

A TARKAAGYAGOK KÉPZŐDÉSÉNEK EGYES GEOKÉMIAI TÉNYEZŐI

RISCHÁK GÉZA

M Áll Földtani Intézet Budapest, Népstadion út 14
H-1143

ETO 553 2 552 52 550 4(439 14)

T á r g y s z a v a k agyag (tarkaagyag), genezis, geokémiai viszonyok, Alföld (Komádi)

A tarkaagyagok nem mutatnak eltérést sem a szurke, sem a sárga agyagoktól, ha fazisanalitikai módszerrel vizsgáljuk őket. A szurke és a sárga részek preparálása után a kémiai elemzést is felhasználva meg lehetett állapítani azokat a fizikai-kémiai paramétereket, amelyek alapján rögzíteni lehet a képződés körülményeit. Eszerint ezek a tarkaagyagok nyugodt, de enyhe-ciklikussággal-élénkített-tavi-üledékképződés során keletkeznek. A képződés-egyik-lenyeges-feltétele, hogy kevés szervesanyag is ülepedjék, ami-lehetővé-tesz-anaerob-bakteriális-tevékenységet; és-így-biogén-pírit-keletkezést. Ha lassú az ülepedés, megindul egy deszulfurikálási folyamat is, amelynek eredményeként ferro-ionok és kénsav szabadul fel. A ferro-ionok védve vannak az oxidáció ellen a savas közegben, de ha az oldatot a karbonátok semlegesítik, kiválk a ferro-vas hidroxid. A sziderit, mint szilárd fázis, jól ellenáll az oxidációnak, de ez már diffúz udvar az eredeti pírit gőc körül. Ha laza az üledék, vagy repedezett, esetleg csúszási tukrok bontják meg a folytonosságot, akkor ezek mentén felgyorsul az oxidáció és létrejön az-ionszállítás-is, aminek eredményeként kialakul a tarkaagyagok limonit-
-lepidokrokrit-gőcos-felhős-szerkezete.

A vizsgálati anyag a Komádi 1200 m-es alappúrás levantei és pannóniai maganyagából származik. A mintagyűjteményt FRANYÓ F. engedte át feldolgozásra. A rendelkezésre bocsátott mintaanyag felelte a fúrás 160 m-től 1200 m-ig terjedő mélységközét és ebből választottuk ki makroszkópos megfigyelés alapján a leginkább kontrasztos és egynemű mintákat, majd ezekből preparáltuk a szurke és a sárga részeket. Vizsgálataink ezekből a preparátumokból készultek.

A vizsgálati minták leírása

A maganyag már évek óta raktárban volt és ez idő alatt teljesen kiszáradt. A minták felületén többnyire fényes barna réteg képződött. A friss torési felületen megfigyelt bélyegek a következők:

532,7 m. A kőzet törete érdes, tomor szövetű. A magtengelyre merőlegesen helyenként fényes csúszási tukrok láthatók. A tomott érdes felületen rozsdás-limonitos foltok vannak elszórtan a kőzet szurke alapszínében. A limonitos foltok 20-

100 mm³-es góccokat jelentenek, de esetenként csak bevonatok és mintegy kijelölik a torési felületet A csúszási tukrok minden esetben limonitos festődésűek és sötétebbek is, mint az erdes felületen levő tarka foltok A limonitos hártában sárgásbarna rozsdás csomók találhatóak, amelyek kémiai hatásgócok Ilyen csomók előfordulnak az erdes felületben is A mintában néhány tized mm-es csillamszemcsék villannak fel

- 550,5 m A kőzet fellete erdes és tomított szövetű A toretten világos limonitos foltok láthatók, amelyek az egész kőzetet átjáró limonitos felhő felületi megjelenései A limonitos foltok között 1 mm-es rozsdás, vas-oxi-hidroxidos csomók jelennek meg Erős limonitos szegélyek vannak a hajszalrepedések mentén
- 676,0 m A kőzet kagylósan torik és a toretet fényes csúszási felület határolja A magtengellyel párhuzamos síkokban előfordul erdes torési felület is A limonitos tarka foltok a kagylós torési felülettel párhuzamos síkokban képződnek
- 778,5 m A kőzet tőrete erdes felületű, de nem kimondottan tomor szövetű Az erdes felületen elszórt limonitos foltok láthatók Feltűnő a sok, néhány század mm-es csillamszemcse A magtengelyre merőlegesen gyengén leveles retegződést mutat
- 951,0 m A kőzet kagylósan torik A toret finoman erdes és igen tomított szövetű A torési felületen kevés limonitos felhő és igen finom csillámhúntás látható
- 1174,0 m A kőzet tőrete erdes, redőzött felületű, de nem kimondottan tomított szövetű — inkább lisztes A torési felületek akvarellszerűen halványan sárgásszürke színezetűek, amelyen attól a kőzet szürke alapszíne A toret felületében néhány mm-es szürke szemek láthatók Ebből a melynésből szürke erek preparálhatóak, amelyek szénült anyagot tartalmaznak

A 778,5 m-es, valamint az 1174,0 m-es minták kivételével minden mintából egy szürke (sz) és egy sárga (s) preparátumot nyertünk Az 1174,0 m-es mintából kpreparáltuk a veseszerű szürke képződményeket Ezekből a preparátumokból, amelyek szemre is nagyon különböznek egymástól, röntgendiffrakciós és derivatográfiai vizsgálat, valamint kémiai elemzés is készült (FeO, Fe₂O₃, összes Fe₂O₃ és 10% v/v-os sósavban oldható Fe₂O₃)

1 táblázat

Röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei (%)

	Kvarc	Plagioklász	Kálföldpát	Kalcit	Klórit	Muskovit	Montmorillonit	Illit-montano- rillonit	Szaderit	Goethit	Lepidokrokit	Pirit
532,7 m (sz)	23	8	1	—	5	37	16	7	1	—	2	—
532,7 m (s)	31	8	1	—	6	33	16	—	1	2	2	—
550,5 m (sz)	19	5	—	8	12	29	17	9	1	—	—	ny
550,5 m (s)	26	3	—	—	8	27	21	12	1	2	—	—
676,0 m (sz)	24	5	—	—	8	34	19	9	1	—	—	—
676,0 m (s)	22	4	—	—	13	33	17	10	—	1	—	—
778,5 m (sz)	31	9	1	—	14	34	—	10	1	—	—	—
951,0 m (sz)	17	5	—	10	11	29	16	11	1	—	—	—
951,0 m (s)	10	3	1	7	12	36	17	12	1	2	—	—
1174,0 m (sz lencsék)	17	4	1	—	17	38	21	—	1	—	—	1

Vizsgálati eredmények

Röntgendiffrakciós fáziselemzés

Az elemzési adatokat az 1 táblázatban foglaltuk össze. A táblázat tanúsága szerint nincs szoros összefüggés a mélység és az ásványos összetétel között, de feltűnt, hogy az 1174 m-es szurke preparátumban kis mennyiségben megjelent a pirít. A többi ásvány mennyisége oszcillál, egyedül a klorit mennyisége nő valamelyest a mélység irányába. A vasásványok mennyisége nem mutat egyértelmű összefüggést a mélységgel, sőt a sziderit mennyisége állandó az egész rétegsorban.

A szurke és a sárga preparátumok összehasonlításából nyilvánvaló szabályszerűség olvasható ki. A plagioklászok mennyisége nagyobb a szurke preparátumokban, mint az ugyanazon mélységhez tartozó sárgában. A muszkovit néven összefoglalt fehér csillámok mennyisége nem függ a preparátumok fajtájától. A montmorillonit mennyisége állandó a preparátum fajtájától függetlenül. Az illit-montmorillonit kevert szerkezetű szmektit mennyisége valamivel nagyobb a sárga preparátumokban. A vasásványok közül a sziderit mennyisége állandó a preparátum fajtájától függetlenül, de az oxidált vasat tartalmazó hidroxidok kizárólag csak a sárga preparátumokból voltak kimutathatók.

Derivatográfás fáziselemzés

Súlyváltozással járó termikus effektusok esetében ez a módszer érzékenyebb, mint a röntgendiffrakciós, ezért ezekre az ásványokra mennyiségi adat is áll rendelkezésünkre. Az egyéb ásványok azonosítására a rendszer entalpia változása ad lehetőséget, ami azonban nem mérhető sem olyan pontossággal, sem olyan érzékenységgel, mint a súly. Ezek figyelembevételével is igen jó egyezés van a kétféle fáziselemzés között. Az illit névvel jelölt csillámok és a montmorillonit mennyisége állandó a vizsgált rétegsorban. A muszkovit mindent megjelent a szurke preparátumokban, de kivételesen a 676,0 m-es sárgában is. A kalcit megjelenése és mennyisége teljes összhangban van a röntgendiffrakciós úton meghatározottakkal. A vasásványok közül a redukált állapotú vasat tartalmazó sziderit mennyisége nagyobbak és bizonytalanabbnak adódott, mint a röntgendiffrakciós elemzésnél. Viszonylag magas sziderittartalmat mutat ki ez az elemzés az 550,5 m-es sárga és az 1174,0 m-es szurke preparátumban. Értékes információt adott a termikus elemzés az 1174,0 m-es preparátum pirítjére nézve. Ez a pirít gélpiritnek mutatkozik, és ennek fényében a röntgendiffrakciósan meghatározott pirít lehet, hogy kevesebb, mint a valódi mennyiség, mivel a diffrakcióban csak a kristályos fázis hoz létre értékelhető csúcsot. Más vonatkozásban pedig a gél állapot egy olyan késleltetett átalakulásra utal, amelynek kapcsán megőrződött a pirít biológiai eredetének a bizonyítéka. Ezt megerősíti a szenes redukált környezet is. A derivatográfás elemzés adatait a 2 táblázat tartalmazza.

Kémiai elemzés

Az elemzési adatokat a 3 táblázat tartalmazza. A táblázatot szemlélve azonnal szembeötlik a FeO-tartalom egyenletes növekedése a mélység függvényében. A szurke preparátumokban nagyon kevéssel magasabb ez a koncentráció, de a különbség az elemzés hibahatárának a közelében van. A Fe_2O_3 -

2 táblázat

Derivatográfiai vizsgálati eredmények (%)

	Klorit	Muskovit	Illit	Montmorillonit csoport	Kalcit	Sziderit	Lepidokrokit	Goethit	Gélpirit
532,7 m (sz)	+		+	+	-	? 2	~ 3		
532,7 m (s)	+	+	+	+	-	1-2	4	7	
550,5 m (sz)	-	-	+	+	8-9	?	~ 3		
550,5 m (s)	-	+	+	+	-	4	~ 4	~ 6	
676,0 m (sz)	-	+	+	+	-	2	~ 5		
676,0 m (s)	-	+	+	+	-	ny	~ 3	~ 4	
778,5 m (sz)	+	+	+	+	-	-	-	-	
951,0 m (sz)	+	+	+	+	11-12	-	-	-	
951,0 m (s)	+	+	+	+	5-6	-	~ 3	~ 5	
1174,0 m (sz lencsék)	+	-	+	+	ny	4-5	-	-	+

3 táblázat

A kémiai vizsgálatok eredményei (%)

	Fe ₂ O ₃	FeO	ΣFe ₂ O ₃	10 v/v% HCl-ban oldható ΣFe ₂ O ₃
532,7 m (sz)	4,69	0,70	5,46	4,11
532,7 m (s)	8,85	0,67	9,67	8,24
550,5 m (sz)	3,94	1,18	5,25	3,73
550,5 m (s)	8,42	1,03	9,56	8,04
676,0 m (sz)	4,93	1,27	6,34	4,94
676,0 m (s)	7,02	1,14	8,28	6,71
778,5 m (sz)	3,06	2,12	5,41	4,27
951,0 m (sz)	3,07	2,69	6,05	4,38
951,0 m (s)	6,56	2,46	9,29	7,47
1174,0 m (sz lencsek)	3,22	3,54	7,15	5,53

tartalom oszlopa két számsor összefogazódásából áll. A szürke és a sárga preparátumok oxidált vas-tartalma egyaránt csökken a mélység növekedésével. A két számsor páronkénti hányadosa közelítőleg 2, ami azt jelenti, hogy a sárga színű preparátumok kétszer annyi oxidált vasat tartalmaznak, mint a szürkék. Az összes Fe₂O₃-tartalom szintén két adatsort képez, de ez a két sorozat nem monoton függvénye a mélységnek és emellett a sárga preparátumok összes vas-tartalma csak másfélszerese a szürkékének. Ugyanez figyelhető meg a 10 v/v%-os sósavban oldható összes vas-tartalomnál is. A kémiai elemzést végző PETRÁS GY. -NÉ szóbeli közlése szerint az elemzésnél pirít-kenet találtak az 1174,0 m-es mintában, ami kb 1% piritnek felel meg. Ugyanebben a mintában szénült szerves anyagot is megfigyeltek.

A vizsgálati adatok értelmezése

A makroszkopikus bélyegek alapján

A fúrás maganyagának áttanulmányozása arra vezetett, hogy az agyagok csak ott tarkák, ahol

- a) az uledék nem nagyon tomott és nem nagyon finom szövetű,
- b) csúszási lapok, vagy finom repedések képződtek a megszilárdult uledékben

JÁMBOR Á (1973) besorolása és az elválási jelleg szerint a vizsgált kőzetanyag tavi uledéksor része. A szövet alapján nyugodt vízi uledéket kell feltételeznünk.

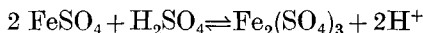
Zavartalan uledécsről tanúskodik a 778,5 m-es minta is. A rétegsorban felfelé haladva rövid periódusú, ritmikus uledékképződési jegyeket figyelhetünk meg. A kőzet kevésbé homogén, mint lejjebb volt, a finom hordalék szállítása periodikusan megszakadt. A finom hordalék szállítás végén (a ritmus tetjén) csak az igen finom klorit, az illit-montmorillonit kevert szerkezetű szemektit és a montmorillonit jutott el a fúrás helyéig.

Az anyagvizsgálatok alapján

A probléma felvetésekor nyilvánvaló volt, hogy pusztán fázisanalitikai eszközök nem visznek közelebb a megoldáshoz. Voltak már előzetes kísérletek szeparálatlan természetes mintákkal, amelyek azt mutatták, hogy nincs különbség a tarka és a szürke agyagok között. Várható volt ezután, hogy az elválkozás termodinamikai energetikai szintje jóval kisebb, mint a kristályrács moláris kötésienergiája, ezért nem észleli az elváltozást sem a termikus, sem a röntgendiffrakciós módszer. Ezért feltétlenül szükség volt az elváltozott részek preparálására, dúsítására és a kémiai elemzésre. Nincs kétség abban, hogy a tarkaagyagok sárga foltjai a kőzet vas tartalmának oxidációs állapotával vannak összefüggésben. A kémiai elemzés világosan kimutatta, hogy a sárga preparátumokban kb kétszer több az oxidált vashidroxid, mint a szürkékben. A híg savban oldható vasvegyületeknél hasonló a helyzet, mert másfélszer több a ferri-vas, mint a szürke mintában. Egyértelmű tehát, hogy a sárga színt a mobilizált vas okozza, amely ferri-hidroxidként mint pigment anyag van jelen a kőzet pórusaiban és az ásványok felületén. Az összes Fe_2O_3 és a híg savban oldható Fe_2O_3 másfélszer több a sárga preparátumban, mint a szürkében. Ez csak úgy lehet, hogy vagy szegregálódott a kőzet vas-tartalma, majd oxidálódott, vagy a sárga göcök már eleve magasabb vas-tartalmú ásványokat orokoltak. A 3 táblázat tanulmányozása után nyilvánvaló, hogy az elem-szegregáció nem lehet jelentős, hiszen minden szürke preparátum összes vas tartalma 4% körül mozog. Hozzávéve azt, hogy ezen belül a ferro-vas mennyisége nő, a ferri pedig komplementer módon csökken, az következik, hogy a kőzet oxidációs állapota a mélységgel csökken. Ez a szabály még a sárga preparátumoknál is fennáll. A minták magas vas tartalmának oroklására utalnak a rozsdás barna csomók, amelyek a járulékos vasásványok bomlásából származtak. A szürke szenes csomók pirit tartalmuk alapján szintén elődei lehettek ezeknek a rozsdás csomóknak. JÁMBOR Á (1973) érvei és a fentebb ismertetett redoxi viszonyok alapján, valamint a röntgendiffrakciós és a vele egybehangzó derivatográfiai vizsgálat alapján az 1174 m-es mintában ezek a csomók piritet, pontosabban gél-piritet tartalmaznak, ami lápi uledékképző-

dést jelez. Az orokolt tobblet vas ezekben a biogén piritekben van, ill volt megkötve, amely oxidálódott, majd hidrolizálva elvezetett a goethit — lepidokrokiteként meghatározott vas-hidroxid fázishoz.

A ferro-vegyületek savas közegben, míg a ferrivegyületek lúgos közegben stabilisak



Ebből a reakció egyensúlyi állandója

$$K = \frac{[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{FeSO}_4]^2 \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]}$$

Ahol a [] mennyiségek az adott vegyület koncentrációját jelölik. Ebből

$$\lg [\text{Fe}_2\text{SO}_4]_3 = K' + 2 \lg [\text{FeSO}_4] + \lg [\text{H}_2\text{SO}_4] + 2 \text{pH}$$

Tehát a ferri-szulfát — azaz az oxidált vas — koncentrációjának a logaritmusai lineárisan nő a közeg pH-jával.

A ferro-állapot fenntartását elősegíti a CO_2 jelenléte nemcsak azért, hogy hatására lecsökken a légtérben az O_2 parciális nyomása, hanem azzal is, hogy csapadékot képez a vassal és így a képződött szilárd fázis sokkal érzékenyebb a gázreakcióval szemben, mint az ionos oldat. A vas CO_2 jelenlétében még magasabb pH-n is megmarad redukált állapotban.

Ez a tisztán kémiai törvény érvényesül itt a földtani viszonyok között is. A ferro-vas jórészt sziderit alakban van kötve a CO_2 -hoz és a 951 m-es, valamint az 550,5 m-es szurke mintában még 10,7%, ill 8% kalcit is van feleslegben. Ez az erősen karbonátos közeg annyira lecsökkenti a sziderit oldódását, hogy nem, vagy csak alig keletkezik Fe^{2+} -ion, ami hidrolizálhatna és oxidálódhatna ferri-hidroxiddá. Ezért, meg a kőzet — valószínűleg a kalcitól is — sűrű, finom szövege miatt, csak enyhe limonitos felhő alakjában képződött ferri-hidroxid. A szurke részben egyik fázisanalitikai módszerrel sem lehet vashidroxid ásványt kimutatni. Az óvatosan lekapart felhőszerű képződmény fázisösszetétele megegyezik a többi mintából nyert sárga preparátum fázisösszetételével. A ferro-, ferri-vas szegregálódást és diszproporcionálódást csak ezekben a tomor, finomszemű kőzetekben figyelhetjük meg. Lazább, repedezett, vagy csúszási lapokkal megbontott kőzettesteknél ezek a folytonossági hiányok teszik lehetővé a rétegvíz effúzióját, ami nagyságrendekkel nagyobb ionmozgást jelent, mint a kőzetszűrésű keresztüli diffúzió. Ilyen esetekben erősebb ferro-vas oldódás jöhet létre és még a pirit oxidációja is felgyorsul az intenzívebb anyagmozgás hatásán. Ezekben a kőzetekben éppen ezért nem, vagy csak alig mutatható ki az eredeti pirit szemcse. A pirit oxidációja nemcsak az oxigénben dúsabb rétegvíz, hanem bakteriális működés hatására is végbe mehet — mint ahogy ilyen módon képződik is. A piritképződés összetettebb folyamat, mintsem minden esetben nyomon lehetne kísérni a lépéseit. A bomlás valamivel jobban követhető. Jól lehet látni az 532,7 m-es mintánál, hogy a csúszási lapok és a repedések nagy szerepet játszottak az ionmobilizációban és az oxidációban. A csúszási lapok limonitos festődése azt mutatja, hogy ez igen fontos ionmozgási és oxidációs út, sőt arra is lehet következtetni, hogy a ferro-migráció gyorsabb volt, mint a menetközbeni oxidáció. Erre utal a csíkos lepidokrokitek- és goethit kiválás. Látszik, hogy az áramló folyadék a ferro-vas egy részét oxidálatlanul tovább tudta vinni. Még tisztábban látható ez a

folyamat a 676,0 m-es mintán, ahol a limonitos festődés csak a kagylós torési felületek mentén történt. Ez a ferri-hidroxid kiválás, mint diszkontinuitás, elő is segíti a kőzet elválását utás és nyírás hatására.

Következtetések és a tarkaagyagok keletkezésének magyarázata

Az előzőekből következik, hogy esetünkben a tarkaagyag főleg nyugodt, de enyhe ciklikussággal élénkített tavi uledékképződés során keletkezett. A keletkezéshez az is szükséges, hogy az uledékbe zárt szerves anyag mennyisége mérsékelt legyen, hogy anaerob bakteriológiai tevékenység folyhasson és így szórványosan biopirit képződhessen. Szükséges továbbá, hogy az uledékképződés nyugodt és lassú legyen, hogy a szulfurizáló baktériumok elhalásával párhuzamosan elszaporodjanak a deszulfurizáló baktériumok, amelyek a pórusvíz lassú kiperéselődésével csak a szulfid-kén oxidációjával juthatnak energiához. A pirit oxidációjakor képződő kénsav biztosítja egyrészt a ferro-vas védelmét, másrészt a biológiai eredetű karbonátok elbontásával és a képződött CO_2 -vel hozzájárul a Fe^{2+} -ion stabilizálásához. A savas közegben mobilizált ferro-vas részben diffúzióval terjed a szomszédos kőzettestben, miközben felszívódik az eredeti göc, részben effúzió útján vándorol tovább. A további bakteriális oxidáció, vagy a rétegvíz szabad oxigénje és ezzel együtt a kénsav lekotése miatt a vas ferri-állapotúvá oxidálódik és a sav védelme nélkül hidrolizál. A kivált $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ megkötődik az új otthonát jelentő kőzettestben. A folyamatot elősegítik a repedések, a csúszási lapok és a nyílt pórusok. Ezt a folyamatot árnyalja a kőzet egyéb vas-ásványának az oldódása és a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ diszproporcionálódása Fe^{2+} és $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}$ komplex vegyületekké.

IRODALOM — REFERENCES

- EGERER F — NEMESANSZKI K. 1978. Az agyagásványok rendeződése kvarter és pannón agyagok vetőtükreim. — *Földt. Kozl.* 108: 227–230.
 JAMBOR Á. 1973. Az agyagos kőzetek fáciesének meghatározása. — *Földt. Kozl.* 103: 345–354.

SOME GEOCHEMICAL FACTORS OF THE FORMATION OF VARIEGATED CLAYS

by

G. RISCHÁK

Hungarian Geological Institute Budapest, Népstadion út 14
 H-1143

UDC 553.2.552.52.550.4(439.14)

Key words: clay, genesis, geochemical controls, Alföld

If variegated clays are studied by phase-analytical methods, no difference between grey and variegated clays of similar age and consistence is found. Nevertheless, variegated clays are characteristic age- and facies indicators.

(markers) with genetic circumstances differing from those of other clays. Since the thermodynamic, i.e. energetic, level is much less responsible for the variegated habits than it is the case with the molar bond energy of the lattice, neither the thermal, nor the X-ray diffraction method can show a difference between the two. By preparing (recovering) the grey and yellow parts (films, lumps) and carrying out their chemical, X-ray diffraction and thermal analyses, the analyst will be able to outline the conditions responsible, all combined for the formation of variegated clays.

Chemical analysis has shown the presence in the yellow preparations of approximately twice the amount of the ferric iron contained in the grey ones. Of the iron compounds soluble in a diluted acid the quantity of the oxidized forms in the yellow clays is one and a half times the figure observable in the grey ones. Two alternatives can only account for this: either the iron content of the rock was segregated and then the more iron-rich parts got oxidized strikingly better than the iron-poor ones, or the yellow parts are the residues of minerals of even initially higher iron content. As obvious from Table 3, the total iron content of all the grey preparations varies around 4% and the quantity of iron in an oxidized-reduced state varies complementarily. It follows directly from this that the segregation of elements cannot be significant. The oxidation state of the samples decreases with depth in both the yellow and the grey specimens, testifying to the lack of an induced local oxidation.

Lumps, virtually rusty, still showing convincingly the presence of the minerals of high iron content responsible for the development of the yellow patches can be observed very well. X-ray diffraction and thermal analyses have shown distinctly the presence of biogenic pyrite in these specimens. The high carbonate content and the high partial CO_2 pressure prevailing during the formation of the minerals protect the rock against overall oxidation. Fissures and sliding planes break the homogeneity of the rock and the accelerated transport along these enhances the oxidation of the pyritized nuclei and the migration and diffusion of ferric iron. Original pyrite, if any, is difficult to identify in the loose or fractured rock. The limonitic stain of the sliding planes indicates the presence of a very important path of ion migration and oxidation. Moreover, it can also be seen that the migration of ferrous iron was more rapid than an route oxidation. As indicated by striped lepidocrocite and goethite segregation, the flowing liquid must have been able to carry on a part of the ferric iron unoxidized. Along ferric hydroxide segregation as a discontinuity the rock cleaves easily upon shock or shear effect.

As evident from a detailed analysis of the results, variegated clays are formed in the course of quiet, though slightly cyclic sedimentation rather far offshore. Additional prerequisites for their formation are the presence of a moderate quantity of organic matter enclosed in the sediment and the possibility for anaerobic bacterial activities and thus for the sporadical segregation of biogenic pyrite. Furthermore, the sedimentation should be quiet and slow in order to let the desulphurizing bacteria proliferate parallel with the death of their sulphurizing counterparts, for the former cannot be supplied with energy unless the sulphur of sulphide is oxidized with the low-rate squeezing out of interstitial water. It is the sulphuric acid and CO_2 thus released that ensure the protection of the resulting ferrous iron against oxidation, but it does promote ferrous iron migration via diffusion as well. Upon continued bacterial oxidation or the effect of the oxygen of connate water and because

of the sulphuric acid's being bonded by carbonates the iron is oxidized and then hydrolyzed not being protected by acids, and the segregated ferric hydroxide gets bonded. This process is enhanced by the fissures, sliding planes and open pores. It is not attenuated in any significant measure either by dissolution of other iron minerals from the rock or the disproportionation of Fe(OH)_3 into complex Fe^{2+} and $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}$ compounds. This latter process is observable only on compact rocks of fine texture.