

Das polymerisierende Erdöl als Wärmequelle im Erdboden.

Von H. Stremme in Berlin.

In seiner letzten größeren Veröffentlichung über die Entstehung des Erdöls¹ gibt ENGLER in einem besonderen Kapitel eine Zusammenstellung über unsere gegenwärtige Kenntnis von der „Selbstpolymerisation der Kohlenwasserstoffe des Erdöls“. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe haben das Bestreben, sich aneinanderzulagern und Molekel mit größerer Zahl der Kohlenstoffatome zu bilden. Gleichzeitig nimmt das spezifische Gewicht zu, und es soll auch, wie ENGLER nach einer mündlichen Mitteilung von UBBELOHDE wiedergibt, die Zähigkeit wachsen. In einer früheren Veröffentlichung² finden wir einige Daten in betreff der Erhöhung des spezifischen Gewichtes. Ein zwischen 200 und 320° übergegangenes Destillat aus galizischen Petroleumrückständen hatte ein spez. Gew. von 0,8601, nach einigen Tagen „selbstverständlich vorsichtigst verschlossen“ 0,8612. Ein anderes Destillat desselben Erdöls hatte 0,8334 spez. Gew.; nach 8 Tagen 0,8342; nach 20 Tagen 0,8349. Ein Destillat von javanischem Rohöl war 0,8912 schwer; nach einigen Tagen 0,9008.

Wie diese Rohölestillate verhielten sich Braun- und Steinkohlenteeröl, Holzöl, ferner das Druckdestillat des Fischtranes. Auch auf anorganischem Wege hergestelltes Öl zeigte nach CHARITSCHKOFF³ Anzeichen von Polymerisation, die sich in dem Zerfall der künstlichen Naphtha in einzelne Fraktionen kundgab. Auf meine Veranlassung hat dann SPÄTE⁴ das Destillat des liassischen Posidonomyenschiefers von Holzmaden ebenfalls auf Polymerisation untersucht und festgestellt, daß das spezifische Gewicht des Öls in 13 Monaten bei völligem Luftabschluß von 0,8962 bis 0,8976 zunahm.

In allen diesen Fällen handelt es sich nicht um natürliches Rohöl. Bei diesem scheint eine entsprechende Beobachtung bisher nicht gemacht zu sein. Bei den Destillaten liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als hier „unter gewaltsamer Zersetzung hochmolekularer Verbindungen“ sich „ungesättigte Restspaltstücke“ neu gebildet haben. Bei den Rohölen wird die Polymerisation viel langsamer vor sich gehen, so daß man eventuell selbst nach vielen Jahren eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes nicht wird nachweisen können. Aber die Rohöle, wie sie sich im Boden finden, sind ja ebenfalls als Umsetzungsprodukte

¹ „Petroleum“, Berlin 1907. No. 20—23 (nach dem als Buch erschienenen Sonderdruck).

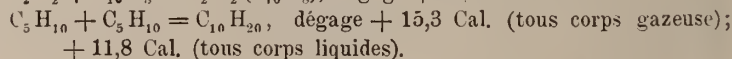
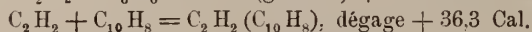
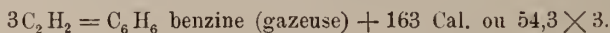
² Ber. deutsch. chem. Ges. 1897. p. 2358.

³ Chem. Centralblatt. 1907. I. p. 294.

⁴ Die Bituminierung. Inaug.-Diss. Berlin 1907. p. 15.

aus anderen Materialien zu betrachten. Da in den meisten oder wohl in allen Rohölen, wenn auch in verschiedenem Maße, ungesättigte Kohlenwasserstoffe irgend einer Reihe vorkommen, so sind wir berechtigt, mit ENGLER anzunehmen, daß auch die natürlichen Öle in Polymerisation begriffen sind. Namentlich in den spezifisch schwereren Ölen sind ungesättigte Verbindungen nachgewiesen, die in der Hauptsache hochmolekulare Kohlenwasserstoffe darstellen. Diese hochmolekularen Verbindungen setzen sich aber langsamer um, wie die aus geringerer Kohlenstoffzahl bestehenden. Bei den geologischen Geschehnissen spielt die Zeit natürlich keine Rolle. Es können sehr wohl aus solchen schweren Ölen mit hochmolekularen, ungesättigten Verbindungen, wie von chemischer Seite angenommen wird, sogar gewisse Asphalte hauptsächlich infolge von Polymerisation entstehen.

Im Laboratorium vollzieht sich die Polymerisation in der Regel beim Erhitzen mit oder ohne Katalysatoren, gelegentlich auch beim Aufbewahren. ENGLER teilt aber zwei Angaben mit, nach denen die Polymerisation mit einer Wärmeabgabe verbunden ist. BLYTH und HOFMANN¹ stellten fest, daß Styrol (= Phenyläthylen $C_6H_5 - CH = CH_2$) bei $145,75^0$ längere Zeit hindurch siedete. Dann plötzlich stieg das Thermometer rasch; es mußte, um vor dem Zerplatzen bewahrt zu werden, schnell aus dem Destilliergefäß herausgenommen werden. Das Styrol hatte sich in das polymere Metastyrol verwandelt. Ähnlich soll, wie ENGLER nach KRONSTEIN erwähnt, Holzöl so viel Polymerisationswärme entwickeln, daß es unter Verkohlung zerstört wird. Wenn diese beiden Angaben einer Gesetzmäßigkeit entsprechen, dann würde auch bei den anderen Laboratoriumsversuchen die Wärmezufuhr beim Erhitzen lediglich eine auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehende Reaktion zur schnelleren Auslösung bringen. In der Tat scheint die Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe stets mit einer Wärmeentwicklung verbunden zu sein. BERTHELOT² hat festgestellt, daß sowohl die Acetylene untereinander, wie mit anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie diese letzteren untereinander stets unter Wärmeabgabe polymerisieren, wie aus den folgenden Formeln hervorgeht:



BERTHELOT bemerkt dazu, daß die entwickelte Wärme geringer wird, je größer das Molekulargewicht der polymerisierenden Kohlenwasserstoffe ist.

¹ Ann. Chem. Pharm. 53. 1845. p. 289.

² Thermochimie. 1897. 1. p. 486—492.

Wenn das Erdöl also im Boden polymerisiert, so muß dies unter Wärmeabgabe geschehen. Die geothermische Tiefenstufe muß demnach dort, wo Erdöl sich findet, niedriger sein, als dem Normalwerte entspricht.

Temperaturmessungen im Elsaß, die von den Pechelbronner Ölbergwerken ausgeführt sind, haben tatsächlich das nach den vorstehenden Ausführungen zu erwartende Resultat gezeigt.

BRANCO¹ gibt die Tiefenstufen von 4 Petroleumbohrlöchern bei Sulz, Oberstritten, Pechelbronn und Oberkutzenhausen mit 12,7 bzw. 12,2; 13,9 und 16,1 an. Diese hier gemessenen Tiefenstufen gehören zu den niedrigsten, die überhaupt bekannt sind. BRANCO erwähnt ausdrücklich, daß kein Grund zu finden ist, die Richtigkeit der Messungen zu bemängeln.

In dem Bohrloche von Sulz ist nur eine Temperaturmessung in 178 m Tiefe erfolgt, die dann für das ganze Bohrloch die oben mitgeteilte Tiefenstufe berechnen ließ.

In dem Bohrloche von Oberstritten wurde von 305 m Tiefe ab bis 620 m eine Anzahl von Messungen angestellt. Bei 305 m ist die thermische Stufe nur 8,1 m groß, bei 330 m 7,7 m; bei 360 m 8,2 m und nimmt dann mit der Tiefe bis 12,2 m zu. Sie beträgt zwischen 305 und 330 m nur 5 m; zwischen 330 und 420 m 14,5 m, zwischen 420 und 620 m dagegen 105 m. Gerade da, wo die niedrigsten Tiefenstufen festgestellt sind, zwischen 305 und 360 m, werden bei 349 und 350,5 m bituminöse Sande erwähnt². Allerdings steht im Bohrregister, das VAN WERVEKE¹ veröffentlicht hat, „riecht beim Glühen schwach nach Bitumen“. Dasselbe steht bei einem dunkelbraungrauen Mergel aus der Tiefe von 384,5 m. Es ist aber möglich, daß dieses Bitumen nicht das sekundäre Petroleum ist, sondern das primäre Saprodil. Dieses hat aber wohl kaum eine der Polymerisationswärme entsprechende Eigenwärme aufzuweisen.

In dem Bohrloche von Pechelbronn ist die Temperatur von 28 m Tiefe ab bis 516 m bestimmt. Gleich bei 28 m ist das zu erwartende Jahresmittel von 10° um etwa 6° überschritten. Zwischen 28 und 73 m ist eine Temperaturzunahme von 5° gemessen. Zwischen 73 und 120 m ist keine Zunahme festgestellt, zwischen 120 und 182 m eine solche um 1°. Zwischen 230 und 245 m beträgt die Stufe 5 m, zwischen 260 und 360 m 12,5 m; zwischen 360 und 402 m etwa 20 m; von 402—516 m aber

¹ Die außergewöhnliche Wärmezunahme im Bohrloche von Neuffen verglichen mit ähnlichem Verhalten anderer Bohrlöcher. Jahresh. d. Ver. f. vaterl. Naturk. i. Württ. 1897. p. 36.

² Über die Schichtenfolge im Oligocän der Tiefbohrungen bei Oberstritten und Oberkutzenhausen. Mitt. geol. Landesanstalt Els.-Lothr. 1907. p. 31.

wieder 12,7 m. Ein Register der durchteuften Schichten ist nicht mitgeteilt, auch keine genauere Ortsangabe. An einzelnen Punkten bei Pechelbrunn sind innerhalb der ersten 28 m schon petroleumführende Schichten bekannt. Im Magdaleneuschacht von 1839 bis 73 m nicht weniger als 8¹.

Bei Oberkutzenhausen endlich wurde die Temperatur von 236 m ab bestimmt. In dieser Tiefe war die Thermalstufe mit 29,5 m durchaus die normale. In den nächsten 100 m stieg die Temperatur um 16°, in abermals 100 m nur um 4°; von da ab bis zur größten erreichten Tiefe um 3°, entsprechend einer Tiefenstufe von wieder 25 m. Bei dieser Bohrung gibt die Mitteilung der Schichtenfolge durch VAN WERVEKE einen gewissen Anhalt, daß wohl das Vorhandensein des Erdöls die Erniedrigung der Tiefenstufe bewirkt haben könnte. Den größten Sprung macht die Temperatur zwischen 236 und 334 m, zwischen 281 und 334 m allein um 7°, zwischen 236 und 281 m um 9°. Bei 251,5 m wurden Gas und Wasser erbohrt, bei 285,4 m Gas und eine kleine Ölspur. An der Basis dieser Zone bei 334,5 m wird eine „Probe von einem plötzlichen Gasausbruch“ mitgeteilt. Der angefahrene Dolomitmergel war bitumenhaltig. Zwischen 334,5—335,6 m wurde „dunkelbrauner Mergel, stark von Bitumen durchtränkt“ durchteuft. Hier trat Öl, etwa 1500 Liter täglich, auf. Bei der Art der Temperaturmessung ist nach BRANCO sicher ein Teil der Wärme in die Höhe entführt worden, so daß wohl auch die Tiefe von 335,6 m zur Erhöhung der Temperatur bei den Messungen im Hangenden Wärme abgegeben hat. Unterhalb dieser Tiefe wurde kein Öl mehr angefahren.

Im ganzen ergab diese eingehendere Besprechung der von der Verwaltung der Pechelbromer Ölbergwerke mitgeteilten Daten über diese Bohrlöcher kein völlig befriedigendes Ergebnis für meine Annahme der Einwirkung des unter Wärmeentwicklung polymerisierenden Erdöls auf die Tiefenstufe. Aber andere Gründe für die Temperaturerhöhung in diesen Gebieten sind wohl kaum ernstlich oder nur in geringerem Maße heranzuziehen.

Was zunächst noch andere Eigenschaften des Erdöles anbetrifft, die eventuell zur Erhöhung der Temperatur beitragen könnten, so wären als solche die Oxydierbarkeit und die Wärmeleitfähigkeit zu berücksichtigen. Das Erdöl wird, wenn auch in geringem Maße, an der Luft oxydiert. Aber die Bohrlöcher waren nach BRANCO verrohrt und mit Wasser gefüllt. Unter diesen Umständen ist die Möglichkeit des Hinzutrittes von Luft an die Ölschichten nur gering und eine durch Oxydation hervorgerufene Temperaturerhöhung kaum anzunehmen. Um aber sicher zu gehen, stellte ich in Gemeinschaft mit Dr. F. WREDE im ersten chemischen

¹ ANDREAE, Beitrag zur Kenntnis des Elsässer Tertiärs. 2. p. 34.

Universitäts-Institut in Berlin einige Versuche über etwaige Temperaturerhöhung infolge von Oxydation an. Ich erhielt auf meine Bitte, dank dem liebenswürdigen Entgegenkommen von Herrn Direktor P. DE CHAMBRIER, von der Verwaltung der Pechelbronner Öbergwerke in Schiltigheim reichlich frisch dem Bohrloch entquollenes Rohöl in dicht verschlossener Blechkanne übersandt. Ein Becherglas mit diesem auf Zimmertemperatur gehaltenen Öle wurde, damit jede Wärmestrahlung ausgeschlossen sei, in ein Kalorimeter gestellt und ein langsamer Sauerstoffstrom hindurchgeleitet. Das in hundertstel Grade eingeteilte Thermometer zeigte infolge der wärmeabsorbierenden Ausdehnung des Gases eine geringe Temperaturabnahme, aber, obgleich das Einleiten mehrfach eine Viertelstunde dauerte, keinerlei Erhöhung. Sodann versuchte ich in derselben Weise, wie LIPPERT mit Leinöl erfolgreich versucht hat, für Petroleum die eventuell mögliche Selbsterhitzung zu konstatieren. Ein Becherglas voll Rohöl wurde mit einer Spmr des sauerstoffübertragenden Bleisuperoxydes aufgeköcht und noch warm von roher Baumwolle, sogen. Pflanzendaunen, aufgesogen. Aus dieser öldurchtränkten Baumwolle fertigte ich eine Kugel, in die ich ein Thermometer steckte. Die Temperatur sank stetig bis zur Zimmerwärme, ohne die geringste vorübergehende Erhöhung. Kontrollversuche mit Leinöl ergaben die Verkohlung der getränkten Baumwollkugel. Allerdings darf nicht unerwähnt bleiben, daß mit Putzöl und Benzin getränkte, gebrauchte Putzwolle und Putzlappen nicht selten Selbstentzündung wohl infolge von Oxydation erfahren. Aber was mag durch den Gebrauch alles in die Fetzen hineingekommen sein. Nach diesen Versuchen ist jedoch an eine Erwärmung infolge etwaiger Oxydation des Öles im Bohrloche wohl nicht zu denken.

In betreff der Wärmeleitung ist es schwer, ohne Versuche mit wasser- und ölgetränkten Schichten sich Klarheit über deren Wirkung auf die Tiefenstufe zu verschaffen. Petroleum¹ hat mit $K = 0,03355$ (bei 13^0) eine größere absolute Wärmeleitfähigkeit als Wasser mit $K = 0,02136$ ($4-15^0$) und 33prozentige Kochsalzlösung mit $K = 0,02268$ ($10-18^0$). Da nach WIEDEMANN und FRANZ² beim Übergang von einem Leiter in einen andersfähigen anderen keine Wärmeanstauung stattfindet, so gilt, wie ich auch an anderer Stelle³ z. T. nachzuweisen versucht habe, der Satz: je größer die Leitfähigkeit der Gesteine, desto größer innerhalb, desto kleiner oberhalb derselben die Tiefenstufe. Wenn wir also lediglich Petroleum

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chemische Tabellen. III. Aufl. 1905. p. 508—510.

² Pogg. Ann. 89. p. 497.

³ Die Eigenwärme der Kohlen. Naturwissensch. Wochenschr. 1906. p. 129.

und Wasser zu berücksichtigen hätten¹, dann würde eventuell die Wärmeleitfähigkeit des Petroleums in ähnlicher Weise auf die Tiefenstufe wirken wie die Polymerisationswärme. Wasser allein erhöht die Leitfähigkeit der trockenen, lufthaltigen Gesteine erheblich², da die Leitfähigkeit des Wassers die der Luft um fast das Dreißigfache übersteigt. Demgemäß würde der Ersatz des Wassers durch das etwa $1\frac{7}{11}$ mal besser leitende Petroleum (allerdings wohl Leuchtpetroleum, nicht Rohpetroleum) auch noch etwas erhöhend wirken. Aber wesentlich kann die Erniedrigung der Tiefenstufe allein infolge des Unterschiedes der Wärmeleitfähigkeit von Wasser und Petroleum nicht sein. Dafür ist dieser Unterschied, der in demselben Grade zwischen den einzelnen Gesteinen besteht, zu gering. Wir können demnach wohl annehmen, daß die Wärmeleitfähigkeit die Polymerisationswärme in geringem Grade unterstützt und finden hierin auch eine Erklärung, daß bei Oberkutzhausen die bedeutendste Temperaturerhöhung nicht innerhalb, sondern unmittelbar oberhalb der petroleumführenden Schicht zu finden war.

An andere Wärmequellen, etwa vulkanische, wie sie bei Neuffen vorliegen, ist in diesem Gebiete nach VAN WERVEKE nicht zu denken. Die vorhandenen schwachen Braunkohlenflöze und die Mergel mit primärem Bitumengehalt, Saprodilmergel, kommen ebenfalls als Wärmequellen nicht in Betracht³. Es bleibt also wesentlich die Polymerisationswärme des Erdöls als derjenige sicher bekannte Faktor übrig, der allein oder vielleicht noch in Verbindung mit der Wärmeleitfähigkeit des Erdöls hier im elsässischen Petroleumreviere die Erniedrigung der geothermischen Tiefenstufe hervorgebracht haben könnte. Nachprüfungen in anderen Petroleumgebieten dürften uns die Gewißheit darüber verschaffen.

Berlin, Geologisch-paläontologisches Institut
der Universität.

¹ Dies wird man dürfen, da Wasser und Petroleum als Flüssigkeiten in denselben durchlässigen Gesteinen vorkommen.

² RAMANN, Bodenkunde. II. Aufl. p. 305. Bei Kreide, Kaolin und Quarzsand ist das Verhältnis von trocken zu naß etwa wie 1 : $1\frac{3}{4}$.

³ Siehe: Die Eigenwärme der Kohlen a. a. O.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1908

Band/Volume: [1908](#)

Autor(en)/Author(s): Stremme H.

Artikel/Article: [Das polymerisierende Erdöl als Wärmequelle im Erdboden. 271-276](#)