

ENTSTEHUNG VON KOHLEN-SÄURE IM ERDINNERN UND IHR AUFTREten IN BERGWERKEN VON PROF. DR. ROBERT POTONIÉ, BERLIN

Nach dem 15. Kohlensäure-Ausbruch auf der Wenzeslaus-Grube, dem Unglück vom 7. März 1928 (um 11 Uhr vormittags), bei dem einige Bergleute tödlich verunglückten, besuchte der Verfasser die Kohlensäure-Ausbruchsstelle (im 5. Wilhelmflöz, Strecke Nr. 6 g. W. des 750-m-Unterwerks, Ostseite), um auch seinerseits zu versuchen, die vom Bergbau an die Wissenschaft gestellten Fragen klären zu helfen. Seine Beobachtungen deckten sich im wesentlichen mit denen des Geologen Bubnoff und wurden deshalb nicht veröffentlicht. Sie seien an den Schluß des vorliegenden Referats gestellt, das auf Aufforderung der Redaktion verfaßt wurde.

In vier Arbeiten hat Bubnoff das Problem der Kohlensäureausbrüche in Niederschlesien gründlich untersucht.

Für die Herkunft der Kohlensäure kommen drei Möglichkeiten in Frage: 1. Die Kohlensäure ist das Produkt normaler Inkohlung; 2. die Kohlensäure ist das Produkt „abnormaler“ Inkohlung, d. h. etwa einer Anreicherung unter dem Einfluß des Gebirgsdruckes, gleichsam einer „chemischen Dynamometamorphose“; 3. die Kohlensäure ist überhaupt nicht primär aus der Kohle entstanden, sondern zugeführt, und zwar, da das die einzige Möglichkeit ist, aus dem Innern der Erde — sie hat juvenile Herkunft.

Die erste Annahme dürfte heute kaum noch ernsthafte Verfechter finden. Es ist nicht einzusehen, warum dann die Kohlensäure nicht überall in den Flözen in größerer Menge auftritt, sondern auf eng umgrenzte Bezirke beschränkt ist, hier aber besonders hohe Spannungsverhältnisse aufweist. Freilich muß zugegeben werden, daß gewisse Mengen Kohlensäure sich bei dem Inkohlungsprozeß bilden. Die Kohlensäure ist unter den in der Kohle eingeschlossenen Gasen stets enthalten. So berechnet Patteisky für die Gruben des Ostrauer Bezirks, daß hier das Verhältnis zwischen Methan und Kohlensäure 73 : 6,5 und 75 : 7,4 beträgt. Wenn dagegen in den Kohlensäuregebieten der Gehalt auf bis 61% CO₂ steigt, so sind das zweifellos besondere Verhältnisse, die einer Erklärung bedürfen. Wäre die Kohlensäure das Produkt normaler Inkohlung, so müßten die niedersten Inkohlungsgrade, also die Fett- und Flammkohlen, am meisten zu Ausbrüchen neigen. Diese Gesetzmäßigkeit besteht aber nicht. In dem französischen Gardbezirk sind sogar gerade die magersten Kohlen die Träger der gefährlichsten Ausbrüche. Im Waldenburg-Neuroder Bezirk konnte überhaupt keine feste Gesetzmäßigkeit zwischen dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und der Kohlensäureführung festgestellt werden.

Die Frage, warum benachbarte Flözteile sehr verschiedene Gasdrücke ohne Ausgleich zeigen, weist auf die Tatsache hin, daß die Kohlensäure an die durch Gebirgsbewegung besonders beanspruchten Stellen mit nachträglich zerquetschter Kohle gebunden ist.

Hier muß nun betont werden, daß die Kohlensäure in dieser Verteilung keineswegs nur in den Kohlengebieten auftritt, sondern z. B. auch, und sogar in stark

gespannter Form, in Kalisalzen. In diesen kann sie unmöglich das Produkt einer endogenen Metamorphose sein.

Sodann ist darauf hinzuweisen, daß fast überall, neben der überstarken Kohlensäureführung nutzbarer Gesteine, die betreffenden Bezirke auch durch die Häufigkeit kohlensaurer Quellen und direkter Exhalationen ausgezeichnet sind (Niederschlesien, Brassac, Gard, Ostrau). Bei derartiger Gesetzmäßigkeit des gemeinsamen Vorkommens ist eine gemeinsame Ursache anzunehmen. Die Auffassung, daß die Kohlensäure in den Flözen das Primäre ist und daß die Quellen ihren CO₂-Gehalt aus diesen beziehen, ist aber vollkommen unhaltbar. Der Bezirk der Säuerlinge greift nämlich weit über den Bezirk der Kohlenförderung hinaus. In Niederschlesien liegt die Quelle von Altwasser im Liegenden der wichtigsten Flöze. Die Quellen von Salzbrunn und Reichenau aber liegen vollkommen außerhalb des Beckens, und zwar im Untercarbon, wo also überhaupt keine Kohlen mehr vorhanden sind.

Eine Belieferung der Quellen durch die Flöze erscheint demnach ausgeschlossen. Da aber das Zusammenkommen von Ausbrüchen und Säuerlingen offenbar ist, so müssen entweder die Quellen das Primäre sein, oder beide müssen einen gemeinsamen Kohlensäurelieferanten haben. Es bleibt dann nur die Möglichkeit einer juvenilen Herkunft der Kohlensäure.

Das aus der Tiefe aufsteigende Magma enthält nun große Mengen verschiedener Gase, deren hoher Spannung es seine Beweglichkeit verdankt. Beim Aufstieg, bei abnehmender Belastung, können diese hochgespannten Gasmassen schon in einem frühen Stadium frei werden; sie durchbrechen die Decke und gelangen an die Oberfläche. Ein neueres Beispiel dieser Art ist die Katastrophe des Mont Pelé auf Martinique. Solche Explosionen hochgespannter Gase bereiten die vulkanischen Ausbrüche vor. Mit ihrem Eintreten ist aber die Entgasung des Magmas keineswegs abgeschlossen; im Gegenteil, sie dauert mit abnehmender Heftigkeit noch lange während der Periode der Erstarrung an. Daß unter den vulkanischen Exhalationen Kohlensäure in beträchtlicher Menge auftritt, wissen wir auch von den italienischen Vulkanen. Die Gasexhalationen überdauern die Eruptionen und sind auch wesentlich weiter verbreitet, da die leichtflüssigen Stoffe Bahnen benützen, die den flüssigen nicht offen stehen. Die Karlsbader Quellen z. B. ließen an Ergiebigkeit nach, als ein auf demselben Spaltensystem liegender Braunkohlenbergbau Säuerlinge in 15 km Entfernung anfuhr.

Es ist bekannt, daß das ganze Gebiet des mittel-europäischen Gebirgsrückens im jüngeren Tertiär der Schauplatz einer intensiven vulkanischen Tätigkeit war. Die Vulkanreihen des französischen Zentralplateaus, das Kaiserstuhlgebirge im Rheintal, die Vulkane der Schwäbischen Alb und Innerböhmens, die Basalte des Ober-Katzenbach-Gebirges, bei Landeck und bei Ostrau sind Beispiele dafür. Die vulkanische Tätigkeit hat zum Teil bis

in das Diluvium angedauert; so liegt der Basalt bei Landeck auf vielleicht diluvialen Schottern.

Betrachten wir die durch Kohlensäure gefährdeten Bergbaugebiete in bezug auf ihre Lage zu diesem jungen Vulkanismus, so ergibt sich folgendes: Unmittelbar an vulkanische Gebiete schließen an: Brassac (Monte Dore), Singles (Puykette), Kaligebiet der Werra (Basalte der Rhön und ihrer weiteren Umgebung), Mährisch-Ostrau (Basalte). In einiger Entfernung von jungvulkanischen Gebieten liegen: das Gardbecken und Niederschlesien.

Die unmittelbare genetische Beziehung zwischen dem abnormen Kohlensäuregehalt der Lagerstätten und der postvulkanischen Exhalation braucht in den meisten dieser Fälle kaum betont zu werden.

In Niederschlesien war der jungpaläozoische Vulkanismus recht intensiv, besonders im mittleren Rotliegenden. Daß er mit Explosionen gespannter Gase verbunden war, steht für das Waldenburger Gebiet außer Frage. Versucht man indessen die Beziehung der permissiven Porphyre zu den Kohlensäurerrevieren im einzelnen aufzuzeigen, so ergeben sich doch erhebliche Schwierigkeiten. In seiner 1927 erschienenen Arbeit hat Bubnoff aber zeigen können, daß eine mittelbare Beziehung zu dem tertiär-diluvialen Vulkanismus der böhmischen Masse unzweifelhaft vorliegt. Somit besteht auch in Niederschlesien keine Schwierigkeit, die Kohlensäure mit der Exhalationsphase des jungen Vulkanismus zu verknüpfen. Man kann die zahllosen, vom Zentralplateau bis Podolien verstreuten Vulkane nicht als Einzelercheinungen auffassen; ihre äußerlich sichtbaren Eruptionen sind nur gelegentliche Zeugen einer intensiven magmatischen Störungswelle, die, vermutlich von der Alpenfaltung ausgehend, den Untergrund des ganzen Mitteleuropa durchlaufen hat. Die damit verknüpften Gasausströmungen mußten daher so gut wie überall erfolgen, wo Spaltensysteme eine Zirkulation gestatteten. Die „Durchblasung“ der mitteleuropäischen Gebirgsscholle mußte demnach wesentlich intensiver sein als ihre Injektion mit flüssigem Magma. Heute erkennen wir in den Säuerlingen und Thermen von Vichy, Baden, Nauheim, Karlsbad, Kudowa usw. die letzten Zuckungen dieses großartigen Prozesses. Die Bahnen der Gase werden nicht linear begrenzt, sondern flächenhaft sein. Jedes poröse Gestein wird den Durchtritt gestatten.

Man kann auf der Rubengrube und der Wenzeslausgrube in Niederschlesien eine Art „Kohlensäurespiegel“ konstruieren, d. h. eine flächenhafte obere Grenze, bis zu der die Gasspannung groß genug war, um ausbruchgefährliche Kohlensäureansammlungen zu erzeugen. In dem Falle des Beckens von Brassac tritt die Zunahme nach der Teufe nicht so deutlich in Erscheinung.

Die Kohlensäure hat fast überall auf ihren Bewegungsbahnen Spuren hinterlassen. Kohlensäurehaltiges Wasser wirkte zersetzend und lösend auf verschiedene Gesteine. Insbesondere die gesteinbildenden Feldspate waren dieser Wirkung ausgesetzt, die Alkalien und Erdalkalien wurden gelöst, Ton und Kieselsäure blieben übrig. Feldspatähnliche Gesteine wurden auf diese Weise zersetzt, d. h. in einen lockeren, tonigen Grus verwandelt. Eine Folge dieses Prozesses ist, daß die im kohlensäurehaltigen Wasser gelösten Erdalkalien als Carbonate wieder ausgeschieden werden, und zwar vorwiegend auf den Gesteinskluftungen, wo die Wasserbewegung die stärkste war. Kaolinisierung und Carbonatausscheidung sind damit nachträgliche Zeichen für Kohlensäure, und es ist deshalb wichtig, daß wir beide Erscheinungen im Waldenburg-Neuroder Gebiet gut verfolgen können. (Wenn auch Carbonat-Ausscheidung in CO_2 -armen Gruben beobachtet werden kann. Ref.)

Ganz allgemein erhöht eine starke Klüftung die Durchlässigkeit des Gesteins. Auf durchgehenden Klüften kann die Kohlensäure selbst in ziemlich undurchlässige Gesteinskomplexe dringen. Beispiele liefern alle erwähnten Gruben. Besonders ausgebildet ist der Typus von Kohlensäurevorkommen, die ausgesprochen linear an Störungen gebunden sind, im Waldenburger Gebiet (Altwasser) und bei Brassac.

Was die Ausbruchsfähigkeit der Kohle betrifft, so kann man die folgenden vier Möglichkeiten feststellen:

1. das Flöz führt keine Kohlensäure, zeigt demnach weder Entgasung noch Neigung zu Ausbrüchen;
2. das Flöz führt Kohlensäure und entgasst stetig und normal;
3. das Flöz führt Kohlensäure und entgasst stetig, neigt aber bei Erschütterungen zu spontanen Ausbrüchen;
4. das Flöz führt Kohlensäure, entgasst aber kaum, neigt indessen zu starken Ausbrüchen bei Erschütterung.

Diese Unterschiede müssen auf Unterschieden in dem Kohlenflöz beruhen, nämlich in dem mechanischen Zusammenhang der Teilchen, in der Durchsetzung mit Klüften, Rissen, capillaren Hohlräumen usw., ein Resultat, zu dem unabhängig von Bubnoff auch der Referent gekommen ist. Es ist in dieser Beziehung wichtig, daß (außer der Kohle) CO_2 -führende Stoffe, wie Kalisalz, Sandstein usw., eine poröse Beschaffenheit besitzen, und daß weiterhin sowohl in Frankreich als bei uns wiederholt festgestellt wurde, daß für die ausbruchsreichen Flöze eine mürbe, oft erdige Beschaffenheit charakteristisch ist, so daß der Übergang von hart zu weich direkt als Indikator der Ausbruchsfahrt dient. Hierzu kann auch der Referent Belegmaterial vorweisen. Beruhen die Unterschiede auf der mechanischen Struktur, so ist es erklärlich, daß eine Erschütterung das Gefüge in gewissem Umkreise ändern und zu einer Beschleunigung der Entgasung, d. h. zu einem Ausbruch führen kann. Es ist aber auch folgende Möglichkeit gegeben: eine bei atmosphärischem Druck schnell entgasende Flözpartie ist von dem Ortstoß durch eine schwerer entgasende dichtere Kohlenwand getrennt; bei Entfernung oder Schwächung dieser wird eine spontane Entladung stattfinden können, ohne daß eine besondere Erschütterung dazu notwendig wäre. Gerade dieser Fall läßt sich durch Beobachtungen des Herrn Markscheider Piek von der Wenzeslaus-Grube sehr wahrscheinlich machen.

Das Ergebnis der Untersuchungen des Verfassers bei seinem Besuch der Wenzeslaus-Grube besteht darin, daß ein Zusammenhang zwischen der primären Beschaffenheit der Kohle und den Kohlensäureausbrüchen nicht vorliegt. Die Kohlensäure findet sich lediglich da in größerer Menge, wo durch ein tektonisch entstandenes Porenvolumen (starke Zerkleinerung der Kohle) hinreichender Platz entstanden ist. Es ist durch mikroskopische Untersuchung von Kohlenproben und durch die Untersuchung der bei den Kohlensäureausbrüchen entstandenen Kohlenstäube klar geworden, daß die Kohlensäure nicht, wie u. a. gemeint wurde, kolloidal in der Kohle gelöst ist, sie findet sich vielmehr nur in Hohlräumen, so insbesondere auf feinsten Klüftchen. Dies ergibt sich u. a. daraus, daß bei den Ausbrüchen kein feinstes Kohlenpulver entsteht, sondern meist ein Zerfallsprodukt, das ganz offensichtlich der tektonischen Beeinflussung der Kohle entspricht (feinste Kohlenpartikel mit Harnischen, sowie Zerfallsprodukte, die aus parallel-epipedischen Stückchen bestehen). Es ist hierbei zu beachten, daß gewisse Kohlenteile, nämlich die Glanzstreifen, mehr zur Zerkleinerung neigen als andere (R. Potonié, 1924), und daß die Kohle stellenweise

besonders viele so zugänglich werdende Hohlräume enthält, die Zellen der fossilen Holzkohle.

Zu der Frage, warum die Entgasung nicht stets allmählich, sondern oft so katastrophal erfolgt, sei noch folgendes gesagt:

Es handelt sich in der Kohle nicht um eine Flüssigkeit, die in der Lage wäre, sich veränderten Belastungen oder Erleichterungen sofort anzupassen. Eine Folge der durch den Abbau der Kohle sich ändernden Belastung ist deshalb das intermittierende Aufgehen der Schlechten. Schlechten nennt man die feinen Klüfte der Kohle, die namentlich die Glanzstreifen der Kohle (Vitrit) in viele parallel-epipedische Stückchen teilen. Das Aufgehen der Schlechten erfolgt nun niemals völlig stetig, sondern mehr oder minder ruckweise. Somit ist es schon rein theoretisch einleuchtend, daß der Austritt von auf den feinsten Klüften unter Druck angesammelten Gasen ebenfalls nicht stetig erfolgen kann.

Es handelt sich für den Bergbau vielleicht um die Frage: Wie veranlasse ich die Schlechten, sich allmählich zu öffnen?

In einem Lichtpfeiler der Wenzeslaus-Grube, die Verfasser seinerzeit besucht hat, gab es keine großen Ausbrüche, sondern nur Bläser. Hier war den Schlechten auf breiter Front durch Druckentlastung Gelegenheit gegeben, sich zu öffnen, wodurch wohl der Kohlensäure breitere Tore und nicht enge Schußöffnungen bereitet wurden.

Literatur:

1. S. Bubnoff, Beiträge zur Geologie der Kohlensäureausbrüche in Flözen, *Ztschr. Berg-, Hütten-, Salinenwesen* 1928.
2. S. Bubnoff, Die Tektonik am Nordostrand des Niederschlesischen Kohlenbeckens und ihr Zusammenhang mit den Kohlensäureausbrüchen in den Flözen, ebenda 1924.
3. S. Bubnoff, Der geologische Bau und die Kohlensäureausbrüche der Rubengrube bei Neurode, ebenda 1926.
4. Bericht des Ausschusses zur Erforschung der Kohlensäureausbrüche in Niederschlesien, Berlin 1927. Darin u. a. eine Arbeit von Bubnoff: Geologische Verhältnisse der durch Kohlensäureausbrüche heimgesuchten Gruben.
5. R. Potonie, Allgemeine Kohlenpetrographie, Berlin 1924.

[A. 104.]

Die Parkerisierung.

Von Regierungsrat Dr. E. LIEBREICH, Berlin.

(Eingeg. 31. Juli 1930.)

Die Gesichtspunkte, von denen aus man einen Schutz der Metalle erstrebt, waren im letzten Jahrzehnt einem grundlegenden Wandel unterworfen.

Ein Vergleich der früheren und der neueren Literatur zeigt, wie oft heute von natürlichen Schutzschichten, im Gegensatz zu den früher ausschließlich angewandten künstlichen, artfremden Überzügen gesprochen wird, und, daß Methoden gesucht werden, um das Metall zu einer Art Selbstschutz zu zwingen, statt, daß man es durch Umkleidung der Oberfläche mit fremden Material von der Außenwelt abzuschneiden versucht.

Diese Entwicklung ist eine Folge von Enttäuschungen, welche die Technik in gewisser Beziehung mit der Verwendung von artfremden Ueberzugsschichten erfahren hat, und die daher röhren, daß artfremde Überzüge, wenn sie nicht in beträchtlicher Dicke aufgetragen werden, stets mehr oder weniger porös sind. Zwar wird dieser Fehler weniger ins Gewicht fallen, wenn die Überzugschicht aus einem elektrochemisch unedleren Material als das Grundmetall besteht, wie dies z. B. bei der Verzinkung der Fall ist, doch läßt der elektrochemische Schutz infolge der Oxydbildung auf dem Deckmetall gewöhnlich bald nach, so daß die Schutzwirkung eine nur zeitlich begrenzte ist.

Andererseits vermögen natürliche Schutzschichten von Oxydations- bzw. Korrosionsprodukten oft, trotz kaum wahrnehmbarer Schichtdicke, eine erhebliche Schutzwirkung auszuüben. Derartige Fälle fanden bei der wissenschaftlichen Forschung in den letzten Jahren ein um so höheres Interesse, als sie mit der Passivitätsfrage in Beziehung gebracht wurden. Im Gegensatz zu den metallischen und auch allen übrigen artfremden Überzügen zeigten sich derartige Schichten oft gerade als um so wirksamer, je dünner sie waren, wofür Evans¹⁾ die einleuchtende Erklärung gab, daß nur dünne Schichten eine genügende Elastizität besitzen, um keine Risse oder Sprünge zu bekommen; dies setzt aber natürlich voraus, daß die Beschaffenheit des dünnen Filmes an sich eine geschlossene, also porenfreie ist, was je nach der physikalischen Beschaffenheit der Korrosionsprodukte, aber auch des Grundmetalles, nicht immer in

gleich befriedigender Weise der Fall ist. — Immerhin haben derartige Schichten den Vorzug, daß die bei ihnen vorhandenen Undichtigkeiten wieder ausheilen können, was bei den artfremden Überzügen nicht der Fall ist.

So verdankt das Zink nur der gleichmäßigen Ausbildung seiner Oxydschicht seine Wetterbeständigkeit, während der stärker kristalline Rost der Luft und der Feuchtigkeit den Zutritt zum Eisen immer wieder offen läßt.

Man hat versucht, die Bildung von Korrosionsprodukten der Metalle so zu leiten, daß brauchbare Schutzschichten entstehen, z. B. bei den verschiedensten Metallen durch Zulegierung von gewissen Zusatzmetallen die sich bildenden Schichten gleichmäßiger und dichter zu gestalten; solche Beispiele sind die Zulegierung von Arsen zum Kupfer²⁾, von Antimon zum Aluminium³⁾ oder auch der gekupferte Stahl⁴⁾, dessen günstiges Verhalten auf eine physikalische Verbesserung der Rostschicht allem Anschein nach zurückzuführen ist. Andererseits hat man dem Speisewasser von Kesseln oder dem Kühlwasser bei Kondensatorenrohren Zusätze gemacht, die sich auf der Metalloberfläche ablagern und die Schicht dicht machen sollen, also denselben Zweck verfolgen⁵⁾. Endlich ließ man vor der Beanspruchung des Materials dieses an seiner Oberfläche chemische Verbindungen bilden, die nachher als Schutzschicht wirken.

Beim Eisen ist dies viel schwieriger als bei der Mehrzahl der anderen Werkmetalle, weil die Struktur des Eisenoxydes, jenes stabilsten Endproduktes bei den meisten Einwirkungen, so wenig dazu neigt, gleichmäßige Schichten zu bilden, so daß also andere schwer- oder unlösliche Verbindungen in Frage kommen, die einer weiteren Verwandlung in Eisenoxyd bzw. Hydroxyd unter den späteren Verwendungsbedingungen nicht mehr unterworfen sind.

Das erste einschlägige Verfahren für Eisen war die von F. Hanaman stammende Nitrierung des

²⁾ VII. Ber. d. Korrosionsausschusses des Institute of Metals.

³⁾ Sterner-Rainer, *Ztschr. Metallkunde* 19, 284 [1927].

⁴⁾ C. Carius und E. H. Schulz, *Mitt. a. d. Forschungsinst. d. Ver. Stahlwerke* 1, 177 [1929].

⁵⁾ Speller, *Jahresvers. der Am. Electrochem. Soc.* 1924 und *Chem. Metallurg. Engin.* 32, 645 [1925].

¹⁾ U. R. Evans, *Journ. chem. Soc. London* 1929, 2651 u. *Am. Inst. Min. Metallurg. Eng.* 1929, *Publ.* 205.