Zeitschrift: Bulletin der Vereinigung Schweiz. Petroleum-Geologen und -Ingenieure
Herausgeber: Vereinigung Schweizerischer Petroleum-Geologen und -Ingenieure
Band: 19 (1952)
Heft: 56

Artikel: Chemische Untersuchungen an bituminösen Gesteinen
Autor: Blumer, Max
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-186190

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Bull. Ver. Schweizer. Petrol-Geol. u. Ing., Vol. 19, Nr. 56, S. 17–26, 31. Juli 1952

Chemische Untersuchungen an bituminösen Gesteinen

von Dr. Max BLUMER
Anstalt für Anorganische Chemie der Universität Basel

Abstract

Two problems of organic geochemistry are reviewed and discussed:

1. The origin of the accumulation of some trace elements in sediments with a high content of organic material (bituminous shales, asphalt and oil) is still largely unknown. From the group of elements present and from the type of sediments it has to be assumed that organic compounds are mainly responsible for the enrichment. An accumulation by living organisms and a consequent fossilization of the inorganic constituents may in some cases increase the concentration but will rarely result in a high degree of enrichment of the inorganic material. It is more likely that decay products of organisms act as collectors for some trace elements in the sea water.

2. Very little is known about the behaviour of organic compounds during sedimentation and diagenesis. As bituminous sediments and their source materials are of a very complex composition, it is impossible to study all the compounds present. But from the behaviour of certain «guide-compounds» (tetrapyrrole and carotenoid pigments) conclusions can be drawn on the behaviour of the other compounds present.

Some results of recent investigations on the organic chemistry of sedimentary rocks are presented.

Die Forschung des letzten halben Jahrhunderts hat uns die Lösung vieler geologischer und geochemischer Grundfragen gebracht. Wir verstehen heute Probleme, wie dasjenige der Gebirgsbildung, der Differenzierung der Lithosphäre, der Bildung primärer Lagerstätten und der Differenzierungen im Verlaufe der Sedimentation. Im Gegensatz dazu ist unser heutiges Wissen um die Diagenese organischer Verbindungen und die Genese von Lagerstätten mit hohem Kohlenstoffgehalt sehr gering.

Wir wissen, welche Bedingungen zur Bildung von Kohlelagern führen und haben eine allgemeine Vorstellung über die Bildung des Erdöls, aber die chemische Natur der Kohlen und noch viel mehr der Bitumenlager ist so gut wie unbekannt. Ueber die Beschaffenheit der Spuren organischer Verbindungen, wie sie weit verbreitet auch in Sedimenten vorkommen, die nicht in Zusammenhang mit organischen Lagerstätten stehen, wissen wir bisweilen überhaupt nichts.

Die Methoden der modernen organischen Chemie sind der Aufklärung dieser Fragen durchaus gewachsen; es war ja möglich, biologisch wirksame Verbindungen

in kleinsten Spuren aus Organismen zu isolieren und ihre Struktur mit Hilfe der Ultraviolett- und Infrarotspektroskopie, der Röntgenstrukturanalyse und der Massenspektroskopie aufzuklären. Auch sehr komplizierte Probleme — ein klassisches Beispiel ist die Strukturaufklärung der Penicilline — lassen sich so in relativ kurzer Zeit lösen.

Die bisherige Vernachlässigung der Forschung auf dem Gebiet der organischen Geochemie ist sehr bedauerlich und ist vor allem darauf zurückzuführen, daß die Geologen nicht die Möglichkeit hatten, die Probleme anzugreifen und die Chemiker nicht daran interessiert waren; überdies fehlte die Unterstützung industrieller Kreise, die z. B. für den Fortschritt auf biochemischem Gebiet so wertvoll war.

Der Lösung von Problemen der organischen Geochemie kommt, ganz abgesehen vom rein wissenschaftlichen Wert, immer größere praktische Bedeutung zu; mit dem stetig steigenden Anspruch unserer Kultur an Energiequellen und Rohmaterialien für die organische Großindustrie wird es immer wichtiger, genauere Auskünfte über die Beschaffenheit der Bitumenlager zu erhalten. Es wird interessant sein, zu wissen, ob nicht organische Verbindungen in Sedimenten in einer Form vorkommen, in der sie direkt, ohne den Umweg über die Destillation oder Hydrierung und anschließende Totalsynthese, Verwendung finden könnten.

Im folgenden möchte ich auf zwei Probleme der organischen Geochemie näher eingehen und im Anschluß daran kurz einige Arbeiten diskutieren.

I. Das Vorkommen von Spurenelementen in Gesteinen mit hohem Kohlenstoffgehalt

Es war schon lange aufgefallen, daß in Gesteinen mit hohem Gehalt an Kohlenstoffverbindungen bestimmte Spurenelemente erheblich angereichert sind, und zwar konnte man zwei verschiedene Anreicherungstypen unterscheiden: Kohlen mit hohem Gehalt an B, Ge, As, Bi (Bor, Germanium, Arsen, Wismut) und Bitumina mit viel V, Ni, Mo, Cu und U (Vanadium, Nickel, Molubdän, Kupfer und Uran).

Die Anreicherung dieser Elemente ist mit den bekannten Regeln über die Differentiation der Ionen im Verlaufe der Sedimentation durch rein anorganische hydrolytische Fällung und Sorption nicht zu verstehen, man muß daher annehmen, daß andere Trennungsmechanismen für die Entstehung dieser erhöhten Konzentrationen verantwortlich sind.

Bisher sind vor allem zwei solcher Mechanismen diskutiert und teilweise bestätigt worden; bei beiden spielt die organische Substanz die Rolle eines Spurensammlers. Im einen Fall ist es die lebende Substanz, der diese Rolle zufällt, im anderen sind es organische Verbindungen, die nach dem Absterben der Organismen frei werden.

A. Anreicherung von Spurenelementen durch Organismen und anschließende Fixierung des Spurenbestandes

Es ist bekannt, daß tierische und pflanzliche Organismen Spurenelemente anreichern; so wird Titan, Nickel, Kalium und Fluor von Schwämmen, Vanadium von Holothurien, Kupfer von Austern und Mangan von Insekten konzentriert.

Die durch Organismen geleistete Konzentrationsarbeit ist im allgemeinen sehr

gering; eine bemerkenswerte Anreicherung in einem Gestein kann daher nur erfolgen, wenn dieses praktisch vollständig aus den Ueberresten der Organismen besteht.

Welche Aussicht besteht nun, daß eine solche Anreicherung geochemisch stabil ist?

Spurenbestandteile des Exo- und Endoskeletts können sehr leicht gegen außen ausgetauscht werden; in allen Fällen, wo eine Ummineralisierung eines Fossils stattfand, wird es deshalb zwecklos sein, Zusammenhänge zwischen dem jetzigen Spurengehalt und dem des lebenden Organismus zu suchen. Wenn aber bei der Diagenese nicht mehr als eine Um- oder Sammelkristallisation stattfand, besteht die Möglichkeit, daß die akzessorischen Gitterbestandteile und die Gitterverunreinigungen bei der Umorientierung erhalten blieben oder im Innern des Kristallaggregates an Gittergrenzflächen festgehalten wurden.

Den sichersten Hinweis, daß der anorganische Chemismus eines Fossils unter günstigen Umständen stabil bleibt, geben uns Untersuchungen H. C. Ureys und seiner Mitarbeiter.

Wie daraus hervorgeht, ist das Verhältnis der Sauerstoffisotopen im $CaCO_3$ des Kalkskelettes mariner Organismen abhängig von der Temperatur des Meerwassers. Man fand nun bei Belemniten regelmäßige Schwankungen des Isotopenverhältnisses am Querschnitt der Fossilien, die mit einer jahreszeitlichen Aenderung der Temperatur des Meerwassers in Verbindung gesetzt werden können. Hätte ein Stoffaustausch mit der Umwelt des Fossils oder auch nur innerhalb des Fossils stattgefunden, so hätte diese Schwankung im Isotopenverhältnis ausgeglichen werden müssen (H. C. Urey, H. A. Lowenstam, S. Epstein und C. R. McKinney (1951), Bull. Geol. Soc. Am. **62**, p. 399).

Ueberschlagsmäßige Berechnungen stützen diese experimentellen Befunde; in allerfeinstem Material erfolgt (nach Urey) der Stoffaustausch durch Diffusion in einem Zeitraum von einigen hundert bis einigen tausend Jahren, grobe Kristalle hingegen bleiben über Zeiträume von 10^6—10^9 Jahren stabil (H. C. Urey (1948), Science **108**, p. 489).

Ueber die Möglichkeit der Erhaltung von Spurenelementen, die von Organismen nicht in einem Skelett fixiert wurden, wie z. B. Eisen, Kupfer und Mangan in gewissen Biokatalysatoren, ist leider sehr wenig bekannt; einzig über einen Spezialfall dieser Art, die Anreicherung von Spurenelementen in Kohle, sind wir dank den Untersuchungen V. M. Goldschmidts gut orientiert (V. M. Goldschmidt, 1937, J. chem. Soc., p. 655).

Die Elemente B, Ge, As und Bi werden durch Pflanzen aus dem Grundwasser aufgenommen und in den Blättern konzentriert; bei der Bildung der Kohle kommt es durch die Volumenverminderung bei der Dehydratisierung und Dehydrierung zu einer weiteren Steigerung der Konzentration, die besonders auffällt, weil Kohle fast vollständig aus pflanzlichen Ueberresten besteht. Sie ist der analytischen Bestimmung leicht zugänglich, da durch Verbrennen von aschearmen Kohlen eine Konzentrationssteigerung um den Faktor 100 erreicht werden kann.

Die in der Literatur genannten Anreicherungsfaktoren der Spurenelemente in Kohle sind meistens auf ihre Konzentration in der Asche bezogen. Geochemische Anreicherungsfaktoren sollten aber nur als die von der Natur geleistete Konzentrationssteigerung im Sediment — hier der Kohle — berechnet werden. Viele in der Literatur als angereichert bezeichnete Elemente sind in der Kohle unter ihrer mittleren Konzentration in der Erdrinde vertreten, nur B, Ge, As und Bi sind wirklich in den meisten Fällen angereichert.

Die Entstehung der sehr hohen Elementkonzentrationen in gewissen Bitumina

läßt sich mit dem besprochenen Anreicherungsmechanismus nicht erklären; es wird daher allgemein angenommen, daß dafür ein anderer Vorgang verantwortlich ist:

B. Die Anreicherung von Spurenelementen durch organische Verbindungen außerhalb der Organismen

Falls beim Zerfall der Organismen im Verlauf der Sedimentation Verbindungen frei oder neu gebildet werden, die in rascher Reaktion mit Ionen des Meerwassers schwerlösliche Komplexe bilden, ist die Möglichkeit einer Anreicherung bestimmter Ionen gegeben. Ein solcher Vorgang könnte zur Entstehung höherer Konzentrationen als der oben besprochene Prozeß der Anreicherung durch lebende Organismen führen und dürfte je nach der Art der komplexbildenden Verbindungen eine gewisse Spezifität besitzen.

Seit durch die Arbeiten von Treibs bekannt wurde, daß in Bitumina Chlorophyll- und Hämin-Derivate vorkommen, die in komplexer Bindung Vanadium und Eisen enthalten, wurde angenommen, daß diese extrem starken Komplexbildner für die Anreicherung der Schwermetalle in den Bitumina verantwortlich sind.

Diese Vermutung, die von mehreren Autoren geäußert wurde, ist aber lange nicht daraufhin überprüft worden, ob sie mit den geologischen und chemischen Verhältnissen einer bestimmten Lagerstätte, in der diese Komplexe vorkommen, vereinbar sei. Wir werden unten auf eine neuere Untersuchung zurückkommen, die auf diese Frage eingeht.

Leider sind bisher keine weiteren Arbeiten über die Natur des Vorkommens und den wahrscheinlichen Anreicherungsmechanismus der Spurenelemente in Bitumina publiziert worden; es sollte systematisch untersucht werden, ob in bituminösen Gesteinen mit hohem Gehalt an Vanadium, Nickel, Molybdän, Kupfer und Uran Metallverbindungen in Bindung an organische Substanzen vorkommen.

Gerade in diesem Zusammenhang wäre es wertvoll, genaueren Bescheid über die Natur der organischen Verbindungen in Bitumina zu erhalten; allerdings sind diese Sedimente ein kompliziertes Gemisch einer sehr großen Zahl von Verbindungen, großenteils wahrscheinlich von Hochpolymeren.

Die analytische Trennung eines solchen Gemisches in seine Komponenten und die Aufklärung der Struktur aller Bestandteile ist eine Aufgabe, die nur unter großen Anstrengungen gelöst werden könnte, und es ist nicht sicher, daß die Resultate die Mühe rechtfertigen würden. Wir müssen daher versuchen, die chemischen Vorgänge bei der Diagenese in einer möglichst großen Zahl von Sedimenten, die unter verschiedenen Bedingungen entstanden sind, zu vergleichen. Eine solche Arbeit ist nur möglich, wenn wir uns bei der Isolierung auf einige wenige typische Verbindungen — sie seien hier «Leitverbindungen» genannt — beschränken und die Veränderungen, die an ihnen geschahen, als typisch betrachten für die Veränderungen, die die Lagerstätte als Ganzes durchmachte.

II. Leitverbindungen als Indikatoren diagenetischer Vorgänge

Nur wenige der Verbindungen, die sich aus den vielen Komponenten eines Bitumens isolieren lassen, sind auch gute Leitverbindungen. Eine gute Leitverbindung soll folgende Bedingungen erfüllen:

1. Sie soll in den uns interessierenden Sedimenten weit verbreitet sein.

2. Sie soll geochemisch aktive Gruppen besitzen, wenn möglich solche verschiedener Reaktivität.
   Als geochemisch aktiv bezeichnen wir eine Gruppe, die unter den Einflüssen der Diagenese verändert werden kann und uns den Grad der Veränderung und die Art der vorkommenden Reaktionen erkennen läßt.
3. Sie soll sich auch in kleinsten Konzentrationen leicht und möglichst rein isolieren lassen.
   Als Isolierungsmethode zur Konzentration kleinster Spuren neben großen Mengen fremder Substanzen ist die Chromatographie am geeignetsten; die meisten anderen Trennungsmethoden versagen schon bei nicht zu starker Verunreinigung. Die Trennung erfolgt durch Absorption an eine Säule eines oberflächenaktiven Körpers und nachherige stufenweise Ablösung mit verschiedenen Lösungsmitteln. Bei einer solchen Trennung eines komplexen Materials werden diejenigen Verbindungen am reinsten erhalten, die zuerst abgelöst werden.
4. Sie soll in Spuren leicht bestimmt werden können, wenn möglich ohne quantitative Reinigung, und Veränderungen am Molekül sollen leicht zu erkennen sein.
5. Die Verbindung soll im Laufe der Diagenese nicht so weitgehend verändert worden sein, daß der Zusammenhang mit der Mutterverbindung, wie sie in einem Organismus vorkommen, nicht mehr erkennbar ist. Damit wäre uns die Möglichkeit zur Diskussion der am Molekül erfolgten Veränderungen genommen.

Bisher wurde eigentlich nur eine Klasse von Verbindungen gefunden, die alle an eine Leitverbindung gestellten Forderungen erfüllt:

Die Tetrapyrrolfarbstoffe

Die fossil vorkomenden Tetrapyrrole leiten sich alle vom Chlorophyll oder vom Hämin ab. Beide Farbstoffe gelangen mit dem Zerfall von pflanzlichen oder tierischen Organismen in die Sedimente. Sie besitzen eine Anzahl geochemisch aktiver Gruppen und werden über verschiedene Zwischenstufen in geochemisch recht stabile Verbindungen übergeführt, die immer noch deutlich den Zusammenhang mit dem Cholorophyll oder Hämin erkennen lassen.

Die Farbstoffe lassen sich chromatographisch relativ leicht trennen und reinigen. Wegen der sehr intensiven Lichtabsorption und der großen Empfindlichkeit des Spektrums auf strukturelle Aenderungen kann eine Bestimmung und Identifizierung auch in sehr verdünnten Lösungen gelingen.

Es sei hier bemerkt, daß wir in jungen Sedimenten des pazifischen Ozeans die Anwesenheit von Tetrapyrrolen noch bei einer Konzentration von 1 mg/t Gestein feststellen konnten. Dies ist ca. 200mal weniger als die Radiumkonzentration in der Joachimstaler Pechblende. Die Erfassungsgrenze, die übrigens noch um 1—2 Zehnerpotenzen gesenkt werden könnte, ist nur deshalb so niedrig, weil durch Extraktion der Spuren organischen Materials aus dem Tonschlamm und anschließende Chromatographie eine sehr große Konzentrationssteigerung erreicht wird und weil die Lichtabsorption dieser Farbstoffe sehr hoch ist und zum Teil in einem Gebiet liegt, wo die übrigen Komponenten der Mischung kaum absorbieren.

Die Carotinoide

Diese Farbstoffe sind als Leitverbindungen weniger gut geeignet, vor allem da sie relativ kurzlebig sind; sie konnten daher bis jetzt nur in sehr jungen Sedimenten gefunden werden (D. L. Fox, D. M. Updegraff und G. D. Novelli (1944), Arch. Bio-

chem. **5**, 1—23). Ihre Anwendung als Leitverbindungen beschränkt sich deshalb auf die Verfolgung der Vorgänge in den allerersten Stadien der Diagenese.

Die Oxychinonfarbstoffe

Farbstoffe dieses Typs sind geochemisch langlebiger als die Carotinoide, ihrer Verwendung als Leitverbindungen steht ihre spärliche Verbreitung entgegen; bisher wurden erst zwei Vorkommen gefunden, von denen eines nicht mehr auf die biologische Mutterverbindung zurückgeführt werden konnte.

Es ist nicht erstaunlich, daß fast alle bisher gefundenen Leitverbindungen zur Klasse der Farbstoffe gehören; wegen ihres intensiven und auf geringe Aenderungen im Molekül empfindlichen Spektrums fallen sie bei der Trennung eines natürlichen Substanzgemisches auf. Mit der Ausdehnung der Untersuchungen auf diesem Gebiet wird man jedoch auch farblose Leitverbindungen finden können; die Bestimmung der Konzentration aus dem Ultraviolettspektrum und der Konstitution aus der Absorption im Infrarot ist oft genauer und einfacher als diejenige aus der Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet.

Die meisten dieser Untersuchungen über die Diagenese organischer Verbindungen an Hand der Leitverbindungen wurden bisher an Materialien mit hohem Gehalt an Kohlenstoffverbindungen durchgeführt, an Kohle, Erdöl, Asphalt und bituminösen Gesteinen. Sie alle sind Spät- oder Endprodukte der Diagenese und waren so schwerwiegenden chemischen Veränderungen unterworfen, daß der Zusammenhang der meisten Verbindungen mit dem biologischen Ausgangsprodukt kaum mehr zu erkennen ist. Dadurch daß sehr viele verschiedenartige Organismen zu ihrer Bildung beitrugen, waren diese Materialien von allem Anfang an sehr komplex; durch den hohen Gehalt an Kohlenstoffverbindungen sind manche als Indikatoren wichtige Stoffe unter die Nachweisgrenze verdünnt.

Wir sahen oben, daß unter günstigen Umständen der anorganische Spurengehalt eines Fossils bei der Diagenese gegen Diffusion geschützt bleibt. Organische Moleküle mit bedeutend größerer Dimension als anorganische Ionen und dementsprechend verminderter Diffusionsgeschwindigkeit, die außerdem sehr leicht an Grenzflächen adsorbiert werden, müssen unter diesen Bedingungen noch viel eher festgehalten werden, sofern sie gleich nach der Sedimentation dem zerstörenden Einfluß des Sauerstoffes entzogen werden.

In einem solchen Fall müssen wir, eingeschlossen in das anorganische Material eines Fossils, eine Anzahl organischer Verbindungen finden, die sich alle auf einen einzigen bestimmten Organismus zurückführen lassen; bestimmte Körper, die im lebenden Organismus besonders hervortreten, können in Form von Derivaten in erheblicher Menge vorhanden sein. In besonders günstigen Fällen müßte es sogar möglich sein, histochemische Untersuchungen an Fossilien durchzuführen.

Wenn die Diagenese organischer Verbindungen in Fossilien unter bestimmten Bedingungen, ähnlich wie bei der Erdölbildung, zur Entstehung von leichten Kohlenwasserstoffen führt, ist diesen die Möglichkeit zur Diffusion in die umliegenden Gesteine genommen, sie müßten also der analytischen Untersuchung leicht zugänglich sein.

Auch für Untersuchungen über die katalytische Aktivität eines Muttergesteines im Zusammenhang mit der Frage der Erdölbildung müßte das Vorkommen organi-

scher Substanzen, die mit Sicherheit immer an die gleichen Oberflächen adsorbiert waren, sehr interessant sein. Leider sind bisher nur ganz wenige Untersuchungen auf diesem Gebiet durchgeführt worden; die Resultate eigener Arbeiten scheinen aber die Erwartungen zu bestätigen und sollen im folgenden kurz diskutiert werden:

1. Organische Substanzen in Belemniten

Wir konnten feststellen, daß Belemniten von verschiedenen Fundstellen geringe Mengen organische Substanzen enthalten; durch Lösen des Kalkes in Salzsäure und anschließende Extraktion des Rückstandes erhält man braune, schmierige Produkte von üblem Geruch, aus denen einige zum Teil leicht sublimierende Verbindungen kristallisiert werden konnten. Die Charakterisierung dieser Verbindungen konnte noch nicht durchgeführt werden.

Die folgende Tabelle orientiert über die Ausbeute aus Belemniten des Lias von Frick (Kt. Aargau):

Säureunlöslicher Anteil	26	‰
Acetonlöslicher Anteil	0,06	‰
Benzollöslicher Anteil	0,026	‰

2. Organische Verbindungen in fossilen Seelilien

Im unteren Malm des Jura finden sich an einigen Stellen Seelilien, die sehr intensiv gefärbte organische Verbindungen enthalten. Es zeigte sich, daß neben Kohlenwasserstoffen fossile organische Farbstoffe, großenteils kristallisiert, in die Kalzitkristalle eingebaut, vorliegen. Die Farbstoffe, für die nach einer der Fundstellen der Name Fringelite vorgeschlagen wurde, sind sehr wahrscheinlich mehr oder weniger stark reduzierte Kondensationsprodukte der Farbstoffe der lebenden Seelilien; die Kohlenwasserstoffe sind als letzte Reduktionsprodukte der Reihe zu deuten (M. Blumer (1951), Mikrochemie **37**, p. 1048).

Ueber die Ausbeute an organischen Verbindungen orientiert folgende Tabelle:

Säureunlöslicher Anteil	24	‰
Summe der organischen Verbindungen	3,3	‰
Benzollöslicher Anteil	0,033	‰

3. Chlorophyllderivate in Sedimenten

Das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in Sedimenten wurde erstmals von Treibs festgestellt. Spuren dieser Farbstoffe sind in Kohlen, Bitumina und Erdölen weit verbreitet. In einem einzigen Material, einem Triasbitumen aus dem Tessin (Monte San Giorgio), übersteigt ihre Konzentration die Promille-Grenze.

Da noch nie eine einzelne Lagerstätte systematisch auf den Gehalt an diesen Farbstoffen und Komplexen untersucht worden war, machten wir es uns zur Aufgabe, an dem sehr günstigen Material vom Monte San Giorgio eine solche Untersuchung durchzuführen. Die Ergebnisse sind früher mitgeteilt worden (M. Blumer und H. Erlenmeyer (1950), Helv. **33**, p. 45 und M. Blumer (1950), Helv. **33**, p. 1627); die für die Geochemie wichtigsten Resultate seien hier kurz diskutiert.

Der Vanadiumgehalt der Lagerstätte schwankt in sehr engen Grenzen und liegt im Mittel um 0,3 %. Auch die Menge des komplex gebundenen Vanadiums ist kei-

nen großen Schwankungen unterworfen, ihr Mittelwert liegt bei 0,03—0,04 %. Komplexe mit anderen Elementen als Vanadium konnten nicht aufgefunden werden, sie können also höchstens in sehr kleiner Konzentration vorhanden sein.

Neben den Vanadiumkomplexen kommen geringe Mengen der entsprechenden Farbstoffe frei vor, außerdem Spuren grüner Pigmente, die dem Chlorophyll sehr nahestehen.

Bei der Diskussion der Entstehung dieser Vanadium- und Farbstoff-Anreicherungen haben wir diese Tatsachen zusammen mit den geologischen Gegebenheiten zu berücksichtigen.

Es wurde unter anderem angenommen, das Vanadium sei in einer späten diagenetischen Phase hinzudiffundiert und durch Komplexbildung mit den Farbstoffen angereichert worden. Eine genügende Diffusion durch die undurchlässigen, dicht gepackten Bitumenlager ist aber unwahrscheinlich, ferner wäre die Anwesenheit großer nicht an Porphyrine gebundener Vanadiummengen schwer zu verstehen; die spätere Zerstörung eines großen Teils der Farbstoffe unter Freiwerden des Vanadiums war bei der geringen thermischen und chemischen Beanspruchung der Lagerstätte nicht möglich.

Gegen die Annahme einer sehr frühzeitigen Anreicherung sprechen vor allem chemische Gründe. Die Sedimente stehen nur für kurze Zeit (einige hundert bis höchstens einige tausend Jahre) im ungehinderten Stoffaustausch mit dem Meerwasser, die Anreicherungsreaktion müßte also sehr schnell erfolgen. Wir können dann nicht verstehen, warum bei der — an sich unwahrscheinlichen — Zerstörung eines großen Teils der Farbstoffkomponente der Komplexe das freiwerdende Vanadium nicht sofort die Bindung an die freien im Gestein vorhandenen Farbstoffe einging.

Die bisherigen Versuche zur Erklärung der Anreicherung des Vanadiums in Bitumina, die ohne genaue Kenntnis der geologischen und chemischen Tatsachen unternommen worden sind, stehen, wie oben ausgeführt wurde, im Widerspruch dazu. Wir müssen daher eine weitere Entstehungsmöglichkeit zur Diskussion stellen und annehmen, daß bei der Sedimentation Vanadium in einer nicht bekannten Form gleichzeitig mit Chlorophyll-Derivaten angereichert wurde. Die Farbstoffe machten die durch die diagenetischen Bedingungen verursachten Umwandlungen durch und das Vanadium begann in einer wegen der sehr geringen Diffusionsgeschwindigkeit im Gestein außerordentlich langsamen Reaktion in die im Gestein stabilste Bindungsform überzugehen.

Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage müßte einmal gezeigt werden können, in welcher Bindungsform die Hauptmenge des Vanadiums in diesen Gesteinen heute vorliegt; außerdem sollte untersucht werden, ob in ganz jungen Sedimenten schon Vanadiumkomplexe der Chlorophyll-Derivate vorkommen oder ob sie erst im Verlaufe der Diagenese gebildet werden.

Durch ein Stipendium der Janggen-Pöhn-Stiftung (St. Gallen) und Mittel der Scripps Institution of Oceanography in La Jolla (Kalifornien) wurde es mir ermöglicht, junge Sedimente des pazifischen Ozeans zu untersuchen; die Publikation dieser Arbeiten ist in Vorbereitung, ich möchte aber einige der Resultate hier vorläufig mitteilen.

Es standen uns zwei Kerne mariner Proben von1 bzw. 2 m Länge zur Verfügung, der eine aus einem küstenfernen Becken im Schelf der kalifornischen Küste, der andere aus einem Tal am Meeresboden nahe der Küste. Das Alter der untersten Schicht beider Kerne wird auf je ca. 5300 Jahre geschätzt.

Die Untersuchungen führten zur Isolierung noch nicht identifizierter kristallisier-

ter Verbindungen von Kohlenwasserstoffnatur und zur Charakterisierung einer Anzahl von Chlorophyll-Derivaten und Carotinoiden.

Die folgende Tabelle orientiert über den Gehalt an organischen Substanzen (bezogen auf nasses Sediment mit ca. 50 % H_2O):

	küstennaher Kern	küstenferner Kern
Summe der organischen Verbindungen	15 ‰	60 ‰
Acetonlösliche Verbindungen	0,1 ‰	0,7 ‰
Obere Grenze für den Gehalt an Kohlenwasserstoffen . .	0,01 ‰	0,07 ‰
Mittlerer Gehalt an Phäophorbid a	0,0008 ‰	0,008 ‰

Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen ist, verglichen mit dem gesamten Gehalt an organischem Material, sehr klein; extrapoliert man ihn aber auf ein großes Gesteinsvolumen (Dichte 1,5), so entspricht die größere der angegebenen Zahlen einem Gehalt von Paraffinen, Naphthenen und Aromaten von 100 000 t/km³. Zahlen der gleichen Größenordnung wurden kürzlich auch über Material aus dem Golf von Mexiko publiziert (P. V. Smith (1952), Bull A. A. P. G. **36**, p. 411).

Die Chlorophyll-Derivate stehen dem Chlorophyll noch ganz nahe; das weitaus überwiegende Pigment ist das Phäophorbid a, das aus Chlorophyll a durch Abspalten des Magnesiums entsteht. Sein Gehalt im Kern ist von den obersten Lagen an, die uns zur Verfügung standen (10 und 15 cm unter der Oberfläche) praktisch konstant, kleine Schwankungen sind eher auf Wechsel in den Ablagerungsbedingungen als auf teilweise Zerstörung der Farbstoffe zurückzuführen.

Zwei Derivate des Chlorophyll d, das in Rotalgen vorkommt, das Phäophytin d und das Isophäophytin d, wurden hier zum erstenmal in Sedimenten in außerordentlich kleiner Konzentration (10 mg/t Sediment) am Spektrum mit Sicherheit erkannt. Daneben wurden noch Spuren zweier anderer Tetrapyrrolfarbstoffe charakterisiert; auch sie müssen dem Chlorophyll nahestehen, doch war es noch nicht möglich, sie zu identifizieren.

Anzeichen für die Anwesenheit von Komplexen mit Vanadium oder anderen Elementen wurden nicht gefunden; sie müßten vorhanden sein, wenn Vanadium tatsächlich durch Tetrapyrrolfarbstoffe dem Meerwasser entzogen würde. Weitere Untersuchungen, die an der Scripps Institution durchgeführt werden sollen, müssen erweisen, ob auch unter anderen Bedingungen keine Komplexe gebildet werden.

Die Veränderungen, welche die Leitverbindungen erfuhren, ermöglichen uns folgende Aussagen über die Diagenese der organischen Verbindungen in den von uns untersuchten jungen Sedimenten des pazifischen Schelfes:

Organisches Material, das nicht schon auf dem Weg in die Sedimente durch Oxydation zerstört wird, gelangt rasch in eine Zone, in der es den Einflüssen des hohen Redoxpotentials des freien Meerwassers entzogen ist. Ein großer Teil der wichtigen Reaktionen geht dort in einem verhältnismäßig kurzen Zeitraum vor sich. Sobald das Material von ungefähr 10 cm Sediment überdeckt ist, bleibt es recht stabil; während den nächsten 1000 bis 10 000 Jahren macht es kaum Veränderungen durch. Auch Verbindungen, die unter Laboratoriumsbedingungen höchst unbeständig sind, werden ohne merkliche Abnahme konserviert. Obwohl im Sediment sicher ein niedriges Redoxpotential herrscht, finden Reduktionsreaktionen nicht in nennenswertem Ausmaß statt.

Die hier diskutierten Untersuchungen über das Vorkommen von Spurenelementen in Bitumina und über die Verfolgung der Diagenese organischer Substanzen mit

Hilfe von Leitverbindungen konnten natürlich nur eine sehr kleine Lücke in unserem Wissen über die organische Geochemie ausfüllen. Wir hoffen jedoch, daß die vielversprechenden Ergebnisse andere Chemiker ermuntern werden, in Zusammenarbeit mit Geologen an der Lösung dieser Probleme teilzunehmen.

Manuskript eingegangen am 7. Juni 1952