

Erdöl-Studien

von

Prof. H. Höfer,

k. k. Hofrath.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 5. Juni 1902.)

I. Wasser, das Erdöl begleitend.

In meinem im Jahre 1888 erschienenen Buche: »Das Erdöl und seine Verwandten« (S. 86) habe ich auf Grund der wenigen mir damals vorgelegenen Analysen der das Erdöl begleitenden Wasser darauf hingewiesen, dass in diesen die Sulfate häufig ganz zurücktreten, weshalb derartige Soolen nicht auf Steinsalzvorkommen bezogen werden dürfen. Diese Schlussfolgerung habe ich insoferne modificiert, als ich später an der Hand des anwachsenden Analysenmaterials und meiner eigenen Beobachtungen die Erklärung für den Mangel an Sulfaten in dem das Wasser begleitenden Erdöl und Erdgase fand. Obzwar es mir schon früher auffiel, dass in manchen Gebieten Erdölvorkommen mit Schwefelquellen vergesellschaftet sind, so sah ich darin eine Zufälligkeit und mehr einen physikalischen als chemischen Zusammenhang.

Dieser letztere wurde mir erst bei Montechino (Provinz Piacenza) vollends klar, woselbst ich neben einem Erdölvorkommen eine kleine Quelle fand, an deren Oberfläche ein bräunlicher Staub sichtbar war, den ich als Schwefel bestimmte. Es wurde mir klar, dass das Erdöl und dessen Gase auf die Sulfate des Wassers reducierend wirken und aus den entstandenen Sulfiden sich Schwefelwasserstoff entwickle, aus dem sich bei Luftzutritt nach der bekannten Formel: $H_2S + O = S + H_2O$ Schwefel ausscheide.

Ich zog hieraus für die Praxis den Schluss, dass das Wasser beim Schürfen nach Erdöl einen wichtigen Behelf abgeben könne; denn, wenn es mit Chlorbaryum keinen Niederschlag gibt, d. h. frei an Schwefelsäure, beziehungsweise an Sulfaten ist, so muss Bitumen in flüssiger, gasförmiger oder fester Form in der Nähe sein. Beziehen sich diese Untersuchungen auf ein Erdölgebiet, so wird die Chlorbaryumreaction zu einem einfachen Schurfmittel.

Ich habe hierauf gelegentlich eines auf dem Ersten internationalen Petroleumcongresse zu Paris (24. August 1900) gehaltenen Vortrages¹ hingewiesen, fand es jedoch nicht passend, die Versammlung durch mein reichliches Analysenmaterial zu ermüden, sondern begnügte mich, zu erinnern, dass Dr. R. Fresenius in einem Ölheimer und Ch. Lenny, sowie E. Stieren im Wasser der pennsylvanischen Ölregion nicht nur keine Schwefelsäure, sondern sogar Chlorbaryum fanden.

Das vom Congresse eingesetzte internationale Comité beschloss mit Rücksicht auf die Wichtigkeit für die Praxis einerseits und anderseits des wissenschaftlichen Interesses wegen, die von mir constatierten Thatsachen bezüglich des Sulfatmangels in den Erdölwassern weiter zu verfolgen, regte Analysen an, welche am nächsten Congress in Bukarest (1903) bekanntgegeben werden sollen.

Als Veranlasser dieses Beschlusses fühle ich mich nun verpflichtet, das bisher von mir gesammelte Analysenmaterial bekanntzugeben; ich gebe es in der Form wieder, wie ich es vorfand (Tabelle I), obzwar mir bekannt ist, dass bei der Gruppierung der Basen und Säuren zu Salzen von den verschiedenen Analytikern nicht durchwegs dieselben Grundsätze eingehalten werden und dass diese wiederholt Gegenstand der Discussion waren. Obzwar dies für den nachzuweisenden Mangel an Sulfaten ganz belanglos ist, so ist dies jedoch nicht der Fall, sobald man aus diesen Analysen andere Schlüsse ziehen will.

¹) The first international Petroleum-Congress, p. 46. Petroleum-Review, Vol. III. — Österr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenwesen, 1900, S. 525.

	1	2	3	4	5	6			7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21		
						I	II	III																	
Dichte	1·01219	.	1·00216	.	1·066374	1·01178	1·00729	1·000179	.	1·05891	1·165	1·163	1·144	1·0732	1·317	1·002		
Natriumoxyd.....	79·302	.	0·91400		
Clornatrium.....	.	39·097	.	4·752687	81·647676	45·343	53·398	0·1841	3·7424	61·6288	69·25	78·04	72·11	3·2373	3·7898	25·93	3·2000	5·0203	4·7152	32·978	71·645	30·128	2·4564		
Bromnatrium.....	.	0·150	.	0·000031	0·109982	0·218	0·074		
Jodnatrium.....	.	0·220	.	0·000008	0·003767	0·127	0·030	0·013	0·024	.		
Natriumcarbonat.....	.	6·518	.	0·000167	.	9·778	6·004	.	1·6354	0·0798	0·014		
Kaliumoxyd.....	0·546		
Chlorkalium.....	.	0·022	.	0·012790	0·246841	0·97	3·96	3·05	0·0648	0·014	0·041	.	.	.		
Lithiumoxyd.....	0·055		
Chlorlithium.....	0·008502		
Ammoniak.....	0·651	Spur		
Chlorammonium.....	0·062661	0·0159	0·007	.	.		
Ammoniumcarbonat.....	.	0·082		
Calciumoxyd.....	3·010	.	0·16050		
Chlorcalcium.....	.	.	.	0·052815	5·203160	9·0325	22·23	11·20	17·93	.	.	.	0·5587	1·6462	0·9657	8·578	18·665	48·969	.		
Jodcalcium.....	0·080	.	.		
Calciumcarbonat.....	.	0·436	.	0·051251	.	1·291	1·100	0·3946	0·4730	0·0358	0·0554	.	.	.	2·764	.	0·29069			
Magnesiumoxyd.....	2·428	.	0·06150	5	0·0268	5	0·1154	5	0·271	5	0·592
Chlormagnesium.....	.	.	.	0·009457	1·861576	3·8723	3·92	5·49	6·33	0·0515	0·012	0·869	0·2933	0·3193	0·3132	2·166	9·826	20·201	.		
Jodmagnesium.....	.	.	.	0·121598	0·0397	.	.	.	0·0038	Spur	0·0153		
Magnesiumcarbonat.....	.	0·107	.	.	.	0·499	0·386	0·2775	0·1200	0·2337	0·0341	0·1900	.	.	.	1·377	.	0·01995			
Bariumoxyd.....	0·004	.	.	0·010487		
Chlorbaryum.....	0·0153	0·0380	0·0642	0·0759	0·006	.	.	.		
Bariumcarbonat.....	0·004	.	.	.		
Strontiumoxyd.....	0·018		
Chlorstrontium.....	.	.	.	0·234813	0·1838	0·096	.	.	.		
Strontiumcarbonat.....	0·127	.	.	.	0·059	.	.	.		
Aluminiumoxyd.....	0·004	0·027	0·0099	2	0·096	0·054		
Chloraluminium.....	.	.	.	0·009457		
Eisenoxyd.....	0·630	0·080	0·00250	.	.	4	0·1546	0·009	0·0029	20	0·1580		
Eisenchlorid.....	.	.	.	0·002986		
Eisenoxydulcarbonat.....	0·032714	0·029	0·044	.	0·0125	0·0488	0·0748	.	.	.	0·038	.	.	.		
Mangan.....	Spur		
Manganoxydulcarbonat.....	0·014	0·020	Spur	.	.		
Chlor.....	97·163	.	1·45660		
Jod.....	0·984	.	0·01487	Spur	Spur		
Brom.....	0·353	.	0·01178	Spur	Spur		
Borsäure.....	0·223		
Phosphorsäure.....	0·008	0·002		
Basisch phosphorsaurer Kalk.....	0·000541	0·0043		
Kieselsäure.....	0·226	0·107	0·0065	0·000321	0·011106	0·074	0·079	0·0773	1	0·0257	.	.	.	0·0077	0·0058	0·0246	.	.	.	0·102	0·024	0·032	0·09140		
Quellsäure.....	0·058	0·068	0·2450		
Quellsaueres Natron.....	0·0124		
Kohlensäure gebunden.....	4·916	.	0·34194	.	0·077104	0·0343	1·953	.	.		
Kohlensäure frei.....	.	.	.	0·09200	0·187402	0·008	.	0·11740		
Organische Substanzen.....	0·814	3	0·055	0·3418	0·0242		
Suspendierte Theile (Thon).....	3·4030	0·041	.	.		

¹ Kieselsäure und Aluminiumoxyd gelöst.

² Eisen- und Aluminiumoxyd.

³ Humusartige Bestandtheile.

⁴ Manganhaltiges Eisenoxyd.

⁵ Brommagnesium.

Der Gehalt an Bestandtheilen bezieht sich in der mitgetheilten Analyse auf 1000 Theile Wasser, falls nicht ein anderer Bezug bemerkt ist.

Die Proben stammen von:

1. Wels in Oberösterreich, ein bekanntes, an Erdgas reiches Gebiet. Das aus dem Eisenrohre fließende Wasser hatte 12°C. bei 20°C. Lufttemperatur. Analytiker E. Ludwig.¹ Bemerkenswert ist der Nachweis organischen Kohlenstoffes in diesem sogenannten Jodwasser. Die Erdgase von Wels hat vor kurzem Prof. Jeller in Leoben untersucht und fand:²)

Leichte Kohlenwasserstoffe (CH ₄)	... 95·55 %
schwere » » 0·70 »
CO ₂ 0·17 »
O 0·62 »
N 2·96 »
	100·00 %

2. Die Adelheidquelle in Heilbronn bei Bichl in Oberbayern liegt in der Ölzone von Tegernsee; sie tritt aus dem oberoligocänen Molassensandstein zutage. In dem 60 Fuß (19 m) tiefen Schacht brechen aus einer Spalte im Sandstein und Conglomerat mit dem Jodwasser Gase hervor, die nach Max Pettenkofer 75·5% Kohlenwasserstoff enthalten. Analytiker Dr. Buchner.³ Der angegebene Salzgehalt = 46·901 g bezieht sich auf 16 Unzen Wasser.

Eine zweite Analyse Buchner's bestätigt das Fehlen der Sulfate, obzwar die Probe zu einer anderen Zeit genommen war. M. Pettenkofer fand den Gehalt von Bromnatrium mit 0·048. Er wies in den Gasen nebst den erwähnten CH₄ auch noch 18·0 N, 4·3 CO₂ und 2·2 O nach.⁴

¹ Wiener klinische Wochenschrift, 1897, 10, S. 3.

² Ing. Jos. Mück: Gutachten über die Welser Erdgase und die Aussichten einer Tiefbohrung auf Erdöl.

³ Gelehrt. Ang. 1843, S. 916, durch Gumbel's geogr. Beschreibg. d. bayr. Alpengebirges und seines Vorlandes. S. 634.

⁴ Abhdlg. Akad. Wiss. München, Bd. VI., S. 83.

3. Jodquelle Seeg bei Füssen im bayerischen Algäu in der Fortsetzung der Flyschzone gelegen. Die Temperatur ist 7 bis 8°C. Analytiker A. Lipp.¹ Summe der festen Bestandtheile in 1 l Wasser = 2·786 g. Das Wasser enthält freie Kohlensäure, Sumpfgas, sehr geringe Mengen von Phosphor-, Bor- und Schwefelsäure.

4. Soolwasser von Sulz unter dem Walde in Elsass, woselbst Erdöl, doch nicht bauwürdig, nachgewiesen ist und auf welchem Wasser »elle est toujours recouverte d'une pillicule mince de bitumen« zu beobachten ist. Analytiker Reinsch.² Kalksulfat und Bitumen wurden in Spuren gefunden.

5. Marienquelle zu Ölheim im dortigen Ölgebiete einem 225 5m tiefen Bohrloche, das behufs Erdölgewinnung abgestoßen wurde, entströmend. Wassertemperatur 18·4°C.; das Erdöl zeigt sich im Wasser nur in Spuren als dünne Haut. Das Bohrloch durchsank zumeist Thone (zum Theile auch mergelige und sandige), auch Kalkstein und selbst Schwefelkieseinlagerungen. Das mit Salzsäure angesäuerte Wasser gibt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag und mit Kupferchlorid keine sichtbare Bräunung, es fehlen also Schwefelsäure, trotzdem Schwefelkiese vorhanden sind, und Schwefelwasserstoff, obzwar der Geruch, zumeist bituminös, an diesen erinnert. Salpeter- und Borsäure sind in geringen Spuren vorhanden. Analytiker Dr. R. Fresenius.³

6. Die Jod- und Bromquellen von Iwonicz in Galizien sind sowohl durch ihre Heilwirkung, als auch durch ihre reichliche Gasentwicklung bekannt; dieselbe ist in der Belkotka genannten Quelle ganz besonders reichlich und die Gase brennen mit einer leichten Detonation.

T. v. Torosiewicz⁴ hat die Gase der von ihm mit I und II bezeichneten Mineralquellen quantitativ untersucht und fand in 100 Cubikzoll Wasser:

¹ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897, 30, S. 309.

² Gazette medicale de Strassbourg 1851, S. 189; durch A. Daubrée; Descript. geol. et mineral. du Departement de Bas-Rhin, S. 211.

³ Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1886.

⁴ Die brom- und jodhaltigen alkalischen Heilquellen und das Eisenwasser zu Iwonicz. Lemberg, 1839, nach Dr. E. J. Koch, Die Mineralquellen des gesammten österr. Kaiserstaates. 2. Aufl., Wien, 1845, S. 322.

Kohlensäure	30·416 Cubikzoll	27·998 Cubikzoll
Kohlenwasserstoffgas .	2·777 »	0·826 »
Stickstoff	0·704 »	1·240 »
	<hr/>	<hr/>
	33·897 Cubikzoll	29·658 Cubikzoll.

Die Absorbtionsfähigkeit des Wassers für Kohlensäure ist bekanntlich unvergleichlich größer als für das Kohlenwasserstoffgas, weshalb vorausgesetzt werden darf, dass letzterer Gehalt in den reichlich austretenden Gasen procentisch bedeutend größer sein wird, was ja auch die relative leichte Entzündbarkeit derselben vermuthen lässt.

In der Quelle III wies v. Torosiewicz nur Kohlensäure nach. Er vergleicht die Mineralquellen von Iwonicz mit der Adelheidquelle zu Heilbronn (Analyse 2 der Tabelle), ohne zu ahnen, dass die Ähnlichkeit vielfach durch das beiderortige Vorkommen von Erdgas, überhaupt Bitumen, bedingt ist. Beide Vorkommen gehören dem Flysch, beziehungsweise Karpathensandstein an; bei Iwonicz fallen die Quellen angenähert in die Fortsetzung der berühmten ölreichen Antiklinale von Bóbrka-Równe.

In den Analysen der Quellen I und II fand v. Torosiewicz 0·058, beziehungsweise 0·024g bituminöses Erdharz und gibt für beide an: »Naphtha unbestimmt«. Hier liegen also ganze Reihen von Bitumeneinflüssen auf das Mineralwasser vor und der gänzliche Mangel an Schwefelsäure ist die deutlich erkennbare Folge.

Es sei die von v. Torosiewicz gewählte Bezeichnung der drei von ihm untersuchten Quellen beibehalten; der Gehalt an Bestandtheilen in Gran bezieht sich auf 12 Unzen Wasser.

Quelle I: Temperatur 8·7° R. feste Bestandtheile	57·470 Gran,
» II: » 8·2° » » »	43·267 »
» III: » 7·8° » » »	1·3545 » .

7. Wasser aus dem Petroleumschacht in Łomna bei Turka in Galizien. Analytiker: C. v. John.¹ Die Probe enthielt auch eine Spur von Rohpetroleum beigemischt. Von schwefelsaurem Kalk war nur eine Spur wahrnehmbar.

¹ Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 1886, 36, S. 351.

8. Mineralquelle Govora in Rumänien, aus pliocänen Schichten mit Erdöl (in 24 Stunden $1\cdot2m^3$ Öl, Dichte bei $15^\circ C$.: $0\cdot8176$; 67% lampam Öle) hervorbrechend. Analytiker: A. O. Salygni und M. Popovici.¹ Summe der festen Bestandtheile $74\cdot9139 g$ in $1l$ Wasser und $287cm^3$ (bei 0° und $760mm$ Luftdruck). Schwefelwasserstoff.

9. Artesisch mit Erdöl aufsteigendes Wasser von der Insel Tscheleken im Kaspisee. Analytiker Dr. Plohn im Universitätslaboratorium des Prof. Ludwig in Wien.² In $1000cm^3$ Wasser ist $280\cdot2g$ fester Rückstand, die Analysenresultate beziehen sich auf 100 festen Rückstand; Brom, Jod und Borsäure in deutlichen Reactionen, doch quantitativ nicht nachweisbar. Lithion nur spectralanalytisch gefunden. »Schwefelsäure fehlte absolut«.

10. Soole bei Jassamol nördlich von der hemisphären Umwallung des Golfs von Baku. Nach H. Abich (siehe Nr. 9). Aus eisenschüssigen sandigen bunten Mergeln austretend. In $1000cm^3$ Wasser sind $196\cdot2g$ feste Bestandtheile, in diesen $0\cdot19\%$ schwefelsaurer Kalk.

11. Soole bei Boje Promisl, $58km$ südlich von Baku (Untergrund ähnlich wie bei Nr. 10). In $1000cm^3$ Wasser $183\cdot0g$ feste Bestandtheile, in diesen $0\cdot11\%$ schwefelsaurer Kalk. Nach H. Abich (s. Nr. 9).

12. und 13. Salz (fester Rückstand) des das Erdöl begleitenden Wassers. Analytiker: Potilizm.³

14. Wasser, das Erdöl begleitend, von Derbent, Kaitago Tabasaronsk Lagerstätte. Analytiker: K. Charitschhoff (s. Nr. 12 und 13). In $1l$ Wasser sind $27\cdot3103 g$ feste Bestandtheile.

15., 16. und 17. Soolwasser aus dem Erdölgebiete von Tarentum in Pennsylvanien. Analytiker: Ch. Lenny.⁴ Aus-

¹ Bulet. societ. de science fizice 1892, I, Nr. 1, S. 10.

² Abich: Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt 1879, 29.

³ In K. Charitschkoff: Zur Chemie der Erdöl bildenden Prozesse; russ. phys. chem. Ges. in St. Petersburg, 1896, S. 17 des Sonderabdruckes. Die Übersetzung des russischen Originals verdanke ich meinem Hörer Herrn Wagner.

⁴ G. Bischofs: Lehrb. d. chem. phys. Geologie, I. Aufl., II. Bd., S. 1699.

nahmsweise habe ich diese Analysen auf 1000 Soole umgerechnet, während G. Bischof die einzelnen Bestandtheile auf 100 Salze angibt.

15. Aus einem 430 Fuß = 131 *m* tiefen Bohrloche am Alleghanyflusse, 3 englische Meilen oberhalb von Tarentum. In 1000 Theilen Soole sind 4·0 *g* feste Rückstände.

16. Aus einem 650 Fuß = 198 *m* tiefen Bohrloche unterhalb von Tarentum, das viel Erdöl gab. Feste Rückstände 7·05 ‰.

17. Aus einem 680 Fuß = 207·3 *m* tiefen Bohrloche, 200 Schritte von Nr. 16 entfernt; ohne Öl. Feste Rückstände 6·07 ‰.

18. Aus einem Bohrloche bei Tarentum, das Erdöl und reichlich Gase, insbesondere CH₄ gab. Wassertemperatur 17·5° C, Analytiker E. Stieren.¹ In 1000 Theilen Wasser sind 48·452 feste Rückstände.

19. Soole aus dem 850 bis 900 Fuß = 259 bis 274 *m* tiefen Bohrlöchern von Dover Ofen bei Canal Dover in Ohio; aus diesen Bohrlöchern strömt Erdgas in solch reichlicher Menge, dass es zur Beleuchtung benützt wird. Analytiker W. J. Root.² Summe der festen Bestandtheile 10·455 ‰.

20. Bitterwasser, wie Nr. 19, Summe der festen Bestandtheile 44·640 ‰. Zu dieser Analyse wird bemerkt, dass an anderen Orten Ohio's z. B. in Coal Ridge Ofen der Procentgehalt an Chlornatrium bis auf 7·603 fällt, hingegen jener an Chlormagnesium bis auf 64·810 steigt. In Nr. 19 und 20 beziehen sich die Zahlen auf 100 feste Bestandtheile.

21. Aus dem Erdölgebiete von Texas, und zwar eine Quelle etwa 1/2 englische Meile von den saueren Quellen in Sour Lake, welch' letztere freie Schwefelsäure und viel Thonerde enthalten, während jenes von F. C. Thiele³ analysierte Wasser schwefelwasserstoffhaltig ist und nur 0·00051 Calciumsulfat in 1000 Theilen Wasser und mehr oder weniger Öl enthält, wodurch das Wasser trüb erscheint. »Das Wasser war auf einem Territorium erbohrt, welches nachweislich ölführend ist.«

¹ Durch Kopp und Will's Jahresb. d. Chemie 1861, S. 1112.

² In Orton's Rep. of the geol. survey of Ohio VI, S. 663.

³ Chemiker-Zeitung 1901, S. 176.

Außer den voranstehenden Analysen liegen aus den einzelnen Erdölgebieten Mittheilungen vor, welche entweder den Mangel an Sulfaten oder die Ausscheidung von Schwefel hervorheben.

Zur besseren Übersicht seien die Daten über die einzelnen Ölvorkommen zusammengestellt, um es jedem Fachmanne zu erleichtern, dieselben zu ergänzen.

1. Der nordalpine Gas- und Ölzug.

Der Flyschzug in Oberbayern, die Fortsetzung des öltreichen Karpathensandsteins, führt bei Tegernsee zwei Ölzonen, wovon die nördliche seit Jahrhunderten in geringen Mengen Erdöl gab. Merkwürdigerweise sind in diesem Zuge bisher keine anderen Ölvorkommen bekannt geworden, hingegen begegnet man westlich und östlich Erdgasexhalationen, die bisher zumeist unbeachtet blieben, wie z. B. jene der Adelheidquelle (Analyse 2) und der Jodquelle von Seeg (Analyse 3) in Oberbayern. Nach den mir vorliegenden geologischen Karten liegen die beiden genannten Sumpfgasvorkommen zwar nicht in demselben Zuge wie Tegernsee, doch gehören sie demselben Flysch an, der hier in mehreren parallelen Falten zutage tritt.

Das Gasvorkommen bei Wels in Oberösterreich scheint mit dem Flysch in keinem Zusammenhange zu stehen, sondern dürfte seine primären Lagerstätten im miocänen Schlier haben. Hier wurde, wie allgemein bekannt, in verschiedenen Tiefen reichlich Erdgas erbohrt.

Weiter östlich ist man im Schlier in Ebelsberg (SO von Linz) auch auf eine ganz kleine Partie von Erdtheer gelegentlich des Grabens eines Brunnens gestoßen. Noch weiter östlich gelangt man zu den bekannten Jodquellen von Hall in Oberösterreich; in der Tassiloquelle konnte bei einem ansehnlichen Gehalt von Chlornatrium von verschiedenen Analytikern (von Holger, Buchner, Ludwig, Kauer) keine Schwefelsäure nachgewiesen werden; ob hier ebenfalls Sumpfgas exhaliert und welcher Art Kohlenwasserstoffe der von Buchner¹ gefun-

¹ Rep. d. Pharm. 1842, XVI.

dene »Humusextract« ist, blieb mir unbekannt. Die Hallerquellen entspringen ebenfalls dem Schlier.

Es wäre eine lohnende Aufgabe, die Wasser dieser Schlierzone auch weiterhin auf ihren Gehalt an Sulfaten zu untersuchen. Das Bitumenvorkommen in dem nordalpinen Zuge gehört somit zwei verschiedenen Zonen an, und zwar:

1. der Flyschzone mit Öl und Gas und
2. der Schlierzone mit Gas.

2. Elsass.

Aus dem Ölgebiete daselbst liegt nebst der früher mitgetheilten Analyse (Nr. 4) von dem Wasser zu Sulz unter dem Walde auch eine von Bousingault von einem Wasser aus den ölführenden Tertiärschichten von Pechelbronn vor; in demselben wurden in 1000 Theilen 0·118 Theile Magnesiumsulfat und 0·202 Natriumsulfat gefunden.¹ Abgesehen von der Frage, unter welchen Vorsichten diese Wasserprobe genommen wurde, so werde ich später Gelegenheit finden, zu erklären, warum in einem das Öl begleitenden Wasser nicht immer sämtliche Sulfate reduciert sein müssen.

3. Ölheim.

Trotzdem hier Schwefelkies, der sich bekanntlich sehr gerne zu Eisensulfat oxydiert, in den Schichten der Ölzone vorkommt und durchbohrt wurde, wurde dennoch von Dr. R. Fresenius keine Schwefelsäure, hingegen Chlorbaryum, gefunden. Es wirkt also der geringe Gehalt von Bitumen auch auf die Kiese präservierend.

4. Galizien.

Die chemische Forschung hat bisher in den galizischen Ölfeldern relativ noch wenig geleistet und wird von jener in Rumänien und Russland in Schatten gestellt.

¹ Ann. s. chimce et de physik, ser. 3; t. XII, p. 490. Durch Daubrée's Descript. geol. et min. d. Departement du Bas-Rhin, p. 349.

Außer den Analysen der Mineralquellen von Iwonicz, welche Erdöl und Erdgas führen und nahe einer sehr ergiebigen Öllinie liegen, wurde nur mehr die Wasseranalyse von Łomna aus den galizischen Ölgebieten bekannt. Ich vermuthete, dass dieselben vielleicht in der polnischen Literatur zu finden sind, erhielt jedoch auf meine Anfrage bei Herrn Prof. Dr. Szajnocha nur einen Hinweis auf seine Arbeit über die Mineralquellen Galiziens, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank ausspreche.

R. Zaloziecki¹ spricht zwar ganz allgemein in einigen Zeilen über die das Erdöl in Galizien und dem Kaukasus begleitenden Wasser, hebt hervor, dass Jod und Brom in allen Rohölwassern nachgewiesen wurde, und erwähnt die Bitter- und Schwefelquellen des Nordkaukasus und des transkaspischen Ölterrains, doch ohne Analysen beizubringen. Ich vermuthe, dass ihm keine anderen auf die galizischen Ölfelder bezüglichen Wasseranalysen als die in Br. Radziszewski's Sammelwerke befindlichen vorlagen.

5. Rumänien.

Zu den früher über Govora gegebenen Bemerkungen habe ich nur noch nachzutragen, dass die Analytiker dieses Wasser mit jenem von Hall in Oberösterreich und Truskawiec in Galizien verglichen, doch die mir von letzterem Orte vorliegenden Wasseranalysen weisen Sulfate auf, weshalb ich diesen Hinweis weniger zutreffend finde.

6. Italien.

Dr. Eugen Bossung² analysierte Wasser aus dem Erdölgebiete von Montechino in der Provinz Piacenza. In einer Soole fand er in 1000cm^3 in zweimaliger Bestimmung $6\cdot9\text{g}$, beziehungsweise $7\cdot12\text{g}$ Chlor und $12\cdot796\text{g}$ Rückstand. »Es konnte in diesem Mineralwasser keine Spur von Schwefelsäure nachgewiesen werden«. Aus dem hohen Chlorgehalte, den er

¹ Dingler's pol. Journ., Bd. 280, S. 86.

² Über das Erdöl von Montechino. Inaug. Dis 1892.

auf Kochsalz bezieht, leitet Dr. Bossung den Ursprung des Erdöles aus marinen Resten ab.

Ein zweites Wasser, mit Schwefelquelle bezeichnet, gab in 1000cm^3 $0\cdot005097\text{g}$ Schwefelwasserstoff, $0\cdot674\text{g}$ Rückstand, in diesem $0\cdot01648\text{g}$ Schwefelsäure, $0\cdot02\text{g}$ Kalkerde, $0\cdot006\text{g}$ Magnesia und $0\cdot00074\text{g}$ Chlor.

7. Kaukasische Länder.

H. Abich, der wissenschaftliche Erschließer dieser reichen Erdölgebiete, veranlasste die unter Nr. 9 bis 11 mitgetheilten Analysen, in welchen ihm der Mangel an Sulfaten auffiel und er folgerte als Anhänger der Mendelejeff'schen Hypothese über den Ursprung des Erdöles, dass das zur Zersetzung der Eisencarbide der Barysphäre nothwendige Wasser unmöglich aus dem Kaspisee stammen könne, da im Rückstande dieses Seewassers $24\cdot11\%$ Magnesiasulfat bei $64\cdot55\%$ Chlornatrium vorhanden sei; auch der hohe Gehalt an Chlorcalcium widerspreche einem derartigen Zusammenhange. Unter Hinweis darauf, dass Tscheleken in der Achsenlinie des Kaukasus, sowie der von NNO nach SSW gerichteten thermalen Bruchlinie liegt, sagt Abich: »Es liegt nahe, sämmtliche besprochene Umstände auf die Vorstellung zu übertragen, nach welcher tellurische Wasser aus großen geothermischen Tiefen in Dampf- form aufsteigen, in höheren Regionen verdichtet sich ansammeln und auf ein tertiäres Steinsalzlager auflösend wirken. Kohlenwasserstoffgase bedingen in gleicher Weise als Condensations- product das Petroleum.«

Die Unterschiede der chemischen Zusammensetzung in den Wassern der Ölgebirge und des Kaspisees brachte Abich zu weitreichenden Hypothesen, welche sofort den Boden verlieren, sobald man den Mangel an Sulfaten in der von mir gegebenen Weise naturgemäß erklärt; auch der hohe Gehalt an Chlorcalcium befremdet nicht, wie dies später erläutert werden wird.

K. Charitschoff, welcher ebenfalls ein Vertheidiger der Mendelejeff'schen Hypothese ist, sagt unter anderem: »Was die Beschaffenheit der Bohrwasser anbelangt, so erinnern die-

selben in bedeutendem Maße an concentrirtes Meerwasser, wie es in Golfen und Lagunen angetroffen wird. Die Identifizierung des Erdölwassers mit dem concentrirten Meerwasser verhindert jedoch ein Umstand, nämlich die fast gänzliche Abwesenheit der schwefelsauren Salze«. Diese Differenz ist jedoch nur eine scheinbare, denn »es gibt in der That nicht wenige Prozesse in der Natur, die dem Meerwasser die schwefelsauren Salze entziehen. Zahlreiche Thatsachen, wie das Vorkommen von Kies im Bohrwasser, die Nähe der Schwefelquellen, das Vorhandensein von Schwefel und Polyschwefelverbindungen in einigen Bohrwassern, zeigen auf die Möglichkeit der Reductionsprocesse, welche die anfängliche Beschaffenheit des Wassers verändert haben. Zu solchem Prozesse ist eine sehr günstige Bedingung vorhanden, nämlich die Anwesenheit einer organischen Substanz, des Erdöles«.

Auch Trautschold¹ berichtet, dass ein Brunnen der Kokerev'schen Fabrik (knapp neben den ewigen Feuern von Surachany) ein durch suspendirtes Schwefeleisen schwarzgefärbtes Wasser, ein anderer Brunnen schwefelwasserstoffhaltiges Wasser gibt. Eine Erklärung hiefür wird nicht gegeben.

Das häufige Zusammenvorkommen von Schwefel- und Erdölquellen im ganzen kaukasischen Randgebiete ist allgemein bekannt.

8. Die Ölgebiete Nordamerikas.

Lenny hebt hervor, dass die auf einem Gebiete von nicht weniger als 2000 englischen Quadratmeilen um Tarentum auftretenden Soolen nicht die mindeste Spur von schwefelsauren Salzen zeigen, womit wahrscheinlich das pennsylvanische Ölgebiet gemeint sein dürfte.

Es ist bemerkenswert, dass beide Analytiker, sowohl Ch. Lenny, als auch Stieren Chlorbaryum in den Erdölwassern nachgewiesen haben, wodurch Schwefelsäure ausgeschlossen erscheint.

¹ Über die Naphtaquellen von Baku in Zeitschrift d. deutsch. geolog. Ges. 1874, 26.

G. Bischof¹ erklärt die Bildung von Chlorbaryum auf folgende Weise: Durch Kohlenstoffverbindungen — also im vorliegenden Falle durch Erdöl, Erdgase, Erdölsäuren etc. — wird das Baryumsulfat zu Sulfid und dieses durch Chlormagnesium in Chlorbaryum, Magnesiahydrat und eine Verbindung von Baryumsulfid mit Schwefelwasserstoff umgewandelt, wobei ein Theil von Chlormagnesium unverändert bleibt. Ganz ähnlich ist die Umwandlung bei Gegenwart anderer Chloride alkalischer Erden. Damit ist auch der hohe Gehalt an Chlorcalcium erklärt, der aus Calciumsulfat abzuleiten ist.

Zu den Analysen aus den übrigen Gebieten Nordamerikas habe ich zu bemerken, dass die Öle der Südstaaten, wenn sie an Kalkstein gebunden, ebenso wie in Canada, häufig schwefelhaltig sind, wodurch der Wert des Erdöles herabgedrückt wird.

Im Erdölgebiete von Louisiana hat man im Jahre 1869 in Begleitung von Gips sehr mächtige Schwefellager aufgefunden, worüber Preußner in der Zeitschrift d. deutsch. Geol. Ges. (XI, 1888, S. 194) berichtet. Der Schwefel dürfte auch hier durch die Reduction des Calciumsulfates durch Bitumen aller Art gebildet worden sein.

9. Südamerika.

Nach den Mittheilungen Dr. L. Brakebuschs² entspringt das Erdöl in der Provinz Jujuy (Nordargentinien nach Bolivien fortsetzend) immer in der Nähe von salzigen Schwefelquellen; die mächtigste Schwefelniederlage fand er in der Lagune Calicuti.

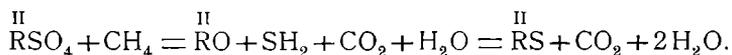
II. Der Einfluss der Bitumen auf die Sulfate im Wasser.

Die reducierende Wirkung der organischen Bestandtheile auf die im Wasser gelösten Sulfate ist schon lange bekannt, und auf sie wurde auch wiederholt das Auftreten von Schwefelwasserstoff in gewissen Quellen bezogen.

¹ Chem. u. phys. geol. 1. Aufl. 2. Bd. S. 1699.

² Zeitschrift f. d. Berg- und Hütten- und Salinenwesen im preuß. Staate 1903, 41, S. 47.

Für diese Wechselwirkung lässt sich keine allgemein gültige Gleichung aufstellen, weil in derselben sowohl die Zusammensetzung des Sulfates, als auch des Kohlenwasserstoffes veränderlich ist. Einer der einfachsten Fälle lässt sich ausdrücken durch



Daraus ersieht man, dass nicht bloß Schwefelwasserstoff, sondern auch Kohlensäure als Zersetzungsproduct auftritt, welche sich mit der Base zu $\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{CO}_3$ verbinden, aber auch in gewissen Fällen frei austreten kann, z. B. wenn sich Sulfide bilden.

Die Sulfate werden also durch die Bitumina entweder in Sulfide oder in Carbonate, beziehungsweise Bicarbonate umgewandelt, in letzterem Falle von Schwefelwasserstoff begleitet.

Es mag befremden, dass in den Analysen häufig keine Sulfide oder kein Schwefelwasserstoff angegeben sind; diese Bestimmung lässt jedoch nur mit dem frisch geschöpften Wasser einen Erfolg erwarten, da durch die Berührung mit der Luft rasch Zersetzung eintritt. Dies wies Lucas schon vor länger als einem Jahrhunderte an den Aachener Mineralquellen nach. Nach Buron hat das Wasser der Quelle Petit César zu Cauterets ursprünglich 0·279 Na_2S , an der Trinkstelle nur mehr 0·179 und an der Douche noch etwas weniger; jenes der Quelle Espagnols ursprünglich 0·223 Na_2S , an der Trinkstelle 0·10 und an der Douche nur mehr 0·02.¹

Ich erwähne diese den Chemikern längst bekannte Thatsache, um Bedenken von anderen Seiten sofort zu begegnen.

III. Zur Entstehung des Erdöles.

Die Analysen weisen in den das Erdöl begleitenden Wassern fast ausnahmslos einen sehr großen Gehalt an Chlor-natrium nach. Es liegt nahe, daraus mit Bossung zu schließen, dass das Erdöl aus marinen Resten entstanden sei, doch hiebei

¹ Lersch, Hydrochemie, S. 253.

darf nicht vergessen werden, dass auch jene, welche den unorganischen Ursprung annehmen, wie z. B. Mendelejeff, voraussetzen, dass das Meerwasser bis zum glutflüssigen Erdinnern eintrete und dort die Zersetzung der Eisencarbide bewirke. Die Salze, welche wir in den Fumarolen der Vulcane finden, könnten ja aus der Barysphäre mit den Erdgasen ebenfalls emporgestiegen sein.

In genetischer Beziehung lehren jedoch die mitgetheilten Wasseranalysen die Unhaltbarkeit der Hypothese von Ochsenius, welcher ein consequentes Verfolgen seiner vielartig angewendeten Barrenhypothese das große Sterben der marinen Thiere mit der Bildung und dem Ausströmen von Mutterlaugensalzen erklären will; der Gehalt an Magnesium- und Kaliumsalzen in den Erdölwassern ist einerseits zu gering, jener an Kochsalz viel zu hoch, um diese Hypothese zu rechtfertigen.

Nur das von Orton erwähnte Wasser von Coal Ridge Ofen in Ohio würde diesen Bedingungen entsprechen; doch ist es nicht sicher, ob es einer Ölregion entstammt.

Nach meinem Dafürhalten ist das große Sterben der Meeresbewohner überhaupt dadurch bedingt, dass sich die Lebensbedingungen rasch ändern, so dass die Fauna nicht genügend Zeit findet weder zur Auswanderung, noch zur Anpassung; diese rasche Änderung kann sich sowohl auf die Temperatur, als auch auf die Zusammensetzung des Meerwassers beziehen. Die erwähnte Hypothese von Ochsenius wäre nur eines der Beispiele, falls die chemische Zusammensetzung des das Öl begleitenden Wassers die Voraussetzung der Wirkung der Mutterlaugensalze gestatten würde.

Viel mehr Wahrscheinlichkeit hat die Hypothese des Prof. Nik. Andrussow,¹ welche zwar ebenfalls eine Bai voraussetzt, in welcher das Wasser infolge Verdunstens übersalzen ist und die in sie hineingerathenen Thiere tödtet. Die Vorgänge in der Karabugas-Bai an der Ostküste der Kaspisee scheinen diese Annahme zu bestätigen.

¹ Petermann's Mittheilungen 1897, 2. Heft.

Während die Hypothese Ochsenius den plötzlichen Untergang einer ungeheuren Menge Organismen zur Folge hätte, so fände noch jener Andrusow's ein allmähliches aber immerwährendes Absterben statt.

Beide Hypothesen haben aber eine naturgemäße Consequenz, nämlich die gleichzeitige Bildung von Salzlagerstätten, und zwar müsste jene von Erdöl nach Ochsenius in demselben geologischen Horizonte neben, nach Andrusow jedoch im Salz gelegen sein.

Diesen Voraussetzungen widerspricht jedoch die Beobachtung. Man findet zwar mehrerenorts in der Nähe der Erdöllagerstätten auch Salzlager, wie z. B. in den Karpathen (Galizien, Bukowina, Rumänien, Bosnien, Texas etc.), doch gehören die Öl- und Salzlagerstätten verschiedenen geologischen Horizonten, ja verschiedenen Formationen an, weshalb sie genetisch nicht aufeinander bezogen werden dürfen.

Sowohl diese Thatsache, als auch die chemische Zusammensetzung der das Erdöl begleitenden Wasser spricht ganz entschieden gegen die Zulässigkeit der Hypothese Ochsenius. Bei dieser Gelegenheit will ich auch einen anderen Irrthum von Ochsenius berichtigen, den er in die Literatur dadurch einführen wollte, dass er H. G. Bronn als einen Vertreter des animalischen Ursprunges des Erdöles nennt. Im Gegentheile leitete dieser hervorragende Gelehrte Bergtheer, Asphalt und Steinöl von Pflanzen, beziehungsweise Steinkohlen ab und lässt es sogar eine Frage sein, ob der Erdölgehalt der an Fischen und Reptilien reichen Schiefer den animalischen Wesen zu verdanken ist.¹

Fälle plötzlicher Änderung des Wassers und des dadurch bedingten großen Sterbens seiner Bewohner wurden wiederholt beobachtet, von welchen ich die mir bekannt gewordenen kurz mittheile.

So erzählt Bronn im II. Bande seiner Geschichte der Natur auf Seite 532: »Als in Dänemark 1825 die schmale Landenge, welche den Liinjord vom westlichen Meere trennt, von einer Sturmflut durchbrochen wurde, starben durch das Salzwasser

¹ Siehe Handbuch der Geschichte der Natur, II. Bd., S. 569 und 654.

fast alle Süßwasserfische des Fjords, der wegen seiner reichen Fischereien bekannt war. Millionen derselben trieben tot oder sterbend an das Land und wurden von den Einwohnern in vielen Fuhren weggeschafft, und nur wenige haben sich an den Mündungen einiger Bäche erhalten. Es ist mehr als wahrscheinlich, dass der mit der Flut hereinbrechende Sand an vielen Orten ein Lager von todtten Fischen und Zysteren (Seepflanzen) bedeckt und so eine Versteinerungsschicht gebildet hat, wie man sie in älteren Formationen findet. »Wie viele andere thierische Organismen, welche das praktische Interesse nicht beachtete, durch das Eindringen des Seewassers vernichtet wurden, wird aus naheliegenden Gründen nicht berichtet.

Ebenso wie im erwähnten Falle die Süßwasserfauna durch das plötzliche Eindringen des Seewassers vernichtet wurde, ebenso kann auch umgekehrt ein plötzlicher Süßwasserguss die marine Fauna tödten.

Ein hieher gehöriges Beispiel erzählt N. S. Shaler,¹ beziehungsweise in einer Note hiezu Agassiz. An der Süd- und Ostküste Floridas zieht sich ein Korallenriff, welches wegen seiner großen Ausdehnung nach Nord die Bildung der Everglades² sehr begünstigt; wenn aus diesen zeitweise die mit organischem Material reich beladenen aufgestauten Wasser ausbrechen, so wird eine immense Tödtung von Fischen in den benachbarten Meeren bewirkt.

Infolge dieser Note wendete ich mich an Herrn Prof. A. Agassiz, welcher die Güte hatte, mir am 24. Juli 1892 noch so viele einschlägige und ergänzende Mittheilungen zu machen, dass ich nicht umhin kann, sie wegen ihres hohen Interesses im Wortlaute, in deutscher Übersetzung, wiederzugeben.

»Die Ursache der Zerstörung des Fischgroßhandels, wovon ich in Shaler's Topographie sprach, ist wahrscheinlich auf die Wirkung des schmutzigen Wassers in den Everglades

¹ The Topographic of Florida: Boll. Mus. Comp. Zoology. N. S. A. XVI. 1890, p. 139.

² Everglade ist ein fast unpassierbarer Sumpf, der an das Süden des See Okenhober anstoßt, 257 km lang, 96 km breit ist und für gewöhnlich nur 0·3 bis 1·0 m Wasserstand hat, der sich jedoch in der Regenzeit (Juni bis October) bedeutend vergrößert.

zurückzuführen, welches seinen Weg während des Hochwassers mit einem Sturz längs der Ebene fand, die sich vom äußersten Florida bis zu den Küsten von Keys bis Key West ausdehnt; mit der Ebbe und Flut wurden sie gegen den Golfstrom herabgeschwemmt und es sind wieder die Küsten von den Keys zwischen den Everglades und Key West, wo diese großartige Vernichtung der Fische so oft stattfindet. Ich habe nahezu jedesmal, so oft ich Florida Keys besuchte, bemerkt, dass — und es ist auch den Fischern wohlbekannt — zuweilen der Strand mit Fischleichen bedeckt ist, so dass es widrig ist.«

»Es ist auch an den weiten Küsten von Newport keine ungewöhnliche Erscheinung, dass zwei Arten von *Mya* von den Wogen lebend in solchen Mengen an das Land geworfen werden, dass, wenn sie sich zersetzen, sie ekelhaft werden und die Zahl ihrer Schalen so groß wird, dass die Küste nach ihrer ganzen Länge, d. i. $\frac{3}{4}$ Meile bei 20 bis 25 Fuß Breite unzugänglich ist.«

»Es ist auch eine wohlbekannte Thatsache, dass ausgedehnte Striche schlammigen Grundes, auf welchen unsere gemeinen Austern (*Mya arenaria*) lebendig begraben werden, häufig mit den toten Fischen überdeckt sind, so dass die Fischer, welche sie ködern, nur ihre Leichen finden. Weite Striche schlammigen oder sandigen Bodens sind von Anneliden bewohnt, welche von dem gleichen Schicksale erreicht werden, so dass nur leere Röhren gefischt oder von der Flut ausgeworfen werden. In einer ähnlichen Weise werden ausgedehnte Strecken von Madreporen verschiedener Species durch die Wirkung einer ungewöhnlichen Bewegung der meilenweiten Korallenriffe vernichtet.«

»Die U. S. Fischcommission berichtet von dem Verschwinden eines Tiefseefisches, welcher an einer Fischbank vorkam und dort in großer Zahl gefangen wurde; dies wurde wahrscheinlich bedingt durch die Erniedrigung der Temperatur infolge der Fortsetzung eines kalten Stromes spät im Sommer, wenn gewöhnlich die Bank von einem wärmeren Strom gespült wurde. Im tieferen Wasser ist dies unzweifelhaft ein wichtiger Factor in der Vernichtung vieler Tiefwasser-Species und ihr Tod mag in diesem Falle ein plötzlicher sein. Die Anzahl

pelagischer Invertebraten, welche fortwährend aus vielfachen Gründen zugrunde geht, ist unzweifelhaft sehr groß. Sie wurde auch gewahr, dass alle bloßgelegten Küsten auf lange Erstreckung (mit dem Erscheinen der ersten schweren Stürme) mit Unmassen von Kelp (Salzkraut) und Meergras aller Art bedeckt sind, welche von den Farmern als Dünger verwendet werden und deren Zersetzung sehr ekelhaft ist.«

»Es ist bekannt, dass Bänke von Seesternen und Seiegeln in situ umkamen und todt längs der Küstenlinien ausgeworfen wurden. Ich bin ganz Ihrer Anschauung, dass alle marinen animalischen Lebewesen, welche in mäßiger Tiefe vernichtet und längs dem Strande angehäuft wurden, dort gänzlich verfault und in großen Massen ausgeworfen, die eine große Menge organischen Öles bildeten. Die riesigen Massen von Hydroiden und Bryozoën kommen im Schleppnetz todt herauf. *Salpae Cunopheus* und andere gallertartige Fische sterben plötzlich in großer Menge, ähnlich die Sychonophoren, *Pupila* und *Globigerina*. Thatsächlich ist es schwierig, irgendeine große Gruppe von Invertebraten zu nennen, welche nicht dasselbe Schicksal hätte. Kommen wir endlich zur Strandung von so großen Thieren, wie die riesigen Cephalopoden von Neu-Fundland, deren Körper 20 bis 25 Fuß, mit Armen 35 bis 40 Fuß lang ist, so mögen Sie daraus ersehen, wie groß manchmal der Beitrag an thierischer Materie ist. Die Fischer von Neu-Fundland schneiden diese langen Squids ab und verwenden sie als Köder. Der thierische Beitrag dürfte sich auf die Invertebraten und Fische nicht allein beschränken; es ist bekannt, dass *Beluga* und verwandte kleine Cetaceen, wie unsere Globicephalen in zahlloser Menge gewöhnlich strandwärts treiben und für den Walfischfang als gutes Zeichen dienen; ein Right-whale hat dasselbe Schicksal und die Seehunde und *Otaria*, welche häufig gewisse Inseln des stillen Oceans zu Hunderten und Tausenden als Brutplatz aufsuchen, werden von Sturm oder Epidemien heimgesucht und bleiben als Leichen zurück. Viele Naturforscher, welche gleich mir viel an den Küsten des Meeres gearbeitet haben, werden meine Angaben bestätigen.«

Fälle eines Massentodes der Meeresbewohner, insbesondere der Fische, welche dem menschlichen Interesse näher liegen,

als das kleine unbenützte Gethiere, werden wiederholt berichtet, ohne dass für dieses Sterben immer eine ausreichende Erklärung gegeben werden konnte. So z. B. erzählt der bekannte abessynische Minister Ilg,¹ dass er während seiner vorletzten Reise nach Abessynien das rothe Meer braunroth gefärbt fand. Eine ungeheure Menge todter Fische schwamm auf der Oberfläche, besonders häufig die Meereshyäne und der Hai. Ein Ostwind trieb alles an der Oberfläche Schwimmende gegen die afrikanische Küste. Der Verwesungsgeruch war so stark, dass die an der Ostküste des rothen Meeres interessierten europäischen Staaten den Befehl zur Beerdigung der angeschwemmten Fischleichen gaben.

Als Ilg im Hafeneorte Dschibuti ausstieg, wurden Hunderte von Centnern verwesender Haifische an das Land gezogen. Obzwar hier auf seine Frage in der letzten Zeit keine Erscheinung, die auf ein Erdbeben hindeutet, beobachtet wurde, so glaubt Ilg trotzdem, dass am Grunde des rothen Meeres eine Eruption erfolgte, die den Massentod brachte.

Ob sich in den Strand- und Flutwällen unter günstigen Umständen so große Mengen thierischer Reste anhäufen können, als zur Entstehung einer Erdöllagerstätte nothwendig sind, konnte ich auf Grund der mir hierüber zugänglichen spärlichen Literatur nicht aufklären; doch sei bemerkt, dass manche Erdölvorkommen, wie z. B. jenes von Pechelbronn in Elsass, lebhaft an solche litorale Wälle erinnert.

Bekanntlich wird zur Erklärung der Entstehung des bituminösen Mansfelder Kupferschiefers und seiner organischen Einschlüsse vorausgesetzt, dass sich in eine Bai Metallösungen ergossen, wodurch die Thiere plötzlich starben. Hierzu will ich bemerken, dass mir aus meiner Jugendzeit erinnerlich ist, dass es wiederholt bei starken Regengüssen vorkam, dass die Vitriolthonhalden zu Altsattel bei Elbogen in Böhmen ihre Laugeproducte in die Eger ergossen, auf welcher dann auf weite Strecken hin Tausende von todten Fischen drifteten. Wenn auch dieser Fall auf die Bildung der Erdöllagerstätten generell nicht anzuwenden sein dürfte, so glaubte ich ihn doch als ein

¹) Illustr. Rundschau Nr. 7, 1902, Wien.

Instrument des Massenmordes erwähnen zu sollen, umsomehr im Anschlusse an den Mansfelder Kupferschiefer.

Die Erdöllagerstätten sind marine Seichtwasserbildungen, vielleicht häufig in Buchten entstanden. Der Sand und Schotter, beziehungsweise der Sandstein und das Conglomerat deuten auf eine plötzliche Einschwemmung von der nahen Küste hin. In ihnen finden wir vorwiegend das Erdöl, und zwar nicht allein, wie bisher vorausgesetzt wurde, wegen des großen Porenvolumens dieser Gesteine, sondern auch darum, weil durch ihr plötzliches Einschwemmen durch Süßwasser die Meeresfauna, ähnlich wie heute noch an Floridas Küste, vernichtet wurde.

IV. Das Wasser zu Schurfzwecken.

Da die Bitumen in flüssiger, gasförmiger oder fester Form auf die Sulfate des Wassers reducierend einwirken, so kann dies für Schurfzwecke auf Bitumen benützt werden, worauf ich kurz zuerst im Jahre 1891 hinwies.¹ Ob die Sulfate eines Wassers durch das Bitumen gänzlich oder nur zum Theile zerstört werden, hängt von der relativen Menge der beiden Agentien, von der Art des Bitumens, von der Fläche und Dauer der gegenseitigen Einwirkung ab.

In Erdölgebieten z. B. wird ein Wasser, welches mit Erdöl oder Erdgas in Berührung kam, mit Chlorbaryum entweder keinen oder einen viel geringeren Niederschlag geben als die anderen Wasser des Gebietes. Ich habe auch diese Reaction seit Jahren mit Vortheil zur Aufsuchung, beziehungsweise Verfolgung der Ölzonen in Anwendung.

Der bekannte Erdölgeologe der Firma Nobel & Co. in Baku, Herr Dr. Fegraeus, wendet dieses Schurfmittel in neuerer Zeit ebenfalls mit Erfolg an. Er schrieb mir am 30. April 1901: »Meiner Erfahrung nach kommt in den Naphthaterrains sowohl sulfatfreies, als sulfatführendes Wasser vor und ich habe diese Thatsache praktisch zu verwenden versucht — und in den meisten Fällen mit günstigem Resultate.«

¹ Österr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenw. Bd. 39, S. 148.

»Für uns ist es sehr wichtig, zu wissen, von wo kommt das in einem Bohrloche einströmende Wasser; kommt es von dem angebohrten Naphthaniveau oder kommt es von einem nicht fest genug abgesperrten wasserführenden Niveau?«

»Im ersten Falle ist das Wasser sulfatfrei oder man bekommt mit Ba Cl_2 höchstens eine schwache Trübung, im letzten Falle ist das Wasser beinahe immer sehr stark sulfathaltig.« Ich brauche es wohl nicht erst zu sagen, dass mich diese Mittheilungen eines so viel erfahrenen Spezialisten, wie es Herr Dr. Fregaeus ist, mit Freude und Genugthuung erfüllen.

Das Chlorbaryum ist zweifelsohne ein vortreffliches und einfaches Schurfmittel nach Erdöl und Erdgasen, sobald dieses Reagens sinngemäß angewendet wird.

V. Zur Bildung der Erzlagerstätten.

Die Bitumen können sowohl bei primären, als auch metamorphen Erzlagern, sowie auch bei Erzgängen die Rolle des Präcipitators der Metallsulfide gespielt haben.

Der Mansfelder Kupferschiefer wird von den meisten Geologen und Bergleuten als ein primäres Kupfererze führendes Flötz angesehen. Die thierischen Wesen, welche durch den Zufluss der Metallsulfate getödtet wurden, reducierten die letzteren zu Sulfiden. Prof. Beyschlag erklärte in jüngster Zeit den Kupferschiefer als ein metamorphes Erzflötz, was jedoch sofort Widerspruch erfuhr; auch diese Hypothese, welche eine Zufuhr der Metallsulfate auf Spalten von unten voraussetzt, muss in den Bitumen des Kupferschiefers das Reductionsmittel der eindringenden Metallsulfatlösungen suchen.

Inwieweit dies auch für andere Erzlager zutrifft, ist manchmal schwer zu entscheiden, da dieser Reductionsprocess oder ein anderer späterer Vorgang das Bitumen aufgezehrt haben kann; waren es Erdgase, so sind diese heute umso schwerer nachzuweisen.

Bezüglich der Umwandlung der Metallsulfate in Sulfide durch bituminöse Schiefer in Hohlraumausfüllungen vom Typus Oberschlesien, beziehungsweise Raibl, der in dem Kalk- und Dolomitgebirge eine außerordentlich weite Verbreitung

hat, habe ich bereits früher eine Studie veröffentlicht.¹ Das Vorkommen der Blei- und Zinkerze in der Nähe bituminösen Vitriolletens Oberschlesiens und der bituminösen Raibler Schichten in den südlichen und nördlichen Kalkalpen erklärt sich ganz ungezwungen aus der reducirenden Wirkung des Bitumens auf die gelösten Metallsulfate.

Ein sehr interessantes hierher gehörendes Beispiel gibt das im Salzthone auftretende Gangvorkommen von Blei und Zinkerzen bei Truskawiec in Galizien. Dasselbe wurde von deutschen Bergleuten vor nahezu hundert Jahren in Angriff genommen, doch aus verschiedenen Gründen wieder aufgegeben. Dermal wird das diesem Bergbau zufließende Wasser gepumpt und als Schwefelwasser zu Heilzwecken verwendet.

Truskawiec ist in der südöstlichen Fortsetzung des Ölvorkommens von Borysław gelegen, woselbst das Erdwachs ebenfalls im Salzthone vorkommt. Derselbe ist auch bei Truskawiec erdöl- und erdwachsführend, was Anlass zu einem Bergbaubetriebe gab. Auf der Halde jenes alten Bergbaues findet man Stücke mit Bleiglanz, Zinkblende und gediegen Schwefel, welch' letzterer aus den Sulfaten der Alkalien und alkalischen Erden, die Erze aus den Metallsulfatlösungen durch Erdwachs, Erdöl oder Erdgas abgeschieden wurden.

Das Bitumen reduziert jedoch nicht bloß die Sulfate zu Sulfiden, sondern kann sogar letztere in Metalle verwandeln. Die Pseudomorphose von Silber nach Argentit wird bekanntlich damit erklärt, dass auf letztere erhitzte Wasserdämpfe oder heiße Luft einwirkten, wodurch nach den Gleichungen $Ag_2S + H_2O = Ag_2 + H_2S + O$ oder $Ag_2S + O = Ag_2 + SO_2$ gediegen Silber entsteht.

Diesen Vorgang hat zuerst (1843) Gust. Bischof experimentell bestätigt und in jüngster Zeit acceptierte denselben auch J. H. L. Vogt² für das Kongsberger Silbervorkommen; er glaubt, dass Draht- und Moossilber in der Natur größtentheils durch Secundärprocessen entstanden sein müssen.

Mit gleichem, vielleicht manchmal größeren Rechte kann auch als Reductionsmittel des Argentits das Methan oder ein

¹ Österr. Zeitschrift f. Berg- u. Hüttenw. 1893, S. 67.

² Zeitschrift f. prakt. Geologie, 1899, S. 113.

anderer Kohlenwasserstoff vorausgesetzt werden, welches in der Natur verbreiteter ist, als man bisher annahm.

Ich gieng hiebei von der Gleichung $2\text{Ag}_2\text{S} + \text{CH}_4 = 4\text{Ag} + 2\text{SH}_2 + \text{C}$ aus und ersuchte die beiden Herren Prof. Hans Freiherr v. Jüptner und Docent Dr. Heinrich Pawek an der k. k. technischen Hochschule in Wien, Argentit bei möglichst geringer Wärme einem Methanstrome auszusetzen; beide Versuche bestätigen die Richtigkeit meiner Annahme. Herr Dr. Pawek schrieb mir darüber am 5. Juni 1900: »Zur Reduction wurde Leuchtgas verwendet und das entweichende Gas wurde in eine Bleiacetatlösung geleitet. Bald nach dem Erwärmen der Substanz in der Röhre bildete sich Schwefelwasserstoff, welcher aus der dem Apparat nachgeschalteten Bleiacetatlösung Bleisulfid (schwarz) niederschlug. Gleichzeitig schossen aus der geglühten Substanz (Argentit) feine silberglänzende Nadelchen hervor, welche sich unter der Lupe, sowie auch chemisch als elementares Silber erwiesen. Nach Vollendung des Processes löste ich das ganze Rückständige in verdünnter Salpetersäure, ließ jedoch diese nicht lange einwirken, gerade nur um das gediegene Silber in Lösung zu bringen, eventuell gebildete Kohle jedoch unberührt blieb, wusch mit Wasser gut aus und behandelte mit Salzsäure; es blieb ein schwarzer Rückstand, der am Platinbleche im Gebläse verschwand, was unzweifelhaft Kohle war. Die Reaction verlief also nach der von Ihnen aufgestellten Gleichung.«

Herr Prof. Hans Freiherr v. Jüptner erhielt ebenfalls durch die Einwirkung des Methans auf Argentit gediegene Silber. »In der Röhre entsteht ein bräunlichschwarzer Belag organischer Natur, so dass anscheinend das Methan nur einen Theil seines H an S abgibt, während der Rest zu polymerisieren scheint, so dass ähnliche Producte entstehen, wie bei der trockenen Destillation organischer Stoffe.« In den Kongsberger Silbergängen findet man aber auch Anthracit, dessen Vorkommen bisher befremdete und unaufgeklärt war und der, von CH_4 ausgeschieden, als dieses den Argentit zu Silber reducierte, nun eine naturgemäße Erklärung findet.

Das Vorkommen von Organolithen in den Kongsberger Silbergängen finde ich bereits von v. Berol-

dingen¹ erwähnt, als er von Erdpech und Asphalt in den Erzgängen spricht, und hiebei auch derartige Vorkommen in den Zweibrückischen Quecksilberwerken und in den in derselben Gegend liegenden Kupferwerke bei Fischbach erwähnt.

Insbesondere seit A. Daubrée² wird jener Kongsberger Organolith fast allgemein als Anthracit bezeichnet und fand dieses räthselhafte Vorkommen in der Literatur Eingang. J. H. Vogt gibt in einer erwähnten hochinteressanten Studie über »Die Bildung des Kongsberger Silbers« auch eine Altersfolge der dortigen Gangminerale und zieht die meisten geschwefelten Erze, darunter auch Silberglanz, gediegen Silber, Anthracit und den ältesten Kalkspath zu einer Generationsphase zusammen. Er bemerkt hiebei: »Ganz auffallend ist das ziemlich reichliche Vorhandensein von Anthracit (Kohlenblende, nach A. Helland geog. Fören. Forh. Bd. 2, 1875 von der Zusammensetzung 95·9% C, 1·9H, 2·2% O), wie auch von Bitumen- oder kohlehaltigem Kalkspath.« »Eine weitere Eigenthümlichkeit der Kongsberger Gänge liegt darin, dass die reichen Anbrüche gern von etwas Anthracit oder von grauem, bituminösem Kalkspath begleitet werden; die Kongsberger Bergleute behaupten sogar, dass es ohne Anthracit oder ohne dem bituminösen Kalkspath auf ihren Gängen kein Silbererz gibt.«

Diese Notizen Vogt's regten in mir den Gedanken an, dass bei der Ausscheidung der Kongsberger Erze die Kohlenwasserstoffe eine wichtige und doppelte Rolle spielten, und zwar nicht bloß die gelösten Sulfate der schweren Metalle zu unlöslichen Sulfiden, sondern den Silberglanz auch zu Silber reducierten. Während ersterer Vorgang allgemein bekannt ist, musste letzterer durch das Experiment erwiesen werden, das, wie ich früher erläuterte, meine Auffassung vollinhaltlich bestätigte.

Es ist eine auffallende Thatsache, dass in den Erzlagerstätten Skandinaviens der verschiedensten Art Anthracit auftritt. Schon A. Daubrée erwähnt ihn aus den berühmten Magneteisenerzlagern von Danemora,³ den er jedoch für Stein-

¹ Beobachtungen etc. Erster Versuch 1778, S. 167.

² Skandinaviens Erzlagerstätten, Deutsch von Gust. Leonhard, S. 46.

³ l. c. S. 18.

kohle (Wasser und flüchtige Bestandtheile 21.8% , C 49.2% , Asche 29.0%) hält, die mit mineralischen, unter der Lupe erkennbaren Theilen verunreinigt ist. Ferner¹ Anthracit und Steinkohle von Långbanshytta, Riddarhytta, Kirchspiel von Gryhytta. Bitumen in vielen Gruben, besonders an den letztgenannten Orten, auch zu Gräsberg im Kirchspiele von Grangjärde, am Bipsberg in der Gegend von Norberg etc. Und gelegentlich einer übersichtlichen Besprechung der im Gneise Skandinaviens eingeschlossenen Erzstöcke² bemerkt A. Daubrée in einer Fußnote: »In allen diesen Lagerstätten, wo man Anthracit und Graphit gefunden, zeigten sich diese Substanzen von Bitumen begleitet; der Umstand lässt glauben, dass alle drei organischer Abkunft sind.«

Diesem häufigeren Auftreten der Organolithe in den skandinavischen Erzlagerstätten hat die neuere Literatur leider nicht entsprechend Rechnung getragen und insbesondere nicht seine genetische Bedeutung gewürdigt. Vielleicht füllt einer meiner nordischen Collegen diese Lücke baldigst aus — das Studiengebiet dürfte ja recht lohnend sein.

Prof. Dr. R. Beck erwähnt in seiner vortrefflichen »Lehre von den Erzlagerstätten« einige Bitumen-Vorkommen, so von Danemora (S. 73), woselbst Erdpech in kleinen Kalkspathgängen, welche die Eisenerzlager durchsetzen, auftritt, wobei zuweilen Asphaltkugeln von Calcitskalenoedern umschlossen sind, dies scheint jedoch etwas anderes zu sein, als von dem Daubrée berichtet. (Siehe Analyse.) Ferner von Grängersberg (S. 74), in Schweden, woselbst für die Erze der Norra Hammorgrufva pegmatitische Ausscheidungen mit großen Individuen von Titanit mit Hornblende und mit Erdpech, zuweilen auch mit Scheelit und zeolithischen Mineralien, charakteristisch sind.

In den oberen Teufen der Kallmora Silbergrube bei Norberg in Schweden (S. 469) traf man im etwas zersetzten Bleiglanzmittel zahlreiche Trümmer und Nester von Kalkspath und asphaltartigen Anthracit an, und zwar in Stücken bis zu 500 cm^3 . Auch auf der Moos- und Kilgrube sind nach A. Helland

¹ l. c. S. 23.

² l. c. S. 55.

asphaltartige Massen inmitten des Erzes, dort des Eisenerzes, vorgekommen. Inmitten des epigenetischen Zinkblendelagers von Ämmeberg in Schweden (S. 475) finden sich bisweilen schmale Kalkspathrümmer mit kleinen Nestern von Asphalt und auf Spalten mehrfach Exhalationen von brennbaren Kohlenwasserstoffen. Als Seltenheit wurden auch Klüfte im Lager aufgefunden, die Bleche und zackige Klümpchen von gediegen Silber führten.

Beck erwähnt das Vorkommen von Bitumen nur in den skandinavischen Erzlagerstätten. Einige Beispiele aus anderen Erzrevieren seien noch ergänzend angeführt. In den metasomatischen Blei- und Zinkerzlagerstätten Kärntens, insbesondere zu Bleiberg, wurde das Vorkommen einer erdpechähnlichen Substanz wiederholt beobachtet. Von den Bleiglanz- und Blendegängen zu Snailbeach Shropshire in England berichtet J. Arthur Phillips,¹ dass sich im Snailbeachgang Bitumen in kleineren Nestern und reichlich in einem Gange fand, der nahe bei Pontesbury abgebaut wurde.

Göthe² berichtet von einem Vorkommen gediegenen Silbers in einem Gemenge von Quarz und Anthrazit zu Roggendorf im Elbogener Kreise (Böhmen).

Ein besonderes Interesse bietet Silver Islet am nordwestlichen Gestade des Oberen See's in Nordamerika. Auf dieser kleinen Insel findet sich nach Thom. Macfarlane³ in einem Dioritgange eine Ganggabel, zwischen welcher Trümmer verqueren; diese und die Gabel führen neben Kalkspat und Quarz gediegen Silber, Silberglanz, Fahlerz, Domeykit, Bleiglanz, Zinkblende, Eisen- und Kupferkies, Kobalt- und Nickelblüthe, überdies Brocken des Nebengesteines und mit diesen sehr häufig Graphit. Ob ein rothbraunes Mineral, Macfarlanit genannt, und dunkelgefärbte Häutchen auch kohlenstoffhaltig sind, wurde nicht bestimmt. In dieser Grube fand am 28. December 1876 in 400 Fuß Tiefe in einem frischen Aufschluss eine Schlagwetterexplosion statt, die nur auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen in der Erzlagerstätte bezogen werden kann.

¹ A Treatise on Ore Deposits 1884, p. 177.

² Zeitschr. f. Min. 1826, 2, 283.

³ Transact. Americ. Inst. Ming. Eng. 1880. VIII, 226.

G. F. Becker,¹ welcher so ausserordentlich viel beitrug, das Vorkommen und die Entstehung der Quecksilberlagerstätten aufzuklären, kam zu dem Schlusse, dass der Zinnober aus Doppelsalzlösungen ($\text{HgS} + 4\text{Na}_2\text{S}$), die durch Natron alkalisch sind, durch neutrale Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphthalenen, Paraffin etc. ausgefüllt wird; da Bituminite in den Zinnoberlagerstätten so häufig vorkommen, so wird diese Art der Ausfüllung des Zinnobers in der Natur höchst wahrscheinlich.

Dass gewisse Gangminerale Bitumen enthalten, das sich beim Zerschlagen durch den Geruch bemerkbar macht, ist ja schon lange bekannt. Der Hepatit, ein bituminöser Baryt aus den Silbererzgängen von Kongsberg, bestätigt meine früher entwickelte Anschauung von der hohen Bedeutung der Kohlenwasserstoffe bei der Entstehung der dortigen Gangminerale. Ebenso lange ist auch der Stinkfluss (Flusspath mit Kohlenwasserstoffen nach Wyrouboff 0.02%), von Wölsendorf in der Oberpfalz bekannt; es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Geruch auch noch von Fluor und Fluoriden mitbedingt ist.

Während in diesen beiden Mineralvarietäten das Vorkommen von Kohlenwasserstoffen schon durch den Geruch vermuthet und dann chemisch nachgewiesen wurde, so haben die subtilen Untersuchungen von Lothar Wöhler und K. v. Kraatz Koschla² — die Einwände von Weinschenk und Königsberger hat Woehler widerlegt — eine unvermuthet weite Verbreitung der Kohlenwasserstoffe in den Gangmineralien gelehrt und bestätigen ebenfalls meine Anschauung über die große Bedeutung derselben bei der Bildung gewisser Erze.

Von den mikroskopischen Einschlüssen von Erdöl in Gangminerale will ich auf jene in den Quarzcrystallen von Diamond bei Gontersville in Alabama hinweisen, welche Chas. Z. Rees im Journ. americ. chem. soc. (XX. 795) beschrieb.³

Als einen Beweis, dass auch feste Bitumina Metallsulfate reducieren können, pflegt man das Vorkommen von Schwefelkies,

¹ Quicksilver Ore Deposito, 1893; siehe auch Schrauf in Zeitschrift f. prakt. Geologie, 1894, S. 13.

² Tschermak's min. u. petrogr. Mittheilungen, 1399, Bd. 18, 305, 447.

³ Chem. Centralblatt 1898, II, 1142.

von Bleiglanz und Zinkblende in allen Arten von Mineralkohle anzusehen, obzwar hiebei auch die der Kohle entströmenden Kohlenwasserstoffgase mit- oder allein gewirkt haben können.

Alle diese sulfidischen Erze finden sich zumeist auf den Lassen (Contractionsklüfte) und Schichtflächen des Kohlenflötzes. Da die Lassen sich erst nach der Ablagerung der Kohle, und zwar durch Substanzverlust (Wasser, Gase des Kohlungsprocesses) bilden konnten, so ist dies ein Beweis, dass die genannten Erze jünger als das Flötz sind; und da sie gewöhnlich an dieses oder an die Kohlen- und Brandschiefer gebunden sind, so sehe ich darin auch den Beweis, dass hier das Bitumen reducierend, beziehungsweise präcipitierend gewirkt hat. Auch Holz, Pinuszapfen u. dgl. sind häufig in Schwefelkies, und zwar zumeist Markasit, verwandelt.

Im nordwestböhmischem Braunkohlenreviere findet man in breiteren Rußklüften (Kohlenreuten) sehr häufig hübsche Markasit- und Pyritkrystalle. Russklüfte sind mit mulmiger Kohle, einem Zerreibungsproducte, erfüllt; diese gestattete sowohl eine energischere chemische Wirkung, als auch eine freie Krystallisation, während sich die Kiese in den feinen Lassen nur als Blättchen ausscheiden konnten.

Bleiglanz¹ fand man als Kluftausfüllung der Lignite von Lazfonds (Tirol), in den Braunkohlen von Dembio (Schlesien), in Schwarzkohle, abgesehen von Oberschlesien (Lipine, Czernitz u. a. w.), bei Stryanowice (Polen), in Radowentz, Schatzlar, Kladno Brandeis, Kruschowitz und im Pilsener Becken (Böhmen), Gittersee, Dohla und Zwickau (Sachsen), am Eisberge bei Esslingen, bei Eschweiler und Saarbrücken (Preussen), Zinkblende wurde auch in der Braunkohle von Auteuil bei Paris und von Godel (englisch Indien), in der Schwarzkohle von Zwickau, im Plauenschen Grunde (Sachsen) und Eschweiler (Preussen) nachgewiesen.

Kupferkies fand man zwischen Weißenstein und Deutschhofen (Tirol) und bei Carpano, und mit Bleiglanz auf der Zeche Concordia bei Oberhausen (Westphalen) in den Lassen der

¹ Zinken: Physiographie der Braunkohle, S. 202.

dortigen Kohle. Auch gediegen Schwefel fand man, theils erdig, theils in kleinen Kryställchen in den Kohlenflötzen zu Häring (Tirol), von Brandenburg und Kurhessen; diese Vorkommen sind jedoch mit Erdbränden und Eruptivgesteinen in Verbindung und durch Destillation des Schwefelkieses entstanden. Hingegen wirkten diese Factoren nicht bei den Vorkommen des Schwefels in unveränderter Kohle bei Pahlet, Brüx, Komotau, Kutterschitz, Boden (Böhmen), Mirka und Bautzen (Sachsen), Esperstädt (Schwarzburg-Rudolfstadt), Voigtstedt bei Artern, Bornstadt, Edersleben, Teuchern, und an vielen anderen Orten. Es ist bemerckenswert, dass der Schwefel viel häufiger in den Braun-, als in Schwarzkohlen ausgeschieden vorkommt.

Die Entstehung des Schwefels in der letztgenannten großen Gruppe der Vorkommen erklärt bereits G. Bischof¹ durch die Zersetzung des Gypses in Schwefelleber infolge Einwirkung des Bitumens, welche mit kohlensäurehaltigem Wasser Schwefelwasserstoff gab, aus dem sich der Schwefel bei Luftzutritt abschied.

Realgar und Aurigpigment als Ausscheidung im Flötze oder in dessen unmittelbaren Nähe ist selten und fand sich in den Braunkohlen zu St. Stefan bei Wolfsberg und bei Keutschach (Kärnten), an der Holzbrücke bei Knittelfeld und in Fohnsdorf (Steiermark).

Es sei ferner in Erinnerung gebracht, dass auch die Soolwasser, welche mit Steinkohlenflötzen (z. B. Zwickau, Zeche Johann bei Steele),² in Verbindung stehen, sulfatfrei sind. Bei dieser Gelegenheit will ich aufmerksam machen, dass die thermalen Soolen von Dürheim und die der Pfalz (Münster am Stein, Theodorshall, Carlshall) ebenfalls keine Schwefelsäure führen, und dass dies auf das Vorkommen von Kohlenflötzen oder von bituminösen Schiefen oder anderer Bituminite in der Tiefe hinweisen dürfte.

Dass auch altes Grubenholz aus den sulfatischen Lösungen Metallsulfide, ja selbst Metalle (nach H. Credner

¹ Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie, II, 1. S. 142.

² Analysen dieser Soolen gibt J. Roth's allg. chem. Geologie, I. Bd. S. 455.

bei Ducktown gediegen Kupfer), auszuscheiden vermag, ist eine bekannte Thatsache, die hier nicht weiter besprochen werden soll.

Die gegebenen Beispiele zeigen, dass die Bituminite aller Art in den Erzlagerstätten viel verbreiteter sind, als man bisher vermuthete. Es wird deren Zahl ganz bedeutend vermehrt werden, sobald das specielle Interesse der Fachgenossen auf diese Frage gelenkt ist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass diese Organolithe nicht immer makroskopisch ausgeschieden sein müssen, sondern, dass sie auch fein vertheilt, z. B. als Pigmente vorhanden sein können. Ich erwähne nur, dass man manche braune Kalkspathe als von Eisenhydroxyd gefärbt ansieht, die jedoch nach dem Brennen nicht roth, sondern weiß werden und deshalb einen organischen Farbstoff enthalten dürften. Und hat der Montangeologe die Anwesenheit irgend eines Bitumens nachgewiesen, dann tritt die Frage an ihn heran nach der genetischen Bedeutung desselben bei der Ausscheidung der Lagerstättenminerale, insbesondere nach seiner Bedeutung bei der Bildung der Sulfide, Metalle und Carbonate.

In Kongsberg ist dieser Zusammenhang so augenfällig, dass dort der Bergmann schon lange sagt: »Der bituminöse Kalkspath ist der Erzbringer.« Irgendwo anders können durch subtilere Untersuchungen solche Beziehungen erwiesen und nicht bloß der Wissenschaft, sondern vielleicht auch der Praxis gedient werden.