

HET ONTSTAAN VAN ASFALT-BITUMEN

UNAM



86

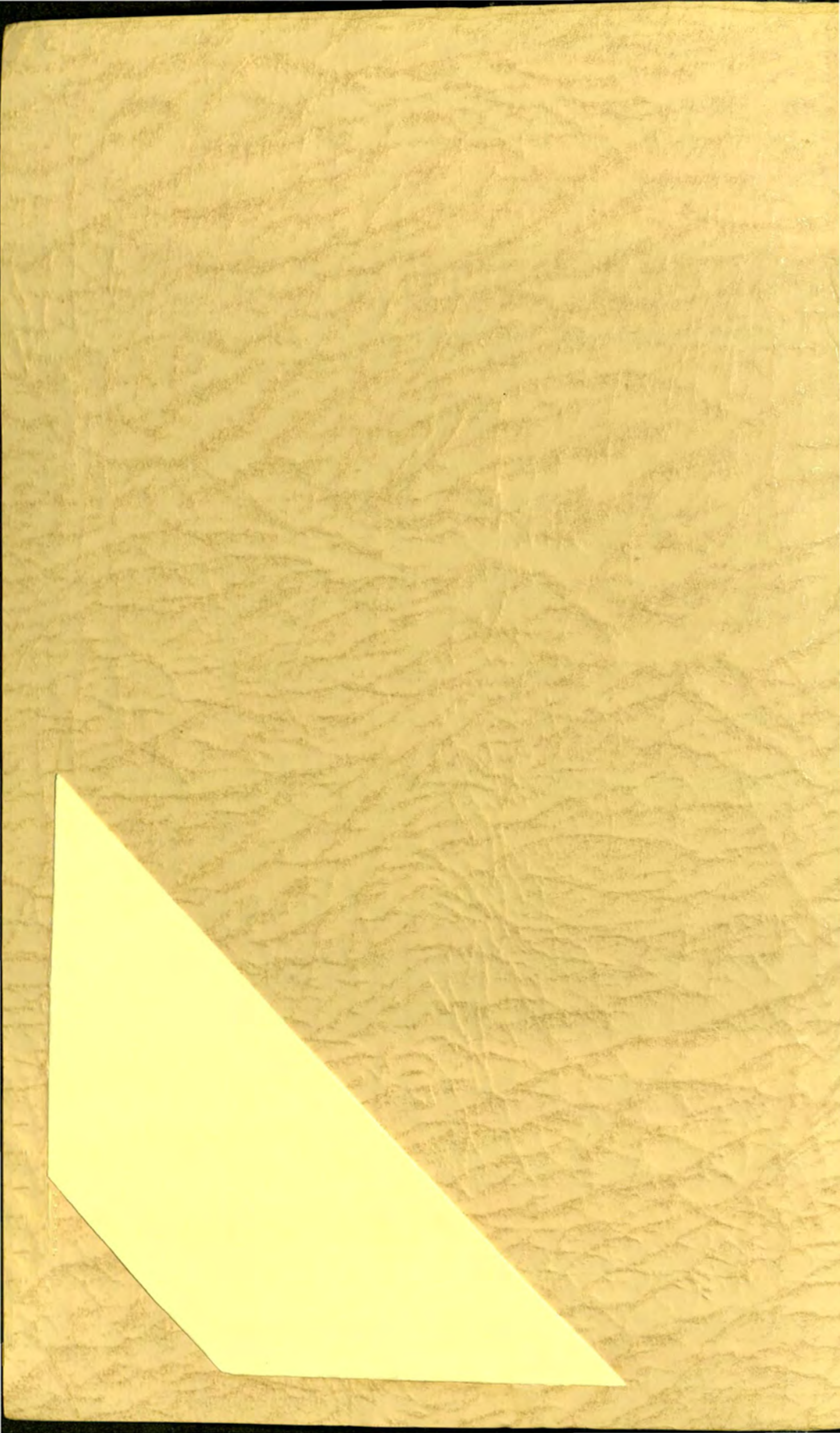
TESIS-BCCT

465
Th70
ej.2



INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

D. THÖENES





INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

F-52

86

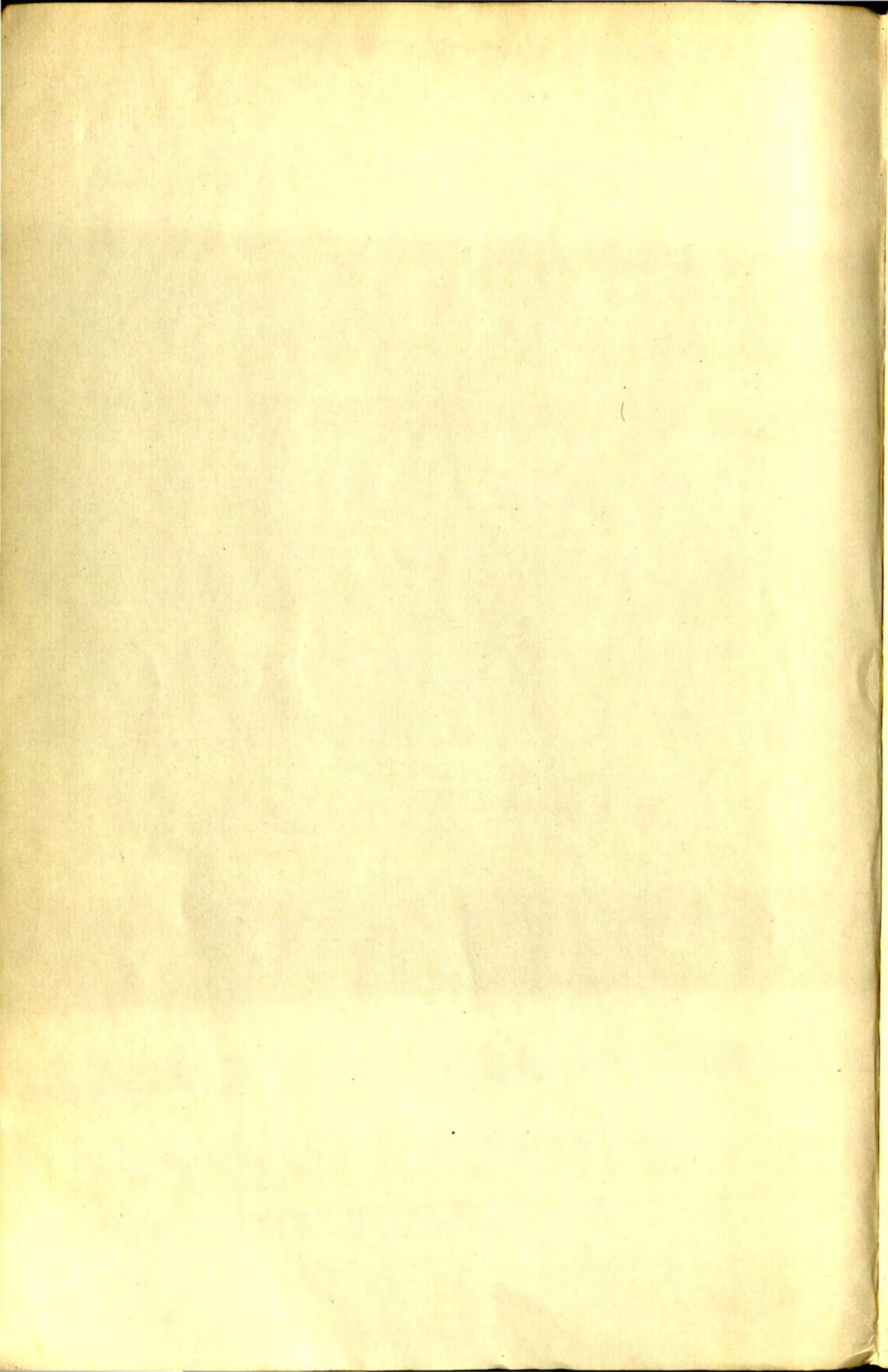




INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

F52

86



HET ONTSTAAN VAN ASFALT-BITUMEN

CLASIF. TKD 1936 I-3
ADQUIS. I-52
FECHA
PROCED.

HET ONTSTAAN VAN ASFALT-BITUMEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD
VAN DOCTOR IN DE TECHNISCHE
WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE
HOOGESCHOOL TE DELFT, OP GEZAG
VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS,
IR. G. DIEHL, HOOGLEERAAR IN DE AF-
DEELING DER BOUWKUNDE, VOOR EEN
COMMISSIE UIT DEN SENAAAT TE VER-
DEDIGEN OP VRIJDAG 3 JULI 1936,
DES NAMIDDAGS TE VIER UUR, DOOR

DIRK THÖENES
SCHEIKUNDIG INGENIEUR
GEBOREN TE ROTTERDAM



INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

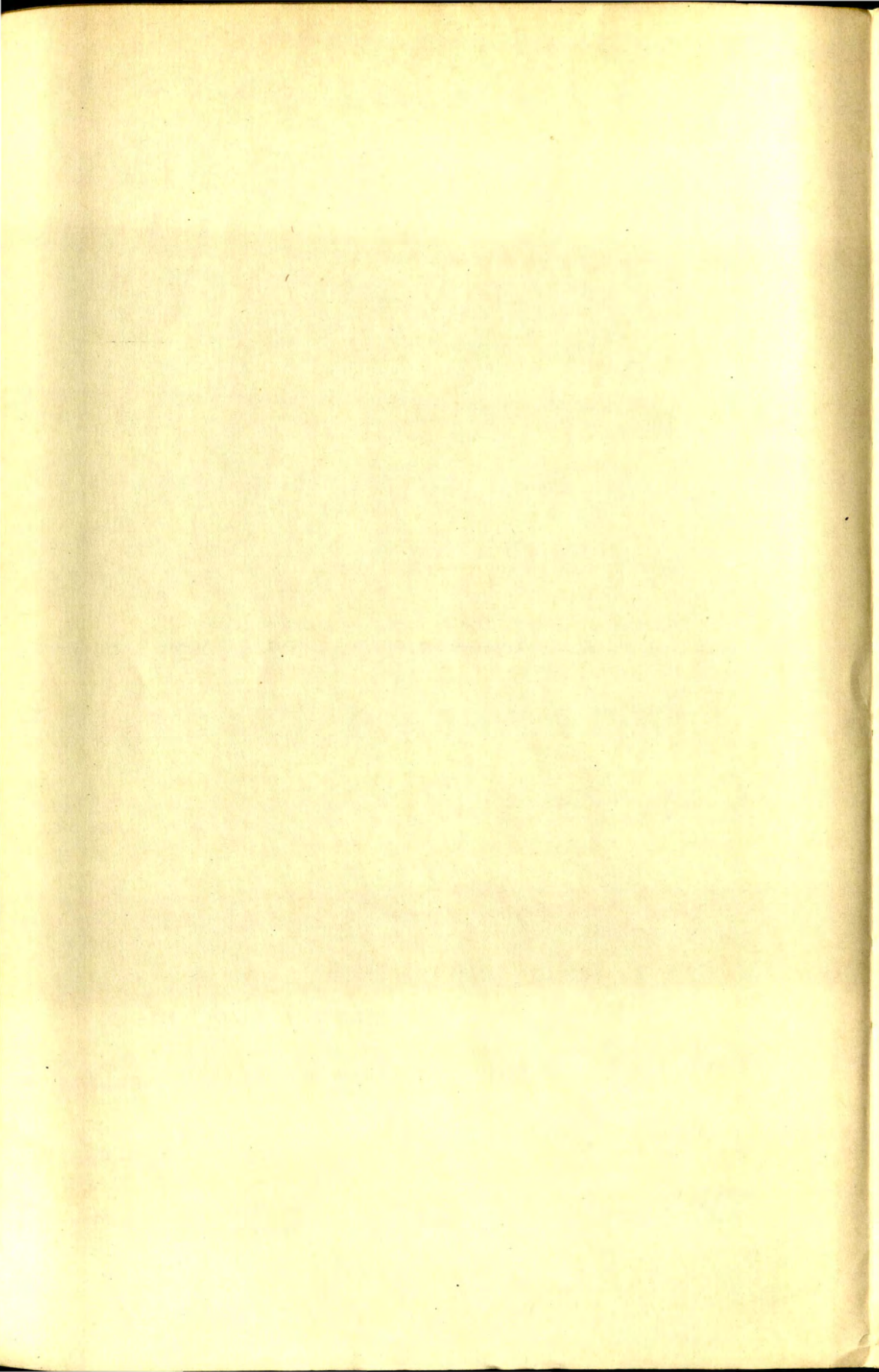
GEDRUKT BIJ DRUKKERIJ WALTMAN — DELFT, 1936

741

465
Th 70
aj. 2

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DE PROMOTOREN
PROF. DR. IR. H. I. WATERMAN EN PROF. DR. IR. J. A. A. MEKEL.

AAN MIJN VROUW

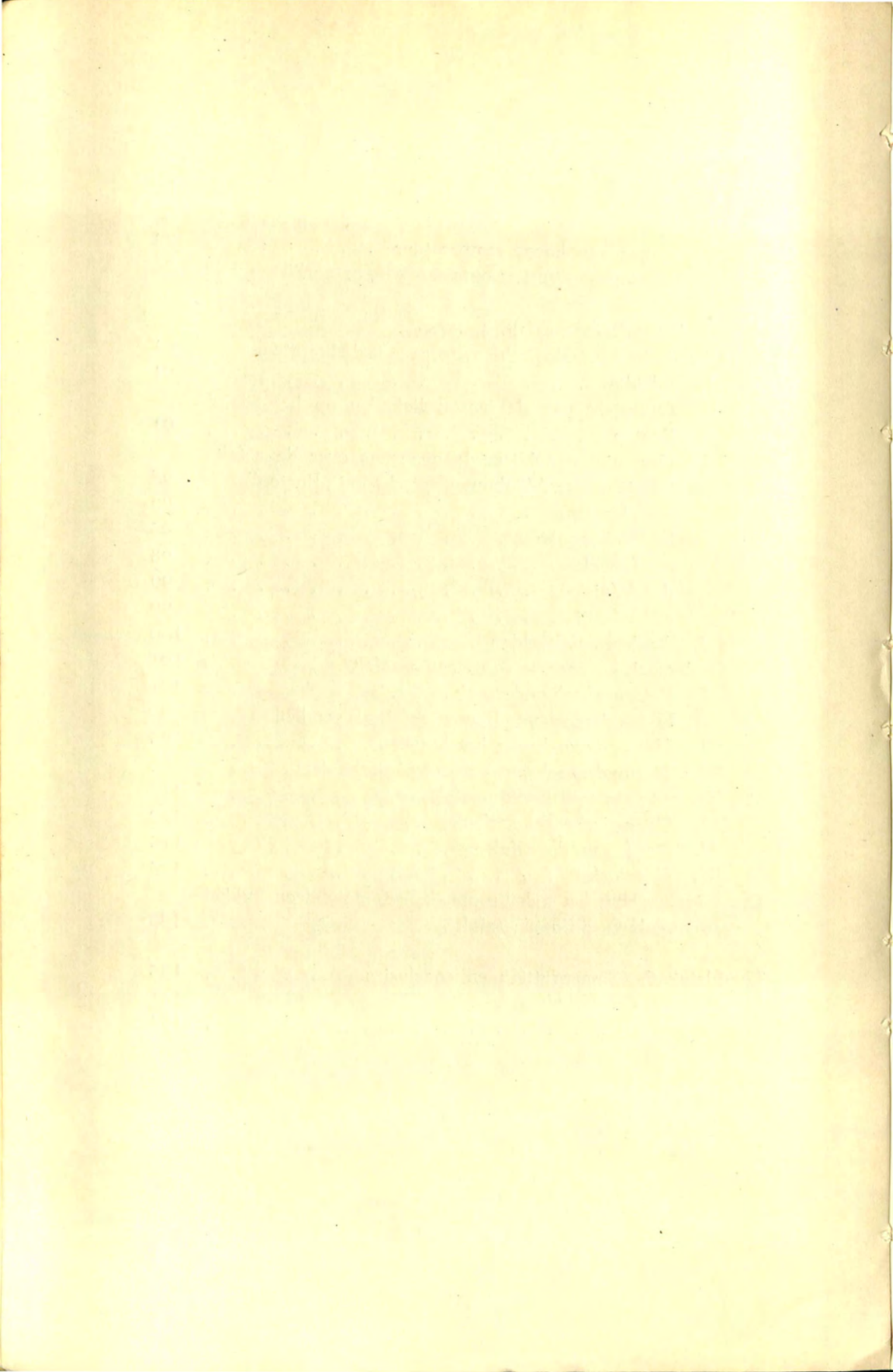


INHOUD.

Hoofdstuk 1. Inleiding.	
A. Doel van het onderzoek	9
B. Definities en nomenclatuur	10
Hoofdstuk 2. Chemie der Bitumina.	
A. Eigenschappen en kenmerken der bitumina, die voor het verdere onderzoek van belang zijn	14
I. Verbindingen, die, behalve koolstof en waterstof, ook zuurstof, zwavel of stikstof bevatten	14
II. Dissociatie van koolwaterstoffen	15
III. Polymerisatie van koolwaterstoffen	17
IV. Eigenschappen van het asfalt-bitumen	18
V. Het aantoonen van asfalt-bitumen	19
B. Nevenproducten der bituminisatie en andere stoffen, welke dikwijls in of nabij bitumina worden aangetroffen	21
I. Gassen	21
II. In het bitumen opgeloste stoffen	22
III. Niet in het bitumen opgeloste vaste en vloeibare stoffen	23
C. Grondstoffen en reacties, die tot bitumenvorming aan- leiding kunnen geven	23
D. Bitumenvorming in het laboratorium	26
I. Uit vetten	26
II. Uit eiwitten	27
III. Uit koolhydraten	28
IV. Uit stoffen, welke niet altijd in het organisme voorkomen	29
V. Uit natuurproducten	30
E. Tusschenproducten bij de bituminisatie	30
I. Anabitumen	30
II. Polybitumen en andere pyrobitumina	32
III. Katabitumen	33
IV. Bitumineuze tusschenproducten	33
F. Samenvatting	34

Hoofdstuk 3. Geologie der Bitumina.	
A. Inleiding	36
B. Het bituminisatie-proces in de natuur	39
I. Invloed van het milieu	39
II. Temperatuur, waarbij bitumen-vorming plaats vindt	42
C. Aard van het moedergesteente	43
I. Moedergesteenten in het algemeen	43
II. Kleigesteenten	43
III. Kalksteenen	49
IV. Andere moedergesteenten	54
D. Beschrijving van eenige natuur-asfalten	56
Hoofdstuk 4. Experimenten en beschouwingen in verband met Asphalt-bitumen.	
A. Vorming van asphalt-bitumen uit aardolie	61
I. Destructieve destillatie en cracking	61
II. Inwerking van zuurstof	62
III. Inwerking van zwavel	62
IV. Inwerking van andere elementen	65
B. Directe vorming van asphalt-bitumen uit bestanddeelen van het protobitumen	66
I. Bitumenvorming uit eiwitten bij hooge temperatuur	66
a. eiwitten als protobitumen	66
b. omzetting van eiwitten zonder toevoeging van stoffen, die versnellend of regelend op de omzetting werken	66
c. invloed van een verdeelmiddel	67
d. proeven met een katalysator, bestaande uit aardalkalicarbonaten	68
e. proeven met andere anorganische bijmengsels	70
II. Bitumenvorming uit mengsels, welke behalve eiwitten nog andere grondstoffen bevatten; bij hooge temperatuur	72
a. proeven met eiwitten en andere stoffen uit het protobitumen onder invloed van een katalysator	72
b. proeven met mengsels, die vetzure zouten bevatten	72

	blz.
III. Bitumenvorming uit eiwitten, zonder gebruik te maken van hooge temperatuur	73
C. Beschouwingen over het ontstaan van natuurlijke asfalt	83
 Hoofdstuk 5. Boeton-asfalt.	
A. Chemische en geologische gegevens uit de literatuur	91
I. Inleiding	91
II. Overzicht van de omstandigheden op het eiland Boeton	91
III. Nog niet gepubliceerde gegevens over de asfaltterreinen der Mijnbouwmaatschappij „Boeton”	95
a. algemeen	95
b. Kaboengka	96
c. Lawele	98
d. Waisioe	99
e. Wariti	99
IV. Andere asfaltvelden	100
B. Onderzoek en analyse van Boeton-asfalt	101
I. Petrografisch onderzoek	101
II. Het onderzoek van Boeton-asfalt als zoodanig.	102
III. Het onderzoek van het bitumen	106
IV. Het onderzoek van het anorganische deel	110
C. Het ontstaan van Boeton-asfalt	112
I. Geologische kenmerken	112
II. Aard van de asfalt	116
III. Conclusies	124
D. Bepaling van het gehalte aan koper, molybdeen, nikkel en vanadium in Boeton-asfalt	133
 Hoofdstuk 6. Samenvatting en conclusies	
Literatuur bij den Tekst	141
Summary	154



HOOFDSTUK 1.

INLEIDING.

A. Doel van het onderzoek.

De vraag, waaruit en op welke wijze de natuurlijke bitumina ontstaan zijn, maakte reeds lang een onderwerp van studie uit. Eerst door de beschouwingen van ENGLER en v. HÖFER ¹⁾ werd door de samenwerking van een chemicus en een geoloog, waardoor zoowel de geologische als de chemische zijde van het vraagstuk volkomen tot hun recht kwamen, in 1888 een solide basis gelegd, waarop de latere onderzoekers konden voortbouwen. Hun beschouwingen werden gesteund door een aantal fraaie experimenten en voor de verschijnselen, die in dien tijd bekend waren, kon hun theorie een goede verklaring geven. Sindsdien is de kennis der chemie en geologie der bitumina zeer sterk vooruitgegaan en leerde men een aantal feiten kennen, die niet met de theorieën van ENGLER en HÖFER verklaard konden worden of die daarmee volkomen in tegenspraak waren.

Het is dus duidelijk, dat de theorie van ENGLER en v. HÖFER herziening behoeft. Dergelijke herzieningen zijn den laatsten tijd in grooten getale voorgesteld, doch jammer is, dat een aantal onderzoekers niet over voldoende kennis van alle nieuwere opvattingen op dit gebied beschikte, zoodat een deel dezer theorieën reeds op het oogenblik, waarop zij gepubliceerd werden, als verouderd moesten worden beschouwd. Een voorbeeld van theorieën welke, van chemisch standpunt bezien, niet onlogisch schijnen, doch die volkomen in strijd zijn met de thans geldende geologische opvattingen, leveren de overigens zeer interessante artikelen over bitumenvorming van E. BERL ⁵⁰⁾ (zie ook blz. 28). Ook van het omgekeerde geval zijn voorbeelden bekend. De opvattingen over het ontstaan der natuurlijke bitumina, welke door J. HACKFORD verkondigd werden, ⁵³⁾ zijn door verschillende geologen van naam enthousiast ontvangen, doch zooals later uiteengezet zal worden (zie blz. 29), is HACKFORD

er niet in geslaagd te bewijzen, dat bij zijn proeven inderdaad substanties gevormd zijn, welke als bitumina beschouwd mogen worden.

Tenslotte vindt de zoogenaamde anorganische theorie der bitumenvorming, dat is de veronderstelling, dat een groot deel der natuurlijke bitumina in zeer diepe aardlagen uit koolstof of uit metaalcarbiden gevormd zou zijn, nog steeds aanhangers, hoewel de argumenten, welke, zoowel van chemische als van geologische zijde daartegen aangevoerd zijn, zóó overtuigend zijn, dat de onjuistheid der anorganische theorie afdoende bewezen is. Dergelijke gissingen, die niet goed gefundeerd waren, werden zonder grondige kritiek in de handboeken overgenomen, ²⁾ waardoor onjuiste theorieën bleven circuleeren en nieuwe verwarring stichtten.

In de volgende hoofdstukken zullen nog eenige recente publicaties, die aan dit euvel lijden, nader besproken en zoo noodig weerlegd worden.

Het doel van dit onderzoek is het ontstaan van de natuurlijke bitumina na te gaan aan de hand der nieuwere wetenschappelijke opvattingen.

Een van de oorzaken van verwarring en misverstand is gelegen in het gebrek aan eenheid op het gebied der nomenclatuur, die vrijwel in ieder boek verschillend is. Niet alleen bestaan er voor één zelfde begrip een groot aantal woorden, doch ook worden vaak met één woord geheel verschillende begrippen aangeduid. Zoo duidt de eene schrijver met bitumen alleen asphalt-bitumen aan, terwijl anderen onder bitumina alle brandbare minerale stoffen verstaan en soms bovendien nog een aantal kunstmatige producten.

Voordat dus begonnen wordt met de eigenlijke beschouwingen, zal een overzicht worden gegeven van de gebruikte terminologie. Hierbij zijn voor zoover mogelijk de nationaal of internationaal gestandaardiseerde termen gebruikt ⁵⁾ en wanneer deze ontbreken, is die term gekozen, die het beste het begrip dat er bij behoort, omschrijft. De naam van den auteur, aan wiens werk de term ontleend is, wordt dan er bij vermeld.

B. Definities en Nomenclatuur.

In de volgende hoofdstukken volgt een bespreking over de stoffen, die door H. POTONIÉ ³⁾ als kaustobiolieten worden aangeduid.

Biolieten ³⁾ zijn gesteenten, die door organismen opgebouwd zijn of uit hun resten gevormd werden. Hiertoe behooren dus o.a. koraalriffen, diatomeeënaarde, humusgesteenten, pyrobitumina en de meeste bitumina.

Brandbare biolieten noemt POTONIÉ *Kaustobiolieten*, welke op verschillende-wijzen onderverdeeld kunnen worden. H. POTONIÉ ³⁾ baseerde zijn indeeling op de ontstaanswijze, waardoor de volgende groepen verkregen werden: sapropelieten, humusgesteenten en liptobiolieten. H. ABRAHAM ⁷⁾ verdeelde ze op grond van hun eigenschappen in bitumina en pyrobitumina. Omdat beide indeelingen voordeelen bezitten, zullen beide gebruikt worden.

Bitumina kunnen in verband met hun ontstaanswijze worden verdeeld in minerale, pyrogene en biogene bitumina.

Een mineraal-bitumen (gewoonlijk *natuurlijk bitumen* genoemd) is een vast, vloeibaar of gasvormig mineraal, dat geheel oplosbaar is in zwavelkoolstof, zonder ontleding smelt en dat bestaat uit koolwaterstoffen of verbindingen van koolwaterstofradicalen met groepen, die andere elementen dan koolstof en waterstof kunnen bevatten. In deze verbindingen is het aantal vreemde atomen per molecuul ten opzichte van de koolstof en waterstof in de minderheid en bestaat in den regel uit zwavel, zuurstof of stikstof. Dergelijke verbindingen zullen in navolging van ABRAHAM, ⁷⁾ soms kortheidshalve derivaten worden genoemd.

Tot de minerale bitumina behooren:

Aardgas. Dit is een gasvormig bitumen.

Aardolie. Dit is een vloeibaar of taai bitumen. Men noemt dit ook wel petroleum, welke term echter tot verwarring aanleiding kan geven, omdat daarmee ook vaak een bepaalde aardolie-fractie (kerosine) bedoeld wordt.

Aardwas. Dit is een taai of vast bitumen, dat in hoofdzaak uit hogere paraffine-koolwaterstoffen bestaat.

Asfalt-Bitumen. Dit is een taai of vast bitumen van karakteristieke bindende eigenschappen, dat bestaat uit een colloïdale oplossing van koolstof in een aardolieachtig medium, geen bestanddeelen bevat, die bij 160° C. vluchtig zijn en een kritische oppervlakte-span-

ning *) van 24—26 dyne/cm bij 20° C bezit ⁵⁾). Asfalt-bitumen treft men o.a. aan in:

Asfalt. Dit is een mengsel van asfalt-bitumen en een fijn, gewoonlijk anorganisch, in zwavelkoolstof onoplosbaar poeder, dat in het asfalt-bitumen als mikroskopische of grovere micelkern opgenomen wordt. ⁵⁾

Asfaltiet. Dit is een asfalt, die bitumen van een hoog smeltpunt bevat.

Vaak treft men in of in de nabijheid van bitumina stoffen aan, die mogelijk bij het ontstaan van het bitumen een rol gespeeld hebben, doch zooals uit het bovenstaande blijkt, niet tot de bitumina gerekend mogen worden. Als voorbeeld kunnen genoemd worden: helium, koolzuur, zwavel, pyriet, gips, steenzout en water.

Pyrobitumina zijn stoffen, die uit koolwaterstoffen en hun derivaten bestaan, niet of slecht in zwavelkoolstof oplossen, niet zonder duidelijke ontleding smelten en bij pyrogene ontleding bitumen leveren, dat veelal pyrogeen bitumen wordt genoemd.

Pyrogeen bitumen verschilt van natuurlijk bitumen slechts door zijn ontstaanswijze, hetgeen niet uitsluit, dat de koolwaterstoffen uit pyrogeen bitumen tot andere groepen kunnen behooren dan de koolwaterstoffen uit mineraal-bitumen. Terwijl de pyrogene bitumina dikwijls hoge percentages olefinen en aromaten bevatten, bestaan natuurlijke bitumina gewoonlijk in hoofdzaak uit paraffinen en naftenen en bevatten meestal geen olefinen.

In navolging van ABRAHAM zullen de pyrobitumina worden verdeeld in twee groepen, waaraan hier de namen kerogeen en humusgesteenten zullen worden gegeven.

Kerogeen is een pyrobitumen, dat bij pyrogene ontleding in hoofdzaak bitumina levert. Het bevat meestal stoffen, die op de vorming uit sapropelium wijzen. Het wordt in de literatuur ook wel aangeduid als: stabiel metabitumen, asfaltachtig pyrobitumen, kerogeen-bitumen, polybitumen. In de natuur komt het voor als elateriet,

*) Onder kritische oppervlakte-spanning van een colloidaal systeem zal in navolging van Nellensteyn ⁵⁾ worden verstaan de oppervlakte-spanning van een stof, die mengbaar is met het medium en die nog juist uitvlokking van de micellen veroorzaakt, terwijl stoffen met hogere oppervlakte-spanning dit niet doen.

wurtziliet, albertiet en impsoniet. Gesteenten, die kerogeen bevatten, worden gewoonlijk met de Engelsche benaming *Oilshale* aangeduid, ook in die gevallen, waarin het anorganische gedeelte niet het karakter van een schalie heeft.

Humusgesteenten zijn pyrobitumina, die bij pyrogene destillatie in hoofdzaak cokes geven. Ze bevatten in den regel humusachtige stoffen of producten, die daaruit kunnen ontstaan door inkoling ⁶⁾. De volgende afzettingen behooren er toe: turf, bruinkool, vlamkool, gaskool, vetkool, steenkool, magerkool, anthraciet. Grafiet kan ook als humusgesteente worden beschouwd. In de literatuur wordt ook wel de uitdrukking niet-asfaltachtig pyrobitumen (non-asphaltic pyrobitumen) gebruikt. ⁷⁾

In sommige planten en dieren komen stoffen voor (zoals terpenen), die in chemische eigenschappen tot de bitumina gerekend kunnen worden en die mogelijk als zoodanig van belang kunnen worden. Hierom zou ik deze als biogene bitumina willen aanduiden. ⁴⁾

Liptobiolieten zijn biolieten, die chemisch en morfologisch vrijwel gelijk zijn aan de organismen of deelen daarvan, waaruit ze ontstaan zijn ³⁾. Hiertoe rekt men barnsteen, z.g. sporenkolen en stuifmeelkolen en sommige minerale wassoorten.

Eenige termen, die verder nog gebruikt worden, zijn:

Protobitumen. Tot de protobitumina rekt men alle bestanddeelen van organismen, uit welke bestanddeelen in de natuur onder bepaalde omstandigheden bitumina kunnen gevormd worden.

Sapropelium of rottingslik is een verzamelnaam van onder water rottende resten van organismen. Worden dergelijke materialen fossiel, dan noemt men ze:

Sapropelieten, waartoe volgens POTONIÉ ³⁾ zowel de kerogenen, als de bitumina gerekend moeten worden.

Bituminisatie is de omzetting van protobitumen in bitumen.

Moedergesteenten zijn de gesteenten, waarin zich het bituminisatieproces heeft afgespeeld.

HOOFDSTUK 2.

CHEMIE DER BITUMINA.

A. Eigenschappen en kenmerken der bitumina, die voor het verdere onderzoek van belang zijn.

I. VERBINDINGEN, DIE, BEHALVE KOOLSTOF EN WATERSTOF, OOK ZUURSTOF, ZWAVEL OF STIKSTOF BEVATTEN.

De bitumina bestaan in hoofdzaak uit verbindingen van koolstof en waterstof; bovendien bevatten zij dikwijls zuurstof, zwavel en stikstof in hoeveelheden, welke sterk uiteen kunnen loopen en in totaal tot ongeveer 10 % kunnen bedragen. Meestal komen de verbindingen, die deze elementen bevatten, in hoofdzaak voor in de fracties met een hoog moleculair gewicht; ze maken dus deel uit van een groot molecule, waarvan de rest uit koolstof en waterstof bestaat. Bevat dit molecule slechts een atoom van één dezer elementen, dan komt dit overeen met het volgende percentage:

moleculairgewicht:	% zuurstof	% zwavel	% stikstof
100	16	32	14
200	8	16	7
400	4	8	3,5
700	2,3	4,6	2,0
1000	1,6	3,2	1,4

Vergelijkt men deze cijfers met die, welke voor bitumina of fracties daarvan gevonden zijn ⁸⁾, dan ziet men, dat fracties met moleculairgewicht boven de 400 dikwijls een hooger gehalte aan zwavel bevatten, terwijl ook hoogere percentages aan zuurstof of stikstof gevonden zijn. Dit beteekent dus, dat een dergelijke fractie gemiddeld meer dan één atoom van genoemde elementen per molecule bevat en dus niet meer als een koolwaterstofmengsel beschouwd mag worden, doch bijvoorbeeld een mengsel is van zwavelver-

bindingen met zwavelvrije stoffen. Onderzoekt men een dergelijk mengsel, dan blijkt het echter in eigenschappen niet veel van een zuiver koolwaterstofmengsel te verschillen. Dit merkwaardige verschijnsel is in de organische chemie dikwijls waargenomen. Zoo wijken bijvoorbeeld de lagere eenwaardige alcoholen in eigenschappen sterk af van koolwaterstoffen, terwijl het verschil voor de hogere alcoholen steeds minder geprononceerd is. Voor zoover ze bestudeerd zijn, vertoonen alle organische reeksen een soortgelijk verschijnsel. Voor een mengsel, dat eenige percenten zuurstof, zwavel of stikstof bevat, worden de eigenschappen dus meer bepaald door het percentage van dit element in het mengsel, dan door het percentage verbindingen, die dit element bevatten. ⁹⁾

II. DISSOCIATIE VAN KOOLWATERSTOFFEN.

BERTHELOT ¹⁰⁾ nam als verklaring voor het feit, dat koolwaterstoffen vrij gemakkelijk in elkaar overgaan, aan, dat alle koolwaterstoffen zouden zijn opgebouwd uit eenige eenvoudige bouwstenen, zooals acetyleen, waterstof en methyleen. Deze hypothese wordt, zij het in gewijzigden vorm, nog steeds als grondslag gebruikt voor de verklaring van sommige pyrogene omzettingen en vindt als zodanig steeds meer steun. In de vorige paragraaf werden reeds verschijnselen genoemd, welke een aanwijzing in die richting gaven, terwijl hierna nog eenige onderzoekingen zullen worden besproken, welke als argumenten voor deze opvatting kunnen dienen.

W. A. BONE ¹¹⁾ onderzocht de ontleding van koolwaterstoffen bij hooge temperatuur en nam aan, dat althans bij hooge temperatuur, eenvoudige koolwaterstoffen, zooals aethyleen en acetyleen zich kunnen splitsen in de groepen $=CH_2$ en $\equiv CH$. Ook ter verklaring van pyrogene ontledingen van andere koolwaterstoffen werden dikwijls dergelijke dissociaties aangenomen, waarbij men veronderstelde, dat behalve genoemde groepen, ook $-CH_3$ zou kunnen ontstaan ¹²⁾.

NELLENSTEYN ¹³⁾ veronderstelt, dat deze dissociaties ook bij lagere temperatuur plaats vinden. Om dit na te gaan, leidde hij zuurstof door een koolwaterstofmengsel, dat vrijwel geen zwavel en stikstof en geen vaste paraffinen bevatte. Deze proeven geschieden bij 200—325 °C.

Een analyse van de reactieproducten toonde aan, dat:

1°, de zuurstof bijna uitsluitend werd teruggevonden in de gasvormige reactieproducten; residu en destillaat waren practisch zuurstofvrij.

2°, tot 275 °C. alle gasvormige reactieproducten uit CO, CO₂ en H₂O bestonden. Boven deze temperatuur treden verbindingen op, die zowel zuurstof, als koolstof en waterstof bevatten.

3°, er zeer kleine hoeveelheden lagere vetzuren gevormd werden.

Hieruit concludeert NELLENSTEYN:

- a. de vorming van CO₂ wijst op een diep ingrijpende reactie.
- b. de reactie, die bij 200 °C. reeds merkbaar verloopt, is bij 300 °C. nog niet heftig, naast deze oxydatie treedt er dus nog een reactie op, welke de snelheid van de oxydatie regelt en veel minder afhankelijk is van de temperatuur, dan een gewone chemische reactie.
- c. er heeft verbreking van de koolstofketen plaats. Vrijwel alle oxydatieproducten bevatten slechts één koolstofatoom, daarentegen werden er practisch geen producten gevormd, waarin de zuurstof zich aan de koolstofketen bevindt.
- d. deze verschijnselen wijzen op de waarschijnlijkheid, dat van de koolstofketens groepen afgesplitst worden, welke uit één koolstofatoom bestaan; hierdoor is het mogelijk, dat bovengenoemde oxydaties plaats vinden bij temperaturen, waarbij koolwaterstoffen zelf nog niet geoxydeerd worden.

Door proeven over de inwerking van jodium op koolwaterstoffen wist NELLENSTEYN deze resultaten te bevestigen, terwijl hij door proeven met thiofeen aantoonde, dat deze zwavelverbinding een soortgelijk gedrag vertoont als de koolwaterstoffen.

Langs geheel anderen weg komt H. STAUDINGER¹⁴⁾ tot overeenkomstige conclusies. Bij zijn onderzoek naar de constitutie van zeer hoog-moleculaire verbindingen kwam hij tot de overtuiging, dat in gepolymeriseerde moleculen de oorspronkelijke bouwstenen nog een zekere mate van onafhankelijkheid blijven bezitten. Omdat er steeds weer dissociaties optreden en de afgesplitste groepen zich weer met andere moleculen kunnen vereenigen, hebben dergelijke moleculen dan ook geen constante samenstelling. Door een dergelijke stof op te lossen kan men den dissociatiegraad beïnvloeden en dus het moleculairgewicht veranderen, hetgeen door afwijkingen van de viscosi-

teits-concentratie-curven geconstateerd kan worden. J. TAUSZ en medewerkers¹⁵⁾ constateerden, dat hogere koolwaterstoffen inderdaad dergelijke verschijnselen vertoonen.

Het onderzoek werd door PANETH, RICE en anderen van tegengestelde zijde aangevat; deze slaagden er in vrije methylgroepen en andere vrije radicalen te isoleren, waardoor de bestaansmogelijkheid dezer groepen aangetoond is¹⁶⁾.

Het bewijs voor de dissociatie van koolwaterstoffen is eerst geleverd, als men er in geslaagd is dissociatie-graden te bepalen, doch de waarschijnlijkheid er van is voldoende aangetoond, om van deze hypothese in de volgende hoofdstukken gebruik te maken.

III. POLYMERISATIE VAN KOOLWATERSTOFFEN.

H. I. WATERMAN, A. J. TULLENERS, J. J. LEENDERTSE en anderen¹⁷⁾ onderzochten de polymerisatie van olefinen onder verschillende omstandigheden, waarbij de reactieproducten zorgvuldig geanalyseerd werden. Hierbij bleek, dat naast de echte polymeren, ook een aantal nevenproducten ontstonden, stoffen, die een andere verhouding koolstof: waterstof bevatten, dan het uitgangproduct, of waarvan het moleculairgewicht geen veelvoud was van dat van de grondstof. Ook cyclische verbindingen kunnen dikwijls tot de nevenproducten behooren. Naarmate de reactie bij hogere temperatuur plaats vond, werden in het algemeen meer nevenproducten gevormd. Toevoeging van aluminiumchloride bevorderde de nevenreacties in zeer sterke mate, vooral de vorming van cyclische koolwaterstoffen. Bij polymerisatie van olefinen in tegenwoordigheid van deze stof werden twee oliesoorten verkregen, een A-olie, waarvan de laag kokende fracties in hoofdzaak uit paraffine-koolwaterstoffen bestonden, terwijl de hogere voor een aanzienlijk deel naftenen en onverzadigde koolwaterstoffen bevatten, en een B-olie, welke uit verbindingen van $AlCl_3$ met koolwaterstoffen bestond. Na ontleding van het $AlCl_3$ bleef een olie over, die uit sterk onverzadigde polycyclische verbindingen bestond.

Dat de invloed van het $AlCl_3$ bij deze reacties zoo groot is, was te verwachten, omdat deze stof een sterk afbrekende werking op koolwaterstoffen heeft en dikwijls zelfs als katalysator bij crackingsreacties gebruikt wordt. Het schijnt, dat deze stof de dissociatie van

koolwaterstoffen bevordert, wellicht door binding van een deel der dissociatie-producten; dit zouden dan de waterstofarme groepen zijn, terwijl de waterstofrijke groepen $\text{CH}_2=$ en CH_3- in de A-olie bleven en daar de paraffine-koolwaterstoffen opbouwden. Door deze proeven is op duidelijke wijze gedemonstreerd, dat bij lage temperaturen (tot -78°C.) onder invloed van AlCl_3 cracking kan optreden, hetgeen een krachtig argument vormt voor de hypothese van de dissociatie van koolwaterstoffen bij lage temperatuur.

Bij normale polymerisaties bij lage temperatuur wordt geen asfalt-bitumen gevormd; er ontstaan producten, welke overeenkomst vertoonen met smeeroliën van zeer hoge viscositeit, of welke aan rubber, gommen of harsen doen denken ¹⁸⁾. Indien de nevenreacties zeer ingrijpend zijn, zullen ook asfaltachtige producten gevormd kunnen worden, welke bij gefractioneerde destillatie in het residu achterblijven. Vermoedelijk is dit de reden, waarom men vroeger aannam, dat asfalt-bitumen uit sterk gepolymeriseerde koolwaterstoffen zou bestaan ¹⁹⁾. *Uit het voorgaande is echter duidelijk gebleken, dat men hier met een crackingsproduct te doen heeft en dat de ontstaanswijze in dit geval niet is door polymerisatie, doch bij polymerisatie.*

IV. EIGENSCHAPPEN VAN HET ASFALT-BITUMEN.

Asfalt-bitumen is, zooals NELLENSTEYN ²⁰⁾ bewees, een colloïdaal stelsel, waarbij zich in een aardolieachtig medium deeltjes bevinden, die bestaan uit colloïdale koolstof, beschermd door lichamen, die uit verbindingen van koolstof, waterstof en eventueel andere elementen bestaan. Deze colloïdale deeltjes kunnen, al naar omstandigheden, beter of minder goed beschermd zijn; door toevoeging van stoffen, die een lagere oppervlakte-spanning hebben dan het oorspronkelijke stelsel, kan men, al naar het verschil in oppervlakte-spanning, deze deeltjes voor een kleiner of grooter deel tot uitvloeking brengen. Met stoffen, waarvan de oppervlakte-spanning niet lager is dan die van het oorspronkelijke systeem, kan geen uitvloeking worden verkregen; men kan hoogstens met substanties, waarin het medium niet geheel oplosbaar is, een ontmenging verkrijgen. Met de meeste aardoliesoorten of de hoogere fracties daarvan kan het medium verdund worden, zonder dat het stelsel daardoor merkbaar verandert.

Het is dus onmogelijk om het gehalte aan asfalt-bitumen in een asfalt-bitumenhoudende aardolie te bepalen. Slechts langs een indirecten weg is het mogelijk zich een denkbeeld te vormen van dit gehalte, namelijk door met een vloeistof van zeer lage oppervlaktespanning het grootste gedeelte der micellen uit te vlokken. Het neerslag, dat op deze wijze verkregen wordt, noemt men asfaltenen. Als uitvlokkingsmiddelen komen in aanmerking: pentaan, aether en een benzinefractie van 40—60° C. kokend. Omdat aether een stof is van constante samenstelling, die gemakkelijk en goedkoop zuiver te krijgen is, werd deze stof voor dit soort van bepalingen gebruikt.

De (aether-) asfaltenen zijn dat deel van het asfalt-bitumen, dat onder standaard-condities door aether tot uitvlokking kan worden gebracht. Deze standaard-condities zijn in de literatuur uitvoerig beschreven. ²¹⁾

Deze asfaltenenuitvlokking wordt in het vervolg gebruikt als maat voor de bepaling van het gehalte aan asfalt-bitumen, echter alleen, omdat we niet over een betere methode beschikken.

Het asfaltenen-gehalte in natuurasfalt-bitumina ligt meestal tusschen de 20 en 30 %, in bitumina uit asfaltiet kan het veel hooger zijn (tot bijna 100 %). ²²⁾

V. HET AANTOONEN VAN ASFALT-BITUMEN.

Uit het voorafgaande blijkt, dat de aanwezigheid van asfalt-bitumen kwalitatief kan worden aangetoond door de volgende proeven:

1°. volgens de definitie moet het asfalt-bitumen in zwavelkoolstof oplossen.

2°. deze oplossing moet de karakteristieke eigenschappen van colloïdale oplossingen vertoonen, zooals Tyndall-effect en bij geconcentreerde oplossingen ook een troebel uiterlijk.

3°. deze oplossing moet ook bij groote verdunningen nog een bruine of bruin-zwarte kleur vertoonen.

4°. de colloïdale deeltjes moeten langs ultramikroskopischen weg zichtbaar gemaakt kunnen worden en dan een Brownsche beweging vertoonen.

5°. de oppervlaktespanning van het product moet 24—26 dyne/cm bedragen; door stoffen van lagere oppervlaktespanning wordt een uitvlokking veroorzaakt,

6°. het product is een bruine tot zwarte kleverige, plastische, ductiele massa van karakteristieke bindende eigenschappen.

Alleen, indien een stof aan bovenstaande eigenschappen voldoet, mag men deze asfalt-bitumen noemen. Indien men uitsluitend op het uiterlijk zou afgaan, loopt men gevaar, een groot aantal pyrogene producten van geheel andere eigenschappen voor asfalt-bitumen aan te zien.

Wil men zekerheid hebben, dat de colloïdale deeltjes werkelijk koolstofkernen bevatten, dan kan dit op twee manieren aangetoond worden. ²³⁾

1°. Indien men over voldoende materiaal beschikt, is het soms mogelijk den kristalvorm van de koolstof in de kernen vast te stellen.

2°. Door oxydatie met kaliumpermanganaat in neutrale oplossing wordt de koolstof omgezet in stoffen, die in ammoniakale oplossing met barium-chloride karakteristieke geelachtige vlokkige neerslagen geven. Deze neerslagen ontstaan, onverschillig tot welke koolstofmodificatie de kernen behooren. NELLENSTEYN ²³⁾ toonde namelijk aan, dat in deze kernen dikwijls twee koolstofmodificaties naast elkaar voorkomen, een deel der koolstof uit de kernen bestaat namelijk uit grafiet, terwijl het andere deel min of meer een alifatisch karakter bezit. Door middel van de volgende reacties kan men zich een denkbeeld vormen omtrent den aard dezer koolstof:

Indien fijn verdeelde grafiet op bovenstaande wijze geoxydeerd wordt, dan ontstaat o.a. mellietzuur. De vorming hiervan onder deze omstandigheden is niet karakteristiek voor het grafiet, doch ook uit sommige andere stoffen, waarin hetzelfde koolstofskelet voorkomt, als in mellietzuur, kan bij oxydatie deze stof ontstaan. NELLENSTEYN toonde echter aan, dat deze storende stoffen in den regel geen belangrijk bestanddeel der bitumina vormen, want bij extractie van verscheidene asfalten met allerlei oplosmiddelen, waarin de kernen niet oplossen, bleek steeds slechts de kern, nooit het extract in staat mellietzuur te leveren.

Mellietzuur geeft de volgende fraaie mikrochemische reactie ²⁴⁾, welke door Ir. H. GRAVESTEIN voor dit speciale geval nader voor mij werd uitgewerkt. Nadat een oplossing, welke mellietzuur bevat, met een kleine overmaat ammoniak omgezet is in het ammoniumzout en drooggedampt om de overmaat ammoniak te verdrijven, treden er geen bijzondere verschijnselen op, indien na oplossen van het

residu caesiumchloride wordt toegevoegd. Voegt men hierna echter een weinig azijnzuur toe, dan vormt zich een fraai gekristalliseerd neerslag. Tevens zijn er op mellietzuur nog enkele mooie kleurreacties bekend. Verwarmt men het ammoniumzout gedurende twee uur tot 160° C. en lost men het reactieproduct in water op, dan bedekt een zinkstaaf, welke in deze oplossing gedompeld wordt, zich met een blauwe laag. De oplossing wordt door zinkstof blauw gekleurd, terwijl na toevoeging van ammoniak de oplossing door zinkstof intensief violet gekleurd wordt.

Het oxydatieproduct van alifatische koolstof geeft bij verhitten tot even boven 100° C. een caramelfleur. In tegenstelling met mellietzuur treedt in deze producten reeds beneden 150° C. een donkerkleuring op, die op verkoling wijst.

Omdat de koolstofkernen in asfalt in den regel voor een deel uit grafiet bestaan, is het karakteristieke barium-neerslag, gecombineerd met de reacties op mellietzuur, een zeer gevoelig herkenningmiddel voor de koolstofkernen.

B. Nevenproducten der bituminisatie en andere stoffen, welke dikwijls in of nabij bitumina worden aangetroffen.

I. GASSEN.

Helium schijnt niet in direct verband met de bitumina te staan, hoewel het dikwijls daarin wordt aangetroffen. Evenals de opstijgende bitumina, kan ook het helium, dat in diepere lagen gevormd wordt, zich ophoopen in een anticline, welke met een ondoordringbare laag bedekt is. Bovendien schijnt dit gas vrij goed in aardolie op te lossen, zoodat de mogelijkheid bestaat, dat aardolie bij haar migratie helium uit gesteenten, welke dit element bevatten, uitwascht en meevoert. ²⁵⁾

Koolzuur, waterstof, ammoniak en zwavelwaterstof treft men geregeld in bitumineuze gassen aan, deze gassen en methaan (gewoonlijk het hoofdbestanddeel der aardgassen) zijn de gewone eindproducten van anaërobe omzettingen door mikroben.

II. IN HET BITUMEN OPGELOSTE STOFFEN.

Sterinen werden o.a. door DONATH en door RAKUSIN ²⁶) in bitumina aangetoond, *vetzuren* door D. HOLDE ²⁷), *aminen* door RYHÄLÄ ²⁸).

Oestrogene Hormonen zijn herkend door ASCHHEIM en HOHLWEG ²⁹).

Porphyrienen, derivaten van chlorophyl en van haeminen, werden door A. TREIBS ³⁰) in een groot aantal bitumina van verschillende herkomst aangetoond. De weinige monsters, waarin geen porphyrienen werden gevonden, zijn zeer lichtgekleurde aardoliën. Het is zeer goed mogelijk, dat deze een natuurlijke filtratie hebben ondergaan en daarbij hun porphyrienen verloren.

Ijzer-verbindingen komen bijna altijd in de asch van bitumina voor, TREIBS merkte op, dat ze dikwijls complexen met porphyrienen vormen, evenals

Vanadium-verbindingen, die ook tot de gewone begeleiders der bitumina behooren, zelfs dikwijls daaruit gewonnen worden ³¹).

Koper-, Nikkel-, Molybdeen-verbindingen werden door H. TER MEULEN ³²) in de asch van bitumina aangetoond, terwijl andere metaalverbindingen ook wel voorkomen, doch minder regelmatig. ³⁴)

Bovengenoemde organische stoffen behooren tot de materialen, welke veelvuldig in organismen worden aangetroffen. Merkwaardig is het in verband met bovenstaande opmerkingen, dat men in het bloed van de meeste organismen ijzer-haeminen aantreft, terwijl sommige lagere zeedieren in deze verbindingen, in plaats van het ijzer, vanadium of koper bevatten ³³). Nikkel- en molybdeenverbindingen worden door organismen in bepaalde organen (b.v. in de lever) geaccumuleerd. De veelvuldige aanwezigheid dezer stoffen in bitumina levert een zeer sterk argument voor de onderstelling, dat organismen, die deze elementen ophoopen, een belangrijk bestanddeel vormen van de grondstof, waaruit de bitumina gevormd zijn. De onderzoekingen van TREIBS ³⁰) toonen aan, dat bij de bitumen-vorming chlorophylhoudende planten en dieren met een bloedsomloop in den regel medegewerkt hebben. Omdat de porphyrienen geen hooge temperaturen kunnen verdragen, moet men aannemen, dat de bitumina, die deze stoffen bevatten, niet aan hogere temperaturen zijn blootgesteld geweest dan 200° C., welke temperatuur door

TREIBS als grens wordt aangenomen, waarbij de porphyrienen beginnen te ontleden. ³⁰⁾

III. NIET IN HET BITUMEN OPGELOSTE VASTE EN VLOEIBARE STOFFEN.

Vooraf in de nabijheid van aardolie wordt dikwijls water aangetroffen, waarin zouten opgelost zijn. De meest voorkomende zijn NaCl en CaSO₄, dikwijls vindt men chloriden, bromiden, jodiden, sulfaten, sulfiden, carbonaten en boraten van natrium, kalium, calcium en ammonium. ³⁵⁾ In welk verband deze zouten met het bitumen staan is niet geheel duidelijk, in hoofdstuk 3 wordt hierop nog teruggekomen, evenals op de vaste stoffen, die men dikwijls in of bij bitumina aantreft.

C. Grondstoffen en reacties, die tot bitumenvorming aanleiding kunnen geven.

In de voorgaande bladzijden is uiteengezet, waarom men de grondstof, waaruit de natuurlijke bitumina ontstaan zijn, in hoofdzaak moet zoeken onder de organismen en wel in het bijzonder onder de water-organismen. Om na te gaan, welke organismen of welke bestanddeelen daarvan in aanmerking komen, is in de tabel op blz. 24 een vergelijking gegeven tusschen bitumina, de belangrijkste stoffen uit de lichamen der organismen en de totale samenstelling van eenige organismen, berekend op droge en aschvrije stoffen. ³⁶⁾ De cijfers in deze tabel dienen om bij benadering een denkbeeld te geven van de samenstelling der betreffende materialen, doch maken uit den aard der zaak geen aanspraak op absolute juistheid.

Al deze materialen verschillen vrij veel in samenstelling met de bitumina. Om ze daarin om te zetten, moeten aanzienlijke hoeveelheden zuurstof en soms ook stikstof verwijderd worden.

Vrijwel alle organismen bestaan in hoofdzaak uit eiwitten, vetten en koolhydraten in verschillende verhoudingen. Wenscht men na te gaan, hoe hieruit bitumen ontstaan kan zijn, dan moet een reactie gevonden worden, waarbij deze stoffen te zamen bij betrekkelijk lage temperatuur in bitumen omgezet worden, tenzij men het aannemelijk

	% C	% H	% O	% N	% S	verhouding C : H
bitumina	82—87	10—14	0—3	0—2	0—7	6—8
vetten	77	12	11			6,4
was	78	13	9			6,0
aetherische olie	83	12	5			6,9
terpenen	86	14				7,1
eiwitten	50—55	6,5—7,5	19—24	15—18	0—2,5	7—8
zetmeel en cellulose	44,5	6,2	49,3			7,2
biosen	42,1	6,4	51,5			6,6
monosen	40,0	6,7	53,3			6,0
lignine	64—69	5—7	26—29			10—14
harsen	78—80	10—12	10—15			6—8
plankton	55	8	24	11	1	6,9
haring	63	9	22	5	1	7,0
zoogdieren	61	9	23	6	½	6,8
planten	51	7	41	½	½	7,3

zou kunnen maken, dat een dezer componenten zeer spoedig volledig uit het mengsel verdwijnen zou.

Hoewel men dikwijls getracht heeft het verdwijnen van een of twee dezer bestanddeelen (namelijk diegene, die volgens een bepaald omzettingsschema niet in staat waren bitumen te leveren) te bewijzen of althans aannemelijk te maken, is dit tot nu toe niet gelukt, behalve in enkele gevallen, waarbij de omstandigheden zoo ver afweken van die, waaronder bitumina plegen te ontstaan (zie hoofdstuk 3), dat men uit dien hoofde aan deze experimenten geen enkele waarde mag toekennen. ³⁷⁾ Het staat wel vast, dat b.v. noch aan land, noch in zoet water, noch in wadden noemenswaardige hoeveelheden bitumen ontstaan zijn. ³⁸⁾

In de analyses, die Trask en medewerkers ³⁹⁾ van allerlei sedimenten verrichtten, werden steeds vetten of vetzuren, wassen en eiwitten aangetroffen, soms vielen de reacties op koolhydraten negatief uit, doch indien men rekening houdt met de moeilijkheden, die aan het analyseeren van zoo gecompliceerde mengsels verbonden

zijn, mag men uit eenige negatieve reacties niet altijd werkelijke aanwezigheid dezer bestanddeelen concluderen.

Heeft men dus bewezen, dat een vet, een koolhydraat of een eiwit onder bepaalde omstandigheden bitumen kan leveren, dan dient men dit ook voor de twee andere bestanddeelen aan te toonen.

WASMUND kwam tot de paradoxale ontdekking, dat organische sedimenten onder water bewaard, spoedig water verliezen en *thus onder water indrogen*.⁴⁰⁾ Daarna moet een omzetting plaats vinden, waardoor de overmaat zuurstof uit vetten en koolhydraten en de overmaat zuurstof en stikstof en eventueel zwavel uit eiwitten verwijderd worden.

Hiertoe staan ons in het laboratorium vier middelen ten dienste, welke ook in de natuur bitumen hebben kunnen doen ontstaan.

1°. Inwerking van microben kan wel een deel van de zuurstof en stikstof verwijderen, doch men is er nog niet in geslaagd met behulp van deze organismen andere koolwaterstoffen te verkrijgen dan methaan. Daartoe zijn dan nog reacties van een der onderstaande typen noodzakelijk.⁴¹⁾

2°. door cracking (ontleding door warmte) worden de meeste organische stoffen ontleed onder vorming van CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , NH_3 , N_2 , H_2S , S , SO_2 , koolwaterstofgassen en een rest, die in hoofdzaak uit koolstof bestaat. Er zijn katalysatoren, zooals AlCl_3 , die dergelijke omzettingen ook bij lagere temperaturen mogelijk maken. Een bezwaar is echter, dat bij cracking, vooral indien deze bij hooge temperatuur wordt uitgevoerd, gewoonlijk onverzadigde verbindingen optreden, welke in aardolie niet voorkomen.

3°. Hydrogenatie heeft uit het oogpunt van bitumenvorming gunstiger resultaat dan cracking. Hierbij worden namelijk meer verzadigde producten gevormd onder afsplitsing van soortgelijke producten als bij cracking, echter zal de verhouding van de hoeveelheden anders zijn dan bij cracking. Deze elementen, die bij cracking als zuurstof-verbindingen afgesplitst worden, zullen na hydrogenatie dikwijls in den vorm van waterstof-verbindingen aangetroffen worden. Ook deze reactie kan bij betrekkelijk lage temperatuur uitgevoerd worden, indien geschikte katalysatoren worden gekozen (palladium, platina, nikkel of molybdeen).

4°. Door hydrolyse kunnen de stoffen soms gesplitst worden in een deel, dat rijk is aan zuurstof, stikstof en zwavel en dat in water goed oplost of gasvormig is en een deel, dat in hoofdzaak uit koolstof en waterstof bestaat en dat achterblijft.

Door middel van bovengenoemde reacties, soms afzonderlijk, soms gecombineerd toegepast, is men er in geslaagd op verschillende manieren uit allerlei organische stoffen bitumina te bereiden.

D. Bitumenvorming in het laboratorium.

I. UIT VETTEN.

a. *mikroben*. Door de inwerking van mikroben op vetten kunnen deze verzeept worden, de vetzuren kunnen in aldehyden worden omgezet, doch hogere koolwaterstoffen zijn op deze wijze nog niet uit vetten, evenmin trouwens uit andere protobitumina bereid. ⁴¹⁾

b. *cracking*. Door de beroemde proeven van ENGLER ¹⁾, die bij hooge temperatuur (boven 320° C.) vetten omzette in koolwaterstoffen, heeft langen tijd de overtuiging bestaan, dat aardolie slechts op deze wijze ontstaan zou kunnen zijn. Later vond men echter, dat tegen ENGLER'S opvatting overwegende bezwaren bestaan, namelijk:

1°. kunnen de hooge temperaturen, die ENGLER voor zijn omzetting noodig had, in de natuur niet altijd opgetreden zijn;

2°. is de veronderstelling van ENGLER, dat uit het protobitumen de eiwitten en de koolhydraten volledig zouden wegrotten, ongegrond gebleken.

3°. wijkt het eindproduct van de omzetting volgens ENGLER zoo ver in samenstelling van natuurlijke bitumina af, dat men het niet meer met den naam aardolie mag aanduiden. Natuurlijke aardolie bestaat in hoofdzaak uit naftenen, paraffinen en aromaten, doch bevat vrijwel geen onverzadigde koolwaterstoffen, ENGLER'S product bestaat uit paraffinen en onverzadigde koolwaterstoffen, doch bevat weinig of geen naftenen of aromaten.

Latere onderzoekers hebben getracht door toevoeging van katalysatoren een beter eindproduct te verkrijgen, waarin zij op verschillende manieren geslaagd zijn. De meest bekende onderzoekingen zijn van KOBAYASHI ⁴²⁾ en die van MAILHE ⁴³⁾, die echter nog hogere temperaturen gebruikten dan ENGLER.

De proeven van KÜNKLER & SCHWEDHELM⁴⁴⁾ geschieden bij 180° C. bij welke temperatuur vetten onder invloed van calcium-carbonaat in enkele uren tijds in koolwaterstoffen werden omgezet. Door de lage temperatuur ontstonden minder pyrogene producten, zooals olefinen, dan bij ENGLER'S proeven. SENDERENS en andere Fransche onderzoekers vonden, dat oxyden van Thorium en andere zeldzame metalen deze reactie gunstig beïnvloeden.⁴⁵⁾

c. *hydrogenatie*. H. I. WATERMAN en medewerkers⁴⁶⁾ toonden aan, dat waterstof onder zeer hoogen druk in staat is, vetten volledig om te zetten in koolwaterstoffen, welke bijna uitsluitend tot de paraffinen behooren. Zonder katalysator waren hiervoor temperaturen van 400—500° C. noodig, doch door verbetering van den katalysator heeft men deze temperatuur geleidelijk kunnen verlagen, zoodat het thans reeds mogelijk is, de vetharding, een reactie welke eenige overeenkomst vertoont met hydrogenatie, zonder temperatuursverhooging uit te voeren.

d. *hydrolyse*. Bij hydrolyse van vetten ontstaan vetzuren, welke door hydrogenatie of door cracking verder gebituminiseerd kunnen worden.

II. UIT EIWITTEN.

a. *mikroben, hydrolyse en cracking*. NEUBERG⁴⁷⁾ toonde aan, dat door microbiologische reacties, onder bepaalde omstandigheden, uit eiwitten vetzuren ontstaan, welke evenals de vetzuren uit vetten in bitumen kunnen worden omgezet.

Zeer interessant is op dit gebied ook een onderzoek van TERRES⁴⁸⁾, die eiwitten gedurende tien maanden aan de inwerking van bacteriën blootstelde en vervolgens het reactie-product door verhitting in een autoclaaf bij temperaturen van 200—300° C. in een dikke taaie olie omzette, welke sterke overeenkomst met aardolie vertoonde. Deze olie bestond voor het grootste deel uit cyclische koolwaterstoffen.

b. *cracking*. Door deze manieren van omzetting, zonder een voorbereidende hydrolyse of een inwerking van mikroben, heeft men tot nu toe geen resultaten verkregen. Cracking gaf cokes en een destillaat, dat in geen enkel opzicht op bitumen geleeek; hydrogenatie schijnt tot nu toe mislukt te zijn, doordat hierbij zwavel- en stikstofverbindingen ontstaan, die tot de zeer krachtige katalysator-

vergiften behooren. In den laatsten tijd heeft men echter de beschikking gekregen over katalysatoren, die minder gevoelig zijn voor deze vergiften, zoodat er hoop bestaat, dat onder invloed van een dezer katalysatoren, bijvoorbeeld den molybdeen-katalysator, ook eiwitten door hydrogeneerden in bitumen omgezet kunnen worden.

d. hydrolyse. Door hydrolytische splitsing van eiwitten verkreeg WASMUND ⁴⁹⁾ een mengsel van vetzuren, welke dus verder in bitumen omgezet kunnen worden door hydrogenatie of door cracking.

III. UIT KOOLHYDRATEN.

a. mikroben. Door microbiologische reacties kunnen koolhydraten in alcoholen of vetzuren worden omgezet, waarbij suikers vlotter reageeren dan zetmeelsoorten en cellulose weer meer resistent is dan deze twee soorten. De vetzuren en alcoholen kunnen weer in koolwaterstoffen worden omgezet.

b. cracking. E. BERL ⁵⁰⁾ verhitte cellulose met water tot 350° C. Indien in dit water weinig of geen alkali was opgelost, dan verkreeg hij een product, dat overeenkomst met niet bakkende steenkool vertoonde. Door in het water meer alkali op te lossen, werd een „vettere” kool verkregen, terwijl alkali-concentraties van 1-normaal NaOH (1 liter dezer NaOH per 200 gram cellulose) een product deden ontstaan, dat door BERL als „Proto-product” wordt aangeduid. Door dit proto-product te hydrogeneerden met waterstof onder hoogen druk, met ijzer en jodium als katalysatoren, werd na 10 uur bij 420—440° C. een product verkregen, dat in hoofdzaak uit onverzadigde koolwaterstoffen bestond, en tevens paraffinen bevatte. Door verder hydrogeneerden moet hieruit een product te verkrijgen zijn, dat sterke overeenkomst met een aardolie op paraffinebasis vertoont. Tevens was het mogelijk een product te verkrijgen, dat eenige gelijkenis met asfalt-bitumen heeft. Een proto-product van overeenkomstige eigenschappen werd verkregen door cellulose met CaCO₃ gedurende 120 uur tot 270° C. te verhitten. Door inwerking van zuurstof op de proto-producten ontstaat een product, dat BERL asfalt noemt, doch dat meer het karakter van teer bezit.

Op veel eenvoudiger en overtuigender manier gelukte het D. J. W. KREULEN ⁵¹⁾ om uit cellulose bitumen te verkrijgen. Hij verhitte namelijk filtreerpapier gedurende 6 uur op 275° C., met een neutraal verdeelmiddel, waarin het te vormen bitumen oploste. Hierbij werd een rendement aan bitumen van ongeveer 13 % verkregen.

c. hydrogenatie. Dat cellulose zoowel bij cracking als bij hydrogenatie moeilijkheden geeft, was reeds bekend. H. I. WATERMAN en J. N. J. PERQUIN ⁵²⁾ vonden, dat deze stof bij ongeveer 300° C. zeer snel en onder sterke warmte-ontwikkeling uiteenvalt, waarbij een cokesachtig product ontstaat. Door gebruik van een vloeibaar verdeelmiddel wordt deze ontleding geremd, zoodat een behoorlijke opbrengst aan koolwaterstoffen kon worden verkregen.

d. hydrolyse. J. E. HACKFORD ⁵³⁾ verkreeg door „hydrolyse” van suikers met zwavelzuur, donkergekleurde materialen, oplosbaar in natronloog en een „olie”, welke in soda oploste. Hoewel HACKFORD deze producten als bitumina beschouwt, vermoed ik, dat een nader onderzoek dezer producten zal aantoonen, dat men in dit geval niet met een bitumen, doch met een zuurstofrijk mengsel van zuren te doen heeft.

IV. UIT STOFFEN, WELKE NIET ALTIJD IN HET ORGANISME VOORKOMEN.

Wassen.

Wassen zijn, evenals de vetten, esters van organische zuren, welke echter meestal gebonden zijn aan een hooger, éénwaardigen alcohol, die aanzienlijk minder zuurstof bevat dan glycerine. Niet alleen de vetzuren, doch ook de alcoholen zullen in dit geval in koolwaterstoffen kunnen worden omgezet, waarbij door cracking zoowel paraffinen als olefinen kunnen ontstaan, terwijl hydrogenatie vermoedelijk uitsluitend paraffinen oplevert. Inderdaad kregen H. I. WATERMAN, P. DE KOK en A. J. TULLENERS ⁵⁴⁾ door katalytische hydrogenatie van karnauba-was een product, dat practisch niet van natuurlijke paraffine verschilt.

Lignine.

Lignine is een belangrijk bestanddeel van alle hogere planten.

Het heeft een zeer ingewikkeld molecule, met een aromatisch karakter. Bij cracking er van ontstaat cokes en een destillaat, dat in vele opzichten op koolteer gelijk. Slechts door zeer ingrijpende reacties zal het in een normaal bitumen om te zetten zijn. Men neemt algemeen aan, dat lignine een van de belangrijkste grondstoffen van de humusgesteenten is.

Hars.

Harsen hebben zeker geen groote rol gespeeld bij de bitumen-vorming. Ze zijn zeer resistent, zoodat ze als liptobiolieten worden beschouwd. K. KREJCI-GRAF⁵⁵⁾ trof in bitumen-moedergesteenten en in olie-leien stukjes fossiele harsen (barnsteen) aan.

Koolwaterstoffen.

In vele planten en sommige dieren treft men reeds koolwaterstoffen aan, de terpenen worden niet alleen in een groot aantal plantensoorten gevonden, doch behooren ook tot de stoffen, die dikwijls in aardolie voorkomen. Ook paraffine-koolwaterstoffen zijn in planten aangetoond. Deze stoffen behoeven geen enkele omzetting om in bitumen over te gaan. Men kan ze rekenen tot de biogene bitumina.⁴⁾

V. UIT NATUURPRODUCTEN.

Door middel van cracking wist ENGLER koolwaterstoffen te verkrijgen uit visschen⁵⁶⁾, ENGLER en H. POTONIÉ bituminiseerden algen⁵⁷⁾ HARBORT visschen en geledpootigen⁵⁸⁾. WATERMAN en PERQUIN zetten mos in bitumen om door hydrogenatie⁵⁹⁾.

E. Tusschenproducten bij de bituminisatie.

I. ANABITUMEN.

Indien een organisme afsterft, valt het onmiddellijk ten prooi aan mikroben en andere organismen, die op doode materie leven. Hierdoor wordt het protobitumen veranderd; in de vorige paragraaf is aangegeven op welke wijze dit zal geschieden. Als nevenproducten bij deze omzettingen zullen stoffen ontstaan, zooals H_2S en NH_3 , welke voor een deel der organismen giftig zijn, zoodat deze afsterven, althans indien die stoffen niet afgevoerd worden. Tevens zullen de specifieke voedingsstoffen voor de overblijvende organismen op-

raken, zoodat het te verwachten is, dat het overblijvende organische materiaal steriel zal worden. Om dit mogelijk te maken zijn dus de volgende omstandigheden noodzakelijk:

1°. weinig stroom, zoodat de gevormde giftstoffen niet afgevoerd kunnen worden.

2°. snelle opeenhooping van protobitumineuze stoffen, ten einde den afvoer van giftstoffen in lager gelegen sedimenten geheel af te sluiten.

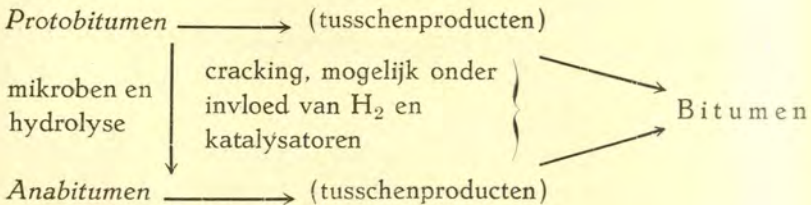
3°. zuurstofarm milieu ⁶⁰), zoodat aërobe omzettingen vermeden worden. Door aërobe omzetting zou namelijk zuurstof aan het protobitumen worden toegevoegd, waarbij H_2O en CO_2 afgesplitst kunnen worden. Bij anaërobe omzetting betrekken de microben de benodigde zuurstof uit het proto-bitumen, dat hierdoor dus gereduceerd wordt.

Als het protobitumineuze sediment neerslaat, is het zeer rijk aan water, hetwelk met de daarin opgeloste stoffen eveneens chemische reacties kan veroorzaken (hydrolyse). Volgens de paradox van WASMUND zal echter reeds spoedig indroging volgen, waardoor de rol van de hydrolyse steeds in belangrijkheid vermindert.

Het is zeer waarschijnlijk, dat dergelijke omzettingen ook in vroegere geologische tijden plaats vonden, zoodat men mag aannemen, dat alle sedimenten gedurende eenigen tijd aan den gecombineerden invloed van microbiologische reacties en hydrolyse zijn onderworpen geweest. Het eindproduct van deze omzettingen zal in eigenschappen reeds dicht bij bitumen staan, dan het protobitumen; hoe ver deze omzettingen zullen gaan, hangt af van de omstandigheden. Het eindproduct van deze omzetting noemt ENGLER anabitumen. Naar deze producten is reeds veel gezocht, zonder dat men er in geslaagd is een materiaal te vinden, waarvan men kon bewijzen, dat het werkelijk recht heeft op den naam van anabitumen.

Naast deze reacties zal reeds onmiddellijk de omzetting beginnen, die op blz. 15 en 25 werd beschreven als cracking bij lage temperatuur, welke eventueel onder invloed van waterstof, die bij de microbiologische reacties ontstaan kan, tot volledige bituminisatie aanleiding kan geven. Waarschijnlijk zal het sediment ook katalysatoren bevatten, die de omzetting bevorderen of in een bepaalde richting leiden, zooals bijvoorbeeld $CaCO_3$ en klei, terwijl met de mogelijk-

heid rekening moet worden gehouden, dat uit het protobitumen en het anabitumen niet direct bitumen gevormd zal worden, doch dat deze omzetting via eenige tusschenproducten zal kunnen verlopen. Het reactieschema wordt dan:



Men kan dus als tusschenproduct tusschen protobitumen en bitumen een mengsel verwachten, dat uit onomgezet protobitumen, anabitumen, eventueele andere tusschenproducten en het eindproduct bitumen zal bestaan. De samenstelling van dit mengsel hangt af van de hoeveelheid anabituinatie en normale bituminatie, die het mengsel reeds ondergaan heeft.

Van dit standpunt bezien, hoeft het dus geen verwondering te wekken, dat men er tot nu toe niet in geslaagd is zuiver anabitumen te vinden.

II. POLYBITUMEN EN ANDERE PYROBITUMINA.

Als volgend tusschenproduct nam ENGLER het polybitumen aan, welk product tot de kerogenen zou behooren. Het is mogelijk deze kerogenen door hydrogeneeren om te zetten in producten, welke practisch niet van natuurlijke aardolie-soorten te onderscheiden zijn ⁶¹). Dit schijnt echter alleen mogelijk te zijn, door de betreffende kerogenen sterk te verhitten, zoodat porphyrienen en andere weinig resistente bestanddeelen ontleed zullen worden. Op blz. 43—49 zal worden uiteengezet, waarom men op geologische gronden moet aannemen, dat deze kerogenen niet als tusschenproduct van de bituminatie moeten worden opgevat, doch als nevenproduct daarvan.

Hoewel steenkool, bruinkool en andere humusgesteenten dikwijls een vrij hoog bitumengehalte kunnen bezitten ⁶³), mogen ook deze materialen niet als tusschenproduct van de bituminatie worden opgevat en wel om de volgende redenen:

1°. bevatten de meeste bitumina porphyrienen, terwijl het voorkomen daarvan in humusgesteenten minder frequent is ³⁰).

2°. wijkt de samenstelling van de humusgesteenten zoo sterk af van die der bitumina, dat omzetting daarin alleen mogelijk is door een zeer ingrijpende reactie, waarbij zeer groote hoeveelheden waterstof noodig zouden zijn ⁶²), welke men echter nooit in dergelijke gesteenten heeft aangetroffen.

3°. hebben humusgesteenten het karakter van veen-afzettingen, dus gesteenten, die op of nabij het land gevormd zijn. Bitumina zijn daarentegen meestal uit zee-afzettingen gevormd.

III. KATABITUMEN.

ENGLER nam aan, dat het anabitumen hetzij direct, hetzij via polybitumen in een sterk onverzadigd product zou overgaan, hetwelk hij katabitumen noemde en waaruit door een ingrijpende reactie bij hooge temperatuur het ekgonobitumen, dat is aardolie, zou kunnen ontstaan.

Dat aardolie geen omzettingen bij hooge temperaturen ondergaan kan hebben, werd reeds vroeger uiteengezet. Bovendien heeft men deze onverzadigde stoffen van het katabitumen nooit in of nabij bitumina aangetroffen, hoewel men dit zeker zou mogen verwachten, indien ENGLER's opvatting juist geweest was. De hooge temperaturen, die ENGLER noodzakelijk acht, komen in de betreffende lagen niet zoo dikwijls voor en men zou dus moeten aannemen, dat er nog groote hoeveelheden katabitumen, welke nog niet in ekgonobitumen zijn omgezet, zouden voorkomen.

IV. BITUMINEUZE TUSSCHENPRODUCTEN.

Volgens ENGLER's opvatting zou uit ekgonobitumen onder invloed van zuurstof uit de lucht, zwavel en andere oxydatiemiddelen overgaan in oxybitumen, waartoe hij asfalt-bitumen en aardwas rekende. Dit verschijnsel is dikwijls waargenomen; indien namelijk aardoliën uit het gesteente vloeien, laten ze na verdamping van de vluchtige bestanddeelen en door oxydatie aan de lucht van die bestanddeelen, die daarvoor in aanmerking komen, een residu achter, dat of uit asfalt, of uit vaste paraffine bestaat ⁶⁴). Doch het feit, dat ook aardolie, die een dergelijke omzetting aan de lucht niet doorgemaakt

heeft, dikwijls asfalt-bitumen bevat, dwingt ons nog een andere oorzaak voor het ontstaan van asfalt-bitumen aan te nemen. Indien dit asfalt-bitumen uit de aardolie gevormd zou zijn, dan zouden de jongere aardoliën een lager gehalte aan asfalt-bitumen bezitten, dan oudere. BARTON ⁶⁵⁾ onderzocht dit en vond, dat het verschil niet groot is, doch dat jongere aardoliën over het algemeen een iets hooger gehalte aan asfalt-bitumen bezitten. Dit kan veroorzaakt zijn:

1°. door inwerking van waterstof, waarbij asfalt-bitumen in aardolie wordt omgezet ⁶⁶⁾;

2°. door filtratie in poreuze gesteenten, waarbij aardolie haar asfalt-bitumen kan verliezen. ⁶⁷⁾

Tenslotte bestaat de mogelijkheid, dat het gehalte aan asfalt-bitumen bepaald wordt door de samenstelling van het protobitumen of door katalytische invloeden van anorganische bijmengsels uit dit sediment. ⁶⁸⁾

F. Samenvatting.

1°. De grondstof voor de natuurlijke bitumina bestaat uit afgestorven organismen, zowel plantaardige als dierlijke materialen kunnen protobitumen leveren, mits het geheele mengsel weinig of geen lignine bevat.

2°. De omzetting van dit mengsel in bitumen geschiedde dikwijls bij normale temperatuur.

3°. De belangrijkste bestanddeelen uit het protobitumen, namelijk vetten, eiwitten en koolhydraten, hebben alle aan de bitumenvorming medegewerkt.

4°. Het eerste deel van deze omzetting kan door middel van hydrolyse en van microbiologische reacties hebben plaats gevonden, het laatste deel had het karakter van een cracking bij lage temperatuur, waarbij waterstof gunstigen invloed kan uitoefenen op den aard van het reactieproduct en anorganische katalysatoren de reactie kunnen bevorderen of de vorming van bepaalde eindproducten kunnen versnellen of vertragen.

5°. Waarschijnlijk hangt het af van de omstandigheden hoe groot de hoeveelheid anabitumen is, die in het eerste stadium der bituminisatie gevormd wordt. Er bestaat dus geen zekerheid, in hoeverre de invloed der reacties, waarbij anabitumen ontstaat, den

aard van het protobitumen zal wijzigen, zoodat het raadzaam is, bij experimenten op dit gebied, van onveranderde stoffen uit het protobitumen uit te gaan. Indien hieruit bitumen kan worden bereid, dan zal dit ook mogelijk zijn uit een anabitumen, dat uit deze stoffen kan ontstaan.

6°. Het is mogelijk uit vetten bij betrekkelijk lage temperatuur bitumen te doen ontstaan; koolhydraten kunnen bij hogere temperatuur worden omgezet, terwijl dergelijke omzettingen van eiwitten nog niet gelukt zijn; wel is men er in geslaagd anabitumina uit eiwitten te bituminiseeren.

7°. Het doel van de volgende onderzoekingen moet nu zijn eiwitten in bitumen om te zetten door een reactie waarbij ook vetten en koolhydraten gebituminiseerd kunnen worden, dus op een der volgende manieren:

- a. een gewone cracking zonder katalysatoren of verdeelmiddelen,
- b. een cracking onder verhoogden begindruk,
- c. cracking onder invloed van een neutraal verdeelmiddel,
- d. cracking onder invloed van katalysatoren, zooals CaCO_3 , klei en dergelijke,
- e. hydrogenatie.

Indien door een van deze omzettingen bitumen verkregen wordt, is het te verwachten, dat de daarna genoemde omzettingen eveneens bitumen zullen kunnen leveren. Op dezelfde wijze, waarop eiwitten omgezet kunnen worden, zullen ook mengsels van eiwitten met vetten en met koolhydraten in onderzoek genomen worden, en indien genoemde omzettingen bitumen leveren, zal getracht worden aan te toonen, dat een dergelijke bituminisatie bij lage temperatuur ook mogelijk is.

HOOFDSTUK 3.

GEOLOGIE DER BITUMINA.

A. Inleiding.

De geologische methodiek is gebaseerd op het ontologische of actualistische principe, hetwelk uitgaat van den stelregel dat, tenzij bijzondere redenen aanwezig zijn, welke ons dwingen het tegendeel te veronderstellen, aangenomen moet worden, dat de krachten, die wij thans kennen en de omstandigheden, waaronder zij optreden, niet verschillen van die, welke werkzaam waren en optraden in vroegere geologische perioden.

De toepassing dezer methode heeft het mogelijk gemaakt van de meeste geologische verschijnselen alleszins bevredigende verklaringen te geven. In elk bijzonder geval echter dient men zich af te vragen, of deze werkhypothese, welke in het algemeen tot juiste resultaten leidt, wel in haar geheel mag worden toegepast en tot hare uiterste consequenties mag worden doorgevoerd. Indien men bijvoorbeeld in een bepaalde formatie fossiele visschen vindt, zal de conclusie, dat deze formatie in water werd afgezet, redelijkerwijze door niemand kunnen worden bestreden. Toch mag men uit het feit, dat een bepaalde vischsoort slechts bij bepaalde stroomsterkten, diepten, temperaturen en zoutgehalten wordt aangetroffen, niet de conclusie trekken, dat fossiele vertegenwoordigers dezer soort onder geheel dezelfde omstandigheden leefden. Immers de waarneming leert ons, dat planten en dieren zich dikwijls, zonder dat daarbij groote vormveranderingen optreden, geleidelijk aan gewijzigde omstandigheden aanpassen, zoodat het voorkomen van fossiele vertegenwoordigers eener bepaalde soort nog niet een tot in bijzonderheden afdalende beschrijving toelaat van het milieu, waarin deze dieren hebben geleefd.

Wat hier voor hoogere dieren geldt, gaat natuurlijk in nog sterker mate op voor lagere, want zouden uit een kleine vormverandering in het geraamte nog conclusies te trekken zijn omtrent verandering

in levensomstandigheden, uit de naalden van sponzen of schelpen van weekdieren, is het meestal volkomen onmogelijk, bijzonderheden omtrent de levenswijze van deze wezens te weten te komen.

Terwijl men uit de gegevens, betreffende bovengenoemde organismen, nog een vrij duidelijk beeld heeft kunnen ontwerpen van hun levenswijze, alsmede van de wijze waarop latere soorten zich uit de vroegere hebben kunnen ontwikkelen, bestaat er nog een groep van organismen, die geen anorganische resten hebben nagelaten, zoodat dus de identificatie er van dikwijls moeilijker is, terwijl bovendien de kans, dat resten dezer organismen in herkenbaren vorm aangetroffen worden, veel geringer is. Tot de groep dezer moeilijk herkenbare organismen behooren ook de bacteriën, waarvan de herkenning bovendien door hun geringe afmetingen bemoeilijkt wordt. Toch zijn verschillende onderzoekers er in geslaagd het voorkomen van bacteriën aan te toonen in gesteenten van zeer verschillenden ouderdom, zelfs tot in gesteenten behoorend tot het Algonkium toe. In de oudste gesteenten schijnen slechts eenvoudige vormen, zooals coccen, te overheerschen, waaruit zich meer gecompliceerde vormen zouden kunnen hebben ontwikkeld. Het ligt voor de hand, aan te nemen, dat parallel aan de morfologische ontwikkeling der bacteriën, ook een evolutie heeft plaats gevonden in de stofwisseling dezer organismen. Op dit gebied is onze kennis echter nog verre van volledig, zoodat zelfs, indien men een middel zou vinden, om met behulp van bacteriën een of meer der substanties uit het protobitumen in bitumen om te zetten, deze bacteriënwerking toch nog niet zonder meer mag worden gebruikt als argument voor de opvatting, dat bitumen ook in vroegere geologische tijdperken op deze wijze uit die grondstof ontstaan is.

De vraag, met welke snelheid de bitumenvorming zich voltrekt, is moeilijk te beantwoorden. Terwijl bitumina worden aangetroffen in gesteenten uit vrijwel alle geologische perioden, is het vaak zeer moeilijk aan te geven, welk het moedergesteente geweest is.

Met zekerheid is bekend, dat er bitumina zijn, die in het tertiair gevormd werden, zoodat de ouderdom niet hooger kan zijn dan eenige millioenen jaren en dus ook de omzetting niet langer geduurd kan hebben. Bovendien is het bekend, dat eenige dezer tertiaire

bitumina niet aan een hogere temperatuur dan circa 25° C. zijn blootgesteld geweest.

Vaak kan in het laboratorium een dergelijke reactie worden nabootst door bij een verhoogde temperatuur te werken. Uit den regel, dat een reactie ten gevolge van elke 10° C. temperatuursverhoging 2 à 3 maal zoo snel verloopt ⁶⁹⁾, kan men zich een ruw denkbeeld vormen van den duur eener dergelijke reactie bij een bepaalde temperatuur of van de temperatuur, die minstens voor de vorming van een product van bepaalden ouderdom noodig geweest is. Een reactie, die in het laboratorium bij 240° C. na 12 uur afgeloopen is, kan bij 40° C. in de natuur 1 400 tot 5 000 000 jaren geduurd hebben, terwijl bij een reactie, waarvoor een temperatuursverhoging van 450° C. aangenomen wordt, een uur bij de verhoogde temperatuur overeenkomt met minstens 4×10^9 jaren, d.w.z. ruim 2 maal het bedrag, hetwelk thans algemeen voor den ouderdom van de aardkorst wordt aangenomen (gebaseerd op het onderzoek van radioactieve mineralen). Men mag slechts dan aannemen, dat een reactie, die in het laboratorium bij een temperatuur boven 450° C. in eenige uren verloopt, ook voor de geologie van belang is, indien men kan aantoonen, dat een van de volgende veronderstellingen voor deze reactie geoorloofd is:

- 1). dat deze den temperatuursregel niet volgt;
- 2). dat de betreffende materialen lang genoeg aan een verhoogde temperatuur zijn blootgesteld geweest om volledige omzetting te verkrijgen. Als uiterste geval bestaat de mogelijkheid, dat in de natuur door een zeer sterke temperatuursverhoging condities bereikt zijn, welke overeenkomst vertoonen met die, waaronder in het laboratorium gewerkt is;
- 3). dat bij de reactie in de natuur een invloed (b.v. een zeer hoge druk) werkzaam geweest is, waarover men in het laboratorium tot dusver niet beschikt.

In het vorige hoofdstuk is uiteengezet, door welke reacties en uit welke grondstoffen in het laboratorium bitumen gevormd kan worden; nu zal worden nagegaan, op welke wijzen dit in de natuur mogelijk is.

B. Het Bituminisatie-proces in de natuur.

I. INVLOED VAN HET MILIEU.

In het vorige hoofdstuk is uiteengezet, waarom aangenomen moet worden, dat resten en afscheidingsproducten van dieren en planten de belangrijkste grondstoffen voor de bitumenvorming in de natuur moeten zijn geweest. Er komen echter zeer veelvuldig gesteenten voor, die wel resten van planten of dieren bevatten, doch geen bitumen of slechts minimale hoeveelheden daarvan. Deze soort van gesteenten is zoo zeer verbreid, dat men de gevallen, waarin de organische stof vrijwel geheel vergaan is, als regel moet beschouwen en de gevallen, waarin ze behouden bleef, als uitzondering. Nagegaan zal nu worden, welke de omstandigheden zijn, die dit behoud mogelijk maakten.

Het blijkt, dat voor vernietiging van organisch materiaal steeds zuurstof noodig is, zoodat men mag verwachten, dat afwezigheid van dit element een eerste vereischte is voor het behoud. Bovendien bleek in het laboratorium, dat de vorming van bitumen het best in een reduceerend milieu verloopt. Het is duidelijk, dat een dergelijk milieu niet met lucht in aanraking kan zijn, dus onder water gezocht moet worden. Maar ook water bevat gewoonlijk nog aanzienlijke hoeveelheden zuurstof in oplossing, die met den druk, dus met de diepte kunnen toenemen. Stroomend of sterk bewogen water zal door zijn aanraking met de lucht steeds in staat zijn, om eventueel gebruikte zuurstof weer aan te vullen, zoodat voor bitumenvorming gedacht moet worden aan sedimentatie in stilstaand water, of aan een afzetting, die spoedig na haar vorming door een bedekkende laag van het verse water werd afgesloten. Deze laag kan ook door het laatst neergeslagen deel van het sediment zelf gevormd worden.

Een dergelijk sediment kan onder de volgende omstandigheden ontstaan:

1. Is op een plaats zoowel de flora als de fauna zeer rijk ontwikkeld, hetgeen gewoonlijk samengaat, dan zal op den bodem een continue regen van afgestorven organismen neerdalen. De productie aan organische stoffen per eenheid van oppervlakte neemt toe, naarmate het betreffende bekken dieper is. De gunstigste levensvoorwaarden liggen echter betrekkelijk dicht onder den waterspiegel. Op

grootere diepte is dus de productie van organische materie geringer, terwijl bovendien de verhouding in hoeveelheid tusschen de wezens, die organische substanties produceeren en die, welke deze substanties consumeeren, steeds ongunstiger wordt. Indien de omstandigheden overigens gelijk zijn, zal bij toenemende diepte van een bekken de hoeveelheid organische stoffen, welke den bodem bereikt, een maximum doorloopen. Bij kleinere diepte is de productie aan organische substantie geringer, terwijl bij grootere diepte de invloed van de consumptie overheerschend wordt. Op welke diepte bovengenoemd optimum gevonden wordt, hangt af van diverse omstandigheden ⁷⁰). Indien in de diepere gedeelten van het bekken omstandigheden optreden, die de levensvoorwaarden aldaar ongunstig beïnvloeden voor organismen ⁷²), die van de afgestorven materie leven, dan kan dus ook in de diepere deelen de vorming van een sediment verwacht worden, dat rijk is aan organische substantie. Een hoog gehalte aan organisch materiaal in een sediment kan slechts optreden, indien de hoeveelheid organische substantie groot geweest is ten opzichte van den zuurstoftoevoer, zoodat dus een zeer krachtige groei van organismen waarschijnlijk was en ter plaatse vermoedelijk een betrekkelijk warm of althans gematigd klimaat moet hebben geheerscht ⁷¹).

Omdat omstandigheden, zooals boven beschreven, over groote uitgestrektheden kunnen voorkomen en langen tijd kunnen blijven bestaan, bestaat de mogelijkheid, dat op deze wijze zeer groote hoeveelheden protobitumen afgezet worden en aanleiding geven tot vorming van bitumen-accumulaties van geweldige afmetingen. Op deze wijze zijn waarschijnlijk de meeste groote bitumen-afzettingen ontstaan.

2. Betrekkelijk groote hoeveelheden protobitumen kunnen ook op de volgende wijzen worden afgezet:

a). men heeft ontdekt, dat eenige vischsoorten, b.v. de zalm en de paling, een regelmatigen levenskringloop bezitten. Deze visschen worden op vele plaatsen aangetroffen, doch kunnen slechts op enkele plaatsen ter wereld kuit schieten. Na een jeugd vol omzwervingen komen de volwassen dieren uit alle richtingen in een bepaalden tijd van het jaar naar deze plaatsen en sterven kort nadat zij hun ouderplichten vervuld hebben. Het is dus mogelijk, dat op eenigen afstand van de geboorteplaats de lijken van de oude dieren

een opeenhooping gaan vormen, die onder gunstige omstandigheden zeer groote afmetingen kan aannemen ⁷³). Een dergelijke afzetting is nog niet waargenomen, wat echter bij de geringe kennis, die men op het oogenblik van den aard en de samenstelling van den zeebodem bezit, niet te verwonderen is;

b). een plaatselijke massavergiftiging kan een dergelijke accumulatie veroorzaken. Zoo schijnt in de Zwarte Zee een plaats voor te komen, waar door zwavelwaterstof een massasterfte veroorzaakt wordt ⁷⁴). Een dergelijke afzetting draagt, in tegenstelling met de twee voorgaande een meer lokaal karakter;

c). een groote epidemie, zooals bij landdieren dikwijls is waargenomen, schijnt ook bij zeedieren te kunnen optreden en daar eveneens een massasterfte te veroorzaken ⁷⁵);

d). een plotselinge verandering in temperatuur of zoutgehalte is voor de meeste water-organismen doodelijk; deze verschijnselen zijn echter meestal voor de bitumenvorming van weinig belang, omdat zij slechts zelden optreden in stilstaand water ^{76A}) en ook in deze gevallen in den regel slechts een ondergeschikte rol spelen bij de accumulatie van protobitumen (zie blz. 46);

e). vulkanische uitbarstingen, landafschuivingen, aardbevingen en andere natuurrampen kunnen eveneens tot een opeenhooping van organisch materiaal leiden ^{76B}).

Tegenwoordig neemt men algemeen aan, dat de meeste rijke bitumen-accumulaties door geleidelijke sedimentatie ontstaan zijn. Is het sediment eenmaal van de zuurstof afgesloten, dan wordt door inwerking van diverse soorten van anaërobe mikro-organismen een groot deel van de zwavel, stikstof en zuurstof uit de organische stof vrijgemaakt. De zwavel vormt zwavelwaterstof, dat met eventueel aanwezige ijzer-verbindingen zwavelijzer kan geven, welke verbinding men vaak in den vorm van knollen bij of in bitumina aantreft. De zwavelwaterstof-atmosfeer, die hierbij ontstaat, zal tevens een einde maken aan het leven van een deel der mikroben, terwijl de rest zal afsterven, wanneer de geschikte voedingsstoffen verbruikt zijn. Omdat toevoer van andere mikroben, die onder normale omstandigheden de rotting zouden voortzetten, onmogelijk is, zal het sediment

dus na eenigen tijd weinig of geen *) levende wezens meer bevatten ⁷⁷⁾, waarna het protobitumen dus verder zal moeten bituminiseeren door zuiver chemische reacties. Met de mikroben, die men tegenwoordig kent, is het niet mogelijk om een andere koolwaterstof dan methaan te doen ontstaan ⁴¹⁾. Men mag dus zonder meer geen erg ver gaande inwerking van mikroben aannemen; al kan dus de bituminisatie door een biologische reactie ingeleid zijn, het laatste deel was zeker van chemischen aard (zie ook blz. 23—30).

II. TEMPERATUUR, WAARBIJ BITUMENVORMING PLAATS VINDT.

Door verschillende onderzoekers ⁷⁸⁾ werd op duidelijke wijze aangetoond, dat van chemisch standpunt bezien, de aardolie in den regel niet anders dan bij lage temperatuur kan zijn gevormd. Reeds eerder was door het werk van geologen hetzelfde voor eenige speciale bitumenafzettingen aangetoond ⁷⁹⁾. Zoo bewees bijvoorbeeld HEIM, die het asfaltvoorkomen van Alais bestudeerde, dat de temperatuur hiervan tijdens de vorming niet hooger dan 20—25° C. kan geweest zijn. De argumenten van bovengenoemde onderzoekers vormen samen een weerlegging van de opvatting van ENGLER en anderen, dat „eine gewaltsame Reaktion” noodzakelijk is voor bitumenvorming ⁸⁰⁾. Het feit echter, dat men heeft aangetoond, dat bitumen in den regel bij lage temperatuur is gevormd, sluit niet uit, dat deze omzetting in speciale gevallen bij hoogere temperatuur kan hebben plaats gevonden. Integendeel, het is te verwachten, dat indien een temperatuursverhoging opgetreden is, deze het verloop der reactie bevordert zal hebben.

De bituminisatie zal dus een reactie zijn, waarbij eventueel onder invloed van waterstof uit de organische substantie van een sediment de zuurstof, stikstof en zwavel grootendeels verwijderd worden en het overblijvende het karakter van een bitumen aanneemt. Deze

*) Wel is waar kon door verschillende onderzoekers in water, afkomstig uit aardolie-bronnen, de aanwezigheid van bacteriën worden aangetoond, doch omtrent de herkomst dezer organismen is nog niets bekend. Men onderstelt wel eens, dat deze bacteriën afkomstig zouden zijn uit het sapropelium, waaruit de aardolie ontstaan is, en dat zij dus een rol zouden hebben gespeeld bij de bituminisatie, doch bij deze onderstelling heeft men zich niet voldoende rekenschap gegeven omtrent de mogelijkheid, dat deze organismen ook van geheel andere herkomst kunnen zijn en bijvoorbeeld bij de opsporing en de winning der aardolie met andere verontreinigingen uit leidingen en andere toestellen zijn mede gekomen.

reactie kan eventueel door microben ingeleid worden en katalysatoren, zooals bijvoorbeeld aardalkali-carbonaten, kunnen verdere omzetting, die in vele gevallen bij lage temperatuur verloopt, bevorderen.

C. Aard van het moedergesteente.

I. MOEDERGESTEENTEN IN HET ALGEMEEN.

Het gesteente, waarin het bitumen gevormd is, noemt men het moedergesteente. Bitumina zijn door hun vloeibaarheid en plasticiteit in staat zich door de gesteenten te verplaatsen en de praktijk heeft geleerd, dat dergelijke verplaatsingen zeer veel voorkomen. Meestal is het gesteente, waarin het bitumen gevonden wordt, dus niet het moedergesteente.

Een gelukkige omstandigheid is gelegen in het feit, dat deze migratie gewoonlijk niet volledig plaats vindt en dat dus in de gesteenten, waar het bitumen zich vroeger bevonden heeft, sporen er van te herkennen zijn. Als tweede hulpmiddel bij het vinden van het moedergesteente kan de waarneming dienen, dat de bitumina zich vrijwel altijd in opwaartsche richting bewegen ⁸¹).

Verder volgt uit de voorgaande hoofdstukken, dat het bitumen gevormd moet zijn in een sediment, dat organische substanties bevatte en dat werd afgezet in geheel of bijna stilstaand, ondiep water. Het van het omringende land aangevoerde anorganisch gedeelte van het sediment zal als regel uit fijnkorrelig materiaal bestaan, daar grofkorrelige sedimenten slechts worden afgezet in snel stroomende rivieren en in de zones van sterk bewogen water langs de kusten van zeeën en oceanen. In dit anorganisch gedeelte vindt men tevens dikwijls de anorganische resten der levende wezens, waaruit het bitumen is gevormd.

Moedergesteenten behooren in de meeste gevallen tot de groep der schalies (kleigesteenten), doch daarnaast komt ook dikwijls kalksteen voor, terwijl men ook wel eens andere moedergesteenten heeft aangetroffen.

II. KLEIGESTEENTEN.

De indeeling der mechanische sedimenten in de drie groote groepen der conglomeraten, zandsteen en kleigesteenten berust in

de eerste plaats op de korrelgrootte der deeltjes, waaruit het sediment is ontstaan. TWENHOFEL ⁸²⁾ definieert de kleigesteenten als die groep der mechanische sedimenten waarvan de diameter der samenstellende korrels kleiner is dan $\frac{1}{16}$ m.m. Deze groep wordt dan weer door hem verdeeld in twee onderafdeelingen naar gelang de diameter ligt tusschen $\frac{1}{16}$ en $\frac{1}{256}$ m.m. of beneden $\frac{1}{256}$ m.m. In de Engelsche literatuur wordt de eerste onderafdeeling die der „silts”, de tweede die der „clays” genoemd; Nederlandsche equivalenten dezer termen schijnen niet te bestaan. *)

De korreltjes, waaruit de kleigesteenten zijn samengesteld, bezitten dus dikwijls dimensies van colloïdale deeltjes. Kleigesteenten, welke een groot gedeelte van het oorspronkelijk aanwezige water hebben verloren, vertoonen dan ook in vele gevallen een sterk sorptievermogen (bijvoorbeeld vollersaarde en andere bleekaarden).

Het is dus te verwachten, dat, indien organisch materiaal te zamen met klei bezinkt, bij de bitumenvorming substanties zullen optreden, die door de kleideeltjes worden gesorbeerd. Men neemt veelal aan, dat dergelijke gesorbeerde substanties de volgende stadia van het bituminisatieproces niet meer zullen doorloopen en als kerogeen in het kleigesteente zullen achterblijven ⁸³⁾. Kerogeen zou dus een der tusschenstadia van het bituminisatieproces zijn, dat in de natuur als eindstadium in de kleigesteenten wordt aangetroffen. Hoewel deze hypothese nog niet door experimenten is bewezen, pleit voor de juistheid er van het feit, dat kerogeen bevattende afzettingen in verreweg de meeste gevallen behooren tot de kleigesteenten. Deze afzettingen zijn dikwijls, hoewel niet altijd, als schalies ontwikkeld, dus als kleigesteenten, welke drukkleving missen en zij worden dan ook bijna steeds „oilshales” genoemd, zelfs in die gevallen, waarin het moedergesteente niet het karakter van een schalie bezit.

Men zou geneigd zijn, hieruit de conclusie te trekken, dat kleigesteenten wegens hunne eigenschappen vooral of misschien wel uitsluitend optreden als moedergesteenten van kerogeen-pyrobitumen en dus niet van aardolie of van bitumen in het algemeen, doch deze conclusie blijkt op geologische gronden onhoudbaar. In vele gebieden, waar aardolie in groote hoeveelheden voorkomt, bestaat namelijk het geologische profiel practisch geheel uit zandsteenen en kleigesteenten ⁸⁴⁾. Nu wordt de aardolie geheel gewonnen uit de

*) Wat de chemische samenstelling van klei betreft, deze bestaat in den regel uit water-houdende aluminiumsilicaten en oxyden, zoowel als hydroxyden van aluminium, ijzer en silicium ⁸²⁾. Doch ook sedimenten, waarvan de chemische samenstelling afwijkt van de boven omschrevene zullen hier tot de kleigesteenten worden gerekend, mits de korrelgrootte der deeltjes beneden de aangegeven grens ligt.

zandsteenen, welke poreus zijn en dus geschikt om als reservoirs te dienen, maar algemeen wordt aangenomen, dat deze zoogenaamde oliezanden, die werden afgezet in bewogen en relatief zuurstofrijk water, niet als moedergesteenten mogen worden beschouwd, doch dat de gemakkelijk verplaatstbare olie na haar ontstaan uit het moedergesteente naar deze zandige gedeelten van het complex van lagen moet zijn gemigreerd. In zulke gevallen dient men dus wel aan te nemen, dat de olie in de kleigesteenten is ontstaan en wij worden aldus gevoerd tot de vraag waarom protobitumen, dat wordt afgezet te zamen met klei, nu eens wordt omgezet in kerogeenpyrobitumen en dan weer in aardolie. Het ligt voor de hand ter beantwoording van deze vraag den mogelijken invloed van twee factoren, namelijk van de hoeveelheid en van de hoedanigheid van het protobitumen, aan een nadere beschouwing te onderwerpen.

Wat den eersten factor betreft, mag de veronderstelling, dat, indien de hoeveelheid protobitumen groot is ten opzichte van de hoeveelheid klei waarmede het wordt afgezet, althans een gedeelte zal worden omgezet in aardolie of andere bitumina, als alleszins plausibel worden beschouwd. In dit geval was de oorspronkelijke hoeveelheid organisch materiaal groter dan die, welke door sorptie aan de kleideeltjes kon worden gebonden en het overblijvende gedeelte kon derhalve in bitumen worden omgezet. Naarmate de afzetting door andere lagen bedekt werd en daardoor werd blootgesteld aan hoogen druk, verloor zij haar oorspronkelijke porositeit. Het vloeibare bitumen werd er uit gedreven en migreerde naar lagen, welke ook onder hoogere drukking een betrekkelijk groote porositeit blijven behouden (meestal zandsteenen, soms kalksteenen of dolomieten) en de functie van reservoirgesteenten konden vervullen.

Voor de juistheid dezer opvatting pleit o.a. het feit, dat in kleine holle ruimten in kleigesteenten, waar dus sorptie geen rol van betekenis heeft gespeeld, soms bitumen wordt gevonden, terwijl overigens de organische substantie in het kleigesteente in den vorm van kerogeen-pyrobitumen is ontwikkeld.

Ook het feit, dat de kerogeen-pyrobitumina in chemische samenstelling ⁸⁵⁾ tusschen protobitumen en bitumen in liggen, pleit voor deze veronderstelling.

Een andere indirecte aanwijzing voor de juistheid dezer hypothese vindt men in het veelvuldig voorkomen van aardolie in laag-

complexen, welke het karakter dragen van te zijn afgezet, gedeeltelijk op land en gedeeltelijk in ondiep water, in een gebied waar een droog klimaat heerschte. In een binnensee of in een door een drempel gedeeltelijk van den oceaan afgesloten ondiep bekken, zal de hoeveelheid anorganisch sediment relatief gering zijn, indien dit sedimentatiegebied ligt in een streek met een min of meer uitgesproken woestijnklimaat, wijl daar in het algemeen rivieren, welke groote hoeveelheden gesteentegruis transporteeren, ontbreken. Daar de verweeringsproducten hier hoofdzakelijk door wind worden getransporteerd, zal slechts een betrekkelijk geringe hoeveelheid zeer fijn materiaal in de centrale gedeelten van zulke binnenseeën of bekkens worden afgezet. Zijn dus, wat betreft de hoeveelheid afgezette klei, in zulke gevallen waarschijnlijk zeer gunstige voorwaarden voor de vorming van aardolie aanwezig, hetzelfde kan worden gezegd van de hoeveelheid organisch materiaal, dat onder dergelijke omstandigheden te zamen met de klei wordt afgezet. Immers het water in een binnensee of een gedeeltelijk van den oceaan afgesloten bekken, liggend in een gebied met een woestijnklimaat, zal gewoonlijk een zoutgehalte bezitten, dat hooger is, dan dat der open oceanen; terwijl in een normaal klimaat de verdampingsverliezen weer door zoet water worden aangevuld, zal dit in een woestijnklimaat niet het geval zijn, doch hier zal verdamping gecompenseerd worden door nieuwen aanvoer van zeewater. Gewoonlijk zal dus hier een zoutoplossing van hoogere concentratie, dus hooger soortelijk gewicht, ontstaan. Deze zal in den regel over den bodem als onderstroom in den oceaan terugvloeien, doch indien dit door de aanwezigheid van een onderzeeschen drempel wordt belet, zal het water van een hoog zoutgehalte worden vastgehouden in het diepere gedeelte van het bekken en door verdamping zal dit laatste een steeds meer geconcentreerde oplossing gaan bevatten. Nu meende men vroeger, dat in relatief zout water een rijk organisch leven zich niet kan ontwikkelen, doch nauwkeuriger waarnemingen gedurende de laatste jaren hebben aangetoond, dat deze opvatting onjuist is ⁸⁶). Tusschen een te hoog zoutgehalte, waarbij vrijwel geen organisch leven meer mogelijk is en het zoutgehalte der oceanen (ca. $3\frac{1}{2}\%$) ligt een gehalte, dat gunstig is voor de ontwikkeling van bepaalde organismen. Het aantal der in zulk water levende soorten is meestal gering, het aantal der individuen echter

zeer groot. Men kan dit verschijnsel verklaren, door te bedenken, dat in zulke gevallen slechts een betrekkelijk gering aantal soorten zich heeft kunnen aanpassen aan het hooge zoutgehalte, tengevolge waarvan, door de afwezigheid hunner natuurlijke vijanden, deze soorten in een bijzonder gunstig milieu leven, zoodat het aantal individuen zeer groot kan worden.

In de centrale gedeelten van een bekken of binnensee, gelegen in een gebied met een woestijnklimaat, zal dus in den regel veel protobitumen bezinken te zamen met weinig klei, zoodat de omstandigheden gunstig mogen worden geacht voor de omzetting van althans een gedeelte van het protobitumen in bitumen en wel voornamelijk in aardolie. Tevens is op deze wijze het veelvuldig samen voorkomen van aardolie en zout te verklaren, daar onder de geschetste omstandigheden zoutafzettingen zullen ontstaan, indien het bekken geheel of gedeeltelijk indroogt. Een kleigesteente, dat als moedergesteente van bitumen heeft gefungeerd, zal dan ook dikwijls deel uitmaken van een zoogenaamde zoutformatie⁸⁷). Zulk een zoutformatie bevat niet steeds zoutafzettingen in den eigenlijken zin van het woord, omdat de verdamping niet zoo ver behoeft te zijn voortgeschreden, dat zout als zoodanig werd neergeslagen. Zeer dikwijls bestaat een zoutformatie slechts uit lagen, afgezet in water van een hoog zoutgehalte en uit voor een droog klimaat karakteristieke terrestrische formaties, welke werden gedeponeed op het land in de nabijheid en langs de randen van het bekken. Het voornaamste geologische criterium van een kleigesteente, dat als moedergesteente van bitumen mag worden beschouwd, mag men derhalve onderstellen te zijn gelegen in het feit, dat het deel uitmaakt van een complex van lagen, dat de karakteristieke eigenschappen vertoont van te zijn ontstaan, gedeeltelijk in ondiep water, gedeeltelijk op het land, in een gebied met een droog klimaat. Een dergelijk complex bestaat meestal uit hoofdzakelijk zandige, verder uit kleiachtige en soms uit kalkachtige gesteenten, meestal roodachtig of bont van kleur, welke gesteenten veelal gipskristallen bevatten en soms grootere of kleinere hoeveelheden steenzout en anhydriet. Zout als zoodanig ontbreekt echter ook dikwijls geheel en mag dus niet worden beschouwd als een noodzakelijk bestanddeel eener zoutformatie in meer algemeenen zin.

Men mag verwachten, dat de omstandigheden voor de vorming

van bitumen bijzonder gunstig zullen zijn. indien het bekken is gelegen in een gebied met een droog en tevens warm klimaat, omdat daardoor de ontwikkeling van het organisch leven wordt begunstigd. Als een noodzakelijke conditie echter mag dit niet worden beschouwd, want ook in zoutwaterbekkens in gebieden met een gematigd klimaat ontwikkelt zich een intensief leven; voor bitumen-vorming in klei schijnt slechts de invloed van een droog klimaat, dus een woestijnklimaat, een essentiele factor te zijn.

Is derhalve het veelvuldig voorkomen van aardolie in lagen behorend tot een zoutformatie een aanwijzing voor de juistheid der opvatting, dat de mogelijkheid van bitumenvorming in klei afhangt van de verhouding der oorspronkelijke hoeveelheden organisch en anorganisch materiaal, een verdere aanwijzing vinden we in het feit, dat daarentegen juist alle „oilshales” (dus de kleigesteenten, die kerogeen bevatten) tot de zoet- en brakwaterformaties schijnen te behooren. Dit beteekent dus, dat bij de sedimentatie der „oilshales” de verhouding van de hoeveelheden organisch en anorganisch materiaal voor de bitumenvorming in ongunstigen zin ten nadeele van de organische substantie was verschoven, zoodat ook hieruit weer de groote invloed blijkt der relatieve hoeveelheden beider substanties.

Zooals reeds werd opgemerkt, ligt het voor de hand te verwachten, dat niet alleen de hoeveelheid van het protobitumen ten opzichte van de hoeveelheid klei van belang is, doch dat de mogelijkheid van bitumenvorming in klei tevens afhangt van de heldanigheid van het organisch materiaal, dat samen met de klei bezinkt, terwijl ook de chemische samenstelling van de klei van invloed kan zijn.

Wat het eerste punt betreft, meent R. POTONIÉ ⁸⁸), dat slechts indien het protobitumen uit de meest labiele vetten en vooral uit proteïnen bestaat, bitumen zal ontstaan en het is niet onwaarschijnlijk, dat deze factor inderdaad een belangrijke rol speelt. Zoo vindt men bijvoorbeeld aan de basis van humusgesteenten dikwijls de z.g. Boghead Coal, een kaustobioliet, die niet in bitumen is omgezet en die zelfs uiterlijk op een humusgesteente lijkt, hoewel zij behoort tot de echte sapropelieten, dus tot de gesteenten ontstaan uit rottings-slik en water-organismen, dat wil zeggen uit hetzelfde materiaal, waaruit bitumen ontstaat. In dit geval echter was het oorspronkelijke

materiaal vrijwel uitsluitend van plantaardigen oorsprong en week vermoedelijk in chemische samenstelling te ver af van normale protobitumina. Dat dus de aard van het eindproduct ook door den aard van het oorspronkelijke materiaal wordt bepaald, valt niet te betwijfelen, doch men gaat te ver, indien men, zooals sommige onderzoekers doen, deze stelling omkeert en aanneemt, dat uit organisch materiaal van een bepaalde samenstelling steeds bitumen zal ontstaan. Dit zal wanneer het materiaal te zamen met klei wordt afgezet waarschijnlijk slechts geschieden, indien althans tevens de hoeveelheid protobitumen groot is ten opzichte van de hoeveelheid klei. Trouwens de organische substantie, welke onder de boven geschetste omstandigheden te zamen met klei bezinkt, bestaat voor verreweg het grootste gedeelte uit plankton en het gehalte aan proteïnen in plankton is meestal aanzienlijk. Uit elf analyses vond POTONIÉ voor het gehalte aan proteïnen waarden van 20—60 %, zoodat het oorspronkelijke materiaal, ook wat zijn hoedanigheid betreft, aan voor bitumenvorming gunstig geachte voorwaarden blijkt te voldoen.

Dat tenslotte ook de soort van klei invloed op het bituminisatieproces zal uitoefenen, ligt voor de hand, daar zoowel de physische eigenschappen, zooals bijvoorbeeld het sorptievermogen, als de chemische samenstelling het verloop kunnen beïnvloeden. Door de onderzoekingen van OCHSENIUS ⁶⁸⁾ over den invloed van zout water en die van MC. KENZIE TAYLOR ⁸⁹⁾ over den invloed van het natriumgehalte van klei is men iets over dezen factor te weten gekomen, echter nog lang niet voldoende om hierover een oordeel te kunnen uitspreken.

III. KALKSTEENEN.

Bestaat een gesteente in hoofdzaak uit calciumcarbonaat, dan noemt men het een kalksteen. Over de grootte van het percentage CaCO_3 , dat noodig is om een gesteente als kalksteen te qualificeeren, loopen de meeningen nogal uiteen; meestal worden bedragen tusschen de 60 en 80 % als benedengrens genomen, in andere gevallen baseert men een onderscheiding op de hardheid van het gesteente (voornamelijk bij mergels).

Tusschen kalksteenen en kleigesteenten bestaat het belangrijke

onderscheid, dat de eerste nooit kerogeen bevatten. Daar CaCO_3 verder een goede katalysator voor de omzetting van organische stoffen in bitumen blijkt te zijn, zou men verwachten, dat kalksteenen als moedergesteenten van bitumen een zeer groote rol spelen.

Nu bevatten kalksteenen ook zeer dikwijls bitumen in groote hoeveelheden, doch in tegenstelling met hetgeen het geval is bij de kleigesteenten, fungeert kalksteen dikwijls als reservoirgesteente en is het bitumen dus niet in de kalksteen zelf ontstaan, doch daarin door migratie uit het moedergesteente geaccumuleerd. Zoo kan men bijvoorbeeld op geologische gronden van de kalksteenen, waaruit de aardolie in de velden van het Tampico-district (Mexico) wordt gewonnen, met zekerheid zeggen, dat zij niet tot de moedergesteenten behooren en zulke formaties kunnen dus hier buiten beschouwing gelaten worden ⁹⁰⁾.

Dat echter ook vele kalksteenen primair bitumineus zijn, valt niet te betwijfelen, getuige o.a. het zeer veelvuldig voorkomen van zoogenaamde stinkkalken, d.w.z. van dichte, niet of zeer weinig poreuze kalksteenen, waarvan bij het doorslaan het versche breukvlak zeer duidelijk den karakteristieken reuk, eigen aan bitumineuze substanties, verspreidt. In zulke dichte kalksteenen kan geen beweging van bitumen hebben plaats gevonden, zoodat dit laatste in de gesteenten zelf moet zijn ontstaan.

Stinkkalken bevatten echter meestal slechts zeer geringe hoeveelheden bitumineus materiaal en het bestaan dezer gesteenten geeft dus nog geen antwoord op de vraag, of ook groote hoeveelheden bitumen in kalksteenen kunnen worden gevormd. Wat nu het voorkomen van aardolie in technisch winbare hoeveelheden betreft, kan worden gezegd, dat olieaccumulaties bekend zijn in kalksteenen, waarvan men op geologische gronden kan aantonen, dat het niet onwaarschijnlijk is, dat zij tegelijkertijd fungeeren als moederformaties en als reservoirgesteenten. Hiertoe behooren de olievoorcomens in de zoogenaamde Trenton-limestone in Noord-Amerika en in de Hauptdolomit bij Volkenroda (Thüringen). Geheel zeker echter is deze conclusie niet en door verschillende geologen wordt aangenomen, dat ook in die gevallen de kalksteen slechts als reservoirgesteente mag worden beschouwd.

Men kan echter voorkomens aanwijzen ⁹¹⁾, bijvoorbeeld bij

Dzjebel Zeit (Egypte), waar koraalriffen en bij Assam, waar fossielrijke kalkbanken worden gevonden, waarvan de holle ruimten geheel gevuld zijn met primaire aardolie, welke dus in de kalksteen ontstaan is, hetgeen kan worden geconcludeerd uit het feit, dat men hierin bijvoorbeeld fossielen vindt, waarvan de schaal intact is gebleven en waarvan de door die schaal omsloten organische substantie geheel in aardolie is overgegaan. Toch schijnen deze vooromens, wat uitgestrektheid en hoeveelheid olie betreft, niet van de orde van grootte van moederformaties van rijke olievelden te zijn, zoodat met zekerheid geen kalksteenformatie kan worden aangeezen, welke als moederformatie van groote hoeveelheden aardolie mag worden beschouwd.

Wel heeft men echter kunnen bewijzen, dat er zeer asfaltrijke kalksteenen bestaan, waarin de asfalt ter plaatse werd gevormd. Zeer bekend is de uitvoerig door A. HEIM⁹²⁾ beschreven afzetting van asfaltkalken in het Département du Gard in de nabijheid van Alais (ten Noorden van Montpellier). In deze kalksteenen is het protobitumen omgezet in asfalt, zonder dat eerst aardolie werd gevormd. De asfalt mag hier dus niet als een oxydatieproduct van het tusschenstadium der aardolie worden opgevat. Dit volgt uit het feit, dat in boringen in deze kalksteen groote hoeveelheden onbrandbare gassen werden aangetroffen. Indien deze asfalt uit aardolie was ontstaan, zouden zich brandbare gassen der methaanreeks hebben gevormd en deze zouden dus, evenals de onbrandbare gassen, die door de dichte, afsluitende lagen niet konden ontwijken, nog aanwezig moeten zijn. De asfalt van Alais mag dus niet worden beschouwd als een oxydatieproduct van aardolie, zooals dat het geval is met de asfalt, welke men in vele oliehoudende terreinen in den vorm van „seepages” aan de oppervlakte vindt, doch zij ontstond direct uit het protobitumen in de kalksteen.

Dat hier bij de asfaltvorming het stadium der aardolie werd overgeslagen, kan slechts door middel van hypothesen worden verklaard. Het ligt misschien voor de hand om hierbij te denken aan de mogelijkheid, dat juist de aanwezigheid van CaCO_3 de directe vorming van asfalt uit sapropelium begunstigt, een onderstelling welke, zooals later uit hoofdstuk 4 zal blijken, van chemisch standpunt niet onwaarschijnlijk moet worden geacht. Daar wij echter, zooals reeds met voorbeelden werd aangetoond⁹³⁾, weten, dat uit

een kalksapropeliet ook in sommige gevallen aardolie ontstaat, is hiermede nog niet het antwoord gegeven op de belangrijke vraag, welke de omstandigheden zijn, die in de natuur bepalen, wanneer asfalt en wanneer aardolie in kalksteen zal ontstaan. De tegenwoordige stand der wetenschap laat het geven van een definitief antwoord op deze vraag nog niet toe. Met groote zekerheid echter kunnen wij vaststellen, dat kalksteenen als moederformaties van aardolie slechts een ondergeschikte rol spelen, want in de meeste olie-gebieden is men wel verplicht om andere dan kalkgesteenten als moedergesteenten te beschouwen, omdat geen kalksteenen voorkomen op zoodanige plaatsen in het profiel, dat men zich er de aardolie, zonder tot onwaarschijnlijke hypothesen te vervallen, in ontstaan kan denken.

Dat bij dit verschijnsel ook de porositeit van de kalksteenen als een belangrijke factor moet worden beschouwd, is zeer waarschijnlijk. Bij gesteenten dient men onderscheid te maken tusschen primaire en secundaire porositeit. De primaire porositeit hangt voornamelijk af van den vorm, de grootte en de rangschikking der deeltjes en die kalksteenen, welke tot de chemische sedimenten behooren, zullen derhalve slechts een zeer geringe primaire porositeit bezitten. Wel vertoonen chemisch neergeslagen kalksteenen dikwijls het verschijnsel der secundaire porositeit. Dit is dan terug te voeren tot breuk- en spleetvorming, tot oplossing van gedeelten van het gesteente door circuleerend water of tot dolomitatie van het reeds bestaande gesteente, waarbij het CaCO_3 geheel of gedeeltelijk wordt omgezet in $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, hetgeen een volumevermindering van ca. 12 % beteekent. Dolomiet is natuurlijk slechts poreus, indien het door inwerking van magnesium bevattende oplossingen uit reeds bestaande kalksteen is ontstaan en niet wanneer het gesteente als zoodanig uit een oplossing is uitgekristalliseerd. Organogene kalksteen, bijvoorbeeld koraalkalk, kan primair poreus zijn. In zeer vele gevallen echter zal deze porositeit later geheel of gedeeltelijk verdwijnen indien uit circuleerende oplossingen kalk in de nog aanwezige holle ruimten wordt afgezet.

Secundair poreuze kalksteen is natuurlijk zeer goed geschikt om dienst te doen als reservoirgesteente en de aardolie bevattende kalksteen van het Tampico-district in Mexico, dat reeds werd genoemd, geeft ons hiervan een zeer goed voorbeeld te zien. Dichte, kristallijne

kalksteenen, welke hun oorspronkelijke textuur hebben bewaard en niet secundair poreus zijn geworden, kunnen natuurlijk niet optreden als reservoirgesteenten en men is geneigd te veronderstellen, dat deze evenmin als moedergesteenten van aardolie in aanmerking kunnen komen, daar bij de kristallisatie het protobitumen er uit zou zijn gedrongen. Zulke kalksteenen zouden dan, in den vorm van stinkkalken hoogstens sporen van bitumen kunnen bevatten. Deze opvatting schijnt echter in haar algemeenheid niet juist te zijn.

De zoogenaamde Hauptdolomit van het Deutsche Zechstein bijvoorbeeld is een gesteente, dat als dolomiet is neergeslagen en dus niet is ontstaan door dolomitisatie van kalksteen en derhalve uit dien hoofde geen porositeit vertoont. Het is ontwikkeld als een dicht fijnkorrelig gesteente, waarin men dus geneigd zou zijn geen groote hoeveelheden bitumen te verwachten. Dit gesteente is mikroskopisch onderzocht door STUTZER ⁹³), die vond, dat daarin tusschen de dolomietkorreltjes overal bitumen aanwezig is, hetwelk zeer sterk den indruk maakt primair, d.i. in het gesteente zelf ontstaan te zijn. De Hauptdolomit wordt op verschillende plaatsen door kloven en spleten doorsneden en hierin heeft zich de vrij aanzienlijke hoeveelheid aardolie geaccumuleerd, welke bij Volkenroda wordt gewonnen. Het is dus zeer waarschijnlijk, dat de olie in deze spleten afkomstig is uit de Hauptdolomit zelf en zeer veel geologen zijn dan ook van meening, dat dit gesteente als moedergesteente en tevens als reservoirgesteente moet worden beschouwd. Het schijnt dus, dat ook in dichte kalksteenen en dolomieten onder gunstige omstandigheden nog aanzienlijke hoeveelheden bitumen kunnen worden gevormd, hoewel men anderzijds toch mag verwachten, dat zeer fijnkorrelige en dichte kalksteenen, juist wegens het ontbreken van voldoende porositeit, als moedergesteente nooit die beteekenis zullen hebben, welke men aan kleigesteenten meent te moeten toekennen.

Op een ander punt mag hier nog de aandacht worden gevestigd. De Hauptdolomit behoort tot de bekende Permische zoutformatie van Midden- en Noord-Duitschland en ook hier hebben we dus te doen met een gesteente afgezet in water met een hoog zoutgehalte. Het vermoeden, dat de betrekkelijke rijkdom aan bitumen van de Hauptdolomit hiermede in verband staat en te danken is aan de aanwezigheid van groote hoeveelheden organisch materiaal in het

zoute Zechsteinbekken, mag dus wel als gerechtvaardigd worden beschouwd.

Dat kalkgesteenten in het algemeen als moederformatie slechts een ondergeschikte rol spelen, is derhalve misschien wel in hoofdzaak het gevolg van het feit, dat in een zoutwaterbekken in een gebied met woestijnklimaat en vooral in het centrale gedeelte van zulk een bekken gewoonlijk meer klei dan kalk wordt afgezet, omdat het aldaar bezinkend anorganisch materiaal hoofdzakelijk bestaat uit door wind getransporteerde zeer fijne verweeringsproducten van het omringende land. Bestaat echter een zoutformatie ook voor een deel uit kalksteen, dan zal deze in de eerste plaats dikwijls optreden als reservoirgesteente van het in de kleiachtige gedeelten van het complex ontstane bitumen, maar, onder gunstige omstandigheden, zal zij waarschijnlijk tevens als moedergesteente fungeren. Zoo vormen de als reservoirgesteenten optredende miocene kalksteenen van de olievelden van Iraq een onderdeel eener zoutformatie en, ofschoon ook hier de olie hoofdzakelijk in de kleilagen van het complex schijnt te zijn ontstaan, moet toch worden gerekend met de mogelijkheid, dat een deel der olie in de kalksteenen werd gevormd⁹⁴).

Onze conclusies kunnen we als volgt resumeeren:

Kalksteenen bevatten geen kerogeen-pyrobitumen;

Kalksteenen zijn in veel gevallen primair bitumineus;

De hoeveelheid bitumen in primair bitumineuze kalken is echter meestal gering en schijnt slechts onder bijzonder gunstige omstandigheden aanzienlijk te kunnen worden.

In kalksteenen schijnt de neiging tot asfaltvorming grooter te zijn, dan de neiging tot olievorming.

IV. ANDERE MOEDERGESTEENTEN.

Behalve klei en kalksteen zijn er nog een groot aantal gesteenten van andere samenstelling, welke dikwijls sporen van bitumina bevatten. Men krijgt dan in vele gevallen den indruk, dat deze in het gesteente ontstaan zijn. In enkele gevallen worden in een dergelijk gesteente ook grotere bitumenhoeveelheden aangetroffen; eenige der belangrijkste zullen hier besproken worden.

a. diatomeeënschalie.

Dit gesteente is opgebouwd uit diatomeeënskeletten, dus is geheel

organogeen. Het is dikwijls ontstaan uit een diepzeeslib, het zoogenaamde diatomeeënslib, dat slechts zeer weinig organisch materiaal bevat en dus ook geen bitumenrijk gesteente kan leveren. Er zijn echter ook sedimenten zeer rijk aan diatomeeën bekend, welke zeer veel organisch materiaal bevatten en welke zijn ontstaan ten gevolge van zoogenaamde diatomeeën-epidemieën. Dit verschijnsel bestaat hierin, dat in bepaalde zeeën deze algen somtijds in zulke geweldige hoeveelheden optreden, dat een zeeoppervlakte van verscheidene vierkante kilometers verandert in een geleachtige massa, waar visscherij en kleine scheepvaart onmogelijk geworden zijn. Indien deze periodiek optredende massa's telkens in een zelfde gebied afgezet worden, waar althans een deel van de organische stof behouden kan blijven, kunnen groote accumulaties van bitumen ontstaan. In California bestaat een gesteente, Monterey-shale genaamd, hetwelk den indruk maakt op deze wijze tot aardolie-moedergesteente te zijn geworden. Merkwaardig is het, dat tijdens het optreden van dergelijke epidemieën ook thans nog steeds groote hoeveelheden diatomeeën op de kust van California aanspoelen (Copolis beach) ⁹⁵).

b. zand.

Indien zand door water getransporteerd wordt, is daartoe een betrekkelijk sterke stroom noodig, een omstandigheid, die bitumen-vorming uitsluit (zie blz. 39 en 44), doch afzettingen van zanden kunnen ook door windtransport ontstaan. O.a. op het eiland Tscheleken in de Kaspische Zee wordt een aardolie aangetroffen, welke vermoedelijk in zand ontstaan is ⁹⁶).

c. mergels.

In kleiachtige moedergesteenten ontstaat in de eerste plaats keroogeen, daarnaast eventueel aardolie, terwijl kalksteen de bituminisatie voornamelijk in de richting van asfalt schijnt te leiden. In mergel, een gesteente, dat zoowel klei als kalksteen bevat, zijn dus twee componenten aanwezig, welke de bituminisatie in verschillende richtingen trachten te sturen ⁹⁷). De Estlandsche Kuckersiet toont, dat de invloed van de klei het sterkst is, want dit gesteente heeft een pyro-bitumineus karakter, terwijl de rijkere deelen er van bovendien asfalt bevatten.

d. steenzout, anhydriet en gips.

Indien het ideale milieu voor bitumenvorming gezocht moet worden in zeer zout water, dan is het te verwachten, dat steenzout, anhydriet en gips soms op en soms zelfs met het protobitumen neerslaan en zoo als moedergesteente hebben kunnen fungeren. Inderdaad zijn er aanwijzingen, dat er zulke moedergesteenten bestaan, al is hiervoor nog geen afdoend bewijs geleverd ⁹⁸).

e. humusgesteenten.

Zoowel in steenkool- als in bruinkool-mijnen heeft men meerdere malen bitumen in winbare hoeveelheden aangetroffen ⁹⁹). Gewoonlijk is dit bitumen echter zoo fijn in de kool verdeeld, dat het daaruit slechts gewonnen kan worden door de kool zóó fijn te malen, dat de deeltjes kleiner dan een mikron zijn of door extractie bij hooge temperatuur en hoogen druk ¹⁰⁰).

f. fossielen.

In verschillende fossielen, zooals b.v. schelpen en eieren heeft men bitumen aangetroffen, dat zeker daarin ontstaan is ¹⁰¹).

D. Beschrijving van eenige natuur-asfalten.

Naar den aard van de asfalt en de wijze van voorkomen, kunnen de natuur-asfalten worden ingedeeld in de volgende groepen:

a). Aardolie-asfalt. Vele aardoliesoorten bestaan voor een deel uit asfalt-bitumen (aardolie op asfaltbasis). Zooals later uiteengezet zal worden (zie blz. 62) moet men meestal wel aannemen, dat deze asfalt *met* de aardolie ontstaan is en niet *uit* de aardolie, omdat de agentia, die een dergelijke omzetting mogelijk maken, dikwijls ontbreken.

Omdat dit asfalt-bitumen bij destillatie van de aardolie op asfaltbasis in het residu achterblijft in een vorm, die gewoonlijk verder weinig of geen bewerking behoeft, is het te begrijpen, dat dit product, de z.g. petroleum-asfalt, zeer veel gebruikt wordt. Doch omdat bij de destillatie van aardolie hooge temperaturen voorkomen, heeft men de zekerheid, dat deze petroleumasfalt een zekere hoe-

veelheid pyrogene producten bevat en dus niet meer als een natuur-asfalt beschouwd mag worden. Een vergelijking tusschen een asfaltresidu, verkregen door normale destillatie, en een residu verkregen door vacuum-destillatie bij lage temperatuur, zal deze verschillen duidelijk doen uitkomen. Hoewel dus een groot deel der natuurlijke asfalt-bitumina in aardolie wordt aangetroffen, zijn de petroleum-asfalten uit den handel zeker geen natuurlijke producten.

b). *Uitvloeiingen.* Wanneer bitumen met lucht in aanraking komt, dan zullen de vluchtige bestanddeelen kunnen verdampen en blijven op den duur slechts de minst vluchtige bestanddeelen achter, die door langzame oxydatie meer en meer een asfaltachtig karakter zullen aannemen.

Asfaltuitvloeiingen kunnen naar het karakter in verschillende typen ingedeeld worden:

1°. Is het bitumen, dat uitvloeit, reeds zeer viskeus, dan kan deze uitvloeiing het karakter van een dikke asfaltklomp aannemen, die dikwijls uit vrij zuiver bitumen bestaat ¹⁰³).

2°. Is het dun vloeibaar, dan zal een stroompje ontstaan, dat zich verbreedt, naarmate het bitumen indikt ¹⁰²). Omdat deze stroompjes zich evenals waterstromen naar beneden richten, hebben ze veel kans in een waterstroom te worden opgenomen en daardoor te worden meegevoerd, om eventueel later met klei of zand gesedimenteerd te worden, zooals aangenomen wordt, dat met de asfalt van Mac Murray County (Canada) geschied is ¹⁰⁴). Vermoedelijk zal dit alleen in gunstige uitzonderingsgevallen kunnen plaats vinden, want om dergelijke plaatselijke accumulaties te doen ontstaan, is noodig constante, niet te groote stroomsterkte, een gunstige verhouding van bitumen tot andere sedimenten en een rivier, die eeuwenlang dezelfde bedding blijft volgen.

3°. Komt het bitumenstroompje in een dal zonder afvoer, dan zal het dit geleidelijk opvullen, waarbij een asfaltmeer kan ontstaan ¹⁰⁵).

4°. Het stroompje kan met een poreus materiaal in aanraking komen en dit gaan inpregneeren. Op deze wijze zijn waarschijnlijk een aantal natuurlijke petroleumasfalten ontstaan. Als gesteenten, die op deze wijze geimpregneerd zijn, worden o.a. genoemd zand, kalksteen, dolomiet, veen en zelfs eruptief-gesteenten ¹⁰⁶).

c). *Asfalten van zeer hoog bitumengehalte.* Er komen enkele asfalten voor, die slechts enkele percenten anorgaanisch materiaal bevatten. Men neemt aan, dat deze gewoonlijk door uitvloeijing zijn ontstaan. De belangrijkste hiervan zijn Gilsonite (Utah — U.S.A.), Manjak (Barbados) en asfalten van de Doode Zee, Boxelder (U.S.A.) en Utah (U.S.A.)¹⁰⁸), terwijl voor de asfalt van Selenizza ook wel argumenten voor vorming ter plaatse aangevoerd worden¹⁰⁷).

d). *Meer-asfalten.* Er zijn een aantal asfaltmeren bekend, waarvan de belangrijkste zijn dat van het eiland Trinidad en dat in de staat Bermudez (Venezuela)¹⁰⁵). Omdat deze asfaltformaties in dalen liggen, worden ze door regenwater en door datgene wat het regenwater uit de omgeving losspoelt, zooals plantenresten, klei, zand enz. verontreinigd. Zoo drijven op het asfaltmeer van Trinidad een aantal „eilanden”, waarop zich een plantengroei ontwikkeld heeft. Een en ander brengt met zich mede, dat meerasfalten een hoog percentage water en vrij veel organische stof, die geen bitumen is, bevatten, terwijl het gehalte aan anorgaanisch materiaal laag is, daar dit langzaam kan bezinken. (Bermudez-asfalt: 64 % bitumen, 30 % water, 4 % organisch niet-bitumen, 2 % anorgaanische substantie).

e). *Asfaltzanden.* Deze kunnen ontstaan door impregnatie (b.v. verschillende asfaltzanden in Kentucky U.S.A.) en door sedimentatie van het zand met bitumen (b.v. de asfalt van Mac Murray County — Alberta — Canada).

f). *Asfalt-kalksteen.* Het mineraal, dat het meest in asfalt voorkomt, is kalksteen, vooral als men het begrip kalksteen wat ruim neemt en dus dolomiet en mergel, voor zoover zij in hoofdzaak uit CaCO_3 bestaat, ook als kalksteen beschouwt. Anderzijds bevat kalksteen dikwijls kleinere of grotere hoeveelheden asfalt-bitumen, zoodat het logisch is, dat verschillende onderzoekers reeds wezen op het verband tusschen asfalt en CaCO_3 en aannamen, dat sommige asfalten direct in de kalksteen konden zijn ontstaan en eventueel met medewerking van dit gesteente, hoewel voor

deze onderstelling geen chemische grondslag bestond. Op geologische gronden wordt aangenomen, dat zonder medewerking van aardolie ontstonden de asfalten van Holzheim en Vorwohle (Duitschland), Lobsann, Dépt. du Gard en Dépt. des Landes (Frankrijk), sommige asfaltsoorten van Molaro en Ragusa (Italië), Santa Barbara en Uvalde County (U.S.A.), El Tor (Egypte), Spitsbergen en eenige soorten uit Zwitserland ¹⁰⁹).

Daarentegen neemt men aan, dat de asfalten van Seysel (Dépt. de l'Ain —Frankrijk) en Kern County (U.S.A.) door uitvloeiing ontstaan zouden zijn ¹¹⁰).

g). Oilshale. In eenige oilshales, waarvan het anorganische deel voornamelijk uit mergels of kleihoudende dolomiet bestaat, zoals de Kuckersiet (Estland) en de oilshale van New Brunswick (Canada) en Monte Promina (Italië) komen asfalten voor ¹¹¹). De eerste is vrij zeker autochtoon.

h). Kool. In kolenmijnen wordt op meerdere plaatsen asfalt aangetroffen. De bekendste zijn Monte Promina (Italië) en Nova Scotia (Canada) ¹¹²).

i). Veen. In Japan ligt nabij Akita een moeras, dat met een asfaltolie geïmpregneerd is ¹¹³).

j). Zwavel. De zwavel, die in het district Le Marche (Italië) gevonden wordt, bevat eenige procenten bitumen ¹¹⁴).

In de tabel op blz. 60 is een overzicht gegeven van de samenstelling van eenige belangrijke natuurlijke asfalt-soorten.

		bitumen in % van : tot : gemiddeld				bitumen in % van : tot : gemiddeld		
ASFALTEN VAN HOOG BITUMENGEHALTE.				ASFALKALKSTEEN.				
Manjak (Barbados)	90	—	98	U. S. A. Texas	10	—	20	15
Gilsonite (Utah)	90	—	100	Utah	6	—	14	
Boxelder (Utah)				Utah	50	—	75	
Doode Zee				Frankrijk Dépt. du Gard	5	—	16	11
Selenizza (Albanië)				Haute Savoye	5	—	29	
MEERASFALTEN.				Dépt. de l'Ain	2	—	8	
Trinidad *)				Elzas				12
Bermudez *)				Duitschland Limmer				8 ^{1/2}
Tamaulipas (Mexico) *)	60	—	75	Holzminden	3	—	10	8
ASFALTZANDEN.				Dalmatië	7	—	39	29
U. S. A. Kentucky	4	—	12	Tyrol				26
Oklahoma	6	—	17	Albanië	75	—	90	
Arkansas	5	—	16	Italië	7	—	15	
California	3	—	18	Palestina	13	—	25	
Utah	8	—	14	Boeton Lawele	19	—	35	26
Canada	10	—	20	Kaboengka	22	—	80	35
Spanje	7	—	20	Waisioe	20	—	44	37
Rusland	6	—	13	Wariti	12	—	45	
Syrië	7	—	24	Pisoaitana	4	—	7	

Deze getallen zijn ontleend aan de werken genoemd onder Nrs. 102 t/m 114, behalve de gegevens omtrent Boeton-asfalt, welke zijn overgenomen uit hoofdstuk 5 van dit proefschrift.

*) Het watergehalte van deze drie asfalten bedraagt resp. 32, 30 en 10—20 %.

HOOFDSTUK 4.

EXPERIMENTEN EN BESCHOUWINGEN IN VERBAND MET ASFALT-BITUMEN.

A. Vorming van asfalt-bitumen uit aardolie.

I. DESTRUCTIEVE DESTILLATIE EN CRACKING.

De theorie van NELLENSTEYN over de dissociatie van koolwaterstoffen werd op blz. 15 besproken. Hierbij wordt aangenomen, dat koolwaterstofmoleculen aan dissociatie onderhevig zijn, waarbij kleine groepen, welke slechts één koolstof-atoom bevatten, worden afgesplitst en grootere groepen kunnen overblijven. De mogelijkheid bestaat nu, dat een kleine groep zich met een grootere vereenigt, waardoor het oorspronkelijke molecule teruggevormd wordt, doch ook is er kans, dat twee kleine of twee groote groepen zich vereenigen tot nieuwe verbindingen; verder kunnen grootere groepen door omlegging tot onverzadigde of cyclische verbindingen weer den molecuulvorm aannemen, terwijl uit sommige groepen koolstof kan worden afgescheiden, welke asfalt-bitumen kan vormen, indien beschermende lichamen aanwezig zijn, doch die bij afwezigheid daarvan als cokes wordt neergeslagen.

Al deze verschijnselen worden inderdaad waargenomen, indien een koolwaterstofmengsel tot een hooge temperatuur verhit wordt ¹¹⁵), doch zullen volgens de theorie van NELLENSTEYN ook bij lagere temperatuur optreden, zoodat men uit dien hoofde alle destillaties als min of meer destructief moet beschouwen en zelfs het bewaren van koolwaterstoffen bij kamertemperatuur als een langzame cracking kan beschouwen. Natuurlijk zal hiervan in den regel weinig te bemerken zijn, doch soms kan men waarnemen, dat weinig stabiele koolwaterstofmengsels reeds bij kamertemperatuur veranderingen ondergaan, waarbij sporen asfalt-bitumen (bruinkleuring) en groote moleculen (gum-vorming) kunnen optreden. Het is mogelijk, dat deze omzettingen verband houden met disso-

ciaties aan de koolstofbindingen, doch tevens is gebleken, dat deze reacties door zuurstof sterk versneld worden.

II. INWERKING VAN ZUURSTOF ¹¹⁶).

Zuurstof bezit reeds bij lage temperatuur een vrij grooten invloed op koolwaterstoffen, zooals reeds blijkt uit het feit, dat men dikwijls een groote asfalt-accumulatie aantreft op een plaats, waar aardolie, die zelf geen of weinig asfalt-bitumen bevat, uit het gesteente gevloeid is. De sterke invloed van dit element op weinig stabiele koolwaterstofmengsels werd reeds in de vorige paragraaf aangehaald. NELLEENSTEYN toonde aan, dat de inwerking van zuurstof op koolwaterstoffen in hoofdzaak plaats vindt aan de kleine afgesplitste groepen.

De inwerking van zuurstof bij hogere temperatuur vindt reeds lang toepassing bij de bereiding van geblazen asfalt.

Zeer dikwijls treft men echter aardolie, welke asfalt-bitumen bevat, in de natuur aan in een reduceerend milieu ¹¹⁷); dit asfalt-bitumen kan dan moeilijk door oxydatie ontstaan zijn, zoodat voor het ontstaan dezer asfalten een andere verklaring moet worden gezocht.

III. INWERKING VAN ZWAVEL.

Vaak wordt in natuurasfalt een sterke geur van zwavelwaterstof waargenomen, terwijl een hoog zwavelgehalte in asfalten zoo dikwijls voorkomt, dat men het vroeger als een karakteristieke eigenschap van asfalt-bitumen beschouwde. Bovendien kan men de meeste koolwaterstof-mengsels door inwerking van zwavel in asfalt-bitumen omzetten, hetgeen zelfs technische toepassing gevonden heeft ¹¹⁸).

Hoewel op dit gebied reeds onderzoeken verricht waren ¹¹⁹), werden nog eenige onderzoeken gedaan, teneinde het quantitative verloop van deze reactie nog nader te bestudeeren ¹²⁰). De inrichting van deze proeven was als volgt:

In een kolfje, dat later als reactievat zou dienst doen, werd de betreffende olie en de zwavel afgewogen. Ten einde een goede roering in het reactievat te verkrijgen en tevens de gasvormige reactieproducten regelmatig te kunnen afvoeren, werd een stikstofstroom door de vloeistof geleid. Door achtereenvolgens te wasschen

met een alkalische pyrogallolopplossing en met een alkalische suspensie van mangano-hydroxyde en vervolgens in chloorcalcium te drogen, werden zuurstof en water uit het gas verwijderd. De gassen, die het reactievat verlieten, werden gekoeld in een Liebigschen koeler en eventueel condensaat werd opgevangen in een gewogen buisje. In een torentje met ijzeraarde en chloorcalcium werd de ontwikkelde zwavelwaterstof opgevangen. De gewichtstoename van het torentje geeft onmiddellijk de hoeveelheid gevormde H_2S aan.

Het kolfje met olie en zwavel werd boven de vrije vlam snel opgewarmd tot de gewenschte reactie-temperatuur, welke gewoonlijk binnen een minuut bereikt werd, waarna met een kleine vlam voor het behoud dezer temperatuur gezorgd werd. Na afloop van de proef werd het vloeibare reactieproduct uit het kolfje gegoten, waarbij het dikwijls bleek, dat op den bodem van het kolfje een laagje van een hard zwart cokesachtig materiaal afgezet was. Ten einde het gewicht van dit materiaal te bepalen werd het kolfje eenige malen uitgewassen met aether en gedroogd; de gewichtstoename werd genoteerd als gevormde cokes.

Als grondstoffen bij deze proeven werden gebruikt:

	s.g. $\frac{20}{4}$	moleculair gewicht (Kryoscopisch bepaald)	elementair analyse			n_D 20 °C	$\frac{n_F - n_C}{d} \times 10^4$
			% C	% H	% S		
paraffine	—	—	84,3	14,5	0,01		
paraffine-olie	0,8709	349	85,7	14,0	0,25	1,4761	111
Venezolaansche smeerolie	0,9165	424	85,0	13,2	1,2	1,5117	149
Edeleanu-extract	0,9982	266	88,8	10,1	0,5	1,5755	178
tetraline	0,9650	135	90,7	9,7	0,1		
anthraceen	—	—	94,0	5,6	0,07		

Van deze stoffen werd telkens 50 gram afgewogen, en met 5 gram zwavel verhit tot:

- een begin van H_2S ontwikkeling werd waargenomen;
- het reactiemengsel een zekeren tijd op de vastgestelde temperatuur geweest was, waarvoor gewoonlijk $260^\circ C.$, doch soms ook 210 of $300^\circ C.$ gekozen werd, terwijl de proeven met tetraline in

verband met het lage kookpunt van deze stof (207° C.) werden uitgevoerd bij 184° C onder terugvloei-coeling.

c. de H₂S ontwikkeling ophield.

Bij deze proeven bleek het volgende:

1e, het was mogelijk om meer dan 90 % van de toegevoegde zwavel in H₂S om te zetten,

2e, het asfalt-olie-residu had bijna geen zwavel opgenomen,

3e, de onderzochte stoffen konden worden ingedeeld in meer resistente ten opzichte van zwavel, zoals paraffine en anthraceen, en minder resistente, waartoe tetraline, de smeerolie en het Edeleanu-extract gerekend moeten worden. De paraffineolie staat tusschen beide groepen in; de verschillen tusschen deze groepen zijn:

	meer resistent ten opzichte van	minder resistent aantasting door zwavel
begin merkbare H ₂ S ontwikkeling	boven 140° C.	beneden 140° C.
duur der reactie bij 260° C. tot einde H ₂ S ontwikkeling	meer dan 5 uur	minder dan 5 uur
hoeveelheid afgescheiden koolstof	klein	groot
aard dezer koolstof	in hoofdzaak cokes	in hoofdzaak asfaltenen

Hierbij bleek tevens, dat men de beschermende lichamen in de eerste plaats moet zoeken bij koolwaterstoffen, die gemakkelijk door zwavel worden aangetast; hier vormt de afgescheiden koolstof in hoofdzaak asfaltenen, de koolwaterstoffen, die meer resistent tegen zwavel zijn, schijnen daarentegen weinig beschermende lichamen te bevatten en ze ook niet gemakkelijk te vormen.

Bij eenige proeven bleek het, dat de snelheid van den gasstroom practisch geen invloed had op het verloop van de reactie, terwijl ook

de invloed van de manier van verhitten gering was. Tevens bleek het, dat bij de temperaturen, die hier gebruikt werden, uit een zwavelrijke asfalt geen H_2S ontwikkeld wordt.

IV. INWERKING VAN ANDERE ELEMENTEN.

Behalve zuurstof en zwavel zijn er nog een aantal elementen, die uit koolwaterstoffen asfalt-bitumen kunnen vormen. Deze reactie kan langs verschillende wegen geschieden; om de verschillen duidelijk te doen uitkomen, is hieronder een schema gegeven, waarin de elementen gerangschikt zijn naar hun meest karakteristieke reactie met koolwaterstoffen. Zoo is zwavel ingedeeld bij de groep van elementen, die een vluchtige waterstof-verbinding geven, omdat deze reactie voor zwavel de hoofdreactie is, terwijl de andere reacties, waarbij organische zwavel-verbindingen ontstaan, slechts als nevenreacties beschouwd moeten worden. De indeeling wordt dan:

Groep 1: elementen, die zoowel met de koolstof, als met de waterstof uit de koolwaterstof vluchtige verbindingen vormen. Voor zoover ik heb kunnen nagaan behoort tot deze groep alleen zuurstof ¹²¹).

Groep 2: elementen, die een vluchtige waterstof-verbinding vormen, doch geen koolstof uit de koolwaterstof binden. Hiertoe behooren zwavel, selenium ¹²²), tellurium, jodium ¹²³).

Groep 3: elementen, die met grootere koolwaterstofgroepen verbindingen kunnen vormen, en eveneens een vluchtige waterstof-verbinding kunnen geven, zooals chloor ¹²⁴) en broom.

Groep 4: elementen, die vluchtige waterstof-verbindingen geven, welke echter weer spoedig ontleden, waarbij het betreffende element teruggevormd wordt, zoodat aan de koolwaterstof veel meer waterstof onttrokken kan worden, dan overeenkomt met de hoeveelheid van de waterstof-verbinding, die door analyse teruggevonden wordt. Tot deze groep behooren arsenicum en borium.

Groep 5: elementen, die geen vluchtige verbindingen leveren of waarvan de waterstofverbinding onmiddellijk weer ontleed wordt. Hiertoe behooren vanadium, silicium, nikkel, antimonium, germanium.

Voor de samenstelling van deze groepen-indeeling is gebruik gemaakt van de beschikbare gegevens uit de literatuur, aangevuld door eenige eigen experimenten, welke werden uitgevoerd met alle

genoemde elementen uit bovenstaand schema, uitgezonderd zuurstof en de halogenen.

B. Directe vorming van asfalt-bitumen uit bestanddeelen van het protobitumen.

I. BITUMENVORMING UIT EIWITTEN BIJ HOOGTEMPERATUUR.

a. *eiwitten als protobitumen.*

Zooals reeds vroeger (blz. 14) uiteengezet werd, bestaat er een overeenkomst in gedrag tusschen koolwaterstoffen en stoffen, die koolwaterstof-radicalen bevatten, welke aan andere groepen gebonden zijn. In dergelijke stoffen kan men dus evenals in koolwaterstoffen dissociaties aan de koolstof-koolstof-bindingen verwachten, welke eenige overeenkomst zullen vertoonen met de dissociatie in de koolwaterstof, waaruit men het betreffende radicaal ontstaan zou kunnen denken. Zoo ligt het in de lijn der verwachting, dat stoffen, die lange onvertakte verzadigde koolwaterstofketens bevatten, zoals de vetzuren uit de meeste vetten, overeenkomst zullen vertoonen met hoogere paraffine-koolwaterstoffen. De dissociatie zal niet groot zijn en bij ontleding is weinig asfalt-bitumen te verwachten. In stoffen, die per molecule veel cyclische of vertakte koolwaterstofradicalen bevatten, zoals de meeste eiwitten, zal een sterke dissociatie kunnen optreden. Bij ontleding van dergelijke stoffen kunnen voldoende hoeveelheden van de beschermende lichamen ontstaan, zoodat de kans op vorming van asfalt-bitumen veel grooter is. Eiwitten bevatten echter behalve koolstof en waterstof ook nog zuurstof, stikstof en soms zwavel en fosforus in aanmerkelijk grootere hoeveelheden dan de bitumina. Als omzetting van eiwitten in bitumen mogelijk is, moet hierbij het grootste deel dezer elementen verwijderd worden, hetzij als element, hetzij als een of andere verbinding, die dit element bevat. Omdat deze elementen te zamen ongeveer 40 % van het eiwitmolecule vormen, is de verwijdering daarvan een zeer ingrijpende reactie, waarbij de kans op afscheiding van koolstof in den vorm van asfalt-bitumen groot is.

b. *omzetting van eiwitten zonder toevoeging van stoffen, die versnellend of regelend op de omzetting werken.*

Op een groot aantal manieren werd getracht eiwitten in asfalt-

bitumen om te zetten. Als grondstoffen bij deze proeven werden steeds gebruikt handelskwaliteit caseïne en gelatine, die in een exsiccator boven calciumchloride gedroogd werden.

1°. door verhitting in een open vat ontstonden achtereenvolgens lijmachtige producten en cokes (proeven 101 en 102);

2°. door verhitten in een gesloten autoclaaf ontstonden soortgelijke producten (proef 103).

Van deze producten was vrijwel niets oplosbaar in zwavelkoolstof, benzol of nitrobenzol, welke oplosbaarheid karakteristiek is voor bitumina.

c. invloed van een verdeelmiddel.

De vorming van cokes deed plaatselijke oververhitting vermoeden. Om deze te vermijden werd door WATERMAN en DOTING ¹²⁵⁾ bij hun proeven een vloeibaar verdeelmiddel toegevoegd. Dit voorbeeld werd hier gevolgd. Er werd gezocht naar een verdeelmiddel, dat voldeed aan de volgende eigenschappen:

1°. het verdeelmiddel mag zelf geen deel nemen aan de reactie en moet dus aan het einde van de proef nog als zoodanig aanwezig zijn;

2°. het moet vrijwel volledig verwijderd kunnen worden;

3°. het mag de autoclaaf en de appendages niet aantasten.

Een zeer gunstig verdeelmiddel leek mij benzylacetaat, waarin asfalt-bitumen goed oplost in de warmte, doch bij kamertemperatuur vrijwel niet. Bij deze proeven (nrs. 108, 109 en 110) werd een product verkregen, dat sterke overeenkomst met asfalt-bitumen vertoonde, doch het bleek, dat het benzylacetaat in het asfalt-bitumen was opgenomen en dat bij verwijdering daarvan slechts een cokesachtig product overbleef. Bovendien veroorzaakte het een sterke aantasting van de ijzeren autoclaaf.

Toen werden proeven met de volgende verdeelmiddelen genomen:

1°. tetraline (proeven 111 en 121), ontstaan door gedeeltelijke hydrogenatie van naftaline;

2°. glycerine (proef 112);

3°. een fractie van een Edeleanu extract van een Venezuela aardolie (kookpunt 180—230° C.) (proeven 113 en 123);

4°. een mengsel van paraffine koolwaterstoffen, dat op de volgende wijze bereid werd: cocosvet werd met een nikkel-

katalysator bij 410° C. en 250 atm. maximum waterstof-druk gehydrogeneerd; na gefractioneerde destillatie werd de fractie 180—250° C. achtereenvolgens geschud met 20 % oleum, met water, met 30 % NaOH en met water; hierna werd opnieuw gedestilleerd, waarbij de fractie 200—235° C. afgezonderd werd om als verdeelmiddel te dienen bij de proeven 114, 124, 126 en 127.

Ten einde een hoogen druk tijdens de proeven te verkrijgen werd bij eenige proeven een begindruk van waterstof gegeven (proeven 114, 121 t/m 127).

Bij deze proeven bleek:

1°. dat het verdeelmiddel glycerine steeds producten gaf, die goed in water oplosbaar waren;

2°. dat het verdeelmiddel tetraline de cokesvorming niet belette;

3°. dat met het Edeleanu extract een heteroog product ontstond, dat sporen asfalt-bitumen bevatte;

4°. dat met het mengsel van paraffine-koolwaterstoffen een product werd gevormd, dat uit twee lagen bestond, een kleurlooze bovenlaag, die in hoeveelheid, aniliepunt en kookpunt weinig verschilde van het oorspronkelijke verdeelmiddel en een onderlaag, die zwart en kleverig was en waarvan een deel oploste in water, doch die ook asfalt-bitumen bevatte;

5°. dat het gehalte aan asfalt-bitumen grooter was, naarmate de begindruk hooger was;

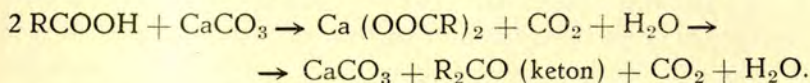
6°. dat de hoeveelheid asfalt-bitumen toenam, wanneer een proef langer duurde;

7°. dat het weinig verschil maakte of caseïne, dan wel gelatine gebruikt werd.

d. proeven met een katalysator, bestaande uit aardalkalicarbonaten.

Bij proeven van anderen op het gebied der cracking, werd soms het resultaat aanmerkelijk verbeterd door het gebruik van een vloeibaar indifferent verdeelmiddel. Hier was het succes echter gering, zoodat naar een andere methode van omzetting gezocht moest worden, nu een gewone cracking niet veel succes had. Er werd dus gezocht naar een stof, welke de afsplitsing bevordert van zuurstof of stikstof uit de amino-zuren, die het eiwit-molecule vormen, en die tevens in de

natuur dikwijls in de nabijheid van asfalt wordt aangetroffen. Calciumcarbonaat en magnesiumcarbonaat blijken aan deze voorwaarden te voldoen. Zij worden dikwijls in natuurasfalten aangetroffen en ontleden organische zuren volgens de vergelijking:



Het kwam mij niet onwaarschijnlijk voor, dat uit deze stikstofhoudende ketonen de rest van de zuurstof, benevens de stikstof en een deel van de zwavel gemakkelijker verwijderd zouden kunnen worden, dan uit het oorspronkelijke eiwit. Bij de experimenten met mengsels van eiwitten met aardalkalicarbonaten bleek dit inderdaad het geval te zijn, zooals de volgende proeven aantoonen:

Proef 130. Een mengsel, bestaande uit 18 gr. gelatine, 18 gr. caseïne en 4 gr. calciumcarbonaat, werd onder een begindruk van 37 atm. waterstof gebracht en gedurende 3 uur op 265° C. verhit. De druk steeg hierbij tot ruim 60 atm. Hierbij was een product ontstaan, dat een asfaltachtig uiterlijk bezit en waarvan een klein deel oplosbaar was in zwavelkoolstof. Ook in alcohol en in water waren echter nog merkbare hoeveelheden van het reactieproduct oplosbaar.

Proeven 131 en 132. Door den katalysator zeer grondig met de eiwitten te mengen tot een op het oog homogeen product, werd in alle volgende proeven getracht het contact tusschen de stoffen te verbeteren. Tevens werd de hoeveelheid CaCO_3 grooter genomen. Voor proef 131 was dit ruim 16 %. Voor nr. 132 werd nog meer katalysator gebruikt (33 %). Het reactieproduct was vrij hard (door de groote hoeveelheid anorganisch materiaal) en weer iets beter oplosbaar in zwavelkoolstof en benzol. Een mikroskopisch en ultramikroskopisch onderzoek leerde echter, dat er bij deze proeven mikroskopisch waarneembare zwarte deeltjes waren gevormd en slechts weinig ultramikroskopische deeltjes. Waarschijnlijk was bij deze proeven het mengsel te lang op hooge temperatuur geweest, zoodat een deel der beschermende lichamen weer ontleed is; ook is het mogelijk, dat het mengsel te snel verhit werd, zoodat er reeds koolstofafscheiding plaats vond, voordat er voldoende beschermende lichamen gevormd waren.

Proef 133. Hierom werd een volgende proef bij aanmerkelijk lagere temperatuur gedaan. Hierbij werd een sterk volumineus magnesiumcarbonaat gebruikt. Een kleine hoeveelheid hiervan, goed door de massa gemengd, waarborgde dus, dat de eiwitten zeer grondig in contact met den katalysator kwamen. Door 20 gr. caseïne, 20 gr. gelatine, 20 gr. calciumcarbonaat en 3 gr. magnesiumcarbonaat, zeer grondig te mengen en onder een begindruk van 33,0 atm. waterstof 10 uur te verhitten op 220—240° C. (maximum 245° C.) werd een druk bereikt van 77,4 atm. (bij 230° C.), hetgeen overeenkomt met een gasontwikkeling van ca. 18 L. (bij 0° C. en 1 atm.).

Het gevormde product is in water onoplosbaar, lost weinig op in aether en vrij goed in zwavelkoolstof, benzol en tetrachloorkoolstof. Het bestaat uit 42 % organische en 58 % anorganische stof. Van de organische stof lost ruim 67 % op in zwavelkoolstof of benzol. Deze oplossing vertoont vrijwel geen onder het mikroskoop zichtbare deeltjes. Echter geeft ze ultramikroskopisch een levendig beeld, de deeltjes toonen een duidelijke, hoewel niet zeer heftige Brownsche beweging. *Dit product is dus in eigenschappen gelijk aan een natuur-asfalt.* Rendement: 40 gr. eiwitten gaven 23 gr. gas en 17 gr. residu. Van deze 17 gram zijn ruim 67 % of ruim 11 gram asfalt-bitumen, dus het rendement bedroeg 27 %. Door verlenging van den duur van de proef werd getracht of het geheele residu asfaltachtig gemaakt kon worden. Bij volgende proeven kon inderdaad het rendement aan asfalt-bitumen in het reactieproduct verhoogd worden. Echter toonden deze reactieproducten overigens een sterke overeenkomst met dat van proef 133 en verschillen van natuurlijke asfalt-bitumina slechts door hun onaangename geur, welke doet denken aan sterk verhitte eiwitten, b.v. geschroeide wol.

e. proeven met andere anorganische bijmengsels.

Om na te gaan of de vorm, waarin de aardalkalicarbonaten voorkomen, nog van eenige beteekenis is, werd een proef gedaan, waarbij het grove deel van het anorganische materiaal uit Boeton-asfalt (deeltjes grooter dan 74 μ) als katalysator werd gebruikt. (Proef 137). Door den aard van het materiaal was hier een zeer grondige menging niet mogelijk, doch na 12 uur bij 240° C. werd een product verkregen, waarvan de organische stof voor ruim 75 % uit bitumen bestond. Door het feit, dat het niet bitumineuze deel een zwarte

VORMING VAN ASFALT UIT EIWITTEN EN CaCO_3 EN Mg CO_3

Proef Nr.	Grondstof	Katalysator	Druk in atm.		Gem. temp.	Tijds- duur uren	Extract met benzol	Uiterlijk van het reactieproduct
			begin	maxi- mum				
130	18 gr. caseine 18 „ gelatine	4 gr. Ca CO_3	37	60	265°C	3	kleine, maar duidelijk zichtbare hoeveelheden	asfaltachtig, doch iets doffer dan natuurlijke asfalt
131	20 gr. caseine 20 „ gelatine	8 gr. Ca CO_3	32	61	260°C	2		„
132	als 131	20 gr. Ca CO_3	30	62	250°C	2 $\frac{1}{2}$	10 %	„
133	20 gr. caseine 20 „ gelatine	20 gr. Ca CO_3 3 „ Mg CO_3	33	77	235°C	10	67 %	vertoont sterke gelijkenis met natuur-asfalt
134	20 gr. caseine 30 „ gelatine	20 gr. Ca CO_3 5 „ Mg CO_3	32	96	215°C 240°C 260°C	5 $\frac{1}{2}$ 6 6	75 %	als 133
135	als 134	30 gr. Klei	30	60	235°C	6	5 %	als 131
137	als 134	25 gr. zand-fractie uit Boeton-asfalt	32	76	240°C	12	75 %	gelijkt op Lawele- asfalt (zie hoofd- stuk 5)
139	als 134	25 gr. diatomeeën- aarde	32	66	240°C	8	2 %	bruin poederig materiaal met zwarte vlekken
140	20 gr. caseine 30 „ gelatine 5 „ sesamolie	als 134	32	53	230°C	4 $\frac{1}{2}$	als 131	bruinzwart, zachter dan de voorgaande
141	als 140	als 134	32	94	240°C 300°C	4 $\frac{1}{2}$ 4	80 %	gelijkt op 133 en 134, doch is zachter
142	20 gr. caseine 30 „ gelatine 15 „ sesamolie	als 134	32	71	270°C	6	94 %	gelijkt op 141, doch is nog zachter
144	20 gr. caseine 30 „ gelatine 5 „ zetmeel	als 134	32	95	260°C 300°C	6 $\frac{1}{2}$ 5 $\frac{1}{2}$	80 %	ongeveer als 133 en 134
145	20 gr. caseine 30 „ gelatine 5 „ glucose	als 134	32	80	*)		83 %	als 144

*) Gedurende 4 $\frac{1}{2}$ uur geleidelijk stijgend van 200° C tot 300° C, daarna 4 $\frac{1}{2}$ uur op 310° C, vervolgens 3 uur op 320° C.

kleverige massa was, kon niet worden nagegaan, of er in den katalysator veranderingen waren opgetreden.

Tenslotte werden nog eenige proeven gedaan met klei (proef 135) en met diatomeeënaarde (proef 139). Omdat de klei nog calciumcarbonaat en magnesiumcarbonaat bevatte (te zamen opgegeven als 8 %, berekend als calciumcarbonaat), was hier dus nog een kleine hoeveelheid katalysator aanwezig. De omstandigheden werden gekozen als bij proef 133, doch er werden producten verkregen, die slechts kleine hoeveelheden asfalt-bitumen bevatten.

II. BITUMENVORMING UIT MENGSELS, WELKE BEHALVE EIWITTEN NOG ANDERE GRONDSTOFFEN BEVATTEN; BIJ HOOGTE TEMPERATUUR.

a. *proeven met eiwitten en andere stoffen uit het protobitumen onder invloed van een katalysator.*

Omdat eiwitten in de natuur nooit zuiver voorkomen, moeten de stoffen, die eiwitten begeleiden, met de eiwitten in asfalt-bitumen kunnen worden omgezet. Te dien einde werden eenige mengsels van eiwitten en vetten (proeven 140, 141, 142) en eiwitten en koolhydraten (144 en 145) verhit. Het bleek, dat het reactieproduct overeenkwam met dat van proeven 132 en 133, doch een grooter gehalte had aan asfalt-bitumen. Bovendien was het asfalt-bitumen meer vloeibaar naarmate er meer vet in de grondstof werd gebruikt. Uit enkel vetten verkrijgt men een volkomen aardolieachtig product en naarmate meer eiwitten in de grondstof voorkwamen, gelee het eindproduct meer op een hard asfalt-bitumen. In de asfaltenen uit de proeven 141 en 142 werd gereageerd op de aanwezigheid van koolstofkernen (zie blz. 20). Na oxydatie met KMnO_4 bleek melietzuur gevormd te zijn, dat zoowel door kleurreacties, als mikrochemisch kon worden aangetoond.

b. *proeven met mengsels, die vetzure zouten bevatten.*

Twee mengsels van eiwitten met calcium-zouten van vetzuren werden zonder begindruk verhit en leverden beiden een product, dat paraffineachtig aanvoelde, en ca. 50 % bitumen bevatte, waarvan een groot deel asfalt-bitumen was.

III. BITUMENVORMING UIT EIWITTEN, ZONDER GEBRUIK TE MAKEN VAN HOOGE TEMPERATUUR.

Uit de proeven, die in het voorgaande deel van dit hoofdstuk besproken zijn, is gebleken, dat het mogelijk is om eiwitten in asfalt-bitumen om te zetten bij temperaturen, welke gewoonlijk boven de 200° C. lagen. In de hoofdstukken 2 en 3 is er echter herhaaldelijk op gewezen, dat er natuurlijke bitumina bestaan, welke bij veel lager temperatuur gevormd moeten zijn. Natuurlijk is het bij een laboratoriumproef niet mogelijk, om bij temperaturen tusschen 20 en 60° C. een volledige omzetting in bitumen te verkrijgen. Deze duurt bij 240° C. ongeveer 12 uur, zoodat men moet aannemen, dat hiervoor bij 50 of 60° C. eenige eeuwen noodig zijn (zie blz. 38). De mogelijkheid bestaat echter, dat na eenige maanden bij een lage temperatuur een begin van bitumenvorming zal zijn waar te nemen, althans indien deze reactie bij lagere temperaturen nog op dezelfde wijze verloopt en de temperatuursfactor gunstig is. In dit geval bestaat de mogelijkheid, dat een begin van bitumenvorming kan worden herkend door den geur van de gasvormige reactie-producten en door een verkleuring van de vaste stoffen. Door extractie met benzol of zwavelkoolstof zal dan getracht worden te bewijzen, dat deze verkleuring aan bitumen toegeschreven moet worden. Om dit na te gaan, werden de volgende stoffen in een mortier grondig gemengd:

- 60 gram gelatine,
- 30 gram caseïne,
- 5 gram calciumoleaat,
- 5 gram calciumstearaat,
- 25 gram calciumcarbonaat,
- 5 gram magnesiumcarbonaat.

Van dit mengsel werd circa 100 gram in een autoclaaf gebracht, welke met waterstof van ongeveer 20 atm. gevuld werd. Door middel van een thermostaat werd de temperatuur hiervan op 49,5° C. gehouden.

De proef 151 werd begonnen op 24 Januari 1934 te 5 uur n.m. Wegens geringe lekkage werd 25 Januari en 26 Januari gedurende eenige uren onderbroken. Toen de proef 26 Januari te 11 uur v.m. opnieuw werd aangezet, bedroeg de druk 18,9 atm. en bereikte daarna de volgende waarden:

7 Februari tot 14 Maart	19,1 atm.
14 April tot 28 April	18,9 atm.
15 Mei tot 23 Mei	19,0 atm.
23 Juni	18,8 atm.

Op 23 Juni werd de verwarming afgezet, waarna de druk terug liep tot 17,7 atm. Toen op 21 Juli de autoclaaf geopend werd, bedroeg de druk 17,4 atm.

Toen de gassen afgelaten werden, bleken deze een uitgesproken aardolie-geur te hebben; het bleek echter, dat de waterstof, waarmee de begindruk gegeven was, een dergelijken geur verspreidde. De gassen werden gekoeld met koolzuur en aceton, waarbij een weinig vaste stof achterbleef. Deze bestond hoofdzakelijk uit water, daarnaast kon koolzuur worden aangetoond, terwijl vermoedelijk ook sporen ammoniak aanwezig waren.

Ook in de vaste stoffen waren eenige veranderingen waar te nemen, de kleur was van gelig wit overgegaan in lichtbruin, de deeltjes waren samengeklonterd, terwijl de geur aan die van stinkkalk deed denken. De bruingekleurde producten waren oplosbaar in CS_2 , losten niet op in water of alcohol.

Door een ongesteldheid was ik gedwongen het onderzoek van de reactie-producten uit te stellen tot April 1935. Toen bleek het, dat de geur van bitumen had plaats gemaakt voor een van ranzig vet, welke ook werd waargenomen aan het deel, dat niet in de autoclaaf geweest was (152). Ter vergelijking werd een versch mengsel (153) bereid van dezelfde samenstelling, als die, welke in November 1933 gebruikt werd voor proef 151.

Het reactieproduct van 151 en de producten 152 en 153 werden geëxtraheerd met benzol en zwavelkoolstof en de extracten werden drooggedampt en gewogen. Terwijl 153 slechts zeer weinig extract gaf (0,4 %), bleek dat van 151 en 152 verrassend groote percentages der organische stoffen oplosbaar waren geworden (resp. 26 % en 19 %), welke echter meer het uiterlijk van vetten, dan van bitumina hadden. Het zuurgetal van 151 bedroeg 248, van 152 was dit 260 en de verzeepingsgetallen dezer extracten bedroegen resp. 256 en 258, het percentage onverzeepbaar resp. 13 % en 10 %; 151 bestond dus voor ongeveer 23 %, 152 voor circa 17 % uit zuren of stoffen, die gemakkelijk daarin overgaan. Deze moeten althans voor een deel uit de eiwitten gevormd zijn, want de vetzure zouten

kunnen hoogstens 10 % organisch zuur aan het mengsel toegevoegd hebben. Om na te gaan of een deel dezer zuren uit glycerine-esters afkomstig was, werd het waterige deel van de verzeepingsproef, waaruit het onverzeepbare reeds verwijderd was, drooggedampt, opgenomen in 2 c.c. KOH (12 %) en onder afkoelen ongeveer 10 minuten geschud met eenige druppels benzoylchloride ¹²⁶). Hierna ontstond een flauwe troebeling. Eenige dagen later had zich in het buisje met 151 eenig neerslag gevormd, 152 toonde nog slechts de lichte troebeling. Het neerslag van 151 werd afgefiltreerd, uitgewassen met azijnzuur (25 %) en met water en vervolgens uit 60 % alcohol omgekristalliseerd. Telkens was geënt met een weinig zuiver glyceryltribenzoaat, terwijl tenslotte nog wat van deze stof werd toegevoegd, zoodat een mengsel verkregen werd, dat circa 15 % van de onbekende stof en circa 85 % glyceryl-tribenzoaat bevatte. De smeltpunten waren: voor het zuivere benzoaat; 72,8° C. voor bovenstaand mengsel: 73,1° C. Er is dus waarschijnlijk eenige glycerine aanwezig geweest; in dit monster was zeker niet meer dan 5 m.g. aanwezig, terwijl het, indien het geheel uit glycerine-esters bestaan had, ongeveer 98 m.g. glycerine had kunnen leveren.

Het onverzeepbare deel van het reactieproduct 151 werd met aether in een kolf gedurende een nacht geweekt, afgefiltreerd door een gewogen filter, gedroogd en gewogen. Het bruine kleverige neerslag vertoonde overeenkomst met de asfaltene uit onvolledig gebituminiseerde asfalten. Na „oplossen“ in xylol kon een ultramikroskopisch beeld worden verkregen met een flauwe Brownsche beweging. Hiermede is dus aangetoond, dat er asfalt-bitumen ontstaan is. Door te kort aan materiaal kon de asfaltene-bepaling niet volgens de standaard-voorschriften uitgevoerd worden, waardoor dus slechts een benaderingswaarde verkregen werd.

Hier komen dus te zamen voor een kleine hoeveelheid bitumen en een ander materiaal, dat uiterlijke overeenkomst vertoont met vetzuren en soortgelijke eigenschappen bezit als het door E. WASMUND beschreven adipocire (lijkenwas). Deze stof werd door hem aangetroffen in doode organismen, welke langen tijd onder water aan bepaalde anaërobe reacties blootgesteld geweest zouden zijn ¹²⁷). Eiwitten worden volgens WASMUND in kalkhoudend water met een vrij goed rendement in adipocire omgezet, welke stof de eerste schrede zou zijn in het bituminisatie-proces, dus het anabitumen van ENGLER.

Met proef 151 is bewezen, dat bitumenvorming uit eiwitten bij lage temperatuur mogelijk is. Het is denkbaar, dat deze omzetting zoowel zuiver chemisch, als onder den invloed van mikroben heeft plaats gevonden. Prof. Dr. A. J. KLUYVER, was zoo vriendelijk het reactie-product voor mij te onderzoeken, doch daar op dit oogenblik het product reeds ± 10 maanden aan de lucht was bewaard gebleven, was het niet mogelijk te beslissen, of de in vrij groot aantal aangetroffen bacteriën, bij de eigenlijke omzetting hadden medegewerkt, dan wel zich in het finale product later hadden ontwikkeld.

Ten einde na te gaan of het bitumen, dat bij de proef 151 gevormd was, het resultaat was van een chemische of van een mikrobiologische omzetting, werd een nieuwe serie proeven aangezet. Als grondstof hiervoor diende een mengsel van dezelfde samenstelling, als voor de proeven 151 en 152 gebruikt was. Dit mengsel werd verdeeld in porties van ongeveer 10 gram elk en aan sommige van deze porties werd een hoeveelheid van een desinfectie-middel toegevoegd, aan andere niet. De keuze van het desinfectie-middel werd bepaald door de volgende eischen:

1°. Omdat de geur een belangrijke aanwijzing kan zijn, of er bitumenvorming heeft plaats gevonden, mag het desinfectiemiddel geen eigen geur bezitten, en ook geen oorzaak zijn van de vorming van stoffen met een eigen geur.

2°. De desinfectiemiddelen mogen niet chemisch reageeren met het mengsel, dat zij beschermen, omdat anders kans bestaat, dat het desinfectiemiddel onwerkzaam gemaakt wordt of een deel van de reagerende stoffen aan de bituminisatie onttrokken wordt.

Omdat het laatste niet altijd met zekerheid te voorspellen was, werden een aantal anorganische stoffen uitgekozen, welke na afloop vergeleken konden worden. Waarschijnlijk zou het dan mogelijk zijn, uit te maken, welke desinfectiemiddelen storend gewerkt hebben.

Tevens werd van deze gelegenheid gebruik gemaakt om nog eenige andere proeven te nemen. Dikwijls treft men in bitumina vanadium- en molybdeenverbindingen aan, welke mogelijk een rol bij de bitumenvorming gespeeld hebben. Ten einde hierover een denkbeeld te verkrijgen, werden eenige mengsels bereid, waaraan een hoeveelheid van deze stoffen was toegevoegd. Op deze wijze

werden 12 mengsels verkregen, waaraan de volgende nummers gegeven werden, welke in het vervolg als aanduiding van het betreffende mengsel zullen worden gebruikt.

nummer:	desinfectie-middel:	verdere toevoeging:
161	geen	geen
162	$\frac{1}{4}$ % natriumfluoride	geen
163	$\frac{1}{4}$ % mercurichloride	geen
164	$\frac{1}{4}$ % zilvernitraat	geen
165	2 % kopersulfaat	geen
166	$\frac{1}{4}$ % thalliumcarbonaat	geen
167	$\frac{1}{4}$ % thalliumacetaat	geen
168	$\frac{1}{4}$ % boorzuur	geen
169	geen	geen
170	$\frac{1}{4}$ % natriumfluoride	15 % ammoniumvanadaat
171	$\frac{1}{4}$ % natriumfluoride	15 % molybdeen hydreerings- katalysator
172	$\frac{1}{4}$ % natriumfluoride	15 % ammoniumvanadaat en 15 % molybdeen- hydreerings-katalysator.

De grondstof, waaraan deze stoffen werden toegevoegd, had voor de nummers 161 tot en met 171 dezelfde samenstelling als de grondstof, die voor proef 151 werd gebruikt. Voor nr. 172 werd een dergelijk mengsel bereid, doch zonder de aardalkalicarbonaten.

Van ieder dezer mengsels werd ongeveer 7 gram in een glazen kristalliseerschaaltje gebracht, dat voorzien is van het betreffende nummer. Deze schaaltes werden in twee autoclaafjes geplaatst, waarbij er op gelet werd, dat de twee blanco-proeven in verschillende autoclaven gezet werden. Beide autoclaven werden met één manometer verbonden en daarna met waterstof gevuld. Omdat bij proef 151 gebleken was, dat de waterstof een eigen geur bezat, welke aan bitumen deed denken, werd de waterstof, die voor deze serie proeven gebruikt moest worden, eerst reukloos gemaakt. Dit ging het beste door middel van filtratie door norit-tabletten. Op deze wijze was het mogelijk den geur uit de waterstof weg te nemen.

Ten einde deze serie iets vlugger klaar te hebben, dan de vorige,

werden deze proeven bij 60° C. gedaan. Nadat het toestel met waterstof gevuld was, bleek de aanvangsdruk 22,4 atm. te zijn. Deze nam langzamerhand af, doch de druk verminderde met aanvankelijk afnemende snelheid, zoodat de vermindering gedurende den eersten tijd vermoedelijk meer toe te schrijven was aan waterstof-opname in een of meer van de schaaltes, dan aan lekkage.

De druk bedroeg:

17—26 Juni 22,4 atm.

1—10 Juli 22,2 atm.

25—28 Juli 22,0 atm.

De proef werd van 28 Juli tot 13 Augustus onderbroken.

13 Augustus—4 September 22,0 atm.

Hierna begon de druk steeds sneller te dalen, om bij het einde der proef, op 8 October, nog slechts 20,8 atm. te bedragen.

De temperatuur was tijdens de proef goed constant en bedroeg bijna altijd 60,0° C. Alleen bij het aanzetten van de proef werden iets hogere temperaturen waargenomen: op 17 Juni 60,5° C. en op 13 Augustus 60,2° C. als maxima.

Op 8 October werd de verwarming afgezet en den volgenden dag werd het toestel geopend. Eerst werden de gassen afgelaten. Deze werden door een condensatievat geleid, dat met vloeibare lucht gekoeld werd, terwijl de gassen, die hierin niet gecondenseerd werden, werden opgevangen in niveau-flesschen. Het bleek, dat in de niveau-flesschen totaal 5,3 liter gas opgevangen was, terwijl het gecondenseerde deel na verdamping een volume van 60 cc. bleek te bezitten. Het laatste bevatte ongeveer 28 % CO₂. Ammoniak en koolwaterstoffen konden in deze gassen niet herkend worden, ook H₂S was afwezig.

Er werden aanwijzingen gevonden, die op bitumenvorming duiden; de meeste monsters hadden een bitumen-geur, die in enkele gevallen zeer duidelijk waarneembaar was. Bovendien werd na extractie met kokende benzol een bruingekleurd extract verkregen. Na verdamping van de benzol, bleek het, dat de verkregen extracten, een zeer hoog aschgehalte hadden (15—18 %), wat door centrifugeeren teruggebracht kon worden tot ongeveer 4 %. Bij het centrifugeeren werd een precipitaat verkregen, dat ongeveer een derde van de hoeveelheid der door extractie gewonnen stof uit-

maakte; het bedroeg dus eenige malen meer, dan uit de vermindering van het aschgehalte verwacht zou worden.

Ten einde iets naders over de samenstelling dezer precipitaten te weten te komen, werden deze mikrochemisch onderzocht. Bij deze en andere mikrochemische onderzoekingen was de heer Ir. H. GRAVESTEIN zoo goed, mij met raad en daad bij te staan, waardoor het mogelijk was met enkele milligrammen stof nog eenige analyses te maken. Een kwalitatief onderzoek leerde, dat zoowel de asch, als het bij centrifugeeren verkregen precipitaat, in hoofdzaak uit magnesium-verbindingen bestonden, terwijl vrij veel calcium en kleine hoeveelheden ijzer, natrium en kalium herkend konden worden. Ook een deel der toegevoegde antiseptica bleek in het extract terecht gekomen te zijn. De geprecipiteerde stoffen bestonden in hoofdzaak uit vlokkige materialen en voor een klein deel uit gekristalliseerde producten, waarvan slechts enkele kristallen tusschen gekruiste nicols zichtbaar gemaakt konden worden. Een deel dezer stoffen loste op in verdund azijnzuur, terwijl het heele neerslag in verdund zoutzuur oploste. Uit het feit, dat bij oplossen in zuren slechts een geringe gasontwikkeling optrad, kon worden afgeleid, dat de carbonaten slechts een gering percentage van het geheele neerslag uitmaken. Uit eiwitten en aardalkalicarbonaten zijn dus verbindingen gevormd, die waarschijnlijk als tusschenproducten bij de bituminisatie zullen kunnen worden beschouwd, doch waarvan te weinig aanwezig was, om uit te maken aan welke zuurrest het calcium en het magnesium in deze gevallen gebonden was.

Omdat van de extracten slechts eenige tientallen milligrammen beschikbaar waren, was een volledig onderzoek van elk dezer extracten niet mogelijk. Om een denkbeeld te verkrijgen van de eigenschappen dezer producten, werden telkens de onderzoekingen verricht met een of meer extracten, zoodat van de andere extracten voldoende materiaal voor de overige onderzoekingen overbleef. Ter vergelijking werden van eenige producten, die buiten de autoclaven bewaard waren, en van de nummers 151 en 152 extracten gemaakt, terwijl eenige resten van extracten, welke vroeger uit deze materialen verkregen waren, eveneens gecentrifugeerd werden. Uit de monsters 171 en 172, die den molybdeen-katalysator bevatten, was het niet mogelijk een extract te verkrijgen.

Met de nummers 161, 165 en 168 werden zeer fraaie ultramikroskopische beelden verkregen, die een zeer sterke Brownsche beweging vertoonden. Ook de extracten uit de materialen, die niet in de autoclaven geweest waren, gaven een ultramikroskopisch beeld. Het aantal deeltjes was hier echter gering.

In nummer 161 werd een mikro-asfaltene-bepaling uitgevoerd, door 20 mg. hiervan te behandelen, zooals dit bij een normale asfaltene-bepaling geschiedt, doch alle bewerkingen uit te voeren met het honderdste deel van de gebruikelijke hoeveelheden. Op deze wijze werd een asfaltene-gehalte van 29 % gevonden.

De asfaltene van de nummers 161, 165 en 166 werden na extractie met aether, geoxydeerd met KMnO_4 . Hoewel de hoeveelheid materiaal zeer gering was, kon toch met BaCl_2 een gele troebeling worden verkregen, hetgeen onder deze omstandigheden als een zoo krachtig mogelijke aanduiding beschouwd moet worden, dat deze asfaltene, evenals die uit natuurlijke asfaltene, koolstofkernen bevatten.

Zuurgetallen werden bepaald in een versch en in een oud extract van nummer 151, in een oud extract van nummer 152, in de nummers 164 en 169 en in het extract van het deel van 169, dat niet in de autoclaven geweest was. De monsters, die gedurende langen tijd met lucht in aanraking waren geweest, hadden hooge zuurgetallen, terwijl de monsters, die na de menging slechts korten tijd aan de lucht gestaan hebben, lage zuurgetallen hadden. Andere gevolgen van bewaren onder aërobe condities schijnen te zijn: de bitumengeur verdwijnt en maakt plaats voor een geur van ranzig vet; er worden zure producten gevormd van een vettig uiterlijk met laag asfaltene-gehalte. De anaërobe condities in de autoclaven schijnen daarentegen bitumenvorming te bevorderen. Het is echter niet zeker of dit moet worden toegeschreven aan de aanwezigheid van waterstof, dan wel aan de afwezigheid van zuurstof. De waarneming, dat aërobe condities ongunstig zijn voor bitumenvorming was reeds meer gedaan. In de geologische studies over bitumenvorming werd herhaaldelijk opgemerkt, dat moedergesteenten dikwijls stoffen bevatten, die aanwijingen vormen, dat er een reducerend milieu aanwezig geweest moet zijn. Bovenstaande bevestiging van deze opvatting is toch merkwaardig genoeg, om er nog even de aandacht op te vestigen.

BITUMENVORMING BIJ 50—60° C.

Proef-Nr.	Eigenschappen der producten, die uit de autoclaven kwamen.				Eigenschappen der producten, die buiten de autoclaven bewaard werden.				
	Geur:	Kleur extract	% Extract berekend op Organische *) grondstof vóór na centrifugeeren		Opmerkingen en eigenschappen der extracten na centrifugeeren	Kleur extract	% Extract vóór na centrifugeeren		Opmerkingen en eigenschappen der extracten na centrifugeeren
151	als stinkkalk	bruin	4 à 5	—	Onderzocht onmiddellijk na het openen van de autoclaaf				
151	als ranzig vet	lichtgeel-bruin	26	16	10 maanden later zuurgetal 248 verz.getal 256 onverzeepbaar 13 ⁰ / ₀	vuil wit	19	circa 11	zuurgetal 260 verz.getal 258
151	als ranzig vet	licht grauw	50	31	nog 7 maanden later zuurgetal 275	gelig	25	16	zuurgetal 269
153	geen		—	—		kleurloos	0.4		
160	geen		—	—		kleurloos	0.1		
161	zoet, als Venezolaansche aardolie	bruin	2.6	2.1	29 % asphaltenen	grauw geel	0.5		
162	duidelijke bitumen-geur	donker bruin	4.0	2.9	4,3 % asch	gelig	0.9	0.6	ultra-mikroskopisch beeld
163	onbestemd	licht bruin	1.7	1.1		gelig	0.4		
164	zwakke aardolie-geur	licht bruin	1.8	1.3	zuurgetal 93				
165	als 161	donker bruin	3.6	2.3	fraai ultra-mikroskopisch beeld				
166	als 164	bruin	3.3	2.6	asfaltenen van 161, 165, 166 bevatten vermoedelijk koolstof				
167	als 161	bruin	1.9	1.1	3,8 % asch				
168	als 161	donker bruin	2.4	1.9	fraai ultra-mikroskopisch beeld	grauw geel	1.1	0.9	
169	als 164	bruin	3.2	2.1	zuurgetal 85	grauw geel	1.3	1.0	zuurgetal 219
170	zwakke bitumen-geur	bruin	2.4	1.7		gelig	0.8		
171	als 164		0				0		
172	als uien		0				0		

*) Als organische stof is bedoeld de oorspronkelijke hoeveelheid gelatine + caseïne + de aequivalente hoeveelheden oliezuur en stearinezuur uit de calciumzouten in de grondstof.

Prof. Dr. A. J. KLUYVER was zoo vriendelijk de monsters 161 tot en met 172 onmiddellijk na het openen van de autoclaaf op de aanwezigheid van bacteriën te onderzoeken. Indien de waargenomen omzettingen onder den invloed van anaërobe thermophile mikroben zouden zijn verloopen, mag men aannemen, dat deze flora in de eindproducten rechtstreeks mikroskopisch waarneembaar zou zijn geweest. Bij mikroskopisch onderzoek was evenwel van een dergelijke flora niets te bespeuren, zoodat besloten mag worden, dat de waargenomen omzettingen van zuiver chemischen aard zijn geweest. De bacteriënflora, welke eerder in het monster 151 aangetroffen was (vergelijk pag. 76), zal dan ook zeker moeten worden toegeschreven aan de ontwikkeling van bacteriën tijdens de 10 maanden gedurende welke dit monster aan de lucht bewaard is geworden.

De resultaten van de experimenten, welke in dit hoofdstuk besproken zijn, kunnen als volgt worden samengevat:

1). het is mogelijk, eiwitten in bitumen om te zetten. Deze omzetting kan zuiver chemisch, dus zonder tusschenkomst van mikroorganismen geschieden. De bitumenvorming uit eiwitten wordt zeer sterk bevorderd door toevoeging van CaCO_3 of MgCO_3 , terwijl een reduceerend milieu en verhoogde waterstofdruk eveneens gunstige factoren zijn.

2). niet alleen eiwitten, doch ook mengsels, die behalve eiwitten, ook koolhydraten, vetten of vetzure zouten bevatten, kunnen onder deze omstandigheden met een gunstig rendement in bitumen worden omgezet.

3). indien de omzetting plaats vindt boven de 240°C ., dan kunnen de grondstoffen vrijwel volledig worden omgezet in gassen en in bitumen, dat sterke gelijkenis vertoont met natuurlijk asphalt-bitumen en alleen daarvan verschilt door den geur, die vermoedelijk moet worden toegeschreven aan onwelriekende pyrogene nevenproducten. Bij proeven bij $50-60^\circ \text{C}$. werd eveneens bitumenvorming waargenomen. In tegenstelling met de producten, die bij hooge temperatuur ontstaan waren, had het reactieproduct dezer proeven den aangename geur, die ook dikwijls aan natuurlijke bitumina wordt waargenomen.

C. Beschouwingen over het ontstaan van natuurlijke asfalt.

Het is niet alleen van belang te weten, hoe asfalt ontstaan kan, doch ook zal men dikwijls willen weten, op welke wijze een bepaalde asfalt ontstaan is. Zoowel bij de winning, als bij de toepassing van de asfalt kan deze kennis tot verbetering van methoden leiden.

Ten einde den oorsprong van een asfaltsoort te kunnen opsporen, zal worden nagegaan, welke factoren bij de vorming van asfalt kunnen optreden en welke de invloed is van elk dezer factoren op de eigenschappen van die asfalt. Deze factoren zijn:

a. *de oorsprong van het bitumen.*

a1. het asfalt-bitumen is door chemische omzetting uit aardolie ontstaan of het is als colloïdale oplossing in aardolie aanwezig geweest;

a2. het asfalt-bitumen is direct uit het protobitumen gevormd zonder aardolie als tusschenproduct of nevenproduct.

b. *de genetische samenhang tusschen bitumen en anorganische bestanddeelen.*

b1. er bestaat genetisch verband tusschen de bestanddeelen, welke thans in den vorm van asfalt-bitumen worden aangetroffen en de anorganische bestanddeelen van de asfalt;

b2. dit verband ontbreekt; de oorzaak, waardoor het bitumen en de anorganische bestanddeelen thans te zamen worden aangetroffen in asfalten, waarin geen genetisch verband tusschen deze twee substanties bestaat, kan dan zijn:

I. het asfalt-bitumen of het materiaal, waaruit dit ontstaan is, heeft een bitumenvrije gesteente-laag geïmpregneerd;

II. de anorganische bestanddeelen zijn in het bitumen binnengedrongen.

c. *de oorsprong en de aard der anorganische bestanddeelen.*

In het volgende overzicht zal worden nagegaan hoe de eigenschappen van de asfalt afhangen van de wijze, waarop ze ontstaan is.

a1. *Bij het ontstaan van het asfalt-bitumen heeft aardolie een rol gespeeld.* Gewoonlijk is dit nog zeer goed merkbaar, het duidelijkst natuurlijk in die asfalten, welke thans nog te zamen met aardolie voorkomen, doch ook in asfalten, welke later van de aardolie gescheiden werden, is de invloed daarvan nog waarneembaar. In den regel zal in de asfaltlaag de aardolie niet overal even volledig zijn verdwenen, zoodat de mogelijkheid bestaat, dat er asfalt wordt aangetroffen, welke nog merkbare hoeveelheden aardolie bevat. Deze moet gezocht worden op die plaatsen, welke het minst toegankelijk waren voor den invloed, die het verdwijnen der aardolie elders veroorzaakte. Het verwijderen van de aardolie heeft steeds ten gevolge, dat het asfaltenengehalte stijgt, evenals de verweekings-temperatuur, terwijl het penetratiecijfer daalt. Rangschikt men dus de monsters uit een dergelijke asfalt naar toenemende penetratie, dan zijn ze tevens gerangschikt naar afnemend asfaltenengehalte en afnemend verweekingspunt.

Bovendien vertoonen de aardolie-asfalten dikwijls nog eigenschappen, welke een aanwijzing kunnen geven omtrent de wijze, waarop de scheiding plaats vond.

I. Indien de scheiding veroorzaakt werd door omzetting van aardolie in asfalt-bitumen, dan kan deze omzetting veroorzaakt zijn door cracking, door inwerking van zuurstof, zwavel of andere waterstoffonttrekkende substanties.

I1. Indien de aardolie aan cracking blootgesteld is geweest, dan zal om een betrekkelijk volledige omzetting te verkrijgen, deze cracking onder vrij sterke temperatuursverhooging hebben moeten plaats vinden. Dergelijke hoogere temperaturen kunnen opgetreden zijn, indien het bitumen zich op groote diepte bevonden heeft. Bij toenemende diepte neemt de temperatuur der gesteenten toe met ongeveer 1° C. per 30 Meter, zoodat in dit geval de bitumineuze laag met een zeer dik complex van sedimenten bedekt moet zijn geweest. Contact met eruptief-gesteenten kan eveneens tot temperatuursverhooging hebben geleid.

I2. Ook de inwerking van zwavel of andere waterstof-onttrekkende substanties zal in den regel herkenbaar zijn door de aanwezigheid van resten van die substanties en van omzettingsproducten daarvan in de asfalt of in de nevengeesteenten (dehydrogenatie-asfalt). De aanwezigheid van resten, die op de vorming

van zwavelwaterstof wijzen, mag niet tot voorbarige conclusies leiden, omdat deze ook ontstaan kunnen zijn bij de bituminisatie van een protobitumen, dat zwavel bevatte.

13. Omzetting door middel van zuurstof zal in den regel aan de lucht plaats vinden, waarvoor dus noodig is, dat de olie met lucht in aanraking komt. Dientengevolge zal oxydatie aan de lucht practisch altijd gepaard gaan met verdamping van de vluchtige bestanddeelen, terwijl verdamping aan de lucht tevens oxydatie zal meebrengen. Onverschillig, of in dit geval de lucht in de eerste plaats als oxydatiemiddel, dan wel als transportmiddel voor vluchtige bestanddeelen diende, zal de hardste asfalt worden aangetroffen op die plaatsen, waar de buitenlucht het gemakkelijkst kon toetreden, dus aan den buitenkant van de laag en in het bijzonder aan den bovenkant. (geoxydeerde asfalt).

II. Tenslotte bestaat nog de mogelijkheid, dat de scheiding tusschen aardolie en asfalt-bitumen niet plaats vond door verdwijnen van de aardolie, doch door afscheiding van het asfalt-bitumen uit de aardolie door filtratie, adsorptie of uitvloeking daarvan¹²⁸). Deze verschijnselen zullen in den regel een gevolg zijn van migratie van de olie en het is dan te verwachten, dat in vele gevallen in dieper dan de asfalt gelegen lagen nog resten zullen worden aangetroffen van een asfalthoudende aardolie, terwijl in de lagen boven de asfalt resten kunnen worden aangetroffen van een olie, die minder asfalt-bitumen bevat. De asfalten, die op deze wijze van de aardolie gescheiden werden, zullen worden samengevat onder den naam van filtratie-asfalten.

a2. *Het asfalt-bitumen is direct uit het protobitumen gevormd, zonder aardolie als tussenproduct of nevenproduct.* Dit bitumen en de stoffen, waaruit het ontstaan is, hebben steeds een groote viscositeit gehad, tenzij ze door verwarming gesmolten zijn. De kans op migratie is in dit geval dus aanzienlijk minder dan in bitumina, welke het aardolie-stadium doorloopen hebben.

b1. *Er bestaat genetisch verband tusschen de bestanddeelen, welke thans in den vorm van asfalt-bitumen worden aangetroffen en de anorganische bestanddeelen van de asfalt.* Dit verband zal gewoonlijk hierin bestaan, dat bitumen of protobitumen te zamen met

de anorganische bestanddeelen gesedimenteerd is, en dus aan den opbouw der laag heeft deelgenomen. De organische en de anorganische bestanddeelen van de laag zijn in dat geval van gelijken ouderdom. De mogelijkheid bestaat, dat afwisselend grootere en kleinere hoeveelheden bitumen of protobitumen werden gesedimenteerd, zoodat gelaagdheid kan optreden, terwijl ook andere onregelmatigheden in het bitumen-gehalte verwacht kunnen worden. Hierbij dient rekening gehouden te worden met het feit, dat gelaagdheid geen karakteristieke eigenschap van deze groep is, doch dat deze ook op geheel andere wijzen kan ontstaan, b.v. bij impregnatie van of filtratie in een gesteente, dat reeds gelaagd was. In de asfalten, die tot de groep b_1 behooren, behoeft er echter geen direct verband te bestaan tusschen bitumen-gehalte en porositeit van het gesteente, indien althans het bitumen niet later over kleine afstanden verplaatst is in het gesteente, waarmede het sedimenteerde en waarin het zich thans nog bevindt. Bij gelijktijdige sedimentatie van bitumen en anorganische bestanddeelen zal in den regel een afzetting ontstaan, waarvan de chemische en mineralogische samenstelling der anorganische bestanddeelen vrij homogeen is. Omdat de ruimten tusschen de korrels, in welken vorm de anorganische bestanddeelen voorkomen, voor een deel of geheel met bitumen of protobitumen gevuld waren, is indringing van oplossingen, die cementatie van de anorganische bestanddeelen konden veroorzaken, vrijwel onmogelijk geworden, zoodat deze gewoonlijk geen samenhangend geheel zullen vormen, doch als het ware in het asfalt-bitumen gesuspendeerd zijn. De asfalten dezer groep kunnen worden onderverdeeld in de groepen, welke hieronder besproken worden.

1. *De echte onverplaatste asfalten ontstaan, indien de anorganische bestanddeelen te zamen sedimenteerden met het protobitumen.* Een deel van dit sediment kan gevormd zijn uit organismen, die anorganische deelen bevatten, welke men dus als fossielen in de asfalt terugvindt. De organische bestanddeelen werden gebitumineerd met het gevolg, dat men in dergelijke fossielen dikwijls tot in de fijnste poriën bitumen aantreft. Soms ziet men in kanaaltjes, welke een middellijn van enkele mikrons bezitten, een dun draadje of lintje van bitumen liggen. Behalve het aldus ontstane bitumen zullen in een asfalt van dit soort ook grootere of kleinere hoeveelheden bitumen voorkomen, afkomstig van organismen, die

geen anorganische deelen bezaten, terwijl ook van buiten aangevoerde anorganische bijmengsels, b.v. klei, in vrijwel elk sediment aangetroffen worden. De mogelijkheid bestaat, dat jongere asfalten, die op deze wijze ontstaan zijn, nog onveranderd protobitumen bevatten.

II. *Behalve deze echte onverplaatste asfalten schijnen er ook asfalten te bestaan, die gevormd zijn, door het te zamen sedimenteeren niet van protobitumen, doch van bitumen en anorganische bestanddeelen.* Indien b.v. aardolie in water uitvloeit, schijnt deze olie door de kleideeltjes, die in het water gesuspendeerd zijn, te worden vastgehouden en daarmee te sedimenteeren. Onder deze omstandigheden zal de olie haar vluchtige bestanddeelen verliezen, zoodat de mogelijkheid bestaat, dat een asfaltachtig residu bezinkt. Ook asfalt-bitumen kan door water meegevoerd worden en kan dan te zamen met andere sedimenten, zooals zand of klei, bezinken (gesedimenteerte asfalten).

b2. Indien er geen genetisch verband bestaat tusschen de organische en de anorganische bestanddeelen der asfalt, doen zich verschillende mogelijkheden voor, welke hieronder besproken zullen worden.

I. *Het asfalt-bitumen of de substantie, waaruit dit ontstaan is, heeft een bitumenvrije gesteente-laag geïmpregneerd.* Een dergelijke impregnatie kan slechts het gevolg zijn van een migratie van het bitumen, welke, zooals de ondervinding leert, meestal in opwaartsche richting geschiedt. Het bitumen is in dit geval ouder dan de anorganische bestanddeelen. In de lagen, welke onder de asfalt voorkomen, mag men verwachten, dat de vloeistof bij migratie daarin meestal sporen zal hebben achtergelaten, welke dikwijls den vorm hebben van poriën, soms ook van spleten, die met bitumen gevuld zijn. De spleten, waardoor het bitumen zijn weg gekozen heeft, moeten zijn ontstaan, nadat de laag, waarin de asfalt thans voorkomt, werd gevormd en zullen derhalve soms ook door hooger gelegen gesteentelagen heenloopen. Bij deze opwaartsche migratie zal het bitumen aan de werking van twee krachten blootgesteld zijn, namelijk een opwaartschen druk, die de migratie veroorzaakt en de zwaartekracht, die in tegengestelde richting werkt. Zoolang de bitumenstroom geen anderen weg vindt, zal hij zich in opwaartsche rich-

ting bewegen, doch hij zal trachten zich horizontaal te verplaatsen, zoodra daartoe gelegenheid bestaat. Het bitumen zal dus alle poreuze lagen, die het op zijn weg ontmoet, trachten op te vullen, onverschillig wat de samenstelling er van is. Het bitumengehalte is in dit geval dus in de eerste plaats afhankelijk van de porositeit van het oorspronkelijke gesteente. Omdat het bitumen gewoonlijk pas eenigen tijd nadat de laag ontstond, in deze laatste binnendrong, mag men verwachten, dat dit gesteente reeds althans ten deele was gecementeerd, zoodat de asfalten, die op deze wijze gevormd zijn, meestal zullen bestaan uit een samenhangend gesteente, waarvan de poriën met bitumen gevuld zijn.

Het is niet waarschijnlijk, dat het binnendringende materiaal nog protobitumen was, want deze viskeuze, weinig beweeglijke substantie zal gedurende haar betrekkelijk korte bestaan slechts bij hooge uitzondering tot migratie en impregnatie in staat zijn.

De kans op impregnatie met asfalt-bitumen is reeds veel grooter, daar er namelijk geen groote temperatuursverhooging voor noodig is om dit materiaal dun vloeibaar te maken. Zoolang de asfalt zich bevindt op de plaats, waar zij ontstaan is, zal het bitumen niet homogeen zijn en de eigenschappen van monsters uit een dergelijke laag zullen bijna altijd verschillen vertoonen. Deze kunnen veroorzaakt zijn door verschillen in samenstelling van het protobitumen of door verschil in omstandigheden tijdens de bituminisatie. In de zeer taaie asfalt kunnen deze verschillen zeer lang blijven bestaan, doch zoodra het bitumen gaat vloeien, zullen deze verschillen verdwijnen, zoodat het asfalt-bitumen, dat een laag binnendringt, nageoeg homogeen zal zijn.

In de groote meerderheid der gevallen zal de impregneerende substantie aardolie geweest zijn. Door de beweeglijkheid hiervan, zijn geringe krachten voldoende, om aardolie te doen migreeren, terwijl hierdoor tevens een sterke impregnatie mogelijk wordt gemaakt.

II. *De anorganische bestanddeelen zijn in een bitumen-laag binnengedrongen.*

Een laag, welke geheel uit bitumen bestaat, zal kunnen ontstaan door uitvloeijing van het bitumen. De anorganische bestanddeelen kunnen uit water of uit lucht op het bitumen gesedimenteerd en daarin gezonken zijn. Hierbij werden de deeltjes met bitumen omhuld, zoodat ze vermoedelijk noch met elkaar, noch met eenige

cementeerende oplossing in aanraking konden komen, met het gevolg, dat deze asfalten gewoonlijk het beeld zullen vertoonen van een suspensie van anorganische bestanddeelen in bitumen. Op blz. 37 en 73 t/m 82 werd uiteengezet, dat het protobitumen waarschijnlijk in enkele eeuwen in bitumen kan worden omgezet, van geologisch standpunt bezien dus in een zeer kort tijdsverloop. Dientengevolge moeten asfalten, waarin de anorganische bestanddeelen zijn binnengedrongen toen het bitumen nog als protobitumen aanwezig was, zoowel uit genetisch oogpunt, als door hun eigenschappen tot echte onverplaatste asfalten worden gerekend. Aardolie heeft bijna altijd een kleiner soortelijk gewicht dan water en zal dus onder water niet bewaard kunnen blijven. Indien de anorganische bestanddeelen van aeolischen oorsprong zijn, dan waren de organische stoffen gedurende langen tijd met verse lucht in aanraking, zoodat eventuele aardolie in asfalt-bitumen overgegaan zou zijn. Het bitumen, dat op deze manier anorganische bestanddeelen opgenomen heeft, is dus asfalt-bitumen geweest of het is spoedig daarin overgegaan. Dit brengt mede, dat de anorganische bestanddeelen, die poriën bevatten, geen grondige impregnatie zullen vertoonen. (opge vulde asfalten).

c. de oorsprong en de aard der anorganische bestanddeelen.

Deze zijn alleen van belang in die gevallen, waar zij ons iets kunnen leeren omtrent de andere omstandigheden, welke tot de vorming der asfalt geleid hebben. Bestaan de anorganische bestanddeelen uit een gesteente, waarin waarschijnlijk geen bitumen kan ontstaan, zooals zandsteen of een eruptief-gesteente, dan is dit een aanwijzing, dat er tusschen beide bestanddeelen vermoedelijk geen genetisch verband bestaat, terwijl de aanwezigheid van veel calcium-carbonaat als een aanwijzing in tegengestelde richting kan worden beschouwd.

Indien men van een asfalt den oorsprong wil bepalen, moet men beginnen zich een denkbeeld te vormen van de belangrijkste chemische en physische eigenschappen van eenige monsters uit de asfaltafzetting. Ook dient men zich zoo volledig mogelijk op de hoogte te stellen van de geologische omstandigheden, waaronder de asfalt voorkomt. Door de verkregen resultaten te vergelijken met de

bovenbeschreven typen zal men zich een denkbeeld kunnen vormen over de wijze, waarop de betreffende asfalt ontstaan is. Natuurlijk is het te verwachten, dat het antwoord vollediger zal zijn, naarmate men over uitgebreider gegevens beschikt en naarmate de oorsprong van de asfalt minder gecompliceerd is.

Doch ook met zeer beperkte gegevens kan het mogelijk zijn, reeds een betrekkelijk goed inzicht te verkrijgen in de wijze, waarop een vrij gecompliceerde asfalt ontstaan is. In het volgende hoofdstuk zal dit aangetoond worden. Als voorbeeld werd gekozen de asfalt van het eiland Boeton, welk product ook van ons standpunt bezien, zeer interessant blijkt te zijn.

HOOFDSTUK 5

BOETON-ASFALT.

A. Chemische en Geologische gegevens uit de literatuur.

I. INLEIDING.

Boeton is een eiland ten Zuid-Oosten van Celebes gelegen. Het eiland heeft een langgerekten vorm; de afstand van Noord- tot Zuidpunt bedraagt 150 K.M., terwijl de afstand van Oost tot West gemiddeld ongeveer 30 K.M. bedraagt, soms minder, doch op één punt zelfs 60 K.M.

Het Zuidelijk deel van dit eiland trekt den laatsten tijd de aandacht door het feit, dat hier een aantal bitumen-vindplaatsen voorkomen. Zoowel aardolie als asfalt worden op Boeton aangetroffen, doch terwijl de aardolie nog niet geëxploiteerd wordt, is voor de exploitatie van de asfalt sinds eenige jaren concessie verleend aan de N.V. MIJNBOWMAATSCHAPPIJ BOETON.

De Boeton-asfalt is een product, dat in vele opzichten zeer belangwekkend is. Zoo munt ze uit door een hoog bitumengehalte, hetwelk meestal 25—45 % bedraagt. Dit is zeer hoog in vergelijking met andere asfalt-gesteenten, die gewoonlijk een bitumengehalte van minder dan 20 % hebben. Ook het anorganische deel heeft merkwaardige eigenschappen, daar het vrijwel geheel uit schalen van globigerinen en andere lage organismen bestaat ¹³¹).

II. OVERZICHT VAN DE OMSTANDIGHEDEN OP HET EILAND BOETON.

Reeds in 1925 publiceerde J. ZWIERZYCKI ¹²⁹) een beschouwing over de geologische omstandigheden op Boeton, waaruit hier het belangrijkste wordt overgenomen:

„Op een inspectietocht, die in gezelschap van Ir. A. CHR. D. BOTHÉ in Zuid-Boeton werd uitgevoerd, stelde ondergeteekende, op dit tot Celebes behorende eiland het eerst een dikke

serie van Trias en Juragesteenten vast. De Trias is zoowel in de rivieren ontwikkeld, die in de baai van Kapantoereh uitstroomen, als ook langs den geheelen bovenloop van de Wintorivier. Zij is uit donker en helgrijze plaatkalken en zwarte kleien mergelschalie opgebouwd, waarin soms micahoudende kalkzandsteenen met golvende voegvlakken zijn ingeschakeld. Op de plaatkalken is zeer vaak het eigenaardige drukverschijnsel van den z.g. „Tutenkalk” te zien, waarbij dwars op de plaat mooi gekartelde conusjes in elkaar gedrukt zijn. Hetzelfde verschijnsel is ook van de even oude boventriassische plaatkalken van Ceram bekend. Fossielen werden op verschillende plaatsen gevonden, waarvan vele in een goed geconserveerden toestand. De fauna bestaat uit *Halobia's*, *Daonella's*, *Monotis salinaria*, *Terebratula's*, *Rhynchonella's*, verschillende *Pelecypoden* en *Ammonieten* uit de groep van *Mionites*. Daaruit volgt, dat hier de Boven-Trias aanwezig is met de Carnische of Norische afdeeling. De zandsteenen en kleischalies zijn vaak met bitumen geïmpregneerd, de plaatkalken bijna altijd. Het bitumengehalte is aan deze kalksteenen zoo vast gehecht, dat dit zelfs dan is behouden gebleven, wanneer deze kalken als brokken in neogene conglomeraten voorkomen. Ook oliebronnen sijpelen op verschillende plaatsen uit deze gesteenten, in één geval zelfs in de buurt van een vindplaats van *Ammonieten*.

Wij hebben dus op Boeton een analogon van de bitumineuse Boven-Triaslagen van Boeroe, Ceram en Timor. Zelfs de gesteenten lijken op elkaar. De Jura is in twee verschillende facies ontwikkeld, die beiden door belemnieten uit de groep der *Canaliculati* gekenmerkt zijn. In het Wintogebied komen conglomeraten met roode kleischalies en zandsteenen voor. Verder Oostwaarts treden witte of lichtgrijze dichte kalksteenen met chalcidoon-concreties op, die soms jurassische foraminiferen bevatten. Bij de jurassische gesteenten werd een bitumengehalte slechts op spleten geconstateerd en schijnt daar van de daaronder liggende Trias afkomstig te zijn.

Deze mesozoïsche serie is tot steilstaande N.-Z. verloopen- de isoklinale plooien samengestuwd en wordt op verschillende plaatsen door diabazen, gabbro's en peridotieten doorbroken.

Het Krijt en het Paleogeen ontbreken op de tot nu toe onderzochte plaatsen. Daarentegen omvat de neogene transgressie bijna het geheele eiland Boeton. Het Neogeen is in zijn benedendeel in de littorale facies ontwikkeld en bevat op talrijke plaatsen *Lepidocyclina*'s, terwijl de bovenste afdeeling uit globigerinenhoudende mergels, kalken en krijtgesteenten is opgebouwd, die in dieper of rustiger water moeten zijn afgezet.

De transgressie verliep niet gelijkmatig of gelijktijdig over het geheele eiland, daar het Beneden-Neogeen buitengewone verschillen in dikte vertoont en op enkele plaatsen de globigerinenafdeeling onmiddellijk op het Mesozoicum rust.

Het bitumengehalte van de Trias is in het zwak geplooid Jong-Tertiair naar boven doorgedrongen en heeft de daarvoor geschikte lagen, in het bijzonder de poreuse globigerinen-krijtkalken, over groote uitgestrektheden met asfalt geïmpregneerd. Dit impregnatie-proces vertoont een zekere overeenkomst met het ontstaan van de metasomatische zink- of loodertsen. Evenals de metaalhoudende oplossingen heeft zich het bitumen in dichte of voor de verspreiding ongeschikte gesteenten op spleten naar boven bewogen. Zoodra echter een geschikte laag werd aangetroffen, heeft de asfalt *) zich daarin verspreid en de laag op enkele minder poreuse kernen na geheel opgevuld. In de dichte hangende lagen vindt men de asfalt-olie weer op spleten totdat een nieuwe poreuse zandsteen- of krijtkalklaag werd ontmoet en tot asfaltgesteente veranderd. Het opstijgen van asfaltische olie moet op enkele plaatsen erg lang geduurd hebben, zoodat het verschillende boven elkaar liggende banken tot ontginbare asfaltgesteenten heeft veranderd."

BOTHÉ¹³⁰⁾ bestudeerde de geologie en de tektoniek nader en geeft voor volgorde der gesteenten op Boeton aan:

Kwartair. Koraalriffen (soms tot 400 M. opgeheven).

Tertiair. Pliocéen: koraalriffen, globigerinen-kalken, die meer of minder klei bevatten, andere foraminiferenkalken en soms zandsteen.

*) *Zwierzycki* bedoelt hier waarschijnlijk bitumen; dat het bitumen in den vorm van asfalt het gesteente zou zijn binnengedrongen is niet waarschijnlijk.

Discordant hieronder:

Mioceen: zandsteen, mergels, conglomeraten, lepidocyclinakalken. Deze bevatten soms serpentijn en peridotiet.

Oligoceen en Eoceen zijn meestal afwezig of aanwezig in kleinere hoeveelheden als koraalriffen of globigerinen-kalk, globigerinenmergel of zandsteen.

Krijt. Op sommige plaatsen rosalien-kalk, rose dichte kalksteen in het Roemoe-gebergte en een bruingrijze kalksteen in Noord-Boeton.

Jura. Litorale conglomeraten, zandsteen en grijsroode klei, terwijl eruptief-gesteenten tusschen Trias en Jura gevonden worden.

Trias. Plaatkalk, waarin blauwgrauwe klei en bladkool voorkomen. Deze kalk is doorbroken door gangen met gabbro en diabaas.

Hieronder wordt een grauwwitte splinterige kalk gevonden met hoornsteen-banken.

Het bitumen wordt aangetroffen in het Kwartair, het Neogeen en de Trias in den vorm van: 1°. aardolie-uitsijpelingen, 2°. asfalt-bitumen-uitvloeijingen, 3°. gesteenten geïmpregneerd met asfalt-bitumen (asfalt) en 4°. gesteenten, die weinig bitumen bevatten, maar waarin het toch nog door kleur of reuk herkend kan worden (stinkkalken e.d.).

BOTHÉ neemt aan, dat in de perioden van Mioceen tot Pliocene en van Pliocene tot Kwartair plooiingen optraden, waarbij in de bovenlagen scheuren gevormd werden, die het opstijgen van de olie mogelijk maakten. Deze olie zou de poreuze neogene lagen binnengedrongen zijn en zich daar verspreid hebben. De opvattingen van BOTHÉ over de tektoniek van Boeton worden niet algemeen aangenomen¹³²) en het blijkt, dat verschillende van zijn hypothesen later door de feiten achterhaald zijn.

Zoo vond K. MARTIN¹³³), door onderzoek van de fauna van Waisioe-asfalt, dat deze asfalt zeer waarschijnlijk ouder is dan Neogeen. Hij geeft als ouderdom aan hoogstens oud-Mioceen of jong-Oligocene.

III. NOG NIET GEPUBLICEERDE GEGEVENS OVER DE ASFALT-TERREINEN DER N.V. MIJNBOWMAATSCHAPPIJ BOETON.

a. *Algemeen.*

Door de welwillendheid van de directie der N.V. Mijnbouwmaatschappij Boeton was ik in staat ook van latere gegevens kennis te nemen.

De Boeton-asfalt bevat gewoonlijk 25—40 % asfalt-bitumen. De anorganische bestanddeelen bevatten gewoonlijk 80—85 %, soms 70—92 % CaCO_3 , daarnaast bevatten ze eenige procenten MgCO_3 (1—8 %), klei (1—20 %) en SiO_2 (0—8 %). Dit laatste zou voor een groot deel organogeen zijn ¹³⁴).

De benamingen asfaltkalksteen, asfaltmergel, asfaltkalk e.d., die door de verschillende onderzoekers aan de soorten van Boeton-asfalt gegeven zijn, zullen hier niet worden overgenomen, want deze namen duiden nu eens op verschillen in fysische eigenschappen of in chemische samenstelling van het gesteente, dan weer echter zijn ze meer gebaseerd op verschil in hardheid en kleur van het bitumen.

In verband met dit gebrek aan stelselmatigheid in de nomenclatuur werden dan ook waardevolle asfaltsoorten door de aanduiding asfaltmergel gediskwalificeerd, want in den wegebouw wordt klei als een minderwaardig materiaal beschouwd. Later bleek dan, dat het kleigehalte in dergelijke „mergels” vaak slechts enkele procenten bedroeg, zoodat in deze gevallen het product zeker niet als minderwaardig beschouwd mag worden.

Omdat het percentage klei steeds laag is, is de aanduiding asfaltkalksteen met x % klei (eventueel y % kiezelzuur) verre te prefereren boven asfaltkalksteen, asfaltkalkmergel, asfaltzandsteen enz.

De voorkomens van de Boeton-asfalt vormen geen aaneengesloten geheel, doch bestaan uit een groot aantal deelen, die los van elkaar liggen. Terwijl het bitumen van één vindplaats soms vrij homogeen is, loopen de eigenschappen van de bitumina der verschillende vindplaatsen sterk uiteen. Zoo komen b.v. in een terrein van 200 bij 200 M. (Kaboengka C. Noordveld) reeds minstens vier verschillende soorten voor. Men neemt dikwijls aan, dat ieder van deze vindplaatsen een aparte uitvloeijing zou zijn. Voor deze redeneering is aan te voeren, dat sommige dezer voorkomens min of meer den vorm van een lens hebben, dus in het midden dik zijn en

naar buiten dun uitloopen. Sommige van deze lenzen zijn ongeveer even lang als breed, in sommige is de lengte vele malen de breedte (z.g. asfaltwallen). Een van deze smalle wallen werd doorgegraven, waarbij men er onder een smalle spleet vond, die asfalt van een zeer hoog bitumengehalte bevatte.

Omdat de begrenzing van deze lenzen zeer onregelmatig kan zijn, kunnen de hoeveelheden asfalt, die in een dergelijk voorkomen aanwezig zijn, slechts zeer ruw getaxeerd worden. Vaak liggen deze lenzen in een globigerinenkalksteen, die bitumenvrij is.

b. Kaboengka.

Alleen het Kaboengka-terrein is op het oogenblik in exploitatie. Dit terrein is door een kabelbaan verbonden met de havenplaats Pasar Wadjo aan de gelijknamige baai.

Omdat er in de nomenclatuur van de asfaltvelden op het Kaboengkaterrrein eenige verwarring bestaat (vier van de vijf groote asfaltvelden hebben reeds den naam van Noordoostveld gehad), zullen deze velden in navolging van Dr. J. RUEB met letters worden aangeduid (zie schetskaartje).

A is het veld, waar de kabelbaan begint. Vrijwel alle Boeton-asfalt, die in den handel gebracht is, komt van dit veld. Het is niet duidelijk, waarom dit veld het eerst in exploitatie genomen is, want het is noch het grootste, noch het gemakkelijkst te exploiteeren veld. Het bevat een asfalt met gemiddeld circa 38 % bitumen met een smeltpunt van 60—75° C. (gemiddeld 70° C.).

De belangrijkste vindplaatsen op dit terrein zijn (van West naar Oost):

1°. *Dora Gletscher* is een betrekkelijk klein asfaltvoorkomen, dat tegen de Westelijke helling van den Willemsberg aan ligt en op sommige plaatsen een helling van 60° vertoont.

2°. *Willemsberg Oostzijde* is een kleine vindplaats tusschen den Willemsberg en Goenoeng Selo gelegen.

3°. *Goenoeng Kasso* is een heuvel, die geheel door een krans van asfalt omgeven is. Indien dit asfaltvoorkomen onder dezen en een naburigen heuvel doorloopt, kan hier een vrij groote hoeveelheid liggen. Onder de kabelbaan door loopt een verbinding van dit voorkomen met

4°. *Goenoeng Bandoeng*, een vrij uitgestrekte vindplaats, die onder den heuvel van dien naam doorloopt.

5°. ten Noorden hiervan ligt de *Goenoeng Monjet*, waarin aan de Westzijde eveneens asfalt wordt gevonden.

6°. De derde groote vindplaats wordt aangetroffen tusschen *Goenoeng Kajoe* en *Goenoeng Kedatangan*, welke heuvels zelf óók voor een deel uit asfalt bestaan.

Van dit terrein A is reeds een groot deel van de asfalt afgegraven en verscheept.

B. Ten Noorden van het veld A ligt het veld B, dat nog weinig onderzocht is, omdat de kwaliteit van deze asfalt vermoedelijk minder is dan die van de velden A, D en E. Het veld zou namelijk in plaats van „asfaltkalksteen” zooals het A-veld, „asfaltkalkmergel” bevatten, die een betrekkelijk laag bitumengehalte bezit.

C bevat eenige vrij goede asfalten, die echter vermoedelijk in betrekkelijk kleine hoeveelheid aanwezig zijn.

D is in alle opzichten het beste veld van de concessie Kaboengka. Op een oppervlakte van 200 bij circa 800 M. liggen hier ongeveer 280.000 tonnen asfalt van zeer goede kwaliteit, die onmiddellijk in dagbouw te winnen zijn.

E is een veld waar op verschillende plaatsen goede asfaltsoorten voorkomen, welke producten in hoofdzaak met de goede asfalten van A en D overeenkomen. Aan de Oostzijde van E en tusschen D en E worden o.a. eenige asfaltwallen aangetroffen.

F en G. Ten Noordwesten van B en ten Noordoosten van D staan op de kaarten nog twee kleine asfaltvelden aangegeven, die nog weinig onderzocht zijn. Deze velden staan aangegeven als asfaltzandsteen, waarbij echter niet vermeld is, of deze naam dient als omschrijving van het uiterlijk der asfalt, het karakter van het bitumen, de korreligheid van het gesteente of van de chemische samenstelling van dit laatste.

H is een veld ten Zuidoosten van D, dat uit asfaltmergel zou bestaan, doch waarvan verder niets bekend is.

Voor de hoeveelheden asfalt der verschillende velden worden de volgende cijfers gegeven:

Veld	Hoeveelheid asfalt in tonnen te winnen		gemiddeld bitumengehalte in %
	in dagbouw	in diepbouw	
A	17.500	110.000	38
B.C.	400.000	*	32
D	280.000	*	37
E	30.000	13.000	30
F, G, H	*	*	*
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	727.500	123.000	gem. 34 %

* = nog niet bekend.

c. *Lawele.*

De Lawele-asfalt bevat vrijwel steeds bitumen van een laag smeltpunt (45—50° C.), om welke reden dit product als asfaltmergel beschouwd werd. De voorraden op Lawele worden geschat op:

Veld	Hoeveelheid asfalt in tonnen	bitumengehalte in %
A. Batoe Awoe I	250.000	30—36
B. Batoe Awoe II	1.000.000	25
C. Batoe Awoe kalksteen	5.000	40
D. Middenveld	1.000.000	30
E. Zuidveld	*	25
		<hr/>
		gem. ca. 26 %

* = nog niet voldoende bekend, vermoedelijk eenige millioenen tonnen.

Het Lawele-terrein wordt slechts door een moeras van enkele honderden meters breedte van de Baai van Lawele gescheiden. Door dit moeras loopt een weg naar een aanlegplaats voor schepen, zoodat de expeditie vanaf dit terrein zeer eenvoudig is. Ten Oosten van dit moeras beginnen een aantal kalksteen-terrassen, die op sommige plaatsen geheel in asfalt overgaan.

Het Lawele-terrein behoort dan ook tot de gunstigste asfaltvindplaatsen ter wereld en het is te hopen, dat voor de Lawele-asfalt spoedig een uitgebreide toepassing gevonden worde.

Op het Lawele-terrein zijn een aantal „asfaltbronnen” gevonden, welke niets anders blijken te zijn, dan accumulaties, ontstaan door langzame uitvloeijing van asfalt van hoog bitumengehalte. Nadat bij een van deze „bronnen” de asfalt was weggehaald, bleek het, dat men hier slechts met een uitvloeijing te doen heeft en niet met een bron, want de hoeveelheid bitumen, die zich in dezen put na twee jaar weer had opgehoopt, was minimaal.

In het Zuidveld werd een warme bron aangetroffen, terwijl bronnen, die H_2S ontwikkelen, op de velden A en E en in de nabijheid daarvan werden aangetroffen. Deze bronnen zijn niet van vulkanischen oorsprong, doch schijnen verband te houden met ondergrondse chemische reacties.

d. Waisioe.

De concessie Waisioe bestaat uit een aantal velden, die om de kampongs Waisioe en Ktolemendo verspreid liggen. Het veld ten Zuidwesten van Waisioe is eenigen tijd in exploitatie geweest en daarom oppervlakkig onderzocht. Men vermoedt, dat sommige dezer velden deelen zouden zijn van één groot asfaltvoorkomen, dat onder het terrein zou doorloopen. Zoolang hierover geen zekerheid bestaat, is een schatting van de hoeveelheid asfalt natuurlijk onmogelijk.

Deze Waisioe-asfalt vertoont overeenkomst met asfaltsoorten van Kaboengka A en D, zoowel wat het bitumengehalte, als de eigenschappen van het bitumen betreft. Het groote verschil tusschen Waisioe-asfalt en de asfalt van Kaboengka en Lawele ligt in de fossielen, die in de laatste afzettingen bijna geheel gaaf zijn, terwijl men in de Waisioe-asfalt vrij veel gebroken schaaltes en pantsertjes vindt.

Tevens wordt op sommige veldjes nog een „asfaltmergel” aangetroffen.

e. Wariti.

Het Wariti-terrein is een terrein, waarop een aantal kleine asfaltvindplaatsen voorkomen. Men vindt er asfaltwallen, waaronder

enkele, die ca. 5 M. hoog zijn, ca. 2 M. breed en 7 à 8 M. lang. Omdat de totale hoeveelheid asfalt hier op ca. 40.000 ton geschat wordt, dus belangrijk minder dan in de belangrijkste velden van Kaboengka, Lawele en Waisioe gevonden wordt, is het te verwachten, dat Wariti voorloopig niet op den voorgrond zal treden.

Een merkwaardigheid op dit terrein is de Sponsberg. Hiervan bestaat het anorganische deel van de asfalt niet in hoofdzaak uit resten van foraminiferen, doch uit resten van koralen en kiezel-sponzen.

De N.V. MIJNBOWMAATSCHAPPIJ BOETON heeft een concessie tot exploitatie van deze vier terreinen.

IV. ANDERE ASFALTVELDEN.

Verder zijn een aantal terreinen bekend, die alleen nog maar zeer oppervlakkig onderzocht zijn. Het cijfermateriaal over deze terreinen wordt hier onder voorbehoud gegeven, zooals ik het in de literatuur vond ¹³⁵).

Terrein	Hoeveelheid asfalt in tonnen	bitumengehalte
Pisoaitana en Oemala Wintoe	400.000	25—30
Pisoaitana en Oemala Wintoe	10.000.000	4—7
Oemala Baoe	400.000	20—30
Oemala Panah	1.500.000	20—40

2,3 miljoen ton van 20—40 % bitumen
10 miljoen ton van 4—7 % bitumen.

Buiten de concessies liggen dus nog een aantal terreinen, die, zooals uit bovenstaande voorloopige gegevens blijkt, vermoedelijk nog groote hoeveelheden asfalt bevatten.

Op het eiland Boeton is dus een zeer groote hoeveelheid goede asfalt aanwezig, in een rijke schakeering van soorten, van de zachte Lawele-asfalt tot de harde producten, die op Kaboengka A en E voorkomen en die in eigenschappen weinig van asfaltiet verschillen.

B. Onderzoek en analyse van Boeton-asfalt.

Voor de verschillende onderzoekingen, analyses en proefnemingen met Boeton-asfalt werden de volgende monsters gebruikt:

Nr.	Terrein.	Veld.	Omschrijving.
1.	KABOENGKA	A	Dora-Gletscher.
2.	KABOENGKA	A	Willemsberg O.Z.
3.	KABOENGKA	A	Tunnel AB. I. — Goenoeng Bandoeng.
4.	KABOENGKA	A	Tunnel CD. I. — Goenoeng Kajoe.
5.	KABOENGKA	C	Noordveld — Midden.
6.	KABOENGKA	E	Midden-terrein — Midden.
7.	KABOENGKA	E	N.O. Veld — Asfaltwal.
8.	KABOENGKA	D	N.O. Veld — Midden.
9.	WARITI	West	S. Berg.
10.	WARITI	Noord	Conglomeraat-voorkomen.
11.	WARITI	Zuid	Sponsberg.
12.	LAWELE	A	Goenoeng Batoe Awoe I.
13.	LAWELE	E	Zuidterrein I.
14.	LAWELE	D	Middenterrein.
15.	WAISSIOE	Hoofdveld	Boven.
16.	WAISSIOE	Hoofdveld	Beneden.
17.	KABOENGKA	A	Handelsmonsters.
18.	KABOENGKA	A	Gemalen handelsmonster.

In de volgende bladzijden zullen deze monsters korthedshalve steeds met bovenstaande nummers worden aangeduid. De monsters 1 tot en met 17 zijn aan een uitgebreid onderzoek onderworpen, waarbij de samenstelling en belangrijkste eigenschappen van de asfalt zelf en van het bitumen en het anorganische deel afzonderlijk werden onderzocht. Voor enkele speciale proeven, waarvoor veel materiaal noodig was, en voor het probeeren van methoden werden nrs. 17 en 18 gebruikt.

I. PETROGRAFISCH ONDERZOEK.

In het geologisch laboratorium werd onder leiding van Prof. dr. J. A. A. MEKEL een onderzoek ingesteld naar de mineralen, die in monster nr. 17 aanwezig zijn. Gevonden werden:

Plagioklaas, epidoot, olivijn, hoornblende, augiet, biotiet (gave plaatjes, zelfs een volkomen onbeschadigd zeshoekje), granaat, apatiet, en een partikeltje goud. Kortom dus mineralen, welke waarschijnlijk in hoofdzaak afkomstig zijn van een basisch eruptief-gesteente. De gaafheid van de biotiet, welk mineraal toch zeer gemakkelijk splijt en afbrokkelt, doet vermoeden, dat het niet over een grooten afstand is getransporteerd. Verder bleken er nog zwarte korrels van een moeilijk oplosbaar bitumineus materiaal aanwezig te zijn.

Op hetzelfde laboratorium werd getracht van eenige monsters slijpplaatjes te maken, hetgeen echter door den geringen samenhang en de zachtheid van het materiaal mislukte. In de paleontologische verzameling van Prof. dr. J. H. F. UMBGROVE bevonden zich slijpplaatjes van Waisioe-asfalt. (Zie foto's nrs. 24 en 25). Hierin is duidelijk te zien, dat zelfs in zeer fijne poriën van de mikrofossielen draadjes of lintjes van bitumen liggen.

In het laboratorium van Prof. ir. CHR. K. VISSER zijn eenige foto's gemaakt van snijvlakken aan Kaboengka-asfalt (foto's nrs 15 en 16), waarin eveneens zichtbaar is, dat poriën met een doorsnede van 1 tot 4 mikron bitumen bevatten, zoodat zoowel radiale poriën, als poriën evenwijdig aan het oppervlak van het fossiel, geheel zichtbaar zijn geworden. Op deze foto's is ook duidelijk te zien, dat een deel der mikrofossielen geheel met asfalt gevuld is, terwijl andere slechts gedeeltelijk gevuld zijn. Deze asfalt is, evenals die in de groote fossielen, veel donkerder van kleur dan de omringende asfalt.

II. HET ONDERZOEK VAN BOETON-ASFALT ALS ZOODANIG.

De monsters werden op de volgende wijze onderzocht:

a. *uiterlijk* ¹³⁶). Een beschrijving werd gegeven van de belangrijkste uiterlijke eigenschappen, als kleur op een verse breuk en op plaatsen, die gedurende eenige maanden aan de buitenlucht waren blootgesteld geweest, aanwezigheid van makroskopische fossielen, strepen, vlekken en andere opvallende uiterlijke kenteekenen. Verder werden de geur en de hardheid genoteerd.

b. *het vochtgehalte*. Door drogen bij 120° C. tot constant gewicht werd het vochtgehalte bepaald. Sommige monsters bleken

later daarenboven nog een hoeveelheid water te bevatten, dat eerst bij hooge temperatuur kon worden uitgedreven. Dit werd in het bitumenhoudende materiaal niet bepaald.

c. *oplosbaarheid in zwavelkoolstof (bitumengehalte)*. In een centrifugebuisje werden 5 gram asfalt met 30 c.c. zwavelkoolstof even zacht verwarmd en vervolgens gedurende $\frac{1}{2}$ uur gecentrifugeerd in een kleine centrifuge (diameter ongeveer 40 c.m., snelheid 2200—2400 toeren per minuut). De bovenstaande vloeistof werd afgeschonken en door een gewogen filter afgefiltreerd, het residu werd opnieuw in CS_2 gesuspendeerd, waarna weer gecentrifugeerd werd. Deze bewerkingen werden herhaald, totdat het filtraat kleurloos was. De vaste stof uit de buis werd op het filter gebracht en het geheel gedroogd en gewogen. Het bitumengehalte werd door berekening gevonden en omgerekend op droge stof¹³⁷).

d. *bepaling van het gehalte aan vrije zwavel*. Het monster nr. 11 bevatte een aantal gele stukjes, die uit zwavel bleken te bestaan. Omdat de hoeveelheid er van in het monster vrij groot was, bestond dus de zekerheid, dat door extractie met zwavelkoolstof niet alleen het bitumen, doch ook deze zwavel zou worden opgelost, waardoor een veel te hooge waarde voor het bitumengehalte zou worden verkregen. Gezocht werd naar een oplosmiddel, dat een scheiding tusschen zwavel en bitumen zou kunnen geven. Als zoodanig werd alcohol gekozen, waarin de zwavel betrekkelijk goed, het bitumen slecht oplost. De extractie met alcohol werd uitgevoerd in een extractietoestel, zooals NELLENSTEYN aanbeveelt voor de bepaling van het bitumen-gehalte in asfalten¹³⁸). Een bezwaar was, dat in het extract na eenigen tijd donker gekleurde en zeer onwelriekende producten optraden. Door iederen dag den alcohol in het toestel te ververschen, werd de vorming dezer stoffen vermeden. Na korten tijd werd de alcohol weer lichtbruin en na eenige uren ontstond er een geelbruin neerslag van verontreinigde zwavel. Na ongeveer 32×8 uur extraheeren werd geen nieuw neerslag meer gevormd. De neerslagen uit de kolf werden samengevoegd met den alcohol en het geheel werd drooggedampt. Vervolgens werd het indampresidu eenige malen met benzol uitgewasschen, waardoor dus het gedeelte van het bitumen, dat in alcohol oplosbaar was, uit de ruwe zwavel verwijderd werd.

Nr.	uiterlijk	uiterlijk op versche breuk	verandering na 1/2 jaar	geur	hardheid	0/0 vocht	0/0 bitumen op vochtvrij gesteente
1	zwart, homogeen	korrelig	doffer, scheuren	zwak, vettig	vrij hard	1,1	43,6
2	zwart met lichte stippen	korrelig	doffer	zwak, vettig	vrij hard	1,4	40,6
3	bruin-zwart met lichte vlekken, stukken en schelpjes	korrelig	dofgrijs	zwak, vettig	vrij hard	2,0	40,1
4	zwart met doffe vlekken	korrelig	weinig doffer	zwak, vettig	vrij hard	1,5	39,0
5	zwart	teerglans	grijzig	teerachtig	zachter dan 1-4	2,3	36,0
6	zwart met bruine en grijze strepen	dof	dofgrijs	zwak, vettig	vrij hard	1,7	33,8
7	bruin-zwart met schelpjes	dof	geen	geen	hard	0,6	38,3
8	bruin-zwart met zwarte vlekken	korrelig	grijs	vettig	vrij hard	3,7	35,4
9	bruin-zwart; bestaat uit twee helften, de eene glanzend, de andere dof	onregelmatig	iets doffer	geen	hard	2,6	36,6
10	zwart met witte, bruine en grijze vlekken, stukken en schelpen	zeer onregelmatig	geen	geen	hard tot vrij hard	0,8	26,4
11	grauw, granietachtig, bevat koralen	zeer onregelmatig	iets doffer	H ₂ S	hard	1,5	12,1
12	zwart met grijze en witte korrels en strepen, gelaagdheid	dof; korrelig	vrijwel geen	teer	week	1,1	34,8
13				veenachtig	zacht	0,7	31,3
14				veenachtig	zacht	1,0	23,3
15	grijs en zwart gevlekt, met schelpen	dof, vlekkerig	lichtgrijs	aardolie	hard	1,6	37,9
16	zwart met onregelmatige grauwe en doffe vlekken, koralen en schelpen	glanzend	grijs	aardolie	hard	1,1	31,3
17	zwart met grijze korrels en schelpjes	korrelig	dof, scheuren	zwak, vettig	vrij hard	1,2	38,0
18	donkerbruin poeder		geen	geen	geen	1,0	37,8

Het residu bestond nu uit vrij zuivere amorfe zwavel, gelijk bij omkristalliseeren uit CS_2 bleek. Het bitumen, dat in de benzol opgelost was, werd verwarmd, totdat de benzol zoo goed mogelijk verdamt was en aan het residu van de alcoholextractie toegevoegd. Het geheel werd nu met zwavelkoolstof geëxtraheerd, volgens methode c), waarbij bleek, dat de samenstelling van dit monster was:

bitumen	11,9 %
zwavel	63,9 %
water	1,5 %
rest	22,7 %
	<hr/>
	100,0 %

e. *splitsing van de asfalt in bitumen en anorganisch deel.* Monster Nr. 11 werd op grootere schaal (ca. 500 Gram) volgens methode d) gescheiden in zwavel en asfalt. Van het asfalt-residu werd evenals van de andere asfaltmonsters, waaruit de zwavel niet verwijderd behoefde te worden, in een beker van een groote bekercentrifuge 60 à 70 Gram asfalt afgewogen en hieraan telkens 150 cc. zwavelkoolstof toegevoegd en verder volgens methode c) behandeld.

Het filtraat werd volgens de methode van SUIDA ¹³⁹⁾ ingedampt en door middel van een koolzuurstroom onder vacuum van de laatste resten zwavelkoolstof bevrijd en verder onderzocht (zie 5 B III). Het onoplosbare deel werd op een stoombad gedroogd en kon dan verder geanalyseerd worden. (Zie 5 B IV).

Resultaten.

Van de Kaboengka-monsters valt Nr. 8 op door het feit, dat hierin verschillende ronde openingen voorkomen, die met een kleurlooze vloeistof gevuld zijn. De middellijn van deze openingen bedraagt ongeveer $\frac{1}{2}$ tot $2\frac{1}{2}$ m.m. Met een glazen capillair werd de vloeistof uit een paar van deze openingen opgezogen, waarbij bleek, dat de vloeistof uit zout water bestond. De hoeveelheid hiervan was echter te gering om bepaling van het zoutgehalte mogelijk te maken. Dit monster maakte in tegenstelling met de andere Kaboengka-monsters een onregelmatigen vlekkerigen indruk.

De andere Kaboengka-monsters zijn homogeen bruinzwart (Nrs. 1, 5, 7 en 17) of zijn regelmatig bezet met lichte of donkere stippen en vlekken (Nrs. 2, 3 en 4) of toonen regelmatige lichtere strepen (Nr. 6). Nr. 5 is weeker dan de anderen en verspreidt een eigenaardige teerlucht.

De Wariti-monsters zijn alle drie volkomen heterogeen. Nr. 10 toont vooral witte stukken en grijze vlekken, die aan fossielen en hoornsteen doen denken. Nr. 11 daarentegen bevat gele stukjes, die uit zwavel bleken te bestaan. De geur van H_2S wordt aan de versche breukvlakken hiervan duidelijk waargenomen.

De Lawele-monsters zijn zacht en voelen zanderig aan; terwijl de andere monsters het uiterlijk van steenen hebben, doen de Lawele-monsters aan turf denken. De monsters Nr. 12 en 14 toonen lichte en donkere strepen, die uit rijkere en armere zones bestaan. Vermoedelijk is Nr. 14 een monster uit een deel van de laag, dat arm aan bitumen is.

In de Waisioe-monsters valt op een aantal vrij groote fossielen. In Nr. 16 werd een stuk koraal waargenomen. Beide monsters toonen een aantal grijze, bitumenarme vlekken (vooral in Nr. 15 goed te zien).

III. HET ONDERZOEK VAN HET BITUMEN.

In het bitumen werden de volgende bepalingen verricht:

- a. Het smeltpunt werd bepaald volgens de ring en kogelmethode ¹⁴⁰).
- b. penetratie volgens rijksvoorschrift ¹⁴¹).
- c. gehalte aan aether-asfalteneu volgens het voorschrift van F. J. NELLENSTEYN ²¹).
- d. Elementair analyses werden verricht volgens de methode TER MEULEN en HESLINGA ¹⁴²) voor stoffen, die zwavel en halogenen bevatten.
- e. Zwavel werd bepaald volgens de verbrandingsmethode TER MEULEN en HESLINGA ¹⁴³), welke hier vrijwel steeds onmiddellijk overeenstemmende waarden gaf.

- f. Stikstof werd bepaald volgens de methode van TER MEULEN en HESLINGA voor steenkool¹⁴⁴). Hierbij was het natuurlijk niet mogelijk het bitumen volgens voorschrift fijn te poederen. Doch om toch innig contact met het bariumcarbonaat-nikkelmengsel te verkrijgen, werd in een schuutje een hoeveelheid van den katalysator gedaan en daarop het te onderzoeken bitumen gelegd, waarna de buis zachtjes verwarmd werd. Hierbij smelt het bitumen en impregneert den katalysator.
- g. Het aschgehalte werd bepaald uit de gewichtsvermindering door gloeien. Hierbij kan natuurlijk een deel van het koolzuur uit carbonaten, van het gebonden water en van andere bestanddeelen verloren gaan, doch omdat deze waarden meestal klein waren en de bepaling steeds onder gelijke omstandigheden geschiedde, geven deze cijfers wel een denkbeeld van het aschgehalte.

Bespreking van de resultaten. (Zie ook tabel blz. 109).

Op blz. 84 werd gewezen op het feit, dat in een asfalt, welke uit aardolie ontstaan is, een direct verband tusschen de fysische eigenschappen van verschillende monsters aanwezig moet zijn. Om na te gaan, of dit verschijnsel in Boeton-asfalt waargenomen zou kunnen worden, werden een aantal analyse-resultaten van asfaltmonsters, afkomstig van het veld Kaboengka A, gerangschikt volgens toenemende penetratie (de nrs. 181 t/m 185 zijn producten, achtereenvolgens verkregen door gefractioneerde oplossing van bitumen uit asfalt nr. 18).

Nr.	2	4	17	182	3	181	18	184	185	183	1
smeltpunt °C.	73.4	72.4	73.3	72.2	69.7	71.2	72.0	70.3	69.8	69.3	60.3
penetratie	3.3	4.0	4.1	5.1	5.2	5.2	5.3	6.4	6.5	7.6	17.1
asfalteneen %	26.7	35.6	28.6	26.1	28.9	25.5	25.7	23.9	24.5	24.3	23.4
asch %	0.28	0.19	0.38	0.46	0.32	0.38	0.46	0.75	1.43	0.38	0.46

Men ziet duidelijk, dat er in dit geval geen direct verband tusschen de drie fysische eigenschappen bestaat, terwijl het aschgehalte, dat deze eigenschappen sterk kan beïnvloeden, in alle

monsters (behalve de nrs 184 en 185) zeer laag is en weinig uiteenloopt. (0.19 tot 0.46 %).

Bij de asfaltene-bepaling leveren vrijwel alle asfaltene een zwart poedervormig neerslag; bij de proeven, waarbij asfalt-bitumen uit eiwitten was ontstaan (zie blz. 66—73) ontstond gewoonlijk een soortgelijk neerslag. Doch bij die proeven waar de omzetting niet volledig was (b.v. de nummers 130, 131, 135 en 139), werd bij de asfaltenebepaling geen poedervormig neerslag verkregen, doch een zachte kleverige massa van de consistentie van zachte zeep, hetgeen aan onvolledige bituminisatie werd geweten. Zeer merkwaardig was het dan ook, dat bij eenige Boetonmonsters hetzelfde verschijnsel werd waargenomen. Bij de Nrs. 11, 12, 13 en 14 hadden de asfaltene een uitgesproken kleverig karakter, terwijl de Nrs. 5, 8 en 15 een tusschenvorm leverden tusschen deze en normale asfaltene.

De percentages stikstof en zwavel loopen niet veel uiteen (0,30—0,47 % stikstof en 5,5—7,7 % zwavel). De verhouding C : H is voor de Kaboengka-asfalt gemiddeld 9,4, *) voor de Waisioe-monsters 8,7 en voor die van Lawele 7,8.

De „rest”, die overblijft indien men de som der gevonden analysecijfers van 100 aftrekt, is 1 %—3 % en wordt vaak als zuurstof opgegeven. Dit is hier niet gedaan, omdat de rest zeker niet alleen uit zuurstof bestaat, doch omdat daarin eveneens een deel van het gloeiverlies uit de asch is opgenomen en omdat de aanwezigheid van andere elementen niet onwaarschijnlijk is. Men kan zelfs de elementen chloor, jodium en fosfor in bitumina verwachten, indien deze uit zee-organismen ontstaan zijn. Daarbij komt, dat alle fouten uit 5 analyses zich in dit bedrag ophoopen, zoodat zelfs, indien men zekerheid had, dat er geen andere elementen aanwezig waren, de zuurstof toch apart bepaald zou moeten worden, om waarden te geven, die op eenige betrouwbaarheid aanspraak zouden kunnen maken. In dit geval is van de zuurstof-bepaling afgezien, omdat het gehalte aan dit element waarschijnlijk laag is.

Evenmin als er een regelmatig verband tusschen de verschillende physische eigenschappen bestaat, is hier een verband te zien tusschen de chemische samenstelling en de physische eigenschappen.

*) Hierbij is Nr. 7 niet mede gerekend, omdat deze asfalt in alle opzichten te zeer afwijkt van de normale Kaboengka-monsters.

HET BITUMEN UIT BOETON-ASFALT.

Nr.	Smeltpunt R & B °C.	Penetratie 5 sec/100 g/ 25°C 0,1 mm	Aether- asfal- tenen %	ELEMENTAIR-ANALYSE					
				% C	% H	% N	% S	% asch	% rest
1	60,3	17,1	23,4	81,5	8,8	0,34	6,4	0,46	2,5
2	73,4	3,3	26,7			0,36	5,5	0,28	
3	69,7	5,2	28,9	81,8	8,8	0,38	6,8	0,32	1,9
4	72,4	4,0	35,6			0,47	5,7	0,19	
5	52,6	42,0	24,6	82,7	8,4	0,36	6,4	0,12	2,0
6	78,0	2,0	34,7	81,1	8,5	0,36	7,0	0,52	2,5
7	104,5	1,2	53,2	78,8	9,3	0,40	7,7	1,16	2,6
8	76,5	2,9	34,7	80,4	8,8	0,33	7,0	0,68	2,8
9	84,0	1,4	36,0		9,8	0,36	7,1	1,15	
10	66,3	10,4	28,0		8,9	0,37	7,1	0,23	
11	vloeibaar bij kamertemp.		21,4						
12	47,6	85,6	26,7	81,5	10,6	0,38	5,6	0,25	1,6
13	47,6	85,1	23,4	81,0	10,3	0,44	6,7	0,40	1,1
14	48,9	74,7	23,6	80,9	10,2	0,42	7,0	0,32	1,2
15	62,0	12,9	25,9	82,2	9,6	0,33	6,4	0,47	1,0
16	58,0	19,5	29,0	81,6	9,2	0,30	6,0	0,46	2,5
17	73,3	4,1	28,6			0,34	6,9	0,38	
18	72,0	5,3	25,7					0,46	

IV. HET ONDERZOEK VAN HET ANORGANISCHE DEEL.

In het anorganische deel werden de volgende bepalingen gedaan:

a. *Zeefanalyse*. Een monster van 100 Gram werd door de volgende Amerikaansche standaardzeven uitgezeefd ¹⁴⁵):

nr. 10	maasopening	2 m.m.
nr. 40	„	420 μ
nr. 80	„	177 μ
nr. 200	„	74 μ

De monsters werden op zeef 200 gebracht en met zwavelkoolstof doorgespoeld. Het deel, dat op de zeef achterbleef, werd gedroogd en op bovenstaande zeven gedurende $\frac{3}{4}$ uur in de zeefmachine van het Rijkswegenvouwlaboratorium geschud. Het bleek, dat bij uitzeven, zoowel met de hand, als in de zeefmachine een deel van de schaaltes der fossielen breekt, zoodat het oorspronkelijke materiaal zeker grover is geweest, dan de verkregen fracties zouden doen denken. Bij enkele proeven bleek, dat de fractie kleiner dan 74 μ met den tijd toenam, terwijl het aantal gebroken schaaltes in de hoogere fracties aanmerkelijk toenam, hetgeen door het mikroskoop duidelijk te zien is. Bij korter schudden dan $\frac{3}{4}$ uur ziet men, dat de scheiding nog niet volledig is. Onderstaande cijfers werden bepaald in kleine afzonderlijke monsters en geven een denkbeeld van den invloed van den tijd op het resultaat van het zeven:

uur gezeefd:	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1	2	4	8
fractie < 74 μ						
monster 17	20	23	24	28	33	37
monster 18	34	38	39	43	46	48

b. Het *vochtgehalte* werd bepaald door drogen bij 120° C. tot constant gewicht.

c. De *stikstofbepaling* ¹⁴⁴) werd uitgevoerd volgens de methode TER MEULEN en HESLINGA, waarbij echter alleen nikkel en geen bariumcarbonaat werd toegevoegd aan die gesteenten, die reeds in hoofdzaak uit calciumcarbonaat bestaan, omdat de hoeveelheid carbonaat noodig voor de proef reeds aanwezig is. Alleen aan het monster Wariti Sponsberg, dat slechts weinig CaCO₃ bevat, werd de gebruikelijke hoeveelheid bariumcarbonaat toegevoegd.

ONDERZOEK VAN HET ANORGANISCHE DEEL VAN
BOETON-ASFALT.

Nr.	Vocht)	Bitu- men	CO ₂	CaO	MgO	SiO ₂ onop- losbaar	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	N	Zeef-Analyse (in %) Zeef-Nummer :				
	%	%	%	%	%	%	%	%	op 10 door	40 10	80 40	200 80	200
1	0,7	4,0	36,9	48,3	1,1	7,9	0,4	0,029	0,2	9,8	39,1	18,1	32,8
2	0,9	0,9	31,2	43,1	1,0	18,3	1,6		0,3	11,1	47,3	19,7	21,6
3	0,7	1,6	37,1	48,2	1,0	8,0	0,5		0,5	6,9	39,0	19,4	34,2
4	0,7	0,3	38,5	50,1	1,1	7,3	0,8	0,014	0,1	21,3	46,7	16,7	15,2
5	1,3	0,5	35,3	43,7	2,8	13,1	1,2		0,5	17,9	57,2	18,5	5,9
6	0,8	2,4	37,3	43,8	5,1	10,0	0,8		3,8	11,0	29,0	15,5	40,7
7	0,6	1,8	35,0	45,0	1,4	12,8	1,6	0,011	2,5	6,0	37,1	18,6	35,8
8	0,8	1,0	35,2	45,7	1,2	12,0	0,7		1,1	8,3	37,2	17,5	35,9
9	0,6	1,2	38,3	49,6	0,9	7,8	0,7		0,3	4,7	40,4	20,7	33,9
10	0,5	1,1	40,3	51,6	0,9	5,5	0,3	0,020	28,2	26,7	19,4	8,5	17,2
11)	0,8	0,3	0,0	0,1	0,2	76,8	4,0	0,598					
12	1,2	0,5	33,9	44,6	0,9	15,0	1,4	0,084	0,2	2,2	40,5	27,1	30,0
13	1,3	1,8	33,6	44,0	0,6	13,6	1,3	0,104	0,4	1,0	21,4	30,6	46,6
14	1,4	0,8	32,9	39,5	3,5	16,2	1,2	0,116	0,6	1,8	22,3	24,3	51,0
15	1,0	3,0	33,6	44,6	1,0	11,7	1,3		2,0	9,5	12,4	15,4	60,7
16	0,7	1,4	38,0	49,5	0,9	6,2	0,6		2,5	9,2	22,6	27,1	38,6
17	0,6	0,2	37,0	47,4	1,0	10,1	1,0		4,0	11,7	41,3	19,3	23,7
18	0,7	1,6	35,6	46,9	1,0	10,2	1,0	0,028	2,3	9,2	33,4	16,4	38,7

*) Alle monsters bevatten bovendien nog eenige percenten water, dat slechts door gloeien verwijderd kon worden. In de meeste monsters was dit 1—4 %; in Nr. 11 echter ongeveer 17 %.

d. *Koolzuurbepaling*. In een toestel volgens GEISSLER ¹⁴⁶⁾ werden 500 mgr. van het gemalen gesteente met een „Netzmittel” (waarvoor een weinig sulfanilzuur werd gebruikt) in aanraking gebracht met zuur, en de gewichtsvermindering opgegeven als CO₂.

e. De *gesteente-analyses* werden uitgevoerd volgens de methode, die ook voor cement gebruikelijk is ¹⁴⁷⁾, ¹⁴⁸⁾, nadat eerst het monster in een mortier fijngestampt en met zwavelkoolstof van de laatste bitumenresten bevrijd was.

C. Het ontstaan van Boeton-asfalt.

Ten einde een overzicht te krijgen van alle punten, die van belang kunnen zijn bij een poging om een verklaring te geven van het ontstaan van Boeton-asfalt, zijn alle gegevens, die hiermede direct of zijdelings verband houden, nog eens in beknopte vorm opgesomd. Sommige hiervan zijn ontleend aan de literatuur, andere aan dit proefschrift, terwijl ook een aantal waardevolle inlichtingen verkregen werd door gesprekken en briefwisseling met de heeren Prof. Dr. J. H. F. UMBGROVE, Prof. Ir. CHR. K. VISSER, beiden te Delft, Ir. A. CH. D. BOTHÉ van den opsporingsdienst van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-Indië, Dr. Ir. J. RUEB, Ir. J. P. MATHYSEN en K. W. MEERBOTHE, de laatste respectievelijk directeur, oud-administrateur en waarnemend administrateur van de N.V. Mijnbouwmaatschappij Boeton.

I. GEOLOGISCHE KENMERKEN.

1). Vele belangrijke topografische en tektonische lijnen op Boeton, zooals kustlijnen, rivierlopen en verschuivingen, verlopen ongeveer in NO.—ZWrichting. Een belangrijke tektonische lijn loopt van de diep insnijdende Baai van Lawele naar die van Sampolawa. Tusschen de opgeheven koraalriffen ten Westen en die ten Oosten van deze lijn bestaat een groot niveauverschil. Bijna alle groote vindplaatsen van asfalt liggen op deze lijn of ten Oosten daarvan, terwijl de aardolie voornamelijk ten Westen van deze lijn wordt aangetroffen. Opgemerkt dient echter te worden, dat het geheele eiland sterk gestoord is en verschuivingen en spleten in andere richtingen ook zeer talrijk, zij het dan minder belangrijk zijn. Bovendien komen ook ten Westen en ten Noorden van deze hoofdlijn kleinere asfalt-vindplaatsen voor.

2). BOTHÉ neemt aan, dat een groot deel van deze tektonische verschijnselen, ook de door genoemde hoofdlijn gerepresenteerde storing, zich eerst in het jongste Tertiair en in het Kwartair hebben afgespeeld.

3). De ouderdom van de lagen, waarin Boeton-asfalt voorkomt, wordt geschat op Oligoceen-Mioceen (Waisioe hoofdveld) tot Kwartair (Wariti koralen-asfalt).

4). Op sommige plaatsen werden twee asfaltlagen boven elkan- der waargenomen, gescheiden door een steriele laag.

5). Ir. MATHYSEN deelde mij mede, dat in verband hiermede het Lawele terrein belangwekkend is (zie kaartje). De zichtbare lagen op Lawele vertoonen een helling van 12° — 18° naar den weg toe n.l. naar het NNO—ONO. De laag, die op het kaartje als Lawele A is aangeduid, ligt boven op Lawele B, deze weer boven op Lawele C. De rij asfaltuitvloeiingen B, I, C, D, E, F en de rij G, H liggen waarschijnlijk op breuken; ook de loop der Sinapoei schijnt door deze breuken gedeeltelijk bepaald te zijn.

6). Daar, waar de deklaag bewaard bleef, bestaat deze ge- woonlijk uit een weinig poreuze, harde, dikwijls mergelige kalksteen. Daar waar deze verdwenen is, ligt de asfalt aan de oppervlakte of is met een laagje humus bedekt.

7). Onder de asfalt worden verschillende soorten van gesteenten gevonden. De meest voorkomende typen zijn:

a). een blauwe en harde mergelige kalksteen, die eenige overeen- komst met de deklaag vertoont. Deze soort komt zeer dikwijls voor.

b). een zeer poreuze, korrelige kalksteen.

c). een sterk geaderd, hard en splinterig soort kalksteen.

8). De asfaltvoorkomens hebben dikwijls de meest willekeurige en grillige vormen, soms echter hebben zij de gedaante van lenzen of van wallen.

9). Gewoonlijk is de grens tusschen de asfalt en het steriele ge- steente vrij scherp. Deze begrenzingen kunnen het volgende karakter hebben:

a). Aan den bovenkant vindt men dikwijls een overgangslaag van één of meer Meters dikte, soms is deze dunner of ontbreekt geheel.

b). Aan den onderkant is de overgang meestal nóg scherper. In- dien er een overgangslaag aanwezig is, is de dikte daarvan gering, dikwijls ontbreekt deze geheel.

c). De horizontale begrenzing der laag wordt dikwijls gevormd door overgangslagen van eenige Meters breedte. (Zie ook de nummers 46 en 48 op blz. 122).

10). In de buurt van de Winto-rivier en op West-Boeton wordt in diepere lagen, voornamelijk in Trias-kalksteen, een dikke asfalt-houdende aardolie aangetroffen.

11). De lagen tusschen Trias en Neogeen bevatten soms scheuren, welke met bitumen gevuld zijn. Op Wariti komt zelfs een afzetting voor, die geheel bestaat uit een gesteente, waarvan de spleten met bitumen gevuld zijn.

12). Op Kaboengka komen zoowel in steriel, als in asfalt-houdend gesteente spleten voor, die geheel gevuld zijn met asfalt, die een zeer hoog percentage (50—100 %) bitumen van hoog smeltpunt (dikwijls boven 100° C.) bevat.

13). Ook onder een asfaltwal werd een dergelijke spleet waargenomen.

14). Het nevingesteente van zulk een met asfalt gevulde spleet bleek in een monster uit een losse, korrelige en poreuze globigerinenkalk te bestaan.

15). Er is een zeer scherpe scheiding tusschen de harde asfalt in de spleten en het nevingesteente (zie foto nr. 13).

16). Boven in de asfalt, welke een dezer spleten opvult, nam Ir. MATHYSEN stukken van het nevingesteente waar.

17). Voor zoover ze gevolgd konden worden, loopen deze spleten dikwijls door alle lagen heen, soms zelfs door een normale asfaltlaag, zooals in het Noord-Oostelijke deel van het D terrein op Kaboengka enkele malen waargenomen is. Hier doet zich dus het merkwaardige geval voor, dat een normale asfalt doorsneden wordt door spleten, die gevuld zijn met een hardere asfalt. Omdat deze spleten door alle lagen heen loopen, moet men aannemen, dat ze jonger zijn dan het nevingesteente, dus in dit geval ook jonger dan de omringende asfalt.

18). Voor zoover dit nagegaan werd, bleken, zoowel op Kaboengka als op Wariti, deze spleten bij toenemende diepte steeds smaller te worden.

19). In de Goenoeng Kasso (Kaboengka A) werd in een laag van ongeveer 1½ M. dikte een herhaaldelijk gebogen, min of meer verticale spleet waargenomen, die van onderen uitmondde in een

asfaltlaag van ongeveer $\frac{1}{2}$ Meter dikte en van geringe horizontale afmetingen (een z.g. asfaltnest). Eenige meters hieronder komt een tweede asfaltlaag voor.

20). In een monster van bijna ondoorlaatbare en weinig poreuze Kaboengka-mergel zonder spleten werden stukjes asfalt aangetoond.

21). Op Kaboengka werden door den heer MEERBOTHE in steriel gesteente stukken asfalt aangetroffen, terwijl geen enkel teeken werd gevonden, dat er op zou duiden, dat deze asfalt niet ter plaatse zou zijn ontstaan.

22). Ook het omgekeerde, namelijk steriele stukken gesteente, die geheel met asfalt omgeven zijn, komen voor.

23). Onder persoonlijk toezicht van den heer MEERBOTHE werden verschillende voorkomens op Kaboengka A en D blootgelegd, zonder dat een aanvoerspleet werd gevonden, hoewel hiernaar speciaal werd gezocht. Verder schreef hij: „Ook op de mogelijkheid, dat olie zich langs de vrij vlak liggende scheidingsvlakken of langs mogelijke verschuivingen en glijvlakken een weg gezocht had, werd door mij speciaal gelet. Niets hiervan werd opgemerkt”.

24). De Boeton-asfalt komt in den regel voor in den vorm van betrekkelijk kleine afzettingen. Dikwijls ligt een aantal van dergelijke afzettingen dicht bij elkaar. Slechts de velden Kaboengka B en D, Waisioe hoofdveld, Lawele A en C en een veld in het PISOAITANA gebied schijnen hierop uitzonderingen te maken.

Men kan aannemen, dat de kleine asfaltvoorkomens onafhankelijk van elkaar ontstaan en nog betrekkelijk weinig geërodeerd zijn, hetzij, omdat de deklagen tot nu toe voor erosie gespaard werden, hetzij, omdat de asfalt als zijnde meer resistent als het ware uit het nevengeesteente uitgerepareerd werd.

Zoo komen er op Wariti eenige zoogenaamde asfaltpieken voor, namelijk asfaltheuvels, die eenige meters hooger zijn dan het niveau van het omringende terrein, dat uit kalksteen of mergel bestaat. Men krijgt den indruk, dat ook de Sponsberg (zie nummer 29 k) en de asfaltwallen (zie nummers 8, 13, 29 g) uitgerepareerde asfaltafzettingen zijn.

25). Bovendien moet rekening worden gehouden met het feit, dat de asfalt, hoewel meer resistent dan het nevengeesteente, toch op den duur eveneens weggeërodeerd wordt. Dit is in verband met

het vochtige klimaat en den aard der nevingesteenten, welke gemakkelijk aan erosie ten offer vallen, tengevolge waarvan ook de asfalt zal worden verplaatst, zeer goed te verklaren. Er zijn aanwijzingen, dat ook van de asfalt reeds een groot deel verdwenen is. Zoo werd op Lawele waargenomen, dat sommige rivieren, zooals de Mempengan en eenige zijrivieren daarvan, hun bed uitgeslepen hebben in het lagencomplex, waartoe ook de asfaltlaag behoort. De rivierbedding ligt dan soms voor een deel op of in de asfaltlaag, terwijl een ander deel van de rivier in dieper gelegen lagen doorgedrongen is.

Voor al in het veld Lawele D schijnt de erosie reeds ver voortgeschreden te zijn, zoodat het geheel den indruk maakt, een erosierest te zijn van een nog veel grootere asfalt-afzetting. Het is echter niet zeker, of de asfaltpieken en de asfaltwallen en de velden Kaboengka A en E erosieresten van groote asfaltafzettingen zijn, dan wel kleine afzettingen, die onafhankelijk van elkaar ontstaan zijn.

26). Algemeen wordt aangenomen, dat Zuid-Boeton niet vulkanisch is.

27). Op Lawele E komt een warme bron voor, die waarschijnlijk in verband met het voorkomen van bitumen staat. Ir. MATHYSEN neemt aan, dat de ontwikkelde warmte afkomstig is van rotting, of van een ondergrondsche chemische reactie.

28). In de nabijheid van de asfaltterreinen, vooral bij Lawele en bij Waisioe, worden een aantal H_2S -houdende bronnen gevonden. Doch ook ver buiten de bekende asfaltvelden komen deze voor.

II. AARD VAN DE ASFALT.

29). De resultaten van het onderzoek blijken te leiden tot de volgende empirische indeeling:

I. In de meeste soorten vindt men dezelfde anorganische substantie d.w.z. een mergel van globigerinezand, waarvan de fossielen vrijwel niet chemisch aangetast zijn (wel is een deel er van dikwijls gebroken), met een fijn poeder. (Zie foto's nrs. 1 tot en met 5 en 7 tot en met 12). Het globigerinezand, zoowel als het poeder, bestaan uit $CaCO_3$ met kleinere hoeveelheden meest organogeen SiO_2 , verder wat $MgCO_3$ en oxyden van Fe en Al. Deze asfaltten kunnen worden onderverdeeld in:

	smeltpunt bitumen	bitumen-gehalte
A. Zachte asfalt,	onder 55° C.	20— 40 %
B. Normale asfalt,	55—80° C.	25— 50 %
C. Harde asfalt,	boven 80° C.	50—100 %

II. Producten, die direct uit bovenstaande soorten ontstaan zijn, hetzij door uitvloeiing, hetzij door verweering.

III. Die asfalten, waarvoor tot nu toe geen direct verband met de soorten IA, IB en IC aangetoond kon worden, en waarvan de anorganische substanties een geheel andere samenstelling bezitten, dan genoemde soorten.

In de literatuur worden een aantal soorten genoemd, die op de volgende wijze in dit schema passen:

a. *Asfalt-kalksteen* is de normale asfalt (IB).

b. Wat wel *asfalt-zandsteen* wordt genoemd, is meestal ook normale asfalt; dikwijls is het gehalte aan het fijne poeder laag. Er schijnt daarnaast echter ook een scherp kwartzand op Kaboengka voor te komen, hetwelk eenige percenten (soms tot 6 %) bitumen bevat.

c. *Asfalt-mergel* is de onjuiste naam, die dikwijls voor de zachte asfalt (IA) gebruikt is. Ook in de meest karakteristieke z.g. mergels is het gehalte aan leemachtige stoffen nog ver onder de 10 %.

d. *Asfalt-conglomeraten* is een eveneens dikwijls misbruikte naam. Het zijn normale asfalten (zie foto nr. 10), waarin eenige losse stukjes grint, hoornsteen en vuursteen voorkomen. Deze witte stukken geven aan dit materiaal een eigenaardig voorkomen, doch de hoeveelheid er van is zoo gering, dat ze op de chemische samenstelling van het geheel practisch geen invloed heeft.

e. *Waisioe-asfalt* is een normale asfalt (zie foto nr. 11), waarin een groot deel van de kleine fossielen gebroken zijn en waarin enkele grootere fossielen, in hoofdzaak mollusken, aangetroffen worden.

f. De zoogenaamde *asfaltieten* zijn verweeringsproducten van de normale asfalt. Ze worden aangetroffen in spleten en barsten in de asfalt, die voorkomt aan de oppervlakte en onderscheiden zich door een hooger smeltpunt dan de omringende asfalt, door een hoog vochtgehalte (gevonden werd tot 30 %) en soms door hun bruine kleur. (Zie ook 41).

g. De asfalt uit *asfaltwallen en spleten* behoort dikwijls tot de harde asfalt (IC).

h. Het komt voor, dat onder invloed van zonnewarmte en druk het bitumen uit de asfaltlagen gaat vloeien. Vooral op Lawele wordt dit verschijnsel nogal eens waargenomen. Indien de terreinsomstandigheden daartoe geschikt waren, hebben zich op deze wijze een aantal zeer kleine asfaltmeertjes gevormd, welke als *asfaltbronnen* beschreven zijn.

i. Bij het onderzoek van asfalt, afkomstig van de grenzen der afzetting op en nabij Lawele D, werd in eenige monsters de aanwezigheid geconstateerd van plantenresten, die daarin voorkomen als een turfachtig materiaal. Het is dus waarschijnlijk, dat hier uitvloeiing van bitumen in een *veen* plaatsgevonden heeft.

j. Asfalt met *korallen* komt op Wariti en op Waisioe voor, meestal in of nabij normale asfalt (zie foto nr. 17).

k. In den *Sponsberg* (Wariti) komt een asfalt voor, die als anorganische deelen zwavel, sponsnaalden van kiezelzuur en korallen bevat (zie foto nr. 6).

l. Tenslotte schijnen er nog asfaltten voor te komen, waarvan het anorganische deel in hoofdzaak uit resten van *algen* en andere, waarvan dit uit resten van *grootte foraminiferen* bestaat.

De groepen a, c en e, in onze indeeling de zachte en de normale asfalt, vormen de overwegende meerderheid van den asfaltvoorraad op Boeton (te zamen waarschijnlijk ruim 99 %), terwijl alle andere soorten tot de min of meer plaatselijke uitzonderingen gerekend moeten worden.

30). Terwijl afzonderlijke stukken van Boeton-asfalt soms sterk uiteenlopende eigenschappen vertoonen, ook al zijn zij afkomstig van hetzelfde veld, of van één en hetzelfde groote stuk, verschillen gemiddelde monsters, vooral van grootere partijen, van éénzelfde veld onderling practisch niet in eigenschappen.

31). Gewoonlijk bevat Boeton-asfalt eenige procenten vocht. Bij bepalingen in Indië werd b.v. voor een aantal Lawele-monsters een vochtgehalte van 2—7 % gevonden. Naast dit onzichtbare water komen ook ingesloten druppels of grootere inclusies van water voor. In een monster (nr. 8) van Kaboengka D bleek dit water zout te zijn.

32). Indien uit de Sponsberg-asfalt bitumen en zwavel verwijderd worden, houdt men een residu over, dat niet te onder-

scheiden is van het residu, dat men verkrijgt door behandeling met zoutzuur van de anorganische deelen van gewone Boeton-asfalten.

33). Slijpplaatjes en polijstvlakken toonen, dat het bitumen zich ook in de fijnste poriën van de fossielen bevindt (zie foto's nr. 15, 16, 24 en 25).

34). Indien door extractie met zwavelkoolstof het bitumen schijnbaar geheel verwijderd is, kan door het residu fijn te maken, opnieuw bitumen vrijgemaakt worden.

35). Bij het uitwasschen van 1200 Gram gemalen Boeton-asfalt met zwavelkoolstof werden de extracten afzonderlijk ingedampt; het bleek hierbij, dat de 1e, 2e en 3e fracties genoeg bitumen bevatten om onderzocht te worden (resp. nrs. 181, 182 en 183 in de tabel op blz. 107), de 4e en 5e fractie werden samengevoegd (184), terwijl door samenvoeging van alle andere extracten eveneens een hoeveelheid (185) verkregen werd, die nog onderzocht kon worden. De tabel op blz. 107 toont, dat de verkregen extracten in eigenschappen niet veel verschillen, doch dat de minder toegankelijke deelen iets minder asfaltachtig zijn dan de deelen, die vlugger in oplossing gingen.

36). In een monster van Kaboengka werden stukjes van basische eruptief-gesteenten gevonden, zooals er ook in diepere lagen voorkomen.

37). Bij rotting wordt dikwijls pyriet gevormd. In een monster van Kaboengka, dat op het laboratorium van Prof. Dr. J. A. A. MEKEL onderzocht werd, was pyriet afwezig. Ir. BOTHÉ deelde mij echter mede, dat hij in alle Boeton-asfalten geregeld pyriet aangetroffen heeft, soms zelfs in zeer groote hoeveelheden. Gewoonlijk was dit het geval in de deelen van de laag, die betrekkelijk arm aan bitumen waren.

38). De monsters nummers 5 (Kaboengka C), 11 (Wariti Sponsberg), 12, 13 en 14 (Lawele) maken den indruk nog geen eindproducten van de bituminiseering te zijn (zie blz. 108).

39). Indien asfalt-bitumen onder verschillende omstandigheden uit eenzelfde aardolie gevormd wordt, dan bestaat er een direct verband tusschen de verschillende eigenschappen der reactieproducten. Als de Boeton-asfalt ontstaan is uit een aardolie, welke het gesteente binnendrong en daar, noodzakelijkerwijze onder plaatselijk met de eigenschappen der geïmpregneerde lagen varierende

omstandigheden, in asfalt werd omgezet, dan moet dit verband bestaan tusschen de eigenschappen van die monsters, welke uit dezelfde aardolie ontstaan zijn. Omdat ik zes monsters van het betrekkelijk kleine veld Kaboengka A bezit, werden deze vergeleken met eenige monsters, verkregen door gefractioneerde oplossing van het bitumen uit asfalt nr. 18, welke eveneens van dit veld afkomstig is. Zooals de tabel op blz. 107 toont, bestaat dit verband niet, en zelfs de monsters, die uit dezelfde asfalt afkomstig zijn, vertoonen nog afwijkingen. Indien dus de asfalt van Kaboengka A uit aardolie ontstaan zou zijn, moeten hieraan een aantal verschillende aardoliesoorten medegewerkt hebben, wat niet waarschijnlijk is (zie blz. 84).

40). Bij de omzetting van aardolie in asfalt is de lucht een factor van belang, immers door de lucht worden de dampen van de vluchtige fracties weggevoerd en de zuurstof bevordert de omzetting van de zwaardere deelen in asfalt-bitumen. Men verwacht dus, dat in een asfaltafzetting, die op deze manier ontstaan is, de laag, die het meest met de lucht in aanraking kwam, dus de bovenkant, asfalt van een hooger smeltpunt zal bevatten dan de dieper gelegen lagen. Voor Lawele-asfalt bestaan over dit punt eenige gegevens. Bij het graven van eenige putten werden daar op verschillende diepten monsters genomen en door de N.V. Mijnbouw maatschappij Boeton onderzocht, waarbij van boven naar beneden de volgende smeltpunten gevonden werden (Kraemer-Sarnow):

Put nummer	smeltpunten achtereenvolgens:			
Batoe Awoe 2	34,5	36,0	33,0	33,0° C.
„ „ 27	38,5	39,5	40,0	40,0° C.
„ „ 46	36,0	41,5	39,0	35,0° C.

41). Uit een spleet onder een asfaltwal tusschen Kaboengka D en E werden op verschillende diepten monsters genomen. De eigenschappen daarvan waren:

diepte ongeveer:	vochtgehalte:	bitumen-gehalte:	druppelpunt (Libbelohde)
1/2 M.	0,5 %	42 %	76° C.
1 1/2 M.	0,6 %	40 %	72° C.
3 M.	1,6 %	32 %	85° C.
3 1/2 M.	3,4 %	50 %	92° C.
4 1/2 M.	17,3 %	77 %	104° C.
3 1/2 M.	2,9 %	20 %	131° C.

Laatstgenoemd materiaal is bruin van kleur en werd aan den zijkant van de spleet aangetroffen. Het maakt den indruk een verweeringsproduct te zijn van de andere asfalt, welke op dezelfde diepte werd aangetroffen.

42). In de asfalt werden eenige schelpen aangetroffen, die met asfalt gevuld waren. Deze werden geopend en de asfalt werd onderzocht. Van schelpen van Gastropoden (zie foto nr. 14) werden monsters genomen in de punt van de conische schelp, dus zoover mogelijk van den ingang en in het wijde gedeelte nabij den ingang; tevens werd een monster van de omringende asfalt onderzocht. Voor de schelpen van Lamelli branchiaten werden monsters genomen van de asfalt binnen en buiten de schelp. De resultaten waren:

Schelp :	Eigenschappen van de asfalt				buiten de schelp	
	nabij de punt		bij den ingang			
	% bitumen	druppel-punt °C	% bitumen	druppel-punt °C.	% bitumen	druppel-punt °C.
Gastropode	67,7	114	46,3	104	51,1	107
Gastropode	43,2	70,2	42,4	77,5	30,9	79,5
Gastropode	85,3	69,0	58,2	69,5	31,4	76,3
Lamelli-branchiaat			38,7	74,0	39,5	77,0
Lamelli-branchiaat			ongeveer 16	83,0	36,3	76,8

Evenals bij de gegevens 35, 40 en 41 is hier een vergelijking gemaakt tusschen asfalten van één vindplaats, welke meer en minder toegankelijk waren voor agentia, zooals lucht. Ook ditmaal bleek de asfalt, die het best tegen luchttoetreding beschermd was, niet altijd het laagste smeltpunt te bezitten.

43). De anorganische deelen uit de Boeton-asfalt zijn als het ware gesuspendeerd in het bitumen, hetwelk echter op zijn beurt weer een deel der mikro-fossielen vult.

44). Door zeven kan het anorganische deel van de Boeton-asfalt gescheiden worden in twee deelen; de grovere fractie bestaat uit gave niet samenhangende fossielen en vertoont sterke overeenkomst

met globigerinenslib, de fijnere fractie is een poeder zonder herkenbare vormen.

Dit fijne materiaal heeft ongeveer dezelfde samenstelling als het grovere, alleen is het gehalte aan SiO_2 en Al_2O_3 in het fijne deel soms iets hoger.

45). In enkele monsters bestond het residu na extractie van het bitumen niet geheel uit anorganische stoffen. Er was een zeer geringe hoeveelheid organisch materiaal aanwezig, welk een sterk colloïdaal karakter bezat en bij verbranding ontstond een geur, die aan schroeiende wol deed denken, doch de hoeveelheid was te gering, om een analyse mogelijk te maken.

46). Bij extractie met zwavelkoolstof vallen sommige bitumenarme asfalten uit de overgangszones naar het steriele gesteente niet geheel uiteen in losse fossielen, doch er blijven dan soms eenige groote stukken samenhangend gesteente over.

47). Het steriele nevingesteente is dikwijls een globigerinenkalk. Door voorzichtig weeken met kaliloog konden hieruit globigerinen, die sterk vervormd waren, losgemaakt worden.

48). De gesteenten komen dikwijls voor in onderstaande volgorde:

in de asfalt liggen gave fossielen los, terwijl aaneengekitte of chemisch aangetaste fossielen practisch niet voorkomen;

in de overgangzone treft men naast gave fossielen ook brokken aan, die samenhangende sterk aangetaste fossielen bevatten;

het omringende gesteente bestaat in den regel uit samenhangende sterk aangetaste fossielen, althans, als het uit globigerinenkalk bestaat.

49). Wanneer een mengsel van anorganische stoffen in water bezinkt, vindt gefractioneerde oplossing plaats. Bevat het mengsel eenzelfde stof in verschillende modificaties en in verschillende korrelgrootten, dan zullen de deelen, welke tot de modificatie behooren, die onder de gegeven omstandigheden stabiel is, het minst gemakkelijk worden opgelost. Zoo zal bijvoorbeeld in een sediment, dat rijk is aan CaCO_3 , het metastabiele aragoniet vrijwel volledig verwijderd moeten zijn, voordat aantasting van de calcietdeelen merkbaar wordt. Van één modificatie blijkt weer, dat de oplosbaarheid en de snelheid van oplossing het grootst zijn voor de kleinste kristallen. Voor kristallen van gelijke grootte is de snelheid van

oplossing een functie van het oppervlak; dus kristal-agglomeraten met een klein oppervlak per gewichtseenheid, zooals groote, dikke schelpen, zullen in dit geval meer resistent zijn, dan de fijne calcietbuisjes, welke men soms aan protozoën aantreft. Bovendien zullen de grovere vormen bij het bezinken minder weerstand van het water ondervinden, dus sneller sedimenteeren dan de fijnere, weinig compacte deelen. Al deze factoren werken dus mede, om uit een sediment, dat uit CaCO_3 bestaat, achtereenvolgens in oplossing te doen gaan:

- 1°. alle aragoniet
- 2°. de fijnste calcietdeelen
- 3°. het grovere deel van de calciet (globigerinezand en groote schelpen).

De eerste en de tweede fractie lossen betrekkelijk gemakkelijk op, terwijl de derde vrij resistent is, zoodat sedimenten bestaande uit grove globigerinen zonder fijn materiaal zeer dikwijls voorkomen, terwijl sedimenten, waaruit de weinig resistente deelen niet verwijderd zijn, slechts in betrekkelijk ondiep water kunnen zijn afgezet ¹⁴⁹).

Bij een chemische reactie, waarbij calciumcarbonaat opgenomen wordt, zooals bij de bitumen-vorming onder invloed van CaCO_3 , kan men een dergelijke selectie verwachten, alleen met dit verschil, dat het opgenomen CaCO_3 later weer in het mengsel afgezet wordt, waarschijnlijk in den vorm van een fijn calciet-poeder. Is er voor de reactie meer CaCO_3 noodig, dan zal bij voorkeur eerst alle aragoniet opgebruikt worden, waarna het fijne calcietpoeder weer aan de beurt komt. De deelen uit het mengsel, welke meer resistent zijn, zooals de globigerinen, hebben dus veel kans om onaangetast te blijven.

Nu bevat Boeton-asfalt inderdaad een mengsel, dat veel overeenkomst met globigerinezand vertoont ¹⁵⁰), (vergelijk foto nr. 23 met de foto's nrs. 3 en 7 tot en met 12), doch daarnaast een fijn poeder, dat in globigerinezand niet voorkomt en waarvan de aanwezigheid verklaard kan worden door van bovenstaande veronderstelling uit te gaan. In dit geval moet de diepte, waarop dit materiaal is afgezet, veel geringer zijn dan de diepte, waarop normaal globigerinezand gevormd wordt, daar hierin namelijk de gefractioneerde oplossing reeds door het zeewater is uitgevoerd.

50). Van de mollusken-soorten uit de Boeton-asfalt werd geen enkele tot nu toe elders aangetroffen.

51). Het volume van Boeton-asfalt is gewoonlijk aanzienlijk grooter dan het volume van het anorganische residu na extractie van het bitumen.

III. CONCLUSIES:

Na deze opsomming van gegevens zal getracht worden door critische beschouwing daarvan de herkomst van de Boeton-asfalt af te leiden, waarbij voornamelijk aandacht geschonken zal worden aan die asfalten, waarover het meeste bekend is, namelijk de normale en de zachte asfalt.

Toen de oude theorie werd opgesteld, namelijk, dat de Boeton-asfalt ontstaan was uit aardolie, die de tegenwoordige laag impregneerde, was nog maar weinig bekend, dat asfalt-bitumen ook zonder aardolie kan ontstaan. De auteurs zochten dan ook naar aardolie als grondstof voor de asfalt en vonden deze olie in de Triaslagen (10) *). Deze olie heeft reeds een asfaltachtig karakter. Ook de aanwezigheid van een aantal spleten, die met bitumen gevuld zijn en die vermoedelijk ontstaan zijn, nadat de lagen, waarin thans het bitumen wordt aangetroffen, reeds aanwezig waren, paste volkomen in dit schema. (1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 11, 12, 13, 16).

Nadien zijn er echter over Boeton-asfalt eenige feiten bekend geworden, die maken, dat de impregnatie-theorie in zijn algemeen vorm niet gehandhaafd kan worden, doch die ons noodzaken rekening te houden met de mogelijkheid, dat althans een deel van deze asfalt op andere wijze ontstaan is. Een vergelijking van de eigenschappen van Boeton-asfalt met het overzicht van blz. 83—90 toont n.l. het volgende:

Vergelijking van de minder toegankelijke deelen van de asfaltlaag met de omringende asfalt wees uit, dat de hardheid van de asfalt niet altijd het geringst was op die plaatsen, waar men dit zou verwachten, indien men met aardolie-asfalt te doen zou hebben. (35, 40, 41, 42). Ook het ontbreken van een verband tusschen de physische eigenschappen van monsters uit één vindplaats wijst er op, dat deze asfalt geen aardolie-asfalt is (39).

*) Deze nummers verwijzen naar de nummers uit het overzicht (blz. 112—124).

Het hooge vocht-gehalte, de aanwezigheid van inclusies van water in de asfalt (31) en van niet geïmpregneerde poreuze kalksteen tusschen rijke asfaltlagen (22) vormen een aanwijzing, dat de asfalt niet sterk verhit kan zijn geweest, zoodat dus vorming der asfalt uit aardolie door cracking hier uitgesloten kan worden geacht.

Noch het hooge gehalte aan zwavel in een geheel afwijkend monster van den Sponsberg, noch de aanwezigheid van H_2S -houdende bronnen leveren argumenten om zwavel een groote beteekenis bij het ontstaan van de Boeton-asfalt in het algemeen toe te kennen. (29 k en 28). Deze verschijnselen hebben een zeer plaatselijk karakter en de H_2S in deze bronnen is waarschijnlijk door rotting ontstaan. Ook het feit, dat de asfalten, welke in de nabijheid van de H_2S -houdende bronnen worden aangetroffen, den indruk maken, geen eindproduct van bituminisatie te zijn, steunt deze opvatting (38, 45).

Van den invloed van andere dehydrogeneerende materialen dan zwavel werd tot nu toe niets bemerkt.

De eigenschappen, die zouden wijzen op vorming van de asfalt door oxydatie, worden in Boeton-asfalt niet altijd aangetroffen en de invloed van de lucht op de asfalt is in den regel niet groot geweest (40, 42).

De asfalt, welke in de spleten onder de asfaltlagen werd aangetroffen, was in alle onderzochte gevallen harder dan de asfalt uit de laag (12, 41). Dit verschijnsel is zeer moeilijk te verklaren, indien men aanneemt, dat deze spleten toevoerkanalen zouden zijn geweest voor asfalt-bitumen, hetzij als zoodanig, hetzij „opgelost” in aardolie.

Alle kenteekenen, die karakteristiek zijn voor aardolie-asfalt-bitumen ontbreken, zoodat het waarschijnlijk is, dat hier een direct gevormd bitumen aanwezig is.

Indien men het genetisch verband tusschen de organische en de anorganische bestanddeelen wil nagaan, trekt als eerste eigenschap de aandacht het ontbreken van eenige regelmaat wat betreft hoeveelheid en smeltpunt van het bitumen in monsters van afzonderlijke stukken asfalt, welke in de laag betrekkelijk dicht bij elkaar voorkwamen (30, 40, 41, 42). Sommige monsters vertoonen een gestreept of gevlekt uiterlijk (zie blz. 104), terwijl aan eenige stukken met laag bitumengehalte een duidelijke gelaagdheid kon worden

waargenomen. In alle onderzochte gevallen bezitten de anorganische bestanddeelen van de harde, de normale en de zachte asfalten steeds ongeveer dezelfde chemische samenstelling, (zie blz. 111), terwijl de verschillen ook wat vorm en grootte betreft gering zijn (29, zie ook de foto's nrs. 1 tot en met 5 en 7 tot en met 12). De anorganische bestanddeelen uit één monster kunnen in alle opzichten als zeer homogene mengsels beschouwd worden; groote plaatselijke verschillen in porositeit zijn niet te verwachten en werden ook niet geconstateerd. Een verband tusschen bitumengehalte en porositeit kan dus ook niet worden gegeven. De innige samenhang tusschen bitumen en anorganische bestanddeelen, vooral de aanwezigheid van bitumendraadjes in de poriën der fossielen (33, 34 en de foto's nrs. 15, 16, 24 en 25), het feit, dat de anorganische bestanddeelen in hoofdzaak opgebouwd zijn uit gave, niet gecementeerde fossielen (43, 44, 49 en foto's 1 t/m 5 en 7 t/m 12) en de aanwezigheid van H_2S -houdende bronnen en van een bron, die warm water geeft (26, 27, 28) in de nabijheid van vindplaatsen van onvolledig gebitumineerde asfalten (38, 46), vormen argumenten voor de veronderstelling, dat de asfalt direct gevormd en onverplaatst is.

Nu de argumenten besproken zijn, die pleiten voor de veronderstelling, dat de meest voorkomende soorten van Boeton-asfalt direct gevormd en onverplaatst zijn, is het gewenscht, voordat de impregnatie-theorie geheel verworpen mag worden, de argumenten waarop deze laatste berust, eerst nog eens kritisch te beschouwen.

De aardolie, die men in het Winto-gebied aangetroffen heeft, zou misschien als verklaring kunnen dienen voor de vorming van de asfalten van Kaboengka, Wariti en van de velden, die daartusschen gelegen zijn, doch ze kan onmogelijk als grondstof gediend hebben voor de asfalten, die bij de rivieren Sampolakosa, Tondo en Loko en bij de baai van Lawele worden aangetroffen, daar deze asfalten op groote afstanden van de olievindplaatsen liggen (10, zie ook de schetskaart van Zuid-Boeton). Omdat het rendement, waarmee in de natuur aardolie in asfalt wordt omgezet, gewoonlijk laag is, moeten er, om de groote hoeveelheden asfalt van Boeton te doen ontstaan, nog veel grootere hoeveelheden aardolie toegevoerd zijn. De aanvoer daarvan kan plaats gevonden hebben door spleten of door capillairen. In het laatste geval moeten er duidelijk herkenbare resten achtergebleven zijn in het gesteente, waardoor de migra-

tie plaats vond. De gesteenten, die onder de Boeton-asfalt liggen, bestaan echter gewoonlijk uit een niet poreus wit of lichtblauw gesteente (7), waardoorheen filtratie uitgesloten moet worden geacht. Indien de migratie door spleten plaats gevonden heeft, dan is het te verwachten, dat deze afmetingen gehad zullen hebben, die een herkenning er van nog mogelijk maken. Het is merkwaardig, dat in sommige gevallen geen spoor van een dergelijke spleet waargenomen is. (20, 21, 23). Op Boeton heeft een sterke erosie op de gesteenten ingewerkt. (24, 25), zoodat de mogelijkheid bestaat, dat de asfaltafzettingen, die onderzocht zijn, moeten worden opgevat als resten van één groote afzetting. Zoolang de geheele afzetting niet afgegraven is, mag men volgens deze redeneering geen conclusies trekken uit het feit, dat onder een deel daarvan geen aanvoerspleet gevonden is. Het is echter niet zeker of men de spleten, die men aangetroffen heeft, als aanvoerspleten mag beschouwen en er zijn zelfs gegronde redenen om dit te betwijfelen. Op Kaboengka D worden spleten aangetroffen, die jonger schijnen te zijn dan de omringende asfalt (17) en op Kaboengka A werd een spleet waargenomen, die vanuit een asfaltnest naar boven loopt (19). Sommige spleten loopten door poreuze kalksteen heen, zonder dat daarin ook maar het geringste spoor van impregnatie is waar te nemen (14, 15). *Deze verschijnselen wekken den indruk, dat niet de spleten toevoerkanalen waren, doch dat zij vanuit de asfaltlaag werden opgevuld.* Er zou zich hier dus in principe hetzelfde hebben afgespeeld als bij de vorming der z.g. asfaltbronnen (29h). Zoowel de asfalt uit de spleten, als die uit de z.g. bronnen, onderscheiden zich dikwijls door hun hoog gehalte aan bitumen en aan vocht.

Bij de vorming van asfalt-bitumen uit het protobitumen kan de CaCO_3 , die men gewoonlijk in de Boeton-asfalt aantreft, de reactie bevorderd hebben, maar er zijn ook asfalten (29 b en k), die deze stof niet of slechts in geringe hoeveelheden bevatten. Deze asfalten moeten dus op andere wijze gevormd zijn. De mogelijkheid bestaat, dat hier impregnatie uit een nabijgelegen asfaltlaag heeft plaats gevonden.

De nevenproducten, welke bij de vorming van bitumen plegen te ontstaan, moeten, indien zij niet de gelegenheid hadden te ontwijken, in onverplaatst bitumen nog aangetroffen en herkend kunnen worden. In de nabijheid van Boeton-asfalt zou men dus accumulaties

van gassen mogen verwachten, welke in hoofdzaak koolzuur, stikstof en methaan bevatten. Dergelijke accumulaties zijn weliswaar tot nu toe niet aangetroffen, doch in verband met de sterke erosie van de deklagen op de onderzochte plaatsen behoeft dit geen verwondering te wekken. Er bestaat alle kans, dat deze gassen reeds gelegenheid tot ontsnappen gehad hebben (6, 24, 25). Pyriet, een nevenproduct dat practisch altijd bij rotting onder water gevormd wordt, werd in het monster goede asfalt, dat onderzocht werd, niet aangetroffen. In de armere zônes komt dit in groote hoeveelheden voor, zoodat het zich daar vermoedelijk opgehoopt heeft (37).

Van de nevingesteenten der asfalt werden soms stukken boven de spleten in de asfalt gevonden (16). Het maakt den indruk, alsof deze losse stukken door een bitumenstroom tot op deze plaats meegevoerd werden. De stukjes stollingsgesteente, die in de asfalt werden aangetroffen (36), kunnen eveneens door een bitumenstroom meegevoerd zijn tot in de asfaltlaag. Dat het transport van deze stukken ook op andere wijze, b.v. door waterstromen of door de zwaartekracht kan hebben plaats gevonden, behoeft geen betoog. Het voorkomen van brokken steriel gesteente in de asfalt op grooten afstand van eenige spleet pleit hiervoor, evenals de waarneming, dat deze stukken dikwijls langs de horizontale begrenzing van de asfaltlaag worden aangetroffen, doch in enkele gevallen ook midden daarin (22, 48).

Het voorkomen van verschillende asfaltlagen boven elkaar (4, 5, 19) als gevolg van impregnatie, is wel te verklaren. Doch ook, indien men de asfalt als autochtoon beschouwt, is deze wijze van voorkomen in geen enkel opzicht minder waarschijnlijk. De verschillende onderzoekers, die de tektoniek dezer gebieden bestudeerden, zooals BOTHÉ, HETZEL en KOOLHOVEN^{130, 132)} nemen aan, dat in dit gebied herhaalde oscillaties van den zeespiegel zijn opgetreden. Het is dus zeer goed mogelijk, dat na een onderbreking de condities, die gunstig waren voor asfaltvorming, weer hersteld werden. De Boeton-asfalt wordt in lagen van verschillenden ouderdom aangetroffen, doch steeds jonger dan het Oligoceen (3, 50). Door verandering van het niveau van den zeespiegel gedurende het post-Oligoceen kunnen de omstandigheden, waarbij asfalt-vorming mogelijk is, zich herhaald hebben.

Men krijgt den indruk, dat de zachte asfaltlen jonger zijn dan de

normale. Deze veronderstelling wordt gebaseerd op de waarneming, dat alleen de zachte asfalten dikwijls verschijnselen van onvolledige bituminisatie vertoonen, terwijl veelal in de nabijheid van lagen, waarin zachte asfalt wordt aangetroffen, H_2S -houdende bronnen voorkomen. In overeenstemming hiermede werd geconstateerd, dat op Lawele de normale asfalt van het C terrein ouder is dan de zachte asfalten van de velden A en B (5), waarvan in de jongste soort (Lawele A) H_2S -houdende bronnen voorkomen. Ook op Waisioe komen de H_2S -houdende bronnen voor in de nabijheid van de jonge zachte asfalt uit de noordelijke vindplaats, terwijl in het oudere hoofdveld, dat normale asfalt bevat, geen H_2S -houdende bronnen worden aangetroffen. Uitgaande van de veronderstelling, dat zachte asfalt altijd jonger is dan de normale en dat H_2S -houdende bronnen slechts in de jongste asfalten voorkomen, kan men de asfalten op de volgende wijze naar toenemenden ouderdom rangschikken:

Op Lawele: A en E, B, C.

Op Kaboengka: B en H, jonger dan A, C, D en E.

Op Waisioe: Noordelijke vindplaats, Hoofdveld.

Indien deze veronderstelling niet alleen opgaat voor asfalten van één terrein, doch ook voor asfalten van verschillende terreinen, dan is vermoedelijk Wariti Sponsberg de jongste asfalt-formatie, terwijl Kaboengka B en Lawele B van ongeveer gelijken ouderdom zijn, doch ouder dan de Sponsberg. Waisioe Hoofdveld, Kaboengka A, C, D en E en Lawele C zullen dan onderling niet veel in ouderdom verschillen. Omdat van de asfaltvelden buiten de concessies vrijwel geen gegevens beschikbaar waren, zijn deze hier niet besproken.

In de voorgaande beschouwingen is in hoofdzaak aandacht besteed aan de normale en de zachte Boeton-asfalten, waarbij aangetoond is, dat het zeer waarschijnlijk is, dat deze asfalten als direct gevormd en onverplaatst moeten worden beschouwd. De andere asfalt-soorten zijn uit technisch oogpunt van geen enkel belang, omdat de kwantiteit er van zeer gering en ook de kwaliteit dikwijls minderwaardig is. Sommige soorten zijn echter van genetisch standpunt zeer interessant. De asfalten, die van de gewone soorten afwijken, werden op blz. 117 en 118 beschreven (29) en hier zullen nog eenige beschouwingen aan den oorsprong daarvan worden gewijd.

Asfalt-zandsteen. (29b). Tot nu toe is het bestaan hiervan niet afdoende bewezen. De asfalten van de kleine velden Kaboengka F en G worden als zoodanig beschreven. Deze velden schijnen niet belangrijk te zijn, terwijl ook het feit, dat zij in de uithoeken der concessie liggen, een beletsel vormde voor nader onderzoek. Het schijnt, dat de asfalt-zandsteen dikwijls in de nabijheid van normale en van zachte asfalt wordt aangetroffen en een laag bitumengehalte bezit. Dit wekt den indruk, dat dit materiaal gevormd is door impregnatie vanuit een asfaltlaag. De kleine monsters zoogenaamde asfalt-zandsteen, welke door mij onderzocht werden, bestonden echter geheel uit een normale asfalt-kalksteen met laag bitumengehalte, zoodat het niet onwaarschijnlijk is, dat althans een deel van de zoogenaamde asfalt-zandsteen niet anders is dan asfalt-kalksteen met laag bitumengehalte.

Asfalt-mergel. (29c). Materiaal, dat dezen naam verdient, schijnt op Boeton niet te bestaan.

Schelpen en koralen, welke asfalt bevatten (29j en foto's nrs. 14 en 17), komen dikwijls tusschen normale asfalt voor. Het bitumen hieruit wijkt soms in eigenschappen af van de omringende asfalt (42), zoodat het niet zeker is of deze asfalten ontstaan zijn door impregnatie vanuit de omringende asfaltlaag, dan wel of de asfalt daarin onverplaatst is.

Sommige dezer fossielen waren geheel met bitumen gevuld en bevatten globigerinen-pantsers, zoodat in deze gevallen althans een groot deel van het bitumen binnengedrongen moet zijn.

De asfalten, waarin fossielen van *algen* of van groote *foraminiferen* op den voorgrond treden, schijnen nog niet nader onderzocht te zijn. (29l).

Sponsberg-asfalt (29k en foto nr. 6). Dit merkwaardige materiaal wijkt in alle opzichten zóó sterk van de andere soorten Boeton-asfalt af, dat het niet zeker is, of conclusies, welke door vergelijking met de andere asfaltsoorten getrokken zouden kunnen worden, in dit geval wel verantwoord zijn. Uit de gegevens, welke thans beschikbaar zijn, is vrijwel niets komen vast te staan over de herkomst van het bitumen en van de groote hoeveelheden zwavel uit deze

asfalt. Door zijn vloeibaarheid maakt het bitumen meer den indruk een asfalthoudende aardolie dan een echt asfalt-bitumen te zijn. De H_2S geur, welke aan een monster van deze asfalt werd waargenomen, doet veronderstellen, dat hier aardolie onder invloed van zwavel in asfalt-bitumen wordt omgezet. Omdat bronnen, welke zwavelwaterstof ontwikkelen, een veel voorkomend verschijnsel op Boeton zijn, ligt de veronderstelling voor de hand, dat de zwavel uit den Spoonsberg een oxydatie-product van een dergelijke bron is. Bewijzen voor deze veronderstellingen bestaan echter niet.

Behalve de Spoonsberg-asfalt, komen er op Boeton nog enkele asfaltten voor, waarvan de organische bestanddeelen afwijkingen vertoonen.

Bruine asfaltten en z.g. asfaltieten (29f). Deze materialen worden aangetroffen in normale asfaltten op plaatsen, waarin door barsten en spleten water en lucht hebben kunnen binnendringen. Zij maken den indruk verweeringsproducten der normale asfalt te zijn.

De zoogenaamde *asfalt-bronnen (29h)* bevatten asfalt met een hoog gehalte aan bitumen en vrij veel vocht. Zooals reeds vroeger opgemerkt is, zijn het geen echte bronnen, doch uitvloeiingen.

Veen-asfaltten (29i). Ook deze formaties schijnen het resultaat van asfaltuitvloeiingen te zijn. Het verschil tusschen beide wijzen van voorkomen moet gezocht worden in den aard van het gesteente, waarop het bitumen is uitgevloeid. Het veen werd dan, in tegenstelling met de kalksteen, waarin de „bronnen” aangetroffen worden, wèl door het bitumen geïmpregneerd.

Harde asfalt (29 IC en 29 g). Dit materiaal wordt soms in spleten en asfaltwallen aangetroffen en is waarschijnlijk evenals de asfalt-bronnen en de veen-asfaltten het resultaat van uitvloeiing, zooals reeds vroeger uiteengezet werd. Waarschijnlijk kwam de asfalt hierbij in contact met lucht en water, zoodat eenige verweering volgde, tengevolge waarvan deze asfalt zijn hoog vochtgehalte en zijn asfaltiet-karakter verkregen heeft. Het blijkt (41), dat in een spleet het vochtgehalte van de asfalt en het smeltpunt van het bitumen naar beneden toenemen, terwijl plaatselijk sterk verweerde bruine

materialen werden aangetroffen. Op Kaboengka werden eenige dezer asfalt-wallen in rivierbeddingen tusschen de velden D en E aangetroffen. Het schijnt, dat dit de laatste resten zijn van een afzetting, welke overigens geheel aan de erosie ten offer is gevallen.

De anorganische bestanddeelen van vrijwel alle soorten Boeton-asfalt bestaan uit drie verschillende substanties: ten eerste globigerinezand (vergelijk de foto's nrs. 2, 3, 4, 7 t/m 12 met nr. 23), ten tweede een klei, die voor het grootste deel bestaat uit calciëet, dat dikwijls geen herkenbare vormen bezit en welke klei een chemische samenstelling heeft, die overeenkomst vertoont met die van het globigerinezand en ten derde een hoeveelheid vreemde bijmengsels, waartoe gerekend moeten worden de stukjes van mineralen uit stollingsgesteenten. Volgens een vroeger gemaakte hypothese (49) is de calciëetklei evenals het globigerinezand van organogenen oorsprong, doch door chemische aantasting bij de bituminisatie in een fijn poeder veranderd. Het geheel werd neergeslagen in een ondiep bekken, zoodat de organische stoffen en de minder resistente vormen van het calciumcarbonaat mede neersloegen. Van de omringende rotsen werden stukken kalksteen en splinters van eruptiefgesteenten losgemaakt. Deze kwamen in het sediment terecht, evenals leemachtige materialen, welke van buiten af aangevoerd werden. De hoeveelheid vreemde materialen is klein, zoodat de sedimentatie waarschijnlijk plaats vond in een bekken met stilstaand water, waarin de aanvoer van vreemde sedimenten gering was. Waarschijnlijk was dit gebied omringd door hooger gelegen kalkrotsen, waarvan nu en dan stukken afbrokkelden, welke in het protobitumen terecht kwamen. Over de diepte van dit bekken is niet erg veel bekend, daar de gegevens bij het bestudeeren van de organismen, die in asfalt voorkomen, niet altijd overeenstemmen. De grootere organismen, voornamelijk mollusken, behooren alle tot soorten, die nog nooit elders werden aangetroffen, zoodat een conclusie in analogie met overeenkomstige gevallen niet getrokken kan worden (50). De aanwezigheid van sponsnaalden en koralen, waaronder eenige vrijwel gave koloniën, zou een aanduiding kunnen zijn, dat de diepte niet erg groot is geweest, althans niet van de bekkens waarin de asfalten van Waisioe, Wariti en Kaboengka zijn afgezet. In nr. 49 werd om een heel andere reden hetzelfde verondersteld. Het feit, dat

in de asfalten van Waisioe (Hoofdveld) en Wariti sponsnaalden en korallen zeer veel voorkomen, in die van Kaboengka sponsnaalden overvloedig en korallen vrij zeldzaam zijn, terwijl beide soorten in de asfalt van Lawele nagenoeg ontbreken, zal wel aan een milieu-factor moeten worden toegeschreven, welke factor de diepte zou kunnen zijn, die dan in de genoemde volgorde zou toenemen. In verband hiermee merkte LEDEBOER ¹¹⁷⁾ op, dat Waisioe waarschijnlijk een kust-afzetting is, zulks mede in verband met het groote percentage van de fossielen, dat in deze asfalt gebroken is.

Het protobitumen werd bedekt door een weinig poreuze laag, die het voor vergaan beschermde. Bij de bituminisatie zijn waarschijnlijk geen hooge temperaturen opgetreden, want de asfalten, die bij 120° C. dikwijls reeds zeer dun vloeibaar zijn, zouden dan zeker de stukken poreuze kalksteen, die men tusschen bitumenrijke asfalt aantreft, geïmpregneerd hebben. De aanwezigheid van waterdruppels en het optreden van een hoog vochtgehalte in asfalten in het midden van de laag, wijzen in dezelfde richting.

D. Bepaling van het gehalte aan koper, molybdeen, nikkel en vanadium in Boeton-asfalt.

Deze bepalingen werden uitgevoerd op het Laboratorium voor Analytische Chemie. Prof. Dr. H. TER MEULEN en Mej. Ir. H. J. VAN RAVENSWAAY waren zoo vriendelijk, mij hierbij in alle opzichten behulpzaam te zijn.

Nadat 1½ kg van asfalt-monster nr. 18 voorzichtig verascht waren, werd de asch opgelost en volgens het gebruikelijke systeem der analytische chemie in groepen gescheiden. Van de H₂S-groep bleken slechts de elementen koper en molybdeen aanwezig te zijn, welke als sulfiden werden neergeslagen en, na verwijdering van eventueele onzuiverheden, geroost werden tot oxyden en als zoodanig gewogen. Na scheiding van de elementen der zwavelammonium groep, werd het nikkel als dimethylglyoximverbinding neergeslagen en gewogen. In het filtraat der zwavelammonium-groep kon geen vanadium worden aangetoond.

De resultaten zijn samengevat in de volgende tabel, waarin ter vergelijking tevens eenige getallen gegeven zijn, welke H. TER MEULEN ³²⁾ voor eenige aardoliesoorten vond.

Aard en herkomst van het bitumen:	milligram van het betreffende element per kg grondstof:			
	Cu	Mo	Ni	V
Boeton-asfalt (berekend op de asfalt)	5,5	3,3	12,0	*
(berekend op bitumen)	14,6	8,8	32,2	*
Perzische aardolie	spoor	0,013	*	5,2
Mexicaansche aardolie	3,1	5,55	27,5	164,0
Venezolaansche aardolie	3,1	0,02	*	1,35
Aardolie uit Nederlandsch Oost-Indië	1,04	0,05	2,1	5,6

(In de gevallen, waarin het betreffende element niet langs analytischen weg aangetoond kon worden, is dit door het teeken * aangegeven).

Op blz. 22 werd reeds gewezen op het feit, dat de meeste organismen kleine hoeveelheden van bovengenoemde elementen bevatten. Indien uit de resten dezer organismen bitumen ontstaat, dan zal waarschijnlijk een deel der verbindingen, die deze elementen bevatten, in het gevormde bitumen oplossen, terwijl de mogelijkheid bestaat, dat een ander deel onoplosbaar geworden is en dus na migratie van het bitumen, in het moedergesteente achterblijft. Doch ook, indien het bitumen nog voorkomt op de plaats, waar het ontstaan is, geeft het gehalte aan deze elementen niet altijd een juist beeld van de oorspronkelijke hoeveelheid er van in het protobitumen; de mogelijkheid bestaat namelijk, dat de niet-biolietische bestanddeelen uit het sediment eveneens deze elementen bevatten. Zooals reeds op de bladzijden 124 tot en met 133 uiteengezet werd, is de normale Boeton-asfalt waarschijnlijk onverplaatst en bijna geheel van organogenen oorsprong, zoodat zij slechts weinig vreemde bijmengsels bevat. De hoeveelheden van bovengenoemde elementen in deze asfalt zijn dus waarschijnlijk geheel afkomstig van organismen, die het protobitumen vormden, waaruit de asfalt ontstaan is. Het zou dus mogelijk zijn, uit het gehalte aan deze elementen het rendement af te leiden, waarmee in dit geval de bitumenvorming heeft plaats gevonden, indien men de samenstelling zou kennen van de organismen, die het protobitumen opgebouwd hebben, en indien men wist, hoeveel van deze elementen tijdens de bitumenvorming verloren is gegaan (b.v. door oplossen in het waterige deel van het oorspronkelijke sediment). Dit is helaas niet het geval; noch van de tertiaire fauna uit deze asfalt, noch van de recente exemplaren dezer

organismen, is het gehalte aan deze elementen bekend. Hoewel het dus niet mogelijk is, het rendement, waarmee de omzetting van organische stof in asfalt plaats vond, nauwkeurig te berekenen, kan men zich toch hiervan een ruw denkbeeld vormen, door van de volgende veronderstellingen uit te gaan:

1°. van deze elementen is tijdens de bituminisatie niets uit de asfalt verloren gegaan;

2°. het protobitumen, waaruit de Boeton-asfalt ontstaan is, bevatte 0,04 mg molybdeen per kg. Uit de waarnemingen van H. TER MEULEN ³²⁾ blijkt, dat verschillende organismen een dergelijk gehalte bezitten. Er komen echter ook veel hogere gehalten voor, b.v. in granen, vlinderbloemigen, en in de waterplant *Azolla*;

3°. het molybdeen in de organismen uit het protobitumen bevond zich in hoofdzaak in de organische substantie. Het werd namelijk bijna uitsluitend in het bitumen teruggevonden.

Indien deze veronderstellingen juist zijn, dan zouden voor de vorming van 1 kg asfalt-bitumen met 8,8 mg molybdeen, $8,8 : 0,04$ of 220 kg organisch sediment noodig geweest zijn. In analogie met tegenwoordig voorkomende water-organismen zullen deze substanties 12 à 15 % droge stof bevat hebben, zoodat dus voor de vorming van 1 kg asfalt-bitumen vermoedelijk 27 tot 33 kg organische materie noodig geweest is.

Tijdens het afdrukken van dit proefschrift las ik, dat P. D. TRASK ¹⁵¹⁾ eveneens getracht heeft, het rendement af te leiden, waarmee in de natuur protobitumen is omgezet in bitumen. Hoewel de berekening van TRASK op geheel anderen grondslag berust dan de mijne, is er een verrassende overeenstemming tusschen zijn resultaat en het bovenstaande. Zijn conclusie luidt namelijk, dat voor de vorming van 1 kg aardolie van Santa Fe Springs (California) waarschijnlijk eveneens ongeveer 25 kg protobitumen noodig zouden zijn geweest.

HOOFDSTUK 6

SAMENVATTING EN CONCLUSIES.

In de voorgaande hoofdstukken werd getracht een verklaring te geven voor het ontstaan der natuurlijke bitumina. Te dien einde werd een critisch overzicht gegeven over de literatuur op dit gebied. Vervolgens ontwikkelden zich naar aanleiding van experimenten eenige nieuwe opvattingen over het ontstaan der bitumina. Deze opvattingen werden getoetst aan en toegepast op een onderzoek van de asfalten van het eiland Boeton. Bovenstaande beschouwingen en proeven leiden tot de volgende conclusies:

1). Uit de recente publicaties op dit gebied blijkt het volgende:

A). Het is mogelijk, vrijwel alle organische verbindingen, die de elementen koolstof en waterstof bevatten, in bitumen om te zetten. Hierbij kunnen gasvormige producten ontstaan, zooals CO_2 , CH_4 , N_2 , NH_3 , H_2S enz., terwijl ook water en zwavel belangrijke nevenproducten van de bitumenvorming kunnen zijn.

B). Waterstof kan dergelijke omzettingen bevorderen, vooral indien deze onder hoogen druk plaats vinden.

C). Combineert men de geologische en de chemische gegevens over de grondstoffen der bituminisatie, dan blijkt slechts èèn groep van substanties als protobitumen in aanmerking te komen, namelijk sedimenten bestaande uit afgestorven water-planten en -dieren en hun afscheidingsproducten. Zuiver plantaardige of zuiver dierlijke afzettingen komen practisch niet voor en zullen dus als grondstof voor de bitumenvorming van weinig of geen belang geweest zijn.

D). Voor het ontstaan van de zeer rijke en uitgebreide bitumen-accumulaties, die in de natuur gevonden zijn, waren zeer groote hoeveelheden protobitumen noodig. Deze kunnen slechts gevormd zijn door een geleidelijke en zeer langdurige ophooping van organische substanties. Een dergelijke ophooping kan ontstaan onder de volgende condities:

a). indien zich in weinig bewogen water een rijke fauna en flora ontwikkelen, welke gedurende een zeer lang tijdvak daar blijven voortbestaan, kunnen de afgestorven organismen en hunne afscheidingsproducten zeer dikke lagen vormen;

b). op bepaalde plaatsen in een bekken kunnen bijzondere omstandigheden of processen optreden, die voor de meeste organismen den dood beteekenen. Bekend is, dat dergelijke massagraven ontstaan in de Golf van Karabugas door een zeer hoog zoutgehalte en in de Zwarte Zee door opstijgende zwavelwaterstof;

c). het leven van sommige visschen vormt een zeer bepaalden geografischen kringloop; ze worden op een bepaalden leeftijd slechts in enkele streken aangetroffen en eindigen hun leven waarschijnlijk ook in een bepaald gebied.

E). Ophooping van protobitumen als beschreven onder D) zullen geheel vergaan en verdwijnen, tenzij de volgende bijzondere omstandigheden zich voordoen:

a). de zuurstoftoevoer ter plaatse is te klein om vergaan mogelijk te maken. Behoud van de organische stoffen is slechts mogelijk, indien een zeer snelle sedimentatie van organische stof plaats vindt en weinig versch zuurstofhoudend water toegevoegd wordt;

b). het gevormde sediment wordt spoedig na de vorming door een afsluitende laag bedekt;

c). de levensvoorwaarden voor benthos zijn zeer ongunstig.

F). Bij een onderzoek van allerlei sedimenten konden hierin zoowel vetten als eiwitten en soms ook koolhydraten worden aangetoond, zoodat de opvatting, dat alle organische stoffen, behalve de vetten, zouden vergaan, onhoudbaar is gebleken.

G). Zoowel op chemische als op geologische gronden moet aangenomen worden, dat deze protobitumina bij lage temperatuur in bitumen omgezet kunnen worden. ENGLER neemt aan, dat een zeer ingrijpende reactie bij hooge temperatuur (ENGLER sprak van „gewaltsame Reaktion”) noodzakelijk is voor de bitumenvorming; deze is zeker niet altijd opgetreden en moet in den regel zelfs als onwaarschijnlijk beschouwd worden.

H). De samenstelling van het sediment, waaruit het bitumen gevormd is, kan van groot belang zijn voor den aard van het bitumen, dat later daaruit ontstaat.

I). Biologische reacties kunnen wel de bitumenvorming ingeleid hebben, doch de laatste phase was zeker van chemischen aard, daar als eindproduct van biologische omzettingen tot nu toe geen bitumen, behalve methaan, werd verkregen.

J). Het anorganische deel van het sediment bestaat in den regel uit klei en de anorganische deelen der organismen, welke het protobitumen leverden.

2). De omzetting van aardolie in asfalt-bitumen is op verschillende wijzen mogelijk en wel:

A). Door dissociatie van koolstofketens tot éénatomige groepen, waarbij afscheiding van colloïdale koolstof kan optreden. Dit gaat snel bij hooge temperatuur (cracking), doch is ook bij lage temperatuur mogelijk. Op deze wijze kan uit aardolie asfalt-bitumen ontstaan. Elementen als vanadium, nikkel, germanium, antimonium, arsenicum, silicium, borium en jodium kunnen deze omzettingen bevorderen.

B). Door inwerking van stoffen, die waterstof onttrekken, zooals de elementen zuurstof, zwavel, seleen, tellurium, jodium, arsenicum en borium kan men uit aardolie met betrekkelijk groote snelheid asfalt-bitumen doen ontstaan.

Het is echter niet mogelijk, asfalt-bitumen te doen ontstaan door verdamping of polymerisatie.

3). Asfalt-bitumen kan ook direct ontstaan uit eiwitten, welke omzetting door CaCO_3 en MgCO_3 bevorderd wordt. Ook mengsels van eiwitten met vetten of koolhydraten kunnen in contact met aardalkali-carbonaten in asfalt-bitumen worden omgezet. De mengsels van eiwitten en vetten geven een zachte asfalt, hetgeen te verwachten was in verband met de proeven van KÜNKLER en SCHWEDHELM, die uit vetten in tegenwoordigheid van CaCO_3 aardolie verkregen. De invloed van koolhydraten in het protobitumen op den aard van de asfalt is veel geringer; waarschijnlijk verhoogden ze het smeltpunt van het eindproduct. Bij proeven, welke bij een temperatuur van ongeveer 250°C . werden uitgevoerd, was het mogelijk de grondstoffen in eenige uren vrijwel geheel om te zetten in bitumen, water en gasvormige producten. De bitumina, welke op deze wijze

ontstonden, verschilden slechts van natuurlijke bitumina door hun onaangename geur. Indien de proeven bij 50—60° C. werden uitgevoerd, dan bleek het, dat na eenige maanden reeds merkbare hoeveelheden asfalt-bitumen waren ontstaan, welke den aangename geur bezaten, die dikwijls aan natuurlijke bitumina wordt waargenomen.

4). Protobitumen, dat in hoofdzaak uit vetten bestaat, zal waarschijnlijk een asfaltvrije aardolie geven, waaruit eventueel door een van de reacties, die op blz. 138 onder nummer 2 besproken zijn, asfalt-bitumen kan ontstaan.

Bestaat het protobitumen in hoofdzaak uit eiwitten, dan kan direct asfalt-bitumen ontstaan. Uit mengsels van vetten en eiwitten kunnen producten ontstaan, die als mengsels van aardolie en asfalt-bitumen opgevat kunnen worden, zooals de aardoliën op asfalt-basis. Koolhydraten zullen waarschijnlijk het asfalt-karakter van het bitumen verhoogen.

5). Er werd een schema opgesteld om den oorsprong van een bepaalde asfalt te kunnen opsporen.

6). Als voorbeeld werd getracht, een denkbeeld te geven omtrent de wijze, waarop Boeton-asfalt ontstaan is. Het was niet mogelijk, den oorsprong van alle asfaltsoorten van dit eiland met zekerheid vast te stellen, doch het is waarschijnlijk, dat onderstaand schema in hoofdzaak een beeld van de ontstaanswijze geeft:

A. Het protobitumen ontstond uit resten van lagere organismen, waarvan een deel geen of vrijwel geen anorganische deelen bevatte, een ander deel werd gevormd door organismen, die calciumcarbonaat in een betrekkelijk weinig resistenten vorm bevatten, terwijl de rest in hoofdzaak uit organismen met vrij solide calciëpantersers bestond, welke het globigerinezand uit de Boeton-asfalt vormden.

B. Dit materiaal werd afgezet in betrekkelijk ondiepe bekkens, waarin vanuit het omringende gebied slechts weinig sedimentair materiaal werd aangevoerd, zooals kleine hoeveelheden klei en stukjes van de omringende gesteenten. Het bitumineuze sediment werd vervolgens door weinig doorlaatbare gesteenten, zooals klei of mergel bedekt. In deze deklagen werden plaatselijk nog kleine asfalt-voorkomens gevormd, de z.g. asfalt-nesten.

C. Het protobitumen werd waarschijnlijk bij normale temperatuur in asfalt-bitumen omgezet, zonder het tussenstadium aardolie te doorlopen, waarbij de minder resistente soorten calciumcarbonaat als katalysatoren aan de reactie deelnamen en hierbij omgezet werden in het fijne calcië-poeder uit de Boeton-asfalt.

LITERATUUR BIJ DEN TEKST.

Bij hoofdstuk 1.

1. C. Engler, Ber. (1888) 21, 1816.
C. Engler, Ber. (1889) 22, 592.
C. Engler, Ber. (1893) 26, 1436.
C. Engler, Ber. (1897) 30, 2358.
C. Engler, Chem. Ztg. (1888) 12, 842.
C. Engler, Chem. Ztg. (1901) 25, 1116.
C. Engler, Chem. Ztg. (1906) 30, 711.
Seidner, Diss. Karlsruhe. (1889).
C. Engler, Die neueren Ansichte über die Entstehung des Erdöls. (1911).
H. von Höfer, Petroleum. (1923) 19, 191.
2. D. Holde, Die Kohlenwasserstoffe. (1933) 442.
G. Stadnikoff, Die Entstehung von Kohle und Erdöl. (1930) 240.
3. H. Potonié, Die Entstehung der Steinkohle und der Kaustobiolithe überhaupt. (1920) 3.
4. Power, J. Am. Chem. Soc. 27, 1467.
B. T. Brooks, J. Inst. Petr. Techn. (1934) 20, 177.
C. F. Tolman en L. Baas Becking, Ec. geol. (1927) 22, 356 en 454.
5. F. J. Nellensteyn en R. Loman, Asfaltbitumen en teer. (1932) 7.
F. Bordas, Petroleum, afl. 30. (1930) 26.
R. Schwartz, Petroleum, afl. 39. (1933) 29.
6. D. J. W. Kreulen, Grundzüge der Chemie und Systematik der Kohlen. (1935).
7. H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 30.

Bij hoofdstuk 2A.

8. W. A. Gruse, Petroleum and its Products. (1928) 39—56.
9. J. C. Vlugter, Dissertatie Delft. (1932).
10. M. Berthelot, Ann. Chim. Phys., III. (1863) 67, 52.
M. Berthelot, Ann. Chim. Phys., IV. (1866) 9, 413.
M. Berthelot, Ann. Chim. Phys., IV. (1869) 16, 143.
M. Berthelot, Les carbures d'hydrogène. (1901).
11. W. A. Bone, Coal and its scientific uses. (1919), 129.
H. T. Coward & W. A. Bone, J. Chem. Soc. (1908) 93, 1197.
12. Nash & Stanley, J. Soc. Chem. Ind. (1929) 48, 1T.
Nash & Stanley, Fuel. (1928) 7, 397.
Wheeler, Nature. (1928) 122, 773.
Wheeler, Fuel. (1928) 7, 535.
Wheeler, J. Chem. Soc. (1929) 378.
Pease, J. Am. Chem. Soc. (1928) 50, 1779.
Pease, J. Am. Chem. Soc. (1930) 52, 1158.
E. Berl & Forst, Z. Ang. Chem. (1931) 44, 193, 833.
13. F. J. Nellensteyn, Dissertatie Delft. (1923) 23.
14. H. Staudinger, Helv. Chim. Acta. (1922) 5, 103, 743, 786.
H. Staudinger, Helv. Chim. Acta. (1924) 7, 3.
H. Staudinger, Ber. (1924) 57, 1203.
H. Staudinger, Helv. Chim. Acta. (1925) 8, 67.
H. Staudinger, Gummi Ztg. (1926) 40, 1095.

- H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta.* (1926) 9, 529.
 H. Staudinger, *Kautschuk* (1927) 233.
 H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta.* (1929) 12, 1183.
 H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta.* (1930) 13, 1321.
 H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta.* (1932) 15, 213.
 H. Staudinger, *Ber.* (1932) 65, 267.
15. J. Tausz & Rabl, *Z. Angew. Chem.* (1931) 44, 884.
 J. Tausz & Rabl, *Z. Angew. Chem.* (1932) 45, 616.
 J. Tausz & Rabl, *Petroleum*, afl. 24. (1933) 29.
16. Paneth & Herzfeld, *Z. Elektrochemie.* (1931) 37, 577.
 Paneth & Lautsch, *Ber.* (1932) 64B, 2702.
 Pearson, Robinson & Stoddart, *Nature.* (1932) 129, 832.
 P. Walden, *Chemie der Freiden Radicale.* (1924).
 F. E. Frey, *Ind. Eng. Chem.* (1934) 26, 198.
 F. O. Rice, *Chem. reviews.* (1932) 10, 135.
 R. N. Meinert, *J. Am. Chem. Soc.* (1933) 55, 979.
 L. Belchetz en E. K. Rideal, *J. Am. Chem. Soc.* (1935) 57, 2466.
 O. K. Rice en D. V. Sickman, *J. Am. Chem. Soc.* (1935) 57, 1384.
17. H. I. Waterman en A. J. Tulleners, *Chimie et Industrie.* (1933) 29, 496.
 H. I. Waterman, A. J. Tulleners en J. J. Leendertse, *Rec. trav. Chim.* (1933) 52, 515.
 H. I. Waterman, A. J. Tulleners en J. Over, *Rec. trav. Chim.* (1934) 53, 699.
 H. I. Waterman, A. J. Tulleners en J. J. Leendertse, *Rec. trav. Chim.* (1934) 53, 715.
 H. I. Waterman, W. M. Klazinga en J. J. Leendertse, *Rec. trav. Chim.* (1935) 54, 79.
 H. I. Waterman, J. J. Leendertse en A. C. ter Poorten, *Rec. trav. Chim.* (1935) 54, 245.
 H. I. Waterman en J. J. Leendertse, *Trans Faraday Soc.* (1936) 32, 251.
 A. J. Tulleners, *Dissertatie Delft.* (1933) 51.
18. H. I. Waterman, J. N. J. Perquin, G. F. de Ridder en J. P. Kuipers, *J. Inst. Petr. Techn.* (1926) 12, 506.
 H. I. Waterman en J. C. Jamin, *J. Inst. Petr. Techn.* (1926) 12, 510.
 G. Egloff, Lowry & Schaad, *J. Phys. Chem.* (1932) 36, 1457.
 Symposium, *Trans. Faraday Soc.* (1936) 32, 1—412.
 Sullivan, Voorhees, Neeley & Shoakland, *Ind. Eng. Chem.* (1931) 23, 604.
 A. J. Tulleners, *Dissertatie Delft.* (1933).
19. H. v. Höfer, *Petroleum.* (1923) 19, 191.
 H. Marcusson, *Chem. Ztg.* (1909) 33, 1165.
 H. Marcusson, *Z. Angew. Chem.* (1916) 29, 346.
 H. Marcusson, *Chem. Ztg.* (1920) 44, 43.
 C. Engler & H. v. Höfer, *Das Erdöl.* (1913) 678.
 D. Holde, *Kohlenwasserstoffe.* (1933).
20. F. J. Nellensteyn, *Dissertatie Delft.* (1923).
 F. J. Nellensteyn & R. Loman, *Asfaltbitumen en Teer.* (1932) 9.
21. F. J. Nellensteyn en N. M. Roodenburg, *Chem. Ztg.* (1930) 54, 819.
22. H. Abraham, *Asphalts and allied substances.* (1929).
23. F. J. Nellensteyn & R. Loman, *Asfaltbitumen en Teer.* (1932) 37.
24. Behrens & Kley, *Organische Mikrochemische Analyse.* (1922) 399.

Bij hoofdstuk 2B.

25. K. Krejci-Graf, *Petroleum*, afl. 14. (1932) 28.
 C. Engler & H. v. Höfer, *Das Erdöl I.* (1913) 491.

- W. Kauenhoven, *Petroleum*. (1924) 20, 3.
 Hummel, *Petroleum*. (1924) 20, 1488.
 K. Krejci-Graf, *Kali*. (1934) 38, 275.
26. M. A. Rakusin, *Petroleum*. (1928) 24, 901.
 K. Krejci-Graf, *Erdölmuttersubstanz*. (1935) 89.
27. M. A. Rakusin, *Petroleum*. (1928) 24, 1519.
 D. Holde, *Petroleum*. (1931) 27, 459.
28. W. A. Gruse, *Petroleum and its Products*. (1928), 56.
29. S. Aschheim & W. Hohlweg, *Deutsche med. Wochenschr.* (1933).
30. A. Treibs, *Ann.* (1934) 509, 103.
 A. Treibs, *Erdölmuttersubstanz*. (1935) 121.
31. K. Jost, *Chem. Erde*. (1932) 7, 177.
 Schreiter, *Petroleum*. (1930) 8, 220.
 Behrend & Berg, *Chemische Geologie*. (1927), 35.
 H. Abraham, *Asphalts and allied substances*. (1929) 204.
 W. Schaller, *Am. Journ. Science* (1924) 8, 462.
 W. B. Shirey, *Ind. Eng. Chem.* (1931) 23, 1151.
 A. P. Vinogradov, *Compt. Rend. acad. Sci. U. S. S. R.* (1930) A, 465.
 A. P. Vinogradov, *Chem. Abs.* (1931) 25, 1592.
 Zie ook 34.
32. H. ter Meulen, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*. (1931) 50, 491.
 H. ter Meulen, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*. (1932) 51, 549.
 H. ter Meulen en H. J. Ravenswaay, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*. (1935) 38, 3.
 Zie ook 34.
33. A. D. Arkangelskii & E. V. Kopchenova, *Bull. Acad. Sci. U. S. S. R.* (1930) 205.
 A. D. Arkangelskii & E. V. Kopchenova, *Chem. Abs.* (1931) 25, 266.
 H. Munro Fox & H. Ramage, *Nature*. (1930) 126, 682 en 883.
 H. Munro Fox & H. Ramage, *Proc. Roy. Soc.* (1931) 108B, 157 en 173.
 C. Oppenheimer, *Chem. Grundlagen der Lebensvorgänge* (1933), 7.
 Zie ook 32.
34. Hopkins, *Chemistry of the rarer Elements*. (1923).
 T. Behrend & G. Berg, *Chemische Geologie*. (1927).
 J. Hackford, *J. Inst. Petr. Techn.* (1932) 18, 74.
 De Golyer, *Econ. Geol.* (1924) 19, 550.
 L. G. M. Baas Beeking, *Geobiologie*. (1934) 97.
 W. F. Clarke, *Data of Geochemistry*. (1924).
 H. Abraham, *Asphalts and allied substances*. (1929) 41.
35. Chahnazaroff, *Mat. grass.* (15-8-1932) 9587.
 Chahnazaroff, *Mat. grass.* (15-9-1932) 9615.
 L. Mrazec, *Petroleum*. (1926) 22, 901.
 K. Krejci-Graf, *Petroleum*, afl. 18. (1934) 30.

Bij hoofdstuk 2C.

36. Bigelow, *Oceanography*.
 Esscher, *De gedaanteverwsselingen onzer aarde* (1920) 72.
 Georg Stadnikoff, *Die Entstehung von Kohle und Erdöl* (1930).
 Ch. D. Hodgman, *Handbook of Chemistry and Physics* 18th edition. (1933) 884.
37. Gregory, *Ann. d. Chem. und Physik*. 61, 362.
 Wetherill, *Jahresberichte d. Chem.* (1855) 517.
 Ebert, *Berichte*. (1875) 8, 775.
38. K. Krejci-Graf, *Grundfragen der Oelgeologie*. (1930) 15.
39. P. D. Trask, *Origin and Environment of Source Sediments*. (1932).

40. E. Wasmund, Erdölmuttersubstanz. (1935) 1.

Bij hoofdstuk 2D.

41. L. A. Thayer, Bull. Am. Ass. Petr. Geol. (1931) 15, 441.
J. K. Baars, Dissertatie Delft. (1930), 144.
42. Kobayashi, J. Soc. Chem. Ind. (1921) 250.
Kobayashi, J. Soc. Chem. Ind. (1922) 242.
43. Mailhe, Compt. rend. 173, 358.
44. Künkler & Schwedhelm, Seifensieder Ztg. (1908) 35, 165, 1285, 1341, 1365, 1393.
Künkler & Schwedhelm, Seifensieder Ztg. (1910) 37, 291.
45. Sabatier & Mailhe, Compt. rend. (1913) 156, 1730.
Senderens. (1912) 154, 1518.
46. H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam. (1923) 32, 781.
H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Proc. Acad. Sci. Amsterdam. (1924) 27, 83.
H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, J. Inst. Petr. Techn. (1924) 10, 670.
H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, J. Inst. Petr. Techn. (1925) 11, 361.
H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Chem. Weekblad. (1924) 21, 293.
H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Chimie et Industrie Compt. rend. du 6ième congrès de chimie industrielle. (1926).
J. N. J. Perquin, Dissertatie Delft. (1929).
H. I. Waterman, J. A. van Dijk en C. van Vlodrop, Rec. trav. chim. (1933) 52, 9.
47. C. Neuberg, Biochem. Z. (1906) 7, 178, 191, 204, 368.
48. Terres, Proc. 3rd Internat. Conf. Bit. Coal. (1932) 2, 797.
Terres, Chem. Abs. (1932) 26, 4564.
49. E. Wasmund, Erdölmuttersubstanz. (1935) 1.
50. E. Berl, Petroleum. (1932) 28, afl. 33.
E. Berl, Ann. (1933) 504, 38—71.
51. D. J. W. Kreulen, Chem. Weekblad. (1933) 30, 518.
52. H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Chimie et Industrie Compt. rend. du 6ième Congrès de chimie Industrielle. (1926).
H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Rec. trav. chim. (1926) 45, 638.
J. N. J. Perquin, Dissertatie Delft. (1929).
53. J. Hackford, Journ. Inst. Petr. Techn. (1932) 18, 74.
54. H. I. Waterman, P. de Kok en A. J. Tulleners, Journ. Inst. Petr. Techn. (1932) 18, 1007.
55. K. Krejci-Graf, Erdölmuttersubstanz. (1935) 86.
56. Engler & Höfer, Das Erdöl.
57. H. Potonié, Die Entstehung der Steinkohle. (1920) 84, 86.
58. Behme, Petroleum. (1928) 24, 130.
A. Harbort, Ber. Deutsche Geol. Ges. (1928).
59. H. I. Waterman & J. N. J. Perquin, Brennstoff Chemie (1928) 9, 57.

Bij hoofdstuk 2E.

60. Hecht, Kali. (1934) 38, 209.
61. H. I. Waterman, S. de Jong & A. J. Tulleners, J. Inst. Petr. Techn. (1932) 18, 183.
P. Kogerman & Kopwille, J. Inst. Petr. Techn. (1932) 18, 833.
P. Kogerman & Kopwille, J. Inst. Petr. Techn. (1925) 11, 221.

- A. W. Nash, *J. Inst. Petr. Techn.* (1926) **12**, 568.
 E. H. Cunningham Craig, *Proc. World Eng. Cong. Tokyo.* (1929) **32**, 1.
 K. Uwatoko, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1932) **16**, 1029.
 Hradil und v. Falser, *Die Oelschiefer Tirols* (1930).
 A. F. v. Stahl, *Petroleum.* (1928) **24**, 1171.
 Winkler, *Die Estländischen Brennschiefer.* (1931).
 Davidson, *Proc. World Eng. Cong. Tokyo.* (1929) **32**, 53.
62. H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, *J. Inst. of Petr. Techn., afl.* 51. (1925) **11**, 37.
 H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, *De Ingenieur.* (1925).
 H. I. Waterman en F. Kortlandt, *Rec. trav. chim.* (1924) **43**, 258.
 F. Bergius, *Petroleum.* (1926) **22**, 76, 116.
 Galle, *Hydrierung der Kohlen, Teere und Mineralölen.* (1932).
 F. Fischer & R. Lessing, *The Conversion of coal into oils.*
 C. Maignon, *Pétroles naturels.* 496.
 H. G. Shatwell, *J. Inst. Petr. Techn.* (1925) **11**, 369.
63. H. Potonié, *Petroleum.* (1927) **23**, 395.
 R. Koetschau, *Petroleum, afl.* 4. (1928) **24**.
 E. Blumer, *Die Erdöllagerstätten.* 139, 152.
 L. Mrazec, *Petroleum.* (1926) **22**, 901.
 G. Stadnikoff, *Die Entstehung von Kohle und Erdöl.* (1930) **159**, 111.
 F. Fischer, Broche & Strauch, *Brennstoff-Chem.* (1924) **5**, 299.
64. H. Abraham, *Asphalts and allied substances.* (1929) **45**, 332.
65. Rakusin, *Petroleum, afl.* 20. (1925) **21**.
 Seyer, *J. Inst. of Petr. Techn.* (1933) **19**, 773.
 D. C. Barton, *J. Inst. of Petr. Techn.* (1934) **20**, 206.
 K. Krejci-Graf, *Petroleum, afl.* 5. (1933) **29**.
 H. von Höfer, *Petroleum.* (1923) **19**, 191.
66. J. N. J. Perquin, *Dissertatie Delft.* (1929) **93**.
 Levi, Padovani & Mariotti, *Ann. chim. applicata.* (1932) **22**, 157.
 Levi, Padovani & Mariotti, *Chem. Abs.* (1932) **26**, 4941.
 H. Abraham, *Asphalts and allied substances.* (1929) **45**.
67. O. Stutzer, *Petroleum.* (1931) **27**, 561.
 Zie ook 128.
68. E. Blumer, *Die Erdöllagerstätten.* 126.
 Ochsenius, *Zeitschr. D. Geol. Ges.* (1881) **33**, 510.
 Ochsenius, *Chem. Ztg, afl.* 51. (1891).
 Ochsenius, *Chem. Ztg, afl.* 39. (1896).
 Zaloziecki, *Chem. Ztg.* (1907) 1171.
 Ipatiew, *Ber.* (1911) **44**, 2978.
 Severin, *Z. angew. Chem.* (1912) 153.
 W. B. Shirey, *Ing. Eng. Chem.* (1931) **23**, 1151.
 R. Potonié, *Allgemeine Petrographie der Oelschiefer.* (1928).
 K. Jost, *Chem. Erde.* (1932) **7**, 220.

Bij hoofdstuk 3A.

69. Seyer, *J. Inst. Petr. Techn.* (1933) **19**, 773.
 Kiss, *Ind. Eng. Chem.* (1931) **23**, 315.
 Geniesse & Reuter, *Ind. Eng. Chem.* (1932) **24**, 219.
- 69a. A. J. Kluyver, *Anthonie van Leeuwenhoek* (1936) **3**.

Bij hoofdstuk 3B.

70. H. G. Wells, G. P. Wells & J. Huxley, *Science of life* (1932) 508.
 Twenhofel, *Bull. Geol. Soc. Am.* (1930).
71. J. J. Tesch, *Het leven der zee.* 52 en 57.

72. C. Engler & H. v. Höfer, *Das Erdöl*. (1909) II, 96.
K. Krejci-Graf, *Erdölmuttersubstanz*. (1935) 84.
L. G. M. Baas Becking, *Geobiologie*. (1934).
73. H. G. Wells, G. P. Wells & J. Huxley, *Science of life* (1932) 536.
74. E. Blumer, *Die Erdöllagerstätten*. 76 en 36.
A. F. v. Stahl, *Petroleum*. (1930) 26, 998.
75. H. B. Bigelow, *Oceanography*. (1931) 200.
- 76a. K. Krejci-Graf, *Grundfragen der Oelgeologie*. (1930) 10.
- 76b. Harvey, *Biological Chem. and Phys. of seawater*. (1928) 110.
77. S. A. Waksman, *Principles of soil microbiology*. (1932) 31.
C. E. ZoBell & D. Q. Anderson, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1936) 20, 258.
78. A. D. Arkangelskii, *Petroleum*, afl. 37 en 45 (1929) 25.
B. T. Brooks, *Bull. Am. Ass. Petroleum Geol.* (1931) 15, 611.
B. T. Brooks, *J. Inst. Petr. Techn.* (1934) 20, 177.
B. T. Brooks, *Bull. Am. Ass. Petroleum Geol.* (1936) 20, 280.
A. Treibs, *Erdölmuttersubstanz* (1935) 121.
H. Steinbrecher, *Erdölmuttersubstanz*. (1935) 170.
79. A. Heim, *Eclogae Helvetiae*, afl. 5. (1923) 17.
A. Heim, *Petroleum*. (1925) 21, 801.
V. C. Illing, *J. Inst. Petr. Techn.* (1926) 12, 402.
Heald, *Bull. Am. Petr. Inst.* (1930) 205.
D. Barton, *J. Inst. Petr. Techn.* (1934) 20, 206.
H. von Höfer, *Petroleum*. (1923) 19, 191.
C. F. Tolman, *Econ. Geol.* (1927) 22, 454.
80. Engler & Höfer, *Das Erdöl*. (1909) II, 119.
Engler & Höfer, *Das Erdöl*. (1913) I, 417.
A. Wade, *J. Inst. Petr. Techn.* (1929) 15, 2.
F. M. van Tuyl & R. L. MacLaren, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1932) 16, 769.
L. Barrabé, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1932) 16, 825.
T. F. Hou, *Bull. Geol. Survey China*. (1932) 19, 51.
T. F. Hou, *Chem. Abs.* (1933) 27, 5034.
E. Blumer, *Die Erdöllagerstätten*. (1922) 90 en 102.

Bij hoofdstuk 3C.

81. E. Blumer, *Die Erdöllagerstätten*. (1922).
K. Krejci-Graf, *Grundfragen der Oelgeologie*. (1930) 43.
V. C. Illing, *J. Inst. Petr. Techn.* (1933) 19, 229.
J. Versluys, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1932) 16, 924.
82. Twenhofel, *A treatise on sedimentation*.
83. W. v. Kauenhowen, *Petroleum*. (1930) 26, 174.
L. Mrazec, *Petroleum*. (1926) 22, 839 en 901.
W. H. Bradley, *U. S. Geol. Survey Prof. paper*. 168.
W. A. J. M. Waterschoot v. d. Gracht, *Petroleum*, afl. 6 (1929).
W. A. J. M. Waterschoot v. d. Gracht, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1929) 13, 1221.
84. D. Preda, *Ann. Min. Roum.* (1933) 16, 7.
D. Preda, *J. Inst. Petr. Techn.* (1933) 19, 43a.
K. Krejci-Graf, *Grundfragen der Oelgeologie*. (1930).
K. Krejci-Graf, *Kali*. (1933) 27, 235 en 251.
W. A. J. M. Waterschoot v. d. Gracht, *Petroleum*, afl. 6. (1929).
85. R. Potonié, *Allgemeine Petrographie der Oelschiefer*. (1928) 158.
Hradil & v. Falser, *Die Oelschiefer Tirols*. (1930) 76.
86. H. F. M. Petter, *Dissertatie Utrecht*. (1932).
T. Hof, *Dissertatie Leiden*. (1935).

- L. G. M. Baas Becking, *Geobiologie*. (1934) 194.
 J. K. Baars, *Dissertatie Delft* (1930).
87. K. Krejci-Graf, *Grundfragen der Oelgeologie*. (1930).
 A. F. v. Stahl, *Petroleum*, afl. 26. (1928) 24.
 A. F. v. Stahl, *Petroleum*. (1929) 25, 949.
88. R. Potonié, *Allgemeine Petrographie der Oelschiefer*. (1928) 6 en 148.
89. E. McKenzie Taylor, *J. Inst. Petr. Techn.* (1928) 14, 825.
 E. McKenzie Taylor, *J. Inst. Petr. Techn.* (1929) 15, 207 en 372.
 Jung, *Ann. des Comb. Liquides*. (1933) 8, 291.
 Case, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1933) 17, 66.
 Liebig, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1934) 18, 358.
90. K. G. Müllerried, *Petroleum*, afl. 9. (1934) 30.
91. R. Potonié, *Allgemeine Petrographie der Oelschiefer*. (1928) 114.
92. A. Heim, *Eclogae Helvetiae*, afl. 5. (1923) 17.
 A. Heim, *Petroleum*. (1925) 21, 801.
93. Deubel, *Proc. World Petroleum Congr.* (1933) I, 41.
 F. König-Hietzing, *Petroleum*. (1921) 17, 1259.
 R. Potonié, *Allgemeine Petrographie der Oelschiefer*. (1928) 115.
 F. Schöndorf, *Petroleum*. (1927) 23, 1073.
 E. Fulda, *Zeitschr. D. Geol. Ges.* (1923) 75.
 O. Stutzer, *Kali*. 27, 43, 53, 73.
 A. Wade, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1928) 14, 357.
 Grupe, *Petroleum*, afl. 5. (1933) 29.
 P. D. Trask, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, afl. 5. 12.
94. Nicolesco, *Gisements pétrolifères de l'Irak*.
95. L. G. M. Baas Becking en C. Tolman, *Econ. Geol.* (1927) 22, 356, 454.
 Takayashi, *Econ. Geol.* (1927) 22, 133.
 Arnold & Anderson, *U. S. Geol. Survey*. 109.
 Emmons, *Geology of Petroleum*. (1931) 56.
 Challenger expeditie, *Report Deep Sea Sed.* 281.
96. A. Heim, *Petroleum*, afl. 4. (1926) 22.
 Ball, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1935) 19, 153.
 Kalicky & Zur Mühlen, *Petroleum*. (1926) 22, 669.
 S. Zuber, *Petroleum*, afl. 48. (1932) 28.
 K. Krejci-Graf, *Petroleum*. (1931) 27, 641.
97. P. Kogerman, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1933) 19, 215.
 Cunningham Craig, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1922) 8, 357.
 P. Kogerman, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1925) 11, 213.
98. L. Mrazec, *Petroleum*. (1926) 22, 901.
99. Zie nr. 63.
100. D. J. W. Kreulen, *Grundzüge der Chemie und Systematik der Kohlen*. (1935).
101. R. Potonié, *Petroleum*. (1927) 23, 395.
 Engler & Häfer, *Das Erdöl*. (1909) II, 85.
 Engler & Albrecht, *Z. angew. Chem.* (1901) 913.
 F. H. Lahee, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1924) 8, 669.
 P. Kogerman, *J. Inst. Petr. Techn.* (1933) 19, 219.

Bij hoofdstuk 3D.

102. E. Blumer, *Die Erdöllagerstätten*. (1922) 31.
103. E. Graefe, *Petroleum*, afl. 11. (1930) 26.
 Lees, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1927) 13, 321.
 J. Hackford, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1922) 8, 200.

- L. G. M. Baas Becking, *Geobiologie*. (1934) 194.
 J. K. Baars, *Dissertatie Delft* (1930).
87. K. Krejci-Graf, *Grundfragen der Oelgeologie*. (1930).
 A. F. v. Stahl, *Petroleum*, afl. 26. (1928) 24.
 A. F. v. Stahl, *Petroleum*. (1929) 25, 949.
88. R. Potonié, *Allgemeine Petrographie der Oelschiefer*. (1928) 6 en 148.
89. E. McKenzie Taylor, *J. Inst. Petr. Techn.* (1928) 14, 825.
 E. McKenzie Taylor, *J. Inst. Petr. Techn.* (1929) 15, 207 en 372.
 Jung, *Ann. des Comb. Liquides*. (1933) 8, 291.
 Case, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1933) 17, 66.
 Liebig, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1934) 18, 358.
90. K. G. Müllerried, *Petroleum*, afl. 9. (1934) 30.
91. R. Potonié, *Allgemeine Petrographie der Oelschiefer*. (1928) 114.
92. A. Heim, *Eclogae Helvetiae*, afl. 5. (1923) 17.
 A. Heim, *Petroleum*. (1925) 21, 801.
93. Deubel, *Proc. World Petroleum Congr.* (1933) I, 41.
 F. König-Hietzing, *Petroleum*. (1921) 17, 1259.
 R. Potonié, *Allgemeine Petrographie der Oelschiefer*. (1928) 115.
 F. Schöndorf, *Petroleum*. (1927) 23, 1073.
 E. Fulda, *Zeitschr. D. Geol. Ges.* (1923) 75.
 O. Stutzer, *Kali*. 27, 43, 53, 73.
 A. Wade, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1928) 14, 357.
 Grupe, *Petroleum*, afl. 5. (1933) 29.
 P. D. Trask, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.*, afl. 5. 12.
94. Nicolesco, *Gisements pétrolifères de l'Irak*.
95. L. G. M. Baas Becking en C. Tolman, *Econ. Geol.* (1927) 22, 356, 454.
 Takayashi, *Econ. Geol.* (1927) 22, 133.
 Arnold & Anderson, *U. S. Geol. Survey*. 109.
 Emmons, *Geology of Petroleum*. (1931) 56.
 Challenger expeditie, *Report Deep Sea Sed.* 281.
96. A. Heim, *Petroleum*, afl. 4. (1926) 22.
 Ball, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1935) 19, 153.
 Kalicky & Zur Mühlen, *Petroleum*. (1926) 22, 669.
 S. Zuber, *Petroleum*, afl. 48. (1932) 28.
 K. Krejci-Graf, *Petroleum*. (1931) 27, 641.
97. P. Kogerman, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1933) 19, 215.
 Cunningham Craig, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1922) 8, 357.
 P. Kogerman, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1925) 11, 213.
98. L. Mrazec, *Petroleum*. (1926) 22, 901.
99. Zie nr. 63.
100. D. J. W. Kreulen, *Grundzüge der Chemie und Systematik der Kohlen*. (1935).
 R. Potonié, *Petroleum*. (1927) 23, 395.
 Engler & Häfer, *Das Erdöl*. (1909) II, 85.
 Engler & Albrecht, *Z. angew. Chem.* (1901) 913.
 F. H. Lahee, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* (1924) 8, 669.
 P. Kogerman, *J. Inst. Petr. Techn.* (1933) 19, 219.

Bij hoofdstuk 3D.

102. E. Blumer, *Die Erdöllagerstätten*. (1922) 31.
103. E. Graefe, *Petroleum*, afl. 11. (1930) 26.
 Lees, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1927) 13, 321.
 J. Hackford, *Journ. Inst. Petr. Techn.* (1922) 8, 200.

- H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 16, 52, 93, 95, 103, 107, 109, 110, 136, 159, 160.
104. S. C. Eells, Mines Branch Dept. of Mines, Nr. 625.
105. Nametkin & Pavlova, Chem. Abs. (1932) 26, 4461.
H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 99, 102, 129.
F. J. Nellensteyn en R. Loman, Asfaltbitumen en Teer. (1932) 133, 138.
H. Köhler en E. Graefe, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. (1913) 27, 34.
Doelter, Mineralchemie, IV. 3, (1931), 605, 609.
106. H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 93, 154.
Kerner von Marilaun, Petroleum. (1920) 15, 489, 549, 629.
I. Jahn en E. Schnabel, Petroleum. (1923) 19, 219.
Symposium, Bull. Am. Ass. Petr. Geol. (1932) 16, 717.
107. H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 103 en 147.
108. H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 94—107.
H. Köhler & E. Gräfe, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. (1913) 39.
109. H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 95 t/m 154.
R. Potonié, Allgemeine Petrographie der Oelschiefer. (1928) 115 t/m. 128.
H. Köhler & E. Gräfe, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. (1913) 55.
F. Schöndorf, Petroleum. (1927) 23, 1073.
F. König-Hietzing, Petroleum. (1921) 17, 1259.
Neubronn, Petroleum. (1926) 22, 57.
E. Fulda, Kali. 25, 193.
D. Hedberg, Bull. Am. Ass. Petr. Geol. (1931) 15, 247.
Richardson, Journ. Inst. Petr. Techn. (1924) 10.
Neubauer, Petroleum afl. 21. (1932) 28.
110. Kerner von Marilaun, Petroleum. (1920) 15, 489, 549, 626.
H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 138.
111. H. Köhler & E. Gräfe, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. (1913) 53.
H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 200.
Baskerville & Hamor, Ind. Eng. Chem. (1909) 1, 507.
Baskerville & Hamor, Ind. Eng. Chem. (1913) 5, 73.
R. Potonié, Allgemeine Petrographie der Oelschiefer. (1928) 122, 129.
P. Kogerman, J. Inst. Petr. Techn. (1933) 19, 215.
Zie ook 97.
112. R. Potonié, Allgemeine Petrographie der Oelschiefer. (1928) 122.
H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 201.
113. H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 160.
114. H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 148.

Bij hoofdstuk 4A.

115. F. Taylor, Ind. Chemist. (1932) 8, 429.
F. Taylor, Journ. Inst. Petr. Techn. (1933) 19, 146A.
116. C. Ellis, Chemistry of petroleum derivates (1934) 830—987.
H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 332.
G. W. Trusty, Refiner. (1933) 12, 53.
G. W. Trusty, Journ. Inst. Petr. Techn. (1933) 19, 139A.
H. N. Stephens, Journ. Phys. Chem. (1933) 37, 209.
117. K. Krejci-Graf, Grundfragen der Oelgeologie. (1930) 95.
B. T. Brooks, Bull. Am. Ass. Petr. Geol. (1936) 20, 280.
118. H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 342.

119. W. A. Gruse, Petroleum and its products. (1928) 61.
Spanier, Dissertatie Karlsruhe. (1910).
Friedmann, Brennstoffchemie. (1927) 257.
Dunlap, Chem. Met. Eng. (1927) 34, 298.
Brooks & Humphrey, Ind. Eng. Chem. 9, 746.
Glass & Emmet Reid, J. Am. Chem. Soc. (1929) 51, 3428.
E. Graefe, Z. Angew. Chem. (1921) 34, 509.
120. F. J. Nellensteyn & D. Thöenes, Chem. Weekblad. (1932) 29, 582.
121. F. J. Nellensteyn, Dissertatie Delft. (1923)
Zie ook 116 en 117.
122. E. Gräfe, Z. Angew. Chem. (1921) 34, 509.
123. F. J. Nellensteyn, Chem. Weekblad. (1924) 21, 102.
124. H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 48.
C. Ellis, Chemistry of Petroleum derivatives (1934) 711—819.
F. André en A. Maurel, Journ. Inst. Petr. Techn. (1936) 22, 143A.

Bij hoofdstuk 4B.

125. H. I. Waterman en J. S. Doting, Compt. rend. du 8ième Congres de Chimie industrielle. (Juillet 1928) Strassbourg. Chimie et Industrie numéro spécial.
H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Rec. trav. Chim. (1926) 45, 638.
H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Chimie et Industrie numéro spécial. (Mai 1927) 277.
F. Bergius, Proc. World Petroleum Congress, London 1933. (1934) 282.
Shatwell & Graham, Fuel. (1925) 4, 25, 75, 127.
126. L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers. (1920) 297.
N. Schoorl, Organische analyse.
127. E. Wasmund, Erdölmuttersubstanz. (1935) 1 t/m. 70.

Bij hoofdstuk 4C.

128. K. Krejci-Graf, Grundfragen der Oelgeologie. (1930) 94.
M. Rakusin, Petroleum, afl. 31. (1924) 20, 1258.
H. Herbst, Petroleum. (1926) 22, 424.
D. T. Day, Bull. Amer. Inst. Min. Eng. (1910) 467.
D. T. Day, Petroleum. (1910) 5, 1471.
Pyhälä, Petroleum. (1910) 5, 1525.

Bij hoofdstuk 5A.

129. J. Zwierzycki, De Mijningenieur. (1925) 6, 15.
130. A. Ch. D. Bothé, De Ingenieur. (1928) M27.
A. Ch. D. Bothé, De mijningenieur. (1927) 8, 97.
A. Ch. D. Bothé, De mijningenieur. (1928) 9, 88.
A. Ch. D. Bothé, De mijningenieur. (1932) 13, 88.
Zie ook onder Nr. 135.
131. Chr. K. Visser, Asphalt und Teer. (1931) 31, 831.
F. J. Nellensteyn en R. Loman, Asfaltbitumen en Teer. (1932) 140.
132. W. C. B. Koolhoven en W. H. Hetzel, De mijningenieur (1932) 13, 179.
J. A. Ledeboer, De mijningenieur. (1932) 13, 177.
133. K. Martin, Leidsche Geol. Mededeelingen (1933—34) 6, 7.
K. Martin, Leidsche Geol. Mededeelingen. (1935) 7, 111.
134. J. A. Ledeboer, De mijningenieur. (1932) 13, 177.
135. Anoniem, Jaarboek Mijnwezen (alg. ged.). (1923) 52, 28.
Anoniem, Jaarboek Mijnwezen (alg. ged.). (1924) 53, 33.

- Anoniem, Jaarboek Mijnwezen (alg. ged.). (1925) 54, 34.
 W. H. Hetzel en H. E. G. Straeter, Jaarboek Mijnwezen (alg. ged.). (1926) 55, 68.
 W. H. Hetzel en H. E. G. Straeter, Jaarboek Mijnwezen (alg. ged.). (1927) 56, 45.
 W. H. Hetzel en H. E. G. Straeter, Jaarboek Mijnwezen (alg. ged.). (1928) 57, 55.
 A. Ch. D. Bothé en H. E. G. Straeter, Jaarboek Mijnwezen (alg. ged.). (1929) 58, 58.

Bij hoofdstuk 5B.

136. H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929) 642.
 137. F. J. Nellensteyn en R. Loman, Asfaltbitumen en Teer. (1932) 167.
 138. F. J. Nellensteyn en R. Loman, Asfaltbitumen en Teer. (1932) 168.
 139. H. Suida, Asphalt und Teer. (1931) 97.
 Greutert, Journ. Inst. Petr. Techn. (1932) 18, 846.
 140. F. J. Nellensteyn & R. Loman, Asfaltbitumen en Teer. (1932) 172.
 141. F. J. Nellensteyn & R. Loman, Asfaltbitumen en Teer. (1932) 176.
 142. H. ter Meulen en J. Heslinga, Nieuwe methoden voor elementair analyse. (1930).
 H. ter Meulen en J. Heslinga, Recueil des trav. chim. Pays-Bas. (1924) 43, 551.
 143. H. ter Meulen en J. Heslinga, Nieuwe methoden voor elementair analyse. (1930).
 J. Heslinga, Chemisch Weekblad. (1925) 20, 98.
 144. H. ter Meulen en J. Heslinga, Nieuwe methoden voor elementair analyse. (1930).
 H. ter Meulen, Recueil des trav. chim. Pays-Bas. (1925) 44, 271.
 145. F. J. Nellensteyn en R. Loman, Asfaltbitumen en Teer. (1932) 209.
 146. H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Technische analyses (1931).
 147. Ontwerp normaalblad voor cement-analyse.
 148. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. (1917) II, 531.

Bij hoofdstuk 5C.

149. Tan Sin Hok, Jaarboek Mijnwezen N.O.I. Verhandelingen, III. (1926) 55, 1.
 150. F. W. Clarke en W. C. Wheeler, The inorganic constituents of marine invertebrates. U. S. Geol. Survey Prof. Paper Nr. 124.
 151. P. D. Trask, Bull. Am. Ass. Petr. Geol. (1936) 20, 245.

Deze studie, die als een chemisch onderzoek begonnen is, ligt voor een groot deel op niet chemisch terrein, zoodat het noodig was zoowel chemische als geologische, biologische en oceanografische onderwerpen te bespreken. De belangrijkste publicaties in verband met de besproken onderwerpen zijn in de voorgaande bladzijden genoemd; deze lijst kan echter geen aanspraak op volledigheid maken. Zoo veel mogelijk werden dus publicaties opgegeven, waarin een overzicht over de betreffende literatuur te vinden is.

Tenslotte zal hierna een lijst worden gegeven van de werken, welke in verband met dit proefschrift werden bestudeerd en waaruit, wellicht onwillekeurig, gedachten zijn overgenomen zonder dat dit speciaal vermeld is.

- F. J. Nellensteyn, Bereiding en constitutie van asphalt. Dissertatie Delft. (1923).
- J. N. J. Perquin, Bijdrage tot de kennis van het Bergius-proces. Dissertatie Delft. (1929).
- J. W. H. Uytendogaart, Bijdrage tot de kennis der koolstofafzetting bij het cracken. Dissertatie Delft. (1929).
- H. A. van Westen, Het Waterstofgetal en eenige toepassingen. Dissertatie Delft. (1931).
- J. C. Vlughter, Over de chemische samenstelling van hoogmoleculaire minerale oliën. Dissertatie Delft. (1932).
- A. J. Tulleners, Het gebruik van aethyleen en homologen in de chemische techniek. Dissertatie Delft. (1933).
- L. J. N. van der Hulst, Toepassing van absorptiespectra bij chemisch-technisch onderzoek. Dissertatie Delft. (1934).
- Julius Swoboda, Der Asphalt und seine Verwendung, 1904.
- Hippolyt Köhler u. Edmund Graefe, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. (1913).
- H. Mallison, Teer und Pech. (1924).
- P. E. Spielmann, Bituminous substances. (1925).
- P. J. M. Larranaga, Successful Asphaltpaving.
- E. J. Fischer, Die natürlichen und künstlichen Asphalte und Pech. (1928).
- H. Abraham, Asphalts and allied substances. (1929).
- H. Marcusson, Die natürlichen und künstlichen Asphalte. (1931).
- F. J. Nellensteyn en R. Loman, Asfaltbitumen en Teer. (1932).
- S. C. Ells, Bituminous Sands of N. Alberta Mines Branch Dept. of Mines Nrs. 625, 632 en 684.
- M. A. Rakusin, Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte. (1906).
- C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie. (1929/31).
- E. Blumer, Die Erdöllagerstätten. (1922).
- C. Engler & H. von Höfer, Das Erdöl. (1909).
- K. Krejci-Graf, Grundfragen der Oelgeologie. (1930).
- G. Stadnikoff, Die Entstehung von Kohle und Erdöl. (1930).
- P. D. Trask, Origin and Environment of Source Sediments. (1932).
- H. Potonié, Die Entstehung der Steinkohle und der Kaustobiolithe überhaupt. (1920).
- R. Potonié, Allgemeine Petrographie der „Oelschiefer“. (1928).
- D. Holde, Die Kohlenwasserstoffe (1933).
- W. A. Gruse, Petroleum and its Products. (1928).
- B. T. Brooks, The chemistry of the non-benzenoid hydrocarbons. (1922).
- H. S. Bell, American Petroleum refining. (1923).
- D. T. Day, A handbook of the petroleum industry. (1922).
- L. Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. (1913).
- H. von Höfer, Das Erdöl und seine Verwandten. (1912).
- P. E. Spielman, Genesis of petroleum. (1923).
- D. J. W. Kreulen, Grundzüge der Chemie und Systematik der Kohlen. (1935).

- Hradil und v. Falser, Die Oelschiefer Tirols. (1930).
O. Stutzer e.a., Erdölmuttersubstanz. (1935).
S. H. Bertram, Bereiding en onderzoek van oliezuur. (1928).
J. Böeseken, Overzicht der koolwaterstoffen. (1915/16).
C. Ellis, Hydrogenation. (1930).
A. F. Holleman, Leerboek der organische chemie. (1920).
H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Analysen betrekking hebbende op het gasbedrijf. (1926).
H. I. Waterman, Het destilleeren van aardolie. (1921).
T. Behrend en G. Berg, Chemische Geologie. (1927).
L. G. M. Baas Becking, Geobiologie. (1934).
F. W. Clarke, Data of Geochemistry. U. S. Geol. Survey Bull. 770. (1924).
H. B. Bigelow, Oceanography.
B. G. Esscher, De Gedaanteverwisselingen onzer aarde. (1920).
Ch. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics 18th edition. (1933).
H. G. Wells, G. P. Wells en J. Huxley, Science of life (1932).
W. H. Twenhofel, A Treatise on sedimentation. (1926).
H. F. M. Petter, Over roode en andere bacteriën van gezouten visch. Dissertatie Utrecht. (1932).
J. J. Tesch, Het leven der zee.
O. Kestner, Chemie der Eiweisskörper. (1925).
L. M. R. Rutten, De geologie van Nederlandsch-Indië. (1932).
A. J. Kluyver, The chemical activities of microorganisms. (1931).
H. ter Meulen en J. Heslinga, Nieuwe methoden voor elementair analyse. (1930).
-

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
PHYSICS DEPARTMENT

REPORT OF THE
COMMISSIONERS OF THE
SCHOOL OF THE ARTS AND SCIENCES
FOR THE YEAR 1900-1901

CHICAGO, ILL., 1901
PUBLISHED BY THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
54 EAST LAKE STREET
CHICAGO, ILL.

SUMMARY.

In the preceding chapters an attempt has been made to give an explanation of the origin of natural bitumens. For that purpose a critical survey was given of the literature on this subject. Then, as a result of experiments, some new conceptions of the origin of bitumens were developed, applied to and tested by an examination of the asphalts of the island of Boeton. These researches and experiments led to the following conclusions:

1) Recent publications show that:

A) It is possible to convert into bitumen practically all those organic compounds that contain the elements of carbon and hydrogen. In this process gaseous products may be obtained, such as CO_2 , CH_4 , N_2 , NH_3 , H_2S , etc., whereas water and sulphur may be important byproducts of bituminisation.

B) Hydrogen can facilitate this kind of conversions, especially when they take place under high pressure.

C) When combining the geological and chemical evidence concerning the original substances of bituminisation, it is found that only one group of substances can be considered as protobitumen, i.e. sediments consisting of animal and vegetable residua. Purely vegetal or purely animal sediments are practically never met with and must therefore have been of little or no importance for the process of bituminisation.

D) Large quantities of protobitumen must have been necessary to form the very rich and extensive deposits of bitumen that have been found in nature. They can only have been due to a gradual and prolonged accumulation of organic substance. This kind of accumulation may be formed under the following circumstances:

a) when in stagnant water a rich fauna and flora goes on developing for a very long time, dead organisms and excretion products may form extremely thick layers;

b) in certain areas of a basin exceptional circumstances or processes may be fatal for most organisms. One knows that

such massgraves are found in the Bay of Karabugas where they are due to a very high salt content and in the Black Sea, as a result of rising sulphurated hydrogen;

c) the life of some fish follows a definite geographic circular course; at a certain period of life these fish are only to be found in some areas and they are likely to end their lives also in special areas.

E) Accumulations of protobitumen such as described under D) will totally decay and disappear unless when meeting with the following exceptional circumstances:

a) the local supply of oxygen is too small to render decay possible. Preservation of organic substances is possible only where a very quick sedimentation of organic substance is found and where little oxygenous water is supplied;

b) soon after the sediment is formed it is covered by an impervious layer;

c) the conditions necessary for the existence of benthos are very unfavourable.

F) Examination of various kinds of sediments showed the presence of fats and proteins and sometimes carbohydrates, so that the conception that all organic substances except fats should decay, has proved to be untenable.

G) On chemical as well as on geological grounds it must be assumed that these protobitumens can be converted into bitumen at a low temperature. Engler supposes that bituminisation requires an extremely violent reaction at a high temperature (Engler spoke of a „gewaltsame Reaktion”); this reaction did certainly not always take place and must even be considered as unlikely.

H) The composition of the sediment from which bitumen has been formed can have great influence on the nature of this bitumen.

I) Bituminisation may have been started by biological reactions, but the last phase of the process has certainly been of a chemical character, as, up to now, no bitumen except methane has been found as a final product of biological conversions.

J) The inorganic part of the sediment consists, as a rule, of clay and the inorganic parts of those organisms that supplied the protobitumen.

2) Conversion of mineral oil into asphaltic bitumen can be brought about in various ways viz:

A) By dissociation of carbon chains to mono-atomic groups, whereby secretion of colloidal carbon may occur. At a high temperature the process takes very little time (cracking), but it is also possible at a low temperature. In this way asphaltic bitumen can be obtained from mineral oil. Such elements as vanadium, nickel, germanium, antimonium, arsenic, silicium, boron and iodine may facilitate these conversions.

B) Through the action of substances that withdraw hydrogen, such as the elements oxygen, sulphur, selenium, tellurium, iodine, arsenic and boron, asphaltic bitumen may be obtained comparatively quickly from mineral oil.

It is impossible however to produce asphaltic bitumen through evaporation or polymerisation.

3) Asphaltic bitumen can also directly be obtained, without the occurrence of the intermediary stage of mineral oils, from proteins, which conversion is facilitated by CaCO_3 and MgCO_3 . Mixtures of proteins with fats or carbohydrates may also, through contact with carbonates of alkaline earths, be converted into asphaltic bitumen. Mixtures of fats and proteins produce a soft bitumen, which might be expected in connection with the experiments of Künkler and Schwedhelm, who got mineral oil from fats in the presence of CaCO_3 . The influence of carbohydrates in the protobitumen is of much less consequence for the nature of the asphaltic bitumen; they probably raise the melting point of the final product. Experiments made at a temperature of about 250°C . showed the possibility of converting the original substances into bitumen, water and gaseous products in a few hours. Bitumens obtained in this way, only differed from natural bitumens by their disagreeable odour. Experiments, made at a temperature of $50-60^\circ \text{C}$. showed that after a few months already, perceptible quantities of asphaltic bitumen were obtained, which had the agreeable odour that is so often observed with regard to natural bitumens.

4) Protobitumen that consists chiefly of fats will probably produce a non-asphaltic oil, from which eventually, by means of one

of the reactions described on page 156, under Nr. 2, asphaltic bitumen may be obtained.

From protobitumen consisting chiefly of proteins, asphaltic bitumen may directly originate. Mixtures of fats and proteins may give products that can be considered as mixtures of mineral oil and asphaltic bitumen, such as the asphalt-base oils. Carbohydrates are likely to accentuate the asphaltic character of the bitumen.

5) A scheme was drawn up for the purpose of retracing the origin of any definite asphalt.

6) As an example an attempt was made to explain the origin of Boeton asphalt. It was impossible to determine with certainty the origin of all varieties of asphalts from this island, but it is likely that in general outlines, the below scheme may be considered satisfactory in the main.

A) The protobitumen has been formed from the remains of lower organisms, part of which contained no, or practically no inorganic parts, another part of the protobitumen was made up of organisms that contained calcium-carbonate in a comparatively little resisting form, whereas the rest was made up chiefly of organisms with pretty solid calcite tests, which formed the globigerina-ooze of the Boeton asphalt.

B) This substance sedimented in comparatively shallow basins, wherein only little sedimentary substance was brought from environing areas, such as small quantities of clay and particles of environing rocks. The bituminous sediment was then covered by nearly impervious sediments, like clay and marl. In these covering layers small asphalt-formations occurred locally.

C) The protobitumen was probably converted into asphaltic bitumen at a normal temperature, without passing through the intermediate stage of mineral oil, whereby the less resisting varieties of calcium-carbonate took part in the reaction as catalysts and were converted into the fine calcite powder of the Boeton asphalt.

DIRK THÖENES, geboren 19 Augustus 1904 te Rotterdam, bezocht aldaar achtereenvolgens de U.L.O. school aan de Willem Barentzstraat (Hoofd de heer J. POWER) en de 2e H.B.S. met 5-jarigen cursus (Directeur de heer J. HOLWERDA). In 1921 ving hij de studie voor scheikundig ingenieur aan. Het ingenieurs-examen werd afgelegd in Januari 1928.

Gedurende den studietijd werd eenige malen practisch gewerkt aan de Gasfabrieken te Delft en te Utrecht.

Na voltooiing van de ingenieurs-studie volgde een tijdelijke benoeming aan de Gasfabriek te Utrecht, ter vervanging van den scheikundige gedurende diens ziekte. In April 1928 volgde een aanstelling bij de N.V. LAKENFABRIEKEN v/H E. ELIAS te Tilburg en in September 1929 bij de N.V. NEDERLANDSCHE KOLONIALE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ te Soengei Gerong (Sumatra).

Na terugkeer uit Indië werd hij door den heer Dr. Ir. F. J. NELLENSTEYN, directeur van het Rijkswegenbouwlaboratorium, in staat gesteld eenige onderzoekingen over het ontstaan van asfalt-bitumen te verrichten. Naar aanleiding van deze onderzoekingen werd hem een toelage uit het Hoogewerff-Fonds verleend.

Een deel van bovengenoemde onderzoekingen werd de grondslag voor dit proefschrift.

STELLINGEN.

I.

De methode van BARTHOLOW PARK, die beoogt door berekening een juistere waarde voor de blanco-bepaling bij titraties te vinden dan door directe bepaling mogelijk is, beantwoordt niet aan het gestelde doel.

B. Park, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* (1936) **8**, 32.

II.

Het bestaan van amorfe kool is niet aangetoond.

J. T. Randall, *The diffraction of X-rays.* (1934) 188.

III.

De opvatting van R. N. J. SAAL, dat geen absolute beteekenis mag worden toegekend aan de knik, welke F. J. NELLENSTEYN vond in de oppervlaktespanning-temperatuur-curve van asfalt-bitumen, berust niet op juisten grondslag.

R. N. J. Saal, *Chemisch Weekblad.* (1935) **32**, 486.

IV.

Aan de uitkomsten der onderzoekingen van KOSHKIN zijn geen argumenten te ontleenen ten gunste van de zienswijze, dat in het algemeen bij de chloreering van drinkwater voorbehandeling met ammoniak de voorkeur verdient; dit geldt slechts in die gevallen, waarin dit tot smaakverbetering leidt.

K. Holwerda. *Dissertatie Delft.* (1929) 92.

M. L. Koshkin, *Zeitschr. f. Hygiene* (1932—1935).

V.

Het is gewenscht, dat benzine-soorten, die niet als motorbrandstof dienen, bevrijd worden van de bestanddeelen, welke aan een motor-

brandstof speciale waarde verleenen in verband met het octaangetal. Deze bestanddeelen kunnen dan aan motor-benzine toegevoegd worden.

VI.

Het principe, waarop de bepaling van den humuszuur-factor volgens D. J. W. KREULEN berust, vormt in het algemeen een juisteren grondslag voor de bepaling van den inkolingsgraad van steenkool en humusgesteenten, dan de bepaling van het gehalte aan „vluchtige stoffen”, welke thans daartoe algemeen gebruikt wordt.

D. J. W. Kreulen, Grundzüge der Chemie und Systematik der Kohle (1935).

VII.

De naftaline-bepaling in lichtgas met pikrinezuur levert meestal te lage uitkomsten. Dit kan voorkomen worden door experimenteel vast te stellen, hoeveel naftaline door een bepaalde waschvloeistof onder standaardcondities wordt doorgelaten en de correctie, welke aldus gevonden wordt, bij de uitkomst in rekening te brengen. Aldus kunnen op weinig gecompliceerde wijze betrekkelijk betrouwbare resultaten verkregen worden.

J. A. van Dijk, Chemisch Weekblad. (1935) 32, 111 en 290.

H. A. J. Pieters, K. Penners en W. Geel, Chemisch Weekblad. (1935) 32, 286 en 566.

A P. W. Münch en R. Th. Heukers, Chemisch Weekblad (1935) 32, 411 en 627.

VIII.

Op het 2e Congres voor Carbonstratigrafie te Heerlen werd de wensch uitgesproken om voortaan Duriet te beschouwen als te bestaan uit Exiniet en Mikriniet. Dit is uit het oogpunt van brandstoftechniek minder logisch dan het oudere voorstel van JONGMANS en KOOPMANS, die Duriet beschouwen als een mikro-conglomeraat bestaande uit kleine plantendeeltjes, die geïmpregneerd en samengekit zijn met Vitriet. In deze beschouwing is de naam Vitriet gebruikt voor de geheel structuurlooze humeuze grondmassa der kool.

Hoffmann, Brennstoff-Chemie. (1936) 17, 11.

Jongmans, Koopmans en Roos, Fuel. (1936) 15, 14.

H. Koopmans, Dissertatie Delft. (1935) 18.

IX.

De mikro-organismen, welke in de onmiddellijke omgeving der aardolie worden aangetroffen, hebben niet tot de vorming daarvan, doch wel tot vernietiging van de olie medegewerkt.

X.

Bij de beoordeeling en de toepassing van een asfaltsoort dient rekening te worden gehouden met de wijze, waarop deze asfalt ontstaan is.

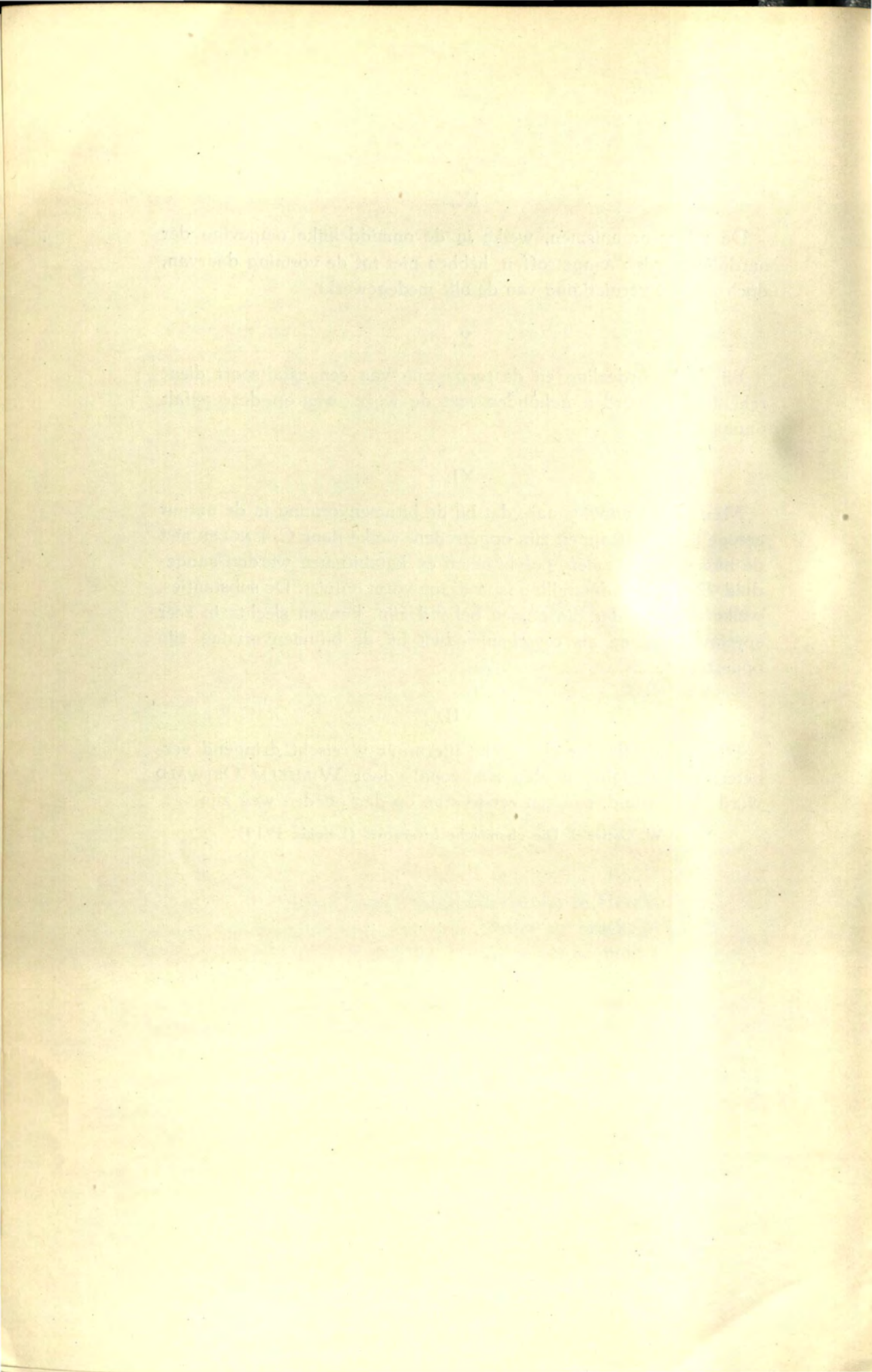
XI.

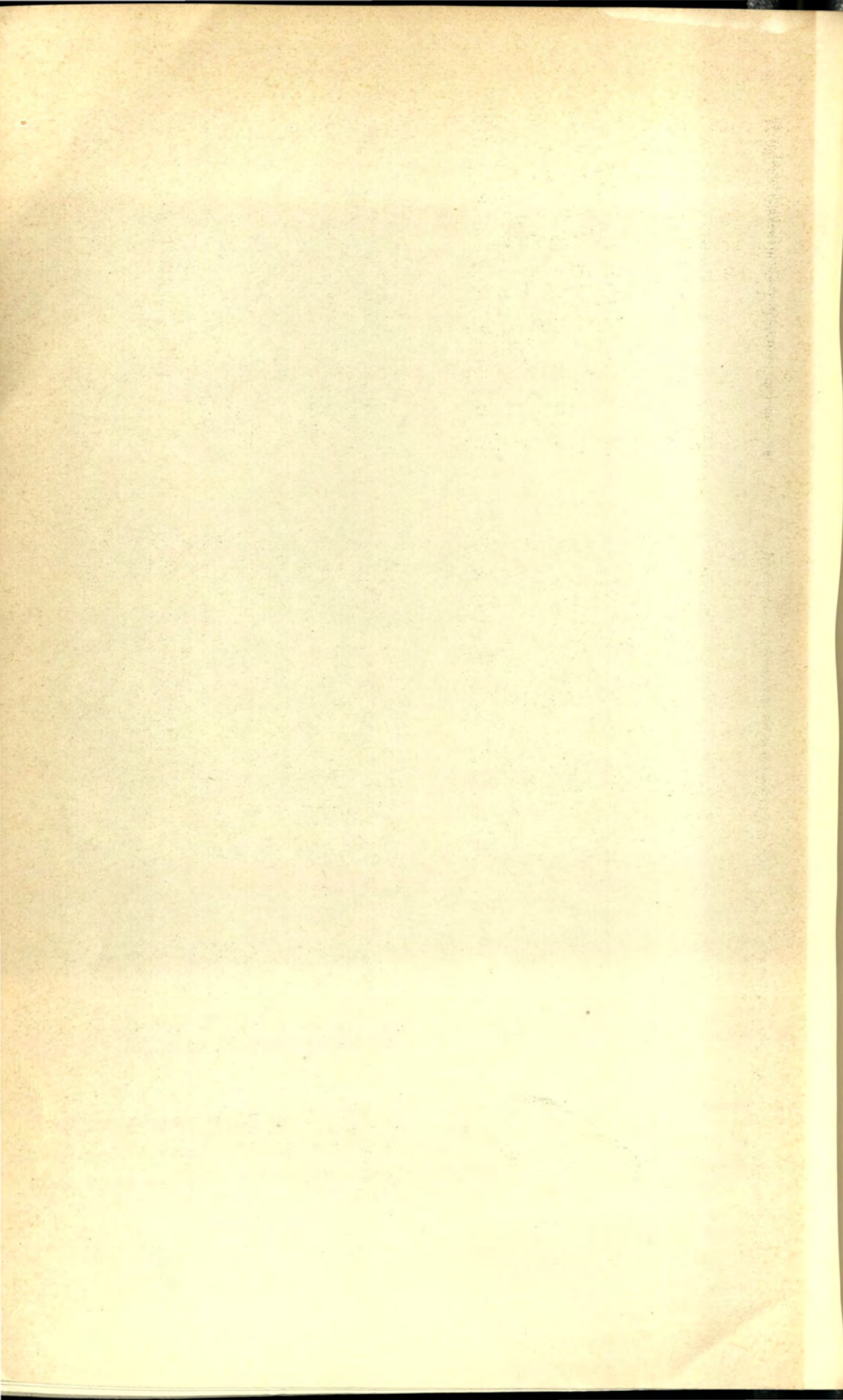
Men neemt dikwijls aan, dat bij de bitumenvorming in de natuur eenige tusschentrappen zijn opgetreden, welke door C. ENGLER met de namen anabitumen, polybitumen en katabitumen werden aangeduid. Deze veronderstelling is in dezen vorm onjuist. De substanties, welke thans onder die namen bekend zijn, kunnen slechts in zeer speciale gevallen als tusschenproduct bij de bitumenvorming zijn opgetreden.

XII.

De organisatie der chemische literatuur vereischt dringend verbetering. Wijziging in den zin, zooals door WILHELM OSTWALD werd voorgesteld, zou een eerste stap op den goeden weg zijn.

W. Ostwald, Die chemische Literatur. (Leipzig 1919).

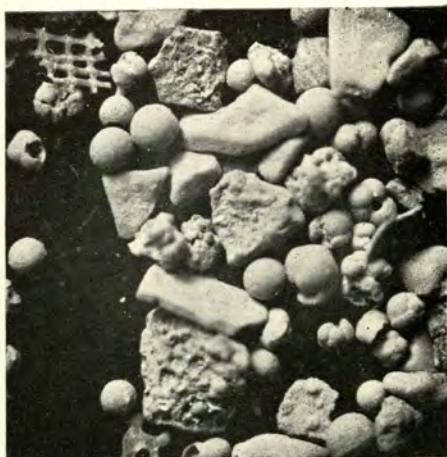




DE ANORGANISCHE BESTANDDEELEN UIT BOETON-ASFALT.



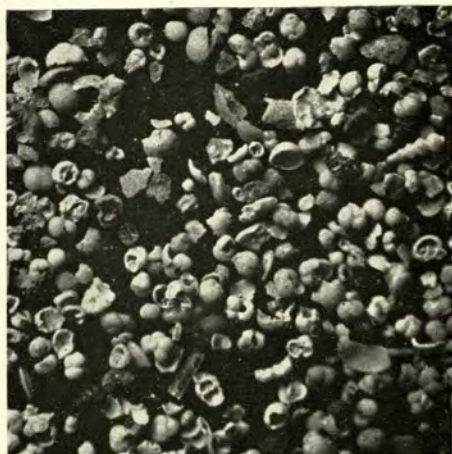
1. KABOENGKA No. 7
(15×) Deeltjes grooter dan 2 mm.



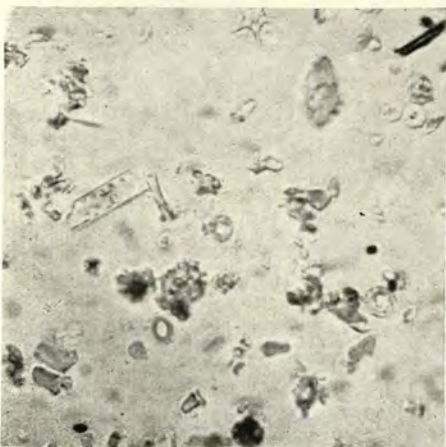
2. KABOENGKA No. 7
(15×) Zee fractie 2—0.42 mm.



3. KABOENGKA No. 7
(15×) Zee fractie 420—177 μ



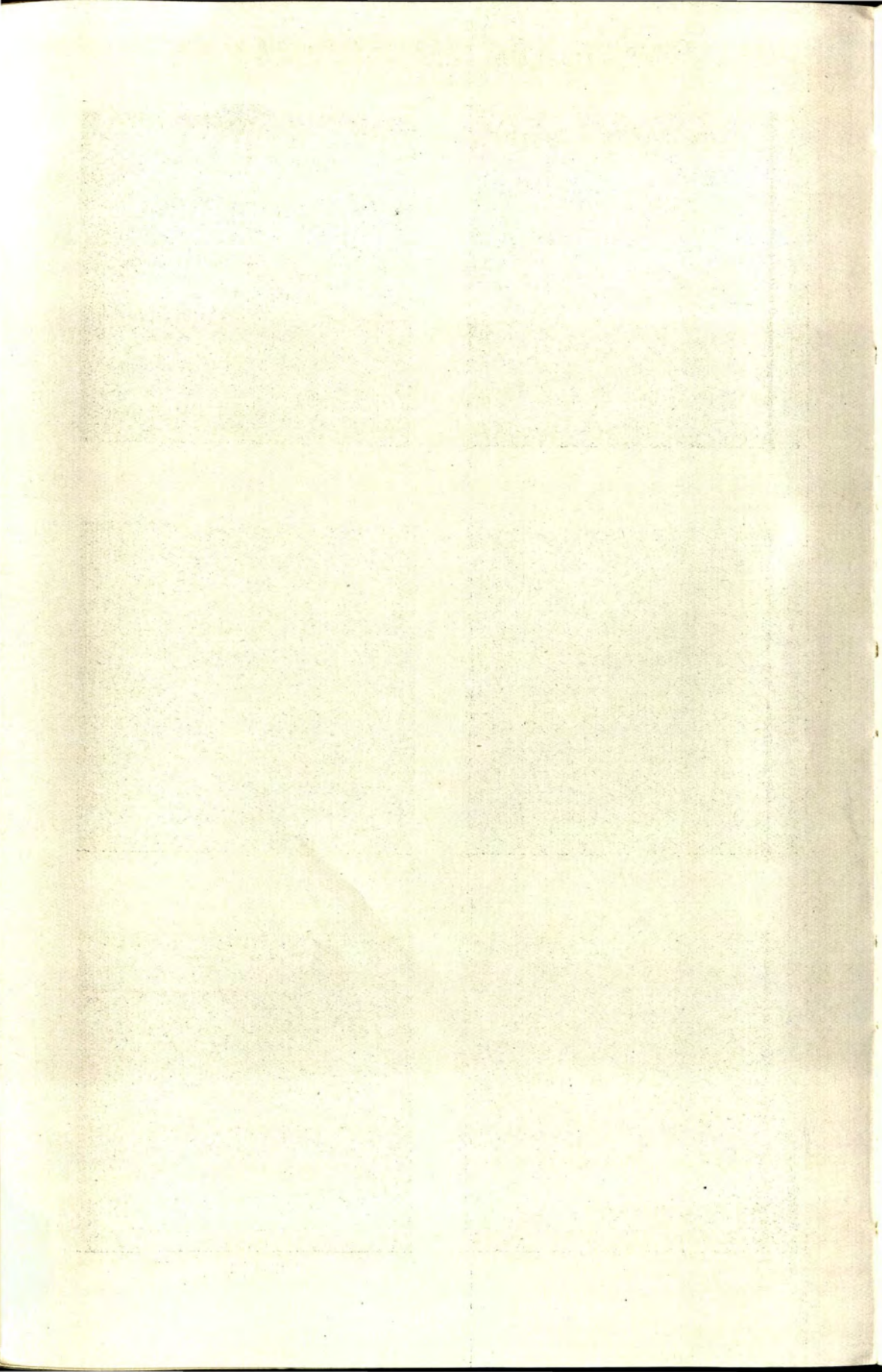
4. KABOENGKA No. 7
(45×) Zee fractie 177—74 μ



5. KABOENGKA
(± 1000×) Zee fractie kleiner dan 74 μ
(Foto Prof. Ir. Chr. K. Visser).



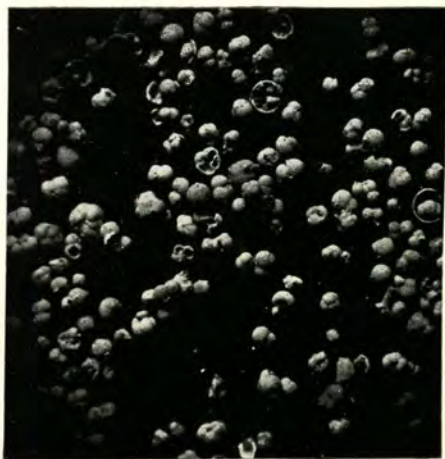
6. SPONSBERG (niet gezeefd)
(15×)



DE ZEEFRACHTIES 420-177 μ VAN VERSCHILLENDE SOORTEN
BOETON-ASFALT (vergelijk ook foto No. 3).



7. KABOENGA Handelsmonster
No. 17.



8. KABOENGA Noordveld
No. 5.



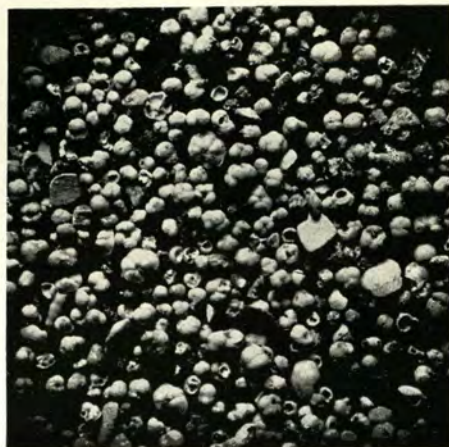
9. KABOENGA Willemsberg
No. 2.



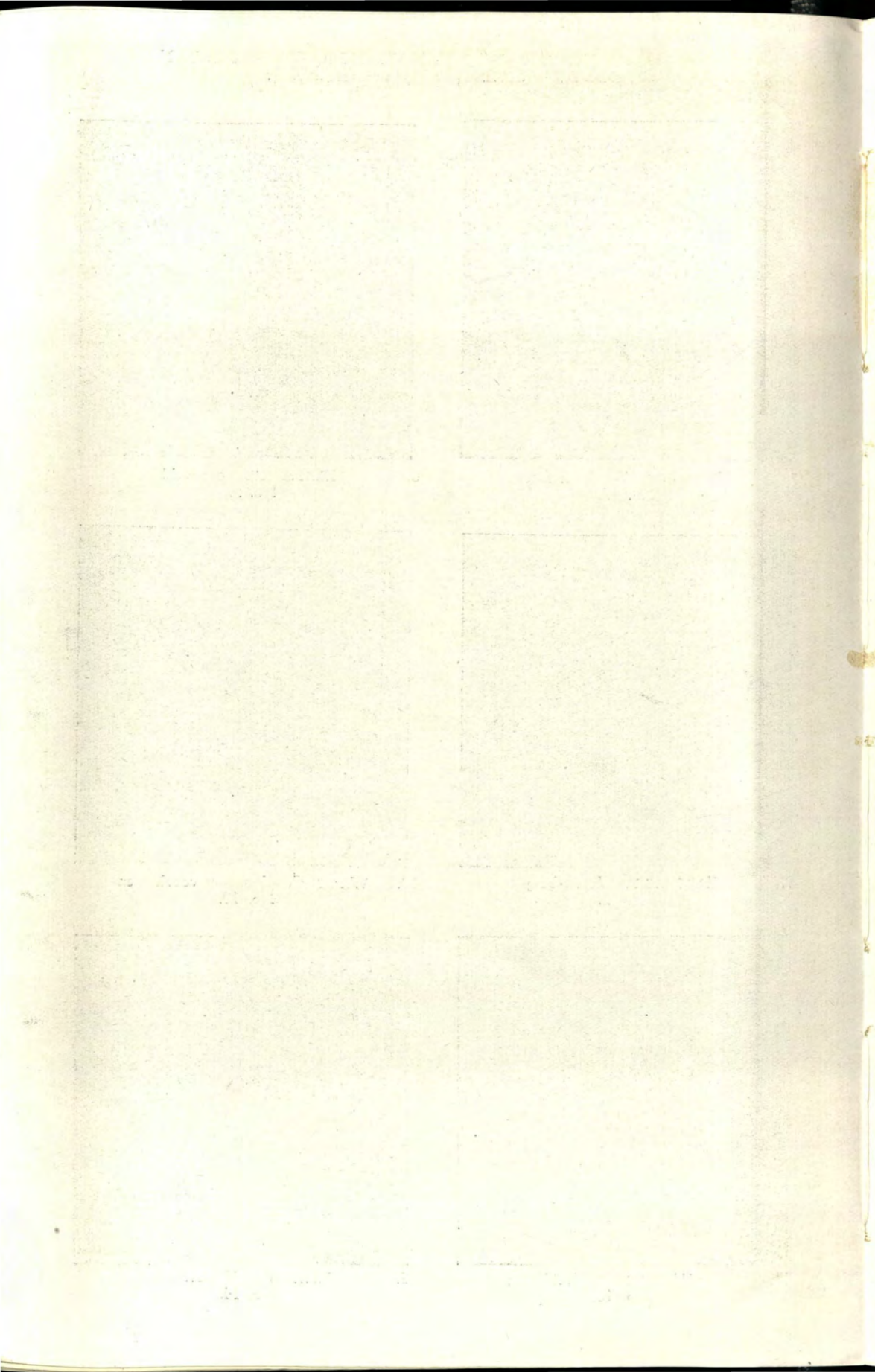
10. WARITI Conglomeraat-voorkomen
No. 10.



11. WAISIOE Hoofdveld
No. 16.



12. LAWELE Middenrein
No. 14.





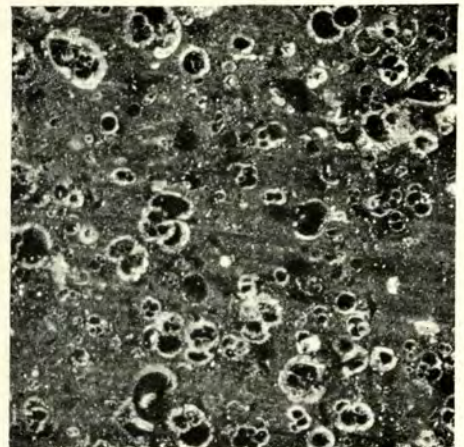
13. Doorsnede van spleet met asfalt
(1/20 ×) (Kaboengka)
(Foto Mijabouw Mij. Boeton)



14. Schelp in Waisioe-asfalt
(iets verkleind)
(Foto Prof. Ir. Chr. K. Visser).



15. Polijst-vlak aan Kaboengka-asfalt
(circa 25 ×)
(Foto door Prof. Ir. Chr. K. Visser).

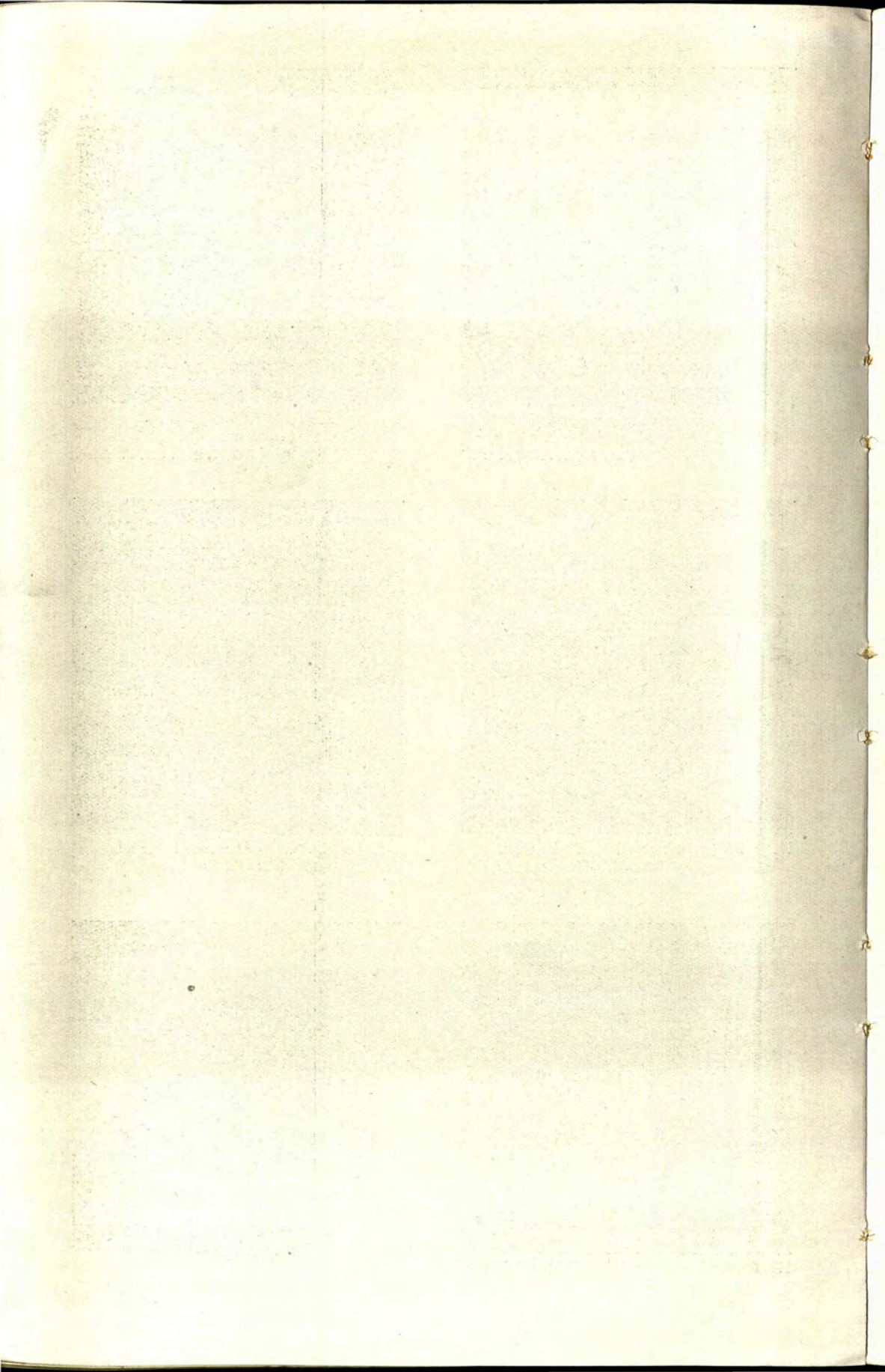


16. Polijst-vlak aan Kaboengka-asfalt
(circa 25 ×)
(Foto Prof. Ir. Chr. K. Visser).

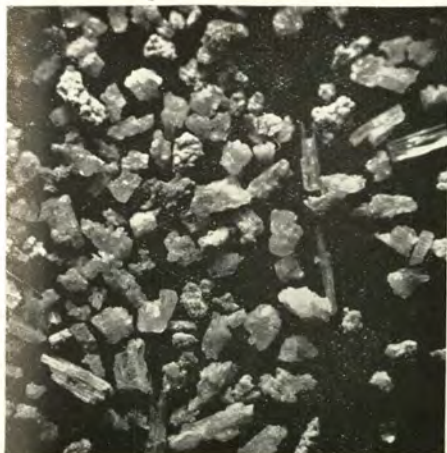


17. Polijst-vlak aan asfalt-houdende koralen
(eenige malen vergroot)

(Foto Prof. Ir. Chr. K. Visser).



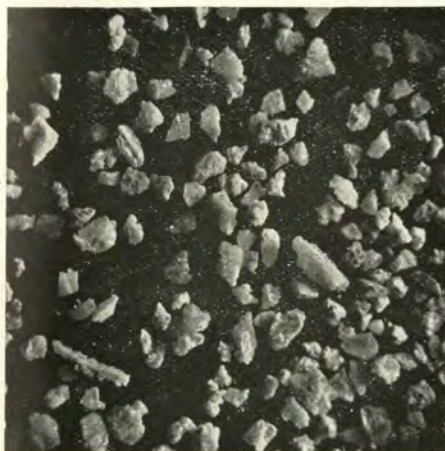
DE ZEEFRACHTIES 420-177 μ VAN EENIGE ANDERE NATUURASFALTEN
EN VAN GLOBIGERINEN-ZAND.



18. SAN VALENTINO (Abruzzes, Italië).



19. RAGUSA (Sicilië).



20. TEXAS (Galveston).



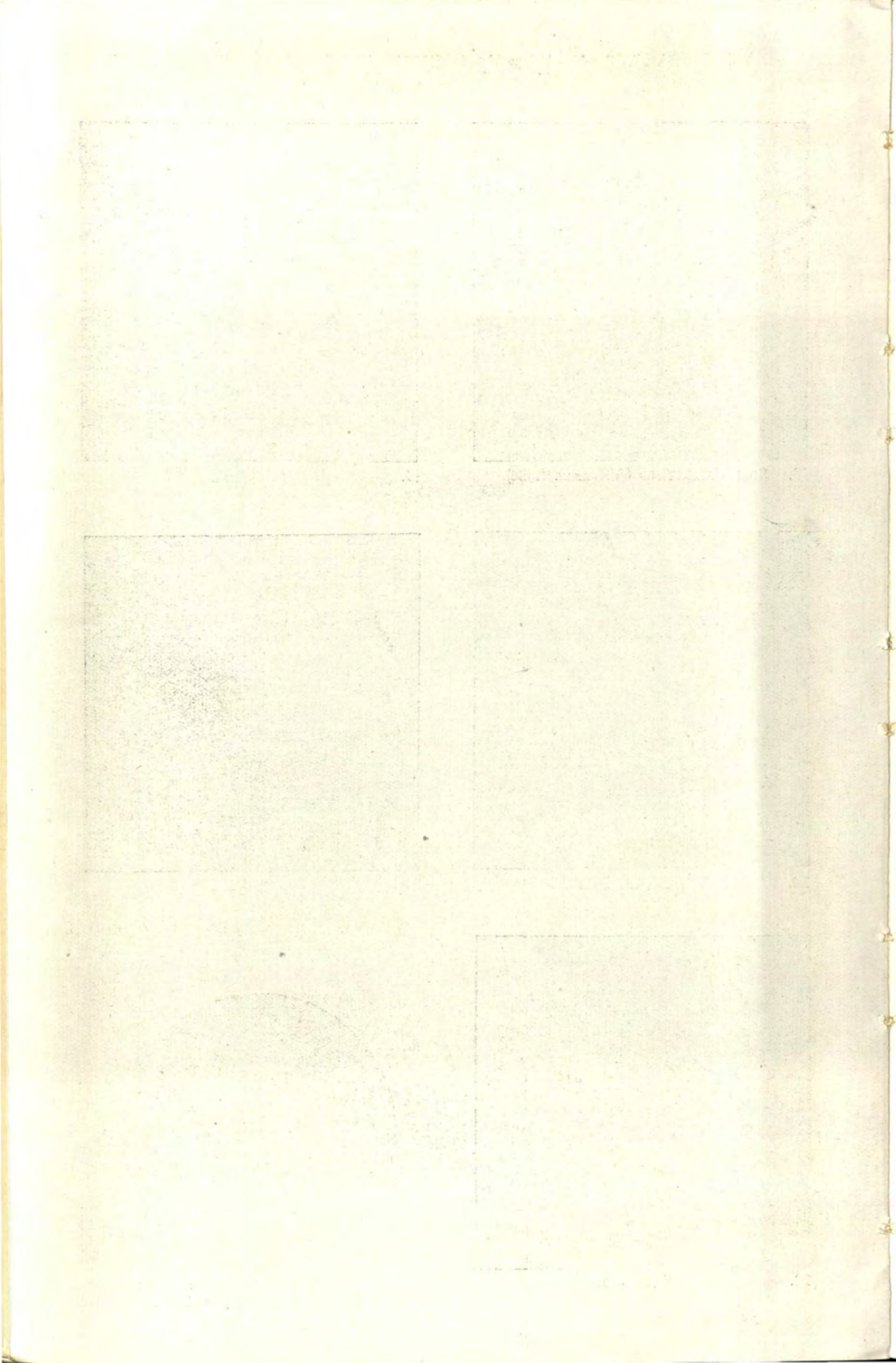
21. NEUCHÂTEL.



22. TRINIDAD.

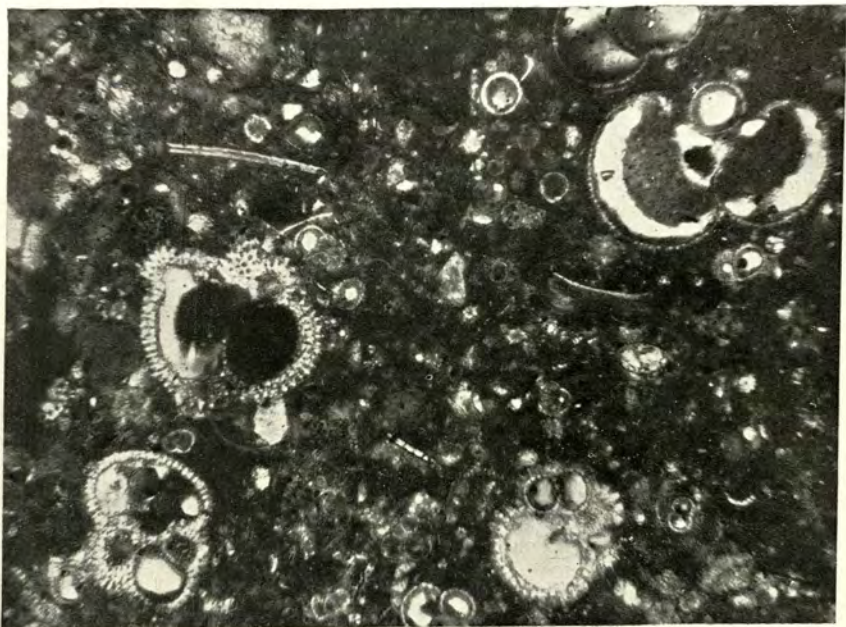


23. GLOBIGERINEN-SLIB
Snellius-Expeditie (No. 269).

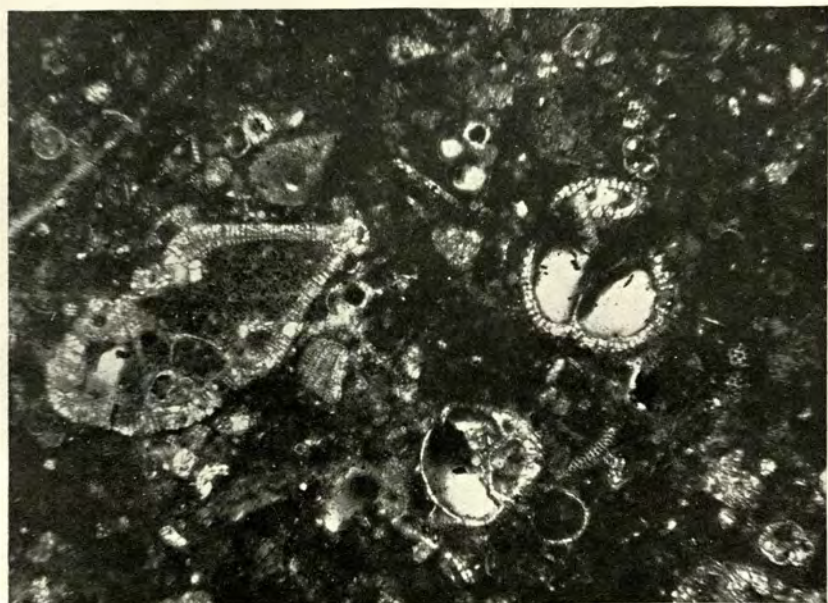


SLIJP-PLAATJES VAN WAISIOE-ASFALT.

(70×)



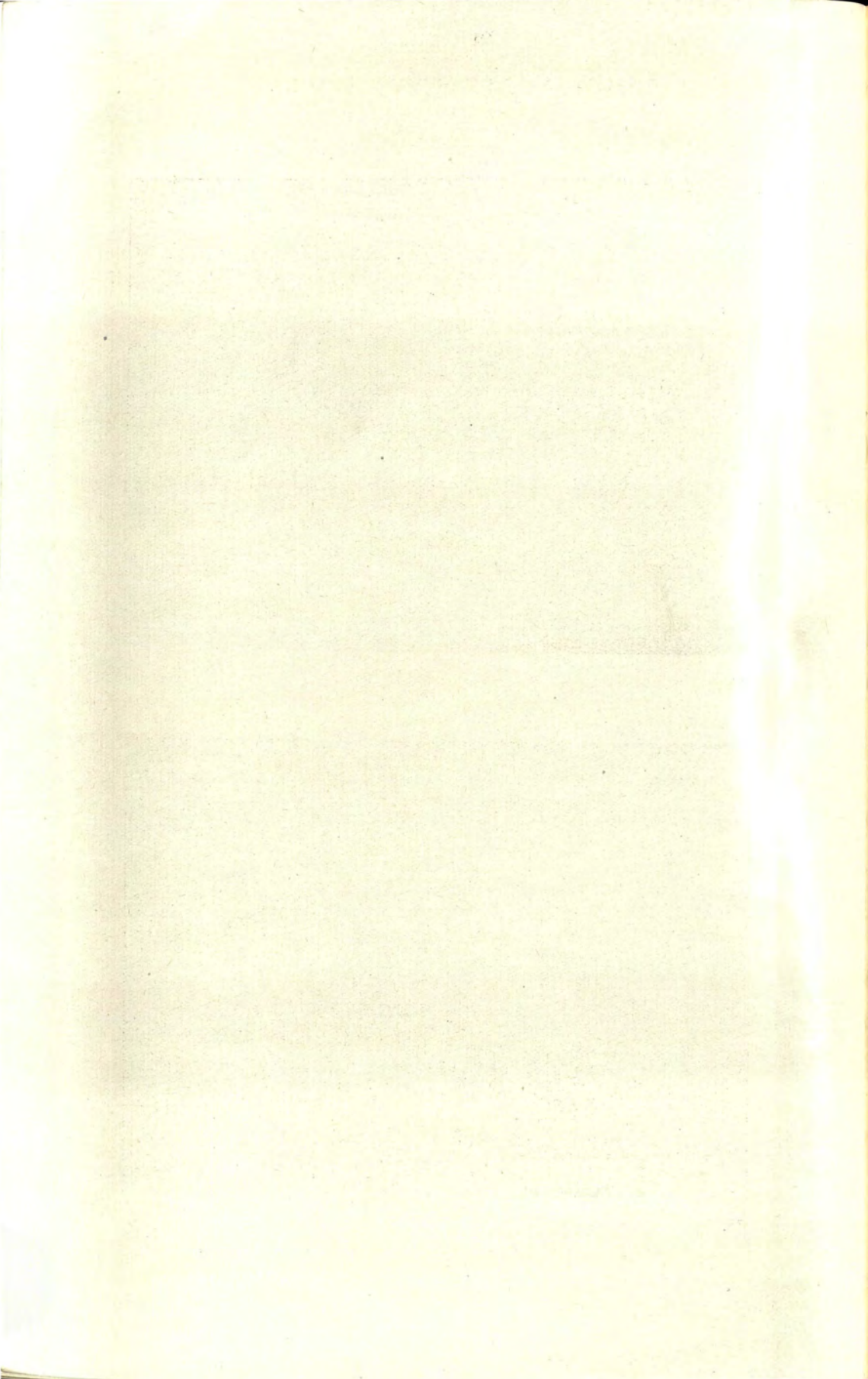
24.

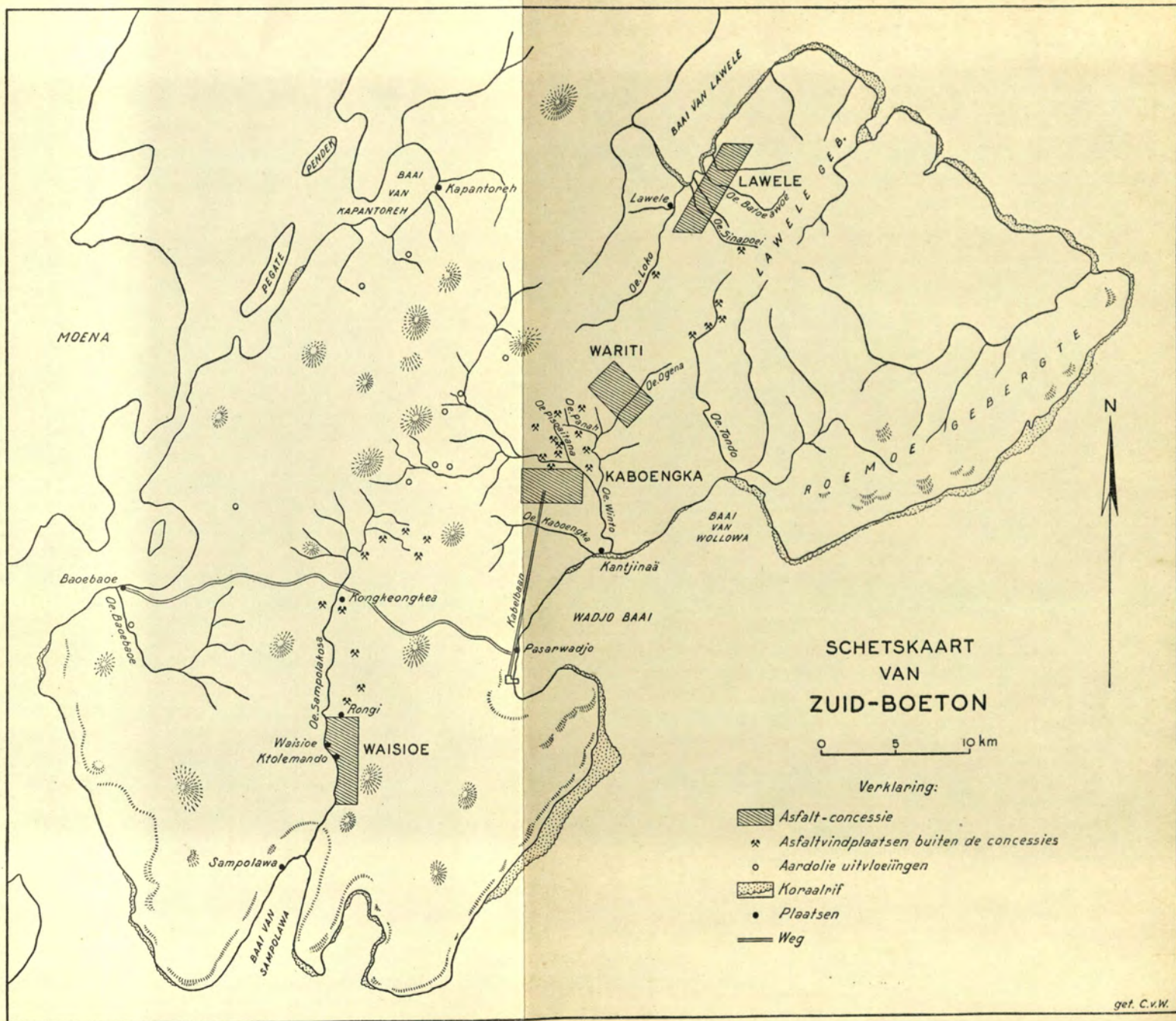


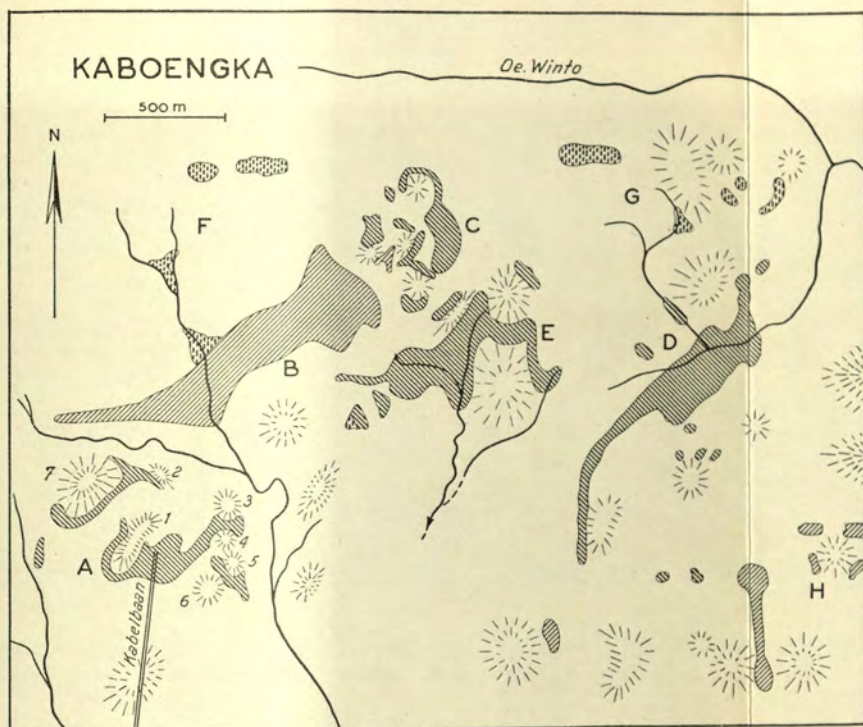
25.

(slijpplaatjes van Prof. Dr. J. H. F. Umbgrove).

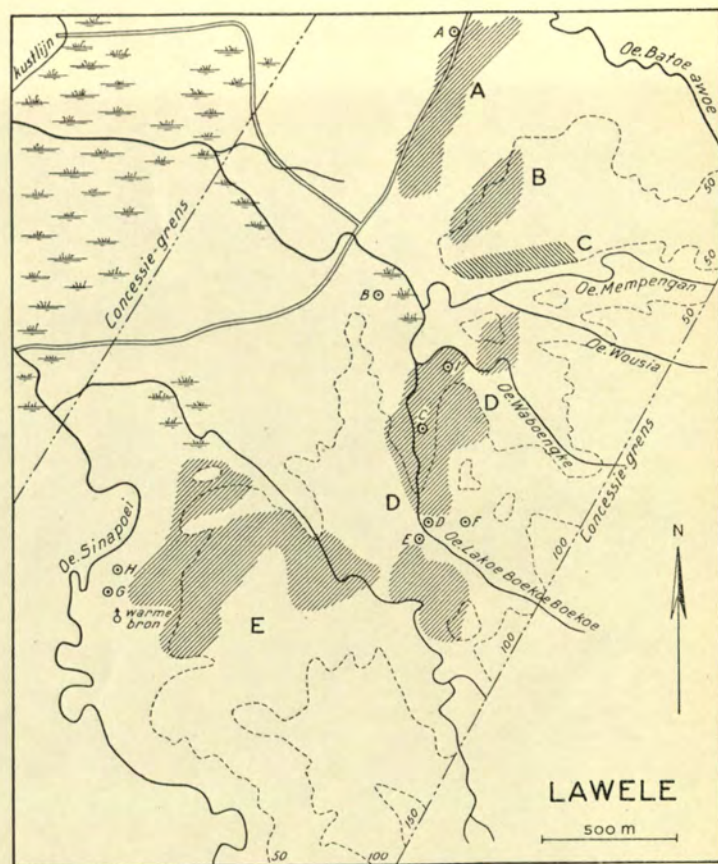
(Foto Dr. P. Kruizinga)







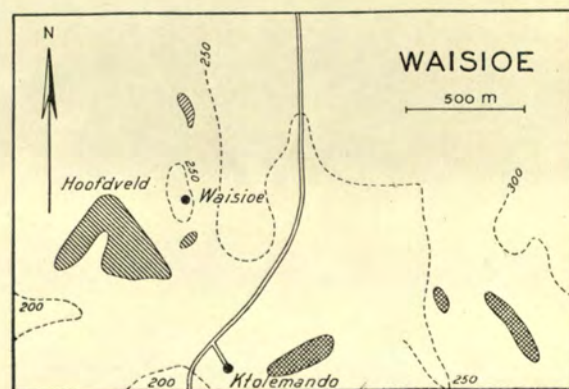
- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1 = Goenoeng Kasso | 5 = Goenoeng Monjet |
| 2 = " Selo | 6 = " Bandoeng |
| 3 = " Kajoe | 7 = Willemsberg |
| 4 = " Kedatangan | |



SCHETSKAARTEN VAN DE ASFALT-CONCESSIES.

Verklaring:

- Asphalt (niet nader omschreven)
- Normale en harde asphalt
- Zachte asphalt
- Zoogenaamde asphalt-zandsteen
- Moeras
- Hoogtelijnen someter
- Rivieren
- Wegen
- A Grootte hoofdletters: Asphalt-velden
- o Zoogenaamde asphalt-bronnen



UNAM

FECHA DE DEVOLUCIÓN

El lector se obliga a devolver este libro antes del vencimiento de préstamo señalado por el último sello



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO



