

Gründen wahrscheinlich gemacht wird, wohl eine Resorption von Kalkeinschlüssen stattgefunden.

Durch Beispiele wird gezeigt, daß bei Paragesteinen ein derartiger Zusammenhang zwischen NK und AlCAlk sowie MC und SAlF im allgemeinen nicht existiert.

Das Schlußkapitel der Arbeit enthält allgemeine Betrachtungen über die atlantische und pazifische Sippe und einen Versuch zur Lösung der von ROSENBUSCH angeregten Frage nach Kriterien zur Unterscheidung essexitischer oder gabbroider Basalte durch die Kombination des SAlF- und AlCAlk-Verhältnisses.

Im Anhang sind die berechneten Analysen nach dem SAlF, AlCAlk-Verh. und der gebräuchlichen Systematik mit kurzer Literaturangabe tabellarisch zusammengestellt, um die Prüfung der entwickelten Gesetzmäßigkeiten und den Vergleich mit Sedimentgesteinen und kristallinen Schiefen, die im II. Teil behandelt werden sollen, zu erleichtern.

Als Resultat dieser Arbeit kann man zusammenfassend sagen: Es sind eine Reihe von Beziehungen zwischen den wesentlichen chemischen Bestandteilen der Eruptivgesteine an der Hand eines großen statistischen Materials zahlenmäßig festgestellt und graphisch dargestellt worden. Inwieweit die durchgeführte Statistik zur korrekten Fassung dieser Beziehungen hinreicht, läßt sich nicht voraussehen und erst auf experimentellem Wege prüfen. Die gewonnenen Resultate können die Grundlage für spätere experimentelle Forschung abgeben; zurzeit werden sie bei der Untersuchung kristalliner Schiefer nicht unwesentliche Hilfe leisten.

Das Vorkommen von freiem Schwefel in Sapropelen.

Von Bruno Doss.

An anderer Stelle¹ habe ich auf Grund gewisser Eigenschaften der miocänen melnikowithaltigen Tone des Gouvernements Samara den Schluß gezogen, daß diese ursprünglich ganz analoge Sapropelablagerungen dargestellt haben müssen, wie solche gegenwärtig in den russischen Limanen, vielen Salz- und Süßwasserseen sowie Strandgebieten angetroffen werden. Dabei wurde festgestellt, daß jene miocänen Sedimente freien Schwefel führen², ein Produkt, dessen Entstehung auf die Lebenstätigkeit einstiger Schwefelbakterien zurückgeführt wurde.

Um nun jenen Analogieschluß bezüglich der Faulschlammnatur der erwähnten Tone weiter zu stützen, habe ich, da mir aus der Literatur von Angaben über einen Gehalt der Faulschlamme

¹ Im Annuaire géol. et min. d. l. Russie. 13. 1911. p. 142; N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 33. 1912. p. 687, 694.

² Ebenda p. 695.

an freiem Schwefel nichts bekannt ist¹, zwei rezente wie auch ein altalluviales Sapropel auf einen etwaigen Gehalt an freiem Schwefel untersucht.

Die altalluviale Probe stammt aus einer einstigen, zirka 40 ha großen Bucht des Stintsees bei Suschenhof unweit Riga, die im Laufe der Zeit völlig mit Sapropel und verwandten Sedimenten ausgefüllt worden und oberflächlich vermoort ist. Ich habe den größeren Teil dieses bis über 10 m mächtigen Sapropellagers im vergangenen Herbst durch zahlreiche Bohrungen aufgeschlossen; die zur Schwefeluntersuchung benutzte Probe stammt aus 5 m Tiefe eines dieser Bohrlöcher (No. 14). Es ist ein dunkelbraunes, an Schwefeleisen reiches Sapropel (Übergang zum Saprokoll), bestehend aus feinsten amorphen Klümpchen (Exkremete planktonischen Tierlebens und homogen zersetztes Material niederer Pflanzen), feinen, stark zersetzten vegetabilischen Gewebefetzen, Fäden von Planktonalgen, Diatomeenpanzern, Spongillennadeln, Pollenkörnern von Kiefer, Eiern von Wasserwanzen und anderen Organismenresten, wozu sich als anorganische Bestandteile ziemlich viel Ton (u. d. M. schwer zu erkennen, dagegen nach dem Eintrocknen des Schlaumes oder nach Verbrennung der organischen Bestandteile leicht nachweisbar), sowie sehr wenig feinsten Quarzstaub gesellen.

Die eine rezente Probe ist der Oberflächenschicht des Schlammes in der dem Sapropellager angrenzenden Bucht des Stintsees entnommen. Sie gleicht, abgesehen natürlich von der mehr breiigen Konsistenz, im allgemeinen der vorigen altalluvialen Probe; u. d. M. machen sich Unterschiede nur insofern bemerklich, als Diatomeen seltener sind, Spongillennadeln fehlen, zersetzte Pflanzenfasern reichlicher beigemischt sind, und daß das Schwefeleisen² sich hier zum mindesten z. T. als Eisensulfidhydrat findet, während es in der Probe aus dem Bohrloch No. 14 wasserfrei ist³.

¹ Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die von G. KRÄMER und A. SPILKER (Das Wachs der Bacillariaceen und sein Zusammenhang mit dem Erdöl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. Jahrg. 32. 1899. p. 2941) gewonnenen Resultate bezüglich des Gehaltes des Franzensbader und Elsterer Moores an freiem Schwefel (Produkt von Schwefelbakterien) nicht einwandfrei sind. Genannte Forscher erhielten durch Auszug dieser Moorproben mit Benzol oder Toluol eine braunschwarze, wachstartige Masse, die, beim Franzensbader Moor als Ausgangsmaterial, 10,37% S, beim Elsterer Moor als Ausgangsmaterial 11,26% S enthält. Es ist hierzu zu bemerken, daß, sofern die betreffenden Moore Schwefeleisen in labiler Form (Schwefeleisenhydrat, Melnikowit) enthalten, dieses an Benzol einen Teil seines Schwefelgehaltes abgibt (vergl. B. Doss im N Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. 33. p. 700).

² Die Schlammprobe gibt mit verd. Essigsäure sehr deutliche Schwefelwasserstoffreaktion.

³ Die Schlammprobe gibt mit verd. Essigsäure keine Schwefelwasserstoffreaktion, dagegen mit verd. Salzsäure.

Die andere rezente Probe stammt von Arensburg auf der Insel Oesel und stellt den bekannten, zu Badezwecken verwendeten „Heilschlamm“ dar. Es ist ein grünlichgrauer Faulschlamm, sehr reich an amorpher krümeliger Substanz (Exkremente etc.) und Diatomeen, arm an vegetabilischem Gewebe, im übrigen aber den vorigen Sapropelen völlig gleichend. Das beigemengte Schwefeleisen findet sich zum mindesten zu einem Teile in der Hydratform¹.

Nachdem durch vorläufige Versuche festgestellt worden war, daß all diese Sapropelproben Schwefel an Schwefelkohlenstoff abgeben, wurden behufs Feststellung dessen, ob der erhaltene Schwefel nur aus dem Schwefeleisenhydrat resp. aus wasserfreiem Schwefeleisen extrahiert worden oder ob nebenbei auch freier Schwefel in den Sedimenten sich befindet, die Proben nach ihrer Trocknung, Pulverisierung und Beutelung zuerst bei 60—70° C mit verdünnter Salzsäure so lange behandelt, bis keine Spur von Schwefelwasserstoff sich mehr entwickelte und somit sämtliches durch Schwefelkohlenstoff angreifbares Schwefeleisen gelöst war. Darauf wurde nach abermaligem Trocknen, Pulverisieren und Beuteln der Substanz die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff im Dunkeln vorgenommen. Nebenher gingen Leerversuche mit Schwefelkohlenstoff, welche zeigten, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen sich kein Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff ausscheidet.

Die Versuche ergaben folgende Resultate:

	Angewandte Substanzmenge (Trockensubstanz)	Menge des extrahierten Schwefels in Gewicht	in Prozenten
Rezente Sapropelprobe aus der Stintseeucht	11,9 g	0,0280 g	0,235
Rezente Sapropelprobe von Arensburg	10,8 g	0,0658 g	0,619
Altalluviale Sapropelprobe von Suschenhof	13,5 g	0,0200 g	0,148

Hiernach ist also in den untersuchten Sapropelen zweifellos freier Schwefel enthalten, der nur als Residuum von Schwefelbakterien angesprochen werden kann. Um nun festzustellen, ob der für die Bildung dieses Schwefels nötige Schwefelwasserstoff auf organischem Wege durch die Lebenstätigkeit von desulfurierenden Bakterien geliefert wird, was von Haus aus das wahrscheinlichste, oder ob er auf anorganischem Wege durch Reduktion von Sulfaten² vermittelt organi-

¹ Die Schlammprobe gibt mit verd. Essigsäure Schwefelwasserstoffreaktion.

² Eine im Januar 1912 einem Probebohrloch entnommene Gemengprobe des Suschenhofer Sapropels enthält nach einer in der Chemischen Ver-

scher Substanz entsteht, wurden zwei weitere Versuchsreihen angestellt.

Eine sterilisierte Nährlösung wurde einerseits mit frischem, andererseits mit vorher sterilisiertem Schlamm (behufs Abtötung etwaiger vorhandener desulfurierender Bakterien) geimpft. Als Nährlösung diente die für desulfurierende Bakterien von A. VAN DELDEN¹ angegebene, bestehend aus:

Leitungswasser	100,0
K ₂ HPO ₄	0,05
Natriumlaktat*	0,5
Asparagin	0,1
MgSO ₄ + 7H ₂ O	0,1
MOHR'S Salz	Spur.

Zur Impfung, die freundlichst Herr Dr. BASAREWSKY, Dozent für Bakteriologie an der hiesigen Technischen Hochschule, ausführte, wurden je eine Spur der obigen Sapropelproben benutzt, in denen der Schwefelgehalt bestimmt worden ist. Die geimpften Flaschen standen zunächst 10 Tage im Brutschrank bei 30° C und dann noch 3 Monate bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, bevor ihr Inhalt untersucht wurde.

Die Ergebnisse dieser Versuche bestehen in Folgendem. In den Fällen, wo die Nährlösung mit frischem Schlamm geimpft worden war, hatte sich, mit Ausnahme der altalluvialen Sapropelprobe aus 5 m Tiefe, am Boden der gut verschlossenen Flaschen ein voluminöser, flockiger, schwarzer Niederschlag abgesetzt, während sich auf der Flüssigkeitsoberfläche und am Flaschenhals, sofern zwischen ersterer und dem Glasstöpsel eine Luftblase verblieben war, eine gelbliche Haut gebildet hatte. Beim Öffnen der Flaschen war — wiederum mit Ausnahme der altalluvialen Sapropelprobe — ein intensiver Schwefelwasserstoffgeruch zu bemerken. Das gelbe Häutchen bestand aus mikroskopisch kleinen Körnchen und Kriställchen von Schwefel (Oxydationsprodukt des Schwefelwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luftblase). In der mit rezentem Sapropel geimpften Flüssigkeit selbst fanden sich neben abgestorbenen Spirillen zahllose lebende Bakterien von Stäbchen-

suchsstation des Rigaer Polytechnikums ausgeführten Analyse 0,8% CaSO₄, bezogen auf wasserfreie Substanz (vergl. M. GLASENAPP in der Rigaschen Industrie-Ztg. 1912. p. 182) Über den Sulfatgehalt von Arensbürger Schlammproben siehe A. GOEBEL im Arch. f. d. Naturk. Liv-, Ehst- u. Kurlands. 1. Ser. Bd. 1. 1854. p. 146, 193, 196, sowie M. GLASENAPP l. c. (hier 0,15% CaSO₄).

¹ Beitrag zur Kenntnis der Sulfatreduktion durch Bakterien. (Centralblatt f. Bakteriologie. 2. Abt. Bd. XI. 1903. p. 83.)

² An Stelle des in Riga nicht erhältlich gewesenen Natriumlaktats wurde bei den Versuchen teils Natriumformiat, teils Natriumacetat verwendet.

form, darunter gekrümmte, welche Gestalt z. B. für *Spirillum* (*Microspira*) *desulfuricans* charakteristisch ist¹. Der schwarze Bodensatz erwies sich als eine u. d. M. schmutziggraue Bakterienhaut, die gespickt vollgelagert ist mit winzigen Kügelchen von schwarzem Eisensulfidhydrat.

Sämtliche mit sterilisiertem Sapropel geimpfte Proben ergaben weder einen Absatz von Schwefeleisenhydrat, noch eine durch Oxydation hervorgerufene Schwefelbildung, noch ließen sie beim Öffnen der Flaschen einen Schwefelwasserstoffgeruch wahrnehmen.

Ein weiterer Versuch bezweckte, quantitative Anhaltspunkte für die Eisenfällung zu gewinnen. Zu $\frac{1}{2}$ l sterilisierter und mit einer Spur frischen Arensbürger „Heilschlamm“ geimpften Nährflüssigkeit wurden 0,0223 g MOHR's Salz (= 0,0032 Fe) zugesetzt. Nachdem die Flasche 10 Tage im Brutschrank und dann noch 4 Wochen bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde in der vom gefällten Eisensulfidhydrat abfiltrierten Flüssigkeit durch Herrn S. BLUMENFELD, Assistent an der Chemischen Versuchsanstalt, der Eisengehalt bestimmt². Es wurden gefunden 0,000336 g Fe, so daß hiermit 89,5% des Gesamteisengehalts der Nährlösung gefällt worden waren.

Bei einem anderen Versuche war $\frac{1}{2}$ l nicht sterilisierter Nährlösung mit frischem Sapropel aus der Stintseebucht geimpft und 0,0600 g MOHR's Salz zugesetzt worden. Die Ausfällung von Schwefeleisenhydrat begann erst nach 6 Wochen. Bei der Untersuchung der Flüssigkeit zeigten sich zahllose, meist abgestorbene Individuen der einzelligen Alge *Clamydomonas*³, die auch im frischen Stintseeschlamm vorkommt. Der von dieser Alge produzierte Sauerstoff war ein Hindernis für eine starke Vermehrung der desulfurierenden Bakterien gewesen, die erst dann sich ungehindert entwickeln und damit die Fällung von Eisensulfidhydrat einleiten konnten, als jene Algen größtenteils abgestorben waren.

So ist denn durch vorstehende Versuche nachgewiesen, daß in den benutzten rezenten Sapropelen desulfurierende Bakterien vorhanden sind und daß der in jenen enthaltene freie Schwefel nicht durch unmittelbare Reduktion von Sulfaten durch organische Substanz entstanden ist, sondern als Produkt der Lebenstätigkeit von Schwefelbakterien biogener Herkunft

¹ Siehe Fig. 4 auf p. 111 von W. BEYERINCK's Abhandlung (Über *Spirillum desulfuricans* als Ursache von Sulfatreduktion. Centralbl. f. Bakt. 2. Abt. Bd. I), sowie Fig. 5 der zu A. VAN DELDEN's Abhandlung (l. c.) gehörigen Tafel.

² Nach Zerstörung der organischen Substanz mittelst konz. H_2SO_4 und $KHSO_4$ sowie Oxydation wurde mit NH_3 Eisenhydroxyd gefällt, dies in HCl gelöst und der Eisengehalt jodometrisch bestimmt.

³ Bestimmung durch den Assistenten Dr. O. TREBU ausgeführt.

ist. Es liegt demnach kaustobiolithischer Schwefel vor. Die Schwefelbakterien sind, weil purpurfarben, im Arensburger Schlamm ohne weiteres sichtbar; im Stintseeschlamm müssen farblose Arten vorhanden sein. Im altalluvialen, 5 m tief gelegenen Suschenhofer Sapropel existieren, wie vorauszusehen war, die desulfurierenden Bakterien nicht mehr; sein Schwefelgehalt muß aber gleicher Herkunft sein, da die Entstehungsbedingungen dieses Sapropels die gleichen gewesen sind wie bei den rezenten Analoga.

Durch die vorstehenden Untersuchungen hat die eingangs erwähnte Schlußfolgerung, daß die miocänen melnikowithaltigen Tone des Gouvernements Samara ursprüngliche Sapropelablagerungen gewesen, eine weitere Stütze erhalten, so daß an der Tatsache selbst wohl nicht mehr gezweifelt werden kann.

Riga, Technische Hochschule, Mai 1913.

Bauxit in neuem Licht.

Von **Fran Tučan** in Zagreb (Agram, Kroatien).

In einer Notiz¹ über die Bauxitfrage, in welcher C. DOELTER und E. DITTLER die Ansicht vertreten, daß Bauxit ein Mineral und keine Gesteinsart und daß sein Wassergehalt nicht konstant ist, schreiben die genannten Autoren unter anderem auch folgendes: „M. KIŠPATIĆ ist nun erfreulicherweise unabhängig von uns und auf einem anderen als dem von uns eingeschlagenen Wege zu ähnlichen Resultaten gekommen.“ Wer KIŠPATIĆ's und meine Abhandlungen² über die Bauxit bezw. über die Terra rossa gelesen hat und die Abhandlungen DOELTER's und DITTLER's über dieselbe Frage, konnte leicht entnehmen, daß die Resultate unserer Untersuchungen und der Untersuchungen DOELTER-DITTLER's nicht ähnlich sind, und daß sie dies auch nicht sein können, da KIŠPATIĆ und ich bei der Bauxituntersuchung ein ganz verschiedenes Thema von jenem DOELTER-DITTLER's bearbeiten.

Die genannten Autoren beschäftigten sich mit der längst bekannten Tatsache — mit der kolloiden Natur des „Bauxits“ und kamen mittels der Methode der Anfärbung zum Resultat, „daß unter dem Namen Bauxit zweierlei verstanden wurde: 1. ein kolloides Aluminiumhydrat, der eigentliche Bauxit, das Ausgangsprodukt der bauxitischen Umwandlung; 2. ein Gemenge von Diaspor, Hydrargillit, Limonit und Kaolin mit wechselnden Mengen des

¹ C. DOELTER und E. DITTLER, Bauxit oder Sporogelit? Dies. Centralbl. 1913. p. 193.

² F. TUČAN, Terra rossa, deren Natur und Entstehung. N. Jahrb. f. Min. etc. Beil.-Bd. XXXV. p. 401. — M. KIŠPATIĆ, Bauxite des kroatischen Karstes und ihre Entstehung. Ibidem p. 513.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: [1913](#)

Autor(en)/Author(s): Doss Bruno

Artikel/Article: [Das Vorkommen von freiem Schwefel in Sapropelen. 490-495](#)