

УДК 553.068.7 : 546.17

Д. ХЭНДЕЛЬ, К. МЮЛЕ, Г. ШТИЛЬ, У. ВАНД

ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНЫХ ВАРИАЦИЙ АЗОТА В РЕГИОНАЛЬНО-МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Был исследован целый ряд метапелитовых сланцев различной степени метаморфизма с целью установления в них содержания и состава химически связанного азота ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$). Исследованные образцы филлитов, слюдяных сланцев и гнейсов взяты из составленного профиля метаморфизма Рудных гор.

Было установлено, что содержание $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ с возрастанием степени метаморфизма уменьшается, а соотношение $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ — увеличивается. Это обогащение ^{15}N зависит не столько от петрографического типа пород, сколько от степени их метаморфизма. Изотопное фракционирование азота при метаморфизме зависит от процессов изотопного обмена между NH_4^+ и N_2 или NH_3 .

Прогрессивный региональный метаморфизм пелитово-псаммитовых осадочных пород приводит к мобилизации ряда летучих элементов и соединений, таких как F, Hg, N_2 или NH_3 и H_2O [19, 20, 2]. Выделение молекулярного азота в этом процессе представляет собой особый интерес не только в отношении накопления свободного азота в месторождениях природного газа [17, 13], но и в отношении глобального круговорота азота, а также эволюции земной атмосферы [3].

Ранние исследования [22, 4, 26, 1, 11] показали, что азот в метаморфических породах зафиксирован главным образом в виде азота аммония ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$). Меньшая часть азота может быть также окклюдирована в виде молекулярного азота (N_2). При этом содержание азота в метаморфитах зависит от степени метаморфизма: с возрастанием степени метаморфизма уменьшается содержание $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ в метаморфитах [27, 15, 16, 1, 20]; в области перехода от позднего диagenеза к зеленосланцевым фациям регионального метаморфизма не обнаружено никаких заметных изменений в содержании азота в породе, однако в области от зеленосланцевых фаций до гранулитовой наблюдается резкое уменьшение содержания азота (приблизительно на 90% отн.).

Поэтому можно предположить, что вместе с изменением концентрации происходит также характерное фракционирование изотопов азота в метаморфитах. Что касается поведения изотопов азота при прогрессивном региональном метаморфизме, то до сих пор не проводилось систематических исследований по этому вопросу. Поэтому мы исследовали содержание и изотопный состав химически связанного азота ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$), содержащегося в регионально-метаморфических породах различной степени метаморфизма.

Исследованные пробы пород были взяты из различных областей Рудных гор (ГДР). При подборе проб руководствовались методом изучения искусственно составленного метаморфического ряда глинистых эдуктов гиттневой фации, примененным Реслером и др. [20]. Аргументы, оправдывающие такой подход, подробно изложены в вышеназванной работе.

Отобранные пробы метапелитовых филлитов, слюдяных сланцев и гнейсов [12] были взяты из непрерывно следующих друг за другом прогрессирующих метаморфических зон крайних областей Рудных гор на северо-западе до их центральной области, начиная с ордовикских филлитов кровли до поздне-докембрийских гнейсов серии восточных Низких Рудных гор подошвы [10, 25, 9].

Этот профиль, по предложенной Винхольцем и др. [25] карте метаморфических фаций Рудных гор, состоит из следующих метаморфических зон:

1. Крайние северо-западные области Рудных гор:

а) низкотемпературные зеленосланцевые фации по Винклеру [26]—апопелитовые сланцы без биотита;

б) высокотемпературные зеленосланцевые фации—апопелитовые сланцы с биотитом и альмандиновым гранатом.

2. Центральная область кристаллического массива Рудных гор:

а) амфиболитовая фация: псаммитово-пелитовые сланцы со ставролитом и дистеном или богатым анортитом плагиоклазом;

б) высокотемпературная альмандин-амфиболитовая фация: «внутренние Фрайбергские гнейсы» с калиевым полевым шпатом и силлиманитом, но без мусковита.

Для всей западной и некоторых частей восточной областей Рудных гор были установлены соответственно общий метаморфический процесс и единая фациальная серия (метаморфизм типа Барроу). Региональные мигматитовые образования вплоть до анатектических гранитов указывают на наличие второй серии фации, которую следует соотносить с типом Абукума [25, 9]. В пределах исследованной прогрессирующей регионально-метаморфической фациальной серии получаемые на основании степеней метаморфизма температуры метаморфизма достигают приблизительно от 400°C (филлиты крайних северо-западных областей Рудных гор) и по крайней мере до 650°C во Фрайбергском гнейсовом куполе. В мигматитово-анатектических областях следует ожидать температуру около 700°C [14]. У большинства проб ярко выражена паранатура. Проблема литологии метаморфических комплексов, и в частности, Рудных гор, подробно исследована, например, Б. Лоренцом [12]. Литологический анализ метаморфитов Рудных гор показал, что чистые глинистые породы послужили исходным материалом для образования филлитов и слюдяных сланцев. По мнению Лоренца [12], подтверждаемому петрографическими и петрохимическими данными, парагнейсы представляют

собой метаморфические продукты граувакковых пелитов. В соответствии с этим парагнейсы и слюдяные сланцы Рудных гор можно считать в литологическом отношении различными породами, но не в петрографически-фациальном (смотри также [24]).

Экспериментальная часть

Для проб филлитов были использованы два способа получения фиксированного азота: экстракция с помощью горячей концентрированной серной кислоты [6] и растворение с помощью плавиковой кислоты [Хэндель, подготавливается к печати]. Слюдяные сланцы и гнейсы растворялись исключительно плавиковой кислотой. При этом способе растворения брали 15 г размельченной породы, в течение 8 часов нагревали при температуре 90°C в полиэтиленовых бутылообразных сосудах с 72 мл смеси плавиковой и серной кислот, после чего подвергали дистилляции по Кьельдалю. Дальнейшую обработку проводили как описано у Хэнделя и др. [6].

Отношение изотопов азота измерялось масс-спектрометрическим методом относительно стандарта азота в воздухе и приводится в виде значения $\delta^{15}\text{N}$ согласно уравнению:

$$\delta^{15}\text{N} [‰] = \left[\frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{проба}} - {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{стандарт}}}{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}_{\text{стандарт}}} \right] \cdot 1000.$$

Все значения $\delta^{15}\text{N}$ проверяются по меньшей мере двумя независимыми обработками каждой пробы породы. Вариационный коэффициент

($v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$; s — стандартное отклонение; \bar{x} — среднее арифметическое значение)

для содержания $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ около 500 г/т имеет

значение $v_{\text{NH}_4^+} = 7\%$, а для содержания $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ около 50 г/т

$v_{\text{NH}_4^+} = 18\%$. Для значения $\delta^{15}\text{N}$ при содержании азота 200—500 г/т

стандартное отклонение составляло $\sigma = 0,5‰$, а при содержании

азота около 50 г/т — $\sigma = 0,9‰$.

Таблица 1

Средние значения и амплитуды вариаций $\delta^{15}\text{N}$ и содержаний $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ в метаморфитах Рудных гор

Породы	Число проб	$\delta^{15}\text{N} [‰]$			Содержание азота, г/т	
		среднее значение (среднее арифметическое значение)	взвешенное среднее значение	амплитуда вариаций	среднее значение	амплитуда вариаций
Граувакка	1	+5,7			216	
Филлиты	14	+5,3	+5,1	+3,2 до 7,8	476	223—650
Слюдяные сланцы	11	+8,4	+7,8	+3,4 до 15,0	228	95—502
Гнейсы	18	+8,7	+8,2	+4,1 до +17,1	63	14—180

Средние значения исследованных групп проб приводятся в табл. 1. Средние значения азота аммония в группе филлитов и слюдяных сланцев точно совпадают со средними значениями, полученными Адамским [1], Реслером и др [19].

При этом данные эксперимента указывают на наличие связи значения $\delta^{15}\text{N}$ пробы с содержанием в нем азота аммония. Наблюдается тенденция повышения значения $\delta^{15}\text{N}$ при уменьшении содержания азота аммония. Это означает, с одной стороны, что вместе с прогрессирующим метаморфизмом происходит обогащение ^{15}N в породе, с другой стороны, что отщепленный во время метаморфического процесса в виде молекулярного азота или аммиака азот должен быть обеднен ^{15}N по сравнению с оставшимся в породе. Причиной обогащения породы ^{15}N при прогрессирующем метаморфизме могут служить процессы обмена аммония, аммиака и азота.

Скалан [21] приводит три возможные реакции, имеющие место в подобных обменных процессах, и расчеты элементарных коэффициентов разделения (табл. 2).

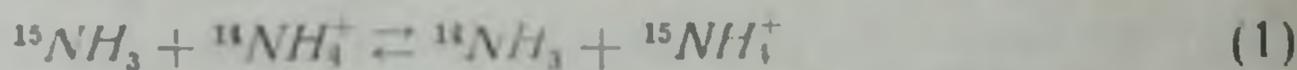


Таблица 2

Вычисленные Скаланом [21] элементарные коэффициенты разделения в зависимости от температуры равновесий изотопных составов между NH_4^+ , NH_3 и N_2 .

Температура [К]	Элементарные коэффициенты разделения		
	α_1 (реакция 1)	α_2 (реакция 2)	α_3 (реакция 3)
600	1,0104	1,0056	1,0048
800	1,077	1,0049	1,0028
1200	1,0035	1,0032	1,0008

Уравнение (2) представляет собой сумму реакций равновесия (1) и (3). В табл. 2 приводятся вычисленные Скаланом [21] коэффициенты разделения для температур, характерных для процесса регионального метаморфизма

Обогащение нуклида ^{15}N может при этом происходить так же, как и при дистилляции по Рейлею. Расчет производят по

$$x_e = x_0 \cdot \frac{c_0}{c_e} \cdot e^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}$$

где x_c — изотопный состав азота по достижении определенной степени метаморфизма, x_0 — изотопный состав азота в исходном материале и c_0 и c_c — количества NH_4-N в соответствующей породе, α — элементарный коэффициент разделения для установившегося равновесия изотопного обмена между обменивающимися частичками.

При переходе от высшей стадии диагенеза к низшей стадии регионального метаморфизма (зеленосланцевой фации) не происходит каких-либо заметных изменений в содержании азота аммония. Вследствие этого для данного перехода не следует также ожидать значительных изменений в изотопном составе азота. Таким образом, изотопный состав азота на низшей ступени метаморфизма приблизительно соответствует изотопному составу отложений.

Сильные изменения в содержании азота аммония проявляются как при переходе от зеленосланцевой фации к низкотемпературной части амфиболитовой фации, так и при прогрессирующем метаморфизме к высокотемпературной части амфиболитовой фации.

Названным переходам метаморфизма соответствует интервал температур 400—650°C. Изменения в содержании азота аммония оказываются также и на изменении изотопного состава (рис. 1, [6, 7]), так что при региональном метаморфизме у пород с наивысшей степенью метаморфизма проявляется тенденция к достижению наивысшего значения $\delta^{15}N$.

Филлиты по значениям $\delta^{15}N$ сравнительно четко отграничены от группы слюдяных сланцев (рис. 1, 2). Область изменения значений $\delta^{15}N$ у филлитов (приблизительно 4‰) сравнительно небольшая по сравнению с таковой для слюдяных сланцев и гнейсов (12—13‰). Кроме того, средние значения $\delta^{15}N$ у слюдяных сланцев и гнейсов лишь незначительно отличаются друг от друга. По результатам исследования 42 проб пород по уравнению

$$\delta^{15}N_{\text{взвеш.}} = \frac{\sum_i (\delta^{15}N)_i \cdot ({}^0/_{\infty} NH_4^+ - N)_i}{\sum_i ({}^0/_{\infty} H_4^+ - N)_i}$$

было вычислено взвешенное среднее значение $\delta^{15}N$, равное 6,1‰. В зависимости от количества азота в филлитах значение $\delta^{15}N$ для резервуара параметаморфитов определяется главным образом филлитами.

Путем исчисления выравнивания значений $\delta^{15}N$ и логарифма количества NH_4-N для всех исследуемых пород получаем функцию

$$\delta^{15}N[{}^0/_{\infty}] = -3,54 \cdot \lg [z/m NH_4^+ - N] + 15,3.$$

Вычисленный с помощью данной функции элементарный коэффициент разделения для всех исследованных пород равен

$$\alpha_{\text{общ.}} = 1,0015.$$

Поскольку «прямая метаморфизма» проходит через интервал температур 400—650°C, может возникнуть впечатление, что элементарный коэффициент разделения не зависит от температуры. Если вычислить α раздельно для разных групп пород, получим:

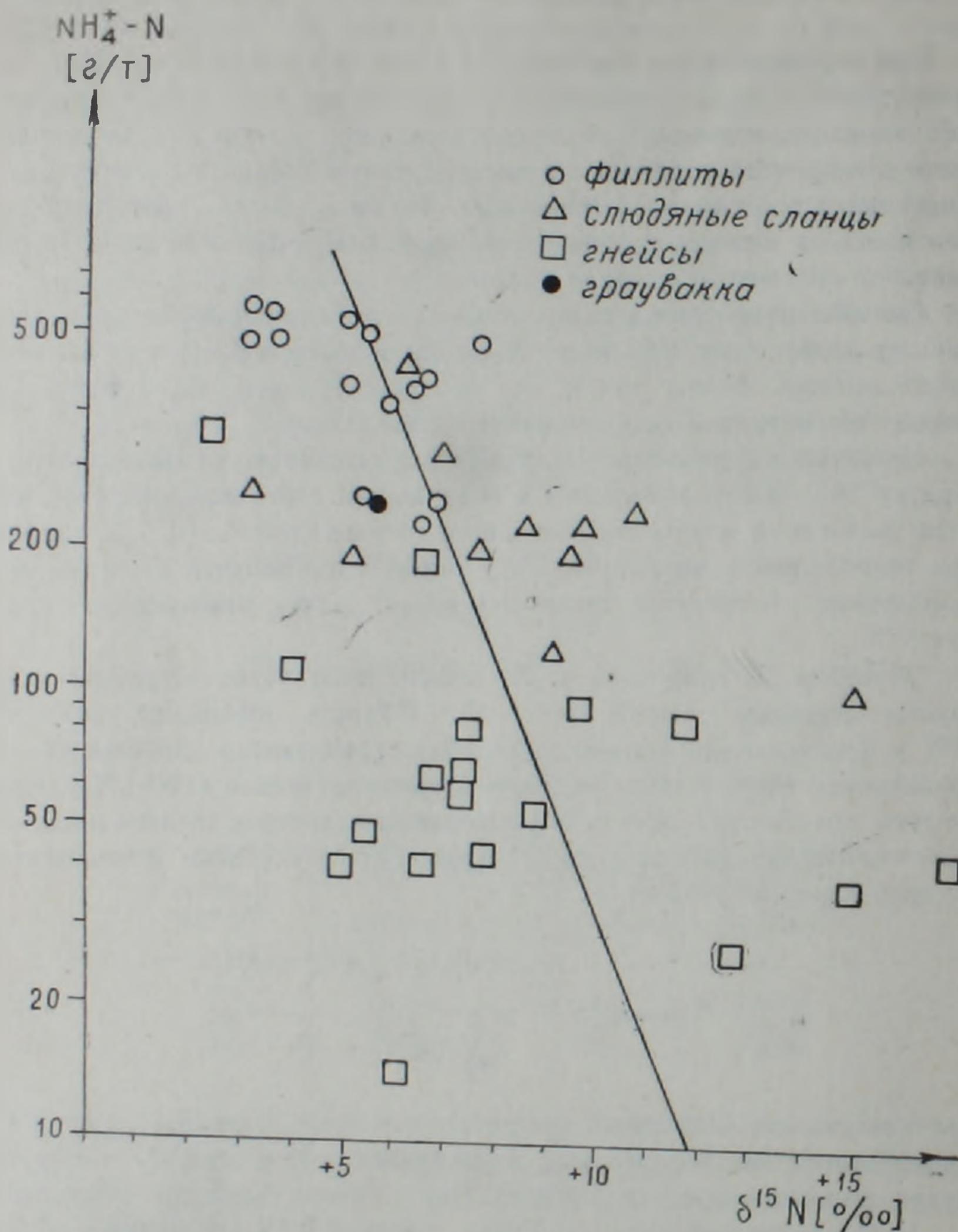


Рис. 1. Взаимосвязь содержания и изотопного состава азота аммония в метаморфитах Рудных гор.

для филлитов

$$\alpha_{ph} = 1,002,$$

для слюдяных сланцев

$$\alpha_{ol} = 1,0044 \text{ и}$$

для гнейсов

$$\alpha_{on} = 1,0013.$$

Таким образом, α_{Ph} и α_{Ol} находятся в сравнительно хорошем взаимном соответствии с $\alpha_{обш.}$, в то время как α_{Cl} явно отличается от двух других групп. Кроме того, результаты дают возможность утверждать, что величина a , как и следовало ожидать, зависит от температуры. На основании температуры метаморфизма для группы слюдяных

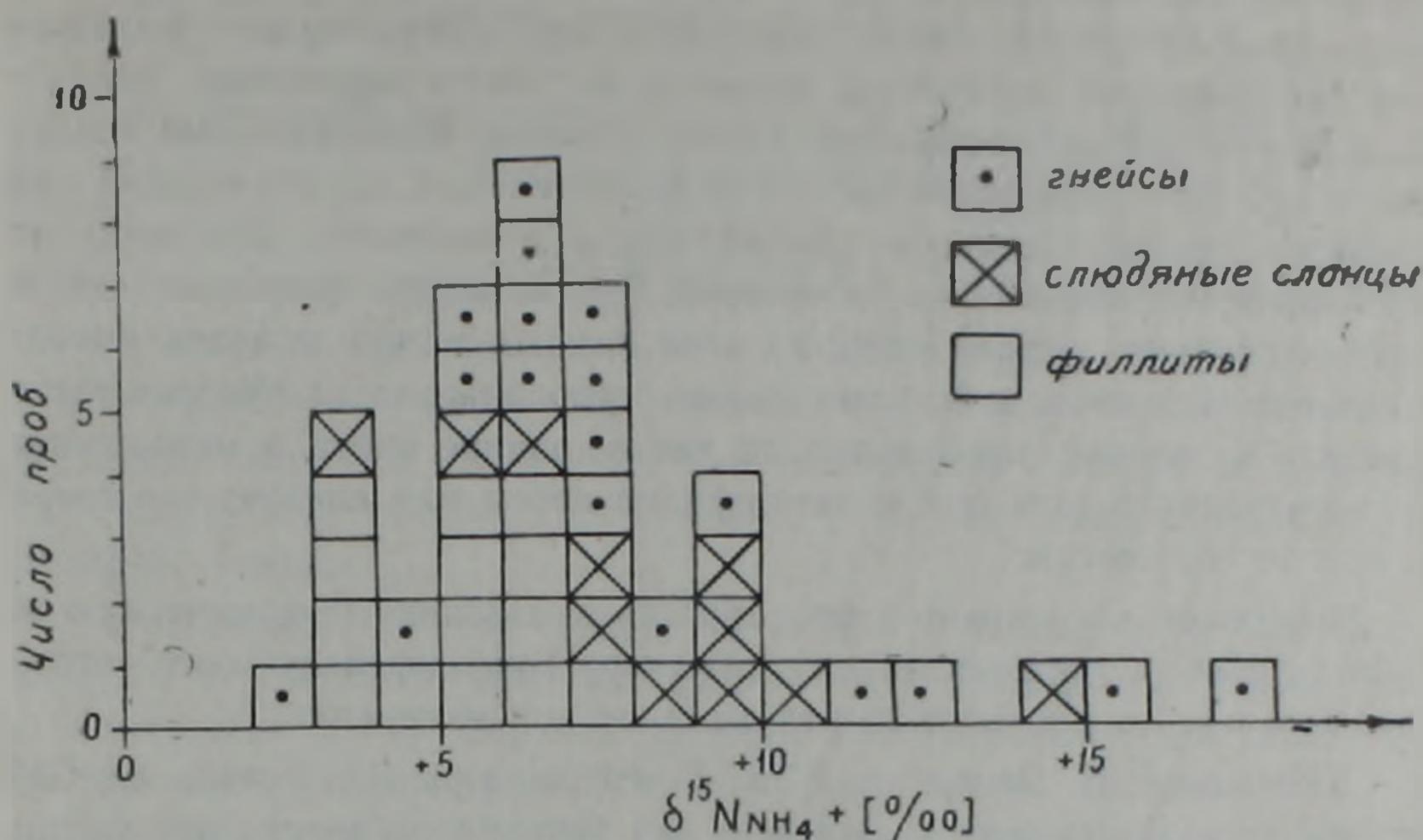
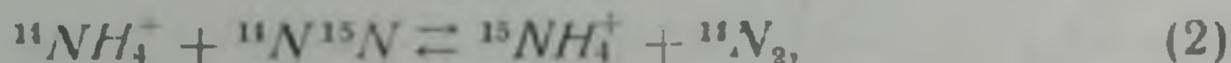


Рис. 2: Распределение значений $\delta^{15}N$ исследованных проб метаморфитов.

сланцев можно предположить, что изотопный обмен протекает в соответствии с уравнением



свидетельствующий о том, что в условиях регионального метаморфизма почти полностью устанавливается изотопное равновесие.

Прохождение α максимума указывает на то, что изотопный обмен не обязательно должен проходить через всю область метаморфизма с интервалом температур около $250^\circ C$ исключительно в соответствии с уравнением (2).

Ницше и др. [18], проведя модельные исследования филлита, пришли к тем же результатам, что и при природной «прямой метаморфизма».

При рассмотрении имеющихся результатов исследований, несмотря на наблюдающиеся закономерные тенденции между содержанием $NH_4^+ - N$ и значением $\delta^{15}N$, с одной стороны, и степенью метаморфизма, с другой, нельзя не заметить, что амплитуды вариаций как для значений $NH_4^+ - N$, так и для $\delta^{15}N$ заметно отличаются только у пород с одинаковой степенью метаморфизма. Причины таких колебаний могут заключаться в том, что, во-первых, петрографический состав метаморфитов сильно изменяется и, во-вторых, их исходный ма-

тернал и, следовательно, их исходное значение $\delta^{15}\text{N}$ в дометаморфической стадии были неоднородны, или что по достижении определенной степени метаморфизма имело место дополнительное влияние. Полученные результаты позволяют дать характеристику изменениям, происходящим в резервуаре параметаморфитов во время регионального метаморфизма относительно содержания азота аммония и изотопного состава азота. Из этого можно заключить, что определяющим фактором для закономерных изменений является не петрографический тип породы, а степень метаморфизма. Таким образом, обнаруженные тенденции могут быть использованы как дополнительный геохимический критерий для оценки степени метаморфизма, и в частности, для таких метаморфических комплексов, в которых трудно найти фациально-критические минералы. Кроме того, из этих данных можно сделать выводы и для генезиса азота в богатых азотом природных газах. Можно также ответить на вопрос, происходит ли накапливание азота в месторождениях природного газа при метаморфизме пород или следует его свести к другим процессам.

Выражаем искреннюю благодарность К. Цаспель за химическую обработку проб, а также старшему инженеру Биркенфельду и его сотрудникам за проведение масс-спектрометрических измерений.

Дипл. геол. Н. Вегерт из FIEE Гоммерн, д-ра В. Лоренца из GFE Фрайберг, а также д-ра Г. Мате из ВА Фрайберг благодарим за предоставление проб и плодотворную дискуссию.

Центральный институт изотопных
и радиационных исследований
АН ГДР, Лейпциг

Поступила 13.III.1981.

Գ. ՀԵՆՐԻԿ, Կ. ՄՅՈՒԼԵ, Գ. ՇՏԻԼ, ՌԻ. ՎԱՆԴ

ԱԶՈՏԻ ԻԶՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶՆՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՌԵԳԻՈՆԱԿ-ՄԵՏԱՄՈՐՖՈՅԻԶՄԻ ԱՊԱՐՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է մետամորֆիզմի տարբեր աստիճանի ենթարկված մետապելիտային թերթաքարերի մի ամբողջ շարք՝ նրանց մեջ քիմիապես կապված ազոտի քանակության և կազմի որոշման նպատակով ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)։ Ֆիլիտների, փայլարային թերթաքարերի և գնեյսների հետազոտված նմուշները վերցվել են Հանքային լեռների համար կազմված մետամորֆիզմի կտրվածքից։

Հաստատվել է, որ $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ քանակությունը մետամորֆիզմի աստիճանի մեծացմանը զուգընթաց նվազում է, իսկ $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ հարաբերությունը մեծա-

նում, ^{15}N -ով այս հարստացումը կախված է ոչ այնքան ապարների պետ-
րոգրաֆիական կազմից, որքան՝ մետամորֆիզմի աստիճանից: Լեզուի իզո-
տոպային մասնազատումը մետամորֆիզմի ընթացքում կախված է NH_4^+
և N_2 կամ NH_3 միջև իզոտոպային փոխանակման պրոցեսից:

D. HENDEL, K. MÜLE, G. STILL, U. WAND

NITROGENE ISOTOPE VARIATIONS IN THE REGIONAL METAMORPHIC ROCKS

A b s t r a c t

A series of metapelitic schists of different grade of metamorphism is investigated to establish the content and composition of chemically combined nitrogen ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$). The investigated samples of phyllites, mica schists and gneisses are collected from Ore mountains (GDR) metamorphic section.

It is established that content of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ decreases as well as the ratio $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ increases with an increase of metamorphism grade. Such an enrichment in ^{15}N depends on the metamorphism grade rather than the rocks petrographic type. The nitrogen isotope fractionation during the metamorphism depends on the isotope exchange processes between NH_4^+ and N_2 or NH_3 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Adamski B.: Ein Beitrag zur Geochemie des Stickstoffs. Freiberg, Bergakademie, Dissertation, 1976, 119 S.
2. Beuge P., Rösler H. J., Loos G., Niese S., Saube M., Untersuchungen zur Geochemie der Metamorphose mit Hilfe der zerstörungsfreien Neutronenaktivierungsanalyse.-Z. angew. Geol., Berlin 24 (1978) 7/8, S. 334—339.
3. Eugster H. P., Munoz J.: Ammonium micas: possible sources of atmospheric ammonia and nitrogen.—Science, Washington 151 (1966) 3711, S. 683—686.
4. Goguel R. Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten.—Geochim. Cosmochim. Acta, Oxford 27 (1963), S. 155—181.
5. Haendel D. Probenchemische Methode zur Bestimmung von ^{15}N an in Gesteinen fixierten Stickstoff. Isotopenpraxis 16 (1980) 12, 403—404.
6. Hendel D., Münte K., Stiehl G., Wand U. Die Isotope des Stickstoffs in metamorphen Gesteinen Vortrag auf dem VII. Allunions-symposium über stabile Isotope in der Geochemie, 20—23, 9, 1978, Moskau.
7. Haendel D., Münte K., Stiehl G., Wand U. Variationen der Stickstoffisotope in regionalmetamorphen Gesteinen. Vortrag auf der 2. Tagung „Isotope in der Natur“, 5—9, 11, 79, Leipzig.
8. Haendel D., Wolynez W. F., Stiehl G. Methodische Untersuchungen zur Bestimmung von ^{15}N an in Gesteinen fixierten Stickstoff-Isotopenpraxis, Berlin 14 (1978) 3, S. 102—103.

9. Hofmann J., Mathe G., Pilot J., Ullrich B., Wienholz R. Fazies und zeitliche Stellung der Regionalmetamorphose in Erzgebirgskristallin. Z. geol. Wiss., Berlin 7 (1979) 9, S. 1091—1106.
10. Hoth K., Lorenz W., Hirschmann G., Berger H. J. Lithostratigraphische Gliederungsmöglichkeiten regionalmetamorpher Jungproterozoikums am Beispiel des Erzgebirges.—Z. geol. Wiss., Berlin 7 (1979) 3, S. 397—404.
11. Hihara Y., Honma H. Ammonium in biotite from metamorphic and granitic rocks of Japan.—Geochim. Cosmochim. Acta, Oxford 43 (1979) 4, S. 503—509.
12. Lorenz W. Lithostratigraphie, Lithologie und Lithofazies metamorpher Komplexe.—Z. geol. Wiss., Berlin 7 (1979) 3, S. 405—418.
13. Maksimow S. F., Sorokin L. M., Pankina R. G. Zur Herkunft von Gaslagerstätten mit hohem Stickstoffanteil.—Z. angew. Geol., Berlin 19 (1973) 10, S. 499—505.
14. Mathe G., Bergner R. Stoffbestand und Genese migmatitischer Gneise im mittleren Erzgebirge.—Z. geol. Wiss., Berlin 5 (1977) 10, S. 1193—1204.
15. Миловский А. В., Волюнец В. Ф., Азот в метаморфических породах. Геохимия, Москва (1966) 8, 936—942.
16. Миловский А. В., Волюнец В. Ф., О взаимных тенденциях в содержании азота и аргона в породах различной степени метаморфизма. Геохимия, Москва (1970), 9, 1118—1121.
17. Müller E. P., Goldbecher K., Botneca T. A. Zur Geochemie und Genese stickstoffreicher Erdgase (am Beispiel der permischen Erdgase der Mitteleuropäischen Senke).—Z. angew. Geol., Berlin 19 (1973) 10, S. 494—499.
18. Nitzsche H. M., Mühle K., Krause A., Schlegel G., Wetzels K. Modelluntersuchungen zur Isotopenfraktionierung des Stickstoffs während der Metamorphose von Gesteinen Vortrag auf der 2. Tagung „Isotope in der Natur“, 5—9; 11, 79 Leipzig.
19. Rösler H. J., Adamski B., Beuge P., Pilot J. Suche und Erkundung von Erdgaslagerstätten mit Hilfe nichtorganischer fruchtiger Elemente und Isotope.—Z. angew. Geol., Berlin 23 (1977) 6, S. 261—267 (1977b).
20. Rösler H. J., Beuge P., Adamski B. Das Verhalten chemischer Elemente bei der Diagenese und Metamorphose. Untersuchungen an einem modellierten Gesteinsprofil.—Z. angew. Geol., Berlin 23 (1977) 2, S. 53—56 (1977a).
21. Scalan R. S. The isotopic composition concentration and chemical state of nitrogen in igneous rocks.—Fayetteville, Univ. Arkansas, Ph. D. Thesis, 1959, 79, S.
22. Stevenson F. J. On the presence of fixed ammonium in rocks.—Science, Washington 130 (1959), S. 221—222.
23. Stevenson F. J. Chemical state of the nitrogen in rocks.—Geochim. Cosmochim. Acta, Oxford 26 (1962) 7, S. 797—809.
24. Walther K. Die mineraliastelle und tektonische Entwicklung der Annaberger und Marienberger Gneise.—Freiberger Forsch.-H., Leipzig C 269 (1972), S. 1—101.
25. Wienholz R., Hofmann J., Mathe G. Über Metamorphose, Tiefenbau und regionale Position des Erzgebirgskristallins.—Z. geol. Wiss., Berlin 7 (1979) 3, S. 385—395.
26. Winkler H. G. F. Die Genese der metamorphen Gesteine, 2. Aufl. Berlin (Heidelberg/New York. Springer Verl. 1967.
27. Wlotzka F. Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs.—Geochim. Cosmochim. Acta, Oxford 24 (1961) 1/2, S. 106—154.