

SUOMEN GEOLOGINEN
TOIMIKUNTA

|| GEOLOGISKA KOMMISSIONEN
I FINLAND

BULLETIN
DE LA
COMMISSION GÉOLOGIQUE
DE FINLANDE

N:o 111

ÜBER DEN CHEMISMUS DER MINERALE (ORTHIT,
BIOTIT U. A.) EINES FELDSPATBRUCHES IN KANGASALA,
SW-FINNLAND

VON
LAURI LOKKA

MIT 2 ABBILDUNGEN UND 16 TABELLEN IM TEXT
UND EINER TAFEL

HELSINKI
JUN 1935

SUOMEN GEOLOGINEN
TOIMIKUNTA

GEOLOGISKA KOMMISSIONEN
I FINLAND

BULLETIN DE LA COMMISSION GÉOLOGIQUE DE FINLANDE N:º 111

ÜBER DEN CHEMISMUS DER MINERALE (ORTHIT,
BIOTIT U. A.) EINES FELDSPATBRUCHES IN
KANGASALA, SW-FINNLAND

VON
LAURI LOKKA

MIT 2 ABBILDUNGEN UND 16 TABELLEN IM TEXT
UND EINER TAFEL

HELSINKI
JUN 1935
IMPRIMERIE DE L'ÉTAT



INHALT.

	Seite
Einleitung	5
Die Feldspate	6
Der Orthit	8
Über das Vorkommen	8
Der frische Orthit; die Formel	9
Die umgewandelten Orthitvarietäten	15
Über die Entwässerung	17
Übersicht über die verschiedenen Orthitvarietäten und deren Um- wandlung	20
Der Glimmer	24
Die verschiedenen Biotitvarietäten	24
Über die Entwässerung	25
Vergleich der Analysen; die Formel	27
Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte von Biotit	33
Eine seladonitähnliche Substanz	33
Ein eisenreicher Beidellit	35
Über die Entwässerung	38
Anhang. Sand	38
Literatur	40



EINLEITUNG.

Das Material für die vorliegende Arbeit stammt aus dem Feldspatbruche Varala im Kirchspiel Kangasala, ca. 30 km ESE von der Stadt Tampere. Im Sommer 1932 wurde von Herrn Dr. H. Frauenfelder dem Verfasser eine schwarze Mineralprobe von Varala überreicht. Es wurde durch qualitative Bestimmungen festgestellt, dass dieses äusserlich orthitähnliche Mineral ein in HCl leicht lösliches Fe-Al-Ce-Ca-Silikat ist. Später hat Dr. Frauenfelder dem Verfasser eine grössere Anzahl von schönen Handstücken, welche er von Varala gesammelt hatte, überreicht. In diesen Mineralproben waren verschiedene Varietäten und Umwandlungsprodukte von Orthit und Glimmer vertreten. Zur Ergänzung des Untersuchungsmaterials hat der Verfasser selbst Proben von Varala gesammelt.

Meine angenehme Pflicht ist, an dieser Stelle Herrn Dr. H. Frauenfelder, der mir die von ihm gesammelten Minerale von Varala, in vielseitig vertretenen Handstücken zur Verfügung gestellt hat, meinen besten Dank auszusprechen. Ausserdem bin ich Herrn Agromom R. Malmström, der mir bei der Ergänzung des Untersuchungsmaterials behilflich war, zu Dank verpflichtet.

In Varala wurden folgende Minerale gefunden: Kali- und Natronfeldspat, daneben ziemlich reichlich Quarz, verschiedene Varietäten und Umwandlungsprodukte von Orthit und Glimmer, ausserdem etwas Granat (Spessartin) und Pyrit.

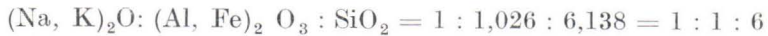
In vorliegender Untersuchung über den Chemismus der Minerale von Varala werden von den erwähnten Mineralen die Feldspate und die verschiedenen Orthit- und Glimmervarietäten und deren Umwandlungsprodukte behandelt. Den unten angeführten Analysen dieser Minerale, wird als Anhang eine Analyse eines Sandes hinzugefügt, der in der Nähe des Feldspatbruches vorkommt. Diese 16 Analysen, und alle anderen Bestimmungen sind vom Verfasser ausgeführt worden.

Die angegebenen Molekular- und Atomzahlen sind mit vier Dezimalen berechnet (genaue Molekulargewichte) und mit 10^4 multipliziert.

DIE FELDSPATE.

Von den zu Verkaufszwecken gebrochenen Kali- und Natronfeldspatstücken wurden als Generalproben dieser Minerale mehrere ausgewählte Stücke von beiden Mineralen entnommen. Die Analysen nebst Berechnungen sind in Tab. 1 und 2 angegeben.

Kalifeldspat. Die Analyse (Tab. 1) zeigt, dass das Analysenmaterial frei von fremden Stoffen ist. Titan und FeO sind nicht nachweisbar. Mangan ist kolorimetrisch nachweisbar. Der Gehalt an MnO ist geringer als 0.005 %. Der unbedeutende MgO-Gehalt ist bei der Berechnung der Analyse unberücksichtigt geblieben. Der Gehalt an Fe₂O₃ ist relativ niedrig. Auf Grund der nach Abzug des Calciumsilikats Ca Al₂Si₂O₈, erhaltenen Molekularzahlen erhält man mit den theoretischen Werten sehr gut übereinstimmende Verhältniszahlen für R₂O, R₂O₃ und SiO₂:



In der Tabelle sind ausserdem die Mengen an Calciumsilikat Ca Al₂Si₂O₈, Natriumsilikat Na AlSi₃O₈ und Kaliumsilikat KAlSi₃O₈ nach Gewichtsprozenten angegeben. Wie ersichtlich, ist der Gehalt an Na-Silikat recht bedeutend. Die an Na₂O reicheren Kalifeldspate, welche 30—50 % (bisweilen wird 35—50 % angegeben) Natronfeldspat in der Mischung Na-K-Feldspat enthalten, gehen in der Literatur auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung unter einem besonderen Namen. Einige nennen sie **Natronkalifeldspate**, weil die Mischung zum grössten Teil aus Kalifeldspat besteht, während andere aus denselben Gründen sie als **Kalinatronfeldspate** bezeichnen. Der fragliche Feldspat, nach der Analyse fast ausschliesslich Alkalifeldspat, in dem das Kali gegenüber dem Natron vorherrscht, ist in dem Masse Na₂O-haltig, dass er mit Rücksicht auf das Verhältnis Na-Silikat: K-Silikat = 32.10 : 67.90 in der Mischung der Alkalifeldspate, auch **Natronkalifeldspat** (Kalinatronfeldspat) genannt werden kann.

Natronfeldspat. Aus der Analyse (Tab. 2) geht hervor, dass auch dieser Feldspat titanfrei ist. Von Fe₂O₃, FeO, MnO und MgO kann man auch hier dasselbe sagen wie über die vorige Analyse.

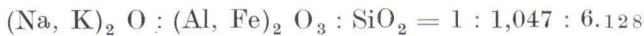
Tab. 1. Kalifeldspat von Varala.

	%	Mol.-Z.	Nach Abz. d. Ca-Silik.			Gew.-%	
			Mol.-Z.	Verh.-Z.			
SiO ₂	65.76	10 949	10 895	6.138			
TiO ₂	0.00	—	—	—			
Al ₂ O ₃	18.66	1 835	} 1 821	1.026			
Fe ₂ O ₃	0.20	13					
FeO	0.00	—	—	—			
MnO	Sp.	—	—	—			
MgO	0.04	—	—	—			
CaO	0.15	27	—	—	Ca-Silikat	0.77	—
Na ₂ O	3.69	595	} 1 775	1.000	Na-Silikat	31.85	32.10
K ₂ O	11.12	1 180					K-Silikat
H ₂ O+	0.12	—	—	—			
H ₂ O-	0.18	—	—	—			
	99.92					100.00	100.00

Tab. 2. Natronfeldspat von Varala.

	%	Mol.-Z.	Nach Abz. d. Ca-Silik.			Gew.-%	
			Mol.-Z.	Verh.-Z.			
SiO ₂	66.30	11 039	10 529	6.128			
TiO ₂	0.00	—	—	—			
Al ₂ O ₃	20.69	2 030	} 1 788	1.047			
Fe ₂ O ₃	0.21	13					
FeO	0.00	—	—	—			
MnO	Sp.	—	—	—			
MgO	0.05	—	—	—			
CaO	1.43	255	—	—	Ca-Silikat	7.26	—
Na ₂ O	9.55	1 540	} 1 718	1.000	Na-Silikat	82.61	—
K ₂ O	1.68	178					K-Silikat
H ₂ O+	0.13	—	—	—			
H ₂ O-	0.16	—	—	—			
	100.20					100.00	

Die kolometrische Bestimmung des Mangans ergab wie oben weniger als 0.005 % MnO. Die Berechnung der Analyse ist wie oben ausgeführt. Man erhält:



Dieses Verhältnis stimmt gleich gut mit dem theoretischen 1 : 1 : 6 überein, wie das obige entsprechende Verhältnis. Der Anteil der

Albitsubstanz (82.61 %) im Verhältnis zu derjenigen der Orthoklas- substanz (10.13 %) und der Anorthitsubstanz (7.26 %) ist stark überwiegend; daher ist dieser Feldspat mit vollem Rechte als Natron- feldspat zu bezeichnen.

DER ORTHIT.

ÜBER DAS VORKOMMEN.

Im Feldspatbruch wird die Aufmerksamkeit besonders auf eigentümliche »Flecken«, welche man an der Wand des Bruches beobachtet, gerichtet. Diese »Flecken« bestehen aus Orthit. Es sieht aus, als ob irgendeine Flüssigkeit gegen eine Wand geschleudert worden wäre, auf welcher sich diese dann aus der Mitte des entstandenen »Fleckes« heraus in einer Art von kürzeren und längeren, unregel- mässigen Zweigen nach allen Richtungen ausgebreitet hätte. Im allgemeinen werden die Zweige schmaler gegen die Spitze zu, doch ist dies keine Regel. Die grösste Ausdehnung derartiger »Flecken« kann ca. 30 cm betragen. Die »Flecken« können einfarbig, schwarz oder rötlich braun usw., sein, aber oft sind sie buntfarbig, wobei die schwarze und die rötlich braune Farbe sowie verschiedene Zwischen- farben vorkommen. Die verschiedenfarbigen Teile sind scharf voneinander abgegrenzt oder es geht die schwarze Farbe allmählich in eine andere Farbe über. Dann ist gewöhnlich die Mitte des »Fleckes« schwarz oder wenigstens dunkel, und die Ränder, besonders die Zweige, sind rötlich braun. Aber die verschiedenfarbigen Teile können auch ohne Regelmässigkeit variieren. (Taf. I.)

Gewöhnlich grenzt der schwarze frische Orthit sich scharf gegen das Nebengestein (Feldspat) ab, das im allgemeinen an der Grenze eigenfarbig ist. Bisweilen ist die Grenzfläche einigermassen undeutlich, wobei das Nebengestein an der Grenze schwach rötlich ist. Die Farbe der Grenzzone wird weiter von der Grenze weg schwächer. Die Breite der Zone beträgt oft nur einige mm, aber kann bisweilen auch grösser sein.

Auch die übrigen (rötlich-braunen usw.) Teile der »Flecken«, die verschiedenen, mehr oder weniger umgewandelten Orthitvarietäten, können sich scharf gegen den Feldspat abgrenzen, und es kann der Feldspat auch dann an der Grenze eigenfarbig sein. Oft ist die Grenz- fläche jedoch undeutlich. Im allgemeinen ist das Nebengestein der umgewandelten Orthite, es mag die Grenzfläche scharf oder undeutlich sein, etwas rötlich gefärbt. Die gefärbte Zone kann bedeutend breiter

Taf. I.



Abb. 1.
 $\frac{1}{2}$ d. nat.
Grösse.



Abb. 2.
Nat. Gr.

Abb. 1 und 2. Orthit von Varala Schwarz=frischer Orthit;
dunkelgrau=umgew. Orthit; hellgrau=Feldspat.



als diejenige beim frischen Orthit sein. Wenn der Orthit verwittert ist, so ist im allgemeinen auch das Nebengestein, besonders seine Grenzzone, mehr oder weniger verwittert je nach dem Zersetzungsgrade des Orthits.

Der frische Orthit und die verschiedenen umgewandelten Varietäten, welche der Verfasser zur Verfügung gehabt hat, werden hier näher behandelt und folgenderweise bezeichnet:

Orthit A	= Or A;	frisch
Orthit B	= Or B;	umgewandelt
Orthit C	= Or C;	»
Orthit D I	= Or D I	zwei verschiedenartige Teile dessel-
Orthit D II	= Or D II	ben umgewandelten Kristalls Or D
Orthit E	= Or E;	verwittert

DER FRISCHE ORTHIT; DIE FORMEL.

Orthit A. Es wurde ein Handstück ausgewählt, das nach allem zu urteilen, frisch war. Der pechschwarze, frische Orthit kommt im Handstücke säulenförmig vor. Die Grenzflächen sind deutlich und im Nebengesteine (Kalifeldspat) sind keine rötlichen Grenz- zonen wahrnehmbar. Das Untersuchungsmaterial wurde aus einem einheitlichen säulenförmigen Mineralstück gewonnen, um möglichst homogenes Material zu erhalten. Nach den physikalischen Eigen- schaften zu schliessen ist das Material recht homogen. Das spezifi- sche Gewicht wurde für zwei Stückchen bestimmt; der Mittelwert ist $\frac{3.5361 + 3.5254}{2} = 3.531$. H. = ca. 5. Die Farbe des Pulvers ist dun- kelgrau.

Es wurden zwei vollständige Analysen ausgeführt (1 g Substanz in der Hauptanalyse). Die gut übereinstimmenden Analysenergebnisse ergaben als Mittelwert die in Tab. 3 angegebene Analyse. TiO_2 , ZrO_2 , BaO , S und CO_2 sind nicht nachweisbar.

Der Gehalt an ThO_2 ist höher als im allgemeinen bei den Orthi- ten. In den zwei Analysen wurden 1,98 % resp. 2,09 % ThO_2 erhal- ten; der Mittelwert ist somit 2,04 % ThO_2 . Um grössere Genauigkeit bei der Bestimmung der zu erwartenden geringen Menge von Pb zu gewinnen, wurde für zwei besondere Pb-Bestimmungen grössere Substanzmengen, 2 g und 3 g, angewendet. Die eine Bestimmung (2 g) ergab 2,4 mg $\text{PbO} = 0.120$ % PbO und die andere 3,2 mg $\text{PbO} = 0.107$ % PbO . In der Tab. 3 ist der Mittelwert 0,114 % PbO an- gegeben. Man erhält somit

$$\frac{\text{Pb}}{0.36 \text{ Th}} = 0.164$$

$$\frac{\text{Pb}}{0.25 \text{ Th}} = 0.237$$

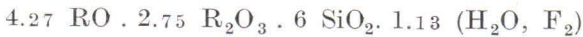
Ausser diesen Th- und Pb-Bestimmungen wurden noch zwei Th- und Pb-Bestimmungen ausgeführt. Es wurden zwei neue Proben aus zwei verschiedenen Handstücken von schwarzem Orthit verwendet. Die eine Probe ergab 2.07 % ThO_2 und 0.072 % PbO . Die andere Probe ergab 2.21 % ThO_2 , aber in dieser Probe wurde Pb nicht gefunden. Es wurden keine Parallelbestimmungen ausgeführt, doch dürften in den Bestimmungen keine grösseren Fehler vorgekommen sein. Unter Berücksichtigung möglicher Analysenfehler, lassen diese Ergebnisse, auch der erst erwähnte PbO -Gehalt, auf Bleiverlust durch Auslaugung schliessen.

Über den Gehalt an seltenen Erden und Eisen ist nichts besonders zu bemerken, sie kommen in so reichem Masse vor wie im allgemeinen in den Orthiten. Es sei jedoch darauf aufmerksam gemacht, dass der Gehalt an Fe_2O_3 im Verhältnis zum Totalgehalt an Eisen relativ niedrig ist, was die Annahme bekräftigt, dass Or A frisch ist. Hiermit wird jedoch nicht behauptet, dass der hohe Gehalt an Fe_2O_3 bei einem derartigen Mineral wie Orthit immer als Kennzeichen der Umwandlung und Zersetzung aufzufassen wäre. Von grösserer Bedeutung in dieser Beziehung ist der Wassergehalt. Der niedrige Wassergehalt des Or A, $\text{H}_2\text{O} + = 1.74$ %, ist aus guten Gründen als Konstitutionswasser anzusehen (vgl. Entwässerung). Besonders bemerkenswert ist der ungewöhnlich hohe Gehalt an $\text{MnO} = 3.29$ %. Der MgO -Gehalt 0.34 % ist recht gewöhnlich bei den Orthiten und der CaO -Gehalt relativ niedrig. Der Alkaligehalt ist unbedeutend und kann ohne weiteres unberücksichtigt bleiben. Der Fluorgehalt ist sehr gering.

Die Berechnung der Analyse (Tab. 3) wurde auf zwei verschiedene Weisen ausgeführt: nach der üblichen Auffassung (die gleichwertigen Kationen zusammengefasst) und nach der Raumbanspruchung der Atome. Bei Berechnung der Molekularzahlen der seltenen Erden wurde für die Ceriterden durchschnittlich das Molekulargewicht 330 angenommen und für die Yttererden 250. Da die Molekulargewichte der verschiedenen Ceriterden wenig von einander abweichen, so kann der angenommene Wert 330 keine nennenswerten Abweichungen bei der Berechnung der Analyse verursachen. Die Differenzen der Molekulargewichte der verschiedenen Yttererden sind bedeutend grösser, aber mit Rücksicht auf den niedrigen Gehalt an Yttererden in dieser Analyse kann der durchschnittliche Wert 250 bei der Berechnung der Analyse angewandt werden.

Als Ergebnis der Berechnung nach der üblichen Auffassung erhält man, in Form der üblichen Epidot-

formel $4 \text{ RO} \cdot 3 \text{ R}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ geschrieben, für Or A folgende Formel



Diese Formel stimmt mit der Epidotformel so gut wie im allgemeinen die auf die valenzchemische Zusammenfassung der Kationen basierten Formeln der verschiedenen Orthite überein, mit anderen Worten, ziemlich schlecht. Das Verhältnis $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3 = 4.27 : 2.75 = 1.55$ weicht bedeutend vom theoretischen Werte $1 \frac{1}{3}$ der angenommenen Formel ab. Ein derartiger Überschuss von RO im Verhältnis $\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3$ bei den Orthitanalysen von primären Mineralen ist sehr allgemein, man kann sagen, regelmässig. Durch Zerlegung der Gruppen SiO_2 , R_2O_3 , RO und R_2O in zwei Faktoren, in der Weise, dass der eine Faktor (6, 3, 4 und 1) der üblichen Epidotformel angepasst ist, wird noch deutlicher gezeigt, in welchem Grade die erhaltenen Werte übereinstimmen. Die anderen, theoretisch gleich grossen Faktoren (869, 796, 927 und 982) zeigen sehr grosse Abweichungen. Die grösste Differenz beträgt 18.9 % bzw. 23.4 %, je nachdem sie nach dem grössten oder dem kleinsten Faktor berechnet wird. Wird für die Gruppe R_2O in der üblichen Epidotformel ein veränderlicher Koeffizient angenommen und deshalb diese Gruppe in diesem Zusammenhang ausser Acht gelassen, so ist die Differenz der drei übrigen theoretisch gleich grossen Faktoren jedoch recht beträchtlich, nämlich 14.1 % bzw. 16.5 %. Besser übereinstimmende Werte werden nach folgender Methode erhalten.

F. Machatschki hat in den letzten Jahren in mehreren Arbeiten (Cbl. f. Min., Zs. f. Krist. usw.) die Frage der Formulierung der verschiedenen Minerale nach der Raumbanspruchung der Atome im Kristall ausführlich behandelt. Er hat u. a. gezeigt, dass die bisherige Formulierung der Orthite mit Berücksichtigung der Wertigkeit der Atome heute nicht mehr als stichhaltig betrachtet werden kann. An zahlreichen Beispielen hat er gezeigt, dass bei frischen Orthiten die Abweichungen bei der Berechnung nach der üblichen Auffassung bis zu 20 % steigen können (vgl. oben), während die von ihm (Lit. 9, S. 89) vorgeschlagene allgemeine Summenformel der Epidote $\text{X}_2 \text{ Y}_3 \text{ Z}_3 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{13}$ innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt wird, so dass die Abweichungen höchstens einige % betragen.

Die Berechnung der Analyse Or A nach dieser Methode wurde folgendermassen ausgeführt. Die kleinen Kationen werden unter Z und Y so verteilt, dass nur ein unbedeutender Teil von Al mit Si

zu vereinigen ist. Das ist sehr allgemein bei den Orthiten, aber es gibt jedoch Orthitanalysen (Tab. 4 und 5), die einen Überschuss von Si zeigen. Mn, das intermediäre kleine Kation, das schon an der Grenze zur Gruppe X steht und das auch Ca isomorph vertreten kann, ist gänzlich mit den grossen Kationen vereinigt. Die seltenen Erden und Th kommen hierbei so mässig vor, dass man einen Gehalt an CaO, ohne Rücksicht auf Mn, bis etwa 11 % erwarten könnte. Diesem Ca-Gehalt entspricht bei der Berechnung der Analyse der gefundene Gehalt an CaO und MnO. Das Fluor ist, als Vertreter des Sauerstoffs bezw. der Gruppe OH, mit O und OH vereinigt.

Tab. 3. Or A, frischer Orthit von Varala.

		Berechn. n. d. übl. Auffassung Mol.-Z.	Berechn. n. d. Raumbeanspr. At.-Z.
	%		
SiO ₂	30.86	5138 { SiO ₂ = 5215 6.00	Si 5138 { Z = 5192
ThO ₂	2.04	77 } = 6 × 869	54 } = 3 × 1731
Th	(1.79)		Al 303S < 2984
Y-Erd. ...	2.17	87 }	300 } Y = 5191
Ce-Erd. ...	20.88	633 { R ₂ O ₃ = 2389 2.75	1823 { = 3 × 1730
Al ₂ O ₃	15.48	1519 }	84 }
Fe ₂ O ₃	2.39	150 }	
FeO	13.10	1823 }	Mn 464
MnO	3.29	464 { RO = 3707 4.27	Ca 1336 { X = 3317
MgO	0.34	84 } = 4 × 927	Ce 1266 { = 2 × 1659
CaO	7.49	1336 }	Y 174
F	0.06	16 }	Th 77
H ₂ O+ ...	1.74	966 { H ₂ O+F ₂ = 1 × 982 1.13	OH 1932 } 1964
H ₂ O÷ ...	0.11		F 32 }
CO ₂	0.00		
S	0.00		
Na ₂ O	0.16		
K ₂ O	0.09		
BaO	0.00		
TiO ₂	0.00		
ZrO ₂	0.00		
PbO	0.114		
Pb	(0.106)		
	100.314		
÷ O = F ₂ ..	0.03		
	100.284		

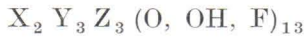
Sp. G. = 3.531
H. = ca. 5

$\frac{\text{Pb}}{0.36 \text{ Th}} = 0.164$

$\frac{\text{Pb}}{0.25 \text{ Th}} = 0.237$

Aus der Tab. 3 geht hervor, dass man nach dieser Methode ziemlich gut übereinstimmende Werte erhält. Die grösste Differenz (4.3 % von 1 659) der theoretisch gleich grossen Faktoren ist, im Vergleich mit denjenigen in der Berechnung nach der üblichen Auffassung unbedeutend. Der gefundene Wert für OH stimmt recht gut überein mit dem theoretischen aus der Summenformel berechnetem Werte und demgemäss auch der gefundene Wassergehalt ($H_2O + = 1.74 \%$) mit dem theoretischen Werte (1.70 %).

Die nach der Raumbeanspruchung berechnete Formel für OrA wird somit, übereinstimmend mit der allgemeinen Summenformel lauten



In der Gruppe X sind ungefähr in demselben Masse vertreten einerseits Ca, zum beträchtlichen Teil durch Mn ersetzt und anderseits

Tab. 4. Orthit von Wyoming.

		Berechn. n. d. üb. Auffassung Mol.-Z.		Berechn. n. d. Raumbeanspr. At.-Z.	
	%				
SiO ₂	33.64	5601	} SiO ₂ = 5680 = 6 × 947	Si 5601 Z = 3 × 1867	
TiO ₂	0.24	30			
ThO ₂	1.28	49		Al 2386	
Th	(1.12)			Ti 30	
(La, Di) ₂ O ₃	7.34	294		Fe III 964	
Ce ₂ O ₃	14.63	443	} R ₂ O ₃ = 2410 = 3 × 803	Fe II 1178	
Al ₂ O ₃	12.16	1193			Mg 454
Fe ₂ O ₃	7.67	480		Mn 35	
FeO	8.46	1178		Ca 1739	
MnO	0.25	35	} RO = 3406 = 4 × 852	Erd. 1474	
MgO	1.83	454			Th 49
CaO	9.75	1739			
H ₂ O	2.84	1576	H ₂ O	1.66	OH 3152
U ₃ O ₈	0.02				
U	(0.017)				
PbO	0.11				
Pb	(0.102)				
BeO	0.00				
	100.22				

Sp. G. = 3.72 $\frac{Pb}{U+0.36 Th} = 0.243$ $\frac{Pb}{U+0.25 Th} = 0.344$

Tab. 5. Orthit von Shinden, Gifu, Japan.

		Berechn. n. d. übl. Auffassung Mol.-Z.		Berechn. n. d. Raumbeanspr. At.-Z.	
	%				
SiO ₂	31.04	5168	SiO ₂ = 5227 = 6 × 871	6.00	Si 5168 Z = 3 × 1723
ThO ₂	1.55	59			Al 2536
Y-Erd.	1.96	78			Fe III 368
Ce-Erd.	22.69	688	R ₂ O ₃ = 2218	2.55	Fe II 1862
Al ₂ O ₃	12.93	1268	= 3 × 739		Mg 40
Fe ₂ O ₃	2.94	184			Mn 116 < 13
FeO	13.38	1862			Ca 1668
MnO	0.82	116	RO = 3686	4.23	Erd. 1532
MgO	0.16	40	= 4 × 922		Th 59
CaO	9.35	1668			OH 2686
H ₂ O	2.42	1343	H ₂ O	1.54	
	99.24				

Sp. G. = 3.70—3.96

die seltenen Erden und Th. In der Gruppe Y kann man ebenfalls eine solche Zweiteilung ausführen, denn Al und Fe (zum geringen Teil durch Mg ersetzt) sind in grossen Zügen gleich stark vertreten. In der letzten Gruppe sind die Glieder so verteilt, dass man diese Gruppe ziemlich gut in Übereinstimmung mit der »Idealformel« der Epidote in der Form [O₁₂ (OH, F)] schreiben kann. Unter Verdoppelung der obigen allgemeinen Summenformel kann die spezielle Formel (Lit. 10, S. 157) für Or A somit folgenderweise geschrieben werden:



Von den neueren Orthitanalysen sind die zwei folgenden (Tab. 4 u. 5), kürzlich veröffentlichten Analysen am ehesten mit der Analyse Or A zu vergleichen.

Die in Tab. 4 wiedergegebene Analyse ist von einem Orthit von Wyoming, beschrieben und analysiert von R. C. Wells (Lit. 16). Der Gehalt an SiO₂ ist höher als im allgemeinen bei den Orthiten, wie schon vorher angeführt wurde. Der ThO₂-Gehalt ist bedeutend niedriger, als bei Or A, jedoch als beträchtlich zu bezeichnen für einen ThO₂-Gehalt eines Orthits. Der Gehalt an seltenen Erden und Eisen ist ungefähr der gleiche wie bei Or A. Der Al₂O₃-Gehalt ist etwas niedriger, der MgO- und der Ca-Gehalt etwas höher als bei Or A. Sehr gross ist der Unterschied im MnO-Gehalt, der bei Or A aussergewöhnlich hoch ist.

Die Berechnungen der Analyse habe ich wie bei Or A ausgeführt. Bei der Berechnung nach der Raumbeanspruchung bewirkt der hohe SiO_2 -Gehalt dass es unnötig ist einen Teil von Al mit Si in der Gruppe Z zu vereinigen, denn Si ist sogar im Überschuss vorhanden. Obwohl dieser Umstand eine unvorteilhafte Einwirkung auf die Berechnung hat, erhält man dennoch mit dieser Methode besser übereinstimmende Werte als nach der üblichen Methode.

Über das Alter des Minerals wird bei Wells (Lit. 16) angeführt: »Age by logarithmic formula = 1 500 m. y. The age is calculated on the assumption that all of the lead is of radioactive origin. This may not be valid, but the analysis is of interest as at least showing the presence of thorium, uranium and lead».

Ein viel besseres Gegenstück zu der Analyse Or A als die vorige Analyse in Tab. 4, ist die in Tab. 5 angegebene Analyse von einem Orthit von Shinden, Gifu, Japan, beschrieben von S. Iimori, I. Yoshimura und S. Hata (Lit. 5). Die Berechnungen sind wie oben ausgeführt. Ausser dem Gehalt an MnO , der als MnO -Gehalt eines Orthits recht beträchtlich, aber sehr niedrig im Vergleich mit demjenigen des Or A ist, können diese zwei Analysen in anderer Beziehung befriedigend verglichen werden. Bei der Berechnung der Analyse nach der üblichen Auffassung kommen auch hierbei grosse Abweichungen vor. Die andere Methode ergibt recht gut übereinstimmende Werte. Abweichend von den Berechnungen in Tab. 3 und 4 ist das intermediäre Mn hierbei zum grössten Teil mit Mg und anderen Kationen der Gruppe Y vereinigt. Dadurch erhält man genau übereinstimmende Werte für X und Y. Ein Überschuss an Z, kleiner als bei der vorigen Analyse (Tab. 4), ist jedoch auch hierbei festzustellen.

Auch die Berechnungen dieser zwei Analysen zeigen, dass durch die auf die Raumbeanspruchung der Atome basierte Berechnung, besser übereinstimmende Werte erhalten werden, als nach der üblichen Methode.

DIE UMGEWANDELTEN ORTHITVARIETÄTEN.

Orthit B ist rötlich-braun. Die Bruchfläche ist wie bei Or A, aber etwas matt. Für die Analyse und andere Bestimmungen wurde das Material einem Stück, das keine anderen Orthitvarietäten enthielt, entnommen. $H. = 3-4$. $Sp. G. = \frac{3.0556 + 2.8951}{2} = 2.975$. Die Farbe des Pulvers ist orange-gelb.

Die Analyse in Tab. 6 zeigt einen recht hohen Gehalt an Wasser. Besonders ist zu bemerken, dass das Mineral kohlen säurehaltig und dass der Gehalt an CO_2 ziemlich hoch ist. Alles Eisen

kommt als Ferrieisen vor. Diese Umstände weisen deutlich darauf hin, dass Or B in sehr hohem Grade umgewandelt ist. Aus dem Grunde, dass Or B neben Or A vorkommt, und dass die zwischenliegende Grenze oft sehr undeutlich ist, kann Or B als ein Umwandlungsprodukt von Or A angesehen werden. Es muss jedoch besonders betont werden, dass der hier analysierte Or B nicht notwendig als Umwandlungsprodukt von einem ganz gleichem Orthit wie der vorher analysierte Or A, anzusehen ist.

Orthit C ist ein Einschluss, einige cm im Durchschnitt, in einer dem Or B ähnlichen Substanz. Diese bläulich graue Varietät ist sehr selten. $H. = 3-4$. $Sp. G. = \frac{2.7380 + 2.6176}{2} = 2.678$.

Die Farbe des Pulvers ist grau. Die Analyse (Tab. 6) zeigt gleich hohen Gehalt an Wasser und CO_2 wie oben. Im Vergleich mit Or B ist Or C relativ arm an Eisen, das zum grossen Teil als Ferroeisen vorkommt. Der relativ hohe MgO-Gehalt ist besonders zu erwähnen.

Orthit D I und Orthit D II sind zwei verschiedene Teile des Orthits D. Es wurde nur ein ca. 5 cm langes losgebrochenes Kristallstück, ohne anhaftendes Nebengestein in dem Steinbruche gefunden. Eine deutliche Kristallfläche, Pyramidenfläche, ist bemerkbar, eine andere, Prismenfläche, ist undeutlich. Das äusserste Ende des Kristalls, dasjenige an der Pyramidenfläche, ist hellbraun. Die Farbe des Minerals geht in der Richtung des Prismas allmählich in beinahe schwarz über. Der Bruch in der Richtung des Prismas ist ziemlich eben, fast metallglänzend im schwarzem und matt im helleren Teile. In der Querrichtung ist der Bruch, sowohl des dunkleren als auch des helleren Teiles, uneben und splittrig.

Die Enden des Kristallstückes, der dunklere (innere) und der hellere Teil, sind näher untersucht worden, und werden in folgendem mit Or D I resp. Or D II bezeichnet. Die Härte der beiden

Teile = 4—5. Das sp. Gew. für Or D I = $\frac{3.1157 + 3.0827}{2} = 3.099$

Die Farbe des Pulvers: Or D I = grau, Stich schwach ins Gelbe, Or D II = ockergelb, schwach ins Violette spielend.

Die Analysen in Tab. 6 zeigen, dass diese zwei verschiedenen Teile desselben Kristalls in chemischer Beziehung, besonders hinsichtlich einiger Bestandteile, sehr verschieden sind. Der Wassergehalt des Or D I ist ungefähr derselbe wie bei Or B und Or C, aber bei Or D II ist er bedeutend niedriger. Der Gehalt an Eisen bei Or D I ist relativ hoch und bei Or D II sehr niedrig. Bei Or D I kommt ein Teil des Eisens als Ferroeisen vor, während bei Or D II alles Eisen Ferrieisen ist. Or D I ist in geringem Grade alkalihaltig,

wie die übrigen vorher erwähnten umgewandelten Orthite. Der Alkaligehalt des Or D II ist besonders hoch.

Orthit E ist eine ca. 15 lange und 3—4 cm dicke verwitterte und abgerundete Kristallsäule, deren beide Enden zerbrochen sind.

Tab. 6. Orthite von Varala.

	Or A	Or B	Or C	Or D I	Or D II	Or E
SiO ₂	30.86	23.14	25.23	22.43	28.49	24.99
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ThO ₂	2.04	1.98	2.01	2.45	2.39	2.56
Y-Erd.	2.17	3.24	2.75	2.33	2.50	2.69
Ce-Erd.	20.88	13.40	16.24	19.74	21.70	20.59
Al ₂ O ₃	15.48	18.18	18.75	17.50	20.58	17.11
Fe ₂ O ₃	2.39	15.60	3.61	9.98	2.99	7.20
FeO	13.10	0.00	2.51	3.59	0.00	0.00
MnO	3.29	0.26	0.19	0.22	0.23	0.12
MgO	0.34	0.95	3.19	1.94	0.89	2.28
CaO	7.49	2.54	2.09	0.83	0.65	0.71
Na ₂ O	0.16	0.70	0.62	0.51	0.95	0.85
K ₂ O	0.09	1.08	0.95	0.97	4.46	0.62
CO ₂	0.00	5.13	6.16	5.89	6.69	5.84
H ₂ O+	1.74	10.23	9.96	9.06	5.99	9.70
H ₂ O-	0.11	3.63	5.61	2.39	1.28	4.98
F	0.06					
S	0.00					
BaO	0.00					
ZrO ₂	0.00					
PbO	0.114					
∑ O = F ₂	100.314 0.03 100.284	100.06	99.87	99.83	99.79	100.24
Sp. G.	3.531	2.975	2.678	3.099		3.011
H.	ca. 5	3—4	3—4	4—5	4—5	ca. 3

Die Farbe ist gelblich braun. Das Nebengestein, Kali- und Natronfeldspat, ist zum Teil verwittert. Hierbei ist keine Impregnationszone (Fe) im Feldspat wahrnehmbar. H. = ca. 3. Sp. G. = $\frac{2.9957 - 3.0257}{2}$ = 3.011. Das Pulver ist hellorange-farbig. Die Analyse ist in Tab. 6 angegeben.

ÜBER DIE ENTWÄSSERUNG.

Durch die Bestimmung des Wassers als H₂O + und H₂O ÷ ist der Wasserhalt dieser Minerale und die damit zusammenhängenden Umstände einigermassen charakterisiert worden. Um hierüber

grössere Klarheit zu gewinnen, wurde die Wasserabgabe der fraglichen Orthite (abgesehen von Or C) bei niedrigeren und höheren Temperaturen bestimmt. Welche Bedeutung diese Entwässerungsbestimmungen haben, geht aus folgendem hervor.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind natürlich davon abhängig, auf welche Weise die Bestimmungen ausgeführt worden sind. Bei manchen wasserhaltigen Mineralen ist festgestellt worden, dass, wenn die nacheinander folgenden Bestimmungen desselben Minerals mit derselben Probe ausgeführt werden, oder, wenn das Pulver während der Bestimmungsreihe erneuert wird, man wenig übereinstimmende Werte aus zwei solchen Reihen erhält, obgleich die Bestimmungen in anderen Beziehungen genau auf dieselbe Weise ausgeführt wurden. Dies wurde auch bei den umgewandelten Orthiten festgestellt. Beim frischen Or A, dessen Wassergehalt niedrig ist, war das kaum bemerkbar.

Die Länge der Erhitzungszeit bei einer Temperatur ist auch ein besonders beachtenswerter Umstand. Bei den umgewandelten Orthiten wurde festgestellt, dass die Zunahme der Wasserabgabe bei Verlängerung der dreistündigen Erhitzungszeit um nur 2 Stunden, schon recht merklich wird.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden alle Bestimmungen auf dieselbe Weise ausgeführt. Die nacheinander folgenden 7—10 Bestimmungen desselben Minerals wurden mit derselben Probe ausgeführt. Die Proben (0.5 g) wurden im elektrisch heizbaren Trockenschrank, bei allen Bestimmungen (eine per Tag) 3 Stunden bei unveränderter Temperatur, erhitzt. Die Wägungen wurden sofort nach dem Erkalten im Exsikkator vorgenommen, um die Gewichtszunahme der erhitzten Substanz durch Aufnahme der (vielleicht nicht trockenen) Luft bei längerem Bewahren im Exsikkator zu verhindern. Die Zeit zwischen zwei nacheinander folgenden Bestimmungen war immer dieselbe.

Die Ergebnisse der Bestimmungen, in Form der Entwässerungskurven, sind in Abb. 1 angegeben. In Tab. 7 sind die Wasserabgaben bei 110° ($H_2O \div$) = a %, bei 260° = b % und die Totalabgabe = c % angegeben. Die Prozentzahlen in der letzten Kolumne geben den Unterschied $b-a$ in % von $c-a$ ($= H_2O +$) an.

Die Abgabe des Wassers bei Or A geschieht allmählich, wie die nahezu geradlinig laufende Kurve, die nur etwa bei 100° etwas steiler ansteigt, zeigt. Die Wasserabgabe 0.31 % bei einer so hoher Temperatur wie 260° ist relativ gering. Weil p nur 11.5 % beträgt, kann $H_2O +$ = 1.74 % als primär, als Molekularwasser im gewöhnlichen Sinne, angesehen werden.

Der Gehalt an H_2O bei den veränderten Orthiten ist hoch, variierend von 7.27 %—14.68 %. Die Kurven steigen im Anfang mehr oder weniger steil an. Nahe der Siedetemperatur des Wassers ist die Austreibung des Wassers relativ stärker und die Kurven steigen noch steiler an. Bei 260° ist ein bedeutender Teil des Wassers ausgetrieben, wie es ja bei derart veränderten Orthiten, wie den fraglichen, zu erwarten ist.

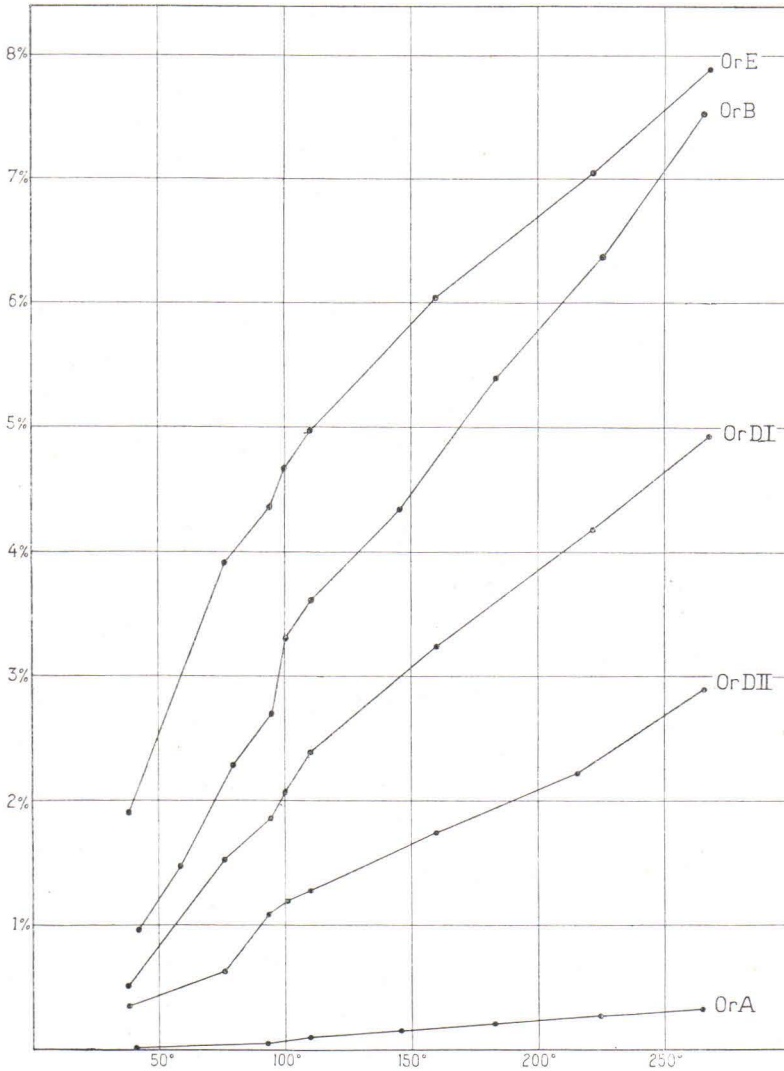


Abb. 1. Entwässerungskurven der Orthite von Varala.

Tab. 7. Wasserabgabe der Orthite von Varala.

	Bei 110° a %	Bei 260° b %	Totalabgabe c %	$\frac{100(b-a)}{c-a} =$ p %
Or A	0.11	0.31	1.85	11.5
Or B	3.63	7.38	13.86	36.7
Or D I	2.39	4.80	11.45	26.6
Or D II	1.28	2.81	7.27	25.5
Or E	4.98	7.75	14.68	28.6

Die Werte a für Or D I und Or D II sind sehr verschieden, ebenfalls die Werte c, aber der Wert p ist für beide fast derselbe. Das stimmt gut überein mit den chemischen und anderen Eigenschaften, die bei diesen Mineralen verschieden sind, weshalb auch die Wasseraufnahmen nicht gleich gross sind. »Der Charakter« des Wassers ist jedoch derselbe, d. h. die Minerale sind gleich leicht zu entwässern, also in dieser Beziehung in demselben Grade umgewandelt. Das Wasser des Or B kann noch leichter entfernt werden, wie es ja auch in Hinsicht auf die Eigenschaften dieses Orthits im Vergleich zu denjenigen des Or D I und Or D II zu erwarten ist. Der Wassergehalt und die Entwässerung des verwitterten Orthits Or E sind nicht mit denjenigen der übrigen umgewandelten, aber nicht verwitterten Orthite zu vergleichen, was deutlich aus der Tab. 7 ersichtlich ist.

Aus dem obigen geht hervor, dass diese Entwässerungsbestimmungen für die weitere Charakterisierung des Wassergehaltes und dadurch für die Klarlegung des Umwandlungsgrades von ziemlicher Bedeutung sind.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn die Erhitzungszeit bei den Versuchen verlängert wird, auch die Prozentzahlen vergrößert werden. Die allgemeine Richtung bleibt jedoch unverändert. Es wäre interessant gewesen, derartige Bestimmungen bei noch höheren Temperaturen fortlaufend bis zur vollständigen Entwässerung auszuführen, aber dazu habe ich keine Gelegenheit gehabt.

ÜBERSICHT ÜBER DIE VERSCHIEDENEN ORTHITVARIETÄTEN UND DEREN UMWANDLUNG.

Es wurden im vorigen einige charakteristische Eigenschaften des frischen Orthits und der umgewandelten Varietäten angeführt. Im folgenden werden die Eigenschaften ausführlicher und in Form einer Übersicht dargestellt. Dabei werden die wahrscheinlichen Verän-

derungen, welche in den verschiedenen Orthitvarietäten vorgegangen sind, dargelegt.

Beim Vergleichen der Analysen in Tab. 6 mit einander bemerkt man, dass sie in einigen Beziehungen ziemlich ähnlich sind, aber dennoch recht verschiedenartige »Orthitsubstanzen« darstellen. In welcher Beziehung zwei oder mehrere dieser Minerale sich ähnlich oder verschieden sind, hängt in einigen Fällen von ihren ursprünglichen Eigenschaften und in anderen Fällen davon ab, dass sie, ausgenommen Or A, Veränderungen, und zwar einige von ihnen recht gründlichen, unterworfen gewesen sind. Dabei sind besonders zwei Umstände als wichtige Faktoren anzuführen, nämlich der besondere Chemismus dieser Minerale und das zirkulierende kohlenensäurehaltige Wasser.

Das atmosphärische, CO₂-haltige, in den Erdboden einsickernde Wasser dringt auch in engste Hohlräume ein und bildet mit den leichtlöslichen Bestandteilen des Orthits und anderer Minerale saure Carbonate. Der Wassergehalt des Orthits wird dadurch erhöht und der ganze Chemismus wird je nach Umständen mehr oder weniger durch Oxydation, Auslaugung, Einwanderung fremder Stoffe, usw. verändert. Die Einwirkung des CO₂-haltigen Wassers wird durch folgenden Umstand gefördert. Die chemische Bindung der Orthite ist schwach; sie sind ja zum grossen Teil Verbindungen der stärksten basischen Erden, der Ceriterden, die jedoch schwache Basen sind und der schwachen Kieselsäure. Dazu sind diese Orthite, wenn auch in geringem Grade, radioaktiv. Nach Goldschmidt können, wie bekannt, derartige Minerale, deren chemische Bindung so schwach ist wie diejenige der Orthite, leicht in metamikten Zustand übergehen, wobei die Umbildung durch die Radioaktivität gefördert wird. Hierbei nimmt das Mineral Wasser und andere Substanzen auf.

Das Eisen ist bei Or B, Or D II und Or E gänzlich oxydiert, aber es kann in den veränderten Orthiten auch in Oxydulform vorhanden sein, wenn der Zutritt des Sauerstoffs nicht genügend ist, wie bei Or C und Or D I. Beide Oxyde sind in reinem Wasser schwer, aber in CO₂-haltigen Wasser etwas löslich. Es ist somit wahrscheinlich, dass aus allen umgewandelten Orthiten etwas Fe₂O₃ und vielleicht auch FeO ausgelaugt worden ist. Ausserdem hat bei Or D II die Einwanderung der grossen Menge von Alkalien eine recht bedeutende Erniedrigung des Eisengehaltes verursacht.

Leichter löslich als das Eisen ist das Mangan. Es wäre sehr eigentümlich, wenn alle übrigen Orthitvarietäten, ausgenommen der frische Or A, schon ursprünglich so arm an Mangan wären, wie es die Analysen zeigen. Man muss voraussetzen, dass ein grosser Teil

von Mangan in allen veränderten Orthiten ausgemangelt worden ist. Den ursprünglichen MnO-Gehalt kann man natürlich nicht berechnen. Der MnO-Gehalt der Orthite ist nach der Literatur sehr verschieden. Soweit mir bekannt ist, steigt er in den bisher veröffentlichten Analysen höchstens bis ca. 2.50 %, womit der Mn-Gehalt des Or A = 3.29 % als der höchste bisher bekannte MnO-Gehalt der Orthite anzusehen ist.

Der Gehalt an alkalischen Erden ist bei den verschiedenen Varietäten sehr wechselnd. Der MgO-Gehalt des Or A ist ziemlich niedrig und steigt bei den veränderten Varietäten bis 3.19 % (Or C). Dieser Gehalt ist beträchtlich, jedoch kein besonders hoher Wert. Ein Teil von MgO der veränderten Varietäten ist gelöst und weggeführt worden. Der CaO-Gehalt des Or A ist ziemlich niedrig, jedoch nicht ungewöhnlich. Was die übrigen Orthite betrifft, ist nach allem zu urteilen ein grosser Teil des CaO durch Auslaugung weggeführt worden, sodass z. B. in Or E nur ein kleiner Teil zurückgeblieben ist.

Die seltenen Erden und ThO₂ sind wahrscheinlich unvermindert geblieben. Der Gehalt an seltenen Erden ist etwas variierend, ebenso der ThO₂-Gehalt. Der ThO₂-Gehalt entspricht annähernd dem ThO₂-Gehalt der früher analysierten finnischen Orthite von Impilahti in E-Finnland (Litt. 8, S. 49).

Bekanntlich sind nicht alle Orthite Th-haltig. In Doelters Handbuch (Litt. 1) sind 61 Orthitanalysen wiedergegeben, und nur in 25 Analysen ist der ThO₂-Gehalt angegeben. 11 Analysen zeigen einen Gehalt bis 1 %, 10 Analysen 1—2 % und nur 4 Analysen über 2 % ThO₂: 2.17 %; 2.49 %; 3.48 % und 5.60 %. Es kann wohl sein, dass Th nicht in allen diesen Analysen, besonders nicht in den ältesten bestimmt wurde, aber wahrscheinlich sind unter diesen 61 Analysen auch Analysen von Th-freien Orthiten angeführt worden.

Der ThO₂-Gehalt variiert in den neueren Analysen wie in den oben erwähnten älteren. Es gibt auch neuere Analysen von Th-freien Orthiten, wie z. B. diejenigen von Orthit und Magnesiumorthit von Östanmossa in Schweden, analysiert von Byggdén (Litt. 3, S. 6 und 10). Über den Th-Gehalt des letzterwähnten Orthits ist ausdrücklich erwähnt, dass Th chemisch nicht nachweisbar war. Oft beträgt der ThO₂ Gehalt nur einige Zehntel % oder etwas über 1 %, wie in den vorher angeführten Analysen der Orthite von Wyoming (1.28 %) und von Shinden, Gifu (1.55 %). Selten steigt der ThO₂-Gehalt bis nahe an 2 % und nur ausnahmsweise über 2 %. Solche seltene Werte sind: 2.74 % ThO₂, Orthit von Sludianka in Transbaikalien, analysiert von G. Tschernik (Lit. 15, S. 552) und 2.88 % ThO₂, Orthit von demselben Orte. Der letzterwähnte Orthit wurde

schon 1912 von K. A. Nenadkewitsch analysiert (Lit. 14, S. 48). Auch in den neueren Analysen gilt als höchster ThO_2 -Gehalt der oben angegeben Wert 5.60 %. Derselbe wird 1931 von Arthur Holmes (Lit. 4, S. 255) als höchster ThO_2 -Gehalt der Orthite angegeben, und soweit mir bekannt, ist später kein höherer Wert angegeben worden. Demnach gehören die Orthite von Varala zu den an ThO_2 -reichsten Orthiten.

Während Teile von Eisen, MnO , MgO und CaO durch Einwirkung des CO_2 -haltigen Wassers unter Bildung von sauren Karbonaten in leicht lösliche Form übergeführt und ausgelaugt worden sind, ist auch ein Teil von SiO_2 ausgewandert.

Al_2O_3 wird in derartigen Fällen wie in den oben angeführten, im allgemeinen als der beständigste Bestandteil angesehen, sodass man mit ziemlicher Gewissheit den Gewinn oder Verlust an anderen Bestandteilen im Vergleich mit Al_2O_3 berechnen kann. Das geht auch aus den fraglichen Analysen hervor, denn in den am meisten veränderten Orthiten, in welchen SiO_2 und viele andere Bestandteile mehr oder weniger ausgelaugt worden sind, kommt Al_2O_3 nach allem zu urteilen unvermindert vor.

Ein nennenswerter Alkaligehalt gehört nicht zum Chemismus der Orthite. Der bei den veränderten Orthiten gefundene beträchtliche und bei Or D II sogar recht beachtenswerte Alkaligehalt ist als durch Alkalizufuhr in Form von Alkalikarbonat oder Alkalialuminiumsilikat, oder von beiden zusammen, verursacht anzusehen.

Was Or B, Or C, Or D I und Or E betrifft, so kann es nicht sicher festgestellt werden, in welcher Form hier die Alkalizufuhr stattgefunden hat. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass diese, wenigstens zum grössten Teil, vielleicht sogar völlig, nur durch Einwirkung des zirkulierenden alkalikarbonathaltigen Wassers verursacht ist, denn man kann keinen Überschuss von Al_2O_3 und SiO_2 , der auf Zufuhr von Alkalialuminiumsilikat hinweisen würde, feststellen.

In Or D II, dessen Alkaligehalt so hoch ist, hat die Alkalizufuhr, wenigstens zum Teil, in Form von Alkalialuminiumsilikat stattgefunden. Darauf weist der relativ hohe Gehalt an Al_2O_3 und SiO_2 hin. Der durch Alkalizufuhr vermehrte Al_2O_3 -Gehalt ist unvermindert geblieben, aber der vermehrte SiO_2 -Gehalt ist wahrscheinlich durch Auslaugung wieder etwas vermindert worden.

Unter Berücksichtigung der vorsichgegangenen Veränderungen kann man unter diesen Orthiten keine zwei Varietäten finden, welche, bezüglich aller Eigenschaften als ursprünglich ähnlich anzusehen wären. In grossen Zügen können sie jedoch folgenderweise verglichen

werden. Or A und Or B sind auf Grund ihres Vorkommens nahe verwandt. Das wird durch die Analysen bekräftigt. In dem eisenreichen Or B, dessen ursprünglicher Mg-Gehalt etwas höher angenommen werden muss, befindet sich als Einschluss der an Eisen relativ arme und an MgO relativ reiche Or C. Das ist ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, dass die Orthitsubstanz in Varala inhomogen ist. Or C ist einzig in seiner Art. Or D I ist ziemlich reich an Eisen und liegt in dieser Beziehung nahe dem Or A und Or B, aber wegen des relativ hohen MgO-Gehaltes und des sehr niedrigen CaO-Gehaltes kann er besser mit dem verwitterten Or E, dessen ursprünglicher Eisengehalt durch Auslaugung bedeutend vermindert worden ist, verglichen werden. Or D II ist eine alkalireiche Orthitsubstanz, die aus Or D I durch Einwanderung einer grösseren Menge von Alkalien entstanden ist (vgl. oben).

DER GLIMMER.

DIE VERSCHIEDENEN BIOTITVARIETÄTEN.

Das dritte Hauptmineral des Feldspatsbruches in Varala ist der Glimmer. Er kommt in mehreren Biotitvarietäten vor, deren Farbe schwarz oder schwach ins Graue spielend ist. Es gibt sowohl kleinblättrige als grosstafelige Varietäten. Wie der Orthit, kommt auch der Biotit sowohl in frischem als auch im veränderten Zustande vor. In Varala wurden vier Varietäten von frischem Biotit, eine etwas veränderte Varietät, deren ursprüngliches äusseres Aussehen noch recht gut erhalten ist und vier verschiedene mehr oder weniger vollständige Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte gefunden. In diesem Zusammenhang werden nur die vier frischen Varietäten und die fünfte, etwas veränderte Varietät, behandelt. Diese werden folgenderweise bezeichnet:

- Glimmer A = Gl A; frisch, kleinblättrig
 Glimmer B = Gl B; » » (etwas grössere Bl.)
 Glimmer C = Gl C; » grosstafelig
 Glimmer D = Gl D; » »
 Glimmer E = Gl E; etwas verändert, die Blättchen kleiner als des vorigen, aber bedeutend grösser als des Gl B

Die vier übrigen, die eigentlichen Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte, werden später in einem besonderen Kapitel behandelt.

Glimmer A ist ein tiefschwarzer Biotit. Die Blättchen sind glänzend und sehr klein, 1—2 mm². Ich fand nur eine einzige Stelle, wo Gl A, neben Feldspat und Quarz, vorkommt. Das Mineral ist in einem kleinen Handstück (das ganze Vorkommen) gleichmässig verteilt, abgesehen von einer kleinen Anhäufung, aus welcher es möglich war einige Gramm reines und frisches Untersuchungsmaterial zu erhalten. Sp. G. = 3.033, H. = 2—3. Spröde und leicht zu pulverisieren. Das schwarze Pulver ist sehr leicht löslich in H Cl. Für die Hauptanalyse wurde 1 g Substanz in H Cl-Lösung verwendet. Die Analyse ist zusammen mit den vier übrigen Biotitanalysen in Tab. 9 und die Berechnungen der Analyse in Tab. 10 angegeben.

Glimmer B ist glänzend schwarz. Die Blättchen sind etwas grösser als beim vorigen. Er kommt in grösseren Aggregaten im Kalifeldspat vor. Sp. G. = 3.021, H. = 2—3. Die Farbe des Pulvers ist stahlgrau, Stich sehr schwach ins Violettgrüne. Das Pulver löst sich leicht in H Cl. Die Analyse ist in Tab. 9 und die Berechnungen in Tab. 11 angegeben.

Glimmer C. Die grossen Tafeln sind etwas gebogen. Das Nebenmineral dieses Biotits ist Quarz. Die schwarze Farbe der Tafeln hat einen schwachen Stich ins Graue. Sp. G. = 2.935, H. = 2—3. Das graue Pulver, schwach ins Violettgrüne spielend, löst sich leicht in H Cl. Über die Analyse und die Berechnungen siehe Tab. 9 und 12.

Glimmer D ist dem vorigen sehr ähnlich. Das Nebenmineral ist Quarz, wie bei Gl. C. Sp. G. = 2.916, H. = 2—3. Das graue Pulver (schwach ins Grünliche spielend) ist leicht löslich in H Cl. Über die Analyse und die Berechnungen siehe Tab. 9 und 13.

Glimmer E kommt neben Quarz und etwas kaolinisiertem Feldspat vor. Die Blättchen sind grösser als die des Gl B, aber beträchtlich kleiner als diejenigen des Gl C oder Gl D, etwa 2 cm im Durchschnitt. Sp. G. = 2.852, H. = 2—3. Der Bruch ist schwach rötlich gefärbt (Fe₂O₃). Das grünlichgraue Pulver löst sich in H Cl. Die Analyse ist in Tab. 9 angegeben. Für diesen Biotit wird keine Formel aufgestellt, da derselbe, wenn auch nur in geringem Grade, umgewandelt ist.

ÜBER DIE ENTWÄSSERUNG.

Die Bestimmungen wurden genau so wie bei den Orthiten ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 und in Tab. 8, analog wie die der Orthite (vgl. Abb. 1 und Tab. 7) angegeben.

Der Wassergehalt (H₂O +) des Gl A ist besonders hoch, weshalb man annehmen könnte, das Gl A nicht frisch wäre. Aber aus folgendem geht jedoch hervor, dass dieses Mineral in dieser Beziehung

als vollständig frisch anzusehen ist. Die Entwässerungskurve steigt bei 100° etwas steiler an, die Ausscheidung des Wassers bei Siedetemperatur ist natürlich stärker, aber danach steigt die Kurve allmählich an und verläuft fast geradlinig bis 260°, wobei nur 6.4 % von H₂O + ausgetrieben wurde. Dieser Wert ist hinreichend niedrig

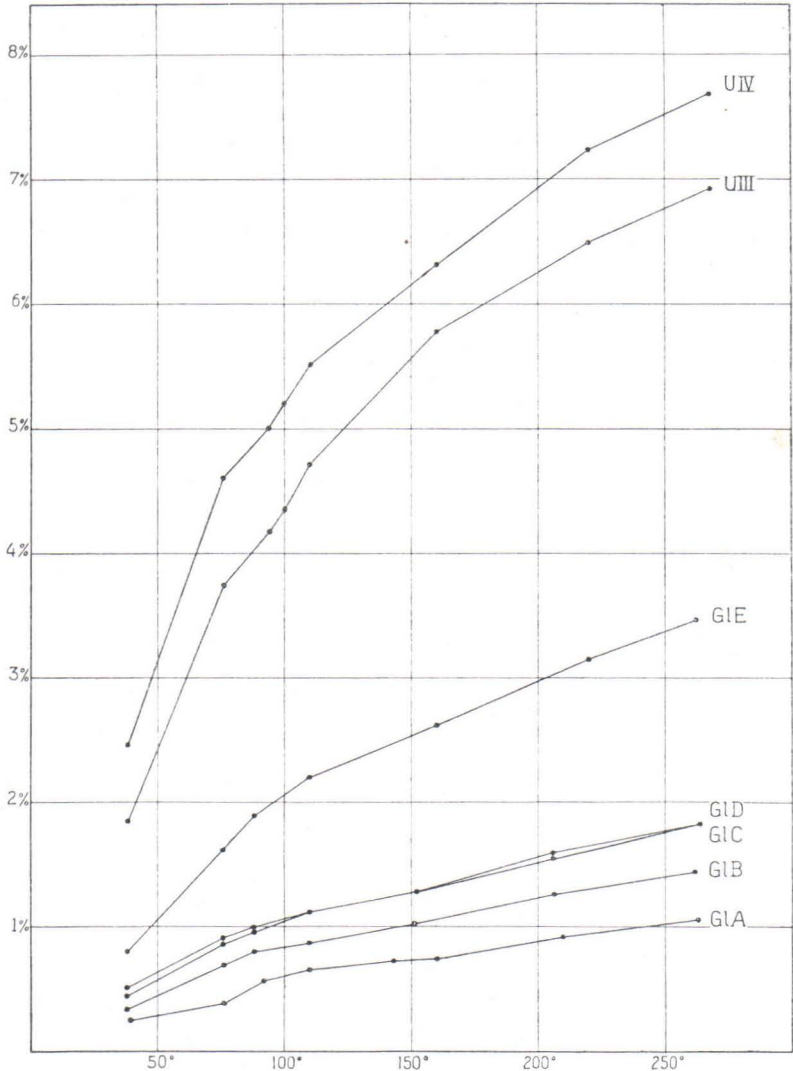


Abb. 2. Entwässerungskurven der Biotite und der umwandlungsprodukte U III und U VI, Varala.

Tab. 8. Wasserabgabe der Biotite von Varala.

	Bei 110°	Bei 260°	Totalabgabe	$\frac{100(b-a)}{c-a} =$
	a %	b %	c %	p %
Gl A	0.65	1.04	6.75	6.4
Gl B	0.85	1.42	4.77	14.5
Gl C	1.11	1.80	5.81	14.7
Gl D	1.11	1.80	5.83	14.6
Gl E	2.19	3.43	8.04	21.2

um zu bestätigen, das $H_2O + = 6.10\%$ frei von sekundärem Wasser ist. Somit ist das Mineral auf Grund des Wassergehaltes als primär anzusehen.

Gl B, Gl C und Gl D zeigen etwas niedrigeren Gehalt an $H_2O +$, aber die Werte p sind jedoch höher als die des Gl A. Im Vergleich mit Gl A, wären diese drei Biotite somit auf Grund des Wassergehaltes sicher als primär anzusehen. Auf Grund des höheren Wertes p wäre das Wasser ($H_2O +$) dieser drei Minerale jedoch zum Teil als sekundär anzusehen. Ein solcher Vergleich kann jedoch nicht in Frage kommen, denn der Chemismus des Gl A ist in dem Masse verschieden, dass man nicht bei ihnen allen gleiche Entwässerungswerte zu erwarten hat, obwohl sie alle frische Biotite sind. Bei den umgewandelten Orthiten wurde ähnliches gezeigt.

Vergleicht man aber Gl B, Gl C und Gl D mit Gl E, der auf Grund des Chemismus den ersteren viel näher liegt als Gl A, so bemerkt man, dass die Werte p der Gl B, Gl C und Gl D bedeutend niedriger sind, als die des Gl E, der dem Aussehen nach nur unbedeutend verändert ist. Gl B, Gl C und Gl D sind frische Minerale und Gl E enthält etwas sekundäres Wasser. Das wird auch durch die Entwässerungskurven gezeigt. Die Kurven der Gl B, Gl C und Gl D verlaufen normal, d. h. wie diejenigen der frischen Minerale. Auch die Kurve des Gl E zeigt nur unbedeutende Abweichungen vom normalen Verlauf. Der Gehalt an $H_2O \div$ ist bei Gl E relativ hoch, was auf Umwandlung hindeutet.

VERGLEICH DER ANALYSEN; DIE FORMEL.

Der Chemismus des Gl E ist durch Oxydation und wahrscheinlich auch etwas durch Auslaugung verändert. Darauf weist die Kaolinisierung des Nebengesteins (Feldspat) hin. Unter Berücksichtigung dieser Umstände kann die Analyse Gl E zusammen mit den übrigen Analysen behandelt werden.

Man findet in diesen Analysen (Tab. 9) in vieler Beziehung beträchtliche Ähnlichkeit. Der Gehalt an SiO_2 variiert ziemlich wenig, ebenso Al_2O_3 . Der Eisengehalt ist fast konstant in allen, ausgenommen Gl A, der einen etwas höheren Gehalt zeigt. Das Verhältnis Fe_2O_3 : FeO ändert sich in der gegebenen Ordnung der Analysen. Demnach könnte man annehmen dass man hier eine gradweise Umwandlungsreihe hätte. Wäre es so, dann müsste der Wassergehalt gleichzeitig mit dem Gehalte an Fe_2O_3 von Gl A bis Gl D steigen. Das ist jedoch nicht der Fall, denn Gl A, der den relativ höchsten Gehalt an FeO zeigt, hat auch den höchsten Gehalt an $\text{H}_2\text{O}+$. Auch in den übrigen Analysen (Gl B, Gl C, Gl D) steigt der Gehalt an $\text{H}_2\text{O}+$ nicht gleichzeitig mit der Zunahme des Ferrieisens (Gl C und Gl D). Bei Gl E weist der relativ hohe Ferrieisengehalt zusammen mit dem relativ hohen Gehalt an $\text{H}_2\text{O} \div = 2.19$ darauf hin, dass dieses Mineral einigermassen verändert ist. Der relative Gehalt an Ferrieisen bei diesen Biotiten kann kein alleiniges Kennzeichen des Umwandlungsgrades sein (vgl. vorig. Kapitel).

Auch der MnO -Gehalt ist fast derselbe in allen Analysen. Der CaO -Gehalt des Biotits, besonders wenn etwas grössere Mengen CaO vorhanden sind, wird oft auf beginnende Chloritisierung zurückgeführt. Mit Rücksicht darauf sind die CaO -Bestimmungen besonders sorgfältig kontrolliert worden. Diese Analysen bestätigen die Auffassung, dass frische Biotite geringe Mengen CaO enthalten können.

In gewisser Beziehung bemerkt man recht grosse Verschiedenheiten zwischen diesen Analysen. Gl A ist Ti-frei; die übrigen sind Ti-haltig, Gl B, Gl C und Gl D ungefähr in gleichem Masse; Gl E ist bedeutend ärmer an TiO_2 als die vorigen drei. Der MgO -Gehalt wechselt. Der Alkaligehalt des Gl A ist, wie bei den übrigen Biotiten überwiegend K_2O , ungewöhnlich niedrig für einen Alkaligehalt eines Biotits, da er nur etwa die Hälfte von dem der übrigen frischen Biotite beträgt. Der ursprüngliche Alkaligehalt des Gl E ist wahrscheinlich durch Auslaugung etwas vermindert. In allen kommt etwas Fluor vor, in Gl A nur unbedeutend, in Gl E etwas mehr, aber in den übrigen ziemlich reichlich.

Aus dem obigen geht hervor, dass es zwischen diesen fünf Analysen so viele Verschiedenheiten gibt, dass die fraglichen fünf Biotite als verschiedene Varietäten anzusehen sind. Gl A ist einzig in seiner Art; Gl B, Gl C und Gl D sind ziemlich ähnlich, aber doch nicht dieselbe Varietät. Der veränderte Gl E kann, mit Rücksicht auf, die Oxydation, die Auslaugung u. dgl., zwischen Gl A und Gl B eingereiht werden.

Tab. 9. Biotite von Varala.

	Gl A	Gl B	Gl C	Gl D	Gl E
SiO ₂	35.88	33.98	35.15	34.38	36.58
TiO ₂	0.00	2.23	2.58	2.43	0.72
Al ₂ O ₃	19.52	18.32	16.45	17.04	17.39
Fe ₂ O ₃	6.48	5.95	7.40	11.13	19.08
FeO	25.92	22.63	20.02	16.55	9.94
MnO	0.35	0.46	0.38	0.37	0.44
MgO	0.85	2.83	3.87	3.60	1.36
CaO	0.07	0.07	0.10	0.15	0.38
Na ₂ O	0.54	0.92	0.67	0.78	0.60
K ₂ O	3.79	7.45	7.71	7.86	5.69
F	0.07	0.49	0.31	0.38	0.13
H ₂ O ⁺	6.10	3.92	4.70	4.72	5.85
H ₂ O ⁻	0.65	0.85	1.11	1.11	2.19
	100.22	100.10	100.45	100.50	100.35
÷O = F ₂	0.03	0.21	0.13	0.16	0.05
	100.19	99.89	100.32	100.34	100.30
Sp. G.	3.033	3.021	2.935	2.916	2.852

Über die Berechnung der Analysen (Tab. 10—13). Die Formel der Glimmerminerale hat man auf mehrere verschiedene Arten von der Wertigkeit der Atome ausgehend berechnet, aber mit weniger befriedigenden Resultaten. F. Machatschki hat gleichwie bei den Orthiten auch hier durch Berechnung nach der Raumbeanspruchung viel bessere Resultate erhalten (Lit. 11 und 12). Die vier Analysen der frischen Biotite Gl A, Gl B, Gl C und Gl D sind in den Tabellen 10—13 vergleichsweise nach zwei Prinzipien, wie die Analyse Or A, berechnet. Die Berechnung der Analyse des etwas veränderten Biotits Gl E hat natürlich keinen Zweck.

Bei der Berechnung nach der üblichen Auffassung werden die Gruppen SiO₂, R₂O₃, RO und R₂O in zwei Faktoren zerlegt, sodass der eine Faktor in jeder Gruppe der üblichen Biotitformel 2 RO. R₂O₃. 3 SiO₂. R₂O angepasst ist. In der Gruppe R₂O muss dieser Faktor wegen der Grösse der Gruppe verdoppelt werden. Wie aus den Tabellen ersichtlich, stimmen die anderen, die theoretisch gleich grossen Faktoren derselben Analyse, schlecht überein. Die Formeln der Gl A, Gl B, Gl C und Gl D werden, ohne die einzelnen Gruppen zu spezifizieren, somit nach der obigen Biotitformel, deren Zerlegung in zwei Teilsilikate (Muskowitsilikat R₂O₃. 2 SiO₂. R₂O und Olivinsilikat 2 RO. SiO₂) Machatschki (Litt. 11, S. 264) für unzweckmässig hält, folgendermassen lauten:

Gl A.	1.95	RO	1.17	R ₂ O ₃	3	SiO ₂	1.96	R ₂ O
Gl B.	1.99	RO	1.10	R ₂ O ₃	3	SiO ₂	1.64	R ₂ O
Gl C.	1.86	RO	1.01	R ₂ O ₃	3	SiO ₂	1.76	R ₂ O
Gl D.	1.63	RO	1.18	R ₂ O ₃	3	SiO ₂	1.83	R ₂ O

Die möglichst genauen kleinsten ganzzahligen Verhältniszahlen der Gruppen R_2O , RO , R_2O_3 und SiO_2 sowie das Verhältnis $(K_2O, Na_2O) : (H_2O, F_2)$ in der Gruppe R_2O sind unterhalb der Tabellen angegeben.

Bei der Gruppierung der Atomzahlen nach der Raumbearbeitung wird in allen Analysen mehr als die Hälfte von Al mit Si vereinigt. In Gl D wird ein unbedeutender Teil von Mn in die Gruppe Y übergeführt. In den übrigen Analysen ist Mn gänzlich mit Ca und den Alkalien vereinigt (vgl. Tab. 3, 4 und 5). Wie aus den Tabellen ersichtlich, kann durch dieses Verfahren die Formel für Gl B, Gl C und Gl D bezüglich W, Y, und Z in guter Übereinstimmung mit der von Machatschki (Lit. 11, S. 263 und Lit. 12, S. 65) vorgeschlagenen allgemeinen Summenformel der Biotite.



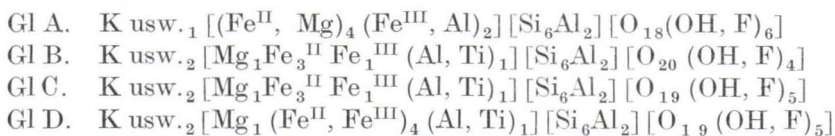
dargestellt werden.

Die Differenzen der theoretisch gleich grossen Zahlen sind bei Gl B und Gl C unbedeutend, nur einige Prozente. Die Berechnung der Analyse Gl D ergibt sogar theoretische Werte. Zu bemerken ist, dass bei Berechnung der Analysen nach der üblichen Auffassung die grössten Abweichungen gerade bei Gl D vorkommen. Das ist auch beim relativ grössten Ferrieisengehalte natürlich.

Was Gl A betrifft, so wird diese Analyse durch die Gruppierung der Atome nach dem fraglichen Prinzip eine besondere Stellung einnehmen. Das wird durch den niedrigen Alkaligehalt verursacht. Die Anzahl der Atome in der Gruppe W ist die Hälfte vom theoretischen Werte. Die Bedeutung des niedrigen Alkaligehaltes tritt hierbei deutlicher hervor, als bei der Berechnung nach dem üblichen Verfahren, wobei die Alkalien mit dem ziemlich hohen Wassergehalt vereinigt werden.

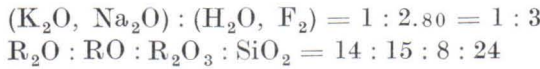
Die Wassergehalte (H_2O+) aller dieser Analysen übersteigen die aus der Summenformel berechneten Wassergehalte.

Um die wichtigsten chemischen Varianten einigermaßen quantitativ erkennen zu können, werden die Formeln in folgendem unter Verdoppelung der einfachen Summenformel dargestellt (vgl. OrA). Weil in Gl A nur $W:2$ für die einfache Summenformel zur Verfügung steht, wird in der verdoppelten Formel W_2 durch W ersetzt. Man erhält somit die speziellen Summenformeln:



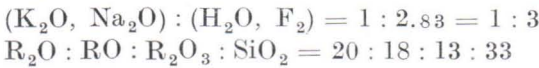
Tab. 12. Gl C, Biotit von Varala.

		Berechn. n. d. übl. Auffassung Mol.-Z.		Berechn. n. d. Raumbeanspr. At.-Z.	
	%				
SiO ₂	35.15	5 852	SiO ₂ = 6 175 = 3 × 2 058	3.00	Si 5 852 } Z = 8 043 2 191 } = 4 × 2 011
TiO ₂	2.58	323			Al 3 228 <
Al ₂ O ₃	16.45	1 614	R ₂ O ₃ = 1 × 2 077	1.01	Ti 1 037
Fe ₂ O ₃	7.40	463			Fe III 323 } Y = 6 033 Fe II 2 787 } = 3 × 2 011
FeO	20.02	2 787			Mg 960
MnO	0.38	54	RO = 3 819	1.86	
MgO	3.87	960	= 2 × 1 910		
CaO	0.10	18			Mn 54
Na ₂ O	0.67	108			Ca 18 } W = 1 × 1 926 Na 216 }
K ₂ O	7.71	819	R ₂ O = 3 618	1.76	K 1 638
F	0.31	82	= 2 × 1 809		
H ₂ O+	4.70	2 609			OH 5 218 } 5 381 F 163 }



Tab. 13. Gl D, Biotit von Varala.

		Berechn. n. d. übl. Auffassung Mol.-z.		Berechn. n. d. Raumbeanspr. At.-z.	
	%				
SiO ₂	34.38	5 724	SiO ₂ = 6 028 = 3 × 2 009	3.00	Si 5 724 } Z = 7 981 2 257 } = 4 × 1 995
TiO ₂	2.43	304			Al 3 344 <
Al ₂ O ₃	17.04	1 672	R ₂ O ₃ = 1 × 2 369	1.18	Ti 1 087
Fe ₂ O ₃	11.13	697			Fe III 304 } Y = 5 986 Fe II 2 304 } = 3 × 1 995
FeO	16.55	2 304			Mg 893
MnO	0.37	52	RO = 3 276	1.63	Mg 4
MgO	3.60	893	= 2 × 1 638		Mn 52 <
CaO	0.15	27			Ca 48
Na ₂ O	0.78	126			Na 27 } W = 1 × 1 995 Na 252 }
K ₂ O	7.86	834	R ₂ O = 3 680	1.83	K 1 668
F	0.38	100	= 2 × 1 840		
H ₂ O+	4.72	2 620			OH 5 240 } 5 440 F 200 }



UMWANDLUNGS- UND ZERSETZUNGSPRODUKTE VON BIOTIT.

Es wurde früher hervorgehoben, dass der Orthit auf Grund seines Chemismus ziemlich leicht umgewandelt werden kann und dass das zirkulierende CO₂-haltige Wasser in Varala einen recht beachtenswerten Anteil an der Umwandlung gehabt hat. Wegen der relativ grossen Widerstandsfähigkeit des Biotits wurden nur an einigen Stellen seine Umwandlungsprodukte angetroffen. Ein solcher, etwas umgewandelter Biotit (Gl E) wurde schon im Zusammenhang mit den frischen Biotiten behandelt. Wie dabei erwähnt, wurden ausserdem vier verschiedene, mehr oder weniger vollständige Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte gefunden. Von diesen Produkten, hier U I, U II, U III und U IV genannt, werden U I, U II und U III, eine seladonitähnliche Substanz, zusammen in einem Kapitel und U IV, ein eisenreicher Beidellit, in einem besonderem Kapitel für sich behandelt.

EINE SELADONITÄHNLICHE SUBSTANZ.

Es wurde an einer Stelle ein amorphes Mineralklumpchen angetroffen. Das feinkörnige verwitterte Nebengestein des Klumpchens besteht aus folgenden Mineralen: Das Hauptmineral ist etwas kaolinisierter Feldspat, welcher mit Fe₂O₃ imprägniert ist. Dazu kommt etwas Quarz vor. Das dritte Mineral ist ein kleinblättriger umgewandelter Biotit, von welchem man drei verschiedene Umwandlungsprodukte U I, U II und U III unterscheiden kann. Bei zweien, U I und U II, ist bei der Umwandlung die Blättrigkeit noch teilweise erhalten. U I ist ziemlich deutlich blättrig (Katzengold); U II, nur untergeordnet vorkommend, unterscheidet sich von dem oben erwähnten amorphen Klumpchen nur dadurch, dass bei ihm die Blättrigkeit noch wahrzunehmen ist. Das dritte Umwandlungsprodukt von Biotit im Nebengestein ist die amorphe Klumpchensubstanz U III. Aus der Verwandtschaft, die zwischen diesen Produkten besteht, geht deutlich hervor dass alle drei Umwandlungsprodukte von Biotit, und zwar vom selben Biotit sind.

Es wäre interessant gewesen von allen drei Produkten Analysen auszuführen, um darüber mehr Klarheit zu schaffen, in welcher chemischen Beziehung sie zu einander stehen. Aber sie kommen im Nebengestein derart miteinander vermischt und so spärlich vor, dass es unmöglich war von ihnen genügend reines Analysenmaterial zu erhalten. Nur das dritte Produkt, U III, ist, wie folgt, näher untersucht worden.

Als Material für die Untersuchung der seladonitähnlichen Substanz U III, wurde das Klümpchen angewendet. Das weiche Klümpchen wurde zerkleinert und bei Zimmertemperatur während mehrerer Wochen getrocknet. Das sp. G. wurde für zwei Stückchen des getrockneten Minerals bestimmt. Der Mittelwert dieser Bestimmungen ist $\frac{2.7398+2.7434}{2} = 2.742$. Das dunkelgrüne Pulver löst sich leicht in HCl unter Abscheidung von SiO₂. Die Analyse ist in Tab. 14 angegeben.

Wie aus dem obigen hervorgeht, ist U III als das dritte Glied der Umwandlungsreihe eines kleinblättrigen Biotits zu betrachten. Es liegt die Annahme nahe, dass dieser Biotit in chemischer Beziehung dem früher angeführten kleinblättrigen Biotit Gl A sehr ähnlich sei. Unter Berücksichtigung aller Veränderungen, welche bei der Umwandlung des Gl A durch die Einwirkung des CO₂-haltigen Wassers möglich sind (Oxydation, Auslaugung, Einwanderung usw.), bemerkt man beim Vergleichen der Analysen von Gl A und U III (Tab. 14), dass dieser als ein weit fortgeschrittenes Umwandlungsprodukt von einem dem Gl A ziemlich ähnlichen, jedoch bezüglich des Gehaltes an Eisen, MgO und CaO einigermaßen verschiedenen Biotit anzusehen ist. Der Eisengehalt des U III setzt wahrscheinlich etwas niedrigeren Eisengehalt in der frischen Muttersubstanz voraus, als es die Analyse des Gl A zeigt, wogegen der MgO-Gehalt des U III auf etwas höheren Gehalt an MgO als 2.87 % schliessen lässt. Der Gehalt an CaO in der Muttersubstanz müsste auf Grund desjenigen in U III beträchtlich höher als 0.83 % angenommen werden, also sehr hoch im Vergleich mit dem in Gl A sein. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass der relativ hohe CaO-Gehalt des U III mindestens zum Teil durch Einwanderung von CaO entstanden ist.

Für den Vergleich sind in Tab. 14 nach der Arbeit von O. Dreibrodt (Litt. 2) die Analysen I und II angeführt, um die Einwirkung des CO₂-haltigen Wassers auf Biotit bei Laboratoriumsversuchen zu zeigen. Die Veränderungen gehen hierbei in gleicher Richtung wie oben angedeutet wurde. Diese zwei Analysen bekräftigen das, was über die Verhältnisse zwischen Gl A und U III dargelegt wurde.

U III kann nach seiner Entstehung und nach seiner chemischen Zusammensetzung als zu den an die Leptochlorite (näher an die Eisenleptochlorite) sich anschliessenden Seladoniten gehörig betrachtet werden.

Tab. 14.

	I	II	III	IV	V	VI
SiO ₂	35.05	39.02	35.88	33.22	38.01	38.64
TiO ₂	1.95	2.23	0.00	0.00	0.00	
Al ₂ O ₃	16.18	15.46	19.52	21.78	21.10	20.05
Fe ₂ O ₃	8.34	10.39	6.48	15.69	23.72	22.18
FeO	24.56	18.74	25.92	10.32	0.00	0.04
MnO	1.00	0.62	0.35	0.31	0.23	
MgO	3.67	1.89	0.85	2.87	1.23	0.44
CaO	Sp.	0.00	0.07	0.83	0.75	1.09
Na ₂ O	2.41	1.37	0.54	0.29	0.19	
K ₂ O	5.09	4.50	3.79	1.34	1.35	
F			0.07			
H ₂ O+	} 2.36	6.46	6.10	8.85	7.70	} 15.71
H ₂ O-			0.65	4.72	5.52	
	100.61	100.68	100.22	100.12	99.80	98.15
Sp. G.			3.033	2.742	2.564	2.06

I. Frischer Biotit von Brevig, Lit. 2, S. —24—.

II. Derselbe nach fünfwöchiger Behandlung mit CO₂-haltigem Wasser, ebenda.

III. Gl A, frischer Biotit von Varala.

IV. U III, seladonitähnliche Substanz von Varala.

V. U IV, eisenreicher Beidellit von Varala.

VI. Nontronit von Albemarle Cy., Virg; anal. L. N. Capell, Ch. N. 50, 200. Nach Lit. 1, S. 150, Anal. 15 angeführt. Die Originalarbeit stand dem Verf. nicht zur Verfügung.

EIN EISENREICHER BEIDELLIT.

An die oben angeführte Umwandlungsreihe, deren drittes Glied die seladonitähnliche Substanz U III ist, schliesst sich als viertes Glied ein eisenreicher Beidellit an. Dieses Produkt, U IV, wurde nur an einer einzigen Stelle als ein loses Klümpchen angetroffen. In dem fast zinnoberroten, amorphen Klümpchen kann man an einigen Stellen sehr kleine dunklere Teile (U III) unterscheiden und an einer Seite des Klümpchens sind einige umgewandelte Mineralblättchen (U I) unter der zinnoberroten Substanz wahrzunehmen; sonst ist die zinnoberrote Hauptschubstanz homogen.

Das Klümpchen wurde zerkleinert, U IV von den anderen Produkten (U I, U III) befreit und getrocknet, wie oben das Produkt U III. Sp. G = 2.564. Das Pulver ist von derselben Farbe wie das Mineral selbst und leichtlöslich in HCl unter Abscheidung von SiO₂. Die Analyse ist in Tab. 14 angegeben.

Das Vorkommen weist darauf hin, dass U IV auch ein Umwandlungsprodukt von einem kleinblättrigen Biotit sein könnte. Diese Annahme wird beim Vergleichen der Analysen U III und U IV bekräftigt (Tab. 14). Der hauptsächlichste Unterschied liegt darin, dass alles Eisen des U IV Ferrieisen ist, eine Folge einer noch weiter fortgeschrittenen Umwandlung d. h. Zersetzung, durch welche auch andere Veränderungen veranlasst wurden. Hiermit soll jedoch nicht betont werden, dass U IV ein Zersetzungsprodukt von einem ganz ähnlichen Biotit, aus welchem U III entstanden ist, sein soll. Aus obigem geht jedoch hervor, dass U IV als ein vollständigeres Umwandlungsprodukt von einem einigermaßen ähnlichen Biotit anzusehen ist, von welchem U III ein weniger vollständiges Produkt ist.

U IV, dessen hauptsächlichste chemische Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und H_2O sind und dessen Nebenbestandteile nur in geringem Grade vertreten sind, kann aus folgenden Gründen als ein Glied der Gruppe Nontronit-Beidellit betrachtet werden.

Manche dichte, amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd-Aluminiumsilikate, entstanden aus verschiedenen Mineralen, werden als Glieder dieser Gruppe betrachtet. U IV gehört zu derartigen Produkten.

Auf Grund der älteren und neueren Analysen von Mineralen der Gruppe Nontronit-Beidellit, welche bei Doelter (Lit. 1), Larsen—Steiger (Lit. 7), Kurnakoff-Tschernich (Lit. 6) und Serdintschenko (Lit. 13) angegeben sind, ist der Gehalt an Nebenbestandteilen sehr variierend. MgO und CaO sind in den meisten Analysen bestimmt und es variiert MgO von 0—3.99 %, CaO von 0—4.63 %. MnO und die Alkalien sind nur in einigen Analysen bestimmt; MnO = 0—1.52 %, Alkalien = 0—2.56 %. FeO, bestimmt in über 10 Analysen, variiert von 0—2.80 %, abgesehen von einer Analyse (Lit. 1, S. 150, Anal. 16), die den höchsten Gehalt an CaO (4.63 %), MnO (1.52 %) und Alkalien (2.56 %) zeigt und deren Gehalt an FeO bis 6.13 % steigt.

U IV, dessen Nebenbestandteile nur 3.75 % (MnO = 0.23 %, MgO = 1.23 %, CaO = 0.75 % und Alkalien = 1.54 %) betragen, kann somit auch aus diesem Grunde als der Gruppe Nontronit-Beidellit zugehörig betrachtet werden.

Die Minerale dieser Gruppe werden Nontronit oder Beidellit genannt, jenachdem das Molekularverhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ grösser oder kleiner als 1 ist. Für U IV gilt das Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.71$, womit U IV zu den Beidelliten, näher bestimmt zu den an Eisen reichen Beidelliten, gehört.

Als ein wichtiges Kennzeichen für die Gruppe Nontronit-Beidellit wird bisweilen das Molekularverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ angeführt, bald

die Verhältniszahl 2, bald 3. Von diesen Verhältniszahlen gibt es jedoch recht viele und grosse Abweichungen. Es sei hierüber folgendes angeführt.

Serdintschenko (Lit. 13, S. 48) schreibt über die Nontronite: »Die Analysen von Nontronit von verschiedenen Orten, welche bei C. Doelter und E. Larsen-G. Steiger angegeben sind, geben nach meinen Berechnungen meist bedeutende Abweichungen vom Idealverhältnis R_2O_3 und SiO_2 . Wir erhalten für $SiO_2 : R_2O_3 = 2.24; 2.49; 2.62; 2.70; 2.70; 2.80; 2.96; 2.98; 3.01; 3.52; 3.54; 3.65$. Auf Grund dieser Werte, welche den ohne Auswahl und Vorzug genommenen Analysen entsprechen, kann man urteilen, dass für die Nontronite das empirische Verhältniss $SiO_2 : R_2O_3$ in Grenzen von 2.5—3.5 schwankt, durchschnittlich sehr nahe an 3 herankommt.» Serdintschenko macht also besonders aufmerksam darauf, dass das empirische Verhältniss $SiO_2 : R_2O_3$ in sehr weiten Grenzen schwankt.

Ebenso wenig übereinstimmende Werte kann man durch Berechnung der Beidellitanalysen erhalten und durch Berechnung einer noch grösseren Anzahl von Analysen der ganzen Gruppe kann man die Reihe der Verhältniszahlen $SiO_2 : R_2O_3$ bedeutend nach beiden Richtungen hin erweitern, wie aus folgendem hervorgeht.

Dieselben Analysen von Nontroniten und Beidelliten, auf Grund deren die Werte für MgO , CaO , MnO , FeO und Alkalien oben angeführt worden sind, geben nach meinen Berechnungen folgende Verhältniszahlen für $SiO_2 : R_2O_3$, von welchen einige Zahlen für zwei Analysen gelten. Für die Minerale dieser Gruppe sind in der Literatur mehrere spezielle Namen im Gebrauch. Hierbei werden die fraglichen Minerale nur mit N bzw. B bezeichnet, um zu zeigen, zu welcher Untergruppe (Nontronit oder Beidellit) sie auf Grund des Verhältnisses $Fe_2O_3 : Al_2O_3$ gehören.

1.66_N; 1.77_N; 1.86_N; 1.88_N; 1.92_B; 2.04_N; 2.13_N; 2.29_B; 2.31_N;
2.48_B; 2.55_N; 2.64_B; 2.70_N; 2.72_N; 2.73_N; 2.74_B; 2.75_N; 2.77_N; 2.83_N;
2.97_N; 3.01_N; 3.04_N; 3.05_N; 3.06_N; 3.11_B; 3.21_B; 3.25_N; 3.38_N; 3.39_N;
3.49_N; 3.54_N; 3.72_N; 4.24_B; 4.31_N; 4.55_N; 4.73_N.

Für U IV_B ist $SiO_2 : R_2O_3 = 1.79$.

Die obigen etwa 40 Verhältniszahlen, sowohl diejenigen für die Nontronite als für die Beidellite, sind in dem Grade verschieden, variierend für die Nontronite von 1.66—4.73 und für die Beidellite von 1.79—4.24, dass die Grösse des Verhältnisses $SiO_2 : R_2O_3$ nicht als Kennzeichen für diese Minerale angesehen werden kann.

Von den hierbei berücksichtigten Analysen ist die in Tab. 14 (nach Lit. 1, S. 150) wiedergegebene Analyse VI das beste Gegenstück für die Analyse U IV. Die entsprechenden Hauptbestandteile

dieser Analysen stimmen recht gut überein und demgemäss auch die Verhältniszahlen für Fe_2O_3 : Al_2O_3 und SiO_2 : R_2O_3 . So erhält man für die Analyse VI in Tab. 14 Fe_2O_3 : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.71$ und SiO_2 : $\text{R}_2\text{O}_3 = 1.92$ und für U IV, wie oben angegeben ist, die entsprechenden Werte 0.71 und 1.79.

• ÜBER DIE ENTWÄSSERUNG.

Die Entwässerungskurven der seladonitähnlichen Substanz, U III, und des Beidellits, U IV, in Abb. 2 weichen von den Kurven der frischen Biotite ab. Sie sind charakteristisch für derartige Umwandlungsprodukte von wasserhaltigen Mineralen, bei welchen die Umwandlung bis zur Zersetzung vorgeschritten ist, wie bei U III und bei U IV. Während die Kurven der frischen Biotite fast geradlinig ansteigen und zeigen damit, dass die Zunahme der Wasserabgabe ziemlich gleichmässig mit der Temperaturerhöhung vor sich geht, wovon auch die Kurve des etwas veränderten GIE nicht merkbar abweicht, weisen die Kurven der Zersetzungsprodukte U III und U IV eine nach oben gerichtete Krümmung auf. Die Kurven zeigen, dass die Wasserabgabe schon bei niedrigen Temperaturen relativ gross ist und dass die Zunahme der Wasserabgabe bei Erhöhung der Temperatur allmählich verringert wird. Die Werte $p = 24.0\%$ für U III und $p = 27.7\%$ für U IV in Tab. 15 zeigen, dass diese Substanzen leicht zu entwässern sind. Es ist wahrscheinlich, dass das Wasser des U III und des U IV schon bei 260° , also bei relativ niedriger Temperatur, zum grössten Teil abgegeben würde, wenn die Erhitzungszeit genügend lange andauert.

Tab. 15. Wasserabgabe des U III und des U IV.

	Bei 110° a %	Bei 260° b %	Totalabgabe c %	$\frac{100(b-a)}{c-a} =$ p %
U III, seladonitähn. Subst. ...	4.72	6.84	13.57	24.0
U IV, Beidellit	5.52	7.65	13.22	27.7

ANHANG.

SAND.

Es sei als Anhang eine Sandanalyse von dem rostfarbigen feinkörnigen Sande, welcher in einer tiefen Sandgrube in der Nähe des Feldspatbruches in Varala vorkommt, angeführt. Diese Analyse wurde vom Verf. ausgeführt um festzustellen, ob der Sand seltene

Erden und Thorium enthält, in welchem Falle Zersetzungsprodukte von Orthit als Gemengteile des Sandes anzusehen wären. Aus dem nassen Sande wurden mehrere kg als Probe entnommen, die bei Zimmertemperatur getrocknet wurden. Zehn g des lufttrockenen und gut durchgemischten Sandes wurde fein zerrieben und wie folgt untersucht. Es wurde eine vollständige Silikatanalyse ausgeführt (1 g Substanz zur Hauptanalyse, mit Sodaauflösung), wobei auch die seltenen Erden und das Thorium bestimmt wurden. Die Analyse ist in Tab. 16 angegeben.

Tab. 16.

SiO ₂	57.38 %
TiO ₂	0.78
ThO ₂	0.00
Seltene Erden	0.00
Al ₂ O ₃	13.71
Fe ₂ O ₃	13.92
FeO	0.00
MnO	0.06
MgO	1.67
CaO	1.41
Na ₂ O	1.91
K ₂ O	2.07
P ₂ O ₅	0.13
Org. Subst. (C)	1.13
H ₂ O+	4.18
H ₂ O÷	1.94
	100.29 %

Um grössere Genauigkeit bei der Bestimmung der seltenen Erden und des Thoriums zu gewinnen wurde dabei eine grössere Portion verwendet. Vorausgesetzt, dass der Orthit ein Gemengteil des Sandes ist, wurden 3 g Substanz in üblicher Weise mehrmals mit HCl behandelt, um die seltenen Erden und das Thorium in Lösung zu bringen. Der geglühte, schwach grauliche Rückstand betrug 71.12 % (vgl. Tab. 16: SiO₂+Al₂O₃ = 71.09 %). In der Lösung wurden nur die seltenen Erden und das Thorium bestimmt, aber auch jetzt nicht gefunden. Wenn der Sand seltene Erden oder Thorium enthält, so kommen diese in so geringen Mengen vor, dass sie analytisch nicht nachweisbar sind, wenigstens nicht ohne Anreicherung des Materials.

LITERATUR.

1. DOELTER, C., Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, Abt. 2, 1917.
2. DREIBRODT, O., Beitrag zur Kenntnis der Baueritisierung. Neues Jahrb. für Min. etc., II, S. —24 —26—, 1913.
3. GEIJER, PER, Some mineral associations from the Norberg district. Sveriges Geol. Undersökning, Ser. C, N:o 343, 1927.
4. HOLMES, ARTHUR, Radioactivity and Geological Time. Bull. of the Nat. Res. Council, N:o 80, Part IV, 1931.
5. IMORI, S., YOSHIMURA, I. und HATA, S., Radioactive Minerals from Shinden, Gifu Prefecture. Scient. Pap. of the Inst. of Phys. and Chem. Res. Tokyo, Vol. 23, S. 209—211, Febr. 1934.
6. КУРНАКОВ, Н. С. und ЧЕРНЫХ, В. В., Физикохимическое исследование некоторых водных силикатов окиси железа и глинозема (понтронит, гизигерит, граменит, мелинит, смектит и аллофан) — [Physico-chemische Untersuchung einiger wasserhaltigen Eisenoxyde und Tonerdesilikate (Nontronit, Hisingerit, Gramenit, Melinit, Smektit, Allophan)]. Зап. Росс. Мин. Общества. — Mem. de la soc. rus. de min., Ser. 2, Vol. 57, S. 61—74, 1928. (Russisch mit deutscher Zusammenfassung, S. 73—74).
7. LARSEN, ESPER S. und STEIGER, GEORGE, Dehydration and Optical Studies of Alunogen, Nontronite and Griffithite. Am. Journ. of Sci., Vol. XV, S. 1—19, 1928.
8. LOKKA, LAURI, Über Wiikit. Bull. de la Comm. géol. de Finlande, N:o 82, 1928.
9. МАЧАТСЧКИ, FELIX, Die kristallochemischen Beziehungen zwischen Epidot-Zoisit und Orthit-Allanit. Centralbl. für Min. etc., Abt. A, S. 89—96, 1930.
10. —— Dasselbe, II. Ebenda, S. 154—158.
11. —— Die Formel des Astrophyllites und seine Beziehungen zu den Glimmern. Ebenda, S. 255—267.
12. —— Die Calcium-Sprödglimmer. Centralbl. für Min. etc., Abt. A, S. 65—68, 1932.
13. SERDINTSCHENKO, D., Über die Nontronite aus südrussischen Graphitlagerstätten. Centralbl. für Min. etc., Abt. A, S. 47—55, 1929.
14. Смирнов, С. С., Материалы к геологии и минералогии Южного Прибайкалья (Materials for the geology and mineralogy of the South Baikal Region). Мат. по общ. и прикл. геол.; Геол. Комитет. — Mat. pour la géol. gén. et appl., Com. géol., 83, S. 1—75, 1928. (Russisch mit engl. Zusammenf., S. 73—75).
15. Черник, Г., Анализ слюдянского ортита. Горный журнал, N:o 9, S. 550—552, 1927.
16. WELLS, R. C., Allanite from Wyoming. The Amer. Mineralogist, Vol. 19, S. 81—82. 1934.

Fascicules parus du Bulletin de la Commission géologique de Finlande.

N:o	1. Cancrinitysyenit und einige verwandte Gesteine aus Kuolajärvi, von WILHELM RAMSAY und E. T. NYHOLM. Mit 4 Figuren im Text. Mai 1896	15: —
N:o	2. Ueber einen metamorphosirten präcambrischen Quarzporphyr von Karvia in der Provinz Åbo, von J. J. SEDERHOLM. Mit 12 Figuren im Text. Dec. 1895	15: —
N:o	3. Till frågan om det senglaciala hafvets utbredning i Södra Finland, af WILHELM RAMSAY, jemte Bihang 1 och 2 af VICTOR HACKMAN och 3 af J. J. SEDERHOLM. Med en karta. Résumé en français: La transgression de l'ancienne mer glaciaire sur la Finlande méridionale. Febr. 1896	25: —
N:o	4. Ueber einen neuen Kugelgranit von Kangasniemi in Finland, von BENJ. FROSTERUS. Mit 2 Tafeln und 11 Figuren im Text. April 1896	20: —
N:o	5. Bidrag till kannedom om Södra Finlands kvartära nivåförändringar, af HUGO BERGHELL. Med 1 karta, 1 plansch och 16 figurer i texten. Deutsches Referat: Beiträge zur Kenntnis der quartären Niveauschwankungen Süd-Finnlands. Mai 1896	30: —
* N:o	6. Über eine archaische Sedimentformation im südwestlichen Finnland und ihre Bedeutung für die Erklärung der Entstehungsweise des Grundgebirges, von J. J. SEDERHOLM. Mit 2 Karten, 5 Tafeln und 96 Figuren im Text. Febr. 1899	75: —
N:o	7. Über Strandbildungen des Litorinameeres auf der Insel Mantsinsaari, von JULIUS AILIO. Mit 1 Karte und 8 Figuren im Text. April 1898	25: —
N:o	8. Studier öfver Finlands torfmossar och fossila kvartärflora, af GUNNAR ANDERSSON. Med 21 figurer i texten och 216 figurer å 4 taflor. Deutsches Referat: Studien über die Torfmoore und die fossile Quartärflora Finnlands. Dec. 1899	60: —
N:o	9. Esquisse hypsométrique de la Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec 1 carte. Nov. 1899	25: —
N:o	10. Les dépôts quaternaires en Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec 2 figures dans le texte et 1 carte. Nov. 1899	25: —
* N:o	11. Neue Mitteilungen über das Ijolithmassiv in Kuusamo, von VICTOR HACKMAN. Mit 2 Karten, 12 Figuren im Text und 4 Figuren auf einer Tafel. März 1900	25: —
* N:o	12. Der Meteorit von Bjurböle bei Borgå, von WILHELM RAMSAY und L. H. BORGSTRÖM. Mit 20 Figuren im Text. März 1902	20: —
* N:o	13. Bergbyggnaden i sydöstra Finland, af BENJ. FROSTERUS. Med 1 färglagd karta, 9 taflor och 18 figurer i texten. Deutsches Referat: Der Gesteinsaufbau des südöstlichen Finnland. Juli 1902	70: —
N:o	14. Die Meteoriten von Hvittis und Marjalahti, von LEON. H. BORGSTRÖM. Mit 8 Tafeln. April 1903	25: —
N:o	15. Die chemische Beschaffenheit von Eruptivgesteinen Finnlands und der Halbinsel Kola im Lichte des neuen amerikanischen Systemes, von VICTOR HACKMAN. Mit 3 Tabellen. April 1905	30: —
N:o	16. On the Cancrinite-Syenite from Kuolajärvi and a Related Dike rock, by I. G. SUNDELL. With one plate of figures. August 1905	15: —
N:o	17. On the Occurrence of Gold in Finnish Lapland, by CURT FIRCKS. With one map, 15 figures and frontispiece. Nov. 1906	20: —
N:o	18. Studier öfver Kvartärsystemet i Fennoskandias nordliga delar. I. Till frågan om Ost-Finmarkens glaciation och nivåförändringar, af V. TANNER. Med 23 bilder i texten och 6 taflor. Résumé en français: Études sur le système quaternaire dans les parties septentrionales de la Feno-Scandia. I. Sur la glaciation et les changements de niveau du Finmark oriental. Mars 1907	50: —
* N:o	19. Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See, von OTTO TRÜSTEDT. Mit 1 Karte, 19 Tafeln und 76 Figuren im Text. November 1907	120: —
N:o	20. Zur geologischen Geschichte des Kilpisjärvi-Sees in Lappland, von V. TANNER. Mit einer Karte und zwei Tafeln. April 1907	15: —

* Epuisée.
Out of print.

N:o 21.	Studier öfver kvartärsystemet i Fennoskandias nordliga delar. II. Nya bidrag till frågan om Finmarkens glaciation och nivåförändringar, af V. TANNER. Med 6 taflor. Résumé en français: Études sur la système quaternaire dans les parties septentrionales de la Fenno-Scandia. II. Nouvelles recherches sur la glaciation et les changements de niveau du Finmark. Juni 1907	50:—
N:o 22.	Granitporphyr von Östersundom, von L. H. BORSTRÖM. Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel. Juni 1907	15:—
N:o 23.	Om granit och gneis, deras uppkomst, uppträdande och utbredning inom urberget i Fennoskandia, af J. J. SEDERHOLM. Med 8 taflor, en platteckning, en geologisk öfversiktskarta öfver Fennoskandia och 11 figurer i texten. English Summary of the Contents: On Granite and Gneiss, their Origin, Relations and Occurrence in the Pre-Cambrian Complex of Fenno-Scandia. With 8 plates, a coloured plan a geological sketch-map of Fenno-Scandia and 11 figures. Juli 1907	50:—
N:o 24.	Les roches préquaternaires de la Fenno-Scandia, par J. J. SEDERHOLM. Avec 20 figures dans le texte et une carte. Juillet 1910	25:—
N:o 25.	Über eine Gangformation von fossilienführenden Sandstein auf der Halbinsel Långbergsöda-Öjen im Kirchspiel Saltvik, Åland-Inseln, von V. TANNER. Mit 2 Tafeln und 5 Fig. im Text. Mai 1911	15:—
N:o 26.	Bestimmung der Alkalien in Silikaten durch Aufschliessen mittelst Chlorkalzium, von EERO MÄKINEN. Mai 1911	10:—
N:o 27.	Esquisse hypsométrique de la Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec une carte et 5 figures dans le texte. Juillet 1911	20:—
* N:o 28.	Les roches préquaternaires de la Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec une carte. Juillet 1911	20:—
N:o 29.	Les dépôts quaternaires de la Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec une carte et 5 figures dans le texte. Juillet 1911	20:—
* N:o 30.	Sur la géologie quaternaire et la géomorphologie de la Fenno-Scandia, par J. J. SEDERHOLM. Avec 13 figures dans le texte et 6 cartes. Juillet 1911	30:—
N:o 31.	Undersökning af porfyrblock från sydvästra Finlands glaciala aflagringer, af H. HAUSEN. Mit deutschem Referat. Mars 1912	20:—
N:o 32.	Studier öfver de sydfinska ledblockens spridning i Ryssland, jämte en översikt af is-recessionens förlopp i Ostbaltikum. Preliminärt meddelande med tvänne kartor, af H. HAUSEN. Mit deutschem Referat. Mars 1912	20:—
N:o 33.	Kvartära nivåförändringar i östra Finland, af W. W. WILKMAN. Med 9 figurer i texten. Deutsches Referat. April 1912	25:—
N:o 34.	Der Meteorit von St. Michel, von L. H. BORSTRÖM. Mit 3 Tafeln und 1 Fig. im Text. August 1912	25:—
N:o 35.	Die Granitpegmatite von Tammela in Finnland, von EERO MÄKINEN. Mit 23 Figuren und 13 Tabellen im Text. Januar 1913	30:—
N:o 36.	On Phenomena of Solution in Finnish Limestones and on Sandstone filling Cavities, by PENTTI ESKOLA. With 15 figures in the text. February 1913	25:—
N:o 37.	Weitere Mitteilungen über Bruchspalten mit besonderer Beziehung zur Geomorphologie von Fennoskandia, von J. J. SEDERHOLM. Mit einer Tafel und 27 Figuren im Text. Juni 1913	35:—
N:o 38.	Studier öfver Kvartärsystemet i Fennoskandias nordliga delar. III. Om landisens rörelser och afsmältning i finska Lappland och angränsande trakter, af V. TANNER. Med 139 figurer i texten och 16 taflor. Résumé en français: Études sur le système quaternaire dans les parties septentrionales de la Fenno-scandia. III. Sur la progression et le cours de la récession du glacier continental dans la Laponie finlandaise et les régions environnantes. Oktober 1915	150:—
N:o 39.	Der gemischte Gang von Tuutijärvi im nördlichen Finnland, von VICTOR HACKMAN. Mit 4 Tabellen und 9 Figuren im Text. Mai 1914	20:—
N:o 40.	On the Petrology of the Orijärvi region in Southwestern Finland, by PENTTI ESKOLA. With 55 figures in the text, 27 figures on 7 plates and 2 coloured maps. October 1914	75:—
N:o 41.	Die Skapolithlagerstätte von Laurinkari, von L. H. BORSTRÖM. Mit 7 Figuren im Text. August 1914	15:—
N:o 42.	Über Camptonitgänge im mittleren Finnland, von VICTOR HACKMAN. Mit 3 Figuren im Text. Aug. 1914	15:—
N:o 43.	Kaleviska bottenbildningar vid Mölönjärvi, af W. W. WILKMAN. Med 11 figurer i texten. Résumé en français. Januari 1915	20:—

* Epuisée.
Out of print.

N:o 44.	Om sambandet mellan kemisk och mineralogisk sammansättning hos Orijärvi-traktens metamorfa bergarter, af PENTTI ESKOLA. Med 4 figurer i texten. With an English Summary of the Contents. Maj 1915	30: —
N:o 45.	Die geographische Entwicklung des Ladogasees in postglazialer Zeit und ihre Beziehung zur steinzeitlichen Besiedelung, von JULIUS AILLO. Mit 2 Karten und 51 Abbildungen. Dezember 1915	50: —
N:o 46.	Le gisement de calcaire cristallin de Kirmonniemi à Korpo en Finlande, par AARNE LAITAKARI. Avec 14 figures dans le texte. Janvier 1916	20: —
N:o 47.	Översikt av de prekambriiska bildningarna i mellersta Österbotten, av EERO MÄKINEN. Med en översiktskarta och 25 fig. i texten. English Summary of the Contents. Juli 1916	50: —
N:o 48.	On Synantetic Minerals and Related Phenomena (Reaction Rims, Corona Minerals, Kelyphite, Myrmekite, & c.), by J. J. SEDERHOLM. With 14 figures in the text and 48 figures on 8 plates. July 1916	60: —
N:o 49.	Om en prekalevisk kvartsförformation i norra delen av Kuopio socken, af W. W. WILKMAN. Med 7 figurer i texten. Résumé en français. Oktober 1916	15: —
N:o 50.	Geochronologische Studien über die spätglaziale Zeit in Südfinnland, von MATTI SAURAMO. Mit 4 Tafeln und 5 Abbildungen im Text. Januar 1918	30: —
N:o 51.	Einige Albitepidotgesteine von Südfinnland, von AARNE LAITAKARI. Mit 5 Abbildungen im Text. Januar 1918	15: —
N:o 52.	Über Theralit und Ijolit von Umptek auf der Halbinsel Kola, von TH. BRENNER. Mit 4 Figuren im Text. März 1920	15: —
N:o 53.	Einige kritische Bemerkungen zu Iddings' Classification der Eruptivgesteine, von VICTOR HACKMAN. Mit 3 Tabellen. September 1920	15: —
N:o 54.	Über die Petrographie und Mineralogie der Kalksteinlagerstätten von Parainen (Pargas) in Finland, von AARNE LAITAKARI. Mit 3 Tafeln und 40 Abbildungen im Text. Januar 1921	30: —
N:o 55.	On Volcanic Necks in Lake Jänisjärvi in Eastern Finland, by PENTTI ESKOLA. With 1 figure. Januar 1921	15: —
N:o 56.	Beiträge zur Paläontologie des nordbaltischen Silurs im Ålandsgebiet, von ADOLF A. TH. METZGER. Mit 2 Abbildungen im Text. Oktober 1922	15: —
N:o 57.	Petrologische Untersuchungen der granito-dioritischen Gesteine Süd-Ostbothniens, von HEIKKI VÄYRYNEN. Mit 20 Figuren im Text und 1 Karte. Februar 1923	25: —
N:o 58.	On Migmatites and Associated Pre-Cambrian Rocks of Southwestern Finland, I. The Pellingie Region, by J. J. SEDERHOLM. With one map, 64 figures in the text and 31 figures on VIII plates. November 1923	60: —
N:o 59.	Über den Quarzit von Kallinkangas, seine Wellenfurchen und Trockenrisse. Nach hinterlassenen Aufzeichnungen von HUGO BERGHELL zusammengestellt und ergänzt von VICTOR HACKMAN. Mit 19 Figuren im Text. April 1923	15: —
N:o 60.	Studies on the Quaternary Varve Sediments in Southern Finland, by MATTI SAURAMO. With 22 figures in the text, 12 figures, 1 map and 2 diagrams on 10 plates. September 1923	50: —
N:o 61.	Der Pyroxengranodiorit von Kakskerta bei Åbo und seine Modifikationen, von VICTOR HACKMAN. Mit 2 Figuren und 1 Karte im Text. April 1923	15: —
N:o 62.	Tohmajärvi-konglomeratet och dess förhållande till kaleviska skifferformationer, av W. W. WILKMAN. Med 15 figurer och en karta. Deutsches Referat. September 1923	20: —
N:o 63.	Über einen Quarzsyenitporphyr von Saariselkä im finnischen Lappland, von VICTOR HACKMAN. Mit 2 Figuren im Text. Mai 1923	15: —
N:o 64.	Die jätulischen Bildungen von Suojärvi in Ostfinnland, von ADOLF A. TH. METZGER. Mit 38 Abbildungen im Text, 1 Taf. u. 1 Karte. Januar 1924	30: —
N:o 65.	Über die Petrologie des Otravaara-gebietes im östlichen Finnland, von MARTTI SAXÉN. Mit zwei Karten, 13 Abbildungen im Text und 5 Figg. auf 1 Tafel. Dezember 1923	30: —
N:o 66.	On Relations between Crustal Movements and Variations of Sea-Level during the Late Quaternary Time, especially in Fennoscandia, by WILHELM RAMSAY. With 10 figures in the text. February 1924	20: —
N:o 67.	Tracing of Glacial Boulders and its Application in Prospecting, by MATTI SAURAMO. With 12 figures in the text. March 1924	20: —
N:o 68.	Jordskredet i Jaarila, av V. TANNER. Med 2 figurer och 10 Bilder. Résumé en français. Juni 1924	15: —

N:o 69.	Die postglaziale Geschichte des Vanajavesisees, von VÄINÖ AUER. Mit 10 Textfiguren, 10 Tafeln und 11 Beilagen. Juli 1924	50:—
N:o 70.	The Average Composition of the Earth's Crust in Finland, by J. J. SEDERHOLM	20:—
N:o 71.	Om diabasgångar i mellersta Finland, av W. W. WILKMAN. Med 8 figurer och en karta. Deutsches Referat. November 1924	20:—
N:o 72.	Das Gebiet der Alkaligesteine von Kuolajärvi in Nordfinnland, von VICTOR HACKMAN. Mit 6 Figuren im Text, 12 Tabellen und einer Tafel. Februar 1925	30:—
N:o 73.	Über das jötnische Gebiet von Satakunta, von AARNE LAITAKARI. Mit einer Karte und 14 Abbildungen im Text. Juli 1925	30:—
N:o 74.	Die Kalksteinlagerstätten von Ruskeala in Ostfinnland, von ADOLF A. TH. METZGER. Mit 9 Abbildungen und 2 Karten im Text. Aug. 1925	20:—
N:o 75.	Ueber die kambrischen Sedimente der karelischen Landenge, von BENJ. FROSTERUS. Mit 1 Figur und 9 Tabellen im Text. Sept. 1925	30:—
N:o 76.	Über die prequartäre Geologie des Petsamo-Gebietes am Eismeere, von H. HAUSEN. Mit einer geologischen Übersichtskarte und 13 Figuren im Text sowie 2 Tafeln mit 12 Mikrophotographien. Juni 1926	30:—
N:o 77.	On Migmatites and Associated Pre-Cambrian Rocks of Southwestern Finland. Part II. The Region around the Baröunds fjärd W. of Helsingfors and Neighbouring Areas, by J. J. SEDERHOLM. With one map, 57 figures in the text and 44 figures on IX plates. Dec. 1926	60:—
N:o 78.	Geologische und petrographische Untersuchungen im Kainuugebiet, von HEKKI VÄYRYNEN. Mit 37 Figuren im Text, 12 Figuren auf 2 Tafeln und 2 Karten. Februari 1928	40:—
N:o 79.	Studien über den Gesteinsaufbau der Kittilä-Lappmark, von VICTOR HACKMAN. Mit 2 Tafeln, 2 Karten und 23 Figuren im Text. Dec. 1927	40:—
N:o 80.	Über die spätglazialen Niveauverschiebungen im Nordkarelien Finnland, von MATTI SAURAMO. Mit 8 Figuren im Text; 11 Figuren, 1 Karte und Profildia-gramm auf 7 Tafeln. Juni 1928	15:—
N:o 81.	On the Development of Lake Höytiäinen in Carelia and its Ancient Flora, by MATTI SAURAMO and VÄINÖ AUER. With 20 figures in the text and 4 plates. March 1928	14:—
N:o 82.	Über Wiikit, von LAURI LOKKA. Mit 12 Abbildungen und 21 Tabellen im Text. März 1928	30:—
N:o 83.	On Orbicular Granites, Spotted and Nodular Granites etc. and on the Rapakivi Texture, by J. J. SEDERHOLM. With 19 figures in the text and 50 figures on 16 plates. September 1928	50:—
N:o 84.	Über das Verhältnis der Ose zum höchsten Strand, von MATTI SAURAMO. Mai 1928	10:—
N:o 85.	Suomen Geologisen Seuran julkaisuja — Meddelanden från Geologiska Sällskapet i Finland — Comptes rendus de la Société géologique de Finlande, 1. Avec 1 stéréogramme. Février 1929	40:—
N:o 86.	The Quaternary Geology of Finland, by MATTI SAURAMO. With 39 figures in the text, 42 figures on 25 plates and 1 map. January 1929	60:—
N:o 87.	Suomen Geologisen Seuran julkaisuja — Meddelanden från Geologiska Sällskapet i Finland — Comptes Rendus de la Société géologique de Finlande, 2. Avec 48 figures dans le texte et 6 planches. Juin 1929	70:—
N:o 88.	Studier över kvartärsystemet i Fennoskandias nordliga delar. IV. Om nivåförändringarna och grundragen av den geografiska utvecklingen efter istiden i Ishavsfinland samt om homotaxin av Fennoskandias marina avlagringar, av V. TANNER. Med 84 figurer i texten och 4 tavlor. Résumé en français. September 1930	150:—
N:o 89.	Beiträge zur Kenntnis der Svecofenniden in Finnland. I. Übersicht über die Geologie des Felsgrundes im Küstengebiet zwischen Helsingfors und Onas, von C. E. WEGMANN. II. Petrologische Übersicht des Küstengebietes E von Helsingfors, von E. H. KRANCK. Mit 32 Fig. auf 16 Taf., 4 Textfiguren und einer Übersichtskarte im Masstabe 1:75 000. Juni 1931	40:—
N:o 90.	Geologie des Soanlahtigebietes im südlichen Karelien. Ein Beitrag zur Kenntnis der Stratigraphie und tektonischen Verhältnisse der Jatulfornation, von H. HAUSEN. Mit 23 Figuren im Text, 12 Figuren auf 4 Tafeln und einer geologischen Übersichtskarte im Masstab 1:80 000. April 1930	50:—
N:o 91.	Pre-Quaternary rocks of Finland. Explanatory notes to accompany a general geological map of Finland, by J. J. SEDERHOLM. With a map and 40 figures in the text. August 1930	30:—

N:o 92.	Suomen Geologisen Seuran julkaisuja — Meddelanden från Geologiska Sällskapet i Finland — Comptes Rendus de la Société géologique de Finlande, 3. Avec 29 figures dans le texte et 3 planches. Novembre 1930	50: —
N:o 93.	Suomen Geologisen Seuran julkaisuja — Meddelanden från Geologiska Sällskapet i Finland — Comptes Rendus de la Société géologique de Finlande, 4. Avec 12 figures dans le texte et 6 planches. Avril 1931	40: —
N:o 94.	Mineraljordarternas fysikaliska egenskaper, av THORD BRENNER. Med 22 textfigurer. Deutsches Referat. Juin 1931	70: —
N:o 95.	On the Sub-Bothnian Unconformity and on Archæan Rocks Formed by Secular Weathering, by J. J. SEDERHOLM. With one map and 62 figures in the text. November 1931	50: —
N:o 96.	On the Physiography and Late-Glacial Deposits in Northern Lapland, by ERKKI MIKKOLA. With 25 figures in the text and 5 plates. May 1932	50: —
N:o 97.	Suomen Geologisen Seuran julkaisuja — Meddelanden från Geologiska Sällskapet i Finland — Comptes Rendus de la Société géologique de Finlande, 5. Avec 15 figures dans le texte. Mai 1932	40: —
N:o 98.	On the Geology of Fennoscandia, by J. J. SEDERHOLM. With a map and a table. May 1932	30: —
N:o 99.	The Problems of the Eskers. The Esker-like Gravel Ridge of Čahpatoaiv, Lapland, by V. TANNER. With 2 plates and 1 map. September 1932	15: —
N:o 100.	Über die Bodenkonfiguration des Päijänne-Sees, von J. J. SEDERHOLM. Mit einer Tiefenkarte und 3 Figuren im Texte. Juni 1932	50: —
N:o 101.	Suomen Geologisen Seuran julkaisuja — Meddelanden från Geologiska Sällskapet i Finland — Comptes Rendus de la Société géologique de Finlande, 6. Avec 17 figures dans le texte. Avril 1933	50: —
N:o 102.	Compte rendu de la Réunion internationale pour l'étude du Précambrien et des vieilles chaînes de montagnes, rédigé par C. E. WEGMANN et E. H. KRANCK, publié par J. J. SEDERHOLM. Mai 1933	30: —
N:o 103.	Suomen Geologisen Seuran julkaisuja — Meddelanden från Geologiska Sällskapet i Finland — Comptes Rendus de la Société géologique de Finlande, 7. Avec 2 figures dans le texte. Août 1933	25: —
N:o 104.	Suomen Geologisen Seuran julkaisuja — Meddelanden från Geologiska Sällskapet i Finland — Comptes Rendus de la Société géologique de Finlande, 8. Avec 33 figures dans le texte. Mai 1934	55: —
N:o 105.	Neuere chemische Analysen von finnischen Gesteinen, von LAURI LOKKA. September 1934	30: —
N:o 106.	Das Rapakiwiranengebiet der Gegend von Lappeenranta (Willmanstrand), von VICTOR HACKMAN. Mit 15 Textfiguren, 6 Figuren auf 2 Tafeln, einer Analysentabelle und einer Karte in Farbendruck. October 1934	35: —
N:o 107.	On Migmatites and Associated Pre-Cambrian Rocks of Southwestern Finland. Part III. The Åland Islands, by J. J. SEDERHOLM †. With two maps and 43 figures in the text. December 1934	40: —
N:o 108.	Paraître prochainement	
N:o 109.	Über die Mineralparagenesis der Kieserze in den Gebieten von Outokumpu und Polvijärvi, von HEIKKI VÄYRYNEN. Mit 7 Textfiguren und 1 Karte. Mai 1935	20: —
N:o 110.	Über den geologischen Bau Süd-Ostbothniens, von MARTTI SAKSELA. Mit 1 Titelbild, 11 Textfiguren, 4 Fig. auf 1 Tafel und 1 Karte. Avril 1935	25: —
N:o 111.	Über den Chemismus der Minerale (Orthit, Biotit u. a.) eines Feldspatbruches in Kangasala, SW-Finnland, von LAURI LOKKA. Mitt 2 Abbildungen und 16 Tabellen im Text und einer Tafel. Juin 1935	25: —







