

- a) solche Gebiete, die im Ausgange der Jurazeit ununterbrochen unter Wasserbedeckung blieben (westlicher Deister, Bückeberge, Weserkette),
- b) solche, die nach kurzer Festlandsperiode zur Serpulitzeit wieder überflutet worden waren (Bennigsen, Völksen, Osterwald z. T., Gebiet westlich der Ems z. T.),
- c) solche, die zur Wealdenzeit wieder unter Wasserbedeckung gekommen waren (Sehnde, Borgloh-Oesede, Gebiet westlich der Ems z. T.).

13. Die Transgressionen des Serpulit und Wealden sind die Vorläufer der großen Transgressionen des Neocom und Cenoman; allen liegt die Tendenz der Wiedergewinnung der durch spätkjurassische Krustenbewegungen der Wasserbedeckung verloren gegangenen Terrains zu Grunde. Während aber die späteren Transgressionen ihren Hauptangriff gegen das südlich liegende zusammenhängende Festlandsgebiet richteten, hatten die älteren daneben noch im nördlich davon liegenden Gebiete kleinere, als Inseln aus der Wasserbedeckung herausragende Partien einzubebenen.

14. Die im norddeutschen Wealden eine ziemliche Verbreitung besitzenden Gerölle paläozoischer Gesteine ließen sich bei Völksen ganz vereinzelt bereits im Serpulit nachweisen; mit gewisser Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, daß sie dem früher geschilderten spätkjurassischen bis alteretaceischen Festlandssockel im Gebiete des heutigen Westfalen etc. entstammen, in dem jetzt die Kreide weithin diskordant über Paläozoikum liegt.

38. Über Petroleumbildung.

VON HERRN FERD. HORNUNG.

Leipzig-K. Z., den 16. Dezember 1905.

Die Frage, wo und wie unsere fossilen Kohlenwasserstoffe entstanden sind, gehört zu denjenigen, deren definitive Beantwortung einstweilen noch aussteht. Der Grund hiervon ist leicht zu erkennen: in ihren technisch wichtigsten Vorkommen, gerade in denjenigen also, welche am meisten das allgemeine Interesse erregen, treten uns diese Stoffe als bedeutende Flüssigkeitsansammlungen entgegen, von denen man sich sofort selber sagen muß, daß sie sich nicht auf primärer Lagerstätte, sondern dort befinden, wohin sie der hydrostatische Druck trieb; vor allem also dort, wo sie Platz fanden. Und in gerechter Würdigung der hier ins Spiel kommenden physikalischen Gesetze muß man

es auch für an sich recht belanglos ansehen, wenn Petroleum gelegentlich in fossilreichen Gesteinen oder gar in den Hohlräumen von Versteinerungen vorkommt. Kann es zwar hier entstanden sein, so liegt doch nicht weniger die Möglichkeit vor, daß es erst hierher geflossen ist, und das ganz besonders in dem so oft zitierten letzteren Falle. Tierleiber bestehen nämlich zum allergrößten Teile, zu 70 und mehr Prozenten in der Regel, aus Wasser, demnächst aus noch manchen anderen Stoffen, die für die Petroleumbildung ebensowenig in Betracht kommen, und erst ein Rest, besonders das Fett, kann in Kohlenwasserstoffe übergehen; aber auch dann nur zum Teile, keineswegs mit einer Ausbeute von 100 Prozent der in Aktion getretenen Substanz. Finden wir daher Tierschalen voll von Petroleum, so dürfen wir sicher sein, daß es seiner weit überwiegenden Hauptmenge nach von außerhalb gekommen ist.

So ist man denn auch auf die Idee gekommen, das Petroleum sei überhaupt nicht organischen Ursprungs, sondern sei ein Erzeugnis des Erdinneren, hervorgegangen aus der Zersetzung von Metallcarbiden.

Aber auf die Frage, wodurch sich denn das Dasein der Metallcarbide manifestiere, lautet die Antwort: Weil das Petroleum durch sie gebildet ist. Das ist der Trugschluß der Dialele, in dessen Aufbau die Metallcarbide keine andere Rolle spielen, als ihn zu ermöglichen und zugleich zu verdecken. Der Satz sagt nur, daß das Petroleum im Erdinneren entstanden ist, weil es im Erdinneren entstanden ist. —

Die in fließenden Quantitäten vorhandenen Kohlenwasserstoffe kommen also für die Ergründung ihrer Entstehung nicht in Betracht. Desto geeigneter für diesen Zweck sind jene, welche an ihrem Entstehungsorte blieben, mögen sie hier auch inzwischen Umsetzungen unterlegen haben, die ihre Petroleumqualität mehr oder weniger verwischten.

Eine Kohlenwasserstofflagerstätte, welche gerade diese Bedingungen erfüllt und außerdem noch unter mancherlei besonderen Umständen auftritt, durch welche sich Irrtümer von vornherein ausgeschlossen erweisen, denen man anderwärts wohl nur selten entginge, ist die Zechsteinformation des südlichen und östlichen Harzrandes.

Die überwiegende Hauptmenge¹⁾ der hier aufgespeicherten Kohlenwasserstoffe — gegenwärtig hauptsächlich festes Bitumen — ist zweifellos authigen. Die unterlagernden Gesteine, Rotliegendes und ältere Gesteine, hatten unmittelbar vor dem Eintritte der

¹⁾ Nicht authigen sind die Erdpechkörner, welche im Kupferschiefer stellenweis vorkommen. Vielleicht sind sie Harzkörnchen, also ge-

Zechsteinperiode einen sonderbaren Umwandlungsprozeß erduldet, welch letzteren keineswegs unbedeutendste Wirkung eine tiefgreifende, energische Oxydation war.¹⁾

Von dort unten konnten also keine Kohlenwasserstoffe ausgegangen sein; nicht bloß ursprünglich, sondern sogar nicht einmal durch diese Schichten hindurch, denn sonst hätten sie wohl in diesen, was das Rotliegende betrifft, sehr porösen Gesteinen ihren Aufenthalt genommen, statt in die weit dichteren, undurchlässigeren Ablagerungen des Kupferschiefers etc. hineinzutreten.

Das Zechsteinbitumen ist also weder älter als die Zechsteinformation, noch ist es von unten gekommen.

Über der Zechsteinformation wiederum liegt der Buntsandstein, von welchem sich rücksichtlich der uns interessierenden Verhältnisse genau das Gleiche sagen läßt, wie vom Rotliegenden. Auch er zeugt mit seinen teils bleichen, teils rotgefärbten Schichten von einem Oxydationsvorgange, der keine Kohlenwasserstoffe geduldet hätte; und selber stark porös, hätte er sicherlich solche selber aufbewahrt, wären sie nach seiner Ablagerung von oben gekommen — aus dem Muschelkalke etwa — statt sie restlos durch sich hindurch in die unterlagernden, weit dichteren Gesteine hinuntertreten zu lassen.

Das Zechsteinbitumen ist also auch nicht jünger als die Zechsteinformation; es muß also in dieser Formation entstanden sein.

Mit dieser Erkenntnis befinden wir uns jetzt auf einer durchaus sicheren Basis; eine eingehende Prüfung aller irgend in Betracht kommenden Verhältnisse von hier aus wird also keinerlei unübersteigbare Hindernisse mehr darbieten können.

Sehen wir uns nun zunächst nach der ältesten Lagerstätte des Zechsteinbitumens um, so finden wir sie im Kupferschiefer, als dem untersten, überall Bitumen führenden und hieran reichsten Gesteine. Da nun dieser Kupferschiefer Fischreste in großer Menge umschließt, so unterliegt es jetzt so wenig, wie schon seit langem irgend welchem Zweifel, daß diese Fische es gewesen sein müssen, aus deren organischer Materie das Bitumen entstand.

Wie konnten nun aber diese Fische erhalten bleiben? Wir besitzen in gar mannigfaltigen geologischen Formationen gewaltige Ablagerungen aus Meeren, die, wie von anderen Lebewesen, deren Reste uns aufbewahrt werden konnten, so auch von Fischen ge-

wissermaßen permischer Bernstein, ebenso eingeschwemmt, wie anderwärts zahllose Bruchstücke von Koniferenzweigen. Über permisches Koniferenharz s. CHR. F. JASCHE, Mineralogische Studien. Quedlinburg u. Leipzig, 1838, S. 190 u. ff.

¹⁾ Verf. Regionalmetamorphose. Stuttgart; 1902, S. 94.

wimmelt haben müssen. Nicht nur Analogieschlüsse berechtigen uns zu dieser Annahme, sondern auch ganz direkte Beweise hierfür besitzen wir, in gewissen schwer zerstörbaren Überresten, wie Zähnen, Otolithen u. dergl., welche mitunter massenhaft vorkommen, ohne daß von den Leibern ihrer ehemaligen Besitzer im Übrigen auch nur die Spur zu entdecken wäre. Das Vorhandensein der Fischkörper im Kupferschiefer beruht darauf, daß die Fische in Salzlaugen umkamen¹⁾, deren Giftigkeit zugleich auch alle Kadaververtilger, große, kleine und allergeringsten, vernichtete. So lagen also die Fischleichen in sterilisierten und sterilisierenden Laugen und konnten daher nur der rein chemischen Zersetzung anheimfallen, welcher Prozeß aber erfahrungsgemäß langsam genug verläuft, um unterdessen ihr Eingebettetwerden in das Schiefermaterial zu ermöglichen. Daß das Einbetten nicht allzu schnell vor sich ging, hierfür besitzen wir einen interessanten Beweis. Die Fische zeigen nämlich die Sonderbarkeit, daß sie auf ihrer Unterseite zerstört sind. Es gelingt nie, die Fischsubstanz in der Weise wegzupräparieren, daß man hierdurch einen Hohlraum der jedesmaligen Unterseite bekäme, wie man in dem vom Fische abgesprengten Hangenden den Hohlraum seiner Oberseite hat²⁾. Hieraus muß man den Schluß ziehen, daß die Fischleichen erst eine gewisse Zeit ruhig und fest auf dem Boden lagen, bevor sie überschüttet wurden, sodaß sie hier, wo die Zirkulation der umgebenden Salz- und Metalllaugen aufgehoben war, unter Mitwirkung der in ihnen enthaltenen Säfte zwar etwas faulen konnten, nicht aber dort, wo die umgebenden sterilisierenden Laugen freien Zutritt hatten.

Fragen wir nun, welche der in den Fischen vorhandenen organischen Substanzen für die Bildung der Kohlenwasserstoffe oder des Bitumens in Betracht kommen können, so gibt uns die chemische Erfahrung die Antwort, daß wohl so ziemlich alle zu berücksichtigen sein dürften. Der direkteste Weg zu den Kohlenwasserstoffen geht über die sog. Fettsäuren. Diese sind am reichlichsten und verhältnismäßig leicht daraus löslich im Tran enthalten, der bekanntlich aus den Glyceriden dieser Säuren besteht. Aber auch die stickstoffhaltigen Bestandteile der Tiere, Albumin etc., haben die Eigenschaft, bei verschiedenen Zersetzungen beträchtliche Mengen von Fettsäuren zu liefern.

So einfach diese Vorgänge, oberflächlich betrachtet, nun aber

¹⁾ In jenen Laugen nämlich, welche bis dahin die prä-zeolithischen Gesteine umgewandelt hatten. Verf., a. a. O. S. 103 u. ff.

²⁾ E. F. GERMAR, die Versteinerungen des Mansfelder Kupferschiefers. Halle, 1840, S. 5. Was GERMAR hier aus dem ostharzer Kupferschiefer bekannt gibt, kann ich für den südharzer bestätigen.

auch aussehen mögen, so verlangen sie doch die eingehendste Berücksichtigung mancherlei scheinbar nebensächlicher Umstände, wenn ihr Bild nicht bedenklich lückenhaft und verschwommen erscheinen soll. Z. B. ist es wohl allgemein bekannt, wie leicht und in wie großen Quantitäten sich der Tran über manchen eingesalzenen Fischen ansammelt. In dieser Weise abgesonderter Tran würde trotz all seiner Fülle unter ähnlichen Bedingungen in der Natur wohl nie ein Gramm Petroleum oder Bitumen zu liefern imstande sein: infolge seines geringeren spezifischen Gewichtes aufgestiegen, würde er bald, irgendwo auf den Strand geworfen, unter den vereinten Angriffen von Luftsauerstoff, Feuchtigkeit, Wärme und Licht total zersetzt, d. h. zu Wasser und Kohlensäure werden. Dem Eingebettetwerden wäre er natürlich schon von vornherein entgangen.

Aber die Kadaver der Zechsteinganoiden lagen eben nicht, wie unsere eingesalzenen Heringe, in Chlornatriumlösung, sondern in Salzlaugen im weiteren Sinne, nämlich in einer Flüssigkeit, welche u. a. auch beträchtliche Mengen von Kalk- und Magnesiasalzen gelöst enthielt. Kalk und Magnesia haben nun die hier sehr wichtige Eigenschaft, mit den höheren Homologen der Fettsäurereihe — und diese kommen hier hauptsächlich in Frage — schwer, ja, im alltäglichen Sinne unlösliche Salze zu bilden. Hierzu ist freilich erforderlich, daß die Glyceride zersetzt werden, daß also jene Säuren aus ihrer Verbindung mit Glycerin, die eben den Tran bildet, freigemacht werden.

In Berücksichtigung der Schwerlöslichkeit der fettsauren Kalk- oder Magnesiasalze muß man es für möglich, sogar für wahrscheinlich halten, daß letztere durch Umsetzung der in den Laugen vorhandenen betreffenden Chloride etc. mit den Fetten entstehen, falls Zeit genug zur Verfügung steht, wie es ja hier der Fall ist. Es gibt aber außer diesem, immerhin etwas problematischen, noch einen anderen, zwar indirekten, aber wohl-bekannten und weit schneller zum Ziele führenden Weg.

Fette, von sich zersetzenden, feuchten, stickstoffreichen organischen Substanzen umgeben, werden durch die hierbei gebildeten alkalischen Stoffe, wie Ammoniak und andere, schnell, schon innerhalb weniger Monate, zerlegt unter Bildung des sog. Leichenfettes oder Fettwaxes, einer in der Hauptsache aus Ammoniak- und anderen Salzen der Fettsäuren bestehenden Masse, einer „Seife“ also. Eine solche besitzt nun allerdings in höchstem Maße die Befähigung, sich mit löslichen Kalk- oder Magnesiasalzen zu deren „Seifen“ umzusetzen, z. B. jenen dicken, weißen Niederschlag zu bilden, den jeder kennt, der einmal Seifenwasser in Meerwasser gegossen, oder den Versuch gemacht hat, sich

mit Meerwasser und Seife zu waschen. — Daß im Kupferschieferbecken auch Kupfer- und andere Schwermetallseifen entstehen konnten, da sie ebenso schwerlöslich sind, wie jene der alkalischen Erden, sei nebenher bemerkt.¹⁾

Man wird sich nun diese Kalk- etc.-Seifenbildung natürlich nicht in jener sauberen Reihenfolge zweier wohlgetrennter „Fabrikationsstadien“ vorstellen dürfen, in der sie hier der Übersichtlichkeit wegen aufgeführt wurden, sondern wird sie wohl besser als ein aus vielen derartigen, an jedem einzelnen Fettmoleküle verlaufenen Doppelprozessen zusammengesetztes einheitliches Geschehen auffassen, mit dem Endergebnisse, daß die Fischkörper, so weit sie die hierzu geeigneten Substanzen enthielten, in den Laugen des Kupferschieferbeckens zu Kalk- und Magnesiaseife wurden. Wie schon angeführt, nicht allein rückichtlich ihres Trangehaltes, sondern auch mit einer beträchtlichen Beteiligung ihrer Albumin- etc. Verbindungen — wenn wir den Begriff „Seife“ nicht zu eng zu fassen brauchen.

Wir haben also jetzt die Fische in Form unlöslicher oder schwerlöslicher und an sich recht beständiger chemischer Verbindungen: als Salze organischer Säuren. Es wird nunmehr die Frage zu beantworten sein, wie aus denselben Kohlenwasserstoffe werden konnten.

Im Laboratorium gibt es hierfür ein sehr einfaches, kurzes Verfahren: starkes Erhitzen! Der innere Vorgang hierbei ist zwar weit davon entfernt, eine einfache Spaltung „geradeauf“ zu sein, es entstehen neben den Kohlenwasserstoffen und den kohlen-sauren Oxyden auch noch recht beträchtliche Mengen sauerstoffhaltiger Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen; und es sei hinzugefügt, daß man ähnliche Produkte erhält — ähnliche insofern, als auch Kohlenwasserstoffe darunter sind — wenn man die Glyceride selber, statt der fettsauren Oxyde erhitzt. — Gerade letztere Reaktion, obgleich sie wahrscheinlich am allerwenigsten in Frage kommt gemäß des Obigen, scheint die Ursache zu sein, daß man noch immer besondere Wärmeaktionen als *conditio sine qua non* für

¹⁾ Auf solche Art kann das Kupfer in jene Fischkadaver hineingekommen sein, welche sich heute als Vererzungen präsentieren. Diese Vererzungen haben nämlich etwas sozusagen Individuelles an sich: manche Fische sind vererzt, und dieses wiederum in verschiedenem Maße; andere sind es nicht, sind nur Bitumen. Hiernach möchte man den Beginn des Vorgangs in eine Zeit zurückverlegen, zu der noch nicht Fischkadaver schlechthin Fischkadaver war, sondern zu der noch osmotische u. dergl. Prozesse den Metallsalzen gegenüber zur Geltung kommen konnten, bedingt durch individuelle Besonderheiten und Schicksale; Bedingungen subtilerer Art, welche sich allerdings je länger hin, desto weniger geltend machen mochten.

die Petroleumbildung annehmen zu müssen glaubt. Diese Meinung verlangt daher ebenfalls Beachtung und Nachprüfung.

Die eventuell in Betracht kommenden Wärmequellen wären dreierlei: die vulkanische Hitze; die geothermale Wärme größerer Tiefen unserer Erdrinde; die Wärme, welche durch geotektonische Veränderungen als Äquivalent verschwindender mechanischer Energiebetätigung in der Erdrinde entstehen kann. Andere, sehr lokalisierte, z. B. heiße Quellen, Erdbrände u. dergl. kommen nach Lage der Verhältnisse wohl von vornherein nicht in Frage, brauchen also nicht untersucht zu werden.

Die erste Wärmequelle, die vulkanische, könnte dem Fernerstehenden diskutierbar erscheinen. Hier und da, am äußersten Ostrande des Harzes sowohl, wie am südlichen Mittelhharze zwischen Hermannsacker und Zorge, wird die Zechsteinformation tatsächlich von vulkanischen Gesteinen unterlagert, dort vom Melaphyr, hier vom Porphyrit besonders. Man hätte also nur anzunehmen, daß diese Gesteine Lagergänge zechsteinischen oder jüngeren Alters bilden, etwa so, wie dem Harzer Diabas für dessen Zeit noch hier und da imputiert wird, und die Sache wäre so weit in Ordnung. Indessen, dieser Annahme stünde zunächst die Tatsache entgegen, daß jene Eruptivgesteine für gewisse Stufen des Rotliegenden klastisches Material lieferten, also älter sein müssen, als letztere; und da sie hiermit nun allerdings auch zugleich weit älter sind als die Zechsteinformation, können sie also diese unmöglich durchheizen haben. Sodann läge die Möglichkeit solches Vorganges für ein an sich zwar nicht unbedeutendes, hinsichtlich des Ganzen aber doch nur recht beschränktes Gebiet vor: nach vielen Meilen zu messende Zechsteinreviere am Harze, wie am Kyffhäuser und anderwärts haben auch nicht die entferntesten Beziehungen zu Eruptivgesteinen, ohne daß der Bitumengehalt ihrer Sedimente deswegen ein anderer wäre. — Diese erste Wärmequelle scheidet also aus.

Was, zweitens, geothermische Wärmeäußerungen betrifft, so hätten solche zur notwendigen Voraussetzung, daß ihr Wirkungsobjekt irgendwann einmal beträchtlich hoch von anderen Gesteinen überdeckt gewesen wäre. Wir haben also zu untersuchen, ob die bituminösen Zechsteinglieder am Harze jemals unter einer so hohen Gesteinsbedeckung gewesen sein können, daß hierdurch die geforderten Bedingungen erfüllt gewesen wären.

Zunächst ist zuzugestehen, daß die obere Zechsteinformation nebst Buntsandstein durch gewaltige Salzablagerungen über weite Gebiete hin allein schon mächtig genug sind, daß man ihnen jene Funktion gewiß zutrauen könnte. Also: könnten die Steinsalzlager am und über dem Harze jemals so mächtig entwickelt

gewesen sein, wie unter einem großen Teile der norddeutschen Tiefebene, so wäre jene Bedingung auch für den Harz erfüllt.

So gewagt im ersten Anblicke Untersuchungen auch aus-
sehen mögen, welche die Entscheidung darüber bringen sollen,
ob jetzt tatsächlich nicht vorhandene Formationen oder Formations-
glieder von jeher fehlten, oder nur beseitigt sind: ganz ohne
jede Grundlage brauchen auch sie wohl nur selten in Angriff
genommen zu werden. — Wie ich in den oben zitierten Ab-
handlungen nachgewiesen zu haben glaube, bildete der Harz, resp.
dasjenige Territorium, welches heute als Harzgebirge aufragt,
teilweis vom Rotliegenden bedeckt, vor dem Eintritte der Zech-
steinperiode, wie alles weitherum, eine mit Salzsümpfen überdeckte
Wüste. Beim Einbruche des Zechsteinmeeres machte sich hier
eine gewisse Aufgewölbtheit dadurch geltend, daß die erste Über-
schüttung, das Zechsteinkonglomerat oder das Weißliegende, am
Südwestharze eine andere Ausbildung empfing, als weiter östlich.
Aber auch noch der Kupferschiefer, obschon ein Gebilde von
weit größerer durchschnittlicher Gleichmäßigkeit, zeigt — abge-
sehen von den a. a. O. diskutierten Verschiedenartigkeiten seiner
Erzführung, die uns hier nicht weiter interessieren — mancherlei
petrographische Nüancen, und stellenweise, wie z. B. bei Lauter-
berg, fehlt er ganz, und zwar nicht, wie östlich von Sandersleben,
infolge stattgehabter Verdrückung, sondern wegen nicht erfolgter
Ablagerung. Ebenso dürfte er an den wenigen Stellen des Nord-
randes des Harzes, welche die hangenderen Glieder der Zechstein-
formation zeigen, ihn aber nicht, von Anbeginn an fehlen. —
Über ihm — und eventuell auch ohne ihn — bauen sich nun
am West-, Süd- und Ostharze die jüngeren Zechsteinablagerungen
in bemerkenswerter Konkordanz auf, wenn auch mit mancherlei
petrographischen Abweichungen und Abweichungen in ihren rela-
tiven Mächtigkeiten. Besonders bemerkenswert ist eine Fazies-
veränderung in der Gegend von Nordhausen, wo, im Gegensatze
zu den östlicheren Gebieten des versteinungsleeren Stinksteins,
ein Versteinerungen führender Dolomit auftritt und von hier aus
westlich der harzer Zechsteinformation ein mitunter recht auf-
fallendes anderes Gepräge erteilt. Von den zahlreichen geringeren
Verschiedenheiten mehr lokaler Natur verdienen die oolithischen
Gesteine Erwähnung, die bei Herzberg vorkommen. All dieses
zeigt, daß das Harzterritorium allenthalben, in seiner ganzen
Ausdehnung Differenzen entstehen ließ und zur Zechsteinzeit
daher sicherlich kein Teil eines einzigen, großen, gleichförmig
hingedehten Ozeanbodens war. Trotzdem verdient es volle Be-
rücksichtigung, daß sich, abgesehen vom Weißliegenden und viel-
leicht den Oolithen, mit einiger Berechtigung als Strandbildungen

anzusprechende Ablagerungen in der harzer Zechsteinformation sonst nicht finden. Es ist daher wahrscheinlich, daß der ganze Harz einstmals von der Zechsteinformation, wenn auch nur von den jüngsten Gliedern derselben, bedeckt war.

Aber das Steinsalzlager war hier nicht dabei. Derartig mächtige Bildungen, wie dieses, können, sobald sie einmal eingebettet sind, nicht oberflächenparallel wieder weggeschwemmt werden. Ihre Abtragung ist nicht anders denkbar, als daß sie von Klüften oder sonstigen Undichtheiten des Hangenden oder Liegenden ihren Anfang nimmt und von solchen aus weiter fortschreitet. Die unausbleiblichen Folgen hiervon sind Einstürze des Hangenden. Nun aber liegt die Buntsandsteinformation am Südharze im allgemeinen ziemlich wohl erhalten und wenig gestört über den Gyps- und Anhydritlagern, sodaß der Gedanke, hier könne einmal ein Salzlager, von nennenswerten Dimensionen wenigstens, weggelöst sein, wohl kaum aufkommen kann. Von der Form, in welcher das Steinsalz hier aufzutreten pflegte, besitzen wir außerdem eine genaue Kenntnis. In den ostharzer Kupferschieferrevieren ist man im Grubenbetriebe schon weit genug vom Harze weg und in die Tiefe vorgedrungen, um gelegentlich mit dem Steinsalze unmittelbare Bekanntschaft machen zu können. An den betreffenden Stellen, wo dieses geschah, traf man das Steinsalz nun nicht etwa als Anteil eines Hauptlagers an, sondern fand es in einzelnen, stockartig in Gyps eingebetteten Massen vor. Mehrfach sind dort unter den gleichen geologischen Nebenumständen auch mit Salzwasser gefüllte Hohlräume, sog. Schlotten angetroffen, von denen es somit kaum zweifelhaft sein kann, daß sie in ihrem Ursprunge auf Salzstöcke von genau derselben Art, wie jene erwähnten, zurückzuführen sind. Wir haben also hier an der östlichen Harzabdachung eine ganz besondere Fazies der Steinsalzausscheidung; den geographischen Verhältnissen nach also eine Littoralfazies derselben. Und da man nun auch südlich am Harzrande hin Schlotten und solchen zu verdankende Erdfälle in sehr großer Anzahl antrifft, von denen sicher nicht wenige auf weggelöste Steinsalzstöcke zurückzuführen sein dürften, so viele auch außerdem allein durch Weglösung des Gypses entstanden sein mögen, so folgt hieraus, daß das Harzareal zur Steinsalzzeit eine Untiefe war, wo das gewaltige Hauptflöz eben nicht entstand.

Ohne letzteres ist aber die Zechsteinformation nicht mächtig genug um nennenswerte geothermische Temperaturerhöhungen unterhalb seiner selbst entstehen lassen zu können; auch die Hinzufügung der Buntsandsteinablagerungen ändert bei ihrer nicht hervorragenden Entwicklung am Harze hierin nichts wesentliches.

Wir sind also nicht in der Lage, höherer Erdwärme eine ausschlaggebende Rolle bei der Kohlenwasserstoffbildung innerhalb der Zechsteinformation zuzuweisen. — Die jüngeren Ablagerungen brauchen wir nicht mehr in unsere Überlegungen einzubeziehen. Wahrscheinlich hat am Süd- und Ostharze keine von ihnen Harzterritorium bedeckt. Bei ihrem Auftreten war aber gewiß bereits Zeit genug verflossen, daß wir im Hinblick hierauf kaum in der Lage sein werden, die Erhaltung der unterzechsteinischen Kadaverfette und Seifen in ihrer noch stark an ihre organogene Entstehungsweise anklingenden Molecularstruktur für denkbar zu halten.

Nun hat man in neuerer Zeit auch versucht, den Dynamometamorphismus zur Erklärung der Erdölbildung heranzuziehen.¹⁾ Man hat die Sätze aufgestellt, daß eine Erhitzung der in Frage kommenden Tiersubstanzen zur Erdölbildung unbedingt erforderlich sei, und daß alle Erdöllagerstätten im stark gestörten, gefalteten Gebirge lägen. Prüfen wir also auch diese Thesen.

Schicken wir voraus und halten wir fest, daß es sich selbstverständlich, was unsere Zechsteinkohlenwasserstoffe betrifft, um postpermische Geodynamik handeln müßte, daß also die postkulkmischen, präoberkarbonischen Bewegungen der Erdrinde, welche das harzer Schiefergebirge falteten, nicht in Frage kommen können. — Geodynamische Vorgänge postpermischen Alters haben am nördlichen Harzrande in der Aufrichtung und Überkippung der mesozoischen Schichten Bewundernswertes geschaffen; leider ist aber bei dieser Gelegenheit unser Kupferschiefer verschwunden, teils durch Absinken in bisher noch unerforschte Tiefen, teils durch vollständige Verdrückung. Dort können wir ihm also nicht untersuchen. Das Wenige, was, zumal in östlicheren Gebieten, trotzdem von ihm erhalten geblieben, zeigt aber keinerlei Abweichungen in seiner Beschaffenheit rücksichtlich der hier interessierenden Eigenschaften, sodaß wir unbedenklich die prächtigen Gelegenheiten benutzen dürfen, welche uns der Süd- und Ostrand des Harzes zur Nachprüfung der obigen Thesen am gleichen Gesteine darbieten.

Am Südrande des Harzes ist der Untere Zechstein teils durch Erosion, auch durch Wegebauten, gegen Osten hin aber besonders durch den Bergbau ausgezeichnet aufgeschlossen. Das wohlbekannte Ergebnis hiervon ist das, daß diese Formation überall in durchschnittlich recht mäßigen Winkeln vom Harze wegfällt und trotz mancher Biegungen, Knickungen und Verwerfungen, im großen Ganzen doch so eben daliegt, wie eine Billardplatte, geschweige, daß von den bekannten Characteristicis

¹⁾ HANS THÜRACH, Über die deutsche Erdölproduktion. Vereinsorgan der Bohrtechniker. Wien. 1904, Nr. 3 S. 6 u. ff.

des Dynamometamorphismus, den „Quetschungen, Fältelungen, Stauchungen, Gleit-, Rutschflächen“ und dergleichen Erscheinungen mehr, auch nur die Spur zu sehen wäre, einzig ausgenommen die erwähnten Dislokationserscheinungen, die aber lokalisiert und für die Beschaffenheit des Übrigen belanglos sind.

Noch weit instruktiver liegen jedoch die Verhältnisse am Ostrande des Gebirges: Wurden die Zechsteinschichten des Südrandes aus irgend welchen Gründen tatsächlich schon nicht nennenswert dynamisch beeinflusst, so können wir hier am Ostrande sogar noch die Ursache erkennen, weshalb das diesen Schichten hier überhaupt nicht geschehen konnte. — An der Ostendigung des Harzgebirges beobachten wir eine sonderbare Bildung: bis hierher eine einzige, länglich elliptische, rund aufgewölbte, geschlossene Masse, setzt es sich jetzt, statt allmählich in dieser Weise zu verschwinden, in zwei, durch einen Zwischenraum von etwa 15 Kilometern von einander getrennten Höhenzügen fort, dem Hornburger Sattel im Süden, dem Gerbstädter Sattel im Norden; ersterer im ungefähren Fortstreichen des Südrandes des Gebirges, letzterer ziemlich genau in der Verlängerung des Nordrandes. Beide Sättel sind postpermischer Entstehung, denn in ihnen wurden permische Ablagerungen gefaltet; der Kupferschiefer, auf den es uns hier im besonderen ankommt, liefert in seinem Ausgehenden ein sehr instruktives Bild dieser tektonischen Verhältnisse¹⁾. Nun wollen wir uns auch noch ein Längsprofil des harzer Schiefergebirges vergegenwärtigen. Ein solches zeigt uns auf fast dreiviertel seiner Gesamtlänge, vom Acker und Bruchberge im Westen (rund 800 m), über Andreasberg (600 m), Braunlage (550 m), Hasselfelde (450 m), Güntersberge (400 m), Harzgerode (380 m), Molmerschwende (340 m), Biesenrode (230 m), bis Leimbach (190 m) eine sehr sanfte und gleichmäßige Abdachung. Dieselbe ist auf keinen Fall der Erosion allein zu verdanken, denn der größte Teil der Harzgewässer schlägt die weit kürzeren Wege in nördlicher oder südlicher Richtung zum Gebirge hinaus ein, wozu die innere Tektonik des Gebirges mit ihren in gleicher nördlich-südlicher Richtung angeordneten Faltungen nicht wenig beitragen mag. Für die neuere und neueste Zeit braucht auch nicht unberücksichtigt zu bleiben, daß der Ostharz weit ärmer an Regen ist, als der Mittel- und Westharz; von einer relativ stärkeren Abtragung des östlichen Gebirgsteiles aus dieser Ursache kann also ebenfalls nicht die Rede sein. Nehmen wir nun hinzu, daß das

¹⁾ Vergl. die Blätter Leimbach, Gerbstedt, Mansfeld, Eisleben, Riestedt, Schraplau der geol. Landesaufnahme v. Preußen.

Gesteinsmaterial, da es im Osten in petrographischer Beziehung kein anderes ist, als dasjenige westlicherer Gebirgsteile, ebenso wenig die Ursache der in Rede stehenden Profilbildung sein kann, so kommen wir zu dem Ergebnisse, daß letztere der Ausdruck einer einseitigen Hebung oder eines einseitigen Absinkens des ganzen Gebirgsmassivs ist, und zwar eines von sehr altem Datum. Wir beobachten nun weiter, daß hier am Ostrande fast gar keine Verwerfungen oder Faltungen vorkommen, wie solche doch in so hohem Maße am Süd- und Nordrande des Gebirges zu dessen Herausmodellierung dienten. Der Harz hat also gerade auf dieser Seite keinerlei Absturz, Versenkung, Verwerfung oder sonst eine tektonische Grenze, sondern in annähernd derselben Weise, wie es sich vom Bruchberge bis vor Leimbach abgedacht hat, setzt sich sein Schiefergebirge, nunmehr unterirdisch, auch noch weiter fort.

Hierin haben wir nun die Ursache jener beiden Sättel. Wie zwei Brandungstreifen die Außenkanten eines unterseeischen Riffes verraten, so markieren diese Sättel das Fortstreichen des Schiefergebirges unterhalb seiner oberkarbonischen und permischen Überschüttung. Den Zwischenraum nimmt eine flache Mulde ein, in welcher das Kupferschieferflöz mit dem sehr gleichmäßigen, geringen Winkel von etwa 6° , wohlgeschützt vor den Pressungen von draußen und deshalb nur wenig gestört, harzauswärts fällt.

Man wird zugeben, daß es wenige permische Gebiete geben mag, welche zu dynamometamorphischen Spekulationen so wenig Anlaß bieten, wie gerade dieses. Sehen wir nun trotzdem — durch den in den verschiedenen Revieren teils jetzt noch, teils in früheren Jahren betriebenen Abbau sind wir auch hierüber bestens informiert, — daß der Bitumengehalt des Kupferschiefers zwar schwankend, aber von der Lagerung vollständig unabhängig ist, daß sich insbesondere im Bitumengehalte der Gesteine jener Ostharzer Mulde und der Gesteine anderer harzer oder vorharzer Reviere keinerlei durchgehende, allgemeingiltige Differenz zeigt, so werden wir den Geodynamismus als Ursache der Petroleumbildung nicht weiter in Anspruch nehmen wollen.

Aber hat man denn schon Gesteine gefunden, welche Fisetran oder dergleichen enthielten? Nur wenn dieses der Fall wäre, wäre Veranlassung gegeben, nach den besonderen Ursachen zu fragen, weshalb ein hier erhalten gebliebener Tran anderwärts zu Kohlenwasserstoffen umgeformt werden konnte. — Da es aber solche Gesteine nicht gibt, ebensowenig wie noch chlorophyllgrüne Steinkohlenfarne, werden wir die Zersetzung zersetzlicher Körper als Tatsache hinnehmen und im vorliegenden Falle lieber die dringlichere Frage zu beantworten suchen, weshalb es unter

den vielen Tausenden denkbarer chemischer Verbindungen gerade die Kohlenwasserstoffe sein mußten, was aus jenen hochkonstituierten Kohlenstoffverbindungen hervorging.

Chemische und physikalische Erfahrungen haben gelehrt, daß Salze und salzartige Verbindungen sich im Wasser dissoziieren, d. h. in ganz bestimmter Weise zerfallen, in ihre Ionen nämlich, ohne daß es hierzu eines besonderen Energieaufwandes bedarf. Aufschluß über diese eigentümlichen Verhältnisse hat uns zumal die Elektrolyse erteilt, denn diese hat sich als ein recht einfaches und handliches Mittel bewährt, die Ionen nicht etwa zu trennen, sondern die in der Lösung eo ipso getrennt vorhandenen nach Maßgabe ihres Vorzeichens an den Elektroden anzusammeln und durch elektrisches Umpolarisieren dauernd von einander getrennt zu halten, sodaß wir sie jetzt bequem untersuchen können. Allerdings müssen wir die bei dieser Gelegenheit mit und in den Ionen vor sich gehenden sekundären Prozesse richtig einzuschätzen wissen: allerlei Umsetzungen, Spaltungen. Additionen, welche das ursprünglich so einfache und klare Bild des Vorganges oft recht erheblich verdunkeln. Wir halten also zunächst fest, daß die primär an den Elektroden auftretenden Produkte keine anderen sind als jene, in welche zusammengesetzte Körper im Wasser von selbst zerfallen. Sehen wir uns nun die einschlägigen Erscheinungen an. — Elektrolysieren wir Kupfervitriol, so bekommen wir Cu und SO_4 ; ersteres als solches; letzteres, sofort zerfallend zu O und SO_3 , läßt Sauerstoff als Gas sich entwickeln, während SO_3 sich mit Wasser zu H_2SO_4 , zur eigentlichen Schwefelsäure, verbindet. — Bekannt ist ferner, daß die Salze stark elektropositiver Metalle, z. B. Kalisalze, ihr Metall bei solcher Gelegenheit nur sehr bedingungsweis als solches liefern; meistens tritt hier auch an der Kathode eine sekundäre Umsetzung ein, mit dem Wasser nämlich, sodaß das Metalloxydhydrat und freier Wasserstoff das sichtbare, resp. nachweisbare Ergebnis bilden. — Nun wollen wir aber noch festhalten, daß es der Elektrizität überhaupt nicht bedarf, um den Ionen die Wiedervereinigung unmöglich zu machen: bringen wir in Kupfervitriollösung ein Stückchen Eisen, so bemächtigt sich dieses des Anion, es entsteht Eisenvitriol, während dem Cu nichts übrig bleibt, als sich auszuscheiden. Wir sehen also an diesem einfachsten Beispiele, daß während der Dissociation am einen Ion Veränderungen möglich sind, welchen entsprechend sich das Übrige ebenfalls einzurichten hat. Sehen wir nun zu, wie diese Verhältnisse bei den fettsauren Salzen liegen.

Die fettsauren Salze sind zusammengesetzt nach dem Schema:

$C_n H_{2n+1} CO_2 M$, worin n eine beliebige ganze Zahl, und M das Metall bedeutet. In wässriger Lösung der Elektrolyse unterworfen geben sie primär M und $C_n H_{2n+1} CO_2$; doch diese letztere Atomgruppe, das Anion, zerfällt sofort zu CO_2 und $C_n H_{2n+1}$. Ersteres, CO_2 , entweicht entweder als Gas, oder tritt mit M , falls dieses ein elektropositiveres Metall war und, unter Wasserstoffentwicklung natürlich, sein Oxyd gebildet hatte, zu einem kohlensauen Salze zusammen. Die Atomgruppe $C_n H_{2n+1}$ dagegen, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer noch freien Affinitätseinheit, tritt bei der Elektrolyse einer einheitlichen Salzlösung mit einer gleichen Atomgruppe zu einem Kohlenwasserstoffe von doppelt so hohem Moleculargewichte

zusammen, zu $C_n H_{2n+2}$, bestehend aus $\begin{array}{c} C_n H_{2n+1} \\ C_n H_{2n+1} \end{array}$ bei der

Elektrolyse einer Lösung von zwei verschiedenen fettsauren Salzen zwar ebenfalls zu $C_n H_{2n+2}$, welcher Kohlenwasserstoff

aber die nähere Zusammensetzung $\begin{array}{c} C_n H_{2n+1} \\ C_m H_{2m+1} \end{array}$ besitzt, d. h.

er vereinigt die zwei entsprechenden verschiedenen Kohlenwasserstoffreste in sich.

So zerfällt z. B. essigsames Kali, $CH_3 CO_2 K$, zu K , CO_2 und CH_3 , welch letzteres durch Addition mit einer gleichen Atomgruppe Dimethyl, $C_2 H_6$ bildet. Baldriansames Kali, $C_4 H_9 CO_2 K$, liefert analog Dibutyl, $C_8 H_{18}$. Capronsames Kali, $C_5 H_{11} CO_2 K$, liefert Diamyl, $C_{10} H_{22}$. Oenanthylsames Kali, $C_6 H_{13} CO_2 K$, liefert Diacroyl, $C_{12} H_{26}$. Ein Gemisch von baldriansaurem und oenanthylsaurem Kali gibt Dibutyl, $C_8 H_{18}$, Diacroyl, $C_{12} H_{26}$

und außer diesen Butyl-Caproyl, $C_{10} H_{22} = \begin{array}{c} C_4 H_9 \\ C_6 H_{13} \end{array}$ ¹⁾

Alle diese Di-Kohlenwasserstoffe, auch diejenigen mit gemischten Radikalen, haben den gleichen Bau nach dem allge-

meinen Schema $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_n H_{2n} \end{array}$. In genau der gleichen Weise zeigt

sich auch die Mehrzahl der Petroleumkohlenwasserstoffe zusammengesetzt.

Gab uns der elektrolytische Prozeß bis hierher einen vor-

¹⁾ G. WIEDEMANN, Elektrizität. Braunschweig, 1883, 2. S. 573 u. f.

trefflichen Einblick in das erste Stadium der Neugruppierungen der Atome infolge der Dissociation der Salze und in die hierbei resultierenden Wechselzersetzungen, so bleiben wir aus einem bestimmten Grunde für das Weitere auf Analogieschlüsse angewiesen, die auf anderweitige Erfahrungen zu basieren sind. — Bei der Elektrolyse werden nämlich die Ionen, räumlich weit von einander entfernt, an den beiden Elektroden angesammelt. Sekundäre Wirkungen der an der Anode auftretenden Produkte auf die an der Kathode entstandenen und vice versa sind immer nur möglich, wenn sie löslich und möglichst nicht flüchtig sind und deshalb durch Diffusion und Strömungen in der Flüssigkeit die einen zu den anderen gelangen können. So tritt bei der Elektrolyse der sekundär gebildete Wasserstoff ($K + H_2O = KOH + H$) an der Kathode auf, wo er gasförmig entweicht oder auf das gelöste Salz reduzierend resp. desoxydierend wirkt; die an der Anode entstandenen Produkte liegen mindestens vorerst außerhalb seines Wirkungsbereiches. In unserem Falle dagegen, wo die Zersetzung Molecül neben Molecül in der ganzen Masse verläuft, ist das anders. Der Wasserstoff entsteht auch hier, wird z. T. auch frei, wie die Erfahrung lehrt, denn er bildet einen nicht unbeträchtlichen Anteil vieler Bohrgase und Gasquellen; zum anderen Teile aber verhindert er die Bildung der Di-Kohlenwasserstoffe, indem er statt eines Kohlenwasserstoffrestes mit einem anderen solchen zusammentritt, sodaß also, um bei den oben gegebenen Beispielen zu bleiben, statt eines Dimethyls nunmehr zwei Methylwasserstoff (Methan) gebildet werden: $2 CH_3$ nicht bloß C_2H_6 , sondern auch $2 CH_3 + 2 H = 2 CH_4$; nicht bloß Dibutyl C_8H_{18} , sondern auch zwei Butan, $2 C_4H_{10}$ u.s.w. — Man wird leicht bemerken, daß auch diese, durch Wasserstoffaddition gebildeten Kohlenwasserstoffe genau derselben homologen Reihe angehören, wie die Di-Kohlenwasserstoffe, also ebenfalls der $C_n H_{2n+2}$ -Reihe, nur daß sie niedere Glieder dieser Reihe bei ihren durchschnittlich halb so vielen Kohlenstoffatomen repräsentieren. — Z. T. auf diese Art mögen die verhältnismäßig recht bedeutenden Mengen leichtflüchtiger oder bei niedriger Temperatur siedender Kohlenwasserstoffe entstanden sein, welche teils in den frei entweichenden Gasen, teils im Rohpetroleum vorhanden sind; denn ihre direkte Bildung in der oben dargelegten Weise hätte das ehemalige Vorhandensein der zugehörigen kohlenstoffärmeren Fettsäuresalze zur Voraussetzung. Da diese aber ziemlich leicht bis sehr leicht löslich sind, hätten sie nicht eingebettet, nicht sedimentiert werden können, wären also für die Petroleumumbildung von vornherein nicht in Betracht gekommen. Zum anderen Teile können diese leichtflüchtigen, kohlenstoffarmen

Kohlenwasserstoffe aber auch durch Abspaltung aus solchen mit höheren Kohlenstoffzahlen entstanden sein. Zwar liefert uns die Chemie meines Wissens kein hier diskutierbares Beispiel eines hierhergehörigen Vorganges, da Spaltungen als Folge des Überhitzens für uns nicht in Frage kommen können; doch ist hier vielleicht an ein desto bekannteres geologisches Beispiel zu erinnern, daß eine sogar außergewöhnlich kohlenstoffreiche Kohlenstoffverbindung gerade das niedrigste, wasserstoffreichste Glied unserer Reihe abspaltet: nämlich die Steinkohle das Grubengas! Wenn solche Spaltungen möglich waren — und es liegt auch im Übrigen kein Grund vor, ihre Möglichkeit anzuzweifeln, d. h. zu behaupten, daß die einmal entstandenen Kohlenwasserstoffe die Jahrmillionen hindurch absolut unverändert hätten daliegen müssen — dann hätten wir zugleich eine sehr einfache Erklärung für das Vorhandensein der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe im Petroleum. Diese sind nämlich der alsdann unvermeidliche andere Teil der Spaltungsprodukte: $C_n H_{2n+2}$ oder $C_{n+m} H_{2(n+m)+2} = C_n H_{2n+2} + C_m H_{2m}$. Doch für diese letztere Kohlenwasserstoffreihe ist noch eine andere Entstehungsweise möglich, die außerdem den Vorzug besitzt, durch experimentelle Erfahrung gestützt zu werden. Diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe bilden sich nämlich aus den gesättigten durch deren partielle Oxydation unter gleichzeitiger Entstehung von Wasser. So z. B. als Nebenprodukt bei den oben erwähnten elektrolytischen Prozessen. Als Sauerstoffquellen für die Oxydation der natürlichen Kohlenwasserstoffe würde man außer der atmosphärischen Luft besonders auch die reduzierbaren Metalloxyde, seiner Verbreitung und Aktivität wegen in erster Linie das Eisenoxydhydrat, ins Auge zu fassen haben; vielleicht aber auch schwefelsaure Salze, z. B. Gyps, schwefelsaures Natron etc.

Nachdem wir so den ganzen Vorgang an der Hand der Erfahrung oder gestützt auf passende Analogien bis ins Eingehendste verfolgt haben, können wir ihn nun auch kurz zusammenfassen: aus den Tierstoffen entstanden Kalksalze der Fettsäuren, und diese wiederum zerfielen mit Wasser in Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und kohlen-sauren Kalk. Warum? Wahrscheinlich, weil kohlen-saurer Kalk im Mineralreiche beständiger ist, als fettsaurer Kalk, und weil die betreffenden Kohlenwasserstoffe unter den Existenzbedingungen, welche das Mineralreich bietet¹⁾, ebenfalls die größte Beständigkeit haben; anders hätten

¹⁾ Man hat sich hierbei eben zu vergegenwärtigen, daß die Fettsäuren — um es einmal teleologisch kurz auszudrücken — in lebende Wesen hineingehören, und nicht in Kalksteine. —

sie wohl Zeit gehabt, sich durch Umlagerung ihrer Atome zu noch beständigeren zu gestalten.

Irgendwelche besondere Erhitzungen — das sei immer wieder betont — sind hierzu nicht erforderlich. Unsere gewöhnliche mittlere Jahrestemperatur (8^0), die ja immerhin 281^0 C über dem absoluten Nullpunkte liegt, reicht vollständig aus, die Moleküle und Atome in Bewegung zu erhalten, sodaß sie sich umgruppieren können. Daß sie das bei noch höherer Temperatur noch schneller tun, ist eine alte Erfahrung. Aber wenn es nicht an Zeit fehlt, geht es eben auch ohne Extrawärme. „Zeit und Wärme können einander bis zu einem gewissen Grade ersetzen“ ¹⁾. Eine nicht weniger bekannte Erfahrung ist außerdem die, daß Umsetzungen oder Zerlegungen umso weniger von sekundären Vorgängen verdunkelt werden, umso „theoretischer“, d. h. der Vorausberechnung entsprechender verlaufen, je niedriger die Temperatur ist, bei der man sie sich vollziehen läßt. Stoffe durch Überhitzung erzeugen, heißt im allgemeinen, auf ihre Verwertung zur Feststellung der chemischen Konstitution ihrer Muttersubstanz verzichten. Und unnötigerweise annehmen, daß in der Natur vorkommende Stoffe durch Überhitzung gebildet seien, heißt daher, sich absichtlich von vorn herein die Aussicht versperren, über ihre eigentliche Abkunft mehr, als allenfalls vage Vermutungen zu haben. Infolgedessen wird man die Eliminierung vermeintlicher Hitzewirkungen, wo sie möglich ist, als einen Gewinn betrachten können, der jede Mühe lohnt. Sie bedeutet die Zurückverlegung einer Frage in das Gebiet erfolgverheißender, wissenschaftlicher Diskussion. —

Im Bisherigen benutzten wir vorzugsweis den Kupferschiefer zur Grundlage unserer Betrachtungen. Es geschah das aus dem Grunde, weil wir in seinem Fischreichtume eine greifbare Ursache seines Bitumengehaltes vor uns haben; weil wir über seine Entstehung durch die früheren, oben zitierten Untersuchungen

Die Beeinflussung, welcher chemische Verbindungen durch die Gesellschaft anderer Körper, Elemente oder ebenfalls Verbindungen, unterworfen erscheinen, der sie durch Umgruppierung ihrer Moleküle Rechnung tragen, ohne daß jene anderen eine Veränderung erleiden, nennt man Katalyse. Der Vorgang selbst ist zwar in seinem inneren Wesen noch recht dunkel; hierher gehöriger Beobachtungen dagegen besitzt man schon eine stattliche Zahl. Sollte man in der Geologie einst aufhören, hinter allerlei Stoffveränderungen sofort hohe Hitzegrade zu suchen, weil Menschen entsprechende Prozesse allerdings nur mit Hilfe des Feuers zustande bringen können, wenn sie deren Ausgang noch erleben wollen, so wird man eine reiche Fundgrube derartiger Erscheinungen gerade hier vor sich sehen.

¹⁾ BUTLEROW, Lehrbuch der organ. Chemie. Leipzig, 1868 S. 211 u. f.

gut unterrichtet sind; weil seine Verbreitung und Lagerung in unserem Harzgebiete ausgezeichnet erforscht ist, und weil er, wie oben schon angeführt wurde, das erste Schichtenglied der Zechsteinformation ist, welches Kohlenwasserstoffe führt, dessen Beziehungen zu seinem Hangenden, wie zu seinem Liegenden, auch im weiteren Sinne, wir jetzt recht genau kennen. Wir wollen uns jedoch deshalb nicht darüber täuschen, daß er in anderer Hinsicht nicht das beste Muster der durchgängig mehr oder weniger bituminösen Zechsteinablagerungen ist: seine Kohlenwasserstoffe sind festes Bitumen; auf die Bezeichnung „Petroleum“ können sie unmittelbar keinen Anspruch erheben. — Da diese Dinge in verhältnismäßig nicht allzuviel jüngeren Ablagerungen wesentlich anders liegen, wie wir noch sehen werden, wollen wir den Versuch nicht unterlassen, uns auch über die Ursachen hiervon Rechenschaft zu geben.

Erfahrungsgemäß wird Petroleum durch Oxydation zu Bitumen. Ferner wissen wir, daß Asphalt, das Bitumen k. e., Schwefel enthält. Endlich ist es experimentell festgestellt, daß außer andern Körpern besonders das Chlorzink, im allgemeinen ein chemischer Arbeitskonkurrent des Chlormagnesiums, die Eigenschaft hat, die Kohlenwasserstoffe der $C_n H_{2n}$ - oder der Aethylenreihe zu polymerisieren. — In den oben zitierten Abhandlungen habe ich nachgewiesen, daß die Untere Zechsteinformation eine ursprünglich ganz plötzliche Übersättigung eines Systems ausgedehnter Laugenstümpfe repräsentiert, Laugen im engsten Sinne, von höchster Konzentration, welche zu präzechsteinischen, postrotliegenden Zeiten eine tiefgehende, energische Metamorphose der von ihnen durchtränkten und überdeckten Gesteine vollzogen, bestehend in einer Oxydation und Extraktion, aber auch begleitet von mannigfaltigen Neubildungen von Erzen und sonstigen Mineralien. Diese Laugen, dank ihrer Schwere im Liegenden begraben, können, wie bei der Erz- und Mineralienbildung in den das Kupferchieferflöz durchsetzenden Gängen durch direkten Zufluß, so auch im Ganzen, durch Diffusion, auf die auflagernde, Petroleum führende Schicht eingewirkt haben; und durch ihr Oxydationsvermögen, durch ihr polymerisierendes Chlorzink,¹⁾ durch den Schwefel ihrer reduzierbaren Sulfate ward aus dem flüssigen Erdöle festes Bitumen. Daß letzteres ehemals

¹⁾ Die Laugen ließen, desoxydiert, neben Anderem Zinkblende krystallisieren. In Gesellschaft von NaCl u. dergl. gelöst, konnte das Zinksalz, soweit es nicht dissoziiert war, chemischen Affinitätsgesetzen zufolge nur Chlorzink sein; Zinkvitriol hätte sich also sofort mit jenen Chloriden umsetzen müssen, selbst wenn er als solcher hinzugegetreten wäre.

tatsächlich als fließendes Erdöl vorhanden gewesen sein muß, das lehrt der heutige Bitumengehalt des Kupferschiefers, resp. dessen stark schwankendes Mengenverhältnis. Am Ostharze sind es etwa 8—17 % je nach den Revieren; bei Stolberg soll es Kupferschiefer mit 30 % Bitumen geben. — Da nun weder im relativen Fischreichtume, noch in den bezüglichlichen Gesteinsausbildungen oder in beliebig Anderem Beziehungen hierauf zu erkennen sind, so wird man eben annehmen müssen, daß dieses Bitumen einst eine Flüssigkeit war, denn nur eine solche besitzt die Fähigkeit, sich von einem Orte wegbegeben zu können um sich an einem andern massenhaft anzusammeln, infolge vielleicht von Niveau- oder hydrostatischen Druckdifferenzen, Benetzungsverhältnissen, Austrocknungsvorgängen, Temperaturverschiedenheiten etc. etc.; Ursachen, deren direkter Nachweis heute allerdings kaum noch gelingen dürfte, falls sie nicht noch andere Spuren zurückgelassen haben. Ausgeflossen scheint es trotzdem nirgends zu sein. Nach unten konnte es zunächst sowieso nicht, denn da waren noch die schweren interpermischen Laugen, die das nach hydrostatischen Gesetzen verhinderten. Und da diese Laugen, wie oben gezeigt wurde, ein sehr kräftiges chemisches Agens waren, so werden sie die Bituminisation des ursprünglichen Kupferschiefererdöles schnell genug vollzogen haben, um ihm auch den Austritt nach oben unmöglich zu machen. Sie machten es zäh und unbeweglich zunächst, machten aus der Petroleumlagerstätte eine wasserdichte Isolierschicht, die den umschlossenen Erzen, wie den hangenden Salzen noch bei mancher späteren Gelegenheit von Nutzen gewesen sein mag. Gegenwärtig ist der Kupferschiefer allerdings ein mageres, ziemlich leicht sich durchfeuchtendes Gestein, dem seine frühere Fettigkeit auf physikalischem Wege nicht mehr anzumerken ist. —

Eine andere, zwar nicht annähernd so reiche, aber in ihrer Art gleichfalls recht instruktive Kohlenwasserstofflagerstätte ist das dem mittleren Zechstein angehörende Stinksteinlager. Dasselbe ist die Ablagerung eines dunkel bräunlichgrauen, eben- und mehr oder weniger dünnplattigen, beim Anschlagen intensiv nach Katzenharn riechenden Kalksteines, der vollkommen versteinungsleer zu sein scheint. Sein Platz ist ein sonderbarer: einem mächtigen Anhydritlager unmittelbar aufgelagert, hat er am östlichen Harze ein nicht ganz so bedeutendes Gypslager zur Bedeckung. Seine Mächtigkeit ist in verschiedenen Gegenden ziemlich verschieden, und am mittleren Südharze, in der Gegend von Nordhausen, verschwindet er zunächst, indem von hier ab gegen West der weit mächtigere, Versteinerungen führende Dolomit an seine Stelle tritt. So macht der Stinkstein den

Eindruck einer immerhin lokalen Bildung, eines Sedimentes vielleicht in seitlichen Becken, in welchen das Wasser eine stärkere Konzentration besaß. Sicher ist, daß er nicht unter den gleichen Bedingungen entstand wie der Dolomit, nicht mit letzterem zugleich in einem einzigen, großen, tiefen Becken sedimentiert sein kann.

Betrachten wir nun den ihn unterlagernden Anhydrit näher, so bemerken wir an diesem eine feine, ungemein gleichmäßige, dunkle Streifung. Das Material derselben ist, wie man dort nachweisen kann, wo es als unlöslicher Rest nach Weglösung des Anhydrits zurückblieb, das Gleiche, wie dasjenige des Stinksteins. Hieraus geht hervor, daß der Stinkstein eine Einschwemmung ist, welche schon während der Anhydritperiode in das damalige, hochprozentige Salzwasser hinein stattfand, diese überdauerte und alsdann in einem weniger konzentrierten Wasser nicht mehr von Anhydritauscheidungen unterbrochen, allein zum Absatz kam, bis die Ausscheidung des schwefelsauren Kalkes, nunmehr als Gyps, von Neuem begann.

Die Stinksteinsedimente waren also auch im hochprozentigen Salzwasser des Anhydritbeckens möglich, in welchem, wie die überraschende Gleichmäßigkeit seiner Schichtenbildungen beweist, eine außergewöhnliche Ruhe und Bewegungslosigkeit geherrscht haben muß. Daher wird aber hier von Schlamm mitführenden Strömungen schwerlich die Rede sein können, geschweige daß eine so gleichmäßige Verteilung solchen Schlammes über so große Flächen hin, immer und immer wieder mit einer nur in den Jahrringen unserer Hölzer wiederkehrenden Regelmäßigkeit, auf solche Art denkbar wäre. Somit kann die Stinksteinsubstanz nur ein chemischer Niederschlag sein, hervorgegangen aus der Zersetzung der in das Anhydritbecken mit dem Meerwasser von draußen hineingetretenen organischen Stoffe und der Umsetzung der Zersetzungsprodukte mit den in Lösung befindlichen Kalksalzen. Erst hierdurch wird es richtig begreiflich, daß selbst die zartesten Zwischenlagen im Anhydrit stets bituminös sind, daß, kurz gesagt, Bitumen und Kalk in diesen Schichten so untrennbar auftreten, wie wir es sehen.¹⁾

Wir haben also in den Stinksteinablagerungen, in den reinen, wie in den mit Anhydrit durchschossenen, wiederum authigene Kohlenwasserstoffe vor uns. Daß dieselben verhältnismäßig frisch,

¹⁾ Daß der Stinkstein ein paar Prozente in Säuren unlösliches, z. T. klastisches Material enthält, kann gegen die authigene Natur des Kalkes nichts beweisen. Dergleichen kann durch Winde eingeweht sein. Unfern südöstlich, nach Sachsen zu, wo die Zechsteinformation nur noch mit ihren obersten Gliedern und weiterhin überhaupt nicht zur Ablagerung kam, besaß auch das Anhydritbecken ein Ufer, und gewiß ein recht trockenes, staubiges.

d. h. nicht, oder doch noch nicht durchaus in eigentliches Bitumen verwandelt sind, lehrt ihr starker Geruch¹⁾. Der Grund dieser Erscheinung dürfte der sein, daß alle die oben aufgeführten Agentien, von denen wir aus Erfahrung wissen, daß sie Kohlenwasserstoffe in ihrem Molekularbestande beeinflussen, wie Oxydation, Schwefel, Chlorzink, hier nie vertreten waren. Nur Chlor-magnesium war auch hier einstmals vorhanden; aber vielleicht reichte die Konzentration seiner Lösung im Anhydritbecken noch nicht hin, um es den Kohlenwasserstoffen gegenüber aktionsfähig werden zu lassen.

Wie oben gesagt wurde und auch bei früheren Gelegenheiten schon, ist die ganze Zechsteinformation mehr oder weniger bituminös; ausgenommen hiervon sind allein die roten Gesteine der allerobersten Stufe. Da diese nun, wie ich früher nachgewiesen habe, zu konzentrierten, oxydierend wirkenden Laugen Beziehungen besonderer Art haben, so zeigt sich die Bituminosität, sehen wir zunächst von dem Kupferschiefer ab, gerade in denjenigen Gesteinen, welche mit der Salzlagerbildung irgendwie, direkt oder indirekt verknüpft sind, wenn auch nicht gerade in den Salzen selber. Die Mitberücksichtigung der Kupferschieferverhältnisse führt zu dem noch allgemeineren Ergebnisse, daß überhaupt jedes Zusammentreffen giftiger Salzlösungen mit belebten oder sonstwie mit organischen Substanzen beladenen Gewässern zur Bildung von Kohlenwasserstoffen führen kann, sobald nur die organischen Bestandmassen der erfolgenden Sedimente vor dem Gefressenwerden vor Allem, dann aber auch vor der Oxydation bewahrt bleiben.

¹⁾ Nach den Erläuterungen zu Bl. Kelbra, S. 27, soll Schwefelcalcium die Ursache des Stinksteingeruches sein. Hierzu ist zu bemerken, daß Schwefelcalcium an sich geruchlos ist: erst beim Anhauchen, d. h. mit Wasser und Kohlensäure behandelt, riecht es schwefelwasserstoffartig. Stinkstein riecht beim Anhauchen wie gewöhnlicher Kalkstein. Zerschlägt oder reibt man ihn aber, d. h. öffnet man seine inneren, bis dahin verschlossen gewesenen Räume, so entströmt diesen der betreffende Geruch, jedenfalls durch Verflüchtigung eines eine bestimmte Dampftension besitzenden Körpers. Feuchtigkeit und Säuren sind hierbei entbehrlich. — Der Stinksteingeruch hat nach meiner Empfindung keinerlei Ähnlichkeit mit Schwefelgerüchen, weder mit denjenigen des Schwefelwasserstoffes, noch mit den knoblauch- und senfartigen Gerüchen organischer Sulfide oder Hydrosulfide. Mich erinnert er lebhaft an Katzenharn und andere Leute wahrscheinlich ebenfalls. Der Lokalname „Katzenstein“, den der Stinkstein in der Stolberger Gegend führt, läßt das mit ziemlicher Sicherheit vermuten. Nach Katzen zu riechen ist übrigens eine hervorstechende Eigenschaft auch mancher Petroleumdestillate. Dem amerikanischen Beleuchtungsmateriale, welches zu Anfang der sechziger Jahre nach Europa kam, war sie in ziemlich hohem und oft unliebsam empfundenem Maße eigen.

Auf diese Art betrachtet kann die verhältnismäßige Häufigkeit des Erdöls kaum befremden. Ebenso wenig befremdlich wird nun aber auch die allbekannte Tatsache erscheinen, daß das Petroleum so sehr oft mit Salzsoolen zusammen auftritt¹⁾. Wird doch Salz, das allgegenwärtige, unentbehrliche Lebenselement, schnell zum tödtlichen Gifte, wo Veränderungen der Bodengestalt, zu Lande wie am Meeresgrunde, Veränderungen des Klimas u. s. w. seine Ansammlung verursachen. —

Wie die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus den Kalksteinen der Salzgebirge durch Süßwasser, welches von der Tagesoberfläche niedersinkt, verdrängt werden, in Folge ihres geringeren spezifischen Gewichtes über dem Wasser in die Höhe steigen und schließlich unter dem Drucke der Dampfspannung der bis dahin gelöst gewesenen niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe über die Erdoberfläche hinausgetrieben werden können sammt dem unten im Salzgebirge zu Soole gewordenen Wasser, das bedarf der Auseinandersetzung nicht. Es möge aber im Auge behalten werden, daß die jetzigen Petroleumsoolen hiernach Neubildungen sind, deren es zur Petroleumbildung nicht mehr bedurfte²⁾. Und da man das Petroleum noch immer gern destilliert sein läßt, ist es vielleicht nicht gerade überflüssig, hier auch noch daran zu erinnern, daß Salzsoolen als solche nicht destillierbar sind, die Vergesellschaftung von Petroleum mit Soolen also mit solchen Destillationshypothesen nicht in Einklang zu bringen ist. —

Doch so überzeugend der Einblick auch sein mag, den uns die Harzer Zechsteinformation in die Entstehungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe hier hat tun lassen: man wird trotzdem festhalten müssen, daß gerade diese Körpergruppe erfahrungsgemäß auf gar mancherlei Weise und aus recht verschiedenartigen Kohlenstoffverbindungen zu entstehen vermag. Für zoogene Kohlenwasserstoffe speziell dürfte dagegen die Dreihcit Salze,

¹⁾ Bekannt ist C. OCHSENIUS' Ausspruch: „Kein Petroleum ohne salzige Gesellschaft.“ Einen ganz eigenartigen Inhalt bekommt er durch die oben dargelegten Beziehungen, die im Kupferschieferbecken gegeben waren. Aber seine volle Gültigkeit behält er auch dort, wie man sieht.

²⁾ Es sei hier erinnert an die oben erwähnten Stinksteinzwischenlagen, die bituminösen „Jahrringe“, im südharzer Anhydrit. Seit ihrer Ablagerungszeit sind sie gewiß nicht mehr, durch Soolen etwa, naß geworden, denn sonst befänden sie sich heute nicht in Anhydrit, sondern in Gyps. — Es verdient Beachtung, daß für die Dissoziation der in diesen zarten Schichten deponierten organischen Substanz zu Kohlenwasserstoffen das sehr geringe Wasserquantum genügte, welches aus den anhydritfähigen Laugen mit hinuntergenommen wurde und unter der jedesmal nachfolgenden Anhydritbedeckung miteingeschlossen blieb.

Kalksteine, Erdöl in ihrer ursächlichen Zusammengehörigkeit sicher genug stehen, um gelegentlich Rückschlüsse von einem Gliede auf die anderen, auf deren Natur und auf ihre jetzige oder ehemalige Anwesenheit sehr wohl statthaft erscheinen zu lassen.

39. Zur Frage des Centnerbrunnens bei Neurode.

Von Herrn E. DATHE.

Berlin, den 18. Dezember 1905.

Auf meine Richtigstellung¹⁾ über die Entdeckung des Centnerbrunnens bei Neurode als Mineralquelle durch Professor FRECH hat er in einer „Zur Abwehr“ überschriebenen brieflichen Mitteilung²⁾ geantwortet. Alle ihm von mir nachgewiesenen Unrichtigkeiten über die Süßwasserquelle des Centnerbrunnens und über manche Mineralquellen Schlesiens konnte er sachlich nicht entkräften. Für andere Angaben seines allerdings in ziemlich krauser Form veröffentlichten Aufsatzes verneint er sogar die Autorschaft. Er stellt aber an mich einerseits das Ansinnen, daß ich das hätte erkennen müssen, und macht mir andererseits die Unterstellung, daß „ich es nicht für nötig gehalten, den ganz populär gehaltenen — mehr theoretischen Aufsatz bis zu Ende zu lesen“. In ähnlicher Form wiederholte er diese Unterstellung an zwei anderen Stellen seiner „Zur Abwehr“, auf die ich deshalb zu antworten, nicht für nötig hielt.

Mein Schweigen hat ihn aber offenbar ermutigt, in einer neuern brieflichen Mitteilung³⁾ jene unbegründete Behauptung zu wiederholen. Obwohl ich Herrn FRECH schon bei einem früheren Anlaß auf eine gleiche Unterstellung mitgeteilt⁴⁾ habe, daß ich seine Publikationen, (soweit sie namentlich Schlesien betreffen) sehr genau — und zwar mehr als ihm lieb zu sein scheine — lese, greift er zu dem bei ihm augenseheinlich beliebt gewordenen Auskunftsmittel, die Unrichtigkeiten in seinen Veröffentlichungen durch Verdächtigungen seiner Gegner zu bemänteln. Gegen ein solches Verfahren des Herrn FRECH bei wissenschaftlicher Diskussion muß ich aber jetzt energisch Protest mit dem Bemerken einlegen, daß ich meine Angaben in allen Punkten aufreht erhalte.

¹⁾ Diese Zeitschr. Monatsber. Nr. 5 S. 195—199.

²⁾ Ebenda Nr. 6 S. 242.

³⁾ Ebenda Nr. 8 S. 274.

⁴⁾ Diese Zeitschr. 1892 S. 48.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1905

Band/Volume: [57](#)

Autor(en)/Author(s): Hornung Ferdinand

Artikel/Article: [38. Über Petroleumbildung. 534-556](#)