schotter-Sandhorizonte festzustellen. Diese dürften den Einschnittsphasen der drei pleistozänen Terrassen entsprechen.

LITERATUR.

1. Bendefy L.: Belső kontinentális kéregmozgások a Kárpátmedencében. Budapest, 1934.
2. Bulla B.: Általános természeti földrajz. Bd. II. Budapest, 1954.
3. Bulla B.: A magyar medence pliocén és pleisztocén terraszai. (Földr. Közl. Bd. LXIX. H. 4.) Budapest, 1941.
4. Cholnoky J.: A folyóvölgyekről. (M. Tud. Akadémia III. Oszt. Közl.) Budapest, 1925.
5. Cholnoky J.: Über Flusstäler. (Mitt. d. Geogr. Ges. in Wien) 1927.
6. Erdélyi M.: A Dunavölgy nagyalföldi szakaszának víztároló üledékei. — Die wasserspeichernden Sedimente des Donautales in der Grossen Ungarischen Tiefebene. (Hidrologiai Közlöny 35. évf. 5—6. sz.) Budapest, 1955.
7. Fourmarier, P.: Principes de géologie. Paris, 1950.
8. Halaváts Gy.: Az Alföld Duna-Tisza közötti részének földtani viszonyai. (M. K. Földtani Intézet Évkönyve. Bd. IX., S. 101—173.) Budapest, 1895.
9. Jaskó S.: Lepusztulás és üledékfelhalmazódás Magyarországon a kainozoikum-ban. Erosion and sedimentation in the Hungarian Basin during the kainozoic era. (Földtani Közlöny T. LXXVII, P. 26—28.) Budapest, 1947.
10. Kretzoi M.: A negyedkor taglalása gerinces fauna alapján. (Alföldi Kongresszus, M. Tud. Akadémia Műsz. Tud. Oszt. Közleményei.) Budapest, 1953.
11. Miháltz. I.: La division des sédiments quaternaires de l'Alföld. (Acta Geologica, Tom. II. Fasc. 1—2.) Budapest, 1953.
12. Strausz L.: Az üledékképződés ütemessége. — Rhythm in sedimentation. (Földtani Közlöny. T. LXXIX. p. 407—420) Budapest, 1949.
13. Sümeghy J.: A Tiszántúl. (Magyar Tájak. Földtani Leírása. M. Áll. Földtani Intézet Kiadványa). Budapest, 1944.
14. Vadász E.: Magyarország földtana. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953.

SCHNELLMETHODE ZUR UNTERSCHIEDUNG VON PYRIT UND MARKASIT

Von A. VENDL und T. MÁNDY

(Mineralogisch-geologisches Institut der Technischen Universität, Budapest)

Lemberg wies — im Jahre 1894 — die färbende Einwirkung von Silbersulfat auf einige Sulfide nach¹: Nach seinen Beobachtungen wird Pyrit mit schwefelsaurer Silbersulfatlösung bis 70° C erwärmt, tritt eine rötliche Färbung mit einem Stich ins Violette auf und in der Kälte wenig Silberabscheidung. Ebenso verhält sich Markasit, der etwas rascher verändert wird.

Auf Grund dieser Feststellungen wurde im Mineralogisch-geologischen Institut der Technischen Universität Budapest seit dem Jahre 1930 eine Silbernitrat-Methode angewandt zur schnellen Unterscheidung von Pyrit und Markasit. Mit diesem Verfahren wurden — unter anderen — auch die Pyrite und Markasite der pannonischen Ablagerungen im südwestlichen Teil Ungarns (Komitat Veszprém) untersucht^{2, 3}. Zur Reaktion diente eine Mischung von Silbernitratlösung und Schwefelsäure in schwacher Konzentration.

Diese Methode wurde gründlich ausgearbeitet. Die Ergebnisse werden hier kurz mitgeteilt.

Bei den Untersuchungen wurden teils Kristallbruchstücke (Durchmesser 2—4 mm), teils das gepulverte Mineral (Korndurchmesser 0,1—0,25 mm) verwendet.

Man gibt einige Bruchstücke, oder einige 0,1 g Pulver in ein Probierglas, fügt die Reagenzflüssigkeiten hinzu und kocht alles. Die Zeitdauer des Siedens wurde mit einer Stopperuhr festgestellt. Dann wurde das Probierglas unter dem Hahn der Wasserleitung mit Wasser

¹ Lemberg, J.: Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale aus der Gruppe der Lamproyde. Zeitschr. der deutscher Geologischen Gesellschaft, 46, 1894, p. 788—799.

² Vendl, Marie: Kalkspat von Vaskő, Antimonit von Hondol, Gyps von Óbuda und Markasit von Nemesvita. Geol. Mitteilungen (Földtani Közlöny), 51—52, 1921—1922, p. 39—45.

³ Papp F.—Poják T.: Bericht über die Zusammensetzung der sulfidischen Erze aus der Umgebung von Keszthely, mit besonderer Rücksicht auf die Menge der Pyrite und Markasite (ungarisch). Árarische Tiefschürfungen. (Jövedéki Melykutató) 1947—1948, p. 104—105.

abgekühlt. Das Mineral wurde mit destilliertem Wasser abgespült und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Bei einigen Versuchen wurden die Proben nur am Wasserbad erwärmt.

Die Reagenzflüssigkeiten hatten die folgende Zusammensetzung: Pro Analyse Silbernitrat in destilliertem Wasser gelöst in drei Konzentrationen: 1.) 0,18 normal (3%), 2.) 0,1 normal (1,7%), 3.) 0,06 normal (1%). Diese Lösungen wurden mit 30 prozentiger Schwefelsäure gemischt in verschiedenen Mengen. In den folgenden Tabellen sind die zu 3 ml Silbernitratlösung gemischten Mengen der 30%-igen Schwefelsäure angeführt.

Nach Abspiegelung der Reaktionen wurde die Färbung beobachtet. Indem die subjektiv festgestellten Farben zum genaueren Vergleichen oft nicht genügen, haben wir die wichtigsten Farben auch nach den Farbentafeln von Ostwald angegeben.

Aus den vielen Beobachtungen wurde diejenige ausgesucht, welche eine sichere Unterscheidung von Markasit und Pyrit bietet.

Wo der Fundort nicht angegeben wurde, haben wir mit Markasit von Felsőbánya (= Baia Sprie) und Pyrit von Ivrea gearbeitet.

Die Ergebnisse der Versuche wurden in der I. Tabelle zusammengefasst.

I. TABELLE

1. Serie. 3 ml 3%-ige Silbernitratlösung + 30%-ige Schwefelsäure.

H ₂ SO ₄ (30%) ml	Zeitdauer des Siedens	Beobachtete Farbe	
		Markasit	Pyrit
0,0	5'	gelb (schwach) „A“ +	gelb (schwach)
0,020	3'	blass violett	violett
0,040	3'	violett	violett
0,075	1'	blass violett	violett
0,075	1'30"	violett	—
0,075	2'30"	violett, bronzefarbig angelaufen	—
0,075	3'	" "	—
0,075	6'	" "	—
0,075	7'30"	" "	violett
0,075	10'	" "	—
0,075	30' (Wasserbad)	dunkelviolett	—

* A, B, C, D, siehe weiter unten die Angaben nach den Farbentafeln.

2. Serie. 3 ml 1,7%-ige Silbernitratlösung + 30%-ige Schwefelsäure.

H ₂ SO ₄ (30%) ml.	Zeitdauer des Siedens	Beobachtete Farbe	
		Markasit	Pyrit
0,0	30"	blass violett an den frischen Bruchflächen	keine Änderung
0,0	1'	keine Änderung	" "
0,0	2'	" "	" "
0,0	4'	" "	" "
0,0	4'	(Pulver) blass violett	" "
0,025	30"	blass violett an den frischen Bruchflächen	schwach bronzefarbig
0,025	1'	schwach violett	schwach bläulich violett
0,025	2'	" "	bläulich-grünlich violett an den frischen Bruch- flächen „B“
0,025	3'	stark bläulich violett an den frischen Bruchflächen	blass violett an den frischen Bruchflächen
0,025	4'	violett	bläulich violett
0,025	10'	(Pulver) violett	bronzefarbig, mit violettem Stich
0,033	3'	schwache Dunkelung	violett
0,050	30"	violett „C“	schwache Dunkelung
0,050	30"	(Telkibánya) bläulich-vio- lett an den frischen Bruchflächen	—
0,050	30"	(Selmezbánya=Banská Stiavnica) bläulich violett	—
0,050	30"	(Nagybánya-Baia Mare) schwach bläulich violett	—
0,050	30"	violett (etwas rötlich)	—



H ₂ SO ₄ (30%)	Zeitdauer des Siedens	Beobachtete Farbe	
		Markasit	Pyrit
0,050	30"	(Rudabánya) bläulich violett	—
0,050	30"	(Pulver) dunkel bläulich violett „D“	schwache Dunkelung
0,050	3'	stark bläulich violett	blass bläulich violett
0,050	10'	dunkel bläulich violett	stark grünlich blau
0,060	20' (Wasserbad)	" " "	stark grünlich bläulich violett
0,125	30"	violett	violett
0,125	1'	"	"
0,125	2'	violett, bronzefarbig angelaufen	bläulich violett
0,125	4'	stark dunkel violett	stark dunkel violett
0,125	2'	(Pulver) dunkel violett	" " "

3. Serie. 3 ml 1%-ige Silbernitratlösung + 30%-ige Schwefelsäure

H ₂ SO ₄ (30%) ml	Zeitdauer des Siedens	Beobachtete Farbe	
		Markasit	Pyrit
0,0	2'	keine Änderung	keine Änderung
0,025	2'	" "	" "
0,050	5'	blass bronzefarbig	bläulich angelaufen
0,125	5'	bläulich violett	bläulich violett
0,125	2'	(Pulver) bläulich violett	violett

Aus diesen (und den hier nicht angeführten vielen anderen) Daten geht hervor, dass die beobachteten Farben eine sehr grosse Abwechslung zeigen. Oft sind die verschiedenen Teile desselben Bruchstückes mehr oder weniger abweichend gefärbt. Die Farbe des gepulver-

ten Minerals setzt sich natürlich aus den Farbtönen der einzelnen Körner zusammen. Dennoch lassen sich die am stärksten charakteristischen Farben mittels der Farbetafeln nach Ostwald folgend feststellen:

- A. Gelb (schwach) = 3 ne — 3pg
- B. Bläulich-grünlich violett = 10 nc — 11 na — 15 nc — 15 pc
- C. Violett = 14 nc
- D. Dunkel bläulich violett = 13 pl

Auf Grund dieser Beobachtungen muss diese Methode zur Unterscheidung von Markasit und Pyrit folgend angewandt werden:

Das Mineral wird grob gepulvert (Korndurchmesser 0,1—0,25 mm), im Probierglas mit 3 ml 0,1 n ($= 1,7\%$) Silbernitratlösung und 0,05 ml 30%-iger Schwefelsäure übergossen. Das ganze wird aufgeköcht und 30 Sekunden in Sieden gehalten. Darauf wird das Probierglas unter dem Hahn der Wasserleitung rasch abgekühlt. *Eine dunkelbläulich violette Färbung 13 pl nach Ostwald) des Pulvers zeigt den Markasit.* Pyritpulver bekommt durch diese Behandlung eine schwache Dunkelung der ursprünglichen Farbe.

Nach Lemberg soll das gebildete färbende Häutchen aus Silbersulfid bestehen. Aber er hat dazu keine Beweise gebracht. Die vollständige Isolierung des färbenden Stoffes in ganz reinem Zustande ist unmöglich. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung haben wir zuerst erzmikroskopische Beobachtungen ausgeführt. Zu diesem Zweck wurden auf angeschliffenen und polierten Pyriten und Markasiten die Färbung dargestellt. Die erzmikroskopischen Beobachtungen haben kein Resultat gegeben. Es wurde jedoch festgestellt, dass die färbenden Häutchen derart dünn und durchsichtig sind, dass die gebräuchlichen erzmikroskopischen optischen Verfahren versagten. Der färbende Stoff ist weich und lässt sich nicht ganz rein abkratzen von der angeschliffenen Fläche. Die Figuren 1—4 zeigen die erzmikroskopisch aufgenommenen Bilder der ursprünglichen und befärbten angeschliffenen Oberflächen von Pyrit und Markasit in 150-facher Vergrößerung. Die Abbildungen 1. und 2. zeigen den Pyrit, 3. und 4. den Markasit.

Die Bestimmung gelang röntgenanalytisch. Zu diesem Zweck wurde Markasit fein gepulvert (Korngrösse $< 0,05$ mm) und mit 3 ml 1,7 %-igem Silbernitrat und 0,05 ml 30 %-iger Schwefelsäure 10' in Sieden gehalten, abgekühlt und getrocknet. Von diesem violetten Pulver wurde eine Debye-Scherrer-Aufnahme ausgeführt mit einem Feinstruktur-Röntgenapparat, Optik Phönix Werke VEB, Rudolstadt in einer Kammer, mit radian-Durchmesser (ungefilterte FeK-Strahlung, 40 kV, 50 mA-Stunden Exposition). Fig. 5. zeigt die Röntgenaufnahme.

Die nicht identifizierten Linien stammen von β -Strahlung.

Die Ergebnisse der Aufnahme zeigen, dass auch die Linien des Argentit (Ag_2S) auftreten, jedoch mit kleiner Intensität. Die sehr dünne violette Oberflächenschicht besteht aus Argentit. (Der untersuchte Markasit enthält kein Ag, nicht einmal in Spuren).

Wir danken dem metallographischen Laboratorium der Eisen- und Metallwerke Rákosi für die Anfertigung der Aufnahmen.



Fig. 1. *Pyrit, ohne Behandlung* $\times 150$



Fig. 2. *Pyrit, nach der Behandlung* $\times 150$

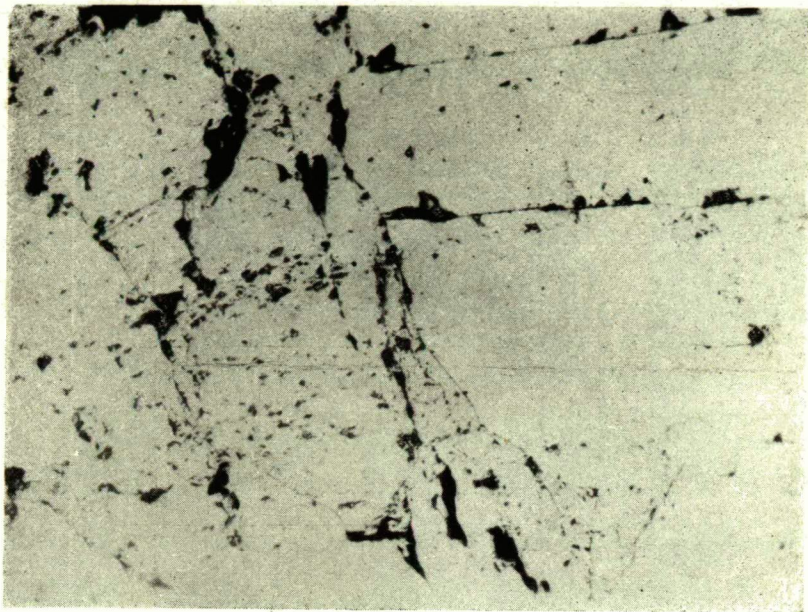


Fig. 3. *Markasit, ohne Behandlung* × 150

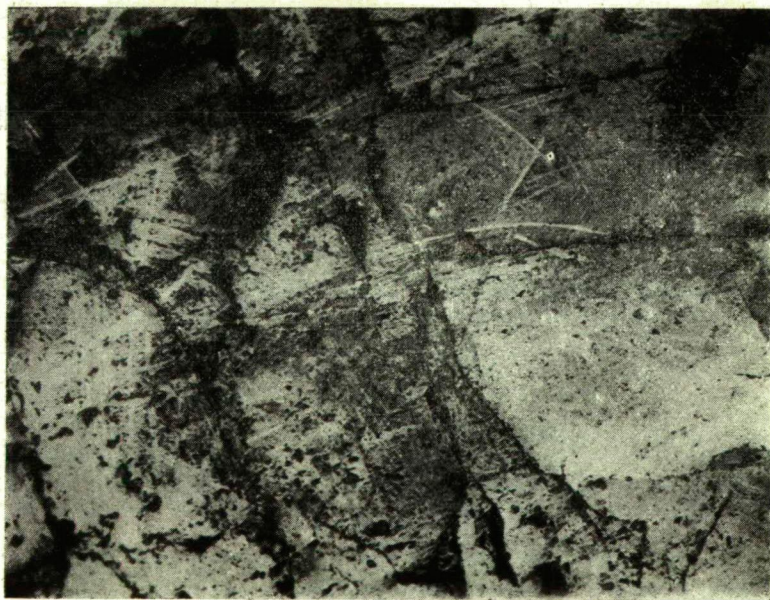


Fig. 4. *Markasit, nach der Behandlung* × 150

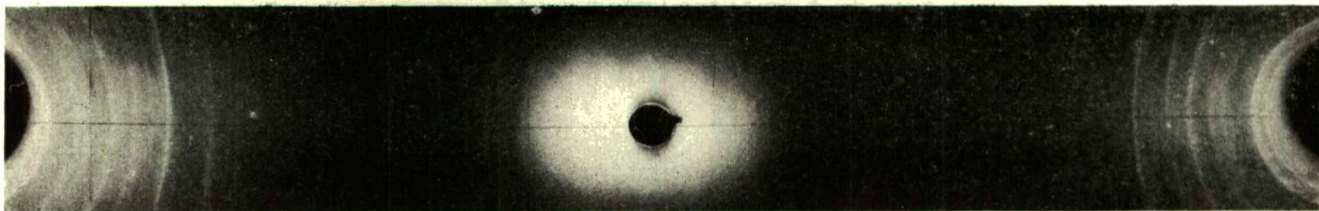


Fig. 5. Debye-Scherrer Aufnahme des gefärbten Markasit-Pulvers

d_{hkl} Å	Intensität (geschätzt)	Mineral ⁴	d_{hkl} Å	Intensität (geschätzt)	Mineral ⁴
3,678	ss +	—	2,274	s	Markasit + Argentit
3,284	s	Markasit + Argentit	2,177	ss, breit	Argentit
2,995	ss	—	2,047	s, breit	Argentit
2,897	s	Argentit	1,898	ss	Argentit
2,775	s	Argentit	1,881	s	Markasit
2,642	st	Markasit	1,841	ss	Argentit
2,524	s	Argentit	1,735	st	Markasit
2,374	m	Markasit + Argentit			

⁺st = stark, m = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach

⁴Harcourt: X-Ray Patterns of Ore Minerals. American Mineralogist 27, 1942, p 63.

INDEX

Erdélyi, J.: Beiträge zur mineralogischen Kenntnis des Gebirges von Velence.	3
Grasselly, Gy.: The Determination of the Composition of the MnO_2 — Mn_2O_3 — Mn_3O_4 Systems.	13
Koch, S.: Liquid-magmatic pyrrhotite from Szarvaskő.	27
Mauritz, B.: Mineralogic and Petrographic Observations (1953).	34
Mauritz, B.: Recent Observations Dealing with the Zeolite Minerals of the Basalts Rocks in the Highlands of Lake Balaton.	37
Mezősi, J.: The Colouration of Montmorillonites at Various pH Values.	41
Miháلتz, I.: Erosionszyklen—Anhäufungszyklen.	51
Vendl, A. und Mándy, T.: Schnellmethode zur Unterscheidung von Pyrit und Markasit.	63





Megjelent 350 példányban
Felelős kiadó: Koch Sándor
Terjedelem 4.5 (A/5) ív

TOMUS I — 1943

- Koch S.*: A Fejér megyei Szárhégy ólomérc előfordulásai. — Das Bleierzvorkommen auf dem Szárhégy im Komitat Fejér.
- Mezősi J.*: Királyhelmecek környékének közettani viszonyai. — Die petrographischen Verhältnisse der Umgebung von Királyhelmecek.
- Maklári L.*: A legszebb magyar melanterit. — Der schönste ungarische Melanterit.
- Grasselly Gy.*: A kovásznai forrásüledék analízise módosított Winkler-féle eljárással.

TOMUS II — 1948

- Koch S.*: Bizmutásványok a Kárpátmedencéből. — Bismuth Minerals in the Carpathian Basin.
- Grasselly Gy.*: Analyses of some Bismuth Minerals.
- Mezősi J.*: Láposbánya környékének geológiai felépítése. — Geological Structure of the Environment of Láposbánya.
- Mezősi J.*: Rézérc előfordulás a Zempléni Sziget-hegységben. — Occurrence of Copper Ore in Mountain Sziget at Zemplén.

TOMUS III — 1949

- Koch S., Mezősi J., Grasselly Gy.*: A gyöngyösoroszi Zgyerka altáró kőzetek és ásványai. — Rocks and Minerals exposed by the Zgyerka Adit of Gyöngyösoroszi.
- Koch S.*: A lévai (Levice, Csehszlovákia) és korondi (Corund, Románia) forráskövek. — Spring Limestones of Léva (Levice, Czechoslovakia) and Korond (Corund, Roumania).
- Pákozdy V.*: Kémiai vizsgálatok a tetraedrit család ásványain. — Chemical Examinations of the Minerals of the Tetrahedrite Group.
- Mezősi J., Grasselly Gy.*: A bajpataki (Mátra hgs.) termérsz előfordulás. — The Occurrence of Native Copper in the Mátra Mountains at Bajpatak.
- Mezősi J.*: A misztbányai (Nistru) Kisasszonypatak völgyi telérszoport geológiai helyzete és felépítése. — Geological Constitution and Position of the Kisasszony-creek Lode Group of Misztbánya (Nistru).
- Grasselly Gy.*: Remarks on the Decomposition of Orpiment and Realgar.

TOMUS IV — 1950

- Koch S., Grasselly Gy., Donáth É.*: Magyarországi vasércelőfordulások ásványai. — The Minerals of the Hungarian Iron Ore Deposites.
- Koch S., Donáth É.*: Adatok a Sacaramb-i (Nagyág, Románia) alabandin és a Kalinka-i (Csehszlovákia) hauerit ismeretéhez. — Data relating to the Alabandin Deposites in Sacaramb (Nagyág, Roumania) and those of Hauerite in Kalinka (Czechoslovakia).
- Koch S., Grasselly Gy.*: A stanija-i (Sztanizsa, Románia) altait. — Altaite from Stanija (Sztanizsa, Roumania).
- Mezősi J.*: A borsodi Bükk hegység kőzettartományi helyzete. — The Rock Provincial Situation of the Bükk Mountain Range.

TOMUS V — 1951

- Koch S., Grasselly Gy.*: The Manganese Ore Mineral Occurrences of Hungary.
- Koch S., Grasselly Gy.*: Processes Occurring at the Decomposition of Sulphide Ores.
- Mezősi J., Donáth É.*: A Maros és a Tisza lebegtetett hordalékának ásványtani és vegyi vizsgálata. — The Mineralogical and Chemical Investigation of the Floating Material of the Maros and Tisza.
- Grasselly Gy.*: Elektrográfiai vizsgálatok szulfidos ércszíslatokon. — Electrographical Investigations of Sulphide Ore Polished Sections.

TOMUS VI — 1952

- Koch S., Grasselly Gy.:* The Minerals of the Sulphide Ore Deposit of Nagybörzsöny.
Koch S., Grasselly Gy.: Data on the Oxidation of Sulphide Ore Deposits.
Mezősi J., Donáth É.: Investigation of the Dissolved and Floating Material of the Tisza and Maros.
Grasselly Gy.: Electrographical Analysis of Ore Textures.

TOMUS VII — 1953/54

- Koch S.:* Minerals from Gyöngyösoroszi.
Koch S.: The Hungarian Mineral Occurrences.
Mezősi J.: The Qualitative Determination of Clay Mineral Groups Based on Colour Reaction.
Grasselly Gy.: Electrochemical Examination of the Oxidation Processes of Sulphide Ores. From the Electromotive Force Series of Sulphide Ores.
Erdélyi J., Tolnai V.: Jarosite from Mount Gécsi.
Vendl A.: Vorkommen von Fluorit bei Levice.