© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Mitteilungen der Geologischen Gesellschaft in Wien
53. Band 1960

S. 133–176, mit 13 Tabellen

Mikronaphtha und die Entstehung des Erdöls

Von **Karl Krejci-Graf** *)

Mit 13 Tabellen

INHALT

1. Einleitung 133
2. Die Entstehungs-Theorie von Wassojewitsch 135
   21. Erdölbildende Organismen und Stoffe 135
   22. Mikronaphtha in rezenten Ablagerungen 145
   23. Mikronaphtha in Sedimenten 147
   24. Die Bildung des Erdöls (Makronaphtha) 153
3. Diskussion 157
   31. Ausgangsstoffe der Erdölbildung 157
   32. Mikronaphtha 159
   33. Von der Mikronaphtha zum Erdöl 165
   34. Geochemie 169
4. Zusammenfassung 172
5. Literatur 173

1. Einleitung

Die Diskussion über die Entstehung des Erdöls schwankt dauernd zwischen zwei Polen: Die einen nehmen an, daß sich Erdöl überall bildet; sie sind dann in Verlegenheit zu erklären, warum es an so vielen Orten fehlt. Die anderen nehmen an, Erdöl bildete sich nur unter besonderen Bedingungen; sie müssen dann nachweisen, daß solche Bedingungen im Bereich der heutigen Ölfelder gegeben waren bzw. wie das Öl aus seinem Bildungsort in die heutigen Lagerstätten gelangte. Das letzte Problem stellt sich allerdings auch für die erste Gruppe, da es nur wenige Leute gibt, die daran denken, daß Öl in magmatischen oder metamorphen Gesteinen, oder auch nur in Sanden entstanden sei.

Wir sprechen hier stets vom Erdöl der nutzbaren Lagerstätten; solche liegen meist in den Poren der Sande, in Klüften oder Groß-Hohlräumen (vugs) der Kalke, aber gelegentlich auch in Klüften oder anderen Hohlräumen von Granit, Gneis, Serpentin usw. (Symposium).

Die erste ernstzunehmende Hypothese über die Entstehung des Erdöls kam von den Chemikern: anorganische Entstehung aus Carbiden. Es

*) Anschrift: Prof. Dr. K. Krejci-Graf, Geologisch-Paläontologisches Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Senckenberg-Anlage 32, Frankfurt am Main.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

ist interessant zu verfolgen, wie die Kritik und endliche Ablehnung wissenschaftlicher Hypothesen zunächst gar nicht an den schwächsten Punkten ansetzt, ja wie oft völlig richtige Schlüsse abgelehnt werden — und wenn dann der *consensus omnium* eine Hypothese getötet hat, ist sie unmodern, selbst wenn sich herausstellt, daß die zur Ablehnung führenden Schlüsse falsch waren. So ging es der Carbid-Theorie. Sie wurde nicht abgelehnt, weil sie einen Zusammenhang des Erdöls mit Erdtiefen verlangte, die sonst in der geologischen Spekulation keine Rolle spielen, oder weil ein Zusammenhang mit Gesteinen der Erdtiefe — Magma und Migma — sowie den Verbindungswegen der Tiefe zur Oberfläche — den Vulkanen — nicht nur nicht nachweisbar war, sondern geradezu eine negative Korrelation zwischen solchen Plätzen und Gesteinen einerseits und dem Erdöl andererseits bestand: sie wurde vielmehr abgelehnt, weil sie eine Einwanderung des Erdöls in die erdölführenden Gesteine fordern mußte.

Die Geologen setzten dem eine organische Theorie gegenüber, die aber nunmehr, gezwungen durch die Gründe der Ablehnung der anorganischen Theorie, den entgegengesetzten Standpunkt vertrat: das Erdöl ist primär (heute würden wir sagen authigen), es ist an dem Ort entstanden, an dem man es findet. Und nicht genug damit, man zog daraus meistens noch einen nicht zu rechtfertigenden Schluß: es habe keinen Sinn, tiefer als bis zu dem als ölführend bekannten Horizont zu bohren.

Die Folgen waren verheerend. Immer wieder brach ein Praktiker aus — oft in Verzweiflung und mit seinem letzten Kredit —, bohrte tiefer und entdeckte neue reichere Lagerstätten; ich erinnere nur an die DRADER-Schicht des Ölfeldes Moreni in Rumänien.

Ich möchte nicht die ganze lange Geschichte der Ölgeologie hier ausbreiten; sie ist eine Illustration zu dem Sprichwort „a little learning is a dangerous thing".

Inzwischen haben wir einiges gelernt und sind in den Schlüssen bescheidener geworden.

Die Bindung des Erdöls an die Sediment-Gesteine ist nunmehr statistisch gesichert; die Ausnahmen liegen ölführenden Sedimenten derart benachbart, daß sie leicht durch Einwanderung erklärt werden können. — Wanderungen sind unabweislich, seit wir Gänge von Erdöl-Derivaten — Ozokerit und Asphalt — bis zu Tiefen von einigen hundert Metern kennen, und in den Salsen der Erdgas- und Erdölfelder einen „sedimentären Vulkanismus" vorexerziert bekommen.

Wohl als erster setzte sich anfangs der Zwanzigerjahre K. Friedl für eine Vertikal-Migration ein, aber auch heute noch gilt eine solche Hypothese als irgendwie anrüchig.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Heute werden viele Tatsachen von beiden Seiten gleich beurteilt, aber der grundlegende Unterschied ist dennoch da: Ubiquität gegen räumliche und zeitliche Beschränkung der Erdölbildung. Wiederum scheinen mir Gründe mitzuspielen, die nicht unbedingt sachlich gerechtfertigt sind. Die Ubiquität hat ihre Anhänger besonders in Kreisen, die Explorationsarbeiten zu vertreten wünschen. Sie brauchen dann nur mehr, wie das heute in den führenden Büchern und Zeitschriften der Ölgeologie üblich ist, die Bereiche der Sedimentbecken anzugeben, und diese sind dann durch die Ubiquität erdölhöffige Gebiete per definitionem. Unerklärt bleiben allerdings die Mißerfolge gründlicher Explorationsarbeiten in vielen Sedimentbecken der Erde. So z. B. hält sich das Erdöl recht auffällig an das Gebiet der Deutschen Bundesrepublik; am alpin-karpathischen Gürtel ist das Öl recht ungleich verteilt usw. Die Sedimentbecken sind eine notwendige, aber nicht ausreichende Bedingung für die Entstehung von Erdöllagerstätten.

Andererseits müssen die Anhänger einer auf bestimmte Ablagerungsverhältnisse beschränkten Erdölbildung — darunter der Verfasser — zugeben, daß ihre Bedingungen unnötig hart waren.

Ausgehend von Untersuchungen am Kaukasus hat N. B. Wassojewitsch eine zusammenfassende Theorie erarbeitet, die den heutigen Stand der Wissenschaft darstellt. Sie dürfte nach Meinung des Verfassers dieses Referats nur noch in Details, besonders in der verschiedenen Bewertung einzelner Details, zu ändern sein. Der Verfasser hat seinerzeit die Ansichten des verdienten rumänischen Forschers L. Mrazec übersetzt, um sie der deutschen Fachwelt näher zu bringen, er möchte mit dem vorliegenden Referat ein Gleiches für die Arbeiten von Wassojewitsch tun. Wenn in der Diskussion die Zustimmung in den meisten Punkten (als selbstverständlich) nicht, die Kritik dagegen stark hervortritt, so entspricht das lediglich dem mephistophelischen Charakter des Verfassers dieses Referats.

2. Die Entstehungstheorie von WASSOJEWITSCH

Wassojewitsch definiert: Erdöl ist eine flüssige, aus ursprünglich dispersen, hydrophoben Komponenten bestehende organische Substanz, die in subaquatischen Ablagerungen eingebettet wurde und die Möglichkeit bekam, durch Migration Anhäufungen verschiedensten Maßstabs zu bilden.

21. Erdölbildende Organismen und Stoffe

Kohlenwasserstoffe (KW) finden sich in den verschiedensten Pflanzen und Tieren. Das n-Heptan für den Klopftest wird aus Terpentin von *Pinus jeffreysi* und *Pinus sabineana* gewonnen (Scheuble). Zahlreiche flüssige und feste n-Alkane, Aromaten und ungesättigte KW wurden ebensowohl in Landpflanzen gefunden wie in Wasserpflanzen (Karrer).

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Das Clarke (mittlerer Gehalt der Erdkruste) an KW des Erdöltyps ist anscheinend nicht kleiner als 100 g per Kubikmeter Gestein, oder etwa 0,004% (WASSOJEWITSCH, freundliche briefliche Mitteilung).

WASSOJEWITSCH (1955, S. 23) bespricht zunächst die erdölbildenden Organismen. Er geht von folgenden Tatsachen aus (S. 28):

1. Die erdrückende Mehrheit authigener Erdöllagerstätten ist an marine oder brackische Ablagerungen gebunden.
2. Erdöl findet sich vom Cambrium ab in Schichten aller geologischen Zeiten.
3. Verschieden alte Erdöle zeigen keine wesentlichen Verschiedenheiten.
4. Erdöl-Kohlenwasserstoffe sind, wenn auch in sehr kleinen Mengen, in den betreffenden Sedimenten weit verbreitet.

Die ersten beiden Punkte sind Aussagen der Statistik. Punkt 4 ist seit etwa 30 Jahren ebenfalls gut belegt. Punkt 3 ist ebenso richtig wie die anderen Punkte, dennoch halte ich einige Bemerkungen für zweckmäßig.

Das Erdöl besteht im Wesentlichen aus den drei großen Kohlenwasserstoffgruppen der Alkane, Naphthene und Aromaten. Der Gehalt an Aromaten schwankt, der Gehalt an Alkanen nimmt nach unten meist eindeutig zu, der an Naphthenen ab; dabei betrifft die Abnahme der Alkane nach oben besonders die höher siedenden Fraktionen, während die Naphthene in allen Fraktionen außer den leichtesten zunehmen. Bei den Aromaten wird manchmal eine Zunahme in den hochsiedenden Fraktionen mit abnehmender Tiefe, in den niedrigsiedenden Fraktionen mit zunehmender Tiefe festgestellt (z. B. Moreni: CASIMIR), aber auch das Gegenteil kommt vor (in den Paraffinölen von Câmpeni und Tetzcani, deren Dichte nach oben abnimmt, wobei die tiefsten Öle schwärzlich, die höchsten weinfarbig durchsichtig sind). Da die nach oben abnehmenden höhermolekularen Alkane (Paraffine) einen hochliegenden Stockpunkt haben, sind die an diesen Stoffen reichen Erdöle, die Paraffinöle, durch einen Stockpunkt über 0^0, manchmal bis zu $+ 25$ bis $+ 30^0$, gekennzeichnet. Demgegenüber haben die an höheren Alkanen armen, aber an ringförmigen KW reichen Asphaltöle einen Stockpunkt unter 0^0, oft zwischen -5 und -10^0. Diese Regel gilt n i c h t für die lediglich aus niedrigsiedenden Stoffen bestehenden Naturbenzine, die stets reich an Alkanen sind, die aber wegen ihrer kleinen Moleküle auch einen niedrigen Stockpunkt haben.

Es besteht also eine sehr häufig geltende Regel, daß innerhalb einer und derselben Lagerstätte die Paraffinöle unten, die Asphaltöle oben liegen. Hand in Hand damit geht eine Dichtezunahme der Öle nach oben.

Es gibt auch Ausnahmen, wo Paraffinöle zwischen oder über Asphaltölen liegen. In Polen z. B. liegen Paraffinöle in Grabownica u n t e r Asphaltölen; in Rajskie, Iwonicz und Schodnica aber ü b e r Asphaltölen

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

(BOHDANOWICZ); in Rumänien liegt in Moreni und Gura Ocnitzei Paraffinöl unter und zwischen Asphaltölen (KREJCI-GRAF 1955, S. 119).

Betrachtet man lediglich e i n e Lagerstätte, so kommt man leicht zu der Annahme, Klima, Flora oder Fauna müßten sich geändert haben, um die verschiedenen übereinander liegenden Öltypen zu liefern. Betrachtet man aber mehrere Lagerstätten, so findet man selbst in benachbarten Ölfeldern, daß dieselben geologischen Schichten einmal den einen Typ, das anderemal den anderen Typ enthalten, je nach der Lage der betreffenden Schichten zur heutigen Oberfläche oder einer fossilen Erosionsfläche. Bei dieser Sachlage kann die Natur des Öls nur durch spätere Umbildungen verursacht sein. Entweder werden die Naphthene in der Tiefe zu Paraffinen oder die Paraffine an der Oberfläche zu Naphthenen. Jedenfalls aber hat WASSOJEWITSCH auch mit Punkt 3 recht; vom Ordoviz bis zum Jung-Pliocän finden sich sowohl Asphaltöle wie Paraffinöle; auch aromatenreiche Erdöle sind zeitlich gesehen regellos verteilt. Wir finden also Erdöle aller Typen zu allen Zeiten und ganz überwiegend in subaquatischen, marinen oder brackischen Ablagerungen.

Schon die cambrischen Organismen waren also imstande, Erdöl zu liefern. Da die Erdöle seither chemisch immer dieselbe Variationsbreite zeigen, liegt es nahe, als Erdöllieferanten solche Organismen anzusehen, die schon im Cambrium vorhanden waren und sich seither nicht wesentlich geändert haben. Solche Formen finden wir praktisch nur unter den Protophyten und Protozoen des Planktons. Die Landpflanzen (und Landtiere) scheiden jedenfalls aus, da sie bis zum Devon nur eine geringe Rolle spielen, und, soweit sie in ihrer organischen Substanz erhalten blieben, als Kohle vorliegen; auch spielen Landpflanzen und -tiere in marinen Ablagerungen, und in solchen findet sich die Hauptmenge des Erdöls, nur eine sehr geringe Rolle.

WASSOJEWITSCH (1955, S. 28) fügt hinzu, daß die organischen Stoffe, die vom Land ins Meer gelangen, ihrem chemischen Aufbau nach weit von den KW entfernt sind und zu den beständigen Verbindungen gehören, die keinen weiteren Veränderungen unterliegen, jedenfalls nicht in Richtung des Erdöls.

Hier möchte ich etwas einschränken. Zwar tritt bei beschränktem Sauerstoffzutritt die normale Inkohlung ein, die, wie die Massenbilanz kohliger Blätter in Sandsteinen oder Schiefern zeigt, sowohl Cellulose wie Lignin und wohl auch noch andere Stoffe ergreift. An trockenen Standorten wird Cellulose erhalten (papierartige Holzreste), während Lignin verschwindet und der Humusgehalt in eben dem Maße zunimmt, wie der Lignin-Gehalt abnimmt (GROSSKOPF). Unter Wasser wird bei Sauerstoffzutritt Cellulose rasch vergärt und verschwindet so schnell, daß sie bereits in wenigen

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Monaten nicht mehr nachweisbar ist (PETERSEN & JENSEN, S. 14); Pektosen bleiben zunächst erhalten, werden aber wahrscheinlich ebenfalls durch Bakterien fermentiert (JENSEN, S. 23); Pentosan wird unter aeroben Bedingungen besser erhalten und reichert sich verhältnismäßig an (JENSEN, S. 9 ff., vgl. ISSATSCHENKO). Selbst bei der Inkohlung verschwindet Cellulose, anscheinend durch bakterielle Zerstörung (JURASKY; LEGG & WHEELER). Aber selbst unter anaeroben Bedingungen bleibt ein Teil der Holzbestandteile erhalten und liegt in den verkohlten Hölzern der Sapropele vor; das gibt WASSOJEWITSCH recht.

Die Beschränkung der ölbildenden Organismen auf solche Formen, die schon im Cambrium vorhanden waren, wäre nicht nötig, wenn sich nachweisen ließe, daß auch andere Organismen Stoffe enthalten, die denen der

Tabelle 1. Bilanz der organischen Substanzen im Schwarzen Meer. (WASSOJEWITSCH 1955, S. 29)

Organismen	Bio-Masse [Mio t]	Jährliche Produktion [Mio t]	[%]
Plankton i. allg.	**15,0**	2745	
Phytoplankton (ohne Bakterien)	13,5	2700	13
Zooplankton	1,5	45	0,22
Benthos i. allg.	**40.0**	80	
Makrophyten	20,0	40	0,19
Zoobenthos	20,0	40	0,19
Bakterien im Wasser	**30,0**	12000 . . . 18000	
Purpur-Bakterien	20,0	6000 . . . 8000	28,80
Andere Bakterien	10,0	6000 . . . 8000	28,80
Bakterien im Boden	**10,0**	6000 . . . 8000	28,80
Fische	**1,0**	0,17	—
Summe	**96,0**	20.825 *)	100

*) Addition der niedrigsten Ziffern.

Protisten etc. gleich sind oder gleiche Umbildungsprodukte liefern. Soweit unsere Kenntnis heute reicht, ist eine solche gleichartige Organisation öfters bei Bewohnern desselben Milieus gegeben. WASSOJEWITSCH geht daher weiterhin vom Plankton aus, dessen systematische Zusammensetzung sich seit dem Cambrium zwar geändert hat, dessen Organisation

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

aber aus mechanischen Gründen ähnlich geblieben sein muß — und, soweit wir an Fossilien nachprüfen können, ähnlich geblieben ist.

Unter den Organismen, welche die organische Substanz innerhalb der Ablagerungen umbilden, dürfte eine Gruppe ebenfalls seit dem Cambrium organisationsmäßig gleichgeblieben sein: es sind dies die Bakterien und andere Pilze, insbesondere die anaeroben, die bei sauerstofffreiem H_2S-führendem Überbodenwasser das einzige Bodenleben darstellen. Das Verhältnis der Spurenmetalle und Kohlenstoff-Isotope ist in solchen Ablagerungen (Sapropeliten) seit dem Archaikum dasselbe.

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß die Jahresproduktion im Schwarzen Meer (6,5 kg/m²) 200mal größer ist als die in einem gegebenen Moment vorhandene organische Substanz [in der Kieler Bucht ist das Verhältnis 70 : 1]; katastrophale Tötung des gesamten Lebens würde also nur so viel Stoff liefern, wie in 2 Tagen (in der Kieler Bucht in 5 Tagen) produziert wird. Ein großer Teil der absterbenden Substanz bleibt allerdings im Zyklus des Lebens.

Tabelle 2. Jahresproduktion des Kaspi.
(Brujewitsch in Wassojewitsch 1955 a, S. 30)

Organismen	Naßgewicht Mil. t	%	Trockengewicht Mill. t	%
Bakterien	2000	61,0	400	75,0
Phytoplankton	1000	30,5	100	18,7
Zooplankton	150	4,5	15	2,8
Zoobenthos	120	3,6	18	3,3
Phytobenthos	3	0,09	0,375	0,07
Fische	3	0,09	0,900	0,16
Summe	3276	∞ 100	534,275	∞ 100

Im Plankton des Schwarzen Meeres überwiegt das Phytoplankton und insbesondere die Bakterien. 50% der organischen Substanz sind Eiweiße, 10% Fette; KW sind vorhanden. Das Verhältnis C : H liegt um 6,5, ähnlich wie im Erdöl. —> 8% des Trockengewichts sind extrahierbares Bitumen mit C : H = 6,6, wie beim Erdöl von Grozny; fast 40% des Extraktes sind Öle, 1/6 bis 1/5 davon sind KW. — Kaspi-Plankton hat bis 10% Bitumen, davon 6,2% KW. Diese KW sind im wesentlichen n-Alkane und Naphthene; nur geringe Anzeichen aromatischer Strukturen wurden gefunden. Smith (S. 401) fand bei *Pomatonus saltatrix* (bluefish) 0.0058% Alkanonaphthene in der Trockensubstanz, bei Austern 0,0045%, vermutlich meist polyzyklische Naphthene.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Tabelle 3. Der organische Gehalt des Planktons, rezenter und subrezenter

	Ort	Stufe	Gestein	Tiefe [1]) m	Organ. C im Gestein %
Schwarzes Meer	Rezentes Plankton 1952	—	—	—	32,12 [2])
	Oberflächen-Schicht		Phaseolinen-Ton	W 170	1,93
	Schlamm	Alter Mytilus-Ton	Aleurit-Ton	W 50	1,32
	mittlerer Teil des Kerns			0,87 — 1,76	
	mittlerer und unterer Teil des Kerns			W 1400	2,24
				W 1700	4,29
	⌀ 10 Proben			—	1,48
Kaspi	Schlamm			W 20	1,50
NE-KAUKASUS	Sunžen Sde. 54		Ton	549—556	3,22
	Ozek-Suat	Karagan	Ton	816,5 — 823,8	2,95
	Ozek-Suat, ⌀ 8 Proben	Karagan-Maikop		781—963	1,30
	Marina-Kolodza	Karagan	Ton	60,7 — 64,7	2,14
	Marina-Kolodza ⌀ 9 Pr.	Tschokrak	Ton	2—98	1,44
	Marina-Kolodza ⌀ 9 Pr.	Karagan	Ton	2—98	1,34—1,7
	Sulak-Fluß	Karagan	Tone	—	1,62
	Sernowodsk	Tschokrak	Tone	—	2,26
	Sernowodsk	Tschokrak	ölführender Aleurolit		0,85
	Argun-Fluß	Ob. Tschokrak	Ton		2,62
	Argun-Fluß	Ob. Maikop	Ton		1,62
	Argun-Fluß	Unt. Maikop	Aleurolit		0,49
	Rubas-Čaj-Fluß	Unt. Maikop	Ton		0,52
Erdöl	Groznyj		paraffinfrei		
	Groznyj		paraffinös		86
	Schwankungen der Zusammensetzung der Erdöle der Welt				79—89

[1]) W = Wassertiefe, alle anderen Angaben Tiefen unter der Sedimentoberfläche bzw. unter Tag.

[2]) % des Trockengewichts

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Meeres-Sedimente und tertiärer Gesteine des Nord-Kaukasus.

(WASSOJEWITSCH 1955, S. 32)

	Bitumen				Gruppenzusammensetzung der Bitumen			KW %	
Extrakt der Trocken-subst. %	C	H	S	C:H	Öl	Harz	Asphal.ene	im Öl	im Bitumen
8,41	67,4	10,2		6,6	38,8	10,9	50,1	18,6	7,2
0,122	69,15	10,45		6,61	39,2	28,53	31,2	21,9	8,6
0,061	70,6	10,55	0,82	6,67	26,8	33,6	37,9	35,8	9,6
	74,16	11,03		6,7					
	79,84	11,90		6,7					
0,10	70,66	10,88	1,14	6,41	39,0	20,71	38,6	30,8	11,7
0,44	76,93	9,6		7,7	22,31	27,49	49,32	63,2	14,1
0,046	78,56	10,80		7,56	43,33	44,99	11,61	45,46	19,6
0,015					41,72	46,37	10,35		
0,05	69,21	10,45		6,32	32,98	60,43	6,95		
0,047	77,75	11,02		7,05	46,95	45,72	1,41	43,0	
0,033	70,41	10,39		6,7	17,61	70,54	12,60		
0,047	72,43	10,56		6,8	32,49	60,5—49,8	1,2—8,2		
0,032					32,1—	52,43—	14,61—		
					33,9	53,52	15,51		
0,007	73,63	9,84		7,48	42,43	53,47	4,10		
0,4	84,06	17,79		6,57	68,11	25,88	5,83		
0,08	77,21	10,65		7,25	49,85	33,76	16,3		
0,02	78,47	12,63		6,23	52,87	43,26	4,17		
0,34	87,04	12,14		7,22	59,29	36,44	3,16		
	78,58	11,53		6,8	39,32	56,16	3,44		
					86	12	2		
100				6,6	93	6	0,9		
100	79—89	9—15	0,01—5,5	5,5—8,5	60—100	0,35	0—6		

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Tabelle 4. Zusammensetzung des Extrakts aus rezentem Plankton

Ort	Art der Probe	Gehalt in % des Rückstandes		Gruppen-Zusammensetzung der Bitumen			
		Org. C	Extrahiertes Bitumen	Öl	Harze in Benzol	Harze in Benzol-Alkohol	Asphaltene
Schwarzes Meer	Plankton	32,12	8,40	38,80	6,90	4,00	50,10
Schwarzes Meer	Tiefseeton	2,04	0,202	40,30	3,60	4,30	45,9
Laguna Madre	Schwarzer organogener Schlamm	—	0,18	—	—	—	—
Golf von Mexico	Tone 15,6—16 m unter dem Meeresboden	—	0,032	—	—	—	—
Sunžen (Slentsov Bezirk)	Jungtertiär	3,22	0,058	43,33	21,22	23,77	11,61
Adži (Dagestan)	Jungtertiär	1,43	0,057	56,08	12,37	19,72	5,83

+ = kleinere Mengen ++ = mittlere Mengen +++ = größere Mengen

Tabelle 5. Bitumen in Bakterien (Wassojewitsch 1955, S. 35) nach P. V. Stone und K. E. Zobell. Lösungsmittel Äthanol-Äther.

Gehalte in %	*Vibrio ponticus*	*Serratia marinorubrum*
Bitumen (vom Trockengewicht)	3,4	6,5
Öle (unverseifte)	0,15	0,75
KW	0,03	0,25
C	85,96	
H	13,99	
C : H	6,14	

Nach Tabelle 5 scheint der Gehalt an KW in Bakterien erheblich höher zu liegen als bei höheren Organismen. Die bakterielle Umbildung scheint daher von großer Bedeutung zu sein für die Bildung von KW. Bakterien aber finden sich ebensowohl in durchlüfteten Ozeanen bis zu den größten Tiefen (bei 10 km im Philippinen-Graben bis 1,000.000 Exemplare per Gramm ungetrockneten Sediments) wie in den sauerstofflosen, schwefelwasserstoffführenden Tiefen des Schwarzen Meeres (Wassojewitsch 1955, S. 36). Bakterien zersetzen die meisten organischen Substanzen, ihre Produktivität übertrifft die der übrigen Organismen um Größenordnungen (Tabelle 1).

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

und fossilen Gesteinen. (MUROMTSEVA & ŠIŠKOVA in WASSOJEWITSCH 1955, S. 34)

Elementar-Zusammensetzung der Bitumen					Charakter des Öls nach dem IR Spektrum		
C	H	O+S	C:H (Atome)	C:H (Gewicht)	Äther Gruppe	Paraffin Gruppe	Aromaten Gruppe
67,43	10,20	22,37	1,82	6,6	—	—	—
69,96	10,94	19,10	1,88	6,4	—	—	—
50,50	8,70	—	2,07	5,8	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
78,56	10,80	11,36	1,66	7,27	+	++	+++
81,24	10,80	7,96	1,59	7,5	+	++	+++

Lignin (Grundkomponente β-Oxyhydroconiferyl-Alkohol) wird bei Luftzutritt zerstört, anaerob nur zu Huminsäuren abgebaut. Lignin ist besonders in Landpflanzen, nicht in niederen Wasserpflanzen vertreten. Kein Anteil an der Erdölbildung.

Kohlehydrate vergären in Wasser bei Sauerstoffzutritt. Anaerob entstehen verschiedene organische Säuren, besonders Huminsäuren; es entweichen H_2O, CO_2, CH_4 und H_2. Die Mikroorganismen, die sich von Kohlehydraten ernähren, bilden Eiweiße und Lipoide.

Eiweiße werden bei Luftzutritt meist völlig abgebaut; es entweichen H_2O, CO_2, NH_3, H_2S, CH_4. Anaerob können organische Verbindungen, z. B. huminosen Charakters, zurückbleiben. Die Zersetzung von Aminosäuren führt zu Fettsäuren. [Bei der Leichenwachsbildung entstehen aus Eiweiß, das zum Teil mit den typischen Strukturen der Haut, Muskelfibrillen etc. erhalten bleibt, Palmitinsäure, Stearinsäure etc., also Ketten, die länger sind als die in den gewöhnlichen Eiweißen vorhandenen]. Eiweiße sind in mikroskopischen Wasserpflanzen bis zu 20—30%, sogar bis zu 80% vorhanden. „Man kann denken, daß in die anaeroben Zonen der Ablagerungen schon Eiweiße gelangen, die nicht den ursprünglichen Wasserorganismen angehören, sondern in den Körpern der Bodenbakterien entstehen" (WASSOJEWITSCH, S. 38).

Lipoide stehen den Erdöl-KW am nächsten. Hierher gehören Fette, Harze, Wachse etc.

Fette sind Ester von Glycerin mit höheren und mittleren Fettsäuren. Bei der Hydrolyse bilden sich wasserlösliches Glycerin und widerstandsfähigere hydrophobe Fettsäuren [anaerob ist die Hydrolyse der Ester sehr verlangsamt]. Bei Sauerstoffzutritt findet völlige Mineralisierung

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Tabelle 6. Erdwachsartige Minerale.

Name	Autor	% C	% H	Kristallsystem	Härte	Dichte	Schmelzpunkt °C
Fichtelit (Tekoretin)	Braneis	86,7 bis 87	13,2 bis 13,5	monoklin	1	∞ 0,9	40—46
Scheererit	Stromeyer	93	7	monoklin	weich	1—1,2	44—45
Hatchettin	Conybeare	85,5	14,5	rhomb.?	1	0,92 bis 0,98	46—79
Evenkit	Skropyshev	85,43	14,99	mon.?	∞ 1	0,873	49—52
Alexeyevit	(Alexeyev) Karnožitzky	75,5	12,5	—	—	0,950	64—65
Hartit	Haidinger	87,8	12,2	triklin	1,5	1,04 bis 1,051	74—75
Könleinit	Schrötter	92,81	7,69	amorph.	weich	0,88	107 bis 114
Idrialin	Dumas	91,5	5,4	mon.	1—1,5	1,4 1,85	205

sll = sehr leicht löslich, ll = leicht löslich, l = löslich, wl = wenig löslich, swl = sehr wenig löslich.

statt, ohne solchen bleiben Fettsäuren u. a. kompliziertere durch Polymerisierung entstandene zum Teil zyklische Säuren zurück. Es ist möglich, daß sich die Fettsäuren in den Ablagerungen vollständig erneuern, indem die Fettsäuren aus Plankton und Benthos von den Mikroben zu körpereigenen Lipoiden umgebildet werden, die wieder zu Fettsäuren hydrolysiert werden. Abspaltung von CO_2 führt zur KW-Bildung. Diese Reaktion ist einer der vielen Wege zur Bildung zusätzlicher KW in den Ablagerungen.

Wachse sind gegen Bakterien-Einwirkung widerstandsfähig, anaerobisch fast unveränderlich.

Harze sind ebenfalls sehr beständig, doch kommen Polymerisation und Decarboxylierung vor.

Die gebildeten KW werden im allgemeinen von den Mikroben, die bessere Nahrung haben, nicht angegriffen; sie reichern sich daher an.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

(ABRAHAM, HIMMELREICH, HÖFER, TOMKEJEFF)

löslich in	Farbe	Fundort	Vorkommen in
ll. Äther wl. Alkohol	weiß	Redwitz (Bayern); Borkowitz, Mažice (Böhmen); Oldenburg; Dänemark.	Torf.
ll. Äther wl. Alkohol	weißl., grau gelb, grünl.	Uznach (St. Gallen).	Braunkohle.
sll. Äther wl. Alkohol	gelbl., weiß, schwarz werdend	Merthyr-Tydvil (Glamorgansh.); Loch Fyne, Argyllshire; Böhmen Silur; Rossitz (Mähren); Bonarka (Galizien); Wettin (Sachsen).	Seeufer; in Septarien, Geoden.
sll. Äther l Petroläther Xylol, Toluol CCl_4 Chloroform	farblos bis hellgelb	Evenki, Tunguska.	in Chalcedon-Geoden.
swl. Alkohol wl. Benzol	hellgelb	Bezirk Kalusz.	„torfartig".
ll. Äther wl. Alkohol	weiß, grau, gelb braun	Hart bei Gloggnitz; Oberdorf; Köflach-Voitsberg.	Braunkohle
l. Äther wl. Alkohol	weiß, gelb bis rotbraun	Uznach (St. Gallen; Redwitz, Bayern).	Braunkohle, in bitum. Holz.
l. Terpentinöl wl. Äther wl. Alkohol	pistaziengrün, weiß, farblos	Idria.	vermischt mit Ton und Zinnober.

[Bei Sauerstoffzutritt werden sowohl Paraffin wie Asphalt bakteriell zerstört: SCHWARTZ & MÜLLER, S. 286.]

Mengenmäßig würden auch geringe Gehalte ausreichen, um große Mengen von KW zu liefern. GORSKAJA fand im Plankton des Schwarzen Meeres und des Kaspi 0,4—0,7% KW. Rechnet man mit nur 0,1%, so erhält man für den Kaspi eine jährliche Produktion von 100.000 t KW, für das Schwarze Meer 275.000 t.

22. Mikronaphtha in rezenten Ablagerungen.

Die geringen diffusen Spuren von erdölähnlichen KW-Gemischen in den Ablagerungen nennt WASSOJEWITSCH *Mikronaphtha*. Mikronaphtha-Muttergesteine sind dann alle Gesteine, welche authigene KW der Erdölreihe enthalten, ungeachtet des weiteren Schicksals dieser KW.

Geringe Spuren von KW wurden in subaquatischen Ablagerungen verschiedener Art gefunden. Das Alter dieser KW wurde mit ^{14}C bestimmt. Die Gehalte lagen zwischen 9 und 11.700 Millionstel (SMITH).

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Tabelle 7. Charakteristik des organischen Stoffes der Ablagerungen

Typ der Ablagerung (nach W. W. WEBER)	Meerestiefe, m	Tiefe der Probenentnahme, cm	Feuchtigkeit	% der Trockensubstanz		
				unlöslicher Rest	Gehalt an Schwefel	org. Subst.
Tiefsee-Schlamm tonig	288	0	64,8	79,1	2,04	3,70
alter **Mytilus**-Schlamm tonig	68	127—230	42,5	75,9	1,67	3,04
rezenter **phaseolinus**-Schlamm tonig	68	0	52,70	60,0	1,00	1,81
rezenter aleurit.-toniger **Mytilus**-Schlamm	50	0	39,48	72,1	1,27	2,31
alter aleurit.-toniger **Mytilus**-Schlamm	50	87—176	34,48	72,5	1,32	2,40
rezenter toniger **phaseolinus**-Schlamm	170	0	60,62	70,2	1,93	3,56
alter toniger **phaseolinus**-Schlamm	170	65—170	45,28	75,6	1,51	2,74
Tiefsee-Schlamm tonig	294	0	61,11	74,6	1,38	2,51
Tiefsee-Schlamm tonig	395	0	55,18	55,7	1,82	3,30
ebenso	395	33— 98	34,4	67,9	0,86	1,56
Mittel			49,0	70,36	1,48	2,69

*) Mittel von 10 Analysen. Wenn man die Angaben über die zweite Probe, die in der zweiten Zeile von oben angeführt sind, ausnimmt, stellt sich der Gehalt an Kohlenstoff auf 71,03%, der an Wasserstoff auf 11,02%.

Ablagerungen marinen, brackischen und süßen Wassers, Algengyttjen (Laguna madre) und andere offenbar gyttja-artige Sedimente (SMITH), Sapropele (ARCHANGELSKI, 1929), Ablagerungen von Mangrovesümpfen, von sumpfigen Teichen (PAVAJ-VAJNA, 1927) enthalten Kohlenwasserstoffe. [Abgesehen von den genetisch umstrittenen Vorkommen von paraffindirt, sind besonders in Kohlen und kohligen Ablagerungen KW seit mehr als 100 Jahren bekannt (Tabelle 6). Auch flüssige KW wurden aus Naturteeren (Kohlen im Kontakt mit Vulkangesteinen) mehrfach beschrieben; sie scheinen, soweit untersucht, stets aromatenreich zu sein.]

Im Schwarzmeer-Schlamm (Tabellen 7, 8) fanden sich 1,5—3,7% org. Substanz im Trockenrückstand, d. i. 0,26—2% org. C. Der Benzol-Extrakt beträgt 2,3—5,6% der org. Substanz. 3,3% bis 8% des organischen Kohlen-

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

des Schwarzen Meeres. Nach A. I. GORSKAJA. (WASSOJEWITSCH 1955, S. 45)

% der Trockensubstanz Bitumen			Zusammensetzung d. Bitumens		Elementar-Zusammensetzung des Benzol-Extraktes					Gehalt an Fetten im Benzol-Extrakt % in Bitumen	Gehalt an Kohlenwasserstoffen %	
Benzol-Anteil	Alkohol-Benzol-Anteil	Humin-Substanz	Benzol-Anteil	Alkohol-Benzol-Anteil	C	H	S	N+O	$\frac{C}{H}$		in Fetten	in Bitumen
0,202	0,063	0,26	76,1	23,9	69,96	10,94	1,05	15,05	6,79	40,3	29,9	12,0
0,103	0,062	0,35	62,0	38,0	67,33	9,65	2,38	20,64	6,97	31,8	34,1	10,8
0,089	0,062	0,26	58,9	41,1	71,42	11,13	0,71	16,74	6,41	40,3	35,0	14,1
0,079	0,016	0,3	82,9	17,1	70,94	11,28	1,07	16,71	6,20	28,8	33,0	9,5
0,061	0,028	0,34	68,6	31,4	70,59	10,55	0,82	18,04	6,67	26,8	35,8	9,6
0,122	0,147	0,33	45,5	54,5	69,15	10,45		20,40	6,61	39,2	21,9	8,6
0,097	0,029	0,32	76,6	23,4	70,93	10,10	1,13	17,84	6,93	39,3	31,0	12,1
0,139	0,029	0,38	82,8	17,2	72,95	11,85		15,20	6,16	43,8	49,5	21,7
0,075	0,019	0,30	79,7	20,3	70,74	11,40	0,85	17,86	6,20	40,2	18,4	7,4
0,054	0,014	0,14	79,6	20,4	72,59	11,53		15,88	6,29	59,3	19,8	11,7
0,100	0,047	0,30	71,3	28,7	70,66 *)	10,88 *)	1,14	17,43	6,56	39,0	30,8	11,7

stoffes befinden sich im Benzol-Extrakt; dieses Verhältnis wird Bitumen-Koeffizient genannt und mit β bezeichnet.

In ufernahen Sedimenten des Kaspi fanden sich 0,03—0,05% „bituminöse Substanzen", β = 6—10%.

Bleibt die Mikronaphtha *) bei der Diagenese erhalten?

23. Mikronaphtha in Sedimenten.

Die Diagenese der tonigen Ablagerungen verläuft hauptsächlich in den obersten 10 m (tiefer werden die Tone noch weiter verdichtet und verfestigt; die Umbildung organischer Substanzen verläuft tiefer zweifellos sehr langsam; WASSOJEWITSCH nennt dies den Bereich der Katagenese). Innerhalb dieser Tiefen werden die KW nicht vernichtet (Tabelle 7 und WASSOJEWITSCH 1955, S. 47).

*) **Naphtha** ist im Griechischen normalerweise (außer wenn als indeclinabel gebraucht) weiblich, ebenso im Lateinischen und den modernen romanischen und slawischen Sprachen.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Tabelle 8. Analysen-Ergebnisse von Schwarzmeer-Schlammen, in % Trockengewicht.

(Nach RODIONOWA aus WASSOJEWITSCH 1955, S. 44)

Stations-Nr.	Meeres-tiefe, m	analysierter Teil des Kernes	Carbonat-Gehalt	Gehalt an		Huminsäuren		Bitum-Gehalt		
				C	org. Substanz	allg.	% der org. Subst.	allg.	% der org. Substanz	Gebundene Säuren in % des Bitumens
5	177	oberer	31,80	0,85	1,45	0,23	16,00	0,12	8,3	24,1
5	177	unterer	19,10	0,48	0,83	—	—	0,08	16,6	—
1	260	Mittelwert des ganzen Kerns	24,50	0,81	1,40	0,23	16,40	0,12	9,0	66,6
2	1300	Mittelwert des ganzen Kerns	25,70	0,77	—	—	—	—	—	—
2	1300	unterer	17,70	0,54	0,77	—	—	0,33	40,0	91,8
4	1861	oberer	19,93	2,20	3,80	0,89	23,30	0,16	4,2	} 25,4
4	1861	mittlerer und unterer	9,77	4,29	6,13	1.10	18,00	1,26	20,5	
3	1920	mittlerer	12,34	2,24	3,20	0,55	16,0	1,34	41,8	18,0
3	1920	unterer	9,11	4,21	6,00	—	—	0,65	18,3	—

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Aus dem Vergleich der Karagan- und Tschokrak-Schichten mit den faziell ähnlichen Ablagerungen des Schwarzmeer-Typus ergibt sich folgendes:

1. Die Erhaltung der organischen Substanz ist abhängig vom Gesteinstypus. Geordnet nach abnehmendem Gehalt folgen einander: Tone der H_2S-Fazies — andere Tone — aleuritische **) Tone — tonig-carbonatische Gesteine — Aleurolithe — Sandsteine (einzelne detritusführende Aleuro-Psammite fallen heraus).

2. Der absolute Gehalt an Chloroform-Extrahierbarem („Bitumina") steht im Verhältnis zum Gesteinstyp und der Menge der organischen Substanz. Kalkige Tone haben bei gleicher Menge organischen Kohlenstoffs mehr Bitumen als nichtkalkige. Bitumen findet sich in allen Tonen und Ton-Karbonat-Gesteinen; es fehlt manchmal in sandig-aleuritischen Gesteinen (könnte ausgewaschen sein) oder bildet hier sekundäre Konzentrationen.

3. Je weniger organischer Kohlenstoff vorhanden ist, um so höher ist der relative Anteil an Bitumen; von dieser Regel gibt es Ausnahmen.

4. Die Randgebiete des mittelmiocänen Beckens sind an organischer Substanz verarmt, ebenso ursprünglich geringmächtige Zonen der Karagan- und Tschokrak-Schichten. Dies kann im Zusammenhang mit der besseren Durchlüftung der Seichtwasser-Gebiete stehen.

Alkane und Naphthene spielen in Erdölmuttergesteinen ebenso wie in rezenten Ablagerungen eine größere Rolle als Aromaten [was auf die thermodynamische Stabilität zurückgeführt werden kann: Schultze, S. 734]. Rezente Ablagerungen sind reich an sauerstoffhältigen Verbindungen, sie gehen über weniger saure diffuse Bitumina der Gesteine in die sauerstofffreien Erdöle (wenn man von oberflächennahen oxydierten Erdölen absieht) über. Die Sauerstoffverbindungen der Erdöl-Harze sind verschieden von denen der rezenten Ablagerungen oder der diffusen Bitumina bitumenarmer Gesteine; für letztere sind Äther-Bindungen charakteristisch, die den Erdöl-Harzen fehlen (Tabelle 9).

Es besteht keine Gleichheit zwischen den KW der lebenden Organismen, der Mikronaphtha und des Erdöls.

Die Alkan-Naphthen-Fraktionen der diffusen Bitumina in miocänen Tonen des NE-Kaukasus bestehen aus bi- bis polycyclischen Naphthenen. Die aromatische Fraktion enthält Sauerstoff in Verbindungen, die nicht KW sind; diese sind ein Gemisch höherer Alkohole und höherer Fettsäuren: Glyzeride. Durch Depolymerisierung und Decarboxylierung können

---

) **Aleurit (von **aleuron,** Mehl) entspricht unserem Schluff, läßt sich aber wortbildnerisch leichter verarbeiten.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

sich hieraus KW bilden. STADNIKOFF meint jedoch, daß ein großer Teil der Fettsäuren zu „Kerogen" polymerisiert.

Von großer Bedeutung für die zukünftige Forschung ist die Ergründung der Natur der KW in Mikronaphthe und Makronaphtha.

DOBRJANSKI fand eine Abnahme des Gehalts an Alkanen mit steigender Siedetemperatur der Fraktionen der Erdöle. WASSOJEWITSCH (1955, S. 64) weist nach, daß dies nur für hypergen (oberflächennah) veränderte Erdöle gilt (die „einer unterirdischen Oxydation durch die Tätigkeit anaerober Mikroflora unterworfen waren"). Die Erdöle gut geschützter tieferer Lagerstätten zeigen ein anderes Verhalten; zwar haben die leichtesten Fraktionen stets ein Übergewicht an Alkanen, doch nehmen oberhalb 150° in diesen Erdölen die Alkane wieder zu.

Tabelle 9. Infrarot-Untersuchungen von Erdölen und den Ölfraktionen der Extrakte aus Organismen und Ablagerungen.

(GLEBOWSKAJA & ZACHAROW in WASSOJEWITSCH 1955, S. 64)

Absorptions-Bande / Art der Probe	5,75 μ C-O Bindung der Äther	6,25 μ aromatische Strukturen	11,1 μ nicht gedeutet	13,9 μ lange Ketten
Bakterien	+ +	+	+	+ + +
Plankton	+	+	+ +	+ + +
Heutige Ablagerungen	+ + +	+	+	+ + +
Disperses Bitumen fossiler Ablagerungen: Marina Kolodza (peripherer Teil des Tereker Beckens)	+ + +	(+)		+ + +
Disperses Bitumen fossiler Ablagerungen: Zentrale Zone des Tereker Beckens	(+)	+ +		+
Disperses Bitumen fossiler Ablagerungen: ölführende Schichten des Zweiten Baku	+ +	(+)		+ +
Erdöle	—	+ + +		+

+ wenig; + + merklich; + + + viel

Diese Erdöle enthalten wenig Naphtensäuren, aber meist Festparaffine in nennenswerter Menge, es sind hinsichtlich ihres Stockpunktes „Paraffinöle" (vergl. Tabelle 10). Heizöl (> 300°) aus dem Daz des Südflügels von Moreni hat einen Stockpunkt unter — 12°, solches aus Mäot I zwischen + 10° und + 40°, solches aus dem Mäot III zwischen + 25° und + 40° C.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Tabelle 10. Chemische Charakteristik der bei der Destillation der Erdöle von Moreni bis 300° C erhaltenen Fraktioien (CASIMIR, S. 4).

Geolog. Stufe	Rohölführende Schicht	Spez. Gewicht des Rohöles [15°C] Mittelwert	Siedegrenzen der Fraktion [°C]	bis 60	60—95	95—122	122—150	150—200	200—250	250—300	Rückstand	Verluste
Daz	Gros	0,9154	Prozentueller Gehalt der Fraktion nach der Rektifikation	0,6	1,7	3,1	4,5	7,8	8,6	8,0	65,0	0,7
			d^{15}_{15} [°C]	0,636	0,7195	0,7558	0,7753	0,8076	0,8586	0,8967	0,9718	
			Prozentgeh. d. Fraktion an: unges. Kohlenwasserst.	—	—	—	0,1	0,6	1,1	1,8		
			aromatischen „	—	3,4	5,0	7,0	14,3	28,8	42,2		
			Naphthen- „	2,7	36,0	52,1	71,3	71,4	67,6	52,2		
			Methan- „	97,3	60,6	42,9	21,6	13,7	1,5	0,8		
			Neutralharzen	—	—	—	—	—	0,2	0,9	26,6	
			Naphthensäuren	—	—	—	—	—	0,8	2,3	3,4	
Daz	Moreni und Drader	0,868	Prozentueller Gehalt der Fraktion nach der Rektifikation	1,8	6,0	6,7	6,8	9,8	9,2	7,8	50,2	1,7
			d^{15}_{15} [°C]	0,639	0,7205	0,7584	0,7795	0,8064	0,8497	0,8846	0,9564	
			Prozentgeh. d. Fraktion an: unges. Kohlenwasserst.	—	—	—	0,1	0,8	1,3	1,8		
			aromatischen „	—	7,2	14,3	20,9	26,5	30,9	38,7		
			Naphthen- „	7,9	34,7	42,0	50,5	45,8	47,6	40,9		
			Methan- „	92,1	58,1	43,7	28,4	26,9	18,2	15,1		
			Neutralharzen	—	—	—	—	—	0,6	1,0	22,9	
			Naphthensäuren	—	—	—	—	—	1,4	2,5	2,0	
Mäot	I + III	0,834	Prozentueller Gehalt der Fraktion nach der Rektifikation	2,0	5,3	6,8	6,6	8,7	9,3	7,9	52,2	1,2
			d^{15}_{15} [°C]	0,6385	0,7166	0,7503	0,7695	0,7886	0,8113	0,8281	0,8985	
			Prozentgeh. d. Fraktion an: unges. Kohlenwasserst.	—	—	—	0,1	0,5	1,1	1,1		
			aromatischen „	—	8,4	14,9	20,9	21,6	19,1	19,0		
			Naphthen- „	8,1	29,1	34,0	36,1	31,9	25,5	17,7		
			Methan- „	91,1	62,5	51,1	42,9	46,0	54,2	61,0		
			Neutralharzen	—	—	—	—	—	—	1,0	17,0	
			Naphthensäuren	—	—	—	—	—	0,1	0,2	0,22	

Anmerkung: d^{15}_{15} [°C] = Dichte bei 15° C bezogen auf Wasser von 15° C.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

In der katagenetischen Zone (vgl. oben die Beschränkung des Ausdrucks Diagenese auf die obersten Zonen; in der deutschen Literatur hat man für tiefere Bereiche, zu denen im zweiten Fall ausdrücklich auch der Bereich der Erdölbildung gelten sollte, 1927 die Worte Metagenese [KUMM] und Anchimetamorphose [HARRASSOWITZ] geprägt, die sich aber nicht eingeführt haben) erhält die ursprüngliche Mikronaphtha Zuwachs durch Veränderungen anderer organischer Substanz. Die hauptsächlichen hierher gehörigen Veränderungen sind: Verlust der accessorischen Elemente, Zerfall eines Teils der Moleküle, Disproportionierung des Wasserstoffs, Decarboxylierung.

Eine Überschlagsrechnung über die Menge an KW in den Tonen des Tschokrak-Karagan-Gebietes im NE-Kaukasus ergibt folgende Werte: Gesamtmenge der Gesteine 15.000 km^3, davon $^2/_3$ Tone, Chloroformextrakt

Tabelle 11. KW-Produktion in Plankton, Mikronaphtha in Schlammen und Gesteinen, und Erdölvorräte.

(WASSOJEWITSCH 1955, S. 69)

	Quantität, t
Welt-Erdölproduktion bis 1. 1. 1955	$1{,}1 \times 10^{10}$
Nutzbare Welt-Erdölvorräte	$2{,}5 \times 10^{10}$
Alle Welt-Erdölvorräte (Schätzung)	$n \times 10^{11}$
Jährliche Photosynthese von KW in den Weltmeeren	$1{,}2 \times 10^{7}$
Jahresproduktion an KW im Plankton des Kaspi und des Schwarzen Meeres	$n \times 10^{5}$ — $n \times 10^{6}$
dasselbe für 1 Million Jahre	$n \times 10^{11}$ — $n \times 10^{12}$
Jährliche Bildung von Mikronaphtha im Schlamm des Schwarzen Meeres	$n \times 10^{4}$
dasselbe für 1 Million Jahre	$n \times 10^{10}$
Mikronaphtha-Gehalt in den Tonen der Tschokrak- und Karagan-Schichten des Terek-Beckens	$n \times 10^{8}$
Erdölvorräte der Tschokrak-Karagan-Ablagerungen des Terek-Beckens (unter Berücksichtigung großer Verluste außerhalb der Fallen)	$n \times 10^{6}$ — $n \times 10^{7}$
Gesamt-Erdölbildung vom Kambrium bis heute	$n \times 10^{12}$
Jährliche Gesamt-Erdölbildung	$n \times 10^{4}$

im Durchschnitt 0,03% der Tone; KW im Extrakt 20%; Gesamtmenge dieser KW 1,5 . 10^9 t (vgl. unsere Tab. 11, und das Schema Fig. 1 in WASSOJEWITSCH, 1955 a, S. 36/37). Rechnet man mit 6,5 kg/m^2 Jahreserzeugung organischer Substanz, und mit 0,15% als jenem Teil, der bis ins Sediment

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

gelangt, so erhält man in 100 Jahren rund 1 kg/m² abgelagerte Substanz, während sich (in Umrechnung auf das verfestigte Gestein) 10 bis 20 mm Sediment (etwa 20 bis 40 kg) ablagerten, so daß die Ablagerung einige Perzent organische Substanz enthalten würde. —

Ein Teil der in den Körpern vorgebildeten und durch die Bakterien erzeugten KW kann den Bereich der Diagenese und Katagenese ohne weitere Veränderung durchlaufen. Ein anderer Teil der KW wird biochemisch oder physikochemisch zu größeren oder kleineren Molekülen umgebaut; erstere werden größtenteils vom Gestein adsorbiert, letztere gesellen sich zur Mikronaphtha. Wachse und Harze bleiben größtenteils im Gestein, Neutralharze können in die Mikronaphtha übergehen.

Die Fette geben durch Decarboxylierung die Hauptmenge der zusätzlichen Mikronaphtha. Eiweißstoffe werden rasch zerstört, liefern aber unter anaeroben Bedingungen wahrscheinlich nicht nur Methan, sondern auch andere KW. Kohlehydrate und Lignin bilden vorzugsweise humoseligninose Substanzen; ein Teil der Kohlehydrate verschwindet völlig, ein anderer bildet die Hauptmenge der unlöslichen organischen Substanz und Huminsäuren.

Kohlehydrate und Eiweiße haben Anteil an der Erdölbildung nur in d e m Maße, in dem sie Nahrung für Bakterien bilden, die in ihrem Körper Fette und KW bilden.

Die bei der Lithogenese entstehenden KW-Gemische unterliegen zum Teil weiteren Veränderungen, wie Oxydo-Reduktionen, Disproportionierung, Polymerisation und Spaltung etc. Nur ein geringer Teil der Ausgangssubstanz nimmt an der Erdölbildung teil, ein bedeutender Teil der Ausgangssubstanz wird fest und unlöslich und bildet den „unlöslichen Rest", die „kohlige Substanz", das „Kerogen". Diese Komponenten nehmen nur indirekt an der Erdölbildung teil (wenn man Methan nicht als Bestandteil des Erdöls betrachtet); a u s i h n e n e n t s t e h e n a b e r CO_2 u n d CH_4, d i e e i n e g r o ß e R o l l e s p i e l e n b e i d e r r e g i o n a l e n W a n d e r u n g, d u r c h w e l c h e d i e M i k r o n a p h t h a s i c h z u m E r d ö l s a m m e l t.

24. Die Bildung des Erdöls (Makronaphtha)

„The problem of how these small, highly dispersed droplets of hydrocarbons in the clays collect to give an oil accumulation is an important one, and one which currently is being investigated" (Smith, S. 402).

Unter den Sedimenten besitzen die Tone am meisten die Fähigkeit, sich zu verdichten (Tab. 12, Wassojewitsch 1955 a, Fig. 2, 3); dabei wird der Poreninhalt (Wasser, Gase und flüssige KW) abgegeben. [Infolge der

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Verdichtung nimmt auch die Geschwindigkeit seismischer Wellen in Tonschichten mit der Tiefe zu (v. HELMS; JOHN)].

Tabelle 12. Absolute Porosität und Raumgewicht von Tonen des NE-Kaukasus.

(WASSOJEWITSCH 1955 a, S. 62/63) nach N. B. WASSOJEWITSCH & A. M. MALTSEW.

Formation	Ø Porosität		Ø Raumgewicht	
	%	Zahl der Proben	g/cm³	Zahl der Proben
Pliocän	30	106	1,96	106
Sarmat	24	79	2,09	102
Karagan	18	148	2,11	181
Tschokrak	18,5	203	2,34	237
Maikop	17,2	112	2,28	127
Kreide	11,8	27	2,37	35
Jura	4,6	16	2,63	22

In den Maikop-Schichten ändert sich die Elementar-Zusammensetzung der Bitumina mit der Tiefe in d e r Weise, daß C und H zunehmen, N und S abnehmen; der Quotient C:H wird mit der Tiefe kleiner. Gleichartig verhalten sich auch die Erdöle dieser Schichten. Obwohl die Umbildungen ähnlich verlaufen, ist es doch möglich, daß sie mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. Man könnte denken, daß die in Tonen (deren Alumosilikate als katalytisch wirksam angesehen werden) feinverteilte Mikronaphtha einer schnelleren Umbildung unterworfen wird als das in großen Massen konzentrierte Erdöl der nutzbaren Lagerstätten.

Für die katagenetische Veränderung der Mikronaphtha ist wesentlich:

1. Der Verlust accessorischer Elemente (N, O, S).
2. Methanbildung auf Kosten der flüssigen KW.
3. Anreicherung niedrigmolekularer Komponenten infolge Molekül-Zerfalls; dazu gehören auch Gase, die sich in der Mikronaphtha lösen, die Viskosität herabsetzen und so die Mikronaphta migrationsfähiger machen.

Ein Druckunterschied zwischen den schlitzförmigen Poren der kontinuierlich verformbaren Tone und den Poren der (unterhalb der Druckfestigkeit der Sandkörner nicht kontinuierlich verformbaren) Sande begünstigt die Wanderung aus den Tonen in die Speichergesteine.

[Für die Speichergesteine sollte zunächst der hydrostatische Druck gelten, für die Tone der Druck der überlagernden Sedimente. Der Lagerstättendruck nimmt rascher zu als der hydrostatische Druck (hP). Einige

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

beobachtete Werte sind: bei 1000 m: 1,1 hP; 1500 m: 1,3 hP; 2000 m: 1,2 hP; 2600 m: 1,4 hP; 4000 m: 1,8 hP; 4600 m: 2 hP.]

Welche Tiefen sind nötig, damit die Mikronaphtha in Speichergesteine auswandern und dort Makronaphtha bilden kann? Man kann dieser Frage von verschiedenen Seiten beizukommen trachten:

1. Minimaltiefen der Versenkung der pelitischen Erdöl-Muttergesteine in den Depressions-Zonen, die als erdölsammelnde Gebiete betrachtet werden.

2. Vergleich von Porosität und Raumgewicht der Tone (unter Berechnung ihrer früheren größten Tiefenlage) in erdölführenden und nicht-erdölführenden Gebieten.

3. Versuche über Komprimierung der Tone und Auspressung flüssiger Stoffe.

4. Experimente über den Übergang von Erdöl- und Gas-Gemischen in den einphasigen Gas-Zustand.

zu 1. Bei einer Überlagerung $<$ 1500 m soll sich nur Gas, aber kein Erdöl bilden; Verschiedenheiten dieser Grenze in verschiedenen Gebieten werden angenommen; die Grenze soll sich nicht auf die Bildung von Mikronaphtha beziehen, sondern ihre Bedeutung bei der Migration und Ansammlung in den Speichergesteinen haben. Als Bestätigung können die nordwestlichen europäischen Teile der UdSSR genannt werden, wo das Fundament gewöhnlich in einer Tiefe von $<$ 1000 m lagert, sowie das Erdgas-Gebiet von Melitopol.

zu 2. Porosität und Raumgewicht der Tone lassen eine Abschätzung der maximalen Überdeckung zu. Ein großes Material liegt vor [unsere Tabelle 12 gibt nur einen Auszug], bedarf aber noch weiterer Verarbeitung. Die Tiefen, die nötig sind für den Übergang von Mikronaphtha in Makronaphtha, ergaben sich zu 1200—2600 m.

zu 3. Die Kompressions-Kurve illitischer Tone hat einen Knick bei 300 at, bei dem sogar adsorbiertes Wasser verdrängt zu werden beginnt; dieser Druck entspricht einer Überlagerung von 1500 m Sediment.

zu 4. Die Bildung einphasiger gasförmiger Systeme aus Erdölen und Gasen kann ebenfalls bei 300 at beginnen. Die kritischen Drucke im System Erdöl—Methan sind zwar groß (∞ 1000 at), werden aber durch die Gegenwart niedriger Alkane und von CO_2 sowie durch Gesteinskomponenten bedeutend erniedrigt (bis 42%).

Wir erhalten also Tiefen von 1200—2600 m (angenähert 1500—2000 m) als Minimal-Tiefen für den Übergang von Mikronaphtha in Makronaphtha. Hierzu ist jedoch einschränkend zu sagen, daß diese Zahlen für Gebiete gelten, in denen tonige Erdöl-Muttergesteine mit Speichergesteinen abwechseln.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Auch beziehen sich die Angaben auf klastische Muttergesteine. Ein großer Teil der Weltvorräte an Erdöl kommt jedoch aus Karbonaten. In vielen Fällen sind die Kalke nur Speichergesteine, wie die Sande; man kann jedoch die Kalke als Muttergesteine nicht ausschließen, obwohl sie nicht nennenswert zusammendrückbar sind; in erster Linie scheinen Dolomite in Frage zu kommen.

Der geringe Gehalt an Mikronaphtha kann nur bei Migration aus einem sehr großen Raum sich zur Makronaphtha ansammeln. Dazu gehört geneigte Lagerung durchgehend durchlässiger Schichten. Solche Neigungen gibt es i. A. nicht in unverfestigten Ablagerungen, sondern erst im Stadium der Katagenese. Die Erdöllagerstätten bilden sich nicht auf dem Wege der Umverteilung des in den Schichten vorhandenen Erdöls, sondern durch neuen Eintritt von KW aus dem Muttergestein.

Die in den Muttergesteinen verteilte Mikronaphtha ist noch nicht getrennt von den anderen Komponenten der organischen Substanz. Der Übergang in die Speichergesteine (die Bildung der Makronaphtha) kann angesehen werden als Gas-Differentiation oder als Absonderung eines Teiles der flüssigen von einer festen Phase. Es sind die beweglichsten Teile (Gase, flüssige KW und in ihnen gelöste feste Stoffe) in der Form echter oder kolloidaler Lösungen, die ausgesondert werden, während polare Verbindungen an den mineralischen oder kohligen Gesteinskomponenten sorbiert werden.

Die ursprüngliche Mikronaphtha muß jenen Erdölen am nächsten stehen, die weder durch Hypergenese (von der Oberfläche ausgehende Einflüsse) noch durch Katagenese (Anfangsstadium der Metamorphose) umgebildet wurden. Primäre Makronaphtha scheint am meisten (etwa 50%) Alkane zu enthalten, dann Naphtene, endlich Aromaten: sie ist paraffinös, wenig harzhaltig.

Die Bildung der Erdöllagerstätten des NE-Kaukasus war ein vielphasiger Vorgang. Es blieb also nach Auswanderung der beweglichen Teile jeweils ein Rest der Mikronaphtha zurück, von dem später wiederum ein Teil auswanderte, etc.

Infrarot-Spektrographie weist in Tonen nicht-ölführender Gebiete, die die gesamte Mikronaphtha enthalten, C = O und C-O-C-Bindungen nach; in erdölführenden Gebieten, in welchen ein Teil der Mikronaphtha aus den Muttertonen bereits entfernt wurde, zeigt sich eine Anreicherung aromatischer Bindungen (Aromaten sind stärker adsorbierbar).

In der hypergenen (oberflächennahen) Zone ist der wichtigste Umbildungs-Faktor des Erdöls die Lebenstätigkeit der Mikroorganismen mit Oxydierungs-Vorgängen an KW (hohe Naphthensäure-Gehalte). In der katagenetischen Zone herrschen oxydoreduktive Prozesse (Disproportio-

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

nierung des Wasserstoffes). DOBRJANSKI ist der Meinung, daß auf Kosten der hochmolekularen Stoffe hauptsächlich niedere Aromaten gebildet werden, die nachher in Naphthene und letztlich in Alkane übergehen.

[Das stimmt nicht gut zu den rumänischen Verhältnissen, wo die Zunahme der Aromaten auf Kosten der Alkane geht; die höchsten Aromaten-Gehalte finden sich hier in jung-erodierten Paraffinöl-Lagerstätten (Arbanasi 21%, Tetzcani 19,6%), während die wohlgeschützten Paraffinöl-Lagerstätten (Aricesti, Boldesti, Ceptura) 8 bis 11%; die durch hohe Naphthensäure-Gehalte ausgezeichneten Asphaltöl-Lagerstätten (Moreni, Ochiuri) 5 bis 6% Aromaten führen (CASIMIR et al.; SEVERIN). Tetzcani ist eine Lagerstätte von Paraffinölen mit nach oben abnehmender Dichte und Färbung; in größeren Tiefen haben die niedrigsiedenden Fraktionen weniger, die höheren aber mehr aromatische KW als die gleichen Fraktionen aus geringeren Tiefen (EDELEANU). — Aus den rumänischen Verhältnissen würde man schließen, daß die Aromaten ein Zwischen- oder Nebenprodukt auf dem Wege von Alkanen zu Naphthenen sind, und daß zuerst (nur oder auch) höhermolekulare Aromaten entstehen, die erst später in niedermolekulare Aromaten und/oder in Naphthene übergehen. — Dagegen ist eine Beobachtung von WETZEL (1939, S. 237) zu erwähnen, wonach kurzstreckig gewanderte Bitumina aus dem Jungtertiär Schleswig-Holsteins hellblau fluoreszieren, wie es Aromaten zukommt.]

Aus thermodynamischen Gründen (Energiegewinnung) bevorzugt WASSOJEWITSCH den Weg einer direkten Vergrößerung/Verkleinerung der Moleküle (zur thermodynamischen Stabilität vgl. AMOSOW, SCHULTZE). Die Endprodukte der Disproportionierung sind Methan und Graphit.

3. Diskussion

WASSOJEWITSCH, den wir bisher referiert haben, hat eine zusammenhängende Theorie der Erdölentstehung geliefert, die dem augenblicklichen Stand der Wissenschaft entspricht. Es scheint mir zweckmäßig, diese Theorie zur Grundlage künftiger Erörterungen zu machen. Änderungen in Details und Einfügungen anderweitiger Beobachtung werden anscheinend diese Theorie nicht mehr wesentlich verändern.

31. Ausgangsstoffe der Erdölbildung

„Since the organisms involved are very largely of the marine to semi-marine aquatic type, the organic debris might be expected to be relatively rich in both fatty and proteinaceous material; carbohydrates would probably be of lesser importance, in view of the general absence of rigid organic skeletal structures in marine plankton, as opposed to the grasses

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

and woody plants of the coastal and land areas." (HANSON in ABELSON, S. 110).

WASSOJEWITSCH nimmt ebenso wie eine Reihe amerikanischer Ölgeologen an, daß die in den Organismen enthaltenen Kohlenwasserstoffe eine wesentliche Rolle bei der Erdölbildung spielen. Dagegen ist einzuwenden, daß sich solche Kohlenwasserstoffe nicht nur in marinen und brackischen (z. B. in Mangrove-Sümpfen), sondern auch in limnischen (HANSON in ABELSON, S. 109) und terrestrischen Organismen finden, während Erdöllagerstätten ganz überwiegend an marine und brackische Ablagerungen gebunden erscheinen. Insbesondere sind die großen Kohlenbecken fast frei von nutzbaren Erdöllagerstätten, ohne daß man dies auf den polymerisierenden Einfluß kohliger Substanz zurückführen darf, da sich an marinen Einlagerungen paralischer Kohlengebiete nicht allzu selten Öltröpfchen zeigen. An der Art der Kohlenwasserstoffe kann es hierbei nicht liegen, da gerade Kiefernterpentin der Ausgangspunkt für die kommerzielle Gewinnung von n-Heptan ist. Auch dürfte die große Zahl fester Kohlenwasserstoffe der Kohlen (Tabelle 6) durch Polymerisation niedermolekularer Verbindungen entstanden sein. Es werden aber offenbar nicht alle Kohlenwasserstoffe in Gegenwart kohliger Substanzen derartig polymerisiert, wie aus dem Nebeneinander kohliger und bituminöser Substanzen (einschließlich flüssigen Erdöls) sowohl in tonigen als auch in kalkigen Gesteinen hervorgeht. Viele limnische Gesteine aber enthalten nicht m e h r kohlige Substanz als küstennahe marine oder brackische Gesteine der gleichen Korngröße. Andererseits gibt es marine und brackische Gesteine mit beträchtlichen Mengen organischer Substanz, an die keinerlei Erdöllagerstätten geknüpft sind. Schließlich ist anzunehmen, daß die zuerst vorhandenen flüssigen Stoffe auch zuerst mit den Mineralien der Ablagerungen reagieren bzw. von diesen adsorbiert werden, wobei ebenfalls Polymerisation vorkommen dürfte. So ist z. B. der asphaltierende Einfluß von Kalk statistisch belegbar, und gegen den Mineralkern zunehmend dunklere Zonen adsorbierten Bitumens sind nicht nur um Tonteilchen, sondern auch um Feldspäte bekannt.

Diese Frage scheint mir aber von geringerer Bedeutung, da die bakterielle Umbildung organischer Substanzen zweifellos viel größere Mengen an Mikronaphtha liefert, als sie in den Ausgangsorganismen enthalten sind. WASSOJEWITSCH hat diese Tatsache gebührend hervorgehoben und wir sehen in ihr die einzige grundsätzlich und mengenmäßig wichtige Quelle der flüssigen Kohlenwasserstoffe.

WASSOJEWITSCH betrachtet bei der bakteriellen Umbildung wiederum die in den Bakterien enthaltenen Kohlenwasserstoffe, und leicht zu solchen umbildbaren Stoffe wie Fette, als Hauptquelle der zusätzlichen Mikronaptha. Ich möchte daneben die außerhalb der Bakterienkörper durch die

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

bakterielle Aufspaltung größerer Moleküle abfallenden Kohlenwasserstoffe als eine, oder sogar als die Hauptquelle der Mikronaphtha ansehen. Bei solchen Aufspaltungen greifen auch weitergehende Reaktionen Platz. Dies geht z. B. daraus hervor, daß bei der Leichenwachsbildung hauptsächlich langkettige Fettsäuren (z. B. Palmitinsäure und Stearinsäure) entstehen, obwohl die Eiweißstoffe, welche (ausweislich der Mengenbilanz, und der Erhaltung von Hirn, Hautstruktur und Muskelfibrillen) an der Leichenwachsbildung beteiligt sind, keine solchen langen Ketten enthalten. Die Erhaltung der Strukturen zeigt gleichzeitig, daß ein Umweg über Fettbildung innerhalb von Bakterienkörpern weniger wahrscheinlich ist als eine Umbildung der Substanzen an Ort und Stelle, d. h. außerhalb der Bakterienkörper.

Wir möchten also die Bildung der Makronaphtha als eine bakterielle Umbildung der abgelagerten organischen Substanz innerhalb und außerhalb der Bakterienkörper ansehen. Im Zusammenhang damit möchten wir auch das Gewicht von den recht stabilen Fetten wegverlagern. Zwar verschwindet das Glycerin der Fette bei Umbildung unter (beschränktem) Sauerstoffzutritt, aber bei Vergraben von Fett in die Reduktionszone einer Ablagerung blieb sogar das Glycerin (und die Doppelbindung der Ölsäure) während der Dauer des Versuchs (zwei Jahre) erhalten (Hecht, S. 202). Wir möchten vor allem die energiereichen und dem Bakterien-Anfall so stark ausgesetzten Eiweiße (ohne die resistenten Gerüsteiweiße) in Betracht ziehen. Es scheint, daß die Gegenwart leicht umsetzbarer Eiweiße es den Bakterien ermöglicht, nebenbei auch kleinere Mengen resistenter Stoffe anzugreifen; denn in den eigentlichen Sapropelen finden sich keine gut erhaltenen Körperfossilien, vielmehr sind z. B. Fischleichen außer Verband geraten und ihre resistenten Teile über größere Flächen verteilt, während für eine Grenzfazies (z. B. bei der Sapropelisierung unserer Seeablagerungen unter dem winterlichen Eis) gerade eine besonders gute Erhaltung der Skelette im Verband, sowie Gerüsteiweiße, des Chitins usw. charakteristisch ist. Eine weitere Quelle für den Körperaufbau der Mikroorganismen sind auch die Kohlehydrate. Es ist nur eine Verschiebung in der mengenmäßigen Bewertung der einzelnen Stoffgruppen, wenn wir praktisch alle Stoffgruppen der organischen Substanz etwa in ihrem natürlichen Mengenverhältnis als Ausgangsstoffe der Erdölbildung ansehen.

32. Mikronaphtha

Natürliche Fettsäuren und Alkohole sind meist unverzweigt und enthalten eine gerade Zahl von C-Atomen, während viele der in Pflanzen und Tieren vorkommenden KW verzweigte und ungeradzahlige Ketten

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

enthalten. KW aus Erdölen und aus dem Woodford Shale zeigen kein derartiges Verhältnis. Rezentes Plankton zeigt ein Verhältnis gerader : ungerader Ketten von 1,1; in rezenten Sedimenten ist das Verhältnis 2,1. Pleistocäne Sedimente der Golfküste haben ein hohes derartiges Verhältnis, jüngere Sedimente haben eine fast gleiche Anzahl dieser beider Gruppen. Aromatische KW rezenter Schlamme des Mexikanischen Golfs sind wesentlich weniger komplex als Aromaten aus Erdölen oder dem Woodford Shale. Benzol, Naphthalin und deren flüchtigere Alkyl-Derivate (bis C_{16}) fehlen in jungen aquatischen Sedimenten vom Süßwasser bis zum Meereswasser (HANSON in ABELSON, S. 109/110).

„The conclusion, that hydrocarbons make up a normal component of recent sediments is now established beyond any doubt. It is further evident that this is true also for sediments which geologically are not ordinarily considered potential source sediments of petroleum. It appears, however, that crude oil, as we know it, is not formed in recent sediments, at least in the uppermost zones, even for marine shelf deposits. The inference is that, if the sediment is of a type to yield petroleum, the missing components must be generated at some greater depth. This, in turn, argues for the idea that source material other than plant- and animal-generated hydrocarbon is required." (HANSON in ABELSON, S. 110).

Es scheint mir daher notwendig, mehr die Qualität als die Quantität der organischen Substanzen in den Vordergrund zu stellen. Wenn die in den Organismen enthaltenen Kohlenwasserstoffe eine wesentliche Menge der Mikronaphtha liefern sollen, so würde man zweifellos erwarten dürfen, daß die Menge der gebildeten Mikronaphtha und damit die Eignung eines Gesteins zum Erdölmuttergestein mit dem Reichtum an organischer Substanz steigt und fällt, sofern nicht der andere Umbildungsmodus der Inkohlung gilt. Es ist aber in den USA sprichwörtlich, daß Ölschiefer und Erdöllagerstätten einander geradezu ausschließen. Diese Regel hat Ausnahmen, und sie gilt nicht für das Vorkommen von Öltröpfchen und selbst nutzbaren Asphaltlagerstätten. Ihr Geltungsbereich ist aber groß genug, um auffallend zu sein. Eine Erklärung kann darin gesehen werden, daß nutzbare Ölschiefer meist der Gyttjafazies angehören. In dieser Fazies treten aber Eiweißstoffe gegenüber anderen organischen Stoffen sehr stark zurück, wie aus dem Verhältnis C : N hervorgeht. In typischen fossilen Gyttjen liegen die Werte meist zwischen 70 und 350, in fossilen Sapropeliten meist um 20 bis 30, in Kohlen um 50 bis 100, in fossilen Ablagerungen sauerstoffhaltigen Wassers 14 bis 15; dieser hohe letztere Wert ist darauf zurückzuführen, daß die sehr geringen Mengen organischer Substanz solcher Ablagerungen aus resistenten Stoffen (Gerüsteiweißen, Chitin usw.) bestehen, die ein ursprüngliches C : N-Verhältnis von 3 bis 7

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

haben. Solche Gyttjen-Ölschiefer geben selbst unter den Drucken der alpinen Gebirgsbildung (z. B. Häring in Tirol) keine Öltröpfchen ab; während Sapropelite, wie der Seefelder Fischschiefer, asphaltische Öltröpfchen enthalten (Teertröpfchen, die durch ihren Gehalt an Aromaten, sauerstoffhältigen Verbindungen usw. gekennzeichnet sind, treten sowohl in Kohlen wie in Ölschiefern unter Einwirkung hoher Temperaturen, wie z. B. vulkanischer Hitze oder von Grubenbränden, auf). Die Abbautechnik bedingt, daß Ölschiefer hauptsächlich an der Erdoberfläche (Tagebaue) bekannt sind. Dies läßt natürlich den Einwand zu, daß die Ölbildung lediglich aus Mangel an Überlagerungsdruck unterblieben sei. Dagegen sprechen aber schon jene Beispiele, bei denen die fraglichen Ablagerungen unter starken tektonischen Druck kamen, ohne Öl abzugeben. So sind die Fischschiefer des karpatischen Oligozäns, welche häufig 10 bis 20% organische Substanz enthalten, aber ausweislich ihrer Tiefsee-Fische bis in größere Tiefen durchlüftet waren, durch den tektonischen Druck tonschieferartig verfestigt, obzwar sie noch keine Sekundärtextur aufweisen. Ein regionaler Zusammenhang von Erdöllagerstätten mit solchen Tonschiefern besteht aber nur für die äußerste Deckenzone, wie Ion Atanasiu für Rumänien nachwies. — Bei zwei Versuchen wurde Kukkersit je 28 Tage lang einem Druck von 1000 at bei 200° C unterworfen (Stöcke, Materialprüfungsamt Berlin). Der Kukkersit verlor dabei etwa die Hälfte seines Volumens und wurde schwarzgrau, zeigte jedoch keinerlei Flüssigkeit und auch keine Fluoreszenz.

Es scheint daher, daß mit demVerlust eines größeren Teils der stickstoffhaltigen Komponenten auch die Fähigkeit zur Erdölbildung schwindet. Es geht aber aus diesen Daten auch hervor, daß offenbar nicht die ursprünglich vorhandene Menge von Kohlenwasserstoffen ausschlaggebend für die Muttergesteinsnatur ist, sondern daß die wesentliche Rolle jenen erst im Boden oder Gestein gebildeten Kohlenwasserstoffen zukommt, die Wassojewitsch „zusätzliche Mikronaphtha" nennt.

Wir stellen also wieder ein fazielles Postulat für die Muttergesteine, nunmehr für die Bildung des wesentlichen Teiles der Mikronaphtha auf. Diese Bedingungen erkennt Wassojewitsch insofern an, als er die Tone der H_2S-Fazies an die Spitze der Erhaltungsreihe der organischen Substanzen stellt. Dies ist richtig, soweit man die Erdölbildung im Auge hat; sonst aber sind die Ablagerungen mit dem höchsten Gehalt organischer Substanzen die Kohlen, an 2. Stelle die Ölschiefer, von denen ein großer Teil ausweislich von sessilem oder vagilem Benthos (z. B. Bryozoen, Brachiopoden und Trilobiten des Kukkersits) in durchlüftetem Wasser sich bildeten, vergleichbar etwa den *Phyllopora*-Wiesen am Nordrande des Schwarzen Meeres.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Die Bedingungen der H_2S-Fazies waren ursprünglich nur in abgeschlossenen Binnenmeeren, Buchten und strömungslosen Vertiefungen des Ozeanbodens bekannt; sie wurden besonders durch die Tiefsee-Expeditionen der Sowjet-Union (ARCHANGELSKI, RAUFACH) und aus den norwegischen Fjorden (STROM) bekannt. Ein wesentlicher neuer Gesichtspunkt trat besonders durch die Arbeiten von BRONGERSMA-SANDERS hinzu: in Regionen aufquellenden Tiefenwassers an Kontinentalrändern können periodisch hypertrophe Ernährungs-Verhältnisse eintreten, die zu einer Massenproduktion an Leben und zu einem Massensterben führen; die abgelagerten Massen organischer Substanz können dabei so groß sein, daß über ihnen während der ganzen Zeit bis zur nächsten Hypertrophie ein H_2S-hältiges Wasser sich befindet, ohne daß die oben angeführten geographischen Bedingungen gegeben sein müssen.

Entgegen unserer ursprünglichen Annahme, daß geringe Mengen organischer Substanz stets durch Adsorption an Mineralkomponenten immobilisiert würden, und daß daher nur verhältnismäßig bitumenreiche Tone als Ölmuttergesteine in Frage kämen, zeigt z. B. das Wiener Becken, daß offenbar auch Tone, die arm an organischer Substanz sind, Erdöl bilden können. Wenn man allerdings den Reichtum der Lagerstätten am Nordost-Kaukasus, in Südrumänien und im Wiener Becken vergleicht, so fällt eine Parallelität mit der Mächtigkeit und dem organischen Gehalt der fraglichen Muttergesteine auf. — Ein Beispiel für fazielle Abhängigkeit der Erdölführung lieferte die Bohrung Worms. Hier lag die (paraffinreiche) Erdölführung in Sandhäuten und -lagen eines Tones inmitten einer fluoreszierenden Zone, die wieder den Mittelteil einer 400 m mächtigen grauen Zone bildete, die ihrerseits in grünliche Tone eingelagert war.

Es scheint, daß gerade der schwächste Punkt der Mikronaphtha-Konzeption am meisten Eindruck gemacht hat. Es sind dies die Mengenberechnungen, die bei WASSOJEWITSCH (siehe Tabelle 11) eine jährliche Produktion von KW in den Weltmeeren von 12 Millionen Tonnen ergeben, während nach WHITMORE (ABELSON, S. 108) 60 Millionen barrels oder etwa 8 Millionen Tonnen produziert werden. Multipliziert man mit einer entsprechend langen geologischen Zeit, so erhält man beliebig große Mengen. Das gleiche gilt für die Berechnungen von Mikronaphtha in den Sedimenten. Die Lateralsekretions-Theorie sollte den Geologen gezeigt haben, wie leicht es ist, zu kubieren. Ein normaler Gehalt toniger Gesteine an V_2O_3 ist etwa 0,01%. Die Vanadin-Gehalte guter Vanadium-Lagerstätten betragen etwa 10% oder das tausendfache der normalen Gehalte in Tonnen. Man braucht also, um einen meterdicken Vanadium-Erzgang zu erhalten, nur das Vanadium aus der Umgebung in einem Streifen von 500 m Breite zu konzentrieren; fraglich bleibt allerdings dabei, wie man das

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

macht, und diese selbe Frage wird man auch in Bezug auf die Konzentration äußerst geringer Gehalte von Mikronaphtha stellen müssen. — Eben bringen die Zeitungen die Nachricht, daß ein amerikanischer Botaniker, Prof. FRITZ WENT, das Erdöl aus der Luft ableitet. 1 km² von mit Salbei bewachsenen Feldern produziert im Jahr 5 t aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die gesamte Pflanzendecke der Erde produziert auf diese Weise jährlich 175 Millionen Tonnen solcher Duftstoffe. Multipliziert man wiederum mit geologischen Zeiten, so erhält man unschwer die gewünschten Mengen.

Man sieht also, daß mit diesem Argument alles oder nichts zu beweisen ist.

In ähnlicher Weise wie WASSOJEWITSCH und seine Mitarbeiter geht auch PHILIPPI das Problem der Erdölentstehung an. Auch er findet überall Mikronaphtha („indigenous oil"), und zwar im Ausmaß von höchstens 2 bis 10% der organischen Substanz, in „shales, silty shales, marls and argillaceous limestone". Auch er betrachtet lediglich die KW der Gesteine als Muttersubstanzen für das Erdöl. Abzulehnen ist PHILIPPIS Kennzeichnung von authigenen (indigenous) und allothigenen (migrated) KW („petroleum"): Er untersucht ein Profil auf den Gehalt an KW und unlöslicher (residual) organischer Substanz: wenn die Maxima und Minima beider zusammenfallen, so soll das Öl authigen, sonst allothigen sein. Hier ist wiederum jede Rücksicht auf die Fazies beiseite gesetzt. Der Stickstoffgehalt und Porphyrin-Gehalt, der Unterschied zwischen kohliger und bituminöser Substanz, die Fluoreszenz usw. zeigen, daß die organischen Stoffe verschiedener Fazies nicht gleichartig sind. Es ist ein unbegründetes und unwahrscheinliches Postulat, daß Menge und Art der produzierten KW gleichartig sein sollen. Die Resultate PHILIPPIS — im Gegensatz zu der oben kritisierten Theorie — sind von großem Interesse, da sie sich auf einen weltweiten Überblick stützen. Seine Feststellung „In reservoir rocks the residual organic content is usually low" ist wichtig, auch wenn kein Versuch gemacht wurde, diese Feststellung auf Unabhängingkeit von der Fazies zu überprüfen. Zum Verhältnis Carbonat : N ist die oben erwähnte fazielle Charakteristik organischer Substanzen durch das C : N- Verhältnis heranzuziehen; PHILIPPI findet, daß N mit dem Ton-Gehalt, umgekehrt wie der Carbonat-Gehalt, variiert, und führt dies auf Adsorption der Proteine und ihrer Abbau-Produkte durch die Tone zurück, während Carbonat-Minerale viel schwächer adsorbieren.

Gegen eine frühzeitige Erdölbildung sprechen jene Fälle, in denen Erdöl in den Schichtköpfen unter Winkeldiskordanzen angereichert ist; die Zeitlücke kann dabei sehr groß sein, im amerikanischen Midcontinent reicht sie vom Cambrium bis zum Pennsylvan (RICH, WALTERS). Freilich

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

kann man hier den Ausweg wählen zu erklären, daß die in tonigen Gesteinen vorhandene Mikronaphtha bei einem solchen Ausbeißen nicht verschwindet und erst bei nachträglicher Versenkung in großporige Speichergesteine auswandert, aus denen sie ausgewaschen werden könnte. Jedoch sollte man annehmen können, daß Luft oder Wasser von der Oberfläche aus auch in tonige Gesteine weit eindringen, wenn Zeiten von Hunderttausenden oder Millionen von Jahren zur Verfügung stehen (TERZAGHI, S. 116).

Unabhängig von dieser Überlegung ist aber die grundsätzliche Frage zu stellen, mit welcher Berechtigung nur die im Moment der Untersuchung vorliegenden Kohlenwasserstoffe als Ölmuttersubstanzen angesehen werden. Das Vorkommen von lebenden Bakterien ist in organischen Gesteinen aller Art nachgewiesen; sogar im Erdöl (SCHWARTZ; SCHWARTZ & MÜLLER). Es ist höchst unwahrscheinlich, daß sich Bakterien in bituminösen und kohligen Gesteinen etwa nur von Kohlenwasserstoffen ernähren würden. Wenn sie sich aber von anderen organischen Substanzen ernähren, so müßte durch ihre Tätigkeit eine „zusätzliche Mikronaphtha" innerhalb oder außerhalb der Bakterienkörper entstehen. Hydrierung durch Bakterien-Tätigkeit ist bekannt. Die Vinyl-Gruppe der Porphyrine wird zu Aethyl, Fettsäuren zu Alkoholen, Öl- und Sorbinsäure zu gesättigten Säuren hydriert (ABELSON, S. 89). Außer der Vinyl-Gruppe verschwindet in Porphyrinen nach der Ablagerung auch die Phytyl-Gruppe; die Ölsäure der Fette verschwindet schon bei der Leichenwachsbildung. Die Hydrierung des polymerisierten festen Gesteinsbitumens würde zu flüssigen Produkten führen.

Festes Gesteinsbitumen findet sich in zwei wesentlich verschiedenen Formen:

1. Als freies, in jüngeren Ablagerungen hellfarbiges (gelbes, rötliches, braunes) fluoreszierendes Bitumen, wie z. B. in den Algen der Bogheads, des Marahunits, Kukkersits und anderer Ölschiefer, aber auch bitumenärmerer Gesteine. Dieses Gesteinsbitumen kann reicher an Wasserstoff sein als Erdöl (KREJCI-GRAF & WETZEL, Tafel 9). Bei den Kohlen zerfallen die Bitumenstoffe in der Diagenese (Katagenese nach WASSOJEWITSCH) beim Übergang von Gaskohle zu Fettkohle im Inkohlungssprung plötzlich und geben H besonders in der Form von CH_4 ab; ähnlich zerfallen auch die freien Bitumina der Ölschiefer oder bituminöser Pelite in höheren Stadien der Diagenese (Katagenese) und bilden schwarze, schließlich graphitähnliche Substanzen.

2. Als dunkles, nichtfluoreszierendes Gesteinsbitumen (Polybitumen), oft deutlich zonar an die Oberfläche von Mineralien gebunden, so zwar, daß die mineral-nächsten Zonen am dunkelsten sind. Dieses dunkle

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Bitumen ist arm an Wasserstoff (unteroligocäne Schiefer Rumäniens haben 90% C bei 7,5% H, oder ein Atom-Verhältnis C : H = 1, während im Erdöl C : H = 0,5 ist; CASIMIR & DIMITRIU; KREJCI-GRAF & WETZEL, Tafel 9). Bei seiner Bildung muß daher ein wasserstoffreicher Partner entstanden sein; entweder freies helles Gesteins-Bitumen, das aber in vielen bituminösen Gesteinen nur in sehr geringen Mengen vorliegt, oder aber flüssige oder gasförmige Produkte, die auswanderten.

Hier würde es sich also um einen physikochemischen Prozeß, vielleicht katalysiert durch die Alumosilikate der Tone handeln.

33. Von der Mikronaphtha zum Erdöl

Die Konzeption der Mikronaphtha, d. h. feinst verteilter Flüssigkeitströpfchen als Ausgangspunkt für die Erdölbildung ist wohl unbestreitbar. Schwierigkeiten bereitet die Vorstellung, wie solche vereinzelte Flüssigkeitströpfchen sich zu den größeren Massen der Makronaphtha, das ist des flüssigen Erdöls, vereinigen sollen (vgl. PORFIRJEW & BROD).

Die Deformierung von Flüssigkeitskügelchen, oder von Gasblasen in Flüssigkeiten, erfordert eine nicht unerhebliche Arbeit gegen die Oberflächenspannung. Es ist geläufig, daß Emulsionen in Querschnitten kleiner als der Durchmesser ihrer Bestandteile schwerer wandern als ihre Komponenten im homogenen Zustand. Die Gasblasen-Sperre (JAMIN-Effekt) ist von der Erdölförderung unangenehm bekannt. Zweifellos hat die Mikronaphtha in den tonigen Muttergesteinen mit solchen Schwierigkeiten zu kämpfen. Diese Schwierigkeiten würden allerdings entfallen, wenn man mit WASSOJEWITSCH annehmen darf, daß die gesamte Wanderung im gasförmigen Zustand vor sich geht.

Daß solche Wanderungen in gasförmigem Zustand vorkommen, ist dort wahrscheinlich, wo wir in kurzem Abstand über dunklen Ölen Naturbenzine finden (Kondensat-Lagerstätten); solche Verhältnisse sind am einfachsten durch retrograde condensation zu erklären. Der Durchtritt von Wasser durch scheinbar geschlossene Spalten von Tonen (KREJCI-GRAF, 1929, S. 122), das Vorkommen nicht nur von Oxybitumen (Ozokerit, Asphalt), sondern auch von flüssigem Erdöl auf haarfeinen Klüften (KREJCI-GRAF, 1929, S. 123; 1930, S. 47; MOOS, S. 716) zeigt aber, daß Öl auch in flüssigem Zustande wandert. Auch die Adsorptionsvorgänge, die man annehmen muß, um zu erklären, warum der Gehalt an hochmolekularen Alkanen in den Lagerstätten nach oben abnimmt bzw. warum über schweren dunklen Ölen der Tiefe successive hellere und leichtere Öle nach oben zu folgen (Campeni, Tetzcani in der rumänischen Moldau; Ventura Avenue, Cal.), legen eine Wanderung in flüssigem Zustande mit Adsorption an den Kluftwänden nahe. Hier bedarf es einer Untersuchung

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

über die Wirksamkeit der Adsorption an solchen Kluftwänden auf ein Gasgemisch. Zu beachten ist, daß es sich außerhalb der Muttergesteine niemals um eine Wanderung durch Tone auf breiter Front handelt, weil sonst die zwischen Muttergestein und Speichergestein liegenden Tone mit Adsorptionsprodukten angefüllt sein müßten.

Wassojewitsch zieht als austreibende Kraft lediglich den Überlagerungsdruck heran, der bei den blättchen- bzw. linsenförmigen Bestandteilen der Tone und der kontinuierlichen Deformierbarkeit dieser Gesteine zum größeren Teil auf den Poreninhalt wirken kann; im Gegensatz etwa zu Sanden, deren Poren durch die Gewölbebildung der Sandkörner solange geschützt sind, als die Druckfestigkeit der Sandkörner nicht überstiegen wird, und die einer stetigen Verformung nicht fähig sind, sondern um ihre Struktur zu ändern vorübergehend ihr Volumen vergrößern müssen.

Es ist kein Zweifel, daß der Überlagerungsdruck immer und überall wirksam ist (vgl. Weller). In Gebieten stärkerer tektonischer Beanspruchung kommt aber außerdem der tektonische Druck hinzu. Wie stark dieser sein kann, zeigen die Bergschläge und die argentinischen Knallschiefer, wobei bei Entlastung Gesteinsplatten abspringen und sich dabei so deformieren, daß sie nicht nicht mehr an den Platz passen, von dem sie abgesprungen sind. Daß der tektonische Druck eine Bedeutung für die Lagerstättenbildung hat, geht z. B. aus dem Druck-Regime in Erdöllagerstätten hervor: die höchsten bisher gemeldeten Drucke, die schon in verhältnismäßig kleinen Tiefen 2 hP übersteigen, werden aus dem Khaur-Feld am Himalaya gemeldet, einer Zone, in der heftige tektonische Bewegungen mit Vertikalstellung der Schichten noch quartäre Ablagerungen ergriffen haben. Noch einleuchtender vielleicht ist eine Lagerstättenstatistik, welche zeigt, daß die Produktivität der Lagerstätten mit der Intensität der Tektonik zusammenhängt (Tabelle 13). Auch die vertikale Reichweite der Ölträmkungen hängt mit der Intensität der Tektonik zusammen. So reicht in Rumänien die Ölführung nur an Salzstöcken bis in das oberste Daz und Levantin; an einer einzigen überkippten Antikline bis ins Unterdaz; sonst enthalten Antiklinen, auch wenn sie sehr steil sind, Öl nur im Mäot und gegebenenfalls Gas im Daz, während bei sehr flachen Antiklinen die Ölführung auf die untersten Teile des Mäot oder tiefere Schichten beschränkt ist. Ein ähnliches Verhältnis ergibt sich auch im Wiener Becken beim Vergleich der Lagerstätten am Steinberg-Bruch mit den Antiklinen des Beckeninneren.

In Gebieten stärkerer Tektonik tritt also der tektonische Druck zum Überlagerungsdruck hinzu und kann diesen in seiner Wirkung übertreffen. In solchen Gegenden gibt die Verdichtung der Tone nicht den Wert einer ursprünglichen Überlagerung, sondern ein unentwirrbares Gemisch der Wirkungen beider Kräftegruppen.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Mit WASSOJEWITSCH ist daran festzuhalten, daß die Mikronaphtha durch Druck aus den tonigen Muttergesteinen ausgepreßt wird und sich erst danach in den Speichergesteinen zur Makronaphtha (Erdöl) sammelt. Es ist also nicht etwa so, daß in den Sanden fein verteilte Kohlenwasserstoffe sich infolge von Seigerungsvorgängen gegen die Erhebungszonen zu bewegen und sich in diesen anreichern. Bei der flachen Lagerung sehr vieler und gerade besonders großer Erdöllagerstätten reicht Dichteunterschied und Gefälle nicht aus, um die zur Bewegung der Flüssigkeitsteilchen nötige Energie zu liefern.

Überzeugender ist vielleicht die Erwägung, daß bei solchen Seigerungsvorgängen jegliche Erhebung als Falle für die leichten Stoffe wirken müßte und also in jeder entsprechend porösen Sicht eine Lagerstätte enthalten müßte, wenn wir annehmen, daß das Erdöl aus einer Mikronaphtha entstand, die in den Speichergesteinen ursprünglich vorhanden war. Da die Auffaltung aller konkordanten Schichten einer Struktur gleichzeitig erfolgte, wäre auch die Wanderungszeit (vom Beginn der Schrägstellung an) für alle konkordanten Schichten dieselbe. Wir sehen aber sehr häufig, daß die Erdöllagerstätten auf die tieferen Teile einer Schichtfolge beschränkt sind, und daß selbst in benachbarten Lagerstätten die stratigraphische Höhe, bis zu welcher die Erdölführung reicht, verschieden ist.

Besonders instruktiv sind jene Fälle, wo die Ölführung durch Überschiebungen, Brüche, oder Grenzen zwischen Sediment und Magma-Gesteinen durchgreift. Hier ist eine Wanderung augenscheinlich, in manchen Fällen nur eine Wanderung in horizontaler Richtung, in anderen Fällen auch eine solche in vertikaler Richtung. Würde man mit Wanderungen nur in horizontaler Richtung rechnen, dann müßten stets beide Flanken einer Synkline Ölanreicherungen führen oder ölfrei sein, sofern beide unter einem genügenden Überdeckungsschutz stehen. Auch sollte die Produktivität einer Lagerstätte im Verhältnis zur Größe der angrenzenden Synklinen stehen. Beides ist nicht der Fall (vgl. Tabelle 13 und KREJCI-GRAF, 1955, S. 41).

Der übliche Weg, um das Dilemma der oben geschilderten regionalen Unstetigkeit der Erdölführung einer Schicht zu beseitigen, ist der, daß man sagt, zur Zeit der Lagerstättenbildung hätten eben solche Verhältnisse vorgelegen, daß das Öl sich nur in bestimmten Schichten hätte bilden können, und warum das so sei, werde man nie wissen. „Ignorabimus" ist aber weder gesunder Menschenverstand noch eine wissenschaftliche Hypothese. Der gesunde Menschenverstand der Industrie verlangt eine Antwort und keine Ausflucht. Wenn man erst nicht anfängt zu forschen, wird man natürlich nie ein Resultat erhalten. Eine wissenschaftliche Arbeitshypothese aber muß bewiesen oder widerlegt werden können.

Tabelle 13. Tektonik und Erdölführung in Rumänien (KREJCI-GRAF 1943).

Nr.	Struktur	Grube	Produktion bis 31. 12. 1941 [t/ha]	Zustand der Lagerstätte [3]	Breite des „Einzugsgebietes"[1] Innenflanke	Außenflanke	Formation an der Oberfläche [4]
1	Salzstöcke	Moreni-Piscuri	17 838	a	1,5	3,5	L
2		Gura Ocnitzei	16 411	b	1,5	4	L - D
3		Ochiuri	25 529	E	1	1,5	L
4		Tzintea-Liliesti	14 317	b	2,5 . . . 3	2	L
5		Baicoi	31 245	b	1,5	1,5	L
11	Schubflächen mit Stau-Antiklinen	Câmpina-Pitzigaia . .	15 370	Câmpina: E, P—D: b	—	5 . . .6	M
		— Draganeasa . . .					
12		Bustenari-Mislea [2] . .	6 881	a	—	7	P - M - Oligozän
14	sehr steile Antiklinen	Arbanasi-Berca	14 942	E	—	25	M
15		Sarata	17 288	E	2	7	M
18	mittelsteile Antiklinen	Boldesti	5 749	b	2	3,5	L
19		Ceptura	6 528	b	1,6	6	P
23	flache Antiklinen	Rasvad	1 883	b	1,5	4	L
24		Viforâta-Teis	956	Teis: a Viforâta: b	1,5	4	L
29	sehr flache Antiklinen	Manesti-Vladeni . . .	Gas	b	4	7	Q
30		Sutza-Seaca	—	—	5	8	Q
31		Podeni Vechi-Racova .	Wasser	—	2	3	L

[1]) Vom Sattelscheitel bzw. Schubfläche zum Muldentiefsten. — [2]) Schubflächen von Bustenari und Antiklinen von Runcu usw. — [3]) b = in Abbohrung; a = ziemlich abgebohrt, aber noch gut produktiv; E = ziemlich erschöpft. — [4]) Q = Levantin unter Quartär, L = Levantin, D = Daz, P = Pont, M = Mäot. Neuere Daten nicht erlangbar. Sutza Seaca fördert inzwischen aus dem Mäot.

© Österreichische Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Mit WASSOJEWITSCH müssen wir also die Erdölbildung nicht auf eine Anreicherung der innerhalb der Speichergesteine etwa ursprünglich vorhandenen Kohlenwasserstoffe, sondern auf die Einwanderung von Mikronaphtha aus tonigen Muttergesteinen zurückführen.

Unsere bisherigen Betrachtungen beziehen sich ebenso wie die Betrachtungen von WASSOJEWITSCH auf tonige Muttergesteine. Sicherlich ist das Erdöl in Karbonatgesteinen großenteils (z. B. in Klüften, Lösungshohlräumen oder ursprünglichen Hohlräumen von Riffen etc.) auf allothigener Lagerstätte. Es gibt aber eine große Menge stark oder schwach bituminöser Karbonatgesteine, und an manche davon sind Erdöl-Lagerstätten in einer Weise geknüpft, daß man diese Karbonatgesteine als die Muttergesteine des Erdöls ansehen muß. Eine Anreicherung von in Kalken diffus verteiltem Bitumen bis zur Auswanderungsfähigkeit könnte bei der Dolomitisierung solcher Kalke gegeben sein, da der Dolomit nicht wie der Kalk die Unreinigkeiten im Kristall aufnimmt, sondern jeder Kristall solche Unreinigkeiten vor sich herschiebt, so daß sie sich in den Zwischenräumen zwischen den Kristallen anreichern. Es ist aber zweifellos, daß auch nichtdolomitisierte bituminöse Kalke als Muttergesteine in Frage kommen. Die Öle solcher Kalklagerstätten sind stets schwefelreich und asphaltös. Der Schwefelreichtum kann sekundär aus sulfatischen Wässern erworben sein, da er auch ein Kennzeichen von Kohlen ist, die über oder unter Kalk lagern. Die Asphaltisierung aber scheint direkt mit dem Karbonat zusammenzuhängen. Die Verhältnisse dieser Lagerstätten bedürfen weiterer Untersuchungen.

„The consolidation of limestone is not understood. The initial porosity of most calcareous sediments is greater than that of sand but most limestones show little evidence of compaction. Their consolidation appears to have been accomplished by the deposition of intergranular cement at an early stage before the sediment was subjected to the pressure of much overburden. The source of the cementing calcium carbonate is not known" (WELLER).

34. Geochemie.

In den Aschen spezifisch schwerer Erdöle finden sich häufig Spurenmetalle angereichert, insbesondere Cu, Ni, V und Mo (BORCHERT, ERICKSON, FESTER, GOLDSCHMIDT, KREJCI-GRAF & WICKMAN, ZULFUGARLY). Eine solche Anreicherung finden wir unter den Sedimentgesteinen nur bei den Sapropeliten. Auffällig ist sowohl in den Sapropeliten wie in Erdöl das Zurücktreten von Cr. Da aber auch in den Schwelteeren mancher Gyttjen das Cr zurücktritt, obwohl es in den Gyttjen selbst angereichert ist, bleibt die Beweiskraft dieses Parallelismus fraglich. Man könnte im Zusammenhang

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

damit auch darauf hinweisen, daß auch die anderen Metalle der VI. Gruppe in den Erdölen unterdrückt erscheinen, wovon nur Molybdän (erklärlich aus seiner Stellung zum Vanadium) gelegentlich eine Ausnahme macht. Aber diese Ausnahme ebenso wie das Auftreten von Uran (Pechhieken des Kupferschiefers; Kolm; vergl. FESTER, LEXOW, ERICKSON) scheint auf die schwersten und letzten Auswanderungsprodukte aus einem Muttergestein beschränkt zu sein.

Für alle diese Spurenmetalle gilt, daß sie sich mit den schweren Molekülen anreichern. Dies ist nicht verwunderlich, da ein großer Teil dieser Metalle nachweisbar an Porphyrine oder Asphaltene bzw. Abkömmlinge solcher gebunden ist. Diese großen Moleküle aber finden sich besonders in den obersten Stockwerken der Erdöllagerstätten und ganz besonders in Asphalten. Die eine mögliche Schlußfolgerung wäre, daß wir in den Asphalten die ursprünglichen Stoffe vor uns haben, aus denen die Erdöle durch Ringspaltungen und andere destruktive Veränderungen hervorgegangen waren. Es ist nicht wahrscheinlich, daß diese Annahme in geologischen Kreisen auf große Liebe stoßen wird. Wenn man diese Annahme aber für die Asphalte nicht annehmen will, so kann man sie auch für die zunächst darunterliegenden Stufen der schweren Asphaltöle nicht annehmen, da man hiermit ein mittleres Glied aus einer Entwicklungsreihe zum Anfangsglied der Entwicklung machen würde. Dazu kommt noch, daß sich keineswegs in allen Lagerstätten Asphaltöle finden, womit weder das stratigraphische Alter noch die Tiefenlage in irgendeinem Zusammenhang stehen.

Am ehesten würde sich folgende Annahme anbieten: Die ersten Auswanderungsprodukte sind alkanischer Natur und enthalten unter den großen Molekülen hauptsächlich Festparaffine (in Erdölparaffinen und Ozokeriten ist nur Nickel, nicht aber Vanadium und Molybdän angereichert). Diese Erstauswanderungen besetzen die dem Muttergestein nächsten Speichergesteine, wobei sie den in diesen herrschenden Druck (der meist ungefähr dem hydrostatischen Druck entspricht, aber auch geringer sein kann als dieser) bis zu d e r Höhe erhöhen, die dem Lagerstättendruck im Muttergestein abzüglich der Steighöhe entspricht. Eine weitere Auswanderung ist dann erst möglich, wenn der Druck auf das Muttergestein gesteigert wird. Die Aufnahmefähigkeit der zuerst belieferten Speichergesteine ist nunmehr gering, dagegen bietet sich das nächsthöhere Speichergestein als druckschwache Zone an. Ein solches Fortschreiten der Einwanderung von unten nach oben scheint, wie auch WASSOJEWITSCH annimmt, Hand in Hand mit einer Änderung der auswandernden Stoffe zu gehen, von denen die leichtest mobilisierbaren die tiefsten Stellen, die schwerer mobilisierbaren jeweils höhere Lagerstätten-

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

stockwerke besetzen (eine weitere Umbildung der höheren Ölstockwerke ist zweifellos hypergener Natur, d. h. verursacht durch Oxydation und Polymerisation).

Wie man sieht, gibt es hier noch eine Reihe ungelöster Probleme. Festzuhalten ist daran, daß eine ganze Reihe von Erdölen sowie die Asphalte eine Anreicherung von Spurenmetallen zeigen, wie sie unter den Sedimentgesteinen nur die Sapropelite aufweisen.

Die einfacheren Bestandteile des Erdöls, insbesondere die Alkane, kann man sich auf sehr viele verschiedene Weisen entstanden denken. Ganz besonders gilt das natürlich für das Methan, das sowohl in anorganischen wie in organischen Lagerstätten aller Art vorkommt. Diese Verbindungen haben also keinen oder nur einen sehr geringen Aussagewert. Anders ist es mit komplizierten Verbindungen, von denen die opisch aktiven, Oxyallobetulen und die Porphyrine Indizien für eine organische Entstehung des Erdöls sind.

In Bezug auf die Art der organischen Ablagerungen, aus denen das Erdöl entstand, sind bisher nur die Porphyrine von Bedeutung: die im Erdöl enthaltenen Porphyrine finden sich in Sapropeliten und in einem Teil der Gyttjen: von Sapropeliten z. B. der Posidonien-Schiefer, Bitumen-Mergel von Meride und Seefeld; von Gyttjen die Algengyttjen von Marahú und Kukkers (Treibs, S. 176/177). Bei der Ablagerung wird zuerst das Mg der Chlorophylle abgespalten, dann wird die Vinyl-Gruppe zu Aethyl hydriert und die Phytyl-Gruppe abgespalten. An Stelle des Mg tritt häufig Fe, Ni, V, Ga etc. als Zentral-Atom ein. (Literatur in Krejci-Graf 1959, S. 810/811; Zulfugarly.)

„the pheophytin content of sediments is almost independent of the production rate of chlorophyll-containing plankton and of dilution with sediments ... the chief factor controlling its abundance appears to be the amount of decomposition undergone in settling through the water column and before burial in the sediment. The decomposition is controlled primarily by water depth, oxygen content of the water, and bottom topography“ (Orretal).

„it was found that at high pH values chlorophyll was extensively destroyed and as acid conditions were approached the preservation of total pigment was good with increasing conversion to pheophytin. Both the conditions of pH and redox potential favorable for the formation of petroleum and the preservation and conversion of chlorophyll were found to be coincident“ (Hodgson & Hitchon).

Bis zum Jahre 1905 wurde eine anorganische Entstehung der Kohlen vertreten, wobei die in den Kohlen enthaltenen Pflanzenreste als zufällig in diese hineingelangt gedeutet wurden. Diese Deutung mußte fallen

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

gelassen werden, als nachgewiesen werden konnte, daß ein großer Teil der Kohlen selbst pflanzliche Strukturen aufweist.

In ähnlicher Weise wird heute angenommen, daß die im Erdöl vorhandenen charakteristischen Stoffe, wie die Spurenmetalle und Porphyrine, zufällig in dieses hineingelangt seien und also keine Aussagekraft für die Entstehung des Erdöls hätten. Bei einer weiteren Beobachtungsgruppe ist ein solcher Ausweg nicht möglich: nämlich bei dem Verhältnis der Kohlenstoff-Isotopen des Erdöls. Es handelt sich hierbei um die Bestandteile der Erdölmoleküle selbst, die untersucht werden; und es zeigt sich, daß im Erdöl dieselbe Anreicherung des leichten Kohlenstoffisotops ^{12}C statthat, wie sie charakteristisch ist für stagnierende Bereiche (Krejci-Graf 1959, S. 812). — Weder bei der Inkohlung (Wickman) noch bei der Erdöl-Bildung (Krejci-Graf & Wickman) ändert sich das Verhältnis der C-Isotopen; ähnlich scheint es mit den S-Isotopen zu stehen (Thode et al.). Diese Isotopen-Verhältnisse geben daher die Verhältnisse im Lebensraum bzw. im Ablagerungsraum wieder (mikrobiotische Umbildung etc.). So lassen sich in Utah aus den S-Isotopen Zusammenhänge zwischen Asphalten und ihren limnischen Muttergesteinen sowie einer bakteriellen Umbildung der letzteren ziehen (Harrison & Thode). Ebenso zeigt das Erdöl Zusammenhänge mit den C-Isotopen-Verhältnissen der geschlossenen Kreisläufe stagnierender Gewässer.

Wie können also aus der Geochemie den Schluß ziehen, daß das Erdöl aus Ablagerungen stagnierender Bereiche stammt, wozu die Sapropelite ebenso wie die Reduktionszonen der Gyttjen gehören; und wir können weiterhin unter Hinweis auf die Anreicherung an Spurenmetallen diesen Bereich auf die eigentlichen Sapropelite einschränken.

4. Zusammenfassung.

Erdöl bildet sich aus allen im stagnierenden Milieu von Sapropeliten abgelagerten organischen Stoffen durch bakterielle Umbildung, die von der Ablagerungszeit bis zur Zeit einer eventuellen Metamorphose andauert, und zwar sowohl innerhalb wie außerhalb der Bakterien-Körper; außerdem durch Disproportionierungen, vermutlich katalysiert durch Ton-Komponenten.

Die im tonigen oder kalkigen Muttergestein fein verteilten KW-Tröpfchen (Mikronaphtha) werden bei der stetigen Verdichtung der tonigen Muttergesteine durch den Überlagerungs- oder tektonischen Druck ausgetrieben und wandern in die druckschwachen Poren-Räume der großporigen Speichergesteine ein. Bei dieser Wanderung werden zunächst die dem Muttergestein benachbarten Speichergesteine, jeweils später immer weiter entfernte Speichergesteine besetzt. Bei diesen

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Wanderungen treten Fraktionierungen durch Adsorption, Kondensation (einschließlich retrograte condensation) ein.

5. Literatur:

Abelson, Ph. H.: Researches in Geochemistry. X + 511 S. Wiley, New York 1959.

Abraham, H. & Brühl, E.: Asphalte und verwandte Stoffe. XVI + 914 S., 208 Abb., 60 Taf. Knapp, Halle 1939.

Amosow, G. A.: Spektry kombinatsionnogo rassejanija benzinow turkmenskich njeftjei. Geol. Sbornik NITO, WNIGRI 2/5. Gostoptechizdat 1953.

Archangelski, A. D.: On the Black-Sea sediments. Bull. soc. nat. Moscou, sect. géol. n. sér. **35**, 1927; 36 Moskau 1928.

— Wo und wie sind neue Erdölfelder in der UdSSR zu suchen? Petroleum **25**/37, 1253—1256, Wien 1929.

Beerstecher, E. jr.: Petroleum Microbiology. XV + 375 S., 71 Abb. Elsevier, New York 1954.

Bohdanowicz, Ch.: Stratigraphic comparison of Polish crude oils. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **21**, 1182—1192. Tulsa 1937.

Borchert, H. & Krejci-Graf, K.: Spurenmetalle in Sedimenten und ihren Derivaten. Bergbauwissenschaften **6**, 205—215. Clausthal 1959.

Brod, I. O.: Das Problem der Bildung von Öl- und Gasakkumulationen unter dem Aspekt der Theorie der Erdölmuttergesteinsfolgen. Z. angew. Geol. **4**, 401—410. Berlin, 1958.

Brod, I. O. & Jeremenko, N. A.: Osnowy geologii njefti i gasa. 3. Aufl. Gostoptechizdat Moskau 1957.

Brongersma-Sanders, M.: The importance of upwelling water to vertebrate paleontology and oil geology. Verh. kon. nederl. Akad. Wetensk. Afd. Natuurk. 12. sect. **45**/4. 1—112, 7 Abb. Amsterdam 1948.

— Mass mortality in the sea. Geol. Soc. Amer. Mem. **67**/1, (21 S. Literatur-Zitate) 1957.

Casimir, E. et al.: Destillationsergebnisse und allgemeine Eigenschaften rumänischer Erdöle. Petroleum **30**/40; 44. Wien 1934.

Casimir, E. & Dimitriu, M.: Chemisches Studium einiger Menilithschiefer aus der Flyschrandzone der Ostkarpathen. Petroleum 29/37. Wien 1933.

Dobrjanskij, A. F.: Geochimija njefti. Gostoptechnizdat Moskau 1948.

Edeleanu, L.: Das rumänische Erdöl. Anu. Inst. Geol. Român. **2**, 1. Bukarest 1908.

Erickson, R. L. & Myers, A. T. & Horr, C. A.: Association of uranium and other metals with crude oil, asphalt and petroliferous rocks. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **38**, 2200—2218. Tulsa 1954.

Fester, G.: Zur Kenntnis der Asphaltite. Erdöl Kohle **5**, 337—342. [Südamerikanische Literatur]. Hamburg 1952.

Goldschmidt, V. M. & Krejci-Graf, K. & Witte, H.: Spurenmetalle in Sedimenten. Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. S, 35—52, Göttingen 1948.

Groszkopf, W.: Stoffliche und morphologische Untersuchungen forstlich-ungünstiger Humusformen. Tharandter Forstl. Jahrb. **86**, 48—111. Parey, Berlin 1935.

Harrassowitz, H.: Anchimetamorphose, das Zwischengebiet zwischen Oberflächen- und Tiefenumwandlung der Erdrinde. Ber. Oberhess. Ges. Natur- und Heilk. Gießen. N. Folge Naturw. Abt. **12**, 9—15. Gießen 1927.

Harrison, A. G. & Thode, H. G.: Sulphur Isotope Abundances and Source Rocks of Uintah Basin, Utah. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **42**, 2642—2649. Tulsa 1958.

Hecht, F.: Der Verbleib der organischen Substanz der Tiere bei meerischer Einbettung. Senckenbergiana **15**, 165—249. Frankfurt am Main 1933.

Helms, H. v.: Anwendungsmöglichkeiten kombinierter Reflexions- und Refraktionsmessungen insbesondere zur Bestimmung von Durchschnittsgeschwindigkeiten. Geol. Jahrb. **67**, 115—126, 5 Abb., Hannover 1952.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Hodgson, G. W. & Hitchon, Br.: Primary degradation of chlorophyll under simulated petroleum source rock sedimentation conditions. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **43**, 2481—2492. Tulsa 1959.

Höfer, H. v.: Das Erdöl und seine Verwandten. 4. Aufl. XV + 384 S., 36 Abb. Vieweg, Braunschweig 1922.

Issatschenko, B. L.: Mikrobiologische Untersuchungen an Schlammseen. Mem. Geol. Kom. Leningrad N. S. **148**, 1927.

Jensen, P. B.: Studies concerning the organic matter of the Sea Bottom. Rep. Danish Biol. Stat. **22**, 1—39. Copenhagen 1915.

John, H.: Das Geschwindigkeitsproblem im Bereich der Schwäbischen Vorlandmolasse. Erdöl Kohle **9**, 290—299, 24 Abb., Hamburg 1956.

Jurasky, K.: Wandlungen des Holzes auf dem Weg zur Kohle. Geol. Rundschau **29**, 441—461, 16 Abb. Berlin 1938.

Karrer, W.: Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe. Basel 1958.

Krejci-Graf, K.: Die rumänischen Erdöllagerstätten. Schr. Brennstoffgeol. **1**, VII + 140 S., 43 Abb., Enke Stuttgart 1929.

— Grundlagen der Ölgeologie. Schr. Brennstoffgeol. **4**, VIII + 182 S., 7 Abb., Enke Stuttgart 1930.

— Zusammenhang zwischen Tektonik und Ölführung in Südrumänien. Jahrb. Reichsamts Bodenforsch. **63**, 590—598. Berlin 1943.

— Erdöl. Verst. Wiss. **28**, 2. Aufl. VI + 165 S., 32 Abb., Springer, Berlin 1955:

— Diagnostik der Herkunft des Erdöls. Erdöl Kohle **12**, 706—712; 805—815. Hamburg 1959.

Krejci-Graf, K. & Wetzel, W.: Die Gesteine der rumänischen Erdölgebiete. Arch. Lagerstättenforsch. **62**, 1—220, 10 Abb., 9 Taf. Berlin 1936.

Krejci-Graf, K & Wickman, F. E.: Ein geochemisches Profil durch den Lias alpha. Geochim. Acta **18**, 250—272. London 1960.

Kumm, A.: Diagenetische und metagenetische Veränderungen an Ceratiten. 20. Jahresber. Niedersächs. geol. Ver. 1—40, Taf. I. Hannover 1927.

Legg, V. H. & Wheeler, R. V.: Plant cuticles. J. chem. soc, London 1925, 1412; 1929, 2444.

Lexow, S. G. & Maneschi, E. P. P.: El uranio en petróleo, asfaltitas y esquistos. Univ. Nac. Cuyo, Inst. Petrol. Publ. **1**, 1—11. Mendoza 1948,

Moos, A.: Zur Bildung der europäischen Erdöllagerstätten. Petroleum **27/40**, 711—724. Wien 1931.

Mrazec, L.: Vorlesungen über die Lagerstätten des Erdöls. Petroleum **22/24**. Wien 1926.

Orr, W. L. & Emery, K. O. & Grady, J. R.: Preservation of Chlorophyll Derivatives in Sediments off Southern California. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **42**, 925—962. Tulsa 1958.

Pavay-Vajna, F. V.: Die wissenschaftichen Ergebnisse der ungarischen Kohlenwasserstoff-Forschungen. Petroleum **23/1**, Wien 1927.

Petersen, C. G. J. & Jensen P. B.: Valuation of the Sea I. Animal Life of the Sea Bottom, its food and quantity. The Danish Biol. Stat. **20**, 81 S. 5 Taf., 3 Karten, 6 Tabellen. Copenhagen 1911.

Philippi, G. T.: Identification of Oil source beds by chemical means. XX. Congreso Geológico Internacional. Mexico 1956 (Vortrag, nur Summary gedruckt).

Porfirjew, W. B. & Brod, I. O.: Problema migratsii njefti i formirowanija njeftjanich i gazowich skopljenij. Akad. Nauk USSR Inst. Geol. poljeznych iskopajemych. Moskau 1959.

Price, W. A.: Disseminated oil in pleistocene watersands of Corpus Christi Area, Texas. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **16**, 385—408. Tulsa 1932,

Raupach, F. v.: Die rezente Sedimentation im Schwarzen Meer, im Kaspi und im Aral und ihre Gesetzmäßigkeiten. Geologie **1**, 78—132, 17 Abb. Berlin 1952.

Rich, J. L.: Source and date of accumulation of oil in granite ridge pools of Kansas and Oklahoma. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **15**, 1431—1452. Tulsa 1931.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

Scheuble, R. : Die ungewöhnliche Zusammensetzung der Terpentinöle von Pinus Sabineana und Jeffreysi. Zbl. ges. Forst- und Holzwirtschaft **68**, 64. Wien 1942.

Schultze, G. R.: Beiträge der physikalischen Chemie zur Kenntnis der geologisch-chemischen Umwandlungsprozesse des Erdöls. Öl Kohle **13**, 733—736. Berlin 1937.

Schwartz, W.: Nachweis und Vorkommen lebender Mikroorganismen in alten marinen Sedimenten. Atti 6. Congr. Internaz. Microbiol. **7**/XXII, 358—359. Roma 1953.

Schwartz, W. & Müller, A.: Geomikrobiologie, Entwicklung und Stand eines neuen Forschungsgebietes. Erdöl Kohle **6**, 523—527. Hamburg 1953.

— Mikrobiologie des Erdöls. Wiss. Z. Arndt-Univ. Greifswald math.-naturw. R. 3/4, **5**, 281—288. Greifswald 1956.

Severin, E.: Über die Beschaffenheit rumänischer Rohöle. Petroleum **29**/28. Wien 1933.

Smith, P. V.: Studies on origin of petroleum: occurrence of hydrocarbons in recent sediments. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **38**, 377—404, 6 Abb. Tulsa 1954.

Strom, K.: Landlocked waters. Skr. norske Vidensk. Akad. Oslo I. math.-nat, Kl. **7**, Oslo 1936.

Swain, F. M.: Organic materials of early Middle Devonian, Mt. Union Area, Pennsylvania. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **42**, 2858—2891, 12 Abb. Tulsa 1958.

Symposium on Occurrence of Petroleum in Igneous and Metamorphic Rocks. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **16**, 717—858, Tulsa 1932.

Terzaghi, K.: Erdbaumechanik auf bodenphysikalischer Grundlage. XV + 399 S., 65 Abb. Deuticke, Leipzig 1925.

Thode, H. G. & Monster, J. & Dunford, H. B.: Sulphur Isotope Abundances in Petroleum and Associated Materials. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **42**, 2619—2641. Tulsa 1958.

Tomkeieff, S. I.: Coals and bitumens and related fossil carbonaceous substances. 122 S. Pergamon, London 1954.

Treibs, A.: Chlorophyll- und Hämin-Derivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen, Phosphoriten. Liebigs Ann. Chemie. **517**, 172—196. Berlin 1935.

Walters, R. F.: Differential entrapment of oil and gas in Arbuckle Dolomite of Central Kansas. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. **42**, 2133—2173, Tulsa 1958.

Wassojewitsch, N. B.: O proischoždjenii njefti. Geologičeskij sbornik **1**, 10—98, 11 Abb. Leningrad 1955.

— Probleme der Erdölgenese. Angew. Geologie **4**, 512—515. 1958.

— Mikronjeft. Trudy WNIGRI 132, 131—162. Moskau 1959.

— Čokraksko-karaganskaja njeftjenosnaja tolšča wostočnoj časti sewernogo sklona Kawkaza. Trudy kompleksnaja južnaja geol. exped. **3**, 401—546, 9 Taf. Moskau 1959.

Weller, J. M. Compaction of sediments. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol, **43**, 273—310. Tulsa 1959.

Wetzel, W.: Lumineszenzanalyse und Sedimentpetrographie. Zentralbl. Min. A, 225—247. Stuttgart 1939.

— Sedimentpetrographische Studien an kambro-silurischen Ablagerungen des Billingen. Z. deutsch. geol. Ges. **99**, 139—149. Stuttgart 1947.

— Das lumineszenzmikroskopische Verhalten von Sedimenten. N. Jahrb. Geol. Pal. Abh. **107**, 261—277. Stuttgart 1959.

Wickman, F. E.: Wird das Häufigkeitsverhältnis der Kohlenstoffisotopen bei der Inkohlung verändert? Geochim. Acta **3**, 244—252. London 1953.

Zulfugarly, D. I.: K woprosu proischoždjenija mikroelementow njefti. Azerbajdžanskij chimičeskij žurnal 5, 81—93. 1959.

— O metallo-porfirinowych kompleksach, obnaružjennych w njeftjach. Azerbjadžanskij chimičeskij žurnal 3, 89—100. 1959.

Bei der Schriftleitung eingelangt am 29. April 1960.

© Österreichische
Geologische Gesellschaft/Austria; download unter www.geol-ges.at/ und www.biologiezentrum.at

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Austrian Journal of Earth Sciences

Jahr/Year: 1960

Band/Volume: 53

Autor(en)/Author(s): Krejci-Graf Karl

Artikel/Article: Mikronaphtha und die Entstehung des Erdöls. 133-175