Abhandlungen
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung
Neue Folge. Heft 16
1933

Ergebnisse der Forschungsreisen Prof. E. Stromers in den Wüsten Ägyptens

IV. Die fossilen Floren Ägyptens

3. Der Erhaltungszustand und die Entstehung der Kieselhölzer Ägyptens

von

E. Stromer, H. Kraut und M. Storz

Mit 14 Abbildungen im Text

Vorgelegt am 4. Februar 1933

München 1933
Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung München

Druck der C. H. Beck'schen Buchdruckerei
in Nördlingen

A

UNSER BISHERIGES WISSEN ÜBER DIE BILDUNG VON KIESELHÖLZERN

Von E. Stromer

Die Literatur über Kieselhölzer ist sehr groß. Wenn auch allermeist der Erhaltungszustand nur kurz erwähnt und lediglich die systematische Bestimmung genau behandelt wird, so gibt es doch auch über die Entstehung und Umbildung der so auffälligen und seit langem bekannten Fossilien viele und sehr zerstreute Veröffentlichungen. Hier kann deshalb nur das Wichtigste und für den vorliegenden Stoff Wesentliche erörtert werden. Zunächst erscheint es aber geboten, auch über das Auftreten von Kieselsäure bei lebenden Pflanzen einiges vorzubringen.[1] Das Wichtigste findet sich in van Wisseling (1924, S. 193—195) und besonders in Kohl (1889, S. 197—309) und Netolitzky (1929, S. 1—19). Danach ist Kieselsäure bei lebenden Pflanzen sehr verbreitet und auch abgesehen von den bekannten Diatomeen öfters in nennenswerten Mengen vorhanden, und zwar findet sie sich in und auf Zellmembranen, im Innern der Zellen als Wandverkieselung oder als Kieselkörper, was in beiden Fällen allerdings selten bis zu völliger Ausfüllung der Zellräume und ihrer Fortsätze, also zu richtiger Steinkernbildung führen kann, und manchmal auch in Interzellularräumen. Sehr bemerkenswert ist aber, daß fast all dies sich in oberflächlichen Teilen, hauptsächlich in der Epidermis, in Samenhüllen oder in Rinden vorfindet, und nur bei einigen Pflanzengruppen in starkem Maße. Hier ist vor allem die Rinde mancher Chrysobalaneae (Dicotyledonen) zu nennen, in der schon Crüger (1857) bei *Moquilea* bis zu 30% Asche und in dieser bis 96% Kieselsäure in sorgfältiger Untersuchung festgestellt hat, während er in dem betreffenden Holze nur 2—2,5% Asche fand. Die Zellräume des Rindenparenchyms sind bis zur völligen Ausfüllung von Kieselsäure erfüllt, was natürlich zur Erlöschung des Lebens der betreffenden Zellen führt. Jedenfalls kann man hier von einer richtigen Einkieselung der Rinde lebender Pflanzen sprechen, wobei es sich aber keineswegs um einen Ersatz der Zellwände durch Kieselsäure, eine Art Pseudomorphose, handelt.

Es findet sich aber Kieselsäure manchmal auch in verholzten Zellen angehäuft, so erwähnt es Netolitzky (a. a. O.) von Holzparenchym gerade auch von Chrysobalaneae und von Kieselzellen (Stegmata) von Palmen, und Bargagli-Petrucci (1903) hat derartiges speziell in sekundärem Holze mancher Dicotyledonen nachgewiesen. Nach Netolitzky (1929, S. 16—18), der eine Liste von Kieselkörpern in Pflanzenzellen gibt, sind solche im Holze von *Parastemon* (Rosaceae), *Canarium* (Burseraceae), *Brownlowia* (Tiliaceae), *Terminalia* (Combretaceae), *Durio* und *Coelostega* (Malvaceae und Bombaceae),

[1] Mein Freund Prof. O. Renner (Jena) und mein Kollege Prof. Erich Schmidt (München) hatten die Güte, mir diesbezügliche Literatur zu nennen, und mein Kollege a. o. Prof. K. Hirmer (München), sie mir zugänglich zu machen, wofür ich auch an dieser Stelle bestens danke.

Heritieria (Sterculiaceae), *Dryobalanops* (Dipterocarpeae), *Palaquium* und *Bassia* (Sapotaceae) und *Tectona* und *Petraea* (Verbenaceae) nachgewiesen. Es wäre nun von Wert nachzuprüfen, ob das Holz dieser Gattungen oder naher Verwandter von ihnen sich besonders häufig in verkieseltem Zustande fossil findet, wie es DEECKES (1923, S. 9) Behauptung entsprechen würde. In Ägypten sind nun zwar fossile Palmenhölzer in manchen Schichten sehr häufig und in manchen auch die zu den Sterculiaceae gerechnete *Nicolia* und *Caesalpinium* (STROMER 1924, S. 25), in anderen aber mindestens ebenso *Araucarioxylon* (Coniferae). Es erscheint demnach die erwähnte Annahme für Ägypten nicht gerechtfertigt und man darf dies wohl verallgemeinern, denn auf mein Befragen hin hat sowohl Prof. KRÄUSEL, also ein erfahrener Paläobotaniker, wie ERICH SCHMIDT, Prof. der organischen Chemie dahier, verneint, daß nach ihrer Ansicht die Kieselsäure in lebenden Hölzern irgend etwas mit dem Fossilisierungsprozeß zu tun habe, daß also etwa kieselsäurereiche Pflanzen irgendwie bei der Verkieselung bevorzugt wären.

Etwas anderes ist, wenn WIELAND in Veröffentlichungen (1929, S. 431; 1930, S. 247), die ich der Güte Herrn Geheimrats WILLSTÄTTER dahier verdanke, die Ansicht vertritt, die Hölzer der Dicotyledonen seien ursprünglich nicht verkieselungsfähig gewesen und deshalb in prätertiären Schichten sehr selten und sie seien überhaupt weniger als die der Coniferen zur Verkieselung geeignet. Ich habe aber für Ägypten schon nach älteren Literaturberichten gezeigt (1924, S. 8 ff.), daß in mittlerer und oberer Kreide zwar Dicotyledonen-Hölzer zurücktreten gegenüber anderen, aber keineswegs sehr selten sind und daß sie und Monocotyledone im Tertiär weitaus vor Coniferen überwiegen.

Erwähnenswert ist schließlich der Tabaschir, Kieselkonkretionen von erheblichem Ausmaße, die auf den Diaphragmen von *Bambusa*-Arten vorkommen (NETOLITZKY 1929, S. 1 und 11/12). Während diese sich nach MOHLISCH (1913, S. 71, Anm.) wahrscheinlich im Zusammenhang mit Verletzungen bilden, also in gewissem Sinne pathologische Bildungen sind, erscheinen die vorher genannten Verkieselungen zwar als normale Ablagerungen, erfüllen aber nach NETOLITZKY (1929, S. 12—14) weniger einen bestimmten Zweck, etwa Schutzwirkung, als daß sie indifferente Altersausscheidungen sind.

Sehr wichtig ist, daß es sich kaum um Silikate, sondern um reine oder nur mit etwas organischer Substanz vermischte Kieselsäure handelt (NETOLITZKY 1929, S. 11, 12). Bei dem genannten Tabaschir ergaben z. B. verschiedene Analysen 86, 38 bis 97,39% Kieselsäure, Spuren bis 3,31% Kalziumoxyd, Spuren bis 4,8% Kaliumoxyd, Spuren von Natrium, Eisen oder Schwefelsäure, Spuren von organischer Substanz bis zu 4,25% Zucker, 2,7% Schleim, und 3,5% Wasser. Unbekannt ist leider, welcher Modifikation diese in lebenden Pflanzen vorkommenden Kieselsäuren angehören. In der Regel dürfte es amorphe, wasserhaltige sein. Erwähnenswert ist, daß die in Kieselzellreihen (Stegmata) vorkommende Kieselsäure in Stellvertretung von Kristallen oxalsauren Kalkes auftritt (NETOLITZKY 1929, S. 6 ff.) und daß die Kieselsäure sich leicht auflöst (a. a. O., S. 1 und Anm. 1). Gar nichts Sicheres erscheint leider über die Aufnahme der Kieselsäure in die lebende Pflanze festgestellt, was doch für die Beurteilung der Aufnahme in abgestorbenes Holz sehr wichtig wäre. NETOLITZKY (1929, S. 11) erwähnt nur, daß FR. G. KOHL (1889, S. 217) glaubte, daß sie häufig als Kalzium- oder Natriumsalz aufgenommen werde. Auch MOHLISCH (1913) brachte nichts Brauchbares darüber vor. Dabei ist nun darauf hinzuweisen, daß man bisher nur mit der gewöhnlichen Kieselsäure rechnete, deren kolloidale Lösungen durch pflanz-

liche Membranen nicht hindurchgehen und schon bei der Berührung mit solchen gelatinieren. Durch die Arbeiten von WILLSTÄTTER, KRAUT und LOBINGER (1925, 1928, 1929 und KRAUT 1931) kennt man aber jetzt eine Monokieselsäure, die bei einer bestimmten, schwachsauren Lösung einigermaßen beständig und die vor allem osmotisch ist und sogar sehr leicht durch pflanzliche Membranen hindurchgeht. Es wäre danach wohl nachzuprüfen, ob nicht doch von lebenden Pflanzen solche Monokieselsäure in Lösung unmittelbar aufgenommen wird.

Schließlich könnte der Aschengehalt von Hölzern von einer gewissen Bedeutung sein. Ich führe deshalb einige Daten an. Nach HÄGGLUND (1928, S. 164—166) schwankt er ziemlich stark und ist meistens im Kernholz geringer als im Jungholz; auch die chemische Zusammensetzung schwankt sehr, wie die von ihm angegebenen Analysenergebnisse beweisen. Wichtig ist aber, daß der ganze Aschengehalt des Holzes danach fast nie auch nur ½% erreicht. Er beträgt z. B. im Splintholze der Fichte 0,26%, der Kiefer 0,19, der Eiche 0,42 und der Buche 0,47%. Selbst wenn es sich also um sogenannte Kieselpflanzen handelt, wie Fichten, Kiefern und Eichen, bei welchen nach KOHL (1889, S. 220) bei der Fichte 6,5—36,18%, bei der Kiefer 3,31—8,39%, bei der Eiche bis 5,44% der Asche aus Kieselsäure besteht, handelt es sich doch nur um so geringe Kieselsäuremengen, daß sie für die Fossilisation nicht in Betracht kommen. Aber auch die ganze Aschenmenge ist so geringfügig, daß man sich kaum denken kann, daß ihre Bestandteile, etwa der Alkaligehalt, bei der Aufnahme oder Ausscheidung der Kieselsäure von Bedeutung sind. Übrigens sind die Prozentzahlen der Mineralbestandteile der Hölzer gewöhnlich so gering, daß der Versuch aussichtslos erscheint, durch Analysen verkieselter Hölzer nachzuweisen, ob die Kieselsäure mit der organischen Substanz auch ihre Mineralbestandteile völlig verdrängt hat oder nicht.

Nach allem ist also erwiesen, daß Kieselsäure öfters in merklichen Mengen in lebenden Pflanzen vorkommt, und nicht unwahrscheinlich, daß sie als solche und nicht als Silikat aufgenommen wird, aber eine stärkere Verkieselung lebenden Holzes ist nicht nachgewiesen, nur ausnahmsweise eine solche von Rinde. Wesentlich ist, daß dies für die Fossilisation kaum eine Rolle spielt und daß für dabei stattfindende Verkieselung die abgestorbene organische Holzsubstanz in ihrem physikalischen oder chemischen Verhalten oder in beiden maßgebend sein muß. Es fragt sich nun, in welchem Zustande das Holz normalerweise sich befand, als es verkieselte, während weder das umschließende Gestein durch Kieselsäure verkittet zu sein braucht, noch darin vorkommende andere Fossilien, Knochen (z. B. STROMER 1907, S. 144 und 1924, S. 13) oder Conchylien, verkieselt sind, so daß man auf eine besondere Anziehungskraft abgestorbenen Holzes für Kieselsäure schließen muß.

Hier erscheint nun zunächst bemerkenswert, daß gewöhnlich keine Spur von Rinde bei Kieselhölzern erhalten ist. Dies wird von solchen aller möglichen Fundorte und Formationen berichtet (SCHENCK 1883, S. 1) und gerade auch von den noch in ursprünglicher Stellung aufrechtstehenden im Perm von Chemnitz (STERZEL 1900; WEHRLI 1915, S. 14) und im Jungtertiär des Yellowstone-Parkes (KNOWLTON 1899, S. 757). Nur ein Ausnahmefall ist von letzterem nachgewiesen (PLATEN 1908, S. 115, 118). Auch für die Kieselhölzer Ägyptens trifft dies zu, wie mir Kollege KRÄUSEL auf Befragen ausdrücklich bestätigt; dem widersprechende Angaben habe ich (1924, S. 17) ja widerlegt.

Immerhin kommen verkieselte, fossile Rinden vor, wenn auch offenbar nur als seltene Ausnahmen. FELIX (1884, S. 5, 6) hat solche Fälle aufgezählt und selbst bei jungtertiären Holzopalen aus Ungarn beschrieben (a. a. O., S. 9, 19, 34), wie Korkzellen und Sklerenchymfasern gut, Weichbast weniger gut erhalten war. Auch PLATEN (1908, S. 2) erwähnte außer vom Yellowstone-Parke Rinden an Kieselhölzern von Calistoga in Kalifornien. Während der Fertigstellung dieser Arbeit erhielt ich ein kleines, nur wenige Zentimeter dickes Kieselholz *(Nicolia aegyptiaca)* mit allseits vorzüglicher erhaltener Rinde, das der Schenker, Herr Architekt JOH. RENNEBAUM in Kairo, selbst in dem kleinen versteinerten Walde auf dem Mokattamgebirge bei Kairo gefunden hat.

Man kann nun das gewöhnliche Fehlen von Rinden an Kieselhölzern so erklären, daß sie abgefault oder bei Treibhölzern auch abgestoßen waren, ehe die Fossilisierung einsetzte, oder daß die Kieselsäure nur in Ausnahmefällen derartig in die Rinden eindringen konnte, daß sie mitverkieselte. Besonders für verkorkte Rindenteile scheint ja die letztere Annahme nahezuliegen. Es mahnt aber der oben (S. 3) erörterte Befund CRÜGERS (1857) bei der el Cauto-Rinde der Gattung *Moquilea* zur Vorsicht und bezüglich der ägyptischen Kieselhölzer vertrat ich (1924, S. 24) wenigstens die Ansicht, daß es sich meistens um Treibhölzer von Flüssen handle, wozu mir Kollege KRÄUSEL jetzt schreibt, daß er sie teilt. Es fehlen hier eben auch fast stets Äste und Wurzeln (STROMER 1924, S. 23).

In der für ihre Zeit vorzüglichen chemischen und botanischen Untersuchung „über die Natur der Kieselhölzer" hat E. SCHMID (1855, S. 22) eine Vermoderung des Holzes angenommen und SCHLEIDEN (a. a. O., S. 41 Nr. 2) Zersetzungserscheinungen an den Zellwänden beobachtet und hervorgehoben, daß z. T. erst in Braunkohle umgewandeltes Holz verkieselte. Auch WHERRY (1917, S. 228) nahm bei einem Kieselholze aus dem Yellowstone-Park eine Zersetzung und Erweichung vor der Ablagerung der Mineralsubstanz an und WIELAND (1930, S. 247) spricht sich dafür aus, daß die Verkieselung im lignitischen Stadium beginne.

Es bestehen aber Anhaltspunkte dafür, daß gewöhnlich die Hölzer in ziemlich frischem Zustande verkieselten. In der Regel und so auch in den Kieselhölzern Ägyptens findet man nämlich nichts von Pilzmyzelien (KRÄUSEL 1924, S. 28) oder vielen Bohrgängen von Insektenlarven, wie es der Fall sein müßte, wenn es sich um seit langer Zeit abgestorbene oder gar um mehr oder weniger zersetzte Stämme handeln würde. Fäulniserscheinungen sind zwar öfters anzunehmen, aber sie kommen bekanntlich auch an noch lebenden Bäumen vor. Es erscheint als eine Ausnahme, wenn FELIX (1894, S. 82, 104) Kieselhölzer aus dem Tertiär des Kaukasus beschrieb, die voll Pilzmyzelien waren, wobei übrigens auffälligerweise nur die Laubhölzer, nicht auch die damit vorkommenden Koniferen befallen waren. Überdies darf natürlich selbst der Fund von Pilzmyzelien nicht einfach als Beweis einer postmortalen Zersetzung des Holzes angenommen werden, da so gut wie Insektenlarven auch Pilze oft lebende Bäume befallen, z. B. unser bekannter honiggelber Hallimasch *(Agaricus melleus)*. PLATEN (1908, S. 11—17) glaubte einen Verwandten desselben in einem verkieselten *Cupressinoxylon* von Calistoga nachgewiesen zu haben, der wahrscheinlich Harzfluß erzeugt hatte, also parasitisch, nicht saprophytisch lebte. Auch J. SCHUSTER (1908, S. 7), der bei permischen und oberkarbonischen Kieselhölzern der Rheinpfalz „eine teilweise starke Zersetzung des Holzes durch Pilze" annahm, hielt offenbar den Vorgang für einen nicht postmortalen, da er ihn unter dem Titel „Pathologisches" erörterte.

Jedenfalls schreibt mir aber bezüglich der ägyptischen Kieselhölzer Prof. KRÄUSEL, der so überaus viele untersucht hat, auf meine diesbezüglichen Anfragen: „Besonders viele faule Hölzer sind nicht vorhanden, immerhin Zersetzungserscheinungen (auch Zusammensinken), die vor der Verkieselung entstanden sein müssen und meiner Ansicht nach nur infolge Aufweichens und nachträglichen Austrocknens denkbar sind. Pilzmyzele sind nicht häufiger als in irgendwelchen anderen fossilen Hölzern; eine Entscheidung, daß es sich vorzugsweise um Saprophyten handelt, scheint mir ganz unmöglich. Insektenbohrgänge oder wenigstens Dinge, die man mit Sicherheit so bezeichnen könnte, habe ich nicht gesehen. Wo von außen nach innen führende Vertiefungen da sind, kann es sich auch um ausgefallene Äste oder Windwirkung handeln. Zusammengefaßt ergibt sich: Eine besonders starke Zersetzung vor der Verkieselung wird sich schwer beweisen lassen; andererseits sind Zersetzungserscheinungen vorhanden."

Da der Gedanke naheliegt, daß der Paläobotaniker, der Kieselhölzer systematisch bestimmen will, den weniger gut erhaltenen Stücken und den durch Insektenbohrgänge oder Verwesung zerstörten Stellen in Dünnschliffen keine besondere Aufmerksamkeit zuwendet, habe ich, nachdem ich schon Hunderte von Kielselholzstämmen an ihren Fundorten gesehen habe, nicht nur die Kieselholzstücke angesehen, sondern auch die über 200 hier befindlichen Dünnschliffe, welche Kollege KRÄUSEL bestimmt hat, eigens auf Zerstörungs- und Zersetzungserscheinungen durchgesehen. Ich fand bei etwa der Hälfte der Dünnschliffe die Struktur sehr gut erhalten und sehr regelmäßig, nur bei 40 mehr oder minder auffällig gestört und nur bei 12, demnach kaum 6%, Hohlräume, die Insektenbohrgänge sein könnten. Bei den 40, also etwa $^1/_5$ der Gesamtzahl, kann aber manchmal der Schliff schräg durch einen Astansatz gegangen sein oder durch Umkristallisieren oder andere Diagenese oder Verwitterung die Störung oder Undeutlichkeit der regelmäßigen Zellstruktur veranlaßt sein. Jedenfalls kann ich deshalb nur obige Angaben Prof. KRÄUSELS bestätigen. Insektenbohrgänge spielen offenbar eine auffällig geringe Rolle in den Kieselhölzern Ägyptens, und Zersetzungserscheinungen, die makroskopisch oder bei geringer mikroskopischer Vergrößerung nachweisbar sind, eine geringe.

Man könnte nun aber daran denken, daß die Hölzer rasch eingebettet wurden, wodurch Zerstörungen durch Insekten und Pilze ausgeschlossen wurden. Kollege Prof. K. LEUCHS machte mich diesbezüglich auf Pappelhölzer der zentralasiatischen Taklamakan-Wüste Ostturkestans aufmerksam. Sie hat besonders AUREL STEIN, SVEN VON HEDIN und neuerdings TRINKLER beobachtet und beschrieben. Nach den Schilderungen und trefflichen Abbildungen des letzteren (1930, S. 125, 158, Abb. 65—68) sind dort ausgedehnte Pappelwälder, die in dem ariden Klima hauptsächlich Flußläufen entlang wuchsen (Galeriewälder), weniger infolge von deren Verlegung als infolge Klimaverschlechterung in historischer Zeit abgestorben und großenteils von Flugsand begraben worden. Diese Pappeln stehen aber im Gegensatze zu den ägyptischen Kieselhölzern noch an Ort und Stelle großenteils aufrecht mit Wurzeln und Zweigen, andererseits sind sie „verzerrt, gekrümmt und zersplittert", manchmal korkzieherartig gedreht. Bei den ägyptischen Kieselhölzern ist aber geradezu auffällig, wie äußerst selten Äste oder Wurzeln oder gekrümmte und gedrehte Stämme zu sehen sind. Sie sind überdies in humidem Klima gewachsen, transportiert und in fluviomarine Ablagerungen eingebettet und haben ihre regelmäßige Form mit ungefähr kreisförmigem Querschnitte in der Regel sehr gut bewahrt. Es erscheint schwer verständ-

lich, wie das der Fall sein könnte, wenn sie in dem Sand und Kies eingebettet durch Zersetzung starken Substanzverlust erlitten hätten, bevor die Verkieselung sie verfestigte.

Der gute Erhaltungszustand von Form und Struktur dieser Hölzer läßt auch die Annahme ausschließen, daß sie verkohlt waren, ehe sie verkieselten, wie ich schon betont habe (1924, S. 24). Überdies ist hier hervorzuheben, daß man überhaupt verkohlte Pflanzenreste in Ägypten nur selten und nur in ganz unbedeutenden Mengen gefunden hat. Vielleicht ist es für die Erklärung der so häufigen und immer wiederholten Entstehung von Kieselhölzern von Bedeutung, daß Verkohlung in Ägypten eine so überaus geringe Rolle gespielt hat.

Man könnte aber auch an primäre Versteinerung durch kohlensauren Kalk denken. FELIX (1896, S. 256) erwähnte nämlich nicht nur solche kalkige Hölzer aus Grönland, sondern dabei auch eines, das z. T. verkieselt war. Die Annahme einer sekundär in Gang befindlichen Verkieselung liegt hier nahe. Auch aus dem Yellowstone-Park ist ein fossiles Holz beschrieben, bei dem sich nach der mit vorzüglichen Abbildungen ausgestatteten Darstellung (WHERRY 1917) in etwas zersetztem Holze zuerst Calcitkristalle ausgeschieden haben, ehe die Verkieselung des übrigen Holzes eintrat. Kalkige Hölzer mit gut erhaltener Struktur sind übrigens schon mehrfach beschrieben, z. B. aus dem Perm Deutsch-Südwestafrikas (GOTHAN 1908, S. 23; KRÄUSEL und RANGE 1929, S. 17).[1] Bei den meisten Kieselhölzern mit vorzüglich erhaltener Struktur, also gerade auch bei den ägyptischen, erscheint es aber von vornherein unwahrscheinlich, daß sie erst sekundär verkieselt sind; jedenfalls scheinen keine positiven Anhaltspunkte für diese Annahme vorzuliegen. Man hat im Gegenteil allen Grund anzunehmen, daß sie, wenigstens in der großen Mehrzahl, nicht lange nach dem Absterben primär verkieselt sind. Dasselbe hat auch WETZEL (1913, S. 47) nach sorgfältiger chemischer und mineralogischer Untersuchung verkieselter Treibhölzer aus Holstein angenommen.

Über den Verkieselungsvorgang selbst liegen nun leider zwar mancherlei theoretische Betrachtungen und Schlüsse vor (z. B. LIESEGANG 1931), aber nur sehr wenige exakte Beobachtungen oder Experimente. Besonders wichtig erscheinen mir die allerdings nicht sehr gründlichen Untersuchungen des Mineralogen LACROIX (1911) an quartären Hölzern in Absätzen kieselhaltiger, warmer Quellen. Er fand (ohne genaue Analysen!) stets Opal, der wesentlich nur die Zellräume erfüllte. Die Zellwände waren so gut erhalten, daß sich mit Flußsäure behandelte Stücke wie in Torf erhaltene Hölzer verhielten und unter Rückstand von sehr wenig Asche verbrennen ließen. LACROIX nahm deshalb an, daß nur eine Imprägnation mit Opal vorliege, infolge deren die normale Zersetzung der organischen Substanz der Zellwände außerordentlich verlangsamt würde. Auch wenn sie vollendet wird, kann nach ihm die Struktur selbst bei Dehydratisierung des Opals erhalten bleiben, denn neue Kieselsäure oder Metalloxyde könnten in die Lücken eindringen, die durch die Zersetzung entstehen, und sie so anders färben als die Zellräume.

Die Ansicht, daß Hölzer in kieselsäurehaltigen Thermen nur oberflächlich inkrustiert würden (ROTHPLETZ 1892, S. 133/4; GOTHAN 1906, S. 331; ANDRÉE 1909, S. 549), erscheint durch LACROIX jedenfalls widerlegt, und erwiesen, daß Kieselhölzer durch Ther-

[1] Ich konnte an einer Anzahl von mir gefertigter Dünnschliffe dieser Hölzer sehen, wie die Deutlichkeit der mikroskopischen Struktur abnahm mit der Zunahme von Apatit, von dessen Nadeln manche Stücke ganz erfüllt sind, die dann kaum mehr erkennen lassen, daß es sich um fossiles Holz handelt.

meneinwirkung entstehen können. Aber dies dürfte doch nur eine Ausnahme sein. Denn andererseits können die Ansichten KUNTZES (1880, S. 684 ff.; 1884, S. 195 Anm.; 1895, S. 24—36), daß im Yellowstone-Parke die Verkieselung aufrechtstehender Baumstämme unmittelbar durch Geysirwässer erfolgt sei, als durch ROTHPLETZ (1892, S. 132—134), GOTHAN (1906, S. 331) und PLATEN (1908, S. 120) widerlegt gelten.[1] Auch für die ebenfalls in vulkanischen Tuffen aufrechtstehenden, verkieselten Bäume des Rothliegenden von Chemnitz, für die KUNTZE gleichfalls thermale Entstehung behauptet hat (1880, S. 672, 684/5; 1884, S. 195 Anm.) darf trotz der Zustimmung ANDRÉES (1909, S. 548/9), wie STERZEL (1900) gezeigt hat, kaum eine thermale Verkieselung angenommen werden. -Für die ägyptischen Kieselhölzer können schon wegen deren weiter zeitlicher und räumlicher Verbreitung im Gegensatze zu dem mehr oder weniger örtlichen und zeitlich beschränkten Auftreten von Eruptivgesteinen und Kieselsinterabsätzen heiße Quellen eine wesentliche Rolle nicht gespielt haben (STROMER 1924, S. 24 Nr. X).[2]

Übrigens hat auch die Ansicht STERZELS (1900), und WEHRLIS (1915, S. 14), der sich darin KUNTZE (1880, S. 670/1) nähert, daß lebende Bäume durch Hinzudringen und Aufnahme der Kieselsäure führenden Wasser abstarben, ihre Rinde abwarfen und gleichzeitig verkieselten, nach dem oben über den Kieselsäuregehalt lebenden Holzes Ausgeführtem wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Wie im Yellowstone-Parke dürften auch die aufrechten Stämme von Chemnitz erst nach der Einbettung in das Sediment verkieselt sein. In Ägypten aber kommen, wie ich (1924, S. 23) betont habe, aufrecht in situ befindliche Bäume überhaupt nicht in Betracht.

Sehr bemerkenswert erscheint die erwähnte Annahme von LACROIX, daß die organische Substanz der Zellwände infolge der Imprägnation mit Kieselsäure sich nur äußerst langsam zersetze. Dies stimmt mit der Mitteilung von FELIX (1897, S. 192) überein, daß er nur bei praediluvialen Kieselhölzern auch die Zellwände selbst verkieselt gefunden habe. Außerdem ist beachtenswert, daß solche Wände eine Lignit- oder sogar braunkohlenartige Beschaffenheit annehmen können und so zu der Annahme verführen, als sei schon verkohltes Holz verkieselt, die schon SCHMID und SCHLEIDEN (1855, S. 41, Nr. 1, 2) geäußert haben. Natürlich soll damit nicht gesagt sein, daß Kohle nicht verkieseln könne. Es handelt sich ja hier nur darum festzustellen, was gewöhnlich bei Kieselhölzern und speziell bei den ägyptischen der Fall war.

Jedenfalls erscheinen fossile Hölzer, die nur teilweise verkieselt sind, wichtig für die Beurteilung der Frage, ob und wie Kohle verkieselt unter guter Erhaltung der Struktur und ob die Kieselsäure von den Enden der Stämme her oder von deren Peripherie aus eindringt. Leider scheinen derartige Reste niemals genügend sorgfältig untersucht worden zu sein. FELIX (1894, S. 80/1) beschrieb kurz fossile Hölzer aus dem Tertiär des Kaukasus und von Schlesien, die innen verkieselt (kristallinisch und Opal), außen als Braunkohle erhalten waren, erwähnte aber zugleich andere peripher völlig verkieselte, deren Inneres noch als brennbare, weiche Substanz erhalten war. Auch WETZEL (1913, S. 48) besprach kurz senone Hölzer, die innen als Braunkohle, außen z. T. von Feuerstein umhüllt und

[1] Auf meine Anfrage erhielt ich von der Direktion des U. St. geol. SURVEY in Washington die gütige Antwort, daß von amerikanischer Seite bisher noch sehr wenig über diese Frage gearbeitet worden ist.

[2] Schon NIES (1883, S. 103), auf den mich nachträglich Herr Dr. BERCKHEMER aufmerksam macht, hat hervorgehoben, daß Verkieselung durch Geysirs ein ganz lokaler Vorgang sein müsse.

verkieselt waren. STERZEL (1900) und WEHRLI (1915, S. 14/5) wiederum nahmen für die Chemnitzer Hölzer eine Verkieselung von innen her an. Die Befunde sind also nicht eindeutig und beweisen, daß man mit Verallgemeinerungen sehr vorsichtig sein muß.

Von wo die Kieselsäure herstammt, wenn sie nicht von Thermen herbeigebracht ist, bedarf auch einer Erörterung. Gewöhnlich wird angenommen, daß sie aus dem Sedimente stammt, in dem die Hölzer eingebettet sind. Manchmal, so im Yellowstone-Park und in Chemnitz, sind es vulkanische Tuffe, bei welchen Silikatzersetzung angenommen wird (FELIX 1897, S. 190; WEHRLI 1915, S. 14; DEECKE 1922, S. 24 und 1923, S. 139). In Ägypten aber handelt es sich nur um fluviomarine oder fluviatile Sedimente, die nur örtlich z. T. von Basalt bedeckt sind (STROMER 1924). Es besteht keinerlei Anhaltspunkt dafür, daß die Kieselsäure etwa von Organismenresten stammt, als welche in Süßwasser- oder fluviomarinen Schichten nur Diatomeen (Kieselgur) in Betracht kommen könnten. Wie ich schon hervorgehoben habe (1924, S. 22, Nr. IV), kommen ja in Ägypten die Kieselhölzer allermeistens in quarzreichen, gewöhnlich sandigen Schichten vor. Man müßte also wohl annehmen, daß die Treibhölzer dort rasch in solche Ablagerungen eingebettet wurden und im Grundwasser lagen, das sie ganz durchtränkte und aufweichte. Solche, welche ein Zusammensinken erkennen lassen, welches nach der oben (S. 7) mitgeteilten Ansicht Prof. KRÄUSELS auf ein zeitweiliges Austrocknen zurückzuführen ist, mögen bei zeitweisem Sinken des Grundwasserspiegels ausgetrocknet sein. Erwähnenswert ist, daß Prof. KRÄUSEL mir auf meine Anfragen noch mitteilte, daß er keine fossilen Pflanzen in Ägypten fand, die auf ein einstiges Trockenklima hindeuteten, vielmehr sprechen die bestimmbaren für ein mindestens subtropisches und für ein feuchteres Klima als jetzt. Es ist also nicht etwa anzunehmen, daß die Verkieselung in aridem Klima stattfand, aber nichts steht im Wege, ein tropisches oder subtropisches Klima mit ausgesprochenem Wechsel von Regen- und Trockenzeiten anzunehmen. Die Kieselsäure war wohl in sehr verdünnter Lösung in dem Grundwasser enthalten und wahrscheinlich als Monokieselsäure in sehr schwach saurer Lösung (ph = 3,9 — 4,0 bei 5 — 25°) entsprechend den Angaben WILLSTÄTTERS (1931, S. 336). Ob ein Zusammenhang mit der gerade in Ägypten immer wiederkehrenden Bildung kristallisierter Sandsteine besteht, wie ich (1907, S. 143/4) vermutungsweise aussprach, erscheint fraglich. Immerhin beweist die gerade in den Kieselholz führenden Schichten so häufige Ausscheidung sanderfüllter Kalkspatkristalle, daß im Grundwasser Kohlensäure vorhanden war, bei deren Verlust eben der Kalk ausfiel. Die Lösung der Monokieselsäure kann leicht osmotisch allseitig in die entrindeten Stämme eingedrungen sein, worauf dann in den Zellräumen die Ausscheidung erfolgte. Warum die Kieselsäure gerade nur in den Hölzern sich absetzte, nicht aber ringsum oder auch in anderen Fossilien, bedarf noch der Erklärung von chemischer Seite. Nach den Trockenzeiten kann übrigens von den ganz ausgetrockneten Hölzern bei Steigen des Grundwassers oder bei von der Oberfläche her eindringenden Sickerwassern die Kieselsäure enthaltende Lösung einfach gierig aufgesogen worden sein (s. DEECKE 1922, S. 24!). Es ist dabei zu beachten, daß die Kieselhölzer in Ägypten wie in der Regel in sehr durchlässigen Schichten liegen.

Hierzu ist die Beobachtung von LACROIX wichtig, daß er in den Zellräumen Opal fand. Denn primärer Opalabsatz wird ziemlich allgemein als Regel angenommen (DEECKE 1923, S. 139; FELIX 1897, S. 190; WETZEL 1913, S. 47, 56), wenn auch nach FELIX (a. a. O. sich schon primär kristallinische Kieselsäure absetzen kann. Speziell FELIX (a. a. O.) hat

dann betont, daß er Holzopale nur in geologisch jungen Schichten häufig und nie in älteren als eocänen gefunden habe, und daraus geschlossen, daß sie sich im Laufe der Zeit in Kieselhölzer mit kristallinischer Kieselsäure umwandelten. SPEZIA (1902) hat sogar diesbezügliche Experimente gemacht und dabei gefunden, daß die Dehydratisierung nicht durch Druck, sondern durch Einfluß von Lösungen bei Erwärmung stattfinde und daß dabei die Struktur undeutlich werde oder ganz verschwinde. Auch DEECKE (1923, S. 139) hat erwähnt, daß Opal sich im Laufe der Zeit zersetze und daß die Ausscheidung von Quarz die Strukturen zerstöre. Zweifellos beeinträchtigt sie dieselbe meistens mehr oder weniger, aber es fragt sich, ob es auch der Fall ist bei sehr allmählicher Dehydratisierung und Kristallisation.

FELIX (1897, S. 183—189) hat ja nicht nur sehr interessante Beobachtungen über das optische Verhalten von Opal und Quarz in den Zellwänden vollständig verkieselter Hölzer mitgeteilt, sondern auch (a. a. O., S. 182/3) Fälle erwähnt, wo die Kristallindividuen den Zellgrenzen entsprechen, andere, wo sie in benachbarten Zellen gleich orientiert sind und solche, wo sie ganz unbekümmert um die Zellgrenzen angeordnet sind. Je nachdem sind natürlich die Zellstrukturen mehr oder weniger deutlich erhalten und es liegt der Gedanke nahe, daß speziell in letzterem Falle durch den Druck der langsam wachsenden Kristalle die Zellwände verdrückt und zerstückelt werden und dadurch die Struktur verwischt wird. Dies erscheint aber zum mindesten nicht als nötig. Gerade SPEZIA (1903)[1] hat selbst Kieselhölzer unsicheren Alters aus Franz-Joseph-Land (Prinz-Rudolph-Insel) beschrieben, in welchen er die Kieselsäure als Quarz und Chalzedon ganz unabhängig von Zellgrenzen kristallisiert fand (a. a. O., S. 692), wobei trotzdem die organische Struktur sehr gut erhalten war. Er wies übrigens einen ungewöhnlich hohen Gehalt an organischer Substanz nach, 8,72%, die sich nicht wie tertiärer Lignit, sondern wie mesozoische Braunkohle verhielt, indem sowohl bei Behandlung mit konzentrierter Natronlauge als mit konzentrierter Salpetersäure sich die Lösung nur minimal bis schwach färbte, während tertiärer Lignit hierbei tiefbraune Lösungen ergab. Die Annahme, daß in diesem Falle die Verkohlung durch Verkieselung bei hoher Temperatur (heiße Quellen) oder etwa durch Kontaktmetamorphose erfolgt sei, widerlegte er durch den Hinweis (a. a. O., S. 697), daß die Zellwände gut erhalten, der Quarz aber nicht gefärbt oder von Wandstücken erfüllt sei. Er hat aber seltsamerweise nicht an die Annahme gedacht, die bei der vorzüglichen Strukturerhaltung nahe lag, daß frisches Holz eingekieselt sei und sich die organische Substanz der Wände infolgedessen nur sehr langsam zu einer Art Braunkohle zersetzte, wie mich nach LACROIX am wahrscheinlichsten dünkt. Übrigens hat FELIX (1897, S. 183) schon erwähnt, daß die Zellwände nicht nur durch Erhaltung organischer Substanz, sondern auch infolge von Färbung durch Eisenverbindungen deutlich sichtbar sein können, selbst wenn die Kieselsäure unabhängig von ihnen kristallisiert ist. Dem entspricht ja auch die oben (S. 8) erwähnte Ansicht von LACROIX.

Es werden also anscheinend auch die Zellwände allmählich durch Kieselsäure oder andere Mineralien ersetzt, ein Vorgang, der sich äußerst langsam abspielen kann. Wie weit dies gehen kann und wie im Durchschnitt die chemische Zusammensetzung von Kieselhölzern ist, mag schließlich die folgende Tabelle von Analysen zeigen, welche Hölzer der

[1] Kollege MAX WEBER dahier hatte die große Güte, mir SPEZIAS Arbeit genau zu übersetzen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle nochmals danke.

verschiedensten Fundorte und Altersstufen behandeln. Die Angaben entnehme ich SCHMID und SCHLEIDEN (1855, S. 11), wobei ich einige Bestimmungen nach FELIX (1884) ändere, SPEZIA (1903, S. 695), WETZEL (1913, S. 31) und R. BRANDES (1822, S. 346/7 und 350). Es handelt sich bei 1. um *Psaronius cottai* CORDA, Perm, Chemnitz (= II in SCHMID), 2. *Dadoxylon stigmolithus* ENDL. von ebenda (= III in SCHMID), 3. *Cupressinoxylon schmidiana* (SCHLEIDEN), ? Tertiär, Patticari bei Pondichéry, Vorderindien (= I in SCHMID), 4. *Ungerites tropicus* SCHLEIDEN, ? Tertiär, Kostenblatt bei Bilin, Nordböhmen (= IV in SCHMID), 5. *Quercinium vasculosum* (SCHLEIDEN) Holzopal, ? Jungtertiär, Tapolczan, ? Slowakei (= VII in SCHMID), 6. *Cupressinoxylum pannonicum* (UNGER) Holzopal, ? Jungtertiär, Zamuto, Komitat Zemplin, Ungarn (= VIII in SCHMID), 7. desgleichen, Schaiba bei Libethen (bei Neusohl) Slowakei (= IX in SCHMID), 8. Konifere, ? Kreide, Prinz-Rudolph-Insel, Franz-Joseph-Land (SPEZIA 1903), 9. *Laurinium haasi* WETZEL, ? obere Kreide, ? nördlich von Holstein (WETZEL 1913), 10. Holzopal, Mitteltertiär vom Quegstein im Siebengebirge, 11. Holzopal, Mitteltertiär, Oberkassel im Siebengebirge (BRANDES 1822).

Nr.	SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverlust	Organ. Substanz
1	96,234	2,597	0,190	0,076	0,381	—	1,068	—
2	96,163	1,503	1,080	0,059	0,328	—	1,035	—
3	97,099	1,286	0,135	0,336	0,241	—	1,025	—
4	96,564	1 759	0 377	0,016	0 310	—	1,428	—
5	94,277	0,310	0,131	0,074	0,324	—	3,815	—
6	93,110	2,874	0,112	0,016	0,241	—	4,790	—
7	91,144	3,836	0,601	0,139	0,559	—	4,654	—
8	90,04	Spur	—	—	Spur	Spur	0,48	8,72
9	94,3	1,8	0,5	Spur	0,1	0,06	1,2	—
10	86,000	0,500 + 3,500	—	—	—	—	9,968	0,332
11	93,000	0,125 + 0,375	—	—	—	—	6,125	—

Demnach ist der Gehalt an Kieselsäure fast stets über 90%, also immer sehr hoch. Die organische Substanz kann so vollkommen ersetzt werden, daß er über 96 bis 97% betragen kann. Der Glühverlust bei Erwärmen schwankt stark und ist bei höheren Beträgen sicher nicht nur auf Wasser zurückzuführen. Bemerkenswert ist aber, daß er nur bei den Holzopalen Nr. 5, 6, 7, 10, 11 größere Beträge erreicht. Nr. 8 enthält jedoch noch eine beträchtliche Menge an organischer Substanz. Bei Nr. 10 handelt es sich übrigens um Kohlenstoff, also ebenfalls um nicht unbeträchtliche organische Substanz. Nr. 8 und 10 haben dementsprechend den geringsten Gehalt an Kieselsäure. Daneben kommt eigentlich bloß noch der ebenfalls stark schwankende Gehalt an Eisen und Tonerde in Betracht. Kalk und gar Magnesia oder Natron und Kali spielen stets nur eine minimale Rolle.

Um die Bedeutung obiger Analysen von Kieselhölzern voll würdigen zu lassen, sei hier schließlich nach HÖGGLUND (1928, S. 26, 70 und 168) kurz abgegeben, wie im Durchschnitt unsere einheimischen Stammhölzer zusammengesetzt sind. Sie bestehen zu 20—30% aus Lignin und zu 42—56% aus Zellulose (18—22% Hemizellulose). Sie enthalten dementsprechend 49—51% Kohlenstoff und nur 0,28—1,24% Asche. Trotz der demnach vorgegangenen, grundlegenden Änderung in der chemischen Zusammensetzung haben aber

die Kieselhölzer nicht nur ihre äußere Form völlig bewahrt, sondern meistens auch ihren mikroskopisch feinen Bau. Bei Verkohlung von Hölzern ist es bekanntlich umgekehrt; hier wird die chemische Zusammensetzung nur graduell geändert, die äußere Form nur ausnahmsweise bewahrt und der Feinbau nur sehr unvollkommen erhalten.

Zusammenfassend ergibt die kritische Übersicht über die Literatur wesentlich Folgendes:

1. Es ist äußerst unwahrscheinlich, daß lebendes Holz verkieselt oder auch nur völlig eingekieselt wird.

2. Es kann natürlich stark zersetztes Holz, Lignit oder Kohle oder auch durch kohlensauren Kalk versteinertes Holz verkieseln, gewöhnlich dürfte aber zwar abgestorbenes, aber wenig zersetztes Holz verkieselt sein.

3. Rinde kann sogar bei lebenden Bäumen in allerdings sehr seltenen Fällen viel Kieselsäure in die Zellräume aufnehmen, auch kann sie verkieselt sich erhalten. Gewöhnlich, und in Ägypten fast stets, ist nur das Holz verkieselt erhalten. Es ist wahrscheinlich, daß es sich in Ägypten um Treibholzstämme handelt, die durch Abstoßen die Rinde verloren haben.

4. In Absätzen heißer Quellen können Hölzer verkieseln durch Aufnahme von Kieselsäure in die Zellräume (Einkieselung). Dies kann aber nur örtlich beschränkt vorkommen, spielte keine größere Rolle.

5. Die Verkieselung kann von innen nach außen fortschreiten bei Eindringen der Lösung von den Stammenden her, aber auch von der Peripherie her nach innen kann sie erfolgen.

6. Die Kieselsäure stammt in der Regel aus dem umhüllenden Sedimente, das gewöhnlich sehr reich an solcher und sehr durchlässig für Lösungen ist. Es handelt sich wahrscheinlich um Monokieselsäure, die in schwach saurer Lösung einigermaßen beständig ist und leicht durch Zellmembranen diffundiert.

7. Zunächst schlägt die Kieselsäure sich nur in den Zellräumen nieder und erfüllt sie sowie Poren der Wände (Einkieselung). Es handelt sich meistens um Opal, doch soll auch kristallinische Kieselsäure sich unmittelbar bilden können.

8. Der Opal geht allmählich durch Dehydratisierung in kristallinische Kieselsäure über. Die organische Struktur leidet oft darunter oder wird zerstört. Die Kristalle erfüllen bald nur je einen Zellraum, bald sind sie in benachbarten Zellen gleich orientiert, bald dehnen sie sich unbekümmert um die Zellgrenzen aus.

9. Die organische Substanz der Zellwände zersetzt sich infolge der Umhüllung mit Kieselsäure nur sehr langsam. Sie kann dann durch Kieselsäure (Verkieselung) oder Eisenoxyd ersetzt werden, so daß auch nach ihrem vollständigen Verschwinden die Zellstruktur gut sichtbar bleiben kann.

10. Gewöhnlich enthalten Kieselhölzer über 90% Kieselsäure, manche über 95%. Der Glühverlust ist nur bei Holzopalen ein beträchtlicher. Außerdem kommt fast nur ein stark wechselnder Gehalt an Eisen und Aluminium in Betracht.

LITERATUR

Andrée, K.: Über einige Vorkommen von Flußspath in Sedimenten nebst Bemerkungen über Versteinerungsprozesse und Diagenese. Tschermacks miner.-petrograph. Mitt., Bd. 28, S. 525 ff., Wien 1909.

Bargagli-Petrucci, G.: Concrezioni silicee intracellulari nel legno secundario di alcune Dicotiledoni. Malpighia, Vol. 17, S. 23, 1903. (Dem Verfasser nur in Zitat Netolitzkys 1929 zugänglich.)

Brandes, R.: Mineralogisch-chemische Untersuchung zweier ausgezeichneten Abänderungen von Holzopal aus dem Siebengebirge. In Nöggerath, J.: Das Gebirge in Rheinland-Westphalen, Bd. 1, S. 338—350, Bonn 1822.

Crüger, H.: Westindische Fragmente. Bot. Zeitung, Bd. 15, S. 282—292, 298—309, Leipzig 1857.

Deecke, W.: Phytopaläontologie und Geologie. Berlin 1922.

— Die Fossilisation. Berlin 1923.

Felix, J.: Die Holzopale Ungarns in paläophytologischer Hinsicht. Jahrb. k. ungar. geol. Anstalt, Bd. 7, S. 1—43, Budapest 1884.

— Untersuchungen über fossile Hölzer, 4. Stück. Zeitschr. D. geol. Ges., Bd. 46, S. 79—110, Berlin 1894.

— Dasselbe, 5. Stück. Ebenda, Bd. 48, S. 249—260, 1896.

— Untersuchungen über den Versteinerungsprozeß und Erhaltungszustand pflanzlicher Membranen. Ebenda, Bd. 49, S. 182—192, 1897.

Gothan, W.: Über den Versteinerungsprozeß bei fossilen Pflanzen. Naturw. Wochenschrift, N. F., Bd. 5, Nr. 21, S. 330—332, Jena 1906.

— Einige von Dr. Lotz in Deutsch-Südwestafrika gesammelte fossile Hölzer. Zeitschr. D. geol. Ges., Bd. 60, Monatsber., S. 22—25, Berlin 1908.

Hägglund, E.: Holzchemie, Leipzig 1928.

Knowlton, Fr. H.: Fossil flora of the Yellowstone national park. Monogr. U. St. geol. Surv., Vol. 32, Pt. 2, pp. 650—791, Washington 1899.

Kohl, Fr. G.: Anatomisch-physiologische Untersuchung der Kalksalze und Kieselsäure in der Pflanze. Marburg 1889.

Kräusel, R.: Ergebnisse der Forschungsreisen Professor E. Stromers in den Wüsten Ägyptens. IV. Die fossilen Floren Ägyptens. 3. Die fossilen Pflanzen Ägyptens, A—C. Diese Abhandl., Bd. 30, Abh. 2, S. 28—48, München 1924.

Kräusel, R., und Range, P.: Beiträge zur Kenntnis der Karruformation Deutsch-Südwest-Afrikas. Beitr. z. Erforsch. d. D. Schutzgebiete, Heft 20, S. 17, Berlin 1928.

Kraut, H.: Über eine einfache Darstellung der Monokieselsäure und über den Verlauf ihrer Kondensation. Ber. Deutsch. chem. Ges., Bd. 64, S. 1709, Berlin 1931.

Kuntze, O.: Über Geysirs und nebenan entstehende verkieselte Bäume. Das Ausland, Jahrg. 53, S. 361—364, 390—393, 669—672, 684—689, Stuttgart 1880.

— Phytogeogenesis. Leipzig 1884.

— Geogenetische Beiträge. Leipzig 1895.

Lacroix, A.: Sur la silification des végétaux par les sources thermales. Bull. Soc. franç. de Minéral., T. 34, S. 208—211, Paris 1911.

Liesegang, Dr. R.: Pseudomorphosen und verkieselte Hölzer. Natur und Museum, Bd. 61, Heft 3, S. 137—143, Frankfurt a. M. 1931.

Mohlisch, H.: Mikrochemie der Pflanzen. 1. Aufl., Jena 1913.

Netolitzky, Fr.: Die Kieselkörper. Linsbauer, K.: Handbuch der Pflanzenanatomie, Bd. III, 1a, S. 1—19, Berlin 1929.

Nies, Prof. Dr.: Über die verkieselten Baumstämme aus dem württembergischen Keuper und über den Verkieselungsprozeß. Jahresh. Ver. f. vaterl. Naturkunde Württemberg, Jahrg. 39, S. 98—103, Stuttgart 1883.

Platen, Dr. P.: Untersuchungen fossiler Hölzer aus dem Westen der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Leipzig 1908.

Rothpletz, A.: Über die Verkieselung aufrecht stehender Baumstämme durch die Geiser des Yellowstone-Parks. Das Ausland, Jahrg. 65, S. 132—134, Stuttgart 1892.

Schenck, A.: Fossile Hölzer. Zittel: Beiträge zur Geologie und Paläontologie der libyschen Wüste. Paläontogr., Bd. 30, S. 1, Kassel 1883.

Schmid, E. E., und Schleiden, M. J.: Über die Natur der Kieselhölzer. Jena 1855.

Schuster, J.: Kieselhölzer der Steinkohlenformation und des Rotliegenden aus der bayerischen Rheinpfalz. Geognost. Jahreshefte, Jahrg. 20, S. 1—16, München 1908.

Spezia, G.: Contribuzioni di geologia chimica. Sulla trasformazioni dell' opale xiloide in quarzo xiloide. Atti R. Accad. Sci'e, Vol. 37, Turin 1902.

— Note mineralogique sopra alcuni materiali dell' isola del Principe Rudolpho. Osserv. scientif. eseguite durante la spedizioni polare di S. A. R. Luigi Amadeo di Savoia 1899—1900, S. 689—700, Mailand 1903.

Sterzel, J. T.: Gruppe verkieselter Araucaritenstämme aus dem versteinerten Rothliegend-Walde von Chemnitz-Hilbersdorf usw. 14. Ber. d. naturw. Ges. zu Chemnitz 1900.

— Der versteinerte Wald von Chemnitz. Offic. Festzeitung f. d. deutsche Lehrerversammlung in Chemnitz 1902, Nr. 2. (Beide Arbeiten Sterzels sind dem Verfasser nur in dem ausführlichen Autoreferat Sterzels im Neuen Jahrb. f. Mineral. etc. 1902 II, S. 491—494, Stuttgart 1902, zugänglich gewesen.)

Stromer, E.: Geologische Beobachtungen im Fajum und am unteren Niltale in Ägypten. Abh. Senckenberg naturf. Ges., Bd. 29, S. 135—147, Frankfurt a. M. 1907.

— Ergebnisse der Forschungsreisen Prof. E. Stromers in den Wüsten Ägyptens. IV. Die fossilen Floren Ägyptens. 2. Die Pflanzen führenden Schichten Ägyptens. Diese Abhandl., Bd. 30, Abh. 2, S. 5—27, München 1924.

Trinkler, E.: Im Land der Stürme. Leipzig 1930.

Wehrli, Leo: Der versteinerte Wald zu Chemnitz. Neujahrsblatt naturf. Ges. Zürich 1915, Nr. 117, 21 S., Zürich 1915.

Wetzel, W.: Über ein Kieselholzgeschiebe mit Teredonen aus den Holtenauer Kanal-Aufschlüssen. 62. Jahresbericht niedersächs. geol. Verein, S. 20—56, Hannover 1913.

Wherry, E. T.: A remarkable occurrence of calcite in silified wood. Proc. U. St. nation. Mus., Vol. 53, S. 227—230, Washington 1917.

Wieland, G, R.: Antiquity of the Angiosperms. Proc. internat. Congress Plant Sciences, Vol. I, S. 429—456, 1929.

— Researches in Palaeobotany, Ann. Rep. Chairman Divis. Plant. Biol. Carnegie Institution, Year book Nr. 29, S. 243—247, 1930.

Willstätter, R., Kraut, H., und Lobinger, K.: Zur Kenntnis der Kieselsäure, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 58, S. 2462, Berlin 1925.

— Über die einfachsten Kieselsäuren. Ebenda, Bd. 61, S. 2280, 1928.

— Zur Kenntnis der Monokieselsäure und Dikieselsäure. Ebenda, Bd. 62, S. 2027, 1929.

Willstätter, R.: Über Kieselsäurewanderung und Verkieselung in der Natur. Natur und Museum, Bd. 61, Heft 8, S. 332—337, Frankfurt a. M. 1931.

Wisseling, van: Die Zellmembran. Linsbauer, K.: Handbuch der Pflanzen-Anatomie, Bd. III, 2, S. 193—195, Berlin 1924.

B

DIE CHEMISCHE UNTERSUCHUNG DER ÄGYPTISCHEN KIESELHÖLZER

Von H. Kraut, Dortmund

Chemische Analysen von verkieselten Hölzern sind bisher nur vereinzelt ausgeführt worden, wie die Literaturzusammenstellung im Teil A dieser Abhandlung zeigt. Die 11 dort verzeichneten Analysen (s. die Tabelle S. 12) lassen trotz ganz verschiedener Herkunft doch eine sehr weitgehende Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung erkennen. Die Kieselsäure beträgt zwischen 90 und 97%, daneben kommen nur noch Eisenoxyd und Tonerde in größeren Mengen vor. Nur ein einziges Kieselholz aus dem Franz-Josephs-Land, das von G. SPEZIA[1] analysiert wurde, fällt aus der Reihe der anderen heraus: es enthält neben 90,0% SiO_2 eine große Menge organischer Substanz, nämlich 8,7% C, aber nur Spuren von basischen Bestandteilen. Wenn man die Vermehrung des spezifischen Gewichtes bei der Verkieselung in Betracht zieht, so erkennt man, daß diese 8,7% wohl den ganzen ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffgehalt dieses Holzes darstellen. Hier kann man geologisch nicht von einer Verkieselung, sondern nur von einer Einkieselung reden. Kleine Mengen von Kohlenstoff konnten auch BRANDES, SCHMID und SCHLEIDEN in einigen Kieselhölzern nachweisen, die der Masse nach nur noch einen kleinen Bruchteil der ursprünglichen organischen Substanz ausmachen. Wir haben nun bei acht verschiedenen Proben der STROMERschen Expeditionsfunde die quantitative chemische Zusammensetzung ermittelt. Die Analysen führten wir nach der üblichen Methode für Silikate durch Aufschluß mit Soda aus.[2] Die Alkalien wurden in einer zweiten Probe nach der Methode von L. SMITH durch Aufschluß mit Ammoniumchlorid und Calciumcarbonat bestimmt. Von den acht ägyptischen Kieselhölzern enthielten sieben sehr geringe, eines keine wägbaren Wassermengen. Mit besonderer Sorgfalt wurde nach etwa vorhandenen Resten von organischer Substanz gesucht. Dazu vermischten wir Proben von ungefähr 0,5 g mit Bleichromat und verbrannten sie in der von E. BERL und H. BURKHARDT[3] angegebenen Apparatur zur Halb-Mikroanalyse organischer Substanzen. In vier Kieselhölzern fand sich überhaupt kein Kohlenstoff; Mü 1020 und 1922 X 42 enthielten je 0,01, Mü 784 und 791 je 0,05% C. Durch das Vermischen der feingepulverten Substanz der Kieselhölzer mit dem Oxydationsmittel sollte möglichst dafür gesorgt werden, daß sich auch der von Kieselsäure umhüllte Kohlenstoff der Verbrennung nicht entziehen konnte. Immerhin bestünde noch die Möglichkeit, daß die organische Substanz so von Kieselsäure umhüllt und durchtränkt ist, daß selbst der Sauerstoff des Oxydationsmittels nicht an den Kohlenstoff gelangen kann. Wir haben daher bei zweien der ägyptischen Kieselhölzer durch wiederholtes Eindampfen mit Flußsäure auf dem Wasserbad die Kieselsäure vollständig entfernt und

[1] A. a. O. Teil A, S. 12.

[2] Siehe F. P. TREADWELL, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. 2, S. 421 ff. 11. Aufl. 1923.

[3] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Bd. 59, S. 1890, 1926.

den verbliebenen Rest in der geschilderten Weise verbrannt. Bei dem einen Kieselholz Mü 791 fanden wir 0,04% C in guter Übereinstimmung mit der Verbrennung des unveränderten Holzes. Die Spuren von Kohlensäure, die bei der Verbrennung des mit Flußsäure behandelten Kieselholzes Mü 500 gefunden wurden, liegen innerhalb der Fehlergrenze der analytischen Methode. Die Daten der Analysen sind:

Mü 791:

1,6578 g Substanz hinterließen beim Behandeln mit Flußsäure 0,0444 g Rückstand.

Davon wurden 36,7 mg zur Verbrennung angewandt und gaben 1,995 mg CO_2, das sind 0,04% des Kieselholzes an Kohlenstoff.

Mü 500:

0,9441 g Substanz hinterließen beim Behandeln mit Flußsäure 0,0324 mg Rückstand.

Davon wurden 30,8 mg zur Verbrennung angewandt und gaben 0,010 mg CO_2, also keinen sicheren Nachweis von Kohlenstoff.

Aus den beiden Analysen[1] geht hervor, daß auch bei der Verbrennung der nicht mit Flußsäure vorbehandelten Kieselhölzer vorhandener Kohlenstoff mit Sicherheit gefunden wird.

In dem Teil C dieser Abhandlung: „Zur Petrogenesis der Kieselhölzer Ägyptens" sind Beobachtungen verzeichnet und Versuche beschrieben, die das Vorhandensein zum mindesten von Zellwänden erweisen. Als besonders reich an organischer Substanz erschien das Kieselholz Mü 1014 (unbestimmtes Laubholz, nördlich Dabadib, Chargeh, nubischer Sandstein), von dem wir keine Gesamtanalyse ausführten. Aber auch hier ergab die Verbrennung nur wenig mehr Kohlenstoff als in den anderen Hölzern:

Mü 1014:

1. 0,9992 g Substanz ergaben 0,002395 g CO_2, das ist 0,065% C.
2. 3,0615 g Substanz hinterließen beim Behandeln mit Flußsäure 0,7029 g Rückstand. 0,2025 g des Rückstandes (entsprechend 0,880 g Substanz) ergaben 0,002135 g CO_2, das ist 0,066% C.

Da nun bei den Untersuchungen des Teils C durch Aufschluß mit Flußsäure deutlich erkennbare Häutchen der Zellmembrane gefunden wurden, scheint mir nur eine einzige Möglichkeit zu sein, das Ergebnis der petrographischen und der chemischen Analyse zu vereinigen. Vor und vielleicht noch während des Prozesses der Silizifikation haben Abbauprozesse der Holzsubstanz stattgefunden, bei denen der Zellinhalt verschwand, so daß die Zellen durch Kieselsäure erfüllt werden konnten. Die Zellwände dagegen haben den Abbauprozessen stärkeren Widerstand entgegengesetzt. Sie sind von Kieselsäure durchtränkt worden, die ihre letzten Reste vor dem Abbau geschützt und dadurch mit allen Feinheiten der Holzstruktur erhalten hat. Ein teilweiser Abbau auch der Zellmembrane ist an den im Teil C abgebildeten Dünnschliffen vielfach zu erkennen. Die Menge der erhalten gebliebenen organischen Substanz läßt sich kaum abschätzen. Man kann annehmen, daß

[1] Beim Behandeln von tonerde- oder eisenoxydhaltigen Silikaten mit Flußsäure auf dem Wasserbad pflegt nach unseren Erfahrungen sich mehr Substanz zu verflüchtigen, als dem Gehalt an SiO_2 entspricht. Offenbar wird hier auch etwas Aluminium- und Eisenfluorid verflüchtigt, was bei der sonst üblichen Behandlung mit Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure nicht der Fall ist. Man kann also aus den obigen Analysenzahlen nicht den Gehalt an Kieselsäure berechnen.

gegenüber der eingedrungenen Kieselsäure der ursprünglich vorhandene Kohlenstoff vielleicht nur 1% des jetzigen Gewichtes dieser Kieselhölzer betragen hat. In Mü 1014 wären dann 5 bis 10% der ursprünglichen organischen Substanz noch vorhanden. Die Grenze des analytisch erfaßbaren Kohlenstoffs läge ungefähr bei 10% der ursprünglichen Holzsubstanz (0,01% C, berechnet auf das Gewicht der Kieselhölzer). Es ist aber sehr wohl vorstellbar, daß auch noch die Erhaltung von 0,1% der Holzsubstanz vollständig zur Nachbildung der Holzstruktur ausreicht, wenn der Abbauprozeß der Zellmembrane und die Silizifikation gleichzeitig verlaufen sind, so daß die auftretende feste Kieselsäure eine weitgehende Deformation der im Abbau begriffenen Zellen verhinderte. Die Silizifikation der ägyptischen Kieselhölzer erscheint unter Berücksichtigung des quantitativen Verhältnisses zwischen Kieselsäure und organischer Substanz in der Hauptsache als eine Einkieselung, da die Zell-Lumina die Zellwände in der Raumerfüllung bei weitem übertreffen, zum Teil als eine Durchtränkung der Zellwände mit Kieselsäure, das ist also eine Durchkieselung. Daß daneben noch eine Verkieselung, also eine aktive Entfernung von organischer Substanz durch den Prozeß der Silizifikation stattfand, ist in Anbetracht der geringen durch die chemische Analyse erfaßten Mengen von Kohlenstoff immerhin möglich.

Die weitere chemische Untersuchung bestand in der Ermittlung der anorganischen Zusammensetzung der Kieselhölzer. Die Tabelle 1, S. 22, verzeichnet die Analysenergebnisse in Prozenten der gefundenen Oxyde. Die verkieselten Hölzer bestehen zum weitaus größten Teil, nämlich zu 88 bis 97% aus Siliziumdioxyd, dem nur ein kleiner Betrag von basischen Bestandteilen gegenübersteht. In der letzten Spalte der Tabelle 1 sind die auf 100 Äquivalente Kieselsäure treffenden basischen Äquivalente angegeben. Sie betragen im höchsten Falle 10, im niedrigsten 2,4, im Durchschnitt 4,8.

Unter den basischen Bestandteilen ist das Eisenoxyd meist in größter Menge vertreten, durchschnittlich 3,5% des Gesamtgewichtes. Nur Mü 791 enthält die Tonerde als umfangreichsten basischen Bestandteil, und Mü 1020 die dem Eisenoxyd äquivalente Menge Tonerde. Der Gehalt an Aluminiumoxyd schwankt stark; eine Probe (Mü 514) enthält nichts, eine andere (Mü 784) 3,4%. Kalk ist stets vorhanden. Er schwankt zwischen 0,4 und 1,6%, durchschnittlich 0,7%. In einem einzigen Fall (Mü 1022) finden sich neben 0,5% Kalk noch 0,7% Magnesia.

Der Gehalt an Alkalien ist gering, und in zwei Fällen (Mü 791 und 1922 X 42) fehlen sie vollständig; Mü 784 enthält die größte Menge, nämlich 1,5% Na_2O. Dieses Kieselholz ist im Uadi Faregh südlich der Natronseen gefunden, und die Wirkung des durch den Wind transportierten Natronstaubes ließ sich nach den Angaben Prof. von Stromers schon äußerlich durch die Verwitterung der verkieselten Stämme deutlich beobachten. Auf die säurelösende Wirkung des Alkalis ist es wahrscheinlich zurückzuführen, daß die Probe aus dieser Gegend den geringsten Kieselsäuregehalt von 88% enthält, und daß dafür der Eisengehalt den hohen Wert von 6,7% aufweist.

Um zu entscheiden, ob die dunkle Färbung der Kieselhölzer zum Teil von einem Gehalt an Mangan verursacht sei, haben wir Proben von 0,5 g mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von manganfreiem Bleidioxyd gekocht. In keinem Fall konnten wir die für Mangan charakteristische Violettrotfärbung erhalten, durch die noch 0,01 mg Mn mit Sicherheit erkannt worden wären. Die ägyptischen Kieselhölzer enthalten also kein Mangan.

Zum Vergleich mit den ägyptischen Kieselhölzern haben wir noch neun Proben aus europäischen Fundorten möglichst verschiedener geographischer und geologischer Herkunft analysiert (s. Tabelle 2, S. 23).[1] Sie enthalten mit Ausnahme der Probe 9 wägbare Wassermengen, nämlich 0,4 bis 4,8%. In Übereinstimmung damit ist auch in allen in der Literatur aufgeführten Analysen von Kieselhölzern Wasser gefunden worden. So stellten z. B. E. E. Schmid und M. J. Schleiden[2] an drei ungarischen Kieselhölzern Glühverluste von 3,8 bis 4,8% fest.

Der Kieselsäuregehalt der europäischen Kieselhölzer ist mit durchschnittlich 92,1% etwas niedriger als der der ägyptischen mit durchschnittlich 94,0%, und entsprechend sind die basischen Bestandteile vermehrt, so daß auf 100 Äquivalente Kieselsäure durchschnittlich 6,2 basische entfallen. Innerhalb der basischen Bestandteile bestehen noch größere Unterschiede gegen die ägyptischen Proben. Der Eisengehalt tritt zurück; er beträgt durchschnittlich nur $\frac{1}{3}$ von dem der ägyptischen Kieselhölzer. In fünf Fällen überwiegt die Tonerde. Der Gehalt an Alkali beträgt durchschnittlich das Vierfache von dem der ägyptischen Proben, obwohl zwei dieser Kieselhölzer alkalifrei sind. Mit 10,1% Na_2O erreicht die Probe Nr. 6 den höchsten ermittelten Wert. In diesem Kieselholz treffen auf 100 Kieselsäureäquivalente 14 basische.

Die organische Substanz ist auch in diesen europäischen Kieselhölzern meist nicht mehr nachweisbar. Nur in drei Proben fanden wir noch Kohlenstoff, nämlich in Nr. 8 0,01%, in Nr. 2 und 3 je 0,02% C.

Unter den europäischen Kieselhölzern wiesen zwei (Nr. 1 und 2 der Tabelle 2) Spuren von Mangan auf, aber noch unter 0,01% Mn. Die anderen waren völlig manganfrei.

Das Kieselholz Nr. 1 der Tabelle 2 besteht aus zwei deutlich getrennten Schichten, einer braunen und einer weißlichen. Es ist interessant, daß auch die chemische Zusammensetzung der beiden Schichten erhebliche Unterschiede aufweist. Die braune Schicht enthält fast das Dreifache an Eisenoxyd und Alkali, während in der weißlichen die Tonerde reichlicher vertreten ist. Im Kalk- und im Wassergehalt bestehen kleinere Unterschiede. Auf 100 Kieselsäureäquivalente enthält die braune Schicht 8, die weißliche nur 6 basische Äquivalente. Es ist bemerkenswert, daß auch in der braunen Schicht kein Kohlenstoff nachzuweisen war. Die Färbungen der kohlenstoffarmen Kieselhölzer sind wohl in der Hauptsache durch das Eisenoxyd verursacht.

Von der ursprünglichen Zusammensetzung der anorganischen Holzbestandteile[3] ist in den Kieselhölzern nichts mehr zu erkennen. Ihre Menge, meist unter 1% des Holzgewichtes, ist ja verschwindend klein gegenüber den bei der Verkieselung neu hinzukommenden Bestandteilen. Im frischen Holz überwiegen unter den anorganischen Bestandteilen die basischen bei weitem über die sauren. Von Kali findet man durchschnittlich 10 bis 20%. Kalk kann bis zu $\frac{3}{4}$ der Holzasche ausmachen. Die Kieselsäure beträgt meist nur 1 bis 3%; das besonders kieselsäurereiche Holz von Picea excelsa enthält in der Asche 10 bis 30% CaO und 30 bis 40% SiO_2.

---

[1] Die in Abschnitt C gegebenen Darstellungen beziehen sich im Gegensatz hierzu nur auf die ägyptischen Kieselhölzer.

[2] A. a. O. Teil A, S. 12.

[3] Nach Czapek, Biochemie der Pflanzen, Bd. 2. 2. Aufl. 1920.

Aus den Ergebnissen der chemischen Analysen und aus der in Abschnitt C dieser Abhandlung beschriebenen optischen Untersuchung lassen sich gewisse Anhaltspunkte für die Entstehung der ägyptischen Kieselhölzer gewinnen.

Daß trotz der Entfernung von organischer Substanz die Holzstruktur noch zu erkennen ist, beruht wohl neben der teilweisen Erhaltung der stark abgebauten und damit der Masse nach beträchtlich verminderten ursprünglichen Zellwände auf der Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung innerhalb der Kieselhölzer. Die Hauptmenge wird nämlich nach den Befunden der optischen Untersuchung aus Quarzkristallen gebildet, also aus reinem Siliziumdioxyd. Da neben der Kieselsäure noch 3 bis 12% an basischen Substanzen vorhanden sind, könnte der Rest aus stark basischen Silikaten bestehen, die sich optisch vom Quarz unterscheiden. Offenbar haben sich schon innerhalb der Zellen Quarzkristalle ausgebildet (die allerdings zum Teil auch über die Zellgrenzen hinausgewachsen sind). Man kann vielleicht annehmen, daß dann der Rest der Zellen von den basischeren Bestandteilen erfüllt wurde, so daß deren Ausdehnung sich an die alte Holzstruktur anlehnt. Allerdings haben die in dem Abschnitt C beschriebenen mikroskopischen Untersuchungen hierfür keinen Beweis geliefert. Daß die Holzstruktur auch schon durch die bloße Orientierung der Quarzkristalle innerhalb der ursprünglichen Zellen erkennbar bleiben kann, hat I. Felix[1] eingehend erörtert.

Für den Vorgang der Silizifikation war es notwendig, daß die Kieselsäure in wäßriger Lösung und in einem sehr feinen Verteilungszustand in das Holz eindrang, damit sie nicht schon an den Grenzen der Holzsubstanz vollkommen abgefangen wurde. R. E. Liesegang,[2] der vor kurzem die Möglichkeiten der Durchtränkung von Holz mit Kieselsäure erörterte, hält zwei Formen dieses Vorganges für wahrscheinlich. Es kann die Kieselsäure als echt wasserlösliches Alkalisilikat in das Holz gelangt, durch die bei der Holz-Zersetzung entstehenden Säuren ausgefällt und dadurch festgehalten worden sein. Eine zweite Möglichkeit sieht er in der Bildung von kolloidgelöster, freier Kieselsäure, von der angenommen wird, daß sie frisch bereitet imstande sei, Zellmembranen zu durchdringen. Diese Annahme ist falsch. Es ist nicht kolloide Kieselsäure, sondern eine echte Lösung von Kieselsäure, was unmittelbar nach dem Eingießen von Wasserglas in einen Überschuß von Säure vorliegt,[3] und nur diese molekular gelöste Form der Kieselsäure ist imstande, in das Holz einzudringen. Vor allem scheint auch für den Prozeß einer Durchkieselung der Zellmembranen die molekulare Auflösung von Kieselsäure weit geeigneter als eine solche kolloidaler Art. Allerdings sind derartige molekularlösliche Kieselsäuren im Laboratorium nur begrenzt haltbar; sie verwandeln sich rasch unter Wasseraustritt in immer höher molekulare Kieselsäuren, schließlich in Kieselsäuresole und -gele. Bei der Untersuchung ihrer Entstehungs- und Umwandlungsbedingungen[4] wurde vor kurzem gefunden, daß eine bestimmte Acidität, nämlich *pH* 3,2, für die Beständigkeit des einfachsten Gliedes der niedrig molekularen und echt wasserlöslichen Kieselsäuren, der Monokieselsäure, am

---

[1] A. a. O. Teil A, S. 11.

[2] Natur und Museum, Bd. 61, S. 137, 1931.

[3] R. Willstätter, H. Kraut u. K. Lobinger, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Bd. 58, S. 2462, 1925.

[4] R. Willstätter, H. Kraut u. K. Lobinger, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Bd. 61, S. 2280, 1928, u. Bd. 62, 2027, 1929; H. Kraut, Bd. 64, S. 1709, 1931.

günstigsten ist. Hier können sich 1%ige Lösungen während einiger Tage fast unverändert erhalten. Zwischen den Bedingungen des Laboratoriums und denen in freier Natur bestehen aber grundlegende Unterschiede. In einer Abhandlung über Kieselsäurewanderung und Verkieselung in der Natur hat R. WILLSTÄTTER[1] die Bedingungen angegeben, unter denen sich Lösungen von niedrig molekularer Kieselsäure aus Silikaten bilden und lange genug erhalten können. Das verbreitetste Zersetzungsmittel, die Kohlensäure, bildet unter normalen Verhältnissen nur sehr schwach saure Lösungen, in deren *pH* von ungefähr 4 eine entstehende Kieselsäure nicht die günstigsten Bedingungen für ihre Haltbarkeit findet. Dennoch kann in Kieselsäurelösungen die entstehende Kieselsäure große Beständigkeit haben: entweder dann, wenn Kohlensäure unter erhöhtem Druck wirkt, oder aber, wenn es sich um Kieselsäure in großer Verdünnung handelt. Mit erhöhtem Druck nimmt in der Lösung des Kohlendioxyds der Betrag an gebundenem Anhydrid, an wahrer Kohlensäure, stark zu, und demgemäß steigt die Wasserstoffionenkonzentration. Schon bei geringer Druckerhöhung der Luftkohlensäure muß kohlensäurehaltiges Wasser ein außerordentlich günstiges Lösungsmittel für Kieselsäure werden, nämlich ein Lösungsmittel von optimaler Acidität für die Erhaltung der entstehenden einfachsten Kieselsäure. In jedem Fall aber ist ein weiterer Unterschied zwischen den natürlichen Verhältnissen und den Laboratoriumsversuchen von entscheidender Bedeutung, das ist die viel größere Verdünnung der natürlichen Kieselsäurelösungen. In unseren Experimenten konnten mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Molekulargewichtsbestimmungen nur Lösungen von größerer Konzentration (im allgemeinen 0,5% SiO_2 enthaltend) untersucht werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Kondensation der Kieselsäuremoleküle miteinander ist von weit geringerer Größenordnung in den viel verdünnteren Lösungen, wie sie in der Natur bei der Zersetzung z. B. von Erdalkalisilikaten durch kohlensaure Wässer entstehen.

Die Zusammensetzung der ägyptischen Kieselhölzer spricht nun in der Tat dafür, daß die Gesteine, aus denen die Kieselsäure stammt, durch kohlensäurehaltiges Wasser zersetzt wurden. Unter den basischen Bestandteilen der Kieselhölzer erreicht nämlich das Eisenoxyd (zum Teil neben Tonerde) den größten Umfang, dann folgt der Kalk, beides Stoffe, die nur als Bicarbonate genügende Löslichkeit für den Transport besitzen. Durch das Entweichen von Kohlensäure aus den Lösungen wird dann zuerst das Eisenhydroxyd, in geringerem Umfang der Kalk sich abgeschieden haben, während die leicht löslichen kohlensauren Alkalien in Lösung geblieben sind, und sich daher fast gar nicht in den Kieselhölzern abgeschieden haben. Die Annahme einer Mitwirkung der Kohlensäure bei der Zersetzung der die Kieselsäure liefernden Gesteine wird gestützt durch die Beobachtung von Prof. E. STROMER, daß gerade in den Kieselholz führenden Schichten häufig sanderfüllte Kalkspatkristalle vorkommen.

Im Abschnitt C dieser Abhandlung wurde angenommen, daß die Holzsubstanz durch Humifizierung und Vermoderung abgebaut ist, Vorgänge, die ebenfalls sich im sauren *pH*-Bereich abspielen. Die Möglichkeit einer konstanteren Einwirkung einer molekular gelösten Kieselsäure wäre dadurch immerhin gewährleistet.

Der Vergleich mit unseren Analysen der europäischen Kieselhölzer läßt vermuten, daß an anderen Orten gelegentlich auch alkalische Lösungen zur Entstehung von Kieselhölzern

---

[1] Natur und Museum, Bd. 61, 332, 1931.

beigetragen haben. Hohen Gehalt an Eisenoxyd besitzen nämlich nur die beiden alkalifreien europäischen Kieselhölzer. In den sieben anderen ist durchschnittlich fünfmal soviel Alkali, aber nur ¼ des Eisenoxyds zu finden wie in den ägyptischen Proben, während die in Alkali lösliche Tonerde ungefähr den doppelten Umfang aufweist. Bei der Verkieselung durch alkalische Wässer kann, wie es R. LIESEGANG beschreibt, die Bildung von Säure bei der Holzzersetzung zur Fällung der Kieselsäure geführt haben. Dagegen erscheint die Rolle des Holzes als eine vorwiegend mechanische bei der für die Entstehung der ägyptischen Kieselhölzer anzunehmenden Silizifikation durch kohlensäurehaltiges Wasser: Kieselsäurehaltige Flüssigkeit wird aufgesaugt und festgehalten, bis die lösliche Kieselsäure sich zu der unlöslichen Form kondensiert und abgeschieden hat. Das Festhalten der Kieselsäure wird dann von besonderer Bedeutung sein, wenn die Silizifikation nach der Annahme von I. FELIX durch Sickerwasser erfolgte, die Holzsubstanz sich also nicht dauernd in dem die Kieselsäure führenden, kohlensauren Wasser befand.

Tab. 1. Analysen von ägyptischen Kieselhölzern

Nr.	% SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	C	Insgesamt	Basische Äquivalente auf 100 Äquival. SiO_2
1	93,29	1,92	2,62	1,58	0,00	0,22	0,82	0,07	0,014	100,52	6,0
	92,92	1,81	2,72	1,51	0,00	0,22	0,81	0,07		100,07	6,0
2	95,24	2,89		0,44	0,74	0,56	0,32	0,05	0,000	100,24	4,2
	95,30	0,12	2,78	0,50	0,72	0,60	0,32	0,05	0,000	100,39	
3	96,58	2,92	0,78	0,38	0,00	0,00	0,00	0,01	0,047	100,72	3,6
	95,83	2,76	0,91	0,36	0,00	0,00	0,00	0,01		99,92	
4	88,00	3,51	6,54	0,42	0,00	1,51	0,00	0,01	0,046	100,04	10,0
	88,41	3,29	6,80	0,47	0,00	1,51	0,00	0,01	0,046	100,55	
5	95,46	0,15	3,78	0,75	0,00	0,00	0,00	0,06	0,010	100,21	3,3
	95,03	0,18	3,74	0,77	0,00	0,00	0,00	0,06		99,79	
6	91,57	0,41	6,73	1,10	0,00	0,39	0,00	0,03	0,000	100,23	6,3
	91,19	0,17	6,86	1,12	0,00	0,42	0,00	0,03		99,79	
7	95,42	0,16	3,20	0,80	0,00	0,00	0,80	0,00	0,000	100,38	3,5
	95,11	0,04	3,35	0,74	0,00	0,00	0,80	0,00		100,04	
8	96,90	0,00	1,29	0,76	0,00	0,41	0,58	0,06	0,000	100,00	2,4
	96,99	0,00	1,29	0,72	0,00	0,43	0,60	0,06		100,09	

1. Mü 1020: *Dadoxylon aegyptiacum* oder unbest. Laubholz ? Ob. Kreide, Rand der Chargeh-Oase bei Dabadib. Leuchs leg. 1911.
2. Mü 1922: Laubholz — *Capparidoxylon* ? Turon, großer Zeuge NW von Ain el Häß, Baharije, Ägypten, Lebling leg. 1914.
3. Mü 791: *Capparidoxylon* ob. Eocän oder unt. Oligocän N des Qerûn-Sees, Fajum, Ägypten. MARKGRAF leg. 1912.
4. Mü 784: Unbestimmbares Laubholz, eisenschüssiger Sandstein—Unt. Miocän, Uadi Faregh, Ägypten. STROMER leg. 12. 11. 1910.
5. 1922 X 42: *Paradoxopteris stromeri* HIRMER. Unt. Cenoman, Baharije-Stufe, Sohle des Baharije-Kessels, Ägypten. MARKGRAF leg. 1914.

6. Mü 1018: Unbestimmbares Laubholz, Qatrânistufe, unter. Oligocän, N des Fajûms, Ägypten. MARKGRAF leg. 1911.
7. Mü 500: *Palmoxylon aschersoni* SCHENCK, Talḥ-Kieswüste, Tertiär Ägypten. STROMER leg. 8. 1. 1911.
8. Mü 514: Unbestimmbares Laubholz; Talḥ-Kieswüste. STROMER leg. 9. 1. 1911.

Tab. 2. Analysen von europäischen Kieselhölzern

Nr.	% SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	C	Insgesamt	Basische Äquivalente auf 100 Äquival. SiO_2
1 dkl.	87,96	2,21	1,27	<0,01	0,36	0,00	2,96	1,69	3,70	0,000	100,15	8,3
weiß	89,06	3,79	0,48	0,01	0,28	0,00	1,53	0,22	4,80	0,000	100,16	6,1
2	96,01	0,51	2,39	<0,01	0,48	0,00	0,00	0,00	0,47	0,017	99,89	2,4
3	95,01	+3,94		0,00	0,14	0,00	0,15	0,19	0,39	0,019	99,84	3,8
	95,17	3,02	0,95	0,00	0,18	0,00			0,39	0,019	100,07	
4	94,54	2,82	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	1,62	0,000	99,68	3,3
5	92,18	1,19	0,00	0,00	0,44	0,00	3,66	0,42	0,94	0,000	98,83	6,0
6	86,04	0,10	1,87	0,00	1,40	0,00	10,09	0,00	0,98	0,000	100,48	14,0
7	91,34	0,29	1,59	0,00	1,99	0,72	2,74	0,72	0,47	0,000	99,86	8,4
8	94,24	2,70	0,32	0,00	1,20	0,00	0,94	0,07	0,39	0,0097	99,87	5,1
9	94,92	1,27	3,56	0,00	0,00	0,45	0,00	0,00	0,00	0,000	100,20	4,0

1. *Cupressinoxylon pannonicum* UNGER sp., Pliocän, Jungtertiär, Telkebanya, Ungarn.
2. Unbestimmtes Kieselholz, Altpliocän, ? BACHMAIER, Ortenburg, Niederbayern.
3. Unbestimmtes Kieselholz, Jungtertiär, ? Obermiocän, Neuburg a. d. D., Bayern.
4. *Cupressinoxylon uniradiatum* GÖPPERT, Jungtertiär, Quegstein bei Obercassel, Siebengebirge.
5. *Cupressinoxylon pannonicum* UNGER sp., Miocän (Jungtertiär) Stein bei Obercassel.
6. *Rhizocedroxylon hoheneggeri* FEL. (Nr. 1873 III G 929) Eocän, Kressenberg, Oberbayern.
7. *Cupressinoxylon ucranicum* GÖPPERT, Urgon-Stufe (untere Kreide), Lipnik ?, Österreich.
8. Unbestimmtes Kieselholz, oberster Jura, Steinbruch bei Fort Portland, Südengland.
9. *Arthropitys sp.*, oberes Rotliegendes (Perm) (Nr. 1900 II 23), Autun, Dep. Saône et Loire, Frankreich.

C

ZUR PETROGENESIS DER KIESELHÖLZER ÄGYPTENS

(Mit 14 Abbildungen im Text)

Von Max Storz, München

Zu den vielen Sonderheiten, welche die Libysch-arabische Wüste Ägyptens in geologischer Hinsicht aufweist, gehören auch die Kieselhölzer, deren Vorkommen etwa vom 25. Breitengrad an nachgewiesen ist, durch Funde in der Charge-, Dachel- und Kufra-Oase und die in ihrem Auftreten von Süden gegen Norden hin im allgemeinen immer häufiger werden. Die südwestlichsten Funde sind von Kufra, die nordwestlichsten von Dschaghabub bekannt geworden. Daraus ist zu entnehmen, daß sich die Kieselhölzer Ägyptens dem Auftreten der Gegenwart nach nicht an einen einheitlichen geologischen Horizont halten. Sie stellen vorwiegend herausgewitterte Produkte dar und sind in jenen Gegenden, wo sie in großer Menge vorkommen, als Aufbereitungskonzentrate aufzufassen. Von den wenigen Fundorten, an denen sie noch im Einbettungsmittel erhalten angetroffen werden, wie beispielsweise aus der Oase Baharîje und von den Oasen Dachel und Chargeh, ist zu erwähnen, daß sie dort durchwegs in Sandsteinen eingeschlossen sind (Stromer 1924, S. 5).

Im Anschlusse an die Untersuchungen von Stromer (1924), Kräusel (1924) und Hirmer (1925) habe ich nun auf eine dankenswerte Anregung von E. Stromer, die in der Hauptsache aus dessen Aufsammlungen stammenden Kieselhölzer von petrogenetischen Gesichtspunkten aus bearbeitet, um Anhaltspunkte über die wichtigen Fragen der Fossilisation der Kieselhölzer Ägyptens zu erhalten. Hierzu stand mir durch die Liebenswürdigkeit von E. Stromer und R. Kräusel ein überaus reichhaltiges Material an Handstücken und Dünnschliffen zur Verfügung, das aus den verschiedensten Formationsstufen und Gegenden der libyschen und zum Teil der arabischen Wüste Ägyptens stammt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen jenen Dank zu sagen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, insbesondere aber Herrn Prof. E. Stromer für seine Anregungen, Literaturhinweise und Ratschläge aus seinem reichen Wissen über die Geologie Ägyptens.

Nach den bis heute in der Literatur üblichen Gepflogenheiten spricht man allgemein von einer „Verkieselung" der Hölzer. Diese Bezeichnungsweise eines geologischen Vorganges würde in Übereinstimmung mit Kalkowsky (1901) und Storz (1928) folgerichtig besagen, daß die organische Substanz der Hölzer durch die Kieselsäure verdrängt sein müßte oder daß wenigstens eine andere, vorausgehend die Zellen der Hölzer erfüllende Mineralsubstanz, durch die Kieselsäure ersetzt worden ist. Die folgenden Ausführungen werden zeigen, wie weit dies der Fall ist und ob die Bezeichnungsweise „Verkieselte Hölzer" gerechtfertigt ist. Neutralerweise kann man von „Kieselhölzern" und, um den Vorgang allgemein zu bezeichnen, von einer „Silicifikation" (Storz 1928, S. 3) der Hölzer sprechen.

Als einer der wenigen hat in der letzten Zeit Liesegang (1931) sich mit dem Stoffproblem der Kieselhölzer befaßt. Er weist darauf hin, daß der Hauptbestandteil des Holzes,

die Zellulose, durch Natronlauge in bewegliche Produkte übergeführt werden kann, die in der Milch-, Essig- und Ameisensäure vorliegen würden und schließt daraus weiter, daß Wasserglaslösungen geeignet seien, das Holz richtig zu „verkieseln". Nach dieser Auffassung könnte also eine Verdrängung der organischen Substanz in den Kieselhölzern erklärt werden, wobei jedoch die Frage auftaucht, ob in diesem Falle auch die Struktur der Kieselhölzer erhalten sein kann. In diesem Zusammenhange muß darauf hingewiesen werden, daß bei den meisten Kieselhölzern Ägyptens, wenigstens so weit es die Zellwände betrifft, die Holzstruktur oft bis in alle Feinheiten hinein in ausgezeichneter Weise zu erkennen ist, jedenfalls überhaupt am besten von allen Prozessen, welche uns die organische Pflanzensubstanz in der Natur konservieren. Diese Tatsache greift nun auch WILLSTÄTTER (1931), in seiner letzten Arbeit über die Kieselsäure, auf und kommt hierdurch zu dem Schlusse, daß kolloide Lösungen eine Verkieselung der Hölzer nicht bewirken können, da Kolloide nicht durch Membranen zu wandern vermögen.

In den nachfolgenden Ausführungen soll nun an dem reichlich vorhandenen Material, vor allem der Erhaltungszustand des Holzes vor der Silicifikation und der Ablauf derselben selbst näher untersucht werden. Für die allgemeinen Gesichtspunkte, die bei diesen Erörterungen hereinspielen, muß auf meine früheren Arbeiten verwiesen werden (STORZ 1928, S. 1 ff. 1931, S. 210 ff.).

I. Der Erhaltungszustand der Kieselhölzer und die organische Substanz

Um die Vorgänge der Silicifizierung der Hölzer richtig beurteilen zu können, ist die Erkenntnis über den Erhaltungszustand der organischen Substanz in den Kieselhölzern von größter Wichtigkeit. Erst mit den daraus gewonnenen Grundlagen kann die genetische Stellung des Vorganges der Silicifikation geklärt werden, kann beantwortet werden, ob es sich um eine Einkieselung, Verkieselung oder Durchkieselung handelt, oder um einen Vorgang kombinierter Art. Hierzu wurden in der vorliegenden Arbeit makroskopische, mikroskopische, mikrochemische und chemisch-qualitative Untersuchungen ausgeführt. Ferner lassen sich aus den chemischen Analysen von H. KRAUT (s. Teil B dieser Abhandlung) Schlüsse über die Vorgänge vor und bei der Silicifikation ziehen.

Zunächst einige Erörterungen allgemeiner Art. Die abgestorbenen Hölzer unseres Klimas machen je nach den mikroklimatischen Bedingungen auf engstem Raum verschiedene Aufbereitungsprozesse durch, den der Vermoderung und jenen der Humifizierung, der sich dann im speziellen, unter einer Moorbedeckung in der Vertorfung weiter fortsetzen und vervollständigen kann. In Kalkwässern liegende Hölzer können ferner noch eine, wenigstens oberflächliche, Einkarbonatisierung durchmachen, also einen anschließenden mineralisierenden Prozeß. Auch in einem Wüstenklima spielen sich aber ähnliche Vorgänge ab. So konnte ich in der ägyptisch-arabischen Wüste, an in der Gegenwart abgestorbenen Hölzern, ebenfalls Vermoderung und Humifizierung bzw. Trockentorfbildung feststellen, und bei geringer Eindeckung mit feinstklastischem Material, auch eine Verkohlung. Daraus ist also zu entnehmen, daß die Aufbereitungsart der Pflanzensubstanz nicht immer scharf genug auf eine eindeutige extreme klimatische Bedingung schließen läßt. Das gleiche dürfte auch bei der Bewertung der Aufbereitungsbedingungen, welchen die Kieselhölzer Ägyptens vor der Silicifizierung unterworfen waren, zu berücksichtigen

sein; wobei noch besonders zu beachten ist, daß es sich in diesem Falle um Treibhölzer handelt, deren Standort und Fossilisationsgebiet klimatisch durchaus nicht eine Einheit zu bilden brauchen. Edaphische Sonderheiten geben dann ferner Anlaß zu klimatischen Unregelmäßigkeiten. Die Erhaltungsart der organischen Substanz der Kieselhölzer ist also für klimatische Schlußfolgerungen mit Vorsicht heranzuziehen. Einen anderen klimatischen Wertmesser bietet die Mineralisierung der ägyptischen Kieselhölzer, namentlich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß in Ägypten geschlossene Kohlenlager so gut wie ganz fehlen. Dies weist darauf hin, daß die Bedingungen für die Inkohlung ungeeignet waren. Dabei spielen aber sicherlich neben den reinen klimatischen Faktoren noch eine weitere Rolle die Quantität und Verteilung der anfallenden organischen Substanz, die Einbettung und die damit verbundenen Grundwasserverhältnisse. Eine, zu all dem noch hinzutretende Modifizierung der Vorgänge liegt dann beachtenswerterweise, wie voraus erwähnt, noch in der Mineralisierung der Hölzer vor, die einmal auf eine klimatische Sonderheit hinweist, anderseits aber auch die vollständige Vermoderung und die Inkohlung verhindert. Diese mineralisierende Substanz ist die bei geologischen Prozessen frei werdende und in der Fernwanderung behinderte Kieselsäure. Ist diese Mineralisierung, wie aus der Verteilung der ägyptischen Kieselhölzer hervorgeht, eine regionale, so muß notwendigerweise auch der Vorgang, welcher die Kieselsäure liefert und festhält, ein regionaler sein, den wir vor allem in der Verwitterung silikatischer Gesteine vor uns haben (Storz 1928, S. 10 und S. 130). Nach diesen allgemeinen Gesichtspunkten wollen wir nun die Ergebnisse über die Haupttatsachen des Erhaltungszustandes der ägyptischen Hölzer voranstellen.

a) Makroskopische Untersuchung: Farbe und Struktur sind die sinnfälligsten Kennzeichen, welche die Kieselhölzer Ägyptens aufweisen. Helle, fast weiße Tönungen sind neben gelben, braunen, roten und schwarzen in allen Abstufungen anzutreffen. Dabei sind kreidige, matte Töne neben glänzenden, bis emailleartigen zu beobachten. Die hellen Farben sind ein lichtes Kreß, etwa der Reinheit II ca 08—13 der Ostwaldschen Farbnormen. Die Abstufungen dieser Art kommen oft recht nahe denen von rezentem Buchen- oder Lindenholz. Dabei muß aber gesagt werden, daß manche der Hölzer diese Tönungen nur einem Bleichungsvorgange verdanken, der an der sonnenbestrahlten Oberfläche in Erscheinung tritt, während das Innere derartiger Hölzer sehr dunkle Tönungen aufzuweisen vermag. Diese Bleichung kann recht wohl auf eine Zerstörung etwa vorhandener organischer Substanz durch die Verwitterung und damit auf das Vorhandensein organischer Substanz überhaupt hinweisen. Folgerichtig würden dann in den hellfarbigen Varietäten wenig veränderte, vermoderte Hölzer und in den dunklen, braunen Färbungen, soweit die Färbung nicht durch Brauneisen, das sich aber durch seine Ockerverwitterung anzeigt, bedingt ist, Humifizierung vorliegen. Makroskopisch ist jedenfalls feststellbar, daß die am stärksten, oft bis zu erzartiger Beschaffenheit ferretisierten Hölzer auch eine stärkere Zerstörung des Zellverbandes aufweisen und damit eine hohe Porosität. Dies spricht dann ferner dafür, daß die Ferretisierung und Zerstörung nebeneinander ablaufen.

Hinsichtlich der, durch die Kieselsäure bedingten Struktur lassen sich tonig-sandig aussehende Varietäten von schuppig brechenden, also quarzitischen und ferner glänzenden, d. h. Chalcedon führenden, unterscheiden. Die beiden letzteren tragen demnach einen quarzitischen und hornsteinartigen Charakter an sich. Unter den „quarzitischen Kieselhölzern" erkennen wir weiter solche mit zuckerkörniger, feinkörniger und novaculitartiger

Struktur. Diese Unterschiede beruhen auf einer verschiedenen Größenordnung der in den Hölzern entwickelten Quarzkristalle. In größeren Hohlräumen, die durch eine vorausgehende Zerstörung des organischen Verbandes gebildet wurden, beobachtet man außerdem eine drusige Ausbildung der Kieselsäure, Einkieselungsräume, häufig im Zusammenhang mit einer Ferretisierung.

Die organische Struktur ist in hervorragender Weise an den verwitterten Oberflächen der einzelnen Handstücke zu erkennen. Ebenso an Anschliffstellen und Bruchstellen. Ist aber gerade im letzteren Falle oft auch unkennbar. Die mir vorliegenden Stücke weisen alle eine Entrindung auf, worauf bereits STROMER (1924, S. 17 und 1933, S. 5/6) hingewiesen hat. Neuerdings liegt allerdings auch ein Fall vor, bei dem an einem Kieselholz sich noch die erhaltene Rinde nachweisen hat lassen (STROMER 1933, S. 6). Eine andere makroskopisch auffällige Erscheinung besteht in einer gesetzmäßigen Zerteilungsfähigkeit der Hölzer. Querteilung, die sich in eingekieselten, das heißt durch Kieselsäure ausgeheilten Rissen oder auch unausgeheilten offenen Haarrissen bemerkbar macht, tritt neben einer radial laufenden Rissigkeit und einer kreisförmigen, nach den Jahresringen, häufig in Erscheinung. In Kombination führen diese Lockerungszonen oft zu einer stengeligen Teilung der Handstücke, wobei aber der Zerfall durch die verkittende Wirkung der Kieselsäure verhindert wurde. All diese Erscheinungen stellen nichts anderes dar, als die teilweise natürlichen Trennungsflächen der abgestorbenen und zersetzten Hölzer, welche durch den Prozeß der Mineralisation fossilisiert worden sind. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß es sich bei den hier zur Erörterung stehenden Querrissigkeiten nicht um den von STROMER (1924, S. 12, 13, 17 mit 28) erwähnten Großzerfall der Kieselholzstämme in sogenannte Trommeln handelt, sondern um Rissigkeiten, die zum Beispiel auch bei der Trockenfäule des Holzes und bei der Verkohlung (brennendes Gebälk) entstehen.

Neben den erwähnten Rissigkeiten sind verschiedentlich noch größere Hohlräume, Poren und Kanäle zu beobachten, die an Insektengänge erinnern. Das Vorhandensein der letzteren stellt allerdings KRÄUSEL und STROMER in Frage (STROMER 1933, S. 6/7). Auch wabenartige, den Zellgroßverband wiedergebende Hohlräume sind zu erkennen, die entweder eingekieselt oder ferretisiert sind. Von Wichtigkeit ist die Beobachtung, daß verschiedene Handstücke auch plastische Verbiegungen und Verknitterungen der Holzstrukturen aufweisen, also Deformationen der Gewebe, die ebenfalls durch die Silicifizierung übernommen wurden. Kleinere Aststücke sind durchwegs aus dem Stamm, bis weit in denselben hinein, herausgewittert und durch die Silicifikation als Astlöcher erhalten. Auch allein erhaltene Astteile, ohne den umhüllenden Holzkörper, sind gelegentlich vorhanden. All diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß die Kieselhölzer Ägyptens bereits vor der Fossilisation durch die Kieselsäure in der verschiedensten Weise einen Abbau und Zerstörungsprozeß durchgemacht haben. Dabei sind diese Erscheinungen an den Kieselhölzern durchaus die gleichen oder ähnlichen, welche wir auch heute noch an den abgestorbenen und in Zersetzung befindlichen Hölzern in unseren Wäldern erkennen können. Das Zerreißen nach der Querrichtung und den Jahresringen und der damit verbundene stengelige Zerfall ist hier genau so zu beobachten, wie die Bildung von Hohlräumen bei stärkerer Vermoderung und Humifizierung. Ebenso zeigen sich auch hier plastische Deformationen des Gewebes, Entrindung, Herauswitterung der Astteile u. dgl. mehr. Die Übereinstimmungen dieser Vorgänge an den Kieselhölzern und den Hölzern in der Gegen-

wart sind oft so groß, daß Handstücke von Kieselhölzern und Stücke von rezenten, abgestorbenen Hölzern sich zum Verwechseln ähnlich sehen. Und daraus ergibt sich der berechtigte Schluß, daß die ägyptischen Kieselhölzer bereits vor der Silicifizierung verschieden stark physikalisch und chemisch aufbereitet wurden. Auch KRÄUSEL stellt sich dieser Ansicht nicht ablehnend gegenüber, wie STROMER (1933, S. 7) dargelegt hat, wenn er sie auch eingeschränkt wissen will.

b) Mikroskopische Untersuchung: Auch die mikroskopische Untersuchung beweist dies, läßt aber außerdem auch erkennen, daß der Rest der abgebauten organischen

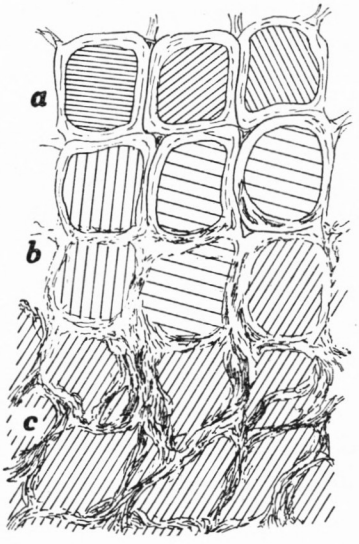

Fig. 1. Mü 853. *Dadoxylon aegyptiacum*. Verschiedener Erhaltungszustand der Zellwände und die Abhängigkeit der Größe der Quarzkristalle (gleichgerichtete Schraffur). a oligoblastische, b und c hyperblastische Entwicklung der Quarzkristalle (s. S. 41). Vergr. ca. 220.

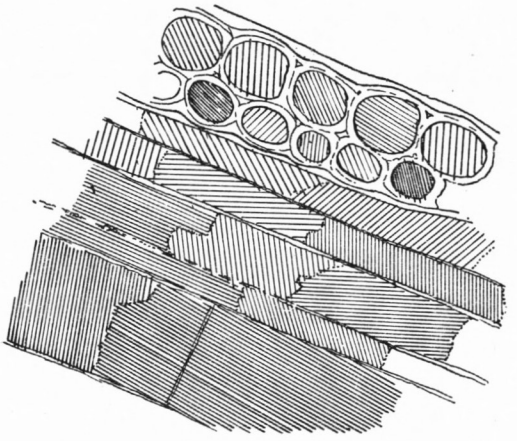

Fig. 2. Mü 766. Unbestimmt. Guter Erhaltungszustand der Zellwände. Abhängigkeit der Form und Größe der Quarze von der Zellstruktur. Oligoblastische Kristallisation (s. S. 41). Vergr. ca. 250.

Substanz in den Kieselhölzern noch heute vorhanden ist. Jedem Beobachter muß die gute Erhaltung der organischen Struktur der Kieselhölzer auffallen. Selbst kleinere Details, wie Hoftüpfel u. dgl., sind in den Dünnschliffen noch zu erkennen. Dabei lassen sich unter dem Mikroskop zwei Hauptgruppen von Erhaltungsarten nachweisen. Kieselhölzer mit wasserklaren, kaum gefärbten und solche mit stark rotbraun gefärbten Zellwänden. Dabei können in beiden Fällen klare Membranen neben staubig getrübten in Erscheinung treten. Bei den klaren Zellkomponenten handelt es sich um solche, welche in der mikroskopischen Größenordnung noch kaum Zerteilungen der Membranen aufweisen (etwa Fig. 1a und Fig. 2), während die getrübten Membranen eine mehr oder weniger starke Zerstückelung erkennen lassen (Fig. 1c und 3). Die Trübung wird also durch die Heterogenität in der Lichtbrechung hervorgerufen (Aggregattrübung), die zwischen der Kieselsäure und den Membranteilchen besteht. Die Kieselsäure und die Membranteile stellen also stofflich ver-

schieden geartete Substanzen dar. Aus all dem ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu entnehmen, daß es sich um eingeschlossene, organische Substanzen handelt, die allerdings physikalisch und chemisch eine verschiedene Umformung erlitten haben. Betrachten wir Schliffe mit gut erhaltenen Membranen, so lassen sich wohl auch an diesen Drillungen und Zerfaserungen erkennen (vgl. etwa Fig. 4b und 5), so daß also im allgemeinen von einem abgeschlossenen Zellkörper, wie ihn die lebende Zelle aufweist, kaum die Rede sein kann, und eine für Kolloide undurchlässige Membran nicht mehr vorhanden ist. Dies ist wichtig für die Einwände, die WILLSTÄTTER (1931) gegenüber einer „Verkieselung" durch kolloidale Kieselsäure anführt. Nur dickere Zellwände (Fig. 4) täuschen oft vollständig er-

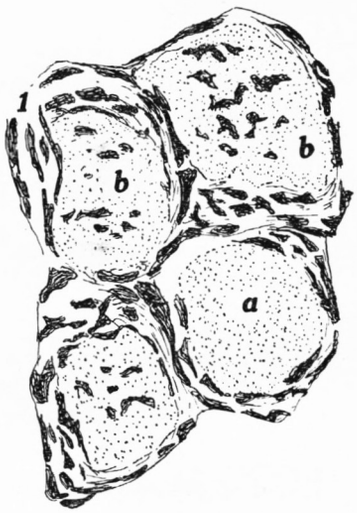

Fig. 3. Mü 871. *Dadoxylon aegyptiacum.* Stark zerteilte, humifizierte Zellwände (a) (vgl. Fig. 4), die zum Teil in der Kieselsäure schwimmen (b) und als Interpositionen im Quarz eingeschlossen sind. Vergr. ca. 450.

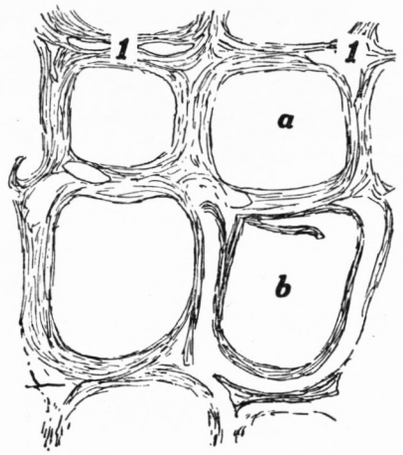

Fig. 4. Berl. 869. *Dadoxylon aegyptiacum.* Zellwände in beginnender Humifizierung und Zerstörung (vgl. Fig. 3). a kaum zerteilte Zellwände, b beginnende Zerfaserung. Bei 1 beginnende Hohlraumbildung. Vergr. ca. 400.

haltene Zellmembranen vor. Meist läßt sich aber auch hier, bei Anwendung stärkerer Vergrößerungen, und unter Anwendung des Binokularaufsatzes eine Zerreißung, Zerfaserung und Verquellung der Zellmembranen nachweisen (Fig. 3, 4 und 6). Die anscheinend klaren Zellwände lösen sich dann auch in Trübungsreihen auf. Auch die verdickten Ringe der Hoftüpfel weisen unter Anwendung stärkster Vergrößerungen bei genauerer Untersuchung Zerteilungen und Deformationen auf, wie Figur 6 und 7 erkennen läßt. Bei den Zerteilungen der Zellkomponenten werden dann die einzelnen Teilstücke der Membranen in ihrer ursprünglichen Lage auch häufig gegeneinander verstellt und erscheinen in den Dünnschliffen als plattige, häutige Einschlüsse innerhalb der Kieselsäure (Fig. 3). In anderen Fällen tritt wiederum nur eine weitgehende Zerfaserung auf, so daß die abgespaltenen Membranteile als mannigfach deformierte Fasern in das Zellinnere hereinragen (Fig. 5) und als solche von der Kieselsäure eingehüllt werden. Im Extrem lösen sich dann die ganzen Zellwände in kleine Teilstücke auf, die nicht selten in das Innere der betreffen-

den Zelle triften und dieses als ein „Membranhäcksel" erfüllen (Fig. 3b). Häufig ist in ein und demselben Dünnschliff, auf engstem Raum, der verschiedene Erhaltungs- und Aufbereitungsgrad der Zellen nebeneinander zu beobachten, wie die Figur 1 darstellt. Bei a dieser Figur haben wir noch kaum gestörte Zellwände, bei b tritt bereits eine faserige Zerteilung ein, die sich bei c, unter gleichzeitiger plastischer Deformation, stärker fortsetzt. Übergänge von blätterig-faseriger Aufteilung, unter Bildung von Zellsubstanz freier Räume (Fig. 4a, 1), zur Entwicklung von Faserbündeln und Zerreißungen derselben zeigt Fig. 4b. In Gefäßbündeln (Fig. 8) werden die ringförmigen Versteifungen oft bis zur vollständigen Berührung der Gegenwände deformiert, und wird die organische Substanz häufig so weitgehend zerteilt und verschoben, daß die Struktur kaum mehr zu erkennen ist (Fig. 8, 2 bei b). Diese Tatsachen lehren uns, daß die Zellmembranen und Bestandteile zumindest physikalisch stark verändert sein können und damit der Charakter einer semipermeablen

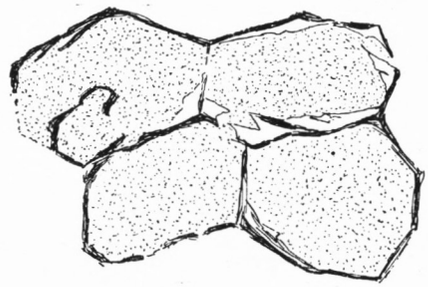

Fig. 5. Mü 1020. *Dadoxylon aegyptiacum.* Zerteilung der schwach humifizierten Zellwände; Zerfaserung. Vergr. ca. 800.

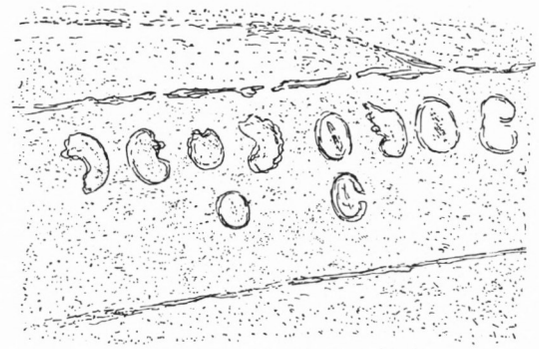

Fig. 6. Mü 4. ? Laubholz. Zerteilung der Zellwände in Trübungsreihen, Verquellungen der Hoftüpfelwände durch die Vermoderung. Vergr. ca. 1400.

Membran aufgehoben ist. Es ist aber dabei wohl zu beachten, daß trotzdem für den Holzkörper als Ganzes der Zusammenhang gewahrt bleibt, so daß nur vereinzelt zusammenhangslose Einzelteilchen vorhanden sind, wie etwa bei Figur 3b. Die im Dünnschliff als isolierte Teile erscheinenden Zellwandstücke (Fig. 6, 7) hängen räumlich betrachtet meist unter sich zusammen, so daß also überwiegend nur eine gitterartige Zerstörung vorliegt, die durch den Vorgang der Silicifikation, aber örtlich bereits fixiert, allerdings noch weiter fortgesetzt sein kann. Soweit zur Zerteilung der Zellwände in „physikalischer" Hinsicht.

Daß daneben auch chemische Umsetzungen stattgefunden haben, geht schon aus den allgemeinen Gesichtspunkten, die auf Seite 25 ff. entwickelt wurden, hervor. Bewiesen werden aber kann diese Annahme aus dem optischen Verhalten der organisierten Strukturen in den Kieselhölzern. Zunächst weist die verschiedene Färbung derselben auf einen verschiedenen chemischen Abbau hin. Es liegt nahe, die auf Seite 28 erwähnten hellen Substanzen auf nur durch Vermoderung abgebaute Zellsubstanz zurückzuführen und die stark rotbraun gefärbten Zellkomponenten als humifizierte Produkte anzusprechen. Um diese Verschiedenheiten näher zu klären, wurden Untersuchungen über das optische Verhalten der Zellmembranen der Kieselhölzer angestellt und zum Vergleich auch Untersuchungen

der gleichen Art an rezenten frischen, vermoderten, vertorften und inkohlten Hölzern gemacht.[1]

Die Zellfasern von rezenten, unveränderten oder wenig veränderten Hölzern weisen bei vollständiger Farblosigkeit eine höhere Lichtbrechung als das Einbettungsmittel Kollolith auf. Außerdem zeigen sie stets eine verhältnismäßig hohe Doppelbrechung und einen meist positiven Charakter der Faser-Hauptzone. Untersucht man auf diese Eigenschaften hin die in den Kieselhölzern enthaltenen klaren Zellaggregate, so weist bereits die gute Erkennbarkeit der in einer Kieselsäure-Grundmasse eingeschlossenen Zellreste auf unterschiedliche Lichtbrechungen hin, die nur durch das Vorhandensein stofflich verschiedener Substanzen bedingt sein können. Dabei zeigt sich außerdem, daß die Zellaggregate höher

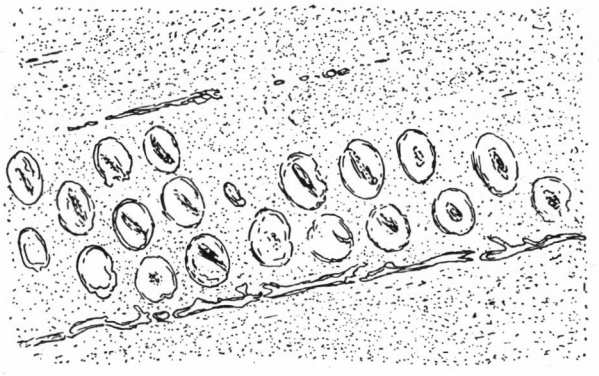

Fig. 7. Mü 4. ? Laubholz. Zerteilung der Zellwände und Hoftüpfel. Vergr. ca. 1400.

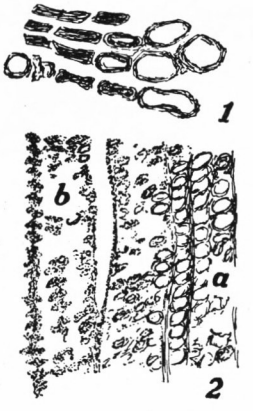

Fig. 8. Mü 1014. *Dombeyoxylon aegyptiacum*. Zellwände stark humifiziert. Gefäßteile bei a noch erkennbar, bei b stark deformiert. Bei 1 Gefäßteile verschieden stark verdrückt. Vergr. 1 ca. 250, 2 ca. 120.

lichtbrechend sind als die vorhandene Kieselsäure und als das Einbettungsmittel der Dünnschliffe. Wo sich außerdem Doppelbrechung der Zellkomponenten nachweisen läßt, ist diese ebenfalls höher als jene der Kieselsäure. In einigen Fällen sind diese Unterschiede so stark, daß sie für die Zellbestandteile an Sericit erinnern. Ringförmig gebaute, verdickte Zellwände (Fig. 4) lassen außerdem erkennen, daß diese Ringe eine optisch zusammengehörige Einheit sind; das heißt, sie bilden ein ringförmiges Faseraggregat, das sich tangential um die zellraumerfüllenden Quarzkristalle legt. Die Zellwände und die ausfüllende Kieselsäure stellen demnach nicht nur strukturell, sondern vielmehr stofflich verschieden geartete Teile der Kieselhölzer dar. Es kann sich demnach auch nur um organische Substanz handeln, um Zellsubstanz, welche uns die ehemalige Struktur der Kieselhölzer vermittelt, die aber topochemisch, wie schon hier erwähnt werden soll, verändert ist.

Vertorfte Pflanzensubstanzen und solche, die eine Inkohlung durchgemacht haben (Kohlendünnschliffe), weisen nun in ihren organischen Resten eine mehr oder weniger

[1] Vergleichsuntersuchungen für das optische Verhalten rezenter Holzsubstanz gibt auch Felix an (Felix 1897, p. 186).

starke Braunfärbung auf. Bei Torf ist die Lichtbrechung dieser Stoffe ebenfalls höher als jene des Einbettungsmittels. Doppelbrechung ist in diesem Falle aber kaum noch zu erkennen. Sie ist bei der topochemischen Umbildung der ursprünglichen organischen Substanz, durch die Humifizierung, verloren gegangen. Bei Kohlendünnschliffen kann man für die verschiedenen organischen Substanzen ebenfalls eine teilweise höhere Lichtbrechung als jene des Quarzes feststellen. Dabei läßt sich aber hier wiederum, wenigstens bei gut erhaltenen Zellwänden, Doppelbrechung feststellen.

Die braungefärbten Zellstrukturen der Kieselhölzer zeigen, übereinstimmend mit dieser Erkenntnis, ebenfalls eine höhere Lichtbrechung als Quarz, lassen aber nur undeutlich eine Doppelbrechung erkennen. Verschiedentlich beobachtet man bei den braungefärbten Kieselhölzern auch noch, daß nicht nur die Zellwände selbst, sondern teilweise auch die Quarzkristalle eine dilute Braunfärbung aufweisen, wobei dieselbe bei Faseraggregaten der Kieselsäure sogar rhythmische Erscheinungen aufweisen kann. Die organische Substanz ist in diesen Fällen also in Lösung gebracht und beweglich geworden. Diese Beobachtung steht durchaus nicht im Widerspruch mit dem topochemischen Abbau der organischen Substanz. Die Gesamtheit der Beobachtungen weist aber auch für die braungefärbten Zellaggregate auf das Vorhandensein organischer Substanz hin, welche die Struktur der ägyptischen Kieselhölzer bedingt. Da nun eine restlose Klärung dieser Fragen von fundamentaler Wichtigkeit ist und die optischen Untersuchungen immerhin gewisse Zweifel offen gelassen haben, so wurde der Versuch unternommen, die optischen Befunde über die Erhaltung geformter organischer Substanzen, durch chemische und mikrochemische Untersuchungen, noch weiter zu beweisen und zu stützen. Bevor wir aber hierauf eingehen, muß an dieser Stelle zunächst noch erwähnt werden, daß auch Felix (1897, S. 187/188) bei den von ihm untersuchten Kieselhölzern auf eine optische Unterscheidbarkeit der Zellstrukturen kommt. Unter Heranziehung der chemischen Analysen von Schmid und Schleiden (1855) kommt er zu dem Schluß, daß der Gehalt an organischer Substanz nur ein äußerst geringer sei. Er lehnt aber das Vorhandensein derselben nicht gänzlich ab.

c) Chemische Untersuchung: Der chemische Abbau der Holzsubstanz in den sonstigen geologischen Produkten läßt wohl kaum den Vorgang der Vermoderung erkennen, sondern führt über die Humifizierung fast ausnahmslos zur Inkohlung, einem Prozeß, bei welchem, unter Anreicherung von Kohlenstoff, die Hauptmenge der organischen Substanz unter rein chemischen Umsetzungen in migrationsfähige sol- bis gelartige Stoffe übergeführt wird, wodurch zum größten Teil die organische Struktur vernichtet wird (Potonié, 1924 und Stach, 1928). Vitrain, Clarain, Fussain und Durain sind derartige Umwandlungs- und Abbauprodukte. In anderen Fällen kann an Stelle dieser Vorgänge ein Prozeß treten, der mehr der Verkohlung gleichzusetzen ist, wie wir an den in sandigen Ablagerungen eingebetteten Pflanzenresten feststellen können. Wenn daher in den Kieselhölzern Ägyptens die Beobachtung zu machen ist, daß Vermoderung und Humifizierung oder wenigstens diesen Prozessen ähnliche Umformungen erhalten sind, so kann dies nur an den besonders gearteten Vorgängen liegen, die sich hier abgespielt haben. Diese Prozesse sind in der Mineralisation durch die Kieselsäure zu suchen, durch welche der sonst sich fortsetzende topochemische Abbau der organischen Substanz zum Stillstand gebracht wurde. Die Erhaltung dieser Abbauprodukte der Holzsubstanz ist an sich durchaus nicht so schwer vorstellbar, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß die Zellulose und deren Ab-

kömmlinge an sich einen recht widerstandsfähigen Stoff darstellen und wenn wir uns erinnern, daß auch andere organische Substanzen, wie beispielsweise das Chitin und besonders häufig das Konchyolin durchaus, selbst über große geologische Zeiträume hinaus, erhaltungsfähig sind. Das Konchyolin ist dabei allerdings bereits im Lebenszyklus mineralisiert, während die organischen Substanzen der Kieselhölzer erst, und deshalb auch nach einer gewissen Abbauphase, durch besondere anorganisch-geologische Vorgänge einer Mineralisation unterlegen haben. Für eine derartige sind die Holzsubstanzen wohl auch gut geeignet, denn gerade der Hauptbestandteil der Holzsubstanz, die Zellulose, ist eine Kohlenhydrat-Gallerte mit typischen Sorptionseigenschaften, die für die Mineralisierung durch die Kieselsäure nicht bedeutungslos sein dürften.

Der Abbau der Zellulose bei den abgestorbenen Hölzern ist nach unserer heutigen Kenntnis vor allem ein biochemischer Prozeß, an dem vor allem Bakterien beteiligt sind.[1] Leichter angreifbar für chemische Vorgänge ist die Begleitsubstanz der Zellulose, die Hemizellulose und das Lignin. Die Veränderungen der Holzsubstanz, Vermoderung und Humifizierung, stellen in jedem Falle einen Substanzverlust dar, ohne daß dabei die Form der organischen Substanz wesentlich verändert wird, ein Vorgang, den wir eben als einen topochemischen Abbau bezeichnen. Wir sind leider nicht in der Lage diesen Verlust ziffermäßig festzustellen, trotzdem sind aber diese Tatsachen beachtenswert bei der Deutung quantitativ-chemischer Analysen. Wir haben bereits erwähnt, daß die Abbauprozesse, wie besonders aus den makroskopischen Untersuchungen hervorgeht, vor der Mineralisierung sich vollzogen haben und daß diese Abbauvorgänge durch die Mineralisation abgebrochen wurden. Eine Fortsetzung der Zerstörung der organischen Substanzen nach der Silicifikation ist also schwer vorstellbar, einmal wegen des biochemischen Charakters, den diese Abbauprozesse tragen, anderseits auch deshalb, weil bei einem derartigen Prozeß reichliche Mengen von Kohlensäure und anderen Gasen entstehen müßten, die sich dann in der Struktur der Kieselsäure zeigen sollten, was aber nicht der Fall ist.

Wir stehen also auch aus diesen Gründen auf dem Standpunkt und werden ihn noch weiter beweisen, daß in den Kieselhölzern Ägyptens ein bereits vorausgehend verändertes Zellgewebe mineralisiert wurde, so daß nunmehr zwei Stoffkomponenten nebeneinander bestehen, die organische Substanz und die Kieselsäure. Die Mineralisation ist aber keineswegs so erfolgt, daß die Kieselsäure nur die zwischen dem Zellwandnetzwerk vorhandenen Räume erfüllt, einkieselt, sondern vielmehr so, daß die Mineralsubstanz auch die Zellmembranen selbst durchtränkt hat. In einer früheren Arbeit (Storz 1928) habe ich bereits darauf hingewiesen, daß bei gelartigen Stoffen eine Durchtränkung mit Mineralstoffen und deren folgende Kristallisation möglich ist, also eine Durchkristallisation, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sich zwei Stoffe durchdringen, wodurch die physikalischen Eigenschaften jedes einzelnen modifiziert werden. Etwas Ähnliches müssen wir aus verschiedenen Gründen auch bei den ägyptischen Kieselhölzern annehmen. Die Folge davon ist eine große Verbandfestigkeit, die sich trotz des scheinbaren Nebeneinander zweier Substanzen auch im Dünnschliff noch bemerkbar macht, ferner eine Überlagerung der Masseneigenschaften und die schwere chemische Angreifbarkeit der organischen Substanz, die von der Kieselsäure eingehüllt und durchtränkt ist. Besonders die beiden letzten Hinweise sind

[1] Ob in den Kieselhölzern Ägyptens sich ausgedehnte Hinweise über den biochemischen Abbau der organischen Substanz feststellen lassen, erscheint noch fraglich (Kräusel, 1924 S. 28; Stromer 1933, S. 6/7).

wichtig bei der Ausführung chemischer Untersuchungen. Wir können kurz sagen: die organische Substanz ist durch die Kieselsäure getarnt.

Die nachfolgenden chemischen Untersuchungen wurden nun an Pulvern der Kieselhölzer, größeren Stücken und an Dünnschliffen ausgeführt. Dabei wurden verschiedene Reaktionsmethoden angewandt: Neben der des Glühens solche mit flüssigen Reagenzien. Trotzdem dem Eindringen der Glühhitze in den Verband der Kieselhölzer kein Hindernis entgegensteht, führt diese Methode doch nicht zu einem vollen Erfolg, wie wir weiter unten sehen werden, da das Vordringen des Sauerstoffes und die Fortschaffung der Reaktionsprodukte behindert ist. Unter den Methoden mit flüssigen Reagenzien stehen solche verschiedener Art und Intensität zur Verfügung. Es lag nahe, zunächst die in der Botanik gebräuchlichen Reaktionen auf die Holzstoffe anzuwenden, da diese ja zum Teil wenigstens auch in der Kohlenpetrographie zu Erfolgen führen. Jedoch konnten damit einwandfreie Ergebnisse nicht erzielt werden. Denn einmal stellen diese Reaktionen solche schwacher Intensität dar und anderseits sind ja die Zellmembranen getarnt und bereits abgebaut. Ein Reagenz stärkster Intensität für die Kieselhölzer sind die Flußsäure und konzentrierte, heiße Alkalien, weil hierdurch die Kieselsäure gelöst wird, und damit die organische Substanz frei werden kann, während konzentrierte Schwefelsäure nur die organische Substanz allein zu beeinflussen vermag.

I. Das Glühen: Unter allen chemischen Reaktionen auf die organische Substanz der Kieselhölzer stellt die Einwirkung von Hitze einen Sonderfall dar, da das Eindringen derselben auch bei dem vorliegenden Gesamtstoffverband der Kieselhölzer gewährleistet ist. Dies bedeutet einen Vorzug gegenüber einer Behandlung mit flüssigen Reagenzien. Dabei ist allerdings ein vollkommener und radikaler Abbau der in den Kieselhölzern vorhandenen organischen Substanzen nicht zu erwarten, etwa eine vollkommene Verbrennung, wie bei den freien Zellmembranen. Denn die Einwirkung erfolgt ja in dem Komplex „Kieselsäure—Organische Substanz" unter kapillar-physikalischer Behinderung, vor allem auch unter einem mehr oder weniger vollkommenen Luftabschluß.

Glüht man Pulver verschiedener Kieselhölzer, so beobachtet man zunächst allgemein eine Schwärzung, was auf eine Veränderung der von der Kieselsäure eingeschlossenen Zellbestandteile zurückzuführen ist, die um so schlechter erfolgt, je größer die Körnung der betreffenden Gesteinspulver ist. Um auch quantitative Anhaltspunkte zu gewinnen, wurde auch der Glühverlust bestimmt, der z. B. bei dem Kieselholz Mü 791 2,8% beträgt. Stärkeres und längeres Glühen vermag den Glühverlust aber nicht zu erhöhen, dieser bleibt nach dem Erreichen eines gewissen Zahlenwertes konstant. Damit übereinstimmend ist die mikroskopische Beobachtung an derartigen Glühprodukten. Sie weisen eine Braun- bis Schwarzfärbung der in der Kieselsäure eingeschlossenen organisierten Substanz auf, die also nur verändert und nicht ausgetrieben wurde. Noch deutlicher und einwandfreier zu beobachten sind diese Umbildungen an geglühten Dünnschliffen, also Gesteinsblättchen von einer Dicke von nur etwa 0,03 mm. Die geglühten Dünnschliffe lassen gegenüber den unbehandelten im auffallenden Licht eine deutliche Schwärzung erkennen, wobei bei gleichzeitigem Vorhandensein von Brauneisen auch partielle nur nesterweise Rötung auftritt. Bezeichnenderweise ist das letztere aber in der Hauptsache bei humifizierten Hölzern der Fall, wohingegen den schwärzenden Farbumschlag sowohl helle, vermoderte, als auch braunrote, humifizierte Hölzer zeigen. Dabei ist besonders beachtenswert, daß in jedem

Falle eine Endfärbung auftritt, die auch durch weiteres, stärkstes Glühen sich nicht mehr verändert oder gar verschwindet. Ebenso beachtenswert ist auch die Beobachtung, daß selbst diese dünnen Gesteinsblättchen von 0,03 mm durch das Glühen nicht zerteilt werden. Es tritt also keine Dekrepitation auf. Dieses Verhalten beweist den innigen Verband zwischen der Kieselsäure und der organischen Substanz (s. auch S. 33/43). Unter dem Mikroskop weisen durch das Glühen braungefärbte Kieselhölzer zunächst eine weitaus stärkere Verfärbung, nach dunkel-rauchgrau hin, auf, als die hellen. Alle Hölzer zeigen aber im auffallenden Lichte auch unter dem Mikroskop eine Schwärzung und im durchfallenden Lichte eine Bräunung verschiedenen Grades und diluten Charakters. Bei partiell ferretisierten Hölzern bedingt das Glühen namentlich bei den ursprünglich rotbraun gefärbten Membranen eine deutliche Unterscheidbarkeit zwischen dem Eisen-Gel und der organischen Substanz, da das erstere eine Rötung erleidet, die letztere aber eine Bräunung. Manchesmal erscheint bei humifizierten Hölzern der zwischen den Zellwänden liegende Zwischenraum besonders stark geschwärzt, was wohl auf migrierte, solartige organische Produkte, Humussäuren, hinweist, also, auf einen mehr rein chemischen Abbau (s. auch S. 32). Wie man bei den hellen Hölzern erkennt, sind die durch das Glühen deutlich gemachten Zellmembranen nur von einer sehr geringen Dicke. Diese Beobachtung erklärt, daß bei der quantitativ-chemischen Untersuchung (Kraut 1933, S. 17/18) so geringe Mengen von Kohlenstoff gefunden wurden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Glühversuche das Vorhandensein organisierter, zusammenhängender Zellkomplexe einwandfrei beweisen, wobei weiter feststellbar ist, daß dabei die organische Substanz, wegen des innigen Verbandes zwischen organischer und anorganischer Materie, nicht verbrennbar ist.

II. Konzentrierte Schwefelsäure: Größere Stücke von hellen Kieselhölzern (also nicht humifiziert) wurden längere Zeit hindurch mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Hierdurch entstanden rotbraune Lösungen von kräftiger Färbung, aus welchen beim Verdünnen mit Wasser ein braunschwarzer, flockiger Niederschlag ausfällt, der beim Abrauchen der Schwefelsäure ein schwarzes Pulver hinterläßt. Nach dem Auswaschen mit erwärmter Salzsäure, um etwa vorhandenes Brauneisen zu entfernen, konnte der schwarze Rückstand durch Glühen restlos verbrannt werden. Derselbe besteht demnach aus organischer Substanz, die aus den Kieselhölzern durch die konzentrierte Schwefelsäure ausgezogen wurde. Das Salzsäurefiltrat gibt mit Ferrocyankalium schwache Berlinerblau-Reaktion, enthält also geringe Mengen von Eisen. Die mit Schwefelsäure behandelten Kieselholzstücke selbst lassen nach dem Auswaschen eine deutliche Bleichung erkennen, die den gleichen Grad aufweist, wie die an den Handstücken durch die Verwitterung gebleichten Oberflächen. Zur eingehenderen Begutachtung der Vorgänge wurden ähnliche Versuche mit rezentem Fichtenholz gemacht, das ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wurde. Auch hierdurch bildete sich eine rotbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser braunschwarze Flocken abscheidet. Das Ergebnis ist demnach in beiden Fällen ein ähnliches und auch zu erwarten, denn, wie bekannt, bewirkt konzentrierte Schwefelsäure den Abbau der Holzstoffe. Trotz dieser, auch auf die organische Substanz der Kieselhölzer, deutlich erkennbaren Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure ist diese aber anscheinend keine intensive und durchgreifende, sondern lediglich eine solche oberflächlicher Art und höchstens noch an Schuppungsflächen kapillarer Dimensionen

gebundene. Dafür spricht auch das Verhalten der mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten Dünnschliffe. Diese weisen trotz einer längeren Einwirkung und trotz starken Erwärmens keine Schwärzung und Verkohlung auf, die man eigentlich erwarten müßte. Im Gegenteil, die mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten Dünnschliffe zeigen unter dem Mikroskop, gegenüber den nicht vorbehandelten Dünnschliffen eher eine Aufhellung. Die organisierte Substanz kommt deutlicher und klarer zum Ausdruck und zeigt ein besseres, reliefartiges Hervortreten gegenüber der Kieselsäure-Grundmasse. Auch Einzelheiten der organischen Struktur sind anscheinend besser zu erkennen. Dieses Verhalten ist so zu erklären, daß die, bei den nicht mit Schwefelsäure behandelten Dünnschliffen zwischen der Kieselsäure und den Zellwänden erscheinenden, dünnsten Schichten bräunender Substanzen, durch die Schwefelsäure teilweise herausgelöst wurden, was die Erhöhung des Reliefs erklären würde. Wir haben ja bereits (S. 32) darauf hingewiesen, daß neben der noch organisierten organischen Substanz in den Kieselhölzern auch frei gewordene organische Stoffe sich befinden, die aus physikalisch-chemischen Gründen sich in den meisten Fällen zwischen den Membranen und Kristallaggregaten niederschlagen dürften. Dafür sprechen auch die Beobachtungen, welche STACH (1928, S. 90) an Kohlendünnschliffen gemacht hat. Jedenfalls greift die konzentrierte Schwefelsäure die Gesamtheit der in den Kieselhölzern vorhandenen organischen Substanz nicht an, der Angriff ist selbst bei Dünnschliffdicke nur oberflächlicher Art. Außerdem werden jene Abbauprodukte herausgelöst, welche in der konzentrierten Schwefelsäure löslich sind. Damit dürfte auch in Übereinstimmung stehen, daß rauchende oder verdünnte Salpetersäure überhaupt keine Einwirkung erkennen lassen. Hierdurch unterscheidet sich auch die Angriffsfähigkeit der Schwefelsäure gegenüber jener anderer Säuren, sie ist aber keineswegs tiefgreifender Art. Es muß noch erwähnt werden, daß diese Versuche in der Hauptsache deshalb gemacht wurden, um eine bessere Einwirkung der in der Botanik angewendeten Reaktionsmethoden zu erzielen. Warum diese Hoffnung nicht erfüllt wurde geht aus dem Gesagten hervor (s. auch S. 34).

Ganz anders ist aber das Verhalten der konzentrierten Schwefelsäure gegenüber den durch Flußsäure herausgelösten Zellkomplexen, wie wir weiter unten sehen werden.

III. Natronlauge: Die Erkenntnis nun, daß es sich bei den Kieselhölzern Ägyptens um zwei verschiedene Erhaltungsformen der organischen Substanz handelt, die wir bereits wiederholt als Vermoderungs- und Humusform angesprochen haben, veranlaßte mich auch die Einwirkung von wässerigen Laugen auf die Kieselhölzer zu untersuchen. Hierzu wurden ausschließlich Pulver von stark gebräunten Kieselhölzern verwendet. Durch Kochen solcher Pulver in konzentrierten Laugen sollte einmal die umhüllende Kieselsäure gelöst werden, anderseits aber auch die etwa vorhandenen Humusstoffe in lösliche Form übergeführt werden. Tatsächlich erhält man aus solchen Hölzern bei längerer Einwirkung der Laugen auf dem Wasserbade auch kräftig dunkel-rotbraun gefärbte Lösungen, die natürlich daneben auch größere Mengen von gelöster Kieselsäure neben Rückständen der verwendeten Laugen enthalten. Diese beiden letzteren Produkte erschweren die Verarbeitung und Gewinnung der farbigen Auszugsstoffe. Trotzdem kann schon hier aus dem Filtrat beim Eindampfen bis zur Trockene eine schmutzig farbige Schmelze erhalten werden, deren Färbung beim stärkeren Erwärmen und Glühen wieder verschwindet. Schon diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß es sich um beigemengte, organische Stoffe

handelt, welche der Gewinnungsart und Farbe nach alkalilöslichen Humusstoffen angehören dürften. Um noch weitere Anhaltspunkte über den Charakter des solartigen, braunroten Produktes zu erhalten, wurde nun der Versuch gemacht, dieses in reinerer und konzentrierterer Form zu erhalten. Um dies zu erreichen wurde das gemischte Filtrat mit absolutem Alkohol durchgeschüttelt. Aus dem milchigen emulsionsartigen Gemisch trennt sich hierbei die rotbraune Substanz und sinkt in kleinen Tröpfchen zu Boden. Durch Wiederholung des Vorganges und Dekantieren kann man daraus die rote Flüssigkeit reiner und konzentrierter erhalten. Das gelartig eintrocknende rotbraune Produkt kann verkohlt und verbrannt werden. Unterwirft man außerdem dieses Konzentrat der Kataphorese, so zeigt sich ein Abwandern der braunen Lösung zur Anode, an welcher die braune Substanz gemeinsam mit der Kieselsäure in grauen Flocken ausgefällt wird. Die Graufärbung der Flocken verschwindet beim Glühen unter Zurücklassung der rein weiß gefärbten Kieselsäure. Auch hieraus ergibt sich also das Vorhandensein organischer Substanz, die rotbraun gefärbt ist, kolloidalen Charakter trägt und eine negative Ladung aufweist. All diese Eigenschaften weisen auf Humusstoffe hin.

Bei den mit Alkalien behandelten Gesteinen erhält man neben der rotbraunen Lösung außerdem auch noch einen Bodensatz. Dieser setzt sich aus drei Teilprodukten zusammen. Aus einem rotbraun gefärbten flockigen Niederschlag, aus schwarz-braunen, feinflockigen gelartigen Massen und aus einem weißen, teilweise lichtgelb gefärbten kristallinen Pulver. Behandelt man dieses Gemisch mit heißer Salzsäure, so lösen sich die rotbraunen Flocken darin auf und lassen sich als Brauneisen durch die Berliner Blaureaktion nachweisen. Die beiden übrigen Bodenkörper, insbesondere auch die schwarzbraunen Feinflocken, sind selbst bei längerem Kochen mit Salzsäure nicht in Lösung zu bringen. Die schwarzbraunen Flocken sind also keine gefärbten Metallhydroxyde. Nach dem Auswaschen kann man diese Flocken durch Abschlämmen und Sedimentieren konzentrieren. Sie weisen die nachfolgenden Eigenschaften auf. Beim Glühen in der Porzellanschale werden sie verbrannt. Unter dem Mikroskop erkennt man stark gebräunte organisierte Zellmembranen. Das Aussehen und die Farbe gleicht solchen Zellbestandteilen, welche man aus rezentem Torf durch Aufhellen mit Laugen gewinnen kann. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Objektträger wird die Farbe der Flöckchen dunkler und unter dem Mikroskop erkennt man deutlich die Verkohlung derselben durch die Schwefelsäure, wobei sich teilweise die Abscheidung einer rotbraunen, kolloidartigen Lösung bemerkbar macht. Ohne Zweifel liegen also in den schwarzbraunen Flocken des Bodensatzes organische Reste vor und zwar solche geformter Art.

Das dritte Produkt, das weiße Pulver, stellt das noch nicht ganz von der Lauge aufgelöste Ausgangsprodukt dar. Es besteht aus verätzten Quarzkristallen, an denen auch noch die mehr oder weniger gut isolierten Membranen hängen. (Weiteres über diese Quarze s. S. 45.)

Behandelt man nun Dünnschliffe mit Laugen, so kann man diese nicht einer so starken Einwirkung unterwerfen als die Gesteinspulver, da sonst die Schliffe in ihrem Verband aufgelöst werden. Bei kürzerer Behandlung lassen sich aber auch hier Aufhellungen der dunkel gefärbten Membranen zum Teil auch Verquellungen und Desorientierungen mikroskopischer Größenordnung feststellen. Auch hier werden, ähnlich wie bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure, die Zellwände in ihrer Raumanordnung deut-

licher und plastischer als bei den nicht mit Laugen behandelten Vergleichsschliffen der gleichen Kieselhölzer. Versuche, die mit Laugen vorbehandelten Schliffe durch die botanischen Holzstoffreaktionen weiter zu behandeln, geben auch hier keinen Erfolg. Lediglich eine Färbung mit Fuchsin gelingt.

IV. Flußsäure: Das radikalste Mittel zur Aufbereitung der Kieselhölzer steht uns in der Anwendung der Flußsäure zur Verfügung. Da aber Flußsäure bekanntlich auch organische Stoffe angreift und verändert, wurde zunächst ein orientierender Versuch mit rezentem Holz gemacht, das in Flußsäure abgeraucht wurde. Schon geringe Einwirkung läßt erkennen, daß hierbei die Membranen des Holzes eine Braunfärbung erleiden. Bei längerer Einwirkung geht dann die Farbe in eine intensivere Bräunung bis Schwärzung über, unter gleichzeitiger Herauslösung von organischer Substanz, wie die Färbung der Flußsäure selbst erkennen läßt. Unter dem Mikroskop weisen dabei die schwach behandelten Hölzer noch die Ligninreaktion auf, welche aber die stärker behandelten Hölzer nicht mehr erkennen lassen. Dieses Verhalten zeigt uns, daß Flußsäure Holzstoffe abbaut. Wie weit diese Beobachtung, wegen eventueller Verluste an organischer Substanz, bei quantitativen Analysen der Kieselhölzer von Bedeutung ist, ist mir nicht bekannt.

Für die Untersuchung der Kieselhölzer wurden nun etwa quadratzentimetergroße Gesteinssplitter verwendet, um möglichst zusammenhängende Zellaggregate durch die Auflösung der Kieselsäure zu erhalten. Dies gelang auch in einwandfreier Weise. Dabei zeigte sich auch an den freiwerdenden Membranen der Kieselhölzer, daß die Intensität der Einwirkung der Flußsäure die Farbe der organischen Substanz verschieden verändert. Schwache Einwirkung gibt helle, starke dunkle Braunfärbungen an den herausgelösten Membranen. Schon dieses Verhalten bringt zum Ausdruck, daß es sich um organische Substanzen handelt. Unter dem Mikroskop erkennt man denn auch reine Zellaggregate neben verätzten Quarzen und Zellmembranen, welche noch mit kleinen Quarzresten verwachsen sind.

Die reinen Zellaggregate weisen alle Einzelheiten der auch an den Dünnschliffen beobachtbaren organisierten Strukturen auf: Längs- und Querwände der Zellen, Hoftüpfel und dergleichen mehr. Es handelt sich also um herausgelöste, reine Zellkomplexe.[1] Die Färbung derselben ist im durchfallenden Licht hellbraun bis dunkelbraun, im auffallenden Lichte erkennt man eine mehr ins Rotbraun gehende Reflexionsfarbe. Die farblichen Eigenschaften kommen also jenen von Brauneisen-Gelflocken recht nahe. Daß es sich aber keineswegs um solche handelt, kann durch Färbeversuche mittels der Berliner-Blaureaktion bewiesen werden, die bei diesen Flocken stets negativ ausfällt. Die organischen Häutchen, denn um solche handelt es sich, geben mit den üblichen Holzstoffreagenzien keine Reaktionen. Sie lassen sich aber durch Fuchsin stark auffärben, wobei der Farbstoff auch beim Nachwaschen ohne Veränderung gut festgehalten wird. Dies beweist, daß es sich um Stoffe mit stark sorptiven Eigenschaften handelt. Erwärmte, konzentrierte Schwefelsäure bewirkt je nach Stärke der Einwirkung eine Dunkelfärbung beziehungsweise Schwärzung der Flocken, also eine Verkohlung, wie wir sie von organischen Stoffen her gewohnt sind. Auch trockenes Erhitzen führt zu dem gleichen Resultat. Größere Mengen der mittels Flußsäure herausgelösten Zellmembranen lassen sich beim Glühen im Porzellantiegel

[1] Vergleiche auch in Stromer 1933, S. 8, Lacroix' Nachweis der noch erhaltenen Zellwände an quartären Kieselhölzern, durch Herauslösen mit Flußsäure!

restlos verbrennen. Auch diese Ergebnisse zeigen demnach einwandfrei, daß die ägyptischen Kieselhölzer organisierte organische Substanz enthalten.

Von Interesse ist nun noch das Verhalten dieser Zellreste beim Eintrocknen. Es zeigte sich nämlich, daß die zwecks Herstellung von Dauerpräparaten getrockneten Zellmembranen ihre organisierte Struktur mehr oder weniger stark verlieren. An Stelle derselben erhält man homogene braungefärbte Produkte. Eine systematische Untersuchung läßt nun erkennen, daß sowohl langsam als auch rasch getrocknete Präparate (Lufttrocknung, Trockenofen, Exsikkatortrocknung) durchwegs ähnliches Verhalten aufweisen: Die eintrocknenden Zellaggregate zerfließen. Dieses Zerfließen ist um so stärker, je konzentrierter die organischen Substanzen auf dem Objektträger sind. Dabei weisen beim vollständigen Trocknen die konzentrierteren Massen typische Gelschrumpfungsrisse auf. Mit anderen Worten, die organische Substanz wird zum Koa-Gel, möglicherweise sogar, wie einzelne Beobachtungen vermuten lassen, unter Synäresis. Jedenfalls ist hierdurch auch bewiesen, daß es sich bei den organischen Resten der Kieselhölzer nicht nur um topochemisch abgebaute Zellbestandteile handelt, sondern um Substanzen, welche ihre kolloiden Eigenschaften bis in die Gegenwart erhalten haben. Dies geht aus dem Zerfließen, der Koagelbildung und der Sorption hervor.

d) Art und Alter der untersuchten Kieselhölzer: Auf Grund der vorliegenden Darstellungen könnte nun der Einwand entstehen, daß es sich bei jenen ägyptischen Kieselhölzern, welche in so eindeutiger Weise das Vorhandensein der organisierten Struktur und organischen Substanz aufweisen, um besonders junge Kieselhölzer handeln würde. Es muß demgegenüber zunächst betont werden, daß mir zu den Untersuchungen durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Stromer und von Herrn Dr. Kräusel ein Material zur Verfügung gestellt wurde, das an die hundert Handstücke und über zweihundert Dünnschliffe umfaßt. Hierzu kommen noch einige Dutzend von mir selbst hergestellter Präparate. Die Hauptmenge dieser Hölzer stammt allerdings aus dem versteinerten Wald östlich von Kairo (Unteroligocän), es liegt aber auch eine größere Anzahl aus der libyschen Wüste, etwa von Assuan an bis zum Nildelta hinauf, vor. Dem geologischen Alter nach entstammen sie der Baharîje-Stufe und dem nubischen Sandstein (mittlere und obere Kreide) bis zu den Schichten des Mittel-Pliocäns herauf. Unter all diesen Stücken ist der unter Ia und b geschilderte Erhaltungszustand anzutreffen, so daß schon daraus hervorgeht, daß das geologische Alter auf das Vorhandensein der organischen Substanz keine nennenswerten Einflüsse ausübt. Für die unter Ic dargelegten chemischen Spezialuntersuchungen wurden nun neben anderem noch besonders folgende Belegnummern herangezogen:

Mü 771: unbest. Laubholz; Regenfeld, Libysche Wüste, Nubischer Sandstein, obere Kreide.

Mü 776: unbest. Laubholz; Regenfeld, Libysche Wüste, Nubischer Sandstein, obere Kreide.

Mü 1014: unbest. Laubholz; nördl. Dabadib, Chargeh, Nubischer Sandstein, obere Kreide.

Ohne Nr.: *Paradoxopteris Stromeri*; Baharîje-Kessel Nord, unterstes Cenoman.

Mü 778: *Acacioxylon ant.*; Fluviomarine Sande, nördlich Fajum, Quatranistufe, Unteroligocän.

Mü 791: *Capparidoxylon*; Querunsee, Fajum, unteres Oligocän oder Obereocän.

All diese Hölzer zeigen bei der Behandlung mit Flußsäure die herausgelösten Membranen. Da es sich dabei um Hölzer der verschiedensten Horizonte handelt, so ergibt sich auch hieraus, daß geologisches Alter und Erhaltung der organischen Substanz nicht voneinander abhängig sind.

II. Die Kieselsäure in den ägyptischen Kieselhölzern

Den Hauptbestandteil der Kieselhölzer nimmt nun in stofflicher Hinsicht die Kieselsäure ein.[1] Sie bildet das Konservierungsmittel der organischen Substanz, wobei neben dem Stoff selbst, durch die Kieselsäure und deren anders gearteten optischen Eigenschaften, auch die Struktur der organischen Substanz in hervorragender Weise erhalten und beobachtbar wird. Es gibt wohl kaum eine zweite Mineralsubstanz, welche vorgegebene Strukturen in der Natur so zu erhalten vermag, als dies gerade bei der Kieselsäure der Fall ist. Das zeigt vor allem die Verkieselung verschiedenster Gesteine (Storz 1931). Die Kieselsäure nimmt also eine Sonderstellung bei den pseudomorphosierenden Vorgängen ein, welche auch auf besondere physikalisch-chemische Eigenschaften der Kieselsäure hinweist. Dispersität, Beweglichkeit und Angriffswert auf der einen Seite, Keimzahl, Kristallisationsvermögen und Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle auf der anderen Seite bilden die Hauptfaktoren in dieser Hinsicht. Organischen Stoffen gegenüber zeigt sie besondere Neigung zur Silicifikation der Holzstoffe, worauf das Vorhandensein von Kieselhölzern in den verschiedensten Formationen und Erdteilen hinweist, während andere organische Stoffe, mit Ausnahme des Konchyolins, von einer Silicifikation kaum betroffen werden.

Dieses Verhalten der Kieselsäure gegenüber den Hölzern legt uns außerdem beachtenswerte Fragen über die Herkunft der Kieselsäure, den Dispersitätsgrad, den Vorgang der Imprägnation und über die Kristallisation vor, Fragen, zu denen im nachfolgenden zum Teil Stellung genommen werden soll.

a) Die Modifikationen der Kieselsäure in den Kieselhölzern: Die Kieselsäure tritt in den Gesteinen in der Hauptsache als Opal, Quarz, Quarzin und Chalcedon auf. Von diesen vier Modifikationen ließen sich in den ägyptischen Kieselhölzern mit Bestimmtheit nur die letzten drei Arten nachweisen. Dabei steht der Quarz quantitativ an erster Stelle. Dann folgt der Chalcedon, während der Quarzin nur untergeordnet auftritt und sich als allein herrschende Modifikation überhaupt nicht zeigt.

Über den qualitativen und quantitativen Ablauf der Silicifikation habe ich bereits in einer früheren Arbeit (Storz 1931) eingehend berichtet. Manche der dort aufgestellten Grundgesetze und Gliederungsversuche haben nun auch für die Untersuchung der Kieselhölzer Bedeutung.

In der Hauptsache bildet die Kieselsäure in den Kieselhölzern die allein vorhandene Mineralart und erfüllt den ihr dargebotenen Raum vollständig. Nur in vereinzelten Fällen konnte an Stelle der Silicifikation eine Karbonatisierung beobachtet werden, wobei in vereinzelten Fällen eine nachfolgende Verdrängung des Karbonats durch die Kieselsäure stattgefunden hat, also eine Verkieselung des Karbonats.

---

[1] Dies geht auch aus den zahlreichen Analysen von H. Kraut hervor (Kraut 1933, S. 22).

I. Der Quarz: Dieses Mineral verhält sich der Größenordnung der Kristalle nach, deren Umgrenzungen und Einordnung in den vorgegebenen Zellverband, recht verschieden. Mikroskopisch kleinste Kristalle wechseln mit solchen von fast makroskopischen Größenordnungen ab. Die Kristallgröße bedingt den auf S. 26 geschilderten petrographischen Charakter der Kieselhölzer. In manchen Hölzern ist eine Keimanlage der einzelnen Quarzkristalle zu beobachten, wie Figur 9 aufweist. Idiomorph entwickelte Kristalle gleicher Größenordnung benützen in diesen Fällen die Zellwände als Anhaftpunkte. Von einer gewissen Größe an adsorbieren sie trübende Substanzen, vermutlich organische Abbauprodukte, wodurch das erste Kristallisationsstadium festgehalten wird. Beim orientierten Weiterwachsen breiten sich dann die einzelnen Individuen oft auch über die Zellmembranen aus (Fig. 9, a), wobei die quantitative Entwicklung von der jeweilig gün-

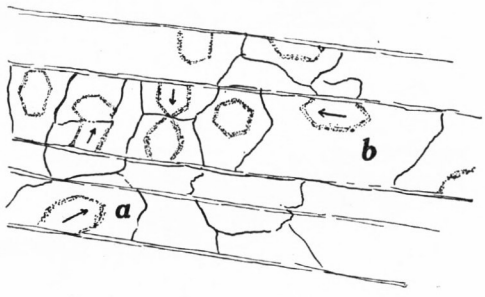

Fig. 9. Mü 6. *Palmoxylon Aschersoni.* Gleich große Quarzkeime durch Adsorption trübender Substanzen erkennbar. Die Lage der c-Achse (Pfeile) zu den Zellwänden bestimmt die Größe beim Weiterwachsen der Keime (vgl. b). Vergr. ca. 230.

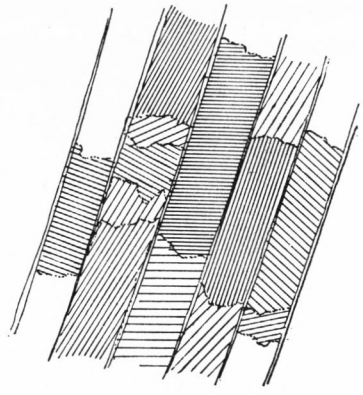

Fig. 10. Mü 6. *Palmoxylon Aschersoni.* Oligoblastische Entwicklung der Quarzkristalle innerhalb der Zellräume. Vergr. ca. 230.

stigsten Lage der c-Achse abhängt (Fig. 9, b). Es spielt also auch hier, wie bei anderen Silicifizierungsvorgängen, das Gesetz der c-Achsen eine maßgebende Rolle (Storz 1931, S. 165). Kieselhölzer mit einer erkennbaren Keimanlage sehen wie mit Kristallkeimen geimpft aus und lassen uns erkennen, daß die Kristallisation ein etappenweiser Vorgang sein kann. Sie weisen aber ebenso auch auf ein Adsorptionsoptimum des Quarzes hin, wobei durch dieses, wie das Weiterwachsen der Kristalle kundgibt, eine Immunisierung nicht erfolgt ist.

Die Größe der Quarzkristalle kann nun zu der Größenordnung des vorgegebenen Zellnetzwerkes in nachfolgender Beziehung stehen: Die einzelnen Kristalle sind um ein Vielfaches kleiner, als die von den einzelnen Zellen umgrenzten Räume. Eine derartige Entwicklung wollen wir in Übereinstimmung mit den Strukturabbildungsvorgängen bei der Verkieselung (Storz 1931, S. 244) als eine polyblastische Entwicklung bezeichnen. Sind hingegen die einzelnen Quarzkristalle den Zellräumen annähernd gleich groß entwickelt, so liegt eine oligoblastische Kristallisation vor (Fig. 1, 2 und 10), sind die einzelnen Kristalle aber größer als die Zellräume selbst (Fig. 11 u. 12), so bezeichnen wir die Entwicklung der Quarzkristalle als eine solche hyperblastischer Art.

Bei den untersuchten Kieselhölzern tritt die polyblastische Ausbildung verhältnismäßig zurück. Die Strukturen derartiger Quarzaggregate erscheinen dann, wegen Herabsinkens der Dimensionen der Quarzkristalle unter die Dicke der Dünnschliffe und den damit verbundenen Überlagerungen, als verzahnt und feinquarzitisch. Eine besonders betonte Orientierung der Quarze macht sich dabei nicht geltend, da die Keimlage ziemlich willkürlich ist (vgl. z. B. Fig. 9) und die Zahl der vorhandenen Keime als verhältnismäßig groß angesehen werden muß.

Weit häufiger ist nun die oligoblastische Kristallisation zu beobachten. Sie tritt besonders bei dickwandigen Zellaggregaten und verstärkten Einzelteilen der Membranen auf. Bei den mit Flußsäure behandelten Präparaten (S. 45) zeigt sich zum Beispiel nicht

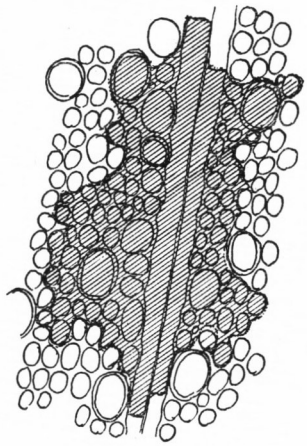

Fig. 11. Mü 3. *Dombeyoxylon aegyptiacum.* Hyperblastische Entwicklung eines Quarzkristalles (einheitliche Schraffur), der eine Vielheit an Zellkomponenten erfaßt und durch seine Umgrenzung abbildet. Vergr. ca. 230.

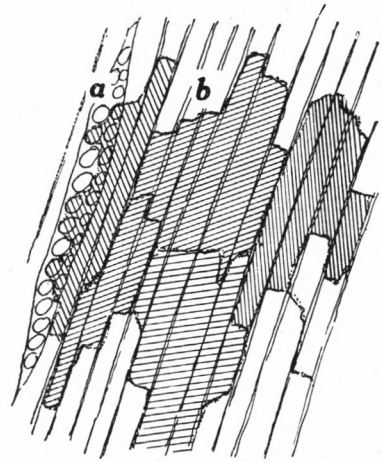

Fig. 12. Mü 22. *Dombeyoxylon aegyptiacum.* Hyperblastische Kristallisation. Die einzelnen Quarze sind größer als die Zellen und in ihrer Umgrenzung von der organischen Struktur abhängig (vgl. a und b). Vergr. ca. 230.

selten die Erscheinung, daß in ringförmigen Wandverdickungen der Hoftüpfel runde Einzelquarze liegen, deren übergreifendes Wachstum auf andere Zellteile hier durch die verdickte organische Substanz verhindert wurde. Solche Quarze sind dann auch schwerer herauslösbar als jene der direkten Nachbarschaft. Beispiele der oligoblastischen Kristallisation geben die Fig. 1, 2, 10, 13. Sie lassen erkennen, daß diese auch bei dünnwandigen und langgestreckten Zellen auftreten kann. Die oligoblastische Entwicklung hängt von der Vollkommenheit der Erhaltung der Zellwände ab, wie dies besonders die Fig. 1 (S. 28) aufweist. Bei a erkennen wir drei einzelne Quarzindividuen, welche den verfügbaren Raum dreier Zellen einnehmen, deren Membranen gut erhalten sind. Bei b greifen die einzelnen Quarze bereits auf zwei und drei Zellen über und bei c, wo wir eine starke Desorganisation der Zellwände vorfinden, wird der gesamte Raum von einem Quarzindividuum eingenommen. Neben dem Erhaltungszustand der Zellen spielt aber auch noch die Keimzahl der Kristalle und deren Wachstumsgeschwindigkeit eine Rolle. Von weiterer Bedeutung sind noch die Wachstumsgrenzen der einzelnen Quarze. Bei flüchtiger Betrachtung entsteht

der Eindruck, daß die einzelnen Quarze an den Zellwänden absetzen würden, wie dies etwa Fig. 13 bei 1 und Fig. 1 bei a andeutet. Dagegen spricht aber schon die Verbandfestigkeit der Kieselhölzer. Durch mikroskopische Untersuchungen kann man feststellen, daß Sprünge und Abreißstellen nicht den Zellwänden konform laufen, sondern daß sie die Kristalle und die Zellmembranen gemeinsam durchsetzen; die Zellwände sind mit Kieselsäure durchtränkt. Die Grenzzone der Quarze und der Kornverband hängen dabei der Form nach ebenfalls von dem Erhaltungszustand der organischen Substanz ab. Sind die Zellmembranen in ihrer Homogenität so stark zerstört, daß sie uns als feinstes Körnchenaggregat erscheinen, so sind die Kristallgrenzen ziemlich geradlinig entwickelt, wie etwa

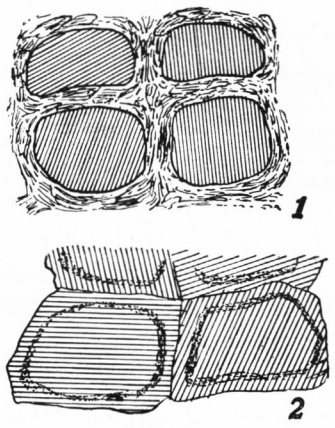

Fig. 13. Berl. 869. *Dadoxylon aegyptiacum.* Die schwach humifizierten Zellwände zeigen verschiedenen Erhaltungszustand. Bei 1 zusammenhängende Membranen, verzahnte Verwachsungsgrenzen (nicht gezeichnet) der Quarze bedingend. Bei 2 zu Trübungsreihen aufgelöste Zellwände die geradlinigen Verwachsungsgrenzen der Quarze deutlich erkennen lassend. Oligoblastische Kristallisation. Vergr. ca. 220.

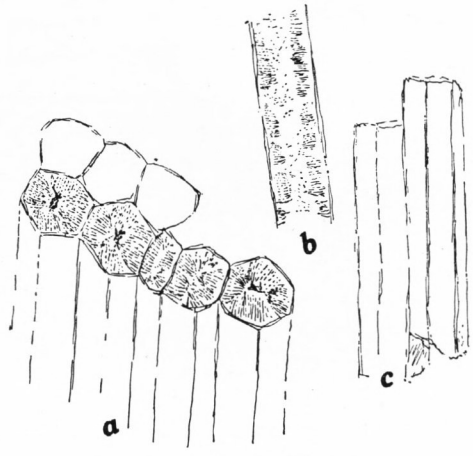

Fig. 14. Mü 1020. *Dadoxylon aegyptiacum.* Silicifikation durch Chalcedon, dessen Fasern ± senkrecht zu den Zellwänden stehen (b) und im Querschnitt (a) rosettenartig angeordnet erscheinen. c mikroskopisch-stengelige Zerteilbarkeit dieses Holzes. Vergr. ca. 230.

bei Fig. 13/2, denn in diesem Falle wird der Kristallisation kein wesentliches Hindernis entgegengestellt. Sind die Membranen hingegen in wenigstens mikroskopisch geschlossen erscheinender Einheit vorhanden (Fig. 13, 1), so werden die Grenzen der Kristalle, durch die punktweise sich ändernde Wachstumsbehinderung unregelmäßig, verzahnt. Reißen die Zellwände unter Bildung organisch-leerer Räume auseinander (Fig. 4 bei 1), dann können in derartigen sekundären Hohlräumen kleine Einzelkristalle anschießen, welche als Feinquarzaggregate, als ein Kristallzement, die großen Kristalle verbinden. Durchdringen Einzelquarze die Zellmembranen und ist die Doppelbrechung der organischen Substanz noch erhalten, so kommt es dabei in den Durchwachsungszonen natürlich zu Interferenzerscheinungen zwischen den beiden Substanzen. Findet die oligoblastische Kristallisation in langgestreckten Zellen statt, so kommt es zur Entwicklung leistenförmiger Kristalle, welche dann gleichzeitig auch indirekt die organische Struktur, unter gekreuzten Nikols,

abbilden, wie etwa Fig. 2 und 10 aufweist. In solchen Fällen kann die Anpassung der anorganischen an die organische Struktur eine so gute sein, daß auch Änderungen der Durchmesser der Zellen zum Ausdruck kommen (Fig. 2, S. 28). Dabei entwickeln sich im allgemeinen alle jene Kristalle, welche mit der c-Achse (s. S. 41) parallel den Zellwänden liegen, besser als jene mit einer Querlage. Es entsteht demnach ein annähernd gefügegeregeltes Quarzaggregat, das besonders gut unter Anwendung von Rot I zu erkennen ist, wobei selbst in denjenigen Kieselhölzern, bei welchen die Zellstruktur etwas schlecht hervortritt, diese gut erkennbar wird.

Die hyperblastische Kristallisation der Kieselsäure in den ägyptischen Kieselhölzern erreicht der Häufigkeit nach unter den Strukturarten die Vormacht. Sie kann mit einem rücksichtslos über die organische Struktur Hinwegkristallisieren der Kieselsäure bezeichnet werden, mit einer Durchkristallisation über einen mikro- oder selbst submikrodispersen Stoff hinweg. Bei der in Fig. 11 und 12 dargestellten hyperblastischen Entwicklung der Quarze erfassen die einzelnen Quarzkristalle eine Vielheit gleicher oder verschiedener Zellformen. Die Kristalle können dabei, wie etwa in den Kieselhölzern mit zuckerkörnigem Bruch, sogar makroskopische Größe erreichen und unbehindert über die organische Struktur hinweggewachsen sein. Die groben Umrisse der einzelnen Kristalle passen sich dabei den vorgegebenen Zellformen an, wie Fig. 11 für rundliche und Fig. 12 für längliche Zellformen erkennen läßt. Rechteckige Zellen geben daher Anlaß zur Bildung von zackigen Quarzen (Fig. 12 b), rundliche Zellaggregate entwickeln lappig — buchtige Kristalle (Fig. 11 und 12, a). Dabei beherrscht die Längsrichtung auch in diesen Fällen die quantitative Entwicklung der Einzelquarze. Das Übergehen des einen in den anderen Grenzverlauf ist charakteristisch für die Anpassungsfähigkeit der Kristallisation an die organische Struktur. Es ist selbstverständlich, daß auch bei der hyperblastischen Kristallbildung die Größe der einzelnen Kristalle von dem Erhaltungszustand der Zellmembranen abhängt.

Von allgemeinem Interesse für den Ablauf der Silicifikation der ägyptischen Kieselhölzer ist es noch, daß sich in keinem Falle bei der Silicifizierung durch Quarz eine typische Einkieselungsstruktur hat erkennen lassen, das heißt eine Ausbildung von Stengelquarzen, die senkrecht zu den Zellwänden angeordnet sind. Eine derartige ist hingegen häufig bei der reinen Einkieselung von Haarrissen und Sanden zu beobachten, in der Art der konformen Einkieselung (Storz 1931, S. 163 u. 147). Bei den Kieselhölzern tritt sie uns nur in vereinzelten Fällen, in der Einkieselung von großen Zellräumen entgegen. Dies besagt, daß die Silicifizierung der Kieselhölzer nicht einer gewöhnlichen Einkieselung gleichkommt, sondern einer solchen, die unter dem Einfluß der Zellstruktur steht, wobei, wie bereits erwähnt, auch eine Durchkieselung der Membranen mitstattfindet. In manchen der ägyptischen Kieselhölzer sind nun die Quarzkristalle nicht einfacher Art, sondern, wie auch bereits Wetzel (Wetzel 1913) festgestellt hat, von zonarem Bau (Rhythmische Kristallisation, Storz 1931, S. 179). Dabei scheint sich auf den verschiedenen Kristalloberflächen, in einem gewissen Rhythmus, feindisperse organische Substanz abgesetzt zu haben. Andere Quarze wiederum schließen ohne Wachstumsstörungen größere Schuppen von humifizierten Membranen ein, wie die Fig. 3 auf S. 29 bei b erkennen läßt. Auch annähernd homogen braun gefärbte Quarze sind in einzelnen Kieselhölzern vorhanden, wobei diese dilute Färbung wohl von gelösten organischen Stoffen herkommen dürfte.

II. Der Quarzin: Quarzin bildet die faserige Modifikation der Quarzkieselsäure. Diese erscheint bei den Kieselhölzern nur in untergeordneter Weise und in Mischung mit Quarz oder Chalcedon. Nur in Großzellräumen tritt Quarzin als allein ausfüllende Mineralsubstanz auf, Kristallrosetten bildend.

III. Der Chalcedon: Im Gegensatz zum Quarzin zeigt sich der Chalcedon in den ägyptischen Kieselhölzern auch als alleinige Modifikation der Kieselsäure. Sein Auftreten scheint durchwegs an eng-kapillare und langgestreckte Zellaggregate gebunden zu sein. Dabei ist er, wie Fig. 14 (S. 43) aufweist, in einer mehr oder weniger vollkommenen Bänderform, konform zu den Zellwänden, angeordnet, das heißt die Fasern und Faserbüschel stehen annähernd senkrecht zu den Zellwänden (Fig. 14 a u. b). Durch diese besondere Anordnung, die beim Chalcedon allerdings weit leichter als bei den übrigen Modifikationen der Kieselsäure eintritt, wird eine Gefügeregelung in den Dünnschliffen hervorgerufen, welche die Hauptzüge der organisierten Struktur abbildet. Bei Querschnitten erscheint der Chalcedon dann in Abhängigkeit dieser Anordnung in Rosettenform (Fig. 14 a). Beachtenswert ist die Verbandsfestigkeit dieser Kieselhölzer, die keineswegs so groß ist wie jene, welche durch Quarz mineralisiert wurden. Pulverpräparate weisen demnach einen stengeligen Zerfall auf (Fig. 14c) der sich auch an den Dünnschliffen verfolgen läßt.

IV. Ätzversuche an Quarzaggregaten: Bei der Behandlung mit Flußsäure wurden unter den noch unvollständig aufgelösten Quarzen verschieden große und verschieden geformte Restkristalle erhalten (S. 38), die uns noch einige Hinweise auf Struktur und Verband der Kieselsäure mit der organischen Substanz geben. Die reinen, nicht mehr mit organischer Substanz behafteten Quarze erscheinen als dünne Leisten und Leistenbündel, wobei die Länge die Breite um ein Vielfaches übertrifft. Feine Quergliederungen dieser Leisten sind häufig vorhanden und lassen die Quarze kammähnlich erscheinen, wobei die Zinken kaum einige Mikromillimeter lang sind. Einzelleisten von geringerer Quergliederung weisen Buchten und Löcher auf, die meist unter ein Mikron heruntergehen. Andere Quarze wiederum lassen regelmäßig angeordnete feinste Löcher erkennen, sie sind Siebplatten- oder auch nagelbrettähnlich und als Positiv- und Negativformen von Siebröhren aufzufassen. Flaumfederartig zerteilte Formen sind ebenso häufig wie blockartig zerteilte. Oft sieht man ringförmige Quarze, welche noch die Membranen umspannen, oder kugelförmige Quarze, die von ringförmiger organischer Substanz umkleidet werden. Dünnste Leistenflitter oder Blättchen von kaum Mikrongröße hängen an den herausgelösten Membranen oder erscheinen in diesen eingebettet. Größere Quarze sehen rinnenartig durchfurcht aus oder gabelartig, wenn die eine Seite von der Quarzsubstanz geschlossen ist. Nicht selten sind auch Einschlüsse von dünnsten Restmembranen in größeren Quarzen. Dabei löschen unter gekreuzten Nikols auch diese so vielgestaltig entwickelten Quarze meist einheitlich aus.

Bei der Auflösung der Kieselsäure erfolgt nun der Angriff vor allem zuerst an den Inhomogenitätszonen, das heißt an den Grenz- und Durchmischungszonen zwischen der Kieselsäure und den Zellbestandteilen. Dieses Verhalten erklärt auch die beobachteten Quarzformen der Entstehung nach. Aus der Art und Vielgestaltigkeit der Formen selbst aber ist erkenntlich, wie innig der Verband der Kieselsäure mit der organischen Substanz ist, und wie jede Porosität der Zellmembranen benutzt wird, um diese mit Kieselsäure zu durchsetzen, und wie diese Verbindungsstellen genügen, um die Kristallisation orientiert fortzusetzen.

Zu dieser selbst mögen noch folgende Ergänzungen gemacht werden. Bei den meisten Fällen erscheint uns der das organische Netzwerk durchsetzende Kristall homogen. Dies gilt namentlich für die polyblastisch entwickelten Quarze. Bei feineren Aggregaten beobachtet man allerdings auch teilweise dünne erste Ansatzhäute der Kieselsäure, welche die Membranen also gleichsam als erste Schicht anorganischer Substanz umhüllen. An diese schließt sich dann die eigentliche Hauptfüllmasse der Kieselsäure an, wobei aber doch zum größten Teil eine optische Homogenität erreicht wird.

V. Herkunft der Kieselsäure: Die große Verbreitung der Kieselhölzer in der ägyptischen Wüste spricht dafür, daß die Silicifikation durch einen regionalen Vorgang herbeigeführt wurde. Als solcher kommt, wie ich schon früher ausgeführt habe (Storz 1928, S. 11) nur die Verwitterung in Betracht. Besonders günstig sind hierfür klastische Silikate, da sie einmal große Gesamtoberflächen für die Einwirkung der Verwitterung darbieten und ferner auch, selbst unter klimatisch ungünstigeren Verhältnissen, eine günstige Wasserführung bedingen. Solche Bedingungen sind in großen vegetationsarmen Schotterfeldern und Sanden gegeben. In diesem Zusammenhang ist der Hinweis wichtig, daß die einwandfrei im Anstehenden aufgefundenen Kieselhölzer Ägyptens ausschließlich in sandigen Ablagerungen angetroffen wurden (Stromer 1924, S. 22 IV). Damit ist die erste Forderung, das Vorhandensein klastischer, silikatischer Gesteine, erfüllt. Es müßte nun nur noch der Nachweis erbracht werden, daß innerhalb dieser Sande auch eine Verwitterung abgelaufen ist, welche zur Entstehung von Kieselsäurelösungen führte. Leider lagen für einen derartigen Beweis nur einige Vorkommen vor. Ein derartiges, unbekannten Fundortes, zeigte um den Holzkörper noch eine umhüllende Sandsteinkruste, die nur Quarze aufwies, aus welchen die mit denselben verwachsenen Feldspäte herausgewittert waren. Sie führt also sogenannte Reliktquarze (Storz 1928, S. 69), die beweisend für die Bildung freier Kieselsäure innerhalb eines Sedimentes sind. Ein anderes Vorkommen dieser Art lag in mehreren Stücken vor, die Stromer im Wadi Faregh gesammelt hatte. Teils waren bei diesen Vorkommen die Kieselhölzer noch mit dem Einbettungsmittel in Verbindung, teils war aber auch das Kieselholz aus diesem vollständig ausgewittert, so daß nunmehr röhrenartige Sandsteine vorliegen. Die Sande sind mittel- bis grobkörnig und mit einem Kieselsäure-Brauneisenzement verkittet. Im Dünnschliff lassen sich auch bei diesem Vorkommen Reliktquarze nachweisen und im Bindemittel sekundäre-authigene Kieselsäure neben Brauneisen. Auch reine Sandsteine Ägyptens zeigen derartige Verwitterungsvorgänge interner Art, unter Bildung von Reliktquarzen und freier Kieselsäure, wie ich an einem Vorkommen eines eingekieselten Sandsteines aus der Baharîje-Oase Ägyptens bereits früher nachgewiesen habe. (Storz 1928, Taf. III, Abb. 24). Aus allen diesen Beobachtungen läßt sich also ein bestehender Zusammenhang zwischen Verwitterung und Bildung freier Kieselsäure erkennen. Es besteht demnach zumindest die Wahrscheinlichkeit, daß auch bei der Silicifikation der ägyptischen Kieselhölzer, ähnlich, wie bei den umfassenden Silicifizierungsvorgängen in der Namib (Storz 1931) die Kieselsäure eine aus dem einbettenden Sediment stammende Verwitterungslösung darstellt. Zu einer ähnlichen Ansicht gelangt übrigens auch Felix (1897, S. 190), wenn er sagt: „Der Ursprung der Kieselsäure ist in den die Hölzer umgebenden Gesteinen zu suchen."

Ist mit diesen kurzen Hinweisen die Herkunft der Kieselsäure einigermaßen geklärt, so ist damit noch nicht über die chemischen oder besser die physikalisch-chemischen Grund-

lagen des Vorganges der Silicifikation selbst etwas Positives ausgesagt. Bei der Verkieselung der Mineralsubstanzen bestehen für die Erklärung des Vorganges bereits gewisse Schwierigkeiten, zu denen ich in einem kurzen Abschnitt: „Die chemischen Grundlagen der Verkieselung" bereits früher (STORZ 1931, S. 216—225) Stellung genommen habe. Diese Schwierigkeiten erhöhen sich bei den Kieselhölzern durch das Vorhandensein organischer Substanzen, die dem Silicifizierungsprozeß unterlegen haben. In der vorliegenden Arbeit habe ich bereits auf S. 25 und 29 auf die für diesen Vorgang wichtigen neueren Literaturangaben und Ansichten Bezug genommen. Für die Silicifikation der Kieselhölzer liegen die wichtigsten Probleme dieser Art in der Wanderung und in dem Absatze der Kieselsäure innerhalb der Hölzer. Da eine Durchtränkung und Durchdringung eines Gewebes durch molekulare Lösungen leichter erfolgen kann als durch kolloidale, so wäre einer Kieselsäurelösung der ersteren Art bei der Silicifikation der Vorzug zu geben. Auf diese Tatsache hat ja auch gerade WILLSTÄTTER hingewiesen (WILLSÄTTER 1931). Dabei ist allerdings zu beachten, daß die von ihm gefundene Monokieselsäure in ihrer Beständigkeit zeitlich sehr beschränkt ist und die Lebensdauer außerdem von einem ganz bestimmten p_H-Wert abhängig ist. Anderseits wissen wir aber auch, daß die kolloide Kieselsäure ein hydrophiles Sol ist, das in Gesteinskapillaren gut bewegungsfähig bleibt, und nach der Gelbildung durch Umstehen kristallisieren kann. Bei topochemisch abgebauten und physikalisch aufbereiteten Zellmembranen (vgl. S. 29 mit 31) besteht jedenfalls für eine Solwanderung keine große Schwierigkeit mehr. Außerdem ist auch in der Aufnahmefähigkeit von Wasser, Durchtränkungsfähigkeit, zwischen frischem, dürrem stark ausgetrocknetem Holz oder gar vermodertem und humifiziertem ein sich steigernder Unterschied feststellbar. Für den Übergang der gelösten Kieselsäure in den festen Aggregatzustand (Absatz) haben sich bisher bei den ägyptischen Kieselhölzern keine einheitlichen und eindeutigen Hinweise derart ergeben, ob die Kristallisation allein durch Wachstum oder durch Umstehen vor sich gegangen ist. Die meisten Kieselhölzer weisen ein geschlossenes Quarzaggregat auf, einige rhythmische Kristallisation (S. 44) und andere endlich ein Zwischenkeimstadium (vgl. Fig. 9, S. 41). Die beiden letzten Arten weisen auf eine kürzere oder längere Unterbrechung der Kristallbildung hin, und vielleicht auch auf eine Unterbrechung in der Stoffzufuhr selbst.

III. Die organische Substanz und deren quantitativ-chemischen Verhältnisse

Die im vorausgehenden niedergelegten Ergebnisse qualitativer Art verlangen nun noch ein kurzes Eingehen auf das quantitative Stoffproblem der Kieselhölzer. Analysen von Kieselhölzern liegen von den verschiedensten Autoren vor. Sie wurden, soweit sie von Bedeutung sind, in der Arbeit von E. STROMER „Unser bisheriges Wissen über die Bildung von Kieselhölzern" (STROMER 1933, S. 12) zusammengestellt und besprochen. Daraus ergibt sich, daß das Vorhandensein der organischen Substanz nur in einigen Fällen nachgewiesen wurde und daß der Prozentgehalt mit wenigen Ausnahmen (STROMER 1933, S. 11) nur sehr geringer Art ist. Für die Kieselhölzer Ägyptens, unter Heranziehung von Vergleichsmaterial aus anderen Ländern, hat nun neuerdings H. KRAUT (1933) chemisch quantitative Untersuchungen ausgeführt und dabei stets die organische Substanz besonders be-

rücksichtigt. Aber auch bei diesen Analysen ergab sich ein verhältnismäßig nur geringer Prozentsatz von organischer Substanz. Es besteht also zwischen den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und den Arbeiten quantitativer chemischer Richtung ein gewisses Mißverhältnis (s. auch S. 32). Worin dieses begründet ist, soll nun im nachfolgenden dargelegt werden.

Vielfach besteht die Vorstellung, daß die Kieselhölzer eine nicht unbeträchtliche Menge von organischer Substanz oder Kohlenstoff ergeben müßten, wenn die beobachtbare organisierte Struktur auf das Vorhandensein von organischer Substanz zurückzuführen ist. Aus der vorliegenden Arbeit geht nun zunächst hervor:

1. Daß zwischen der organischen Substanz und der Kieselsäure ein inniger Verband besteht (s. auch S. 45), und daß sogar die erstere von der Kieselsäure durchtränkt wurde.

2. Daß die organische Substanz zwar zum größten Teil noch organisiert ist, daß sie aber anderseits auch topochemisch in verschiedenem Maße abgebaut ist, so daß dem lebenden Holze gegenüber ein wohl nicht unwesentlicher Verlust an organischer Substanz eingetreten ist.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte soll nun einmal eine Stoffbilanz hinsichtlich des möglichen Prozentsatzes an Kohlenstoff in den Kieselhölzern aufgestellt werden. Unter der Voraussetzung eines rechnerisch einfachen Falles, daß die einzelnen Zellen zylindrische Aggregate darstellen, deren Grundfläche sich zur Länge wie 1 : 2 verhält und deren Wandstärke 10% des gesamten Zellraumes ausmachen würde, erhalten wir in den Kieselhölzern bei Berücksichtigung der Massenverteilungen (Quarz $s = 2{,}6$; Holz $s = 0{,}2$) einen Gehalt an organischer Substanz von etwa 1,7%. Dieser würde annähernd einem Kohlenstoffgehalt von 0,8% entsprechen. Nach den Analysen und Darstellungen von H. KRAUT (1933, S. 17/8) würde also das kohlenstoffreichste Kieselholz noch fast 10% der ursprünglichen organischen Substanz enthalten. Er gibt die Grenze des quantitativen analytischen Nachweises mit 0,01% C an. Das entspricht ungefähr 1% der ursprünglichen Holzsubstanz. Dies wäre das Verhältnis unter Voraussetzung einer geschlossenen Raumerfüllung des Zellnetzwerkes und unter der Annahme, daß die vorhandenen Zellmembranen selbst reine organische Substanz darstellen und von der Kieselsäure nicht durchsetzt und durchtränkt werden. Die vorliegenden Untersuchungen lassen aber erkennen, daß diese Annahme keineswegs erfüllt ist.

Die Kieselhölzer stellen keineswegs einen homogen zusammenhängenden Stoffkomplex dar. Die makroskopische Untersuchung hat dargetan, daß die Kieselhölzer hier und da vor ihrer Mineralisierung mancherlei Zerteilungen des organischen Zusammenhanges erfahren haben. Diese Zerteilungen setzen sich anscheinend in der Regel auch in den mikroskopischen Dimensionen fort, sind aber allerdings meist so, daß hierdurch das betreffende Holz in seinem Großverband nicht zerfällt, sondern nur „rissig" wird. Ähnliches können wir ja, wie bereits auf S. 27 ausgeführt, auch bei der Aufbereitung unserer Hölzer in der Gegenwart beobachten oder auch an den künstlichen Holzkohlen. Bei den Kieselhölzern kann der Betrag an derartigen, von der organischen Substanz freien Räumen, im Mittelwert immerhin 10% betragen. Dabei ist ferner noch in Rechnung zu setzen, daß dann derartige Hohlräume eine reine Einkieselung oder Ferretisierung erleiden, so daß sich die Massenverhältnisse wegen des höheren spezifischen Gewichtes dieser Mineralsubstanzen noch weiter zuungunsten der organischen Substanz verschlechtern. Es sind dies Schwie-

rigkeiten, die sich bei vielen Gesteins- und Mineralanalysen bemerkbar machen. Ich möchte sie als die Unzulänglichkeiten der chemischen Analyse bezeichnen, weil es der Analytiker nicht in der Hand hat, diese Schwierigkeiten bei Auswertung der Analysen in Rechnung zu setzen.

„Man kann also aus den quantitativen chemischen Analysen nur schließen, daß in vielen Fällen die ursprüngliche organische Substanz bis auf einen kleinen Rest von schätzungsweise 0,1 bis 1% verschwunden ist."

IV. Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung über die Petrogenesis der Kieselhölzer Ägyptens hat die folgenden Haupttatsachen ergeben:

I. Die minerogene Komponente der Kieselhölzer besteht aus Quarz, seltener Chalcedon und untergeordnet aus Quarzin. Einen weniger wichtigen Bestandteil bildet außerdem das Brauneisen. Quantitativ überwiegt unter diesen Mineralkomponenten bei weitem der Quarz.

a) Der Quarz liegt in Einzelkorngrößen vor, die in verschiedener Beziehung zu der Zellstruktur der Hölzer stehen. Die Kristalle durchdringen und umhüllen die Zellwände meist so innig, daß die letzteren keine einfachen Lockerungsbahnen der Kieselhölzer darstellen, weder gegen mechanische noch gegen chemische Angriffe.

b) Die Kristalle weisen in den meisten Fällen eine Gefügeregelung nach ihrer Hauptzone auf, die eine Funktion der c-Achse des Quarzes und der Längserstreckung der Zellen bildet. Diese Gefügeregelung bewirkt in den großen Zusammenhängen eine Art Spaltbarkeit der Kieselhölzer nach den Hauptleitlinien der Holzstruktur, und eine indirekte Abbildung der organischen Struktur.

c) Auch beim Chalcedon besteht eine Abhängigkeit zwischen dessen Faserrichtung und der Zellstruktur.

d) Neben der Silicifizierung läßt sich in Ausnahmefällen auch eine Karbonatisierung einzelner Hölzer feststellen. In solchen Fällen kann dann ein Teil des Karbonates durch die Kieselsäure verdrängt worden sein, also eine Verkieselung des Karbonates stattgefunden haben.

e) Die Ferretisierung bildet nur eine Teilerscheinung untergeordneter Art. Das Eisenhydrosol erfüllt zusammen mit der Kieselsäure meist nur die größeren Hohlräume der Zellaggregate, also jene der besten Wegsamkeit. Stellenweise sind aber auch Zellwände von Eisenhydroxyd durchtränkt. Durch Glühen kann man das Eisenhydroxyd von den durch Humifizierung rotbraun gefärbten organischen Stoffen gut unterscheiden.

II. Neben der minerogenen Komponente führen die Kieselhölzer auch organische Substanz.

a) Die organische Substanz ist quantitativ überwiegend noch organisiert, stellt also die fossilisierten Zellwände dar, durch deren Vorhandensein die gute Erkennbarkeit der organischen Struktur der Kieselhölzer bedingt ist.

b) Die Zellsubstanz ist aber trotzdem topochemisch stark verändert. Der Abbau geht im extremsten Falle bis zur Bildung von Humusstoffen.

c) Die Zellmembranen stellen aber im Verband der Kieselhölzer keineswegs eine stofflich streng isolierte Schicht mikroskopischer Größenordnung dar. Sie sind vielmehr von der Kieselsäure durchtränkt und durchkristallisiert. Dies ist der Grund der schlechten mechanischen Trennbarkeit und der schweren Angriffsfähigkeit gegenüber chemischen Reaktionen. Die organische Substanz ist also durch die Kieselsäure sozusagen chemisch getarnt.

III. Die Kieselhölzer Ägyptens sind also keine Verkieselungspseudomorphosen. Sie sind lediglich eingekieselt und durchgekieselt. Dabei dürfte die Kieselsäure aus der Verwitterung klastischer Silikatgesteine stammen, die auch als Einbettungsmittel der Kieselhölzer dienen. Jedenfalls deutet aber der Erhaltungszustand der organischen Substanz und die Eigenart der Mineralisation auf besondere petrogenetische und klimatische Zustände hin, zum Teil solcher edaphischer Art.

LITERATURANGABEN

Felix, J.: Untersuchungen über den Versteinerungsprozeß und Erhaltungszustand pflanzlicher Membranen. Zeitschr. d. D. geol. Ges. 1897, Bd. 49, S. 182.

Hirmer, M.: Ergebnisse der Forschungsreisen Prof. E. Stromers in den Wüsten Ägyptens. IV. Die fossilen Floren Ägyptens. 3. Die fossilen Pflanzen Ägyptens. D. Filicales. Diese Abh. 1925, Bd. XXX, Abh. 3, S. 4.

Kalkowsky, E.: Die Verkieselung der Gesteine in der nördlichen Kalahari. Sitzungsber. u. Abh. d. Naturwissenschaftl. Gesellschaft Isis, Jahrg. 1901, Dresden.

Kräusel, R.: Ergebnisse der Forschungsreisen Prof. E. Stromers in den Wüsten Ägyptens. IV. Die fossilen Floren Ägyptens. 3. Die fossilen Pflanzen Ägyptens. A—C. Fungi-Monocotyledoneae. Diese Abh. 1924, Bd. XXX, Abh. 2, S. 28.

Kraut H.: Ergebnisse der Forschungsreisen Prof. E. Stromers in den Wüsten Ägyptens. IV. Die fossilen Floren Ägyptens. 3 B. Die chemische Untersuchung der Kieselhölzer. Diese Abh. 1933, NF. Heft 16.

Liesegang, R.: Pseudomorphosen und verkieselte Hölzer. Natur und Museum. Bd. 61, Heft 3, S. 137, Frankfurt M. 1931.

Potonié R.: Einführung in die allgemeine Kohlenpetrographie. Bornträger, Berlin 1924.

Schmid, E. E., u. Schleiden, M. J.: Über die Natur der Kieselhölzer, Jena 1855.

Stach, E.: Kohlenpetrographisches Praktikum. Bornträger, Berlin 1928.

Storz, M.: Die sekundäre authigene Kieselsäure in ihrer petrogenetisch-geologischen Bedeutung. I. Teil: Verwitterung und authigene Kieselsäure führende Gesteine. Bornträger, Berlin 1928.

— Die sekundäre authigene Kieselsäure in ihrer petrogenetisch-geologischen Bedeutung. II. Teil: Die Einwirkung der sekundären authigenen Kieselsäure auf vorhandene Gesteine (Einkieselung und Verkieselung). Bornträger, Berlin 1931.

Stromer, E.: Ergebnisse der Forschungsreisen Prof. E. Stromers in den Wüsten Ägyptens. IV. Die fossilen Floren Ägyptens. 2. Die Pflanzen führenden Schichten Ägyptens. Diese Abh. 1924, Bd. XXX, Abh. 2, S. 5.

— Dasselbe, IV. Die fossilen Floren Ägyptens. 3 A. Unser bisheriges Wissen über die Bildung von Kieselhölzern. Diese Abh. 1933, NF. Heft 16.

Wetzel, W.: Über ein Kieselholzgeschiebe mit Teredonen aus den Holtenauer Kanal-Aufschlüssen. 62. Jahresber. d. niedersächs. geol. Vereins, Hannover 1913.

Willstätter, R.: Über Kieselsäurewanderung und Verkieselung in der Natur. Natur und Museum, Bd. 61, Heft 8, S. 332, Frankfurt a. M. 1931.

D

ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER CHEMISCHEN UND MINERALOGISCHEN UNTERSUCHUNGEN DER ÄGYPTISCHEN KIESELHÖLZER

Von E. Stromer

Schon meine Vorarbeit A der kritischen Literaturübersicht mit eigenen Beobachtungen und Erkundungen hat ergeben, daß Kieselhölzer nicht durch Silizifikation lebenden Holzes und höchstens örtlich beschränkt durch Thermen entstanden sein können, und daß zwar verkohlte oder verkalkte Hölzer verkieseln können, daß dies aber nicht die Regel und bei den ägyptischen Kieselhölzern nicht anzunehmen ist. Ich kam aber zu dem Ergebnis, daß gewöhnlich und so auch in Ägypten die Hölzer nicht durch Pilze oder Insektenlarven weitgehend zerstört sind und auch sonst nicht stark zersetzt abgesehen von dem fast stets eingetretenen Verluste der Rinde. Ich mußte der Literatur entnehmen, daß zuerst sich Opal niederschlüge, der sich ganz allmählich durch Dehydratisierung in Quarz verwandle, wobei meistens die Holzstruktur mehr oder minder zerstört werde, und daß jedenfalls, wenn auch sehr langsam, auch die Zellwände durch Kieselsäure oder Eisen ersetzt würden.

Die chemischen Analysen Prof. KRAUTS weisen nun einwandfrei nach, daß die Kieselhölzer Ägyptens, wie auch anderer Fundorte, unabhängig vom geologischen Alter wesentlich (88—97%) aus Kieselsäure mit wenigen Prozent Fe und Al und mit gewöhnlich sehr geringen Mengen akzessorischer Bestandteile (Ca, Na, K) bestehen, daß bei ihnen kein H_2O und Mn vorhanden ist und daß die organische Substanz bis auf höchstens sehr geringe Reste (meist weniger als 1% der ursprünglichen Gewichtsmenge) verschwunden ist.

Prof. STORZ aber zeigte durch Untersuchung mit sehr starken Vergrößerungen und durch mineralogische sowie chemische Analysen, daß die Zellwände organisiert erhalten sind und daß deshalb die Holzstruktur so gut sichtbar bleibt. Sie weisen aber starken Substanzverlust auf und in der Regel mehr oder minder starke Zerstörungserscheinungen und ihre Substanz ist humifiziert oder vermodert und ganz von Quarz umhüllt und durchtränkt. Die Kieselsäure fand er entgegen Befunden an anderen Orten nie als Opal vor, sondern allermeist als Quarz, selten als Quarzin und nur untergeordnet als Chalcedon. Damit stimmt überein, daß, wie erwähnt, Prof. KRAUT kein H_2O in den ägyptischen Kieselhölzern fand, während es bei manchen Analysen von Kieselhölzern aus anderen Gegenden nachgewiesen ist. Die Quarzkristalle erfüllen seltener in der Mehrzahl, oft einer allein je einen Zellraum; häufig sind sie dann in benachbarten Zellen gleich orientiert. Oft gehen aber die Kristalle unbekümmert um die Zellgrenzen durch. All dies ist auch anderwärts schon nachgewiesen worden, von Bedeutung ist aber, daß trotzdem die Holzstruktur deutlich erhalten bleiben kann. Es scheint also, daß entgegen bisherigen Annahmen sich nicht als Regel zuerst Opal bilden muß.

Übereinstimmend mit geltenden Anschauungen wird angenommen, daß die Kieselsäure wahrscheinlich aus dem umhüllenden, fast stets sehr quarzreichen Sediment stammt, und daß wesentlich ist, daß dieses leichte Zirkulation von Lösungen erlaubt. Die Kieselsäure kommt nach Annahme Prof. STORZ' und KRAUTS aus Zersetzung von Silikaten; ersterer konnte auch wahrscheinlich machen, daß solche (Feldspäte) in den Restschottern vorhanden waren, in welchen die meisten Kieselhölzer Ägyptens vorkommen. Da diese Feldspäte kaum in der Hauptsache aus den Eruptivgesteinen (Basalten) der libyschen und westlichen arabischen Wüste stammen können, wäre hier noch die Herkunft der Schotter aus dem Gebirge der arabischen Wüste oder aus dem kristallinen Teile Nubiens und der Gebiete des oberen Niles zu klären.

Die Hölzer waren nach Prof. STORZ schon stark humifiziert oder vermodert, hatten also einen sehr großen Substanzverlust erlitten, aber ohne bedeutende Deformation, ehe die Kieselsäure in sie eindrang und sie verfestigte. Es ist meiner Ansicht nach allerdings schwierig, sich dies ohne starke Deformationen in darauf lastendem, lockerem Sediment (Sand oder Kies) vorzustellen. Bei Sinken des Grundwasserspiegels (in Trockenzeiten) konnten die Hölzer auch in fluviomarinen Ablagerungen völlig austrocknen und bei dessen Steigen oder durch Sickerwässer (in Regenzeiten oder bei Hochfluten) sich wie ein Schwamm vollsaugen. Ein arides Klima ist dabei nicht nötig anzunehmen.

Die Kieselsäure war, entsprechend neuerer, chemischer Anschauung, nach Prof. KRAUT molekular gelöst in sehr verdünnter, wahrscheinlich durch Kohlensäure schwach saurer Lösung in den zirkulierenden Gewässern vorhanden, konnte also leicht in die Holzzellen eindringen und infolge ihrer Unbeständigkeit sich dort niederschlagen. Allerdings kann in der sehr schwachen Lösung die Beständigkeit größer gewesen sein als in den chemischen Versuchen, trotzdem besteht nach meiner Meinung auch hier noch eine ungeklärte Schwierigkeit. Denn bei der immerhin nicht großen Beständigkeit und der anzunehmenden, sehr geringen Konzentration mußte eine geraume Zeit vergehen, bis die zum Teil gewaltigen Stämme völlig (bis zu 97% ihres Gewichtes) in Kieselsäure (Quarz) verwandelt waren.

Endlich ist der chemisch-physikalische Vorgang des Ausscheidens der Kieselsäure in den Zellräumen und -wänden noch zu klären. Grundlegend erscheint jedenfalls der Nachweis, daß die ägyptischen Kieselhölzer nicht verkieselt, sondern nur eingekieselt und durchkieselt sind bei Erhaltung der organischen Substanz in den Zellwänden, die allerdings chemische Veränderungen, meist auch Verletzungen und insbesondere starken Substanzverlust erlitten haben. Von besonderer Bedeutung ist schließlich, daß die bisherige Schwierigkeit des Eindringens der Kieselsäurelösung in alle Zellen selbst sehr dicker Stämme beseitigt erscheint.