

2.393
309 W

5680hly... 1867... 535...
САНКТУ-ПЕТЕРБУРГ
ИМПЕРАТОРСКОГО
УЧЕНОГО
ОБЩЕСТВА

MÉLANGES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

TIRÉS DU
BULLETIN DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES
DE ST.-PÉTERSBOURG.
TOME VII.

16
28 Januar 1867.

(345)

Über das Vorkommen des brennbaren Kohlenwasserstoffs in den Gasgemengen der kaukasischen Thermen, von Abich.

Der mir im Frühjahr d. J. von Sr. K. H. dem Grossfürsten Statthalter im Kaukasus gewordene Auftrag, über die Natur und die Vertheilung des Petroleum-Vorkommens im gebirgigen Theile des Landes der tschernomorischen Kosaken Untersuchungen anzustellen, hat mir Veranlassung gegeben, die heissen schwefelhaltigen Quellen ohnweit der Staniza Kliutschewaja am Ausgange des Psekup-Thales zur Kuban-Niederung zu besuchen, über deren Wasser ich kürzlich einige analytische Mittheilungen gemacht habe¹⁾.

Ich erinnere hier daran, dass die Quellen aus einer Sandsteinformation hervortreten, welche ein Hauptglied in dem Schichtenbaue eines 60 Werst langen Hügel-Zuges bildet, der jenseits der Region eines breiten, schwach undulirenden bewaldeten und sanft von der Kuban-Ebene ansteigenden Vorlandes die erste eigentliche Vorkette des beginnenden Gebirges darstellt.

Diese, vom Thale des Psekup im rechten Winkel durchsetzte Vorkette alt-tertiären Ursprungs befolgt

1) Beiträge zur geologischen Kenntniss der Thermalquellen in den kaukasischen Ländern, pag. 56.

zwischen den Flussthälern des Tschibsch und des Pschisch eine mit der mittleren Kammlinie des Gebirges annähernd parallele Richtung. In derselben wird diese Vorkette maassgebend für die geographische Lage einer Zone von 10 bis 12 Werst Breite, auf welcher, von der Halbinsel Taman an in ungleichen Intervallen und in verschiedenen Höhen über dem Meere jene Stellen liegen, welche durch freiwilliges Hervortreten von Bitumen bis zum Querthale der Pschecha in südöstlicher Richtung bekannt sind. Es verdient Erwähnung, dass diese etwa 150 Werst lange, im Mittel von W. 30° N. nach O. 30° S. streichende Zone, auf welcher der Causal-Nexus zwischen dem Erscheinen der Naphtha-Quellen und schwefelhaltigen Mineralwasser sich so häufig manifestirt, gerade da abschliesst, wo mit Annäherung an die flach domförmigen Kalkwölbungen des Oschtend und der ersten, perennirenden Schnee tragenden krystallinischen Fels-Pyramide des Fishta von 9360 engl. Fuss absoluter Höhe (nach der Bestimmung des K. Generalstabes) der Kaukasus mit zunehmender Breite und Höhe eine reichere orographische Gliederung und mit derselben den Charakter des Hochgebirges gewinnt.

Unter sämtlichen schwefelhaltigen Quellen dieser ausgedehnten Naphtha führenden Zone tritt nur einmal, und zwar an der Stelle, wo der Psekup die bezeichnete tertiäre Vorkette durchbricht, eine *Theiotherme* mit der hohen Temperatur von 44° R. hervor. Das vorerwähnte Abhängigkeitsverhältniss, welches nahes Beieinandersein von schwefelhaltigen Wassern und Naphtha-Quellen auf dieser Zone zur Regel macht, schien hier in so fern eine Ausnahme zu erleiden, als

jede Spur von festem oder flüssigem Bitumen in der näheren Umgebung der Thermen am Psekup fehlt. In nordwestlicher Richtung werden die ersten Naphtha-Quellen in 7 Werst Entfernung im Thale des Tschibi gefunden, und in Südosten kommen solche erst in 36 Werst Entfernung ohnweit der Staniza Kurinskaja zum Vorschein. Beobachtungen über die physikalischen Verhältnisse der genannten *Theiothermen*, die ich am 12. Juni in Begleitung des Hrn. Dr. Ramischewsky anstellte, unter dessen umsichtiger Leitung der grosse *balneologische* Werth jener schönen Thermen rasch zur Geltung gebracht worden ist, haben das Wirken einer Wechselbeziehung der angegebenen Art auch hier ausser Zweifel gestellt. Einfache, mit dem *pneumatisch* aufgefangenen Gase vorgenommene Untersuchungen ergaben das interessante, von mir vermuthete Resultat, dass das Gas, welches sich ziemlich lebhaft in dem schachtförmigen und wohl eingeschlossenen Haupt-Quellenbassin entwickelt, ein Gemenge darstellt, in dem das brennbare Kohlenwasserstoff- oder Sumpfgas von der Formel $C_2 H_4$ in bedeutenden Volum-Procen-ten vorhanden sein muss, indem das Quellengas, zum continuirlichen Ausströmen aus der Sammelflasche unter Wasserdruck disponirt, anhaltend und vollständig verbrennt. Beim Öffnen der mit Gas gefüllten Flaschen macht sich, besonders wenn das Gas eingeathmet wird, ein deutlicher Geruch nach Naphtha neben einem äusserst schwachen von Schwefelwasserstoff bemerkbar. Unmittelbar am Quellen-Bassin wird der letztere in einem viel stärkeren Grade empfunden. Das Fehlen instrumenteller und analytischer Untersuchungs-Mittel erlaubte kein experimentirendes Wei-

tergehen für den Nachweis noch anderer Bestandtheile des Gasgemenges, so wie der im Quellwasser vorhandenen salinischen Verbindungen. Hinsichtlich der letzteren dürfen die l. c.²⁾ von mir zur Kenntniss gebrachten Untersuchungen bis auf vollständigere und bessere Arbeiten über die Thermalwasser von Psekup wenigstens einen Anhalt geben. Die von mir erkannte Brennbarkeit des Gases der *Theiothermen* bei Michailow, in Verbindung mit der jetzt genau bekannten chemischen Zusammensetzung jener Wasser, spricht für eine generische Gleichheit der Quellengase von Michailow und Psekup.

Aus diesem Grunde ist es ein willkommener Umstand von grossem Interesse, dass mein verehrter Freund C. Schmidt in Dorpat meine Bitte erfüllt und das von mir ihm zugesendete Gas der Therme von Michailow einer genauen Untersuchung unterworfen hat. Im Februar mir zugegangene briefliche Mittheilungen setzen mich in den Stand, die Resultate der von C. Schmidt angestellten Gas-Untersuchungen von Michailow, wie ich glaube ganz am passenden Orte, hiermit zu veröffentlichen.

Ich entnehme dem erwähnten Schreiben das Folgende.

Das nach Absorption von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Sauerstoff durch successive Anwendung von Bleihyperoxyd, *Kali* und *pyrogallussaures Kali* restirende brennbare Gasgemenge erwies sich als ein Gemisch von fast reinem Sumpfgas, dem eine Spur von Steinöl-Dampf beigemengt ist, mit Stickstoff.

Die sehr ausführlich angegebenen Daten der Analyse hier übergehend, lasse ich sogleich die Resultate

2) l. c. pag. 5.

selbst folgen, welche in Volum-Procenten angegeben sind.

SH	Schwefelwasserstoff	0,222 %
CO ₂	Kohlensäure	13,107 »
O	Sauerstoff	0,130 »
C ₂ H ₄	Grubengas	46,144 »
C _n H _n	Oelbildendes Gas und Wasserstoff .	0,000 »
N	Stickstoff	40,397 »
		100,000 %

Das Interesse wird hier zunächst von dem Umstande in Anspruch genommen, dass ein Kohlenwasserstoffgemenge, dessen grössere Hälfte aus irrespirabeln Gasen und die kleinere aus Sumpfgas besteht, fast in gleicher Weise zu verbrennen vermag, wie das letztere, wenn es rein ist. Ferner giebt das relative Mengenverhältniss der Hauptbestandtheile des Quellengases von Michailow der Frage einen geologischen Werth, welche Verschiedenheit zwischen der Zusammensetzung dieses Gasgemenges und desjenigen besteht, welches in den Regionen der Schlammvulkane, theils auf den Höhen oder den Abhängen der letzteren, theils in der Umgebung derselben und auf dem Meeresboden ausströmt.

Um die Beantwortung dieser Frage zu erleichtern, stelle ich hier noch einmal³⁾ die Resultate einer Anzahl von Analysen zusammen, welche theils von C. Schmidt in Dorpat, theils von Bunsen in Heidelberg mit Gasproben angestellt worden sind, die von mir auf den Halbinseln Kertsch, Taman und Apscheron in Glaszylindern mit ausgezogenen und nachher zugeschmolzenen Spitzen, wie in hermetisch verschlossenen Flaschen aufgefangen waren.

3) Sur les derniers tremblements de terre dans la Perse septen-

Analysen von

C. Schmidt.

R. Bunsen.

	Apscheron.		Kertsch und Taman.			
	I.	II.	Titanoxida %).	Jenikale %).	Bealmanak %).	Selesmanja %).
CO ₂	0,93	2,18	3,50	4,61	2,49	4,44
C _n H _n . . .	4,11	3,26	4,26	0,00	0,00	00,0
C ₂ H ₂	92,49	93,09	92,24	95,39	97,51	95,56
H	0,34	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00
N	2,13	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

trionale et dans le Caucase, ainsi que sur des eaux et des gaz s'y trouvant en rapport avec ces phénomènes. Bulletin de l'Académie Imp. des sciences, 16 mars 1855, pag. 368—373.

4) Einleitende Grundzüge einer Geologie der Halbinseln Kertsch und Taman, pag. 63.

5) l. c. pag. 60.

6) l. c. pag. 60.

7) pag. 54 und Karten und Profile zur Geologie der Halbinseln Kertsch und Taman. Taf. III.

Nach den vorstehenden Tabellen besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den Gasgemengen der beiden Categorien darin, dass demjenigen aus der *Theiotherme* das Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_n fehlt, dagegen etwas Schwefelwasserstoff vorhanden ist und, bei stärkerem Kohlensäure-Gehalt, der Stickstoff in überwiegender Menge erscheint. Ob diese Verhältnisse als wirklich spezifische Unterschiede in der Natur der beiden Gemenge zu beanspruchen sind, kann sich natürlich nur aus vermehrten Untersuchungen brennbarer Gasgemenge aus anderen *Theiothermen* ergeben, wofür dasjenige von Psekup das nächste Material gegeben hat. Vor Kurzem habe ich Gelegenheit gehabt, die Gegenwart von Kohlenwasserstoff der brennbaren Art noch in einer anderen *Theiotherme* in Transkaukasien, und zwar in Tiflis selbst, nachzuweisen und damit die Zahl der gewünschten Beispiele mit einem dritten Fall zu vermehren. Die Veranlassung zu dieser Wahrnehmung, die ich als Bestätigung einer auf wissenschaftliche Analogieen gestützten Voraussetzung bezeichnen darf, wurde durch die Wiederaufnahme hydrologischer Untersuchungen der hiesigen Thermen gegeben. — Diese Untersuchungen sind nothwendig, um für demnächst beabsichtigte gesetzliche Bestimmungen über Eigenthums- und Benutzungsrecht in Bezug auf noch andere vakante Quellen eine sichere physikalische Grundlage zu gewinnen.

Zu diesem Ende mussten die mitunter ziemlich tief gelegenen Zugänge zu einigen der Hauptquellen geöffnet werden, um an die Quellen-Punkte selbst gelangen zu können. Das Emportreten dieser Hauptquellen vermitteln Spalten, die das geschichtete, aber stark

dislocirte Gebirge durchsetzen und ganz den physikalischen *Habitus* der metallführenden Gänge besitzen. Sie werden von *krenischen*⁸⁾ Bildungen ausgefüllt, die einer früheren geologischen Zeit angehören und hauptsächlich aus derbem Kalkspath mit zeolithischen Überzügen auf Drusenräumen bestehen. Diese gangartig ausgefüllten Spalten gehören zwei Systemen, einem älteren und einem jüngeren an, deren jedes, durch den Parallelismus seiner Glieder kenntlich, eine bestimmte Richtung zeigt, innerhalb welcher durchgreifende orographisch umgestaltende Bodenbewegungen zweimal im Thale stattgefunden haben. Das ältere System beherbergt auf Drusenräumen und kleinen Kluftflächen seiner Incrustationsspalten eine grössere Anzahl öryktognostischer Körper von grossem Interesse und wird von den Parallelen des jüngeren Systems im Winkel von 60° durchsetzt, von denen bereits die Rede war und welche als Thermalspalten zu bezeichnen sind, da fast alle Thermalwasser von 36°0 bis 37°8 R. in denselben emporsteigen. Die bedeutendsten Quellen münden, unmittelbar aus den Spalten tretend, auf dem Grunde gemauerter Bassins von einigen Fuss im Quadrat, unter einem Wasserdruck von 1 bis 3 Arschinen.

Nur an diesen unterirdischen Bassins ist es möglich, über die wahre physikalische Natur der Thermen in Tiflis positive Kenntniss zu erhalten, da die Wasser noch vor ihrem Eintritt in die geräumigen thönernen Abzugsröhren und während eines oft langen Laufes in denselben unter aufgehobenem hydrostatischen

8) Absätze und Incrustationen in den Quellen - Canälen nach Hausmann.

Druck schon zu lange mit der atmosphärischen Luft in Berührung treten, als dass sie ohne Beeinträchtigung Seitens ihrer Temperatur und der gasförmigen Bestandtheile in die Baderäume gelangen könnten.

In diesen Quellenräumen nur kann man sich überzeugen, dass mit den aus senkrechten Spalten empordringenden Thermen ein Gas in mässig starker, aber intermittirender Entwicklung aufsteigt, und nur hier lässt sich dieses Gas mit Leichtigkeit und Genauigkeit pneumatisch auffangen. Schon an der Quelle selbst war die Brennbarkeit desselben erkennbar, denn die in dem tiefen Sammel-Bassin der Bebutof'schen Quelle sehr lebhaft aufsteigenden Gasblasen verpufften bei Annäherung eines brennenden Lichtes mit emporschlagender blassbläulicher Flamme. Das in Flaschen aufgefangene, aus enger Röhre pneumatisch aus demselben hervorgetriebene Gas brennt ohne Unterbrechung in ganz gleicher Weise wie das Gas im Golf von Baku und das aus den Schlammvulkanen. Wenn tief unter der Oberfläche der Therme mit dem heissen Wasser gefüllte und auch daselbst verkorkte Flaschen hingestellt wurden, so bekleideten sich die inneren Wände derselben sogleich vollständig mit kleinen Gasblasen. Der Inhalt der letzteren als grosse Blase unter dem Korke gesammelt, zeigte gleichfalls die Natur des Brenngases. Die naheliegende Vermuthung, dass das letztere auch in den Leitungsröhren vorhanden sein werde, bestätigte sich, indem bei Annäherung der Lichtflamme an verschiedenen auf dem Wege zu den Baderäumen angebrachten Röhrenöffnungen sogleich eine Flamme emporschlug, die rasch wieder verlöschte. Aus diesem Verhältnisse lässt sich auf die Möglich-

keit schliessen, von dem mit dem Thermalwasser aufsteigenden Gase Nutzen zu ziehen.

Es konnte nicht in meiner Absicht liegen, mich mit einer genauen Analyse weder des Quellengases noch der Mineralwasser selbst zu beschäftigen. Ich beschränkte mich deshalb darauf, mich in den Besitz mit Sorgfalt aufgefangener Gasquantitäten aus den Hauptquellen zu setzen und ansehnliche Wassermengen in grossen Flaschen zu sammeln, die einen Fuss unter der Quellenoberfläche gefüllt und verkorkt wurden, um dieses Material demnächstiger quantitativer Untersuchung zu überweisen. Indessen will ich in dem Folgenden noch die Angabe einiger mit qualitativen Versuchen verbundener Beobachtungen zur Kenntniss bringen, zu welchen die seltene Gelegenheit aufforderte, unmittelbar an den Quellenpunkten selbst analytisch operiren zu können.

Von der Analogie ausgehend, welche das Tifliser Thermengas Seitens seiner Brennbarkeit mit demjenigen der heissen Quellen von Michailow und Psekup zeigte, suchte ich zunächst die Beantwortung der Fragen: ob Kohlensäure auch einen Bestandtheil dieses Gases bilde, und in wie weit Mitanzwesenheit freien Schwefelwasserstoffgases in dem Gemenge angenommen werden dürfe? Zu einem Zweifel über diesen letzten Punkt bestimmte mich die allerdings befremdende Wahrnehmung einer beinahe auf Null reducirten Wirkung dieses Gases auf das Geruchsorgan in dem engen Raume der Quellenwölbung. Ausserdem war mir eine Anschauung wenigstens von den Verhältnissen der qualitativen Zusammensetzung der hiesigen Thermalwasser wünschenswerth.

Im Interesse dieser Zwecke stellte ich folgende Versuche an.

Eine geräumige gut verschliessbare Flasche, dergestalt mit Gas gefüllt, dass nur eine sehr geringe Quantität von absperrendem Wasser zurückblieb, erhielt einen raschen Zusatz von frischbereitetem völlig klarem *Kalkwasser*. Nach wiederholtem starken Schütteln der Flasche zeigte das *Kalkwasser* durchaus keine Trübung.

In einer geräumigen cylindrischen Flasche, welche ohne Rückstand von absperrendem Wasser mit Gas gefüllt war, wurde ein langer Streifen von Diamant-Folie aus chemisch reinem Silber frei aufgehängt; derselbe hatte nach mehreren Tagen auch nicht den leisesten Anflug einer trübenden Färbung erlitten.

Bedeutende Quantitäten des Thermenwassers in reichlicher Menge mit *Kalkwasser* in mehrtägiger Berührung gelassen, erhielten keine Spur von Trübung.

Das eben aus der Quelle geschöpfte Wasser übte auf die Farbe der frischbereiteten *Lakmustinctur* auch nicht die geringste verändernde Wirkung aus. *Fernambuktinctur* bewirkte dagegen eine schöne carmoisinrothe Färbung.

Chlorbarium bedingte im Wasser sogleich Trübung, die nach einiger Zeit in ein geringes Praecipitat überging, welches sich zum Theil in Salzsäure löste.

Oxalsäures Ammoniak in hinreichender Menge einer Quantität von mehreren Pfunden Quellwasser zugesetzt hatte auch nach mehreren Tagen keine Trübung hervorgebracht.

Phosphorsäures Ammoniak gab unter keinerlei Umständen eine Spur von Reaction.

Salpetersaures Silber bedingte eine bräunliche starke Trübung, der bald ein entsprechender Niederschlag folgte. Durch Zusatz von *Ammoniak* verringerte sich das Volumen des letzteren und seine Färbung wurde dunkler.

Essigsäures Blei zeigte in schwach angesäuertem Wasser die entsprechende Reaktion in quantitativ sehr prononcirter Weise und bewirkte einen im Vergleich mit allen übrigen sehr bedeutend zu nennenden Niederschlag. Die vorstehenden Versuche liefern für das physikalisch-chemische Bild der thermalen Wasser von Tiflis vorläufig folgende Grundzüge.

1) Unter den noch näher zu ermittelnden Elementen des Gasgemenges kann neben dem vorherrschenden Sumpfgase freie Kohlensäure keine oder nur eine sehr unbedeutende Stelle einnehmen.

2) Derselbe Schluss ergibt sich auch in Bezug auf das Schwefelwasserstoffgas.

3) Die salinischen Bestandtheile qualificiren die Thermen als hoch alkalisch, mit wahrscheinlich nicht absolutem Ausschluss erdiger Bestandtheile.

4) *Bicarbonat*e scheinen gemäss der Negation in 1. ausgeschlossen, und es ist anzunehmen, dass das ausschliesslich als *Natron* zu vermuthende alkalische Element eines Theils als an Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor gebunden, andern Theils mit beinahe sämmtlichem im Wasser vorhandenen Schwefel als *Schwefel-Natrium* vereinigt ist. Die *pharmakodynamische* Bedeutung der Therme von Tiflis scheint mir nun ganz vorzüglich auf dieses Verhältniss des stärkeren Gebundenseins des Schwefels zu fallen, als dies in dem Michailow'schen Wasser z. B. der Fall ist, wo in ge-

ringer Entfernung von der Quelle schon keine Schwefelreaktion mehr erhalten wird⁹⁾, indem der hier beinahe völlig an Wasserstoff gebundene Bestandtheil rasch in die Atmosphäre entweicht.

Während nun die Abwesenheit freier Kohlensäure dazu berechtigt, das absolute Gebundensein des Schwefels an *Natrium* in der Thermen-Tiefe als das normale Verhältniss anzunehmen, da das Mitvorhandensein jener Säure das *Schwefel-Natrium* ohnfehlbar zum grössten Theil wie in Michailow und an anderen Orten zerlegen müsste, so folgt, dass der Zerlegungs-Process des *Schwefel-Natriums* in Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaures Salz etc. für die Tifliser Thermen natürlich erst unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft erfolgen wird. Hieraus erläutert sich das in dem Vorstehenden angegebene auffallende Fehlen des Schwefelwasserstoffs in dem Gase, so wie die Abwesenheit des Geruchs nach demselben in dem Gewölbe der Bebutof'schen Quelle.

Das Öffnen der Quellenräume hat zur Wahrnehmung noch einiger anderer interessanter Thatsachen geführt, die mit dem Chemismus der Thermen selbst in enger Beziehung stehen und darum der Erwähnung werth sind. Die Bassins von drei benachbarten Quellen, deren gegenseitiger auf experimentirendem Wege ermittelter hydrostatischer Zusammenhang dieselben als Glieder ein und desselben parallelen Spaltensystems erkennen liess, zeigten an den steinernen Wänden in der Niveaulinie des Wassers nur schwache, nach Art kleiner intermittirender Leisten hervorstehende In-

9) Beiträge zur Kenntniss der Thermenquellen, pag. 7.

crustationen, deren Hauptbestandtheil kohlen-saurer Kalk ist, und an welchen sich gallertartige *Barègine*-Massen von mehreren Linien Dicke und dunkelbrauner Färbung angesetzt hatten. Ein viertes, zu derselben Gruppe gehöriges Quellenbassin, befindet sich kaum 25 Schritt von jener Gruppe entfernt, drei Faden unter der Oberfläche der ziemlich steil abwärts führenden Strasse. Die Quelle liegt im Niveau des Grundes eines geräumigen und hohen Gewölbes, am Ende eines gemauerten, stollenartig weiter vordringenden niedrigen Ganges von zwei und einem halben Fuss Breite und etwa acht Fuss Länge. Der bis zu einer Arschin unter dem Niveau des Gewölbes vertiefte Gang ist der Recipient der mit einer Wasserfülle von einem Wedro in sechs Sekunden ausströmenden heissesten Therme von 37°8 R., deren Ableitungsröhren, dicht unter dem gepflasterten Boden des Gewölbes fortlaufend, einen Weg von 25 Faden-bis zu den Baderäumen zu passiren haben. Die hintere Hälfte dieses länglichen Wasserbassins, an dessen Ende lebhaft, mit klingendem Geräusch aufsteigende Gasblasen den Hauptaustrittspunkt des Wassers aus der hier entblösten Felsspalte andeuten, gewährt einen eigenthümlichen Anblick. Man könnte sich an einen Behälter versetzt glauben, in dem der Krystallisationsprocess in einer gesättigten salinischen Lösung sich eben im Gange befindet. Man sieht weisse krystallinische Massen, welche als zusammenhängende Rinden im Niveau des Wassers an den Wänden haften, und drusenartige Fortsätze aus zarten Krystallbüscheln gebildet, von mehreren Werschok Länge in die Flüssigkeit vorstrecken.

Durch helle Kerzenbeleuchtung in dem dunklen

Raume liess sich erkennen, dass diese drusenförmigen Krusten mit ihren krystallinischen *Apophysen* an *Volum* und *Festigkeit* mit der *Tiefe* des *Wassers* abnehmend, etwa einen halben Fuss unter dem Wasser sich nicht mehr an den senkrechten Wänden des Bassins zeigen. Am bedeutendsten ist die Stärke dieser Sinter in unmittelbarer Nähe der mit den Gasblasen aufsteigenden *Therme*, wo sie entfernt werden mussten, um die Gefässe zum Auffangen des Gases einsenken zu können. Nur der mürbe Zustand der krenischen Gebilde erschwerte das Herausheben unversehrter Bruchstücke von vier bis fünf Pfund Gewicht und darüber. Bei näherer Betrachtung wurde es ersichtlich, dass diese lockeren Gebilde einzig und allein aus kleinen durchsichtigen Kalkspathkrystallen zusammengesetzt sind, die bei dreissigfacher Vergrösserung eine Vielzahl der interessantesten Combinationen von Rhomboedern verschiedener Ordnung zeigen, wobei häufig glänzende Flächen mit dergleichen matten und bauchigen abwechseln und vielfach hervortretende symmetrische Pentagonalflächen bei den meistens runden Formen auf die Combination der kurzen sechsseitigen Säule mit stumpfen Rhomboedern zu deuten scheinen, wie diese Form der Kalkspathkrystalle auf Erzgängen und in Spalten der Kalkgebirge gern vorkommen pflegt. Bei engster regelmässiger Durchwachsung zeigen diese Kryställchen das Bestreben nach pyramidaler Gruppierung; das Fortwachsen solcher zusammengesetzter Formen senkrecht auf die Ansatzfläche führt bei Krümmung der letzteren zur Ausbildung von gebogenen Rinden und, wo diese sich übereinander legen, zur Herausbildung knolliger Massen.

Die lockeren Absätze über den Stellen, wo die Quellen mit dem Gase auf dem Bassingrunde austreten, zeigen röhrenförmige Weitungen, die das Gas durchströmt. Auf den Wänden dieser Höhlungen wie der ihnen benachbarten Drusenräume zeigt sich die Oberfläche des lockeren Sinters wie geebnet und von einem Netzwerk kleiner, aber ausgezeichnet schöner Schwefelkrystalle bedeckt, die sich durch den Reichthum der Flächen auszeichnen, durch welche verschiedene Combinationen dem vorherrschenden spitzen rhombischen Hauptoktaeder hinzugefügt werden. Im Übrigen scheinen mikroskopische Krystalle dieser Art in einem grossen Theile der Sinter-Masse verbreitet, indem der Geruch nach schwefliger Säure sich bei dem Glühen beliebiger Bruchstücke bemerkbar macht. Wird dieser Versuch auf mehr oder minder röthlich gefärbte Stellen des Sinters gerichtet, so verdeckt ein Geruch nach hornartiger Substanz denjenigen des Schwefels. Dieser Umstand unterstützt die schon aus der mikroskopischen Betrachtung resultirende Annahme, dass es mikroskopische Pflanzenbildungen sind, welche den lokalen röthlichen Überzug der blumenkohlartigen Aussenfläche des Sinters hervorbringen.

Das Dasein dieser Protophyten, die sehr an *Protococcus* erinnern, wie auch das bereits erwähnte Vorkommen des bräunlichen und gallertartigen *Baregin* in dem Thermal-Wasser von Tiflis lassen vermuthen, dass Stickstoff in bedeutender Menge dem Kohlenwasserstoff des Quellengases beigemengt ist.

In einer Therme, wo die Abwesenheit von freier Kohlensäure und von Kalkerde als Thatsache gelten darf, stellen die in Rede stehende Sinterbildung, wie

die Abscheidung krystallinischen Schwefels, unter dem Einflusse des Durchströmens von kohlensäurefreiem Quellengas, interessante Probleme dar.

Wie mir scheint, kann die Lösung der Frage über die Entstehung des Kalk-Sinters nur in dem Umstande gefunden werden, dass das heisse Wasser in der Bebutof'schen Quelle sich in einem Quellenbassin sammelt, welches vor 15 Jahren mit Ziegelsteinen ausgemauert ist, die reichlich mit Kalkmörtel verbunden wurden. Der Sinter würde also das Resultat der baldigen Wiederkrystallisirung des mechanisch vom heissen Wasser aufgelösten Kalkes sein. Hiermit wäre auch der Grund erklärt, weshalb in benachbarten Quellen, die in Behälter einmünden, welche mit Psammitplatten aus der metamorphischen Formation des Salalaki-Thales ausgelegt sind, die beschriebene Sinterbildung eben so wenig gefunden wird, wie in anderen Nebenquellen, für welche aus Thon gebrannte cylindrische Gefässe, oder Aushöhlungen in dem Felsen-Terrain selbst die Recipienten bilden. Diese Erklärung der Entstehung der Kalkspath-Absätze in dem Bebutof'schen Quellenbassin wird bestätigt durch das sehr reichliche Vorkommen eines feinen Sandes innerhalb der Leitungsröhren desselben Wassers, der sich in Vertiefungen an Unterbrechungsstellen der letzteren ansammelt. Die Anwendung starker Vergrösserung zeigt, dass dieser Sand aus rundlichen krystallinischen Kalkspathkörnern besteht, welche gleiche Formenentwicklung wie diejenigen zeigen, die den vorher beschriebenen Sinter zusammensetzen. Dieser Sand kann sich lokal in so bedeutenden Quantitäten schleimartig in den Leitungsröhren absetzen, dass sie periodisch

von demselben gereinigt werden müssen. Die chemische Untersuchung zeigt nur kohlen saure Kalkerde mit geringer Beimengung von Magnesia und einer Spur von Schwefel. Das Material zu dieser krystallinischen Sandbildung kann dem die Röhren unter schwachem hydrostatischen Drucke ausfüllenden Wasser nur aus dem kalkigen Kite, der die kurzen Thonröhren-Stücke verbindet, oder auch aus dem hydraulischen Mörtel-Conglomerat zugeführt werden, von dem die Thonröhren umschlossen sind.

Das Miterstehen des brennbaren Kohlenwasserstoffes in dem Thermengase von Tiflis steht in einer so nahen Beziehung zu der eigenthümlichen mineralogischen Natur der Schichten der Formation, aus welcher die heißen Quellen aufsteigen, dass es angemessen erscheint, durch noch einige Angaben in dieser Beziehung die allgemeinere Bedeutung dieser bisher der Beachtung entgangenen Thatsache hervorzuheben.

Vergleichende Untersuchungen haben mir gezeigt, dass alle *pelitische* Glieder der schon mehrerwähnten Formation des Salalaki-Thales bei starker Erhitzung chemisch gebundenes Wasser nebst gasförmigen und flüssigen Destillationsprodukten abgeben, deren Menge verschieden ist. Das *Maximum* dieser flüchtigen Stoffe fand ich bei den dunkelen, mitunter schieferähnlichen *Pelit*-Schichten im Grunde des genannten Thales, aus welchen unterhalb des Seid-Abad-Berges fast alle Thermen hervordringen, welche hohe Temperatur und Wassermenge vorzüglich auszeichnen. Es erscheint diese Felsart als ein dunkelbraunes, beinahe schwarzes, halbhartes Gestein von 2,573 specifischem Gewicht, welches völlig dicht, unter scharfer Loupe aber

als krypto-krystallinisches Aggregat fettglänzender dunkler Schüppchen, von matter Grundmasse umschlossen, erkannt wird. Strich und Gesteinspulver sind aschgrau. Das letztere löst sich unter starker Gasentwicklung, ohne Geruch nach Schwefelwasserstoff, zum kleineren Theil in schwach verdünnter Salpetersäure, mit Abscheidung von Kieselerde auf.

Durch präliminäre analytische Versuche wurde das Folgende festgestellt. In Folge allmählicher, bis zum dunklen Rothglühen gesteigerter Erhitzung ansehnlicher Quantitäten in der Platina-Retorte mit stark erkälteter, nebst Ableitungsrohr verbundener Vorlage wurden erhalten: empyreumatisches Wasser; brennbares Gas; eine ölige, nach Naphtha riechende Flüssigkeit, der bei beginnender Rothglühhitze ein theerartiges Destillat nebst stinkenden Schwefeldämpfen folgte; zusammen einen Gewichtsverlust von 11,20 % bedingend. Durch Schmelzung mit einem Gemenge von Salpeter und Natron zerlegter Pelit zeigte einen Schwefelgehalt von 2,04 %. Im Übrigen wurden noch abgeschieden: 11,5 % Eisenoxyd, 11,2 % Thonerde und 35,1 % Kalkerde.

Neben diesen Erfahrungen sind die Wahrnehmungen über die Mineralkörper in das Auge zu fassen, welche in den Höhlungen der mit *krenischen* Bildungen saalbandartig bekleideten Gangspalten der älteren Ordnung vorkommen. Schöne Krystalle von Kalkspath, Laumonit und Stilbit zeigen sich hier frei, oder in inniger Durchwachsung; nicht selten in Verbindung mit einem asphaltartigen Mineral, dessen Vertheilungsart zwischen den genannten Körpern auf eine gleichzeitige Entstehung mit diesen deutet. Hierzu gesellen

sich wasserklare Bergkrystalle von ausgezeichneter Schärfe und Reinheit der Form, theils mit den genannten Mineralien verwachsen, theils in länglicher Säulenform mit bipyramidaler Zuspitzung, den leeren Raum von einer Spaltenwand zur andern quer durchsetzend. Bisweilen werden in Steinbrüchen Gangklüfte angebrochen, wo sich neben Asphalt dergleichen Krystalle von kürzerer Säulenform mit der schwachen Spur einer Ansatzstelle frei emporragend finden. Öfter schliessen dann solche Krystalle scharfkantig begränzte, tafelförmige Hohlräume ein, die gruppenweise tief in das Innere dringen und immer im Parallelismus zu hexaëdrischen Zuspitzungs- oder zu den Säulenflächen sich befinden. Zum Theil sind diese Räume mit einer hyazinthfarbigen Flüssigkeit gefüllt, in welcher Luftbläschen sich hin und her bewegen. Das Zerbrechen solcher Krystalle hat bewiesen, dass die zwischen den Krystallamellen eingeschlossene Flüssigkeit Naphtha ist.

In physikalisch-krystallogonischer Beziehung schliessen sich diese interessanten Erscheinungen den schönen Untersuchungen von Sorby, G. Rose und Anderen bestätigend an, während sie in geologischer Beziehung, als unverkennbare und nothwendige Nebenphänomene eines grossen Bildungs-Processes, von ungemein wichtiger Bedeutung sind, über dessen eigentlichstes, auf das Engste mit der Vulkanität verbundenes Wesen die synthetischen und analytischen Arbeiten Daubrée's ein so erwünschtes Licht verbreitet haben.

Der wissenschaftliche Werth der Naphtha einschliessenden Bergkrystalle von Salalaki liegt aber besonders darin, dass dieselben auf Gangklüften auftreten, die

mit krenischen Incrustationen erfüllt, ein sehr eigen-
thümliches Erhebungs-Thal nach *geotektonischem* Ge-
setz durchziehen, welches durch ächt eruptive Thä-
tigkeit successiv geworden, was es jetzt ist, und für
dessen geschichtete, fossile Pflanzen- und Thierreste
nicht ganz ausschliessende Fundamental-Massen, das
Durchdrungensein von Bitumen Thatsache ist.

Die unbefangene Forschung sieht sich Angesichts
des Zusammenhanges der in dem Vorhergegangenen
berührten Erfahrungen auf einen Standpunkt geführt,
wo sie begreift, dass die Zeit nicht mehr fern sein
kann, wo die vulkanischen und die neptunischen
Doctrinen die bedenkliche Ausschliesslichkeit ihrer
Ansichten über die Bildungsweise der Gesteine unse-
rer Erdoberfläche aufgeben und zur gemeinschaftlichen
Förderung der Wahrheit einen befreundeten Bund
schliessen werden, den die Wissenschaft dringend zu
fordern beginnt.

(Aus dem Bulletin, T. XII, pag. 397 — 412.)

Buchdruckerei der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.
(Wass.-Ostr., 9. Lin., № 12.)

