17. Zum Chemismus der Porenlösung der Sedimente

Von

Wolf v. Engelhardt

ZUSAMMENFASSUNG.—Nach einer kurzen Besprechung der Möglichkeiten, den Elektrolytgehalt der im Porenraum von Sedimenten vorkommenden Lösungen bei Gelegenheit von Tiefbohrungen zu bestimmen, werden Herkunft und Schicksal der Hauptbestandteile der Formationswässer (Na, Ca, Mg, Cl, SO_4, HCO_3) untersucht. Die aus eingeschlossenem Meerwasser stammenden Salze erfahren während der Absenkung der Sedimente eine Diagenese: Sulfat verschwindet durch Reduktion, Carbonat wird ausgeschieden, Mg wird als Dolomit und Silikat gebunden und den Lösungen zum größeren Teil entzogen. Das Verhältnis Ca:Na ist durch den Basenaustausch mit Tonen bestimmt und steigt daher mit zunehmender Konzentration. Die ursprünglich gleichmäßig verteilten Meerwassersalze verteilen sich während der Absenkung vermutlich zufolge der elektrochemischen Eigenschaften der Tone derart, daß sich in durchlässigen Lagen (Sandsteine) hochkonzentrierte Salzlösungen anreichern. Die Folgen dieser Verteilung für Metamorphose und Magmatismus in geosynklinalen Sedimenten werden diskutiert.

I

Solange der sedimentpetrographischen Forschung nur Proben aus Tagesaufschlüssen zur Verfügung standen, wo die Poren der Gesteine mit Gasen der Atmosphäre oder Grundwasser gefüllt sind, war über Zustand und Inhalt der Gesteinsporen in den tieferen Zonen kaum etwas bekannt. Seit auf der Suche nach Kohlenwasserstofflagerstätten in fast allen Sedimentbecken der Erde Tiefbohrungen niedergebracht worden sind, weiß man, daß poröse Sedimentgesteine bis in große Tiefen von mehreren tausend Metern vorkommen, und daß diese Porenräume vor allem mit Elektrolytlösungen, an manchen Orten auch mit Gasen und Erdöl, gefüllt sind. In den Geosynklinalbecken, wo große Sedimentmengen mit hoher Porosität schnell abgesenkt werden, müssen diese Lösungen bei Diagenese und Metamorphose, bei magmatischen Prozessen und Lagerstättenbildung eine Rolle spielen. Eine Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der porenfüllenden Elektrolytlösungen und ihrer Veränderung während der Absenkung der Sedimente ist deshalb für viele Fragen von Wichtigkeit. Es sei im folgenden versucht, einige der bisher vorliegenden Erkenntnisse zusammenfassend darzustellen.

Über die in den porösen Gesteinen der Tiefe vorkommenden Lösungen kann man bei Gelegenheit von Tiefbohrungen auf dreierlei verschiedene Weise etwas erfahren: Man kann erstens elektrische Bohrlochmessungen auswerten, man kann zweitens erbohrte Gesteinskerne untersuchen und man kann drittens das aus bestimmten Schichten geförderte Wasser auffangen und analysieren.

Die heute in allen Tiefbohrungen mit verschiedenen Apparaten ausgeführten elektrischen Messungen, welche auf eine Erfindung der Brüder Conrad und Marcel Schlumberger zurückgehen, die 1927 im Elsaß die ersten derartigen Untersuchungen machten, ergeben einerseits Widerstände, andrerseits Werte für das Potential zwischen dem Gestein und der Spülung im Bohrloch.

Durch Verwendung verschiedener Sondenanordnungen und Verfahren, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden kann, ist es möglich, vom gemessenen Widerstand auf den spez. Widerstand des mit Porenlösung gefüllten Gesteins zu schließen. Nur im Falle relativ grobkörniger und durchlässiger Gesteine, z. B. bei Sandsteinen und bei Kenntnis des sogenannten Formationswiderstandfaktors (vgl. z. B. v. ENGELHARDT 1960, S. 89) ist es möglich, daraus den Widerstand und damit den Salzgehalt der Porenlösung zu berechnen. Da Tone eine Eigenleitfähigkeit haben, die vom Elektrolytgehalt der Porenlösung weitgehend unabhängig ist, kann man aus dem (meist niedrigen) Widerstand von Tonen nicht den Salzgehalt ihrer Porenlösung bestimmen.

Wichtigere Informationen lassen sich aus der Potentialmessung ableiten. Es wird eine Elektrode über Tage geerdet, eine andere in das mit Spülung gefüllte Bohrloch gesenkt. Gemessen wird das Potential zwischen beiden Elektroden in Abhängigkeit von der Tiefe, welches jeweils unstetige Änderungen erfährt, wenn die abgesenkte Elektrode Grenzen zwischen undurchlässigem Ton und durchlässigem Sandstein passiert. Das in der Spülung im Bereich einer Sandschicht gemessene Potential ist um einen bestimmten Betrag geringer als das im Tonbereich gemessene. Die Differenz hängt vom Verhältnis der Elektrolytkonzentrationen der Porenlösung im Sandstein und in der Spülung ab. Ein wesentlicher Anteil dieses Potentialunterschiedes läßt sich, wie vor allem WYLLIE (1948, 1955) zeigte, durch das besondere elektrochemische Verhalten der Tone erklären, das auch für die Diagenese der Porenlösungen von großer Bedeutung ist, und daher ausführlicher behandelt werden möge.

Grenzen zwei NaCl-Lösungen der Konzentrationen c_1 und c_2 ungehindert aneinander, so stellt sich zwischen ihnen ein Diffusionspotential ein:

$$\Delta P_{\mathrm{I}} = \frac{u^+ - u^-}{u^+ + u^-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \tag{1}$$

(u^+, u^- = Beweglichkeiten von Kation und Anion, R = Gaskonstante, T = abs. Temperatur, F = Faradaykonstante).

Trennt man aber die beiden Lösungen durch eine Wand aus einem geeigneten natürlichen Tongestein, so findet man für nicht zu hohe Konzentrationen ein höheres Potential, das recht genau dem sogenannten Nernstpotential entspricht:

$$\Delta P_{\mathrm{II}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}, \tag{2}$$

und das so interpretiert werden muß, daß die Tonschicht für Anionen un-

durchlässig ist ($u^- = 0$). An der Grenze zwischen Ton und Sand existiert also im Bohrloch eine elektrochemische Zelle nach dem folgenden Schema:

$$\underset{(c_2)}{\text{Spülung}} \text{ — } \underset{(c_1)}{\text{Porenlösung im Sand}} \text{ — Ton — } \underset{(c_2)}{\text{Spülung}}$$

Zwischen Spülung und Sand stellt sich das normale Diffusionspotential gemäß Gl. (1), über den Ton das Nernstpotential nach Gl. (2) ein. Insgesamt ergibt sich als Potentialdifferenz zwischen der Spülung in der Nachbarschaft des Tones und der Spülung nahe dem Sand, wie sie von der im Bohrloch abgesenkten Elektrode beim Passieren der Ton/Sand-Grenze registriert wird, die Summe beider Potentiale:

$$\Delta P = \Delta P_{\mathrm{I}} + \Delta P_{\mathrm{II}} = \frac{2u^+}{u^+ + u^-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}. \tag{3}$$

Kann man Spülung und Porenlösung als NaCl-Lösungen ansehen und kennt man den Salzgehalt der Spülung, so läßt sich auf diesem Weg die Salzkonzentration der Porenlösung durchlässiger Schichten bestimmen. In vielen Fällen hat sich die Gl. (3) bestätigen lassen. Oft findet man aber auch zu niedrige Werte des Potentials; dies rührt vor allem daher, daß die Tone nicht vollständige Anionensperren sind und daß Strömungspotentiale eine Rolle spielen, die dem elektrochemischen Potential entgegengesetzt sind und durch das Einströmen vom Spülungsfiltrat in die durchlässige Schicht entstehen.

Bohrkerne werden in dem mit Spülung gefüllten Bohrloch gewonnen. Handelt es sich um ein durchlässiges Gestein, so dringt die unter höherem Druck stehende Spülung (meistens eine Tonsuspension mit chemischen Zusätzen) in das Gestein, verdrängt einen Teil der ursprünglichen Porenfüllung und mischt sich mit ihr. Auf diese Weise kann man also keine unveränderte Porenlösung erhalten. Nur Kerne aus Gesteinen mit extrem niedriger Durchlässigkeit werden im Inneren Partien mit unveränderter Porenlösung enthalten. So könnte man die bisher überhaupt noch nicht untersuchte Porenlösung toniger Gesteine gewinnen. Wir haben im Tübinger Institut solche Untersuchungen an Bohrkernen toniger Gesteine aus verschiedenen Tiefen und Formationen begonnen.

Die wichtigsten und vollständigsten Auskünfte über die chemische Zusammensetzung der Porenlösung durchlässiger Gesteine erhält man aus der Analyse von Wasserproben, die aus bestimmten Schichten gefördert wurden. Solche Proben werden während oder nach dem Abteufen einer Bohrung im offenen oder verrohrten Bohrloch oder aus Sonden gewonnen, die Erdgas oder Erdöl mit Wasser fördern. Die Gewinnung von Wasserproben in Bohrungen aus bestimmten Horizonten ist nicht immer einfach. Es bestehen die Gefahren eines Zulaufs aus anderen, nicht genügend abgedichteten Horizonten sowie der Verunreinigung durch Spülung oder Lösungen, die durch Zementierung oder

Säurebehandlung der Bohrung beeinflußt sind. Man wird daher immer gut tun, bei den ohne nähere Angaben der technischen Umstände veröffentlichten Analysen mit der Möglichkeit von Verunreinigungen zu rechnen. Besonders häufig wird eine Vermischung mit der meist salzärmeren Spülung vorkommen. Die höchstkonzentrierten Proben aus einem Horizont werden deshalb im allgemeinen die zuverlässigsten sein. Meistens werden auch keine Analysenmethoden mitgeteilt, so daß eine kritische Betrachtung nicht möglich ist. Bei der Auswertung der Analysen wird man sich deshalb vorläufig auf die Hauptbestandteile wie Natrium, Calcium, Magnesium und Chlorid, Sulfat, Carbonat beschränken, von denen angenommen werden kann, daß sie mit vergleichbarer Genauigkeit bestimmt wurden. Im folgenden sollen allein diese Hauptbestandteile betrachtet werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sowohl die elektrischen Messungen im Bohrloch als auch die Analysen geförderten Wässer nur etwas aussagen können über die Zusammensetzung der Porenlösung durchlässiger Gesteine. Welche Lösungen in den Tongesteinen der Tiefe enthalten sind, ist heute noch unbekannt.

II

In einer kürzlich erschienenen Darstellung sind Daten über die Porosität nicht metamorpher toniger Gesteine aus verschiedenen Sedimentationsbecken in Abhängigkeit von der Tiefe zusammengestellt worden (v. ENGELHARDT 1960). In den drei untersuchten Profilen (Tertiär Venezuela, Tertiär Pobecken, Lias Nordwestdeutschland) nimmt die Porosität der Tone regelmäßg und in ähnlicher Weise mit der Tiefe ab, wie dies als Beispiel in Abb. 1 für die Liastone aus Tiefbohrungen NW-Deutschlands dargestellt ist. Ein 4000 m mächtiger Schichtenstoß von der Art der Liastone würde insgesamt 12,1 Volumprozent Porenlösung enthalten, eine nur 2000 m tief reichende Tonserie derselben Art enthielte 19,3 Volumprozent Porenlösung. Für die geologisch jüngeren Tone erhält man um einige Prozent höhere Zahlen.

Die Abhängigkeit der Porosität der Sandsteine von der Tiefenlage ist noch nicht untersucht worden. Eine gleichmäßige und allgemeingültige Abnahme der Porosität mit der Tiefe ist nicht zu erwarten, da die Porosität der Sande vor allem durch chemische Zementabscheidung reduziert wird, die unabhängig von der Tiefe erfolgen kann. Auch für Carbonatgesteine gibt es keinen regelmäßigen Zusammenhang zwsichen Porosität und Tiefe; im Durchschnitt werden sie weniger Porenlösung als die Tone enthalten.

Ein mittlerer Wert für den Gehalt einer gemischten Sedimentserie aus Ton-, Sand- und Carbonatgesteinen an Porenlösung läßt sich daher nicht gut berechnen. Der Gehalt der Tone wird voraussichtlich die mittlere Verteilung und Menge der Porenlösung in den oberen Zonen eines aus nichtmetamorphen Sedimenten bestehenden Abschnitts der Erdrinde recht gut wiedergeben.

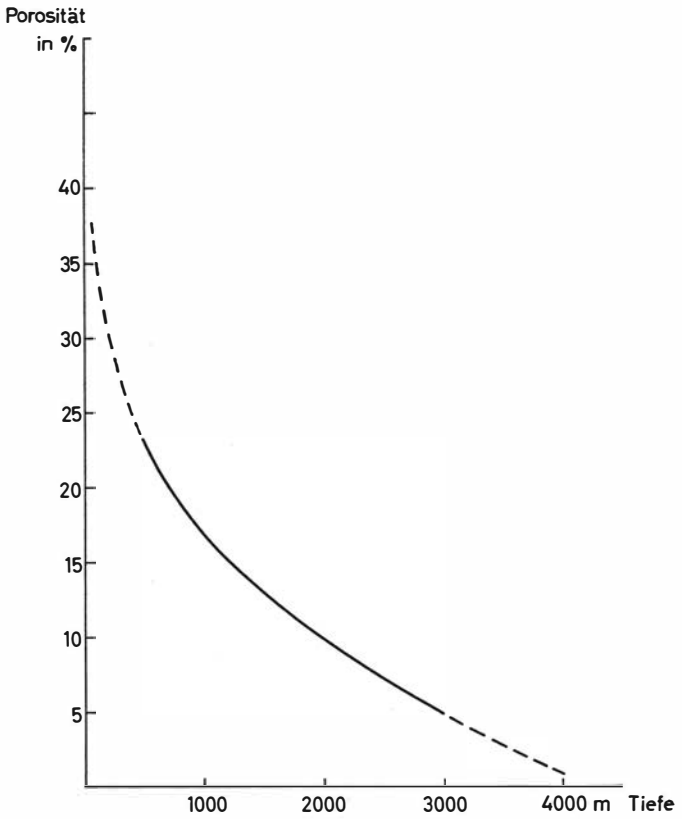

Abb. 1. Mittlere Porosität der Lias-α-Tone Nordwestdeutschlands in Abhängigkeit von der Tiefe.

III

Neure Zusammenstellungen von Formationswasseranalysen (mit weiterer Literatur) gaben SCHOELLER, v. ENGELHARDT (1960), CHAVE. Die gelösten Salze können aus den folgenden vier Quellen stammen:

(1) Frisch abgelagerte Tone haben um 80 %, frisch gebildete Sande um 40 % Porenraum. Die im Wasser des Ablagerungsraumes, vor allem im Meerwasser gelösten Salze geraten so in beträchtlicher Menge in die Sedimente.

(2) Aus der Zersetzung organischer Substanz können darin angereicherte Stoffe in die Porenlösung geraten.

(3) Die Mineralien der Gesteine können sich in der Porenlösung auflösen oder zersetzen.

(4) Stoffe, die unter dem Einfluß von Temperatur- und Druckgradienten aus tieferen Zonen aufsteigen oder aus eingedrungenem Magma in das Nebengestein wandern, können in den Porenlösungen abgefangen werden. Hochporöse und hochdurchlässige Sedimente werden zu Reservoiren juveniler

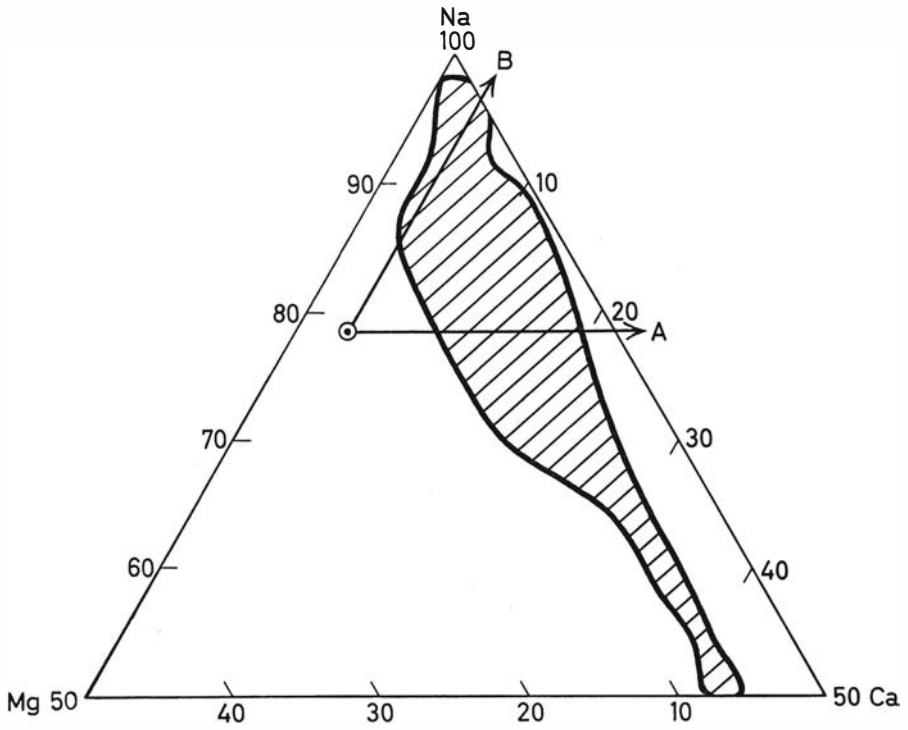

Abb. 2. Äquivalentprozente der Kationen in Porenlösungen aus folgenden Formationen: Tertiär bis Paläozoikum der USA (nach DE SITTER, ca. 250 Analysen); Paläozoikum von Illinois (nach MEENTS und Mitarb., ca. 30 Analysen); Perm bis Kreide, Nordwestdeutschland (nach v. ENGELHARDT 1960, 42 Analysen); Tertiär des Rheintals (wie vor., 23 Analysen); Tertiär des Wiener Beckens (KREJCI-GRAF, HECHT u. PASLER; FRIEDL; 35 Analysen); Tertiär des Po-Beckens (AGIP MINERARIA, 26 Analysen).

Zufuhr, wie dies z. B. für die Ansammlung juveniler CO_2 in porösen Dolomiten im Raum um Osnabrück gezeigt werden konnte (v. ENGELHARDT 1959).

Bei der Verbreitung mariner Sedimente in den meisten Sedimentbecken dürfte die wichtigste Quelle für die Hauptbestandteile der Porenlösung das eingeschlossene Meerwasser sein. Dafür spricht, daß die Hauptbestandteile der Porenlösungen auch die Hauptbestandteile des Meerwassers sind. Es ist daher vernünftig, die Zusammensetzung der Porenlösungen sowohl hinsichtlich der Mengenverhältnisse als auch bezüglich der Gesamtkonzentration mit dem Meerwasser zu vergleichen. Dabei muß von der Zusammensetzung des rezenten Meerwassers ausgegangen werden, obwohl durchaus nicht feststeht, ob das Meerwasser zu allen Zeiten gleich zusammengesetzt war.

Die Kationen Natrium, Calcium und Magnesium sowie die Anionen Chlorid, Sulfat und Carbonat lassen sich in zwei Konzentrationsdreiecken darstellen. Dabei setzt man entweder die Gewichtsteile oder die daraus berechneten Aequivalente der Kationen und der Anionen je gleich 100 und drückt die

Beteiligung der einzelnen Ionenart in Prozenten der Kationen-, resp. Anionensumme aus. Besonders übersichtlich ist die Darstellung in Aequivalentprozenten; sie erfordert allerdings einige Rechenarbeit.

Einige solche Konzentrationsdreiecke für die Kationen- und Anionenaequivalente verschiedener Formationswässer wurden kürzlich veröffentlicht (v. ENGELHARDT 1960). Diese rund 400 Analysen aus sehr verschiedenen Formationen und Sedimentbecken sind bezüglich der Kationen in der Abb. 2 zusammengefaßt.

1000 Analysen von Formationswässern aus Oklahoma nach WRIGHT und Mitarbeitern sind in der Abb. 3 dargestellt. Um die Rechenarbeit zu sparen sind die Kationen hier in Gewichtsprozenten angegeben. Es ist anzunehmen, daß durch die Abb. 2 und 3 die Variationsbreite der Kationenzusammensetzung der in durchlässigen Schichten der oberen Erdrinde vorkommenden Lösungen recht zutreffend wiedergegeben ist.

Die Anionen der Porenlösungen bestehen, wenn man von einigen elektrolytarmen Wässern in flachen Tiefen und jungen Formationen absieht (wie sie z. B. im Wiener Becken vorkommen, v. ENGELHARDT 1960), zu mindestens 99 % aus Chlorid.

Die Zusammensetzung des Meerwassers ist bezüglich der Hauptkomponenten die folgende:

	Na	Ca	Mg	Cl	SO_4	$CO_3 + HCO_3$
Äqu. %	78,7	3,5	17,8	90,3	9,3	0,4
Gew. %	86,3	3,3	10,4	87,2	12,2	0,6

Die Zusammensetzung aller Porenlösungen ist also von der des Meerwassers in charakteristischer Weise unterschieden. Betrachten wir zunächst die Anionen, so treten in den Porenlösungen Sulfat und Carbonat in geringerer Konzentration auf. Die Chloridvormacht kann entweder durch einen Entzug von Sulfat und Carbonat oder eine Zufuhr von Chlorid entstanden sein. Eine Zufuhr von juvenilem Chlor aus tieferen Zonen ist durchaus denkbar, da Chlor in Gasen und Quellen magmatisch-vulkanischen Ursprungs stets und oft in hohen Konzentrationen vorhanden ist (CORRENS 1956). Die allgemeine Herleitung des gleichmäßig hohen Chloridgehaltes aller Porenlösungen aus juveniler Zufuhr ist aber wohl nicht möglich. Ferner könnten Chloride durch die Auflösung von Salzgesteinen in die Porenlösung geraten. Einerseits kommen chloridreiche Porenlösungen auch in solchen Gebieten vor, wo die Sedimente keine oder nur geringe Mengen salinarer Bildungen enthalten; andrerseits hat man an Salzgesteinen unter Tage, wie etwa den Flanken der Salzstöcke, noch keine Volumeffekte der Auslaugung oder mit Salzlösung gefüllte Hohlräume beobachtet, wie sie auftreten müßten, wenn sich Salz in der Porenlösung auflöst. (Bei 20° lösen 1000 cm^3 Wasser 166 cm^3 festes NaCl zu 1131 cm^3 gesättigter Lösung, welche also ein um 3 % größeres Volumen hat als Wasser + festes Salz.) Es ist somit nicht möglich den Chloridreichtum der Porenlösungen

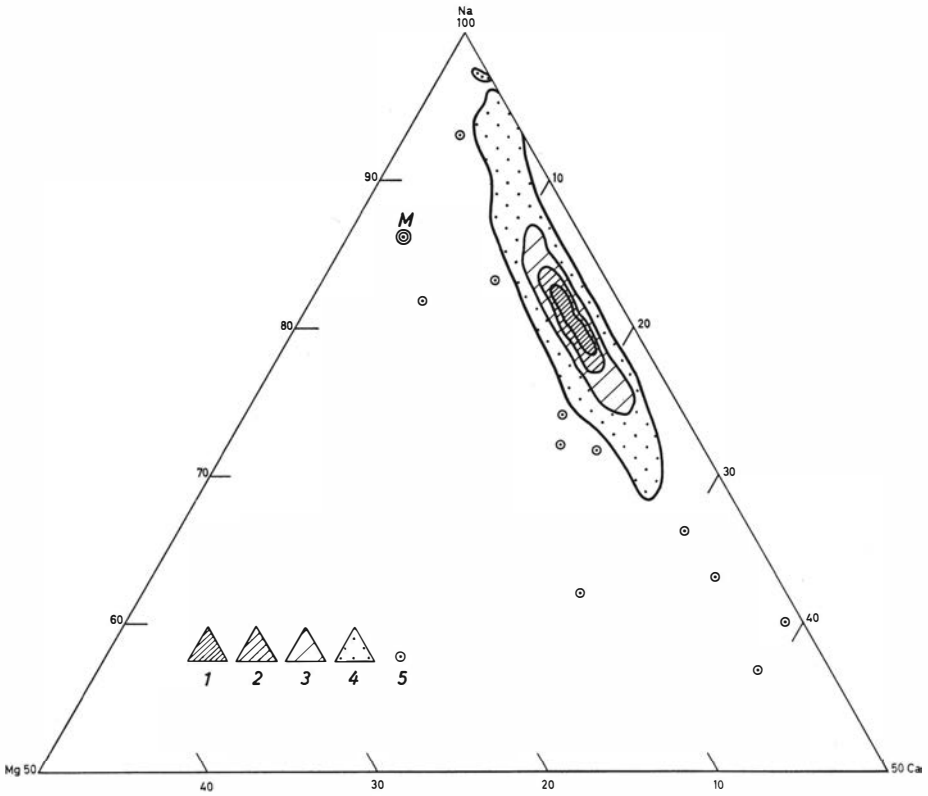

Abb. 3. Mengenverhältnisse (Gewichtsprozente) der Kationen in Porenlösungen aus Tiefbohrungen in Oklahoma. Nach WRIGHT, PEARSON, KURT, WATKINS. Die Schraffur der Flächen zeigt die Verteilung der Einzelanalysen an:

1: 50–70 Analysen pro Dreiecksfläche
2: 30–50 Analysen pro Dreiecksfläche
3: 15–30 Analysen pro Dreiecksfläche
4: 5–15 Analysen pro Dreiecksfläche
5: einzelne Analysen
1000 Analysen

allgemein durch die Zufuhr von Chlorid zu erklären. Sulfat und Carbonat müssen daher dem eingeschlossenen Meerwasser im Sediment entzogen werden.

Es gibt viele Beobachtungen dafür, daß das Sulfat des Meerwassers schon im frischen Sediment zu Sulfid reduziert wird (Literatur hierzu bei SCHOELLER 1956, S. 231 ff.; v. ENGELHARDT 1960; CHAVE 1960). Dies geschieht wohl in Anwesenheit organischer Materie unter gleichzeitiger Produktion von CO_2, resp. der Ionen HCO_3' und CO_3'' durch sulfatreduzierende Bakterien. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird als Eisensulfid ausgefällt. Was mit dem neuentstandenen Carbonat geschieht, ist noch ungeklärt. Auf jeden Fall wird das Carbonat der Porenlösung bald entzogen, da höhere Carbonatgehalte nur jungen, oberflächennahen Wässern gefunden werden. Vermutlich werden Carbonate der Erdalkalien gebildet, von denen in den Sedimenten als stabile Phasen nur Calcit und Dolomit bekannt sind.

In allen Porenlösungen ist das Verhältnis Mg/(Ca + Na) kleiner als im Meerwasser. Die meisten Porenlösungen enthalten unter 10 Aequivalentprozent (der Kationen) Mg. Den Formationswässern muß also entweder Mg entzogen oder Ca + Na zugeführt worden sein und dieser Vorgang muß ähnlich wie die Sulfatreduktion sehr früh einsetzen, da die Mg-Gehalte auch schon in jungen und oberflächennahen Wässern erniedrigt sind. Ein Mg-Entzug kann durch die Bildung von Dolomit erfolgen. Das unveränderte Meerwasser ist an Magnesiumcarbonat untersättigt (WATTENBERG und TIMMERMANN), so daß eine primäre Dolomitbildung aus Meerwasser bekanntlich nicht möglich ist. Durch die frühdiagenetische Sulfatreduktion werden die Gleichgewichte verändert, CO_2 und Carbonationen entstehen. Ob aus diesen Lösungen eine direkte Ausfällung von Dolomit möglich ist, müßte noch untersucht werden. Für manche Dolomitgesteine wird eine frühdiagenetische Entstehung durch die Einwirkung Mg-haltiger Porenlösung auf Mg-haltigen Calcit oder Aragonit angenommen (FAIRBRIDGE). Es würde sich dabei um eine Reaktion nach dem folgenden Schema handeln:

$$2\ CaCO_3 + Mg^{++} \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + Ca^{++}$$

Mg wird gegen Ca ausgetauscht und das Verhältnis Mg/Ca in der Porenlösung wird geringer, so wie es der Pfeil A in den Abb. 2 und 3 andeutet. Ein weiterer Entzug von Mg kann durch die Neubildung von Mg-Silikaten erfolgen. In vielen Sedimenten hat man Chlorite gefunden, die sicherlich diagenetisch entstanden sind (ECKHARDT 1958, v. ENGELHARDT 1960). Mindestens ein Teil des für die Chloritbildung nötigen Mg kann aus der Porenlösung stammen. Da Mg-Ionen nicht einfach entzogen werden können, muß auch hier ein Austausch gegen Alkali- oder Erdalkaliionen erfolgen, d.h. also gegen Ca oder Na, da sich K wegen der starken Bindungsfähigkeit der Tone für K in der Lösung nicht halten wird. Erfolgt der Austausch des Mg gegen Na, das etwa aus sich zersetzenden Feldspäten stammen mag, so führt die Chloritbildung zu einer Veränderung der Lösung längs des Pfeiles B (Abb. 2); wird Ca eingetauscht, so verändert sich die Lösung längs A; erfolgt beides, so liegt die Richtung der Veränderung zwischen A und B.

Die zahlreichen Ca-reichen Wässer, deren darstellende Punkte im Dreieck der Abb. 2 und 3 unterhalb des Pfeiles A liegen, können aus Meerwasser nicht durch Dolomit- oder Chloritbildung entstanden sein. Hier muß entweder Calcium zugeführt oder Natrium fortgeführt worden sein. Da fast alle diese Wässer mindestens 99 Äquivalentprozent Chlorid enthalten, ist es kaum vorstellbar, daß die Ca-Zufuhr durch die Auflösung von Ca-Mineralien erfolgte. Wird Kalk aufgelöst, müßten Carbonationen, wird Anhydrit oder Gips gelöst, Sulfatanionen in Erscheinung treten. Es zeigt sich auch bei der Durchsicht einer großen Anzahl von Analysen, daß die Ca-reichen Formationswässer durchaus nicht bevorzugt in Kalken oder Sulfatgesteinen vorkommen. Es besteht jedoch eine schon verschiedentlich bemerkte Beziehung zwischen der

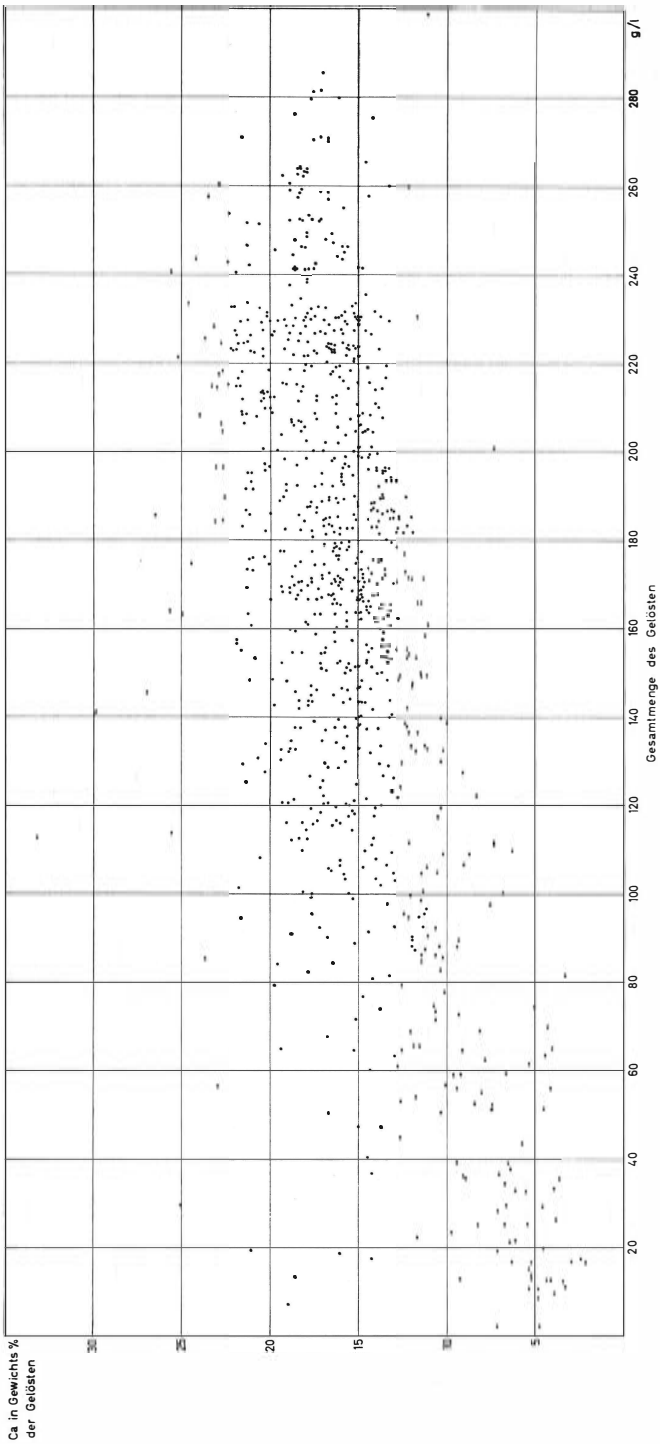

Abb. 4. Ca-Gehalt und Gesamtkonzentration in Porenlösungen aus Tiefbohrungen in Oklahoma. 1000 Analysen.

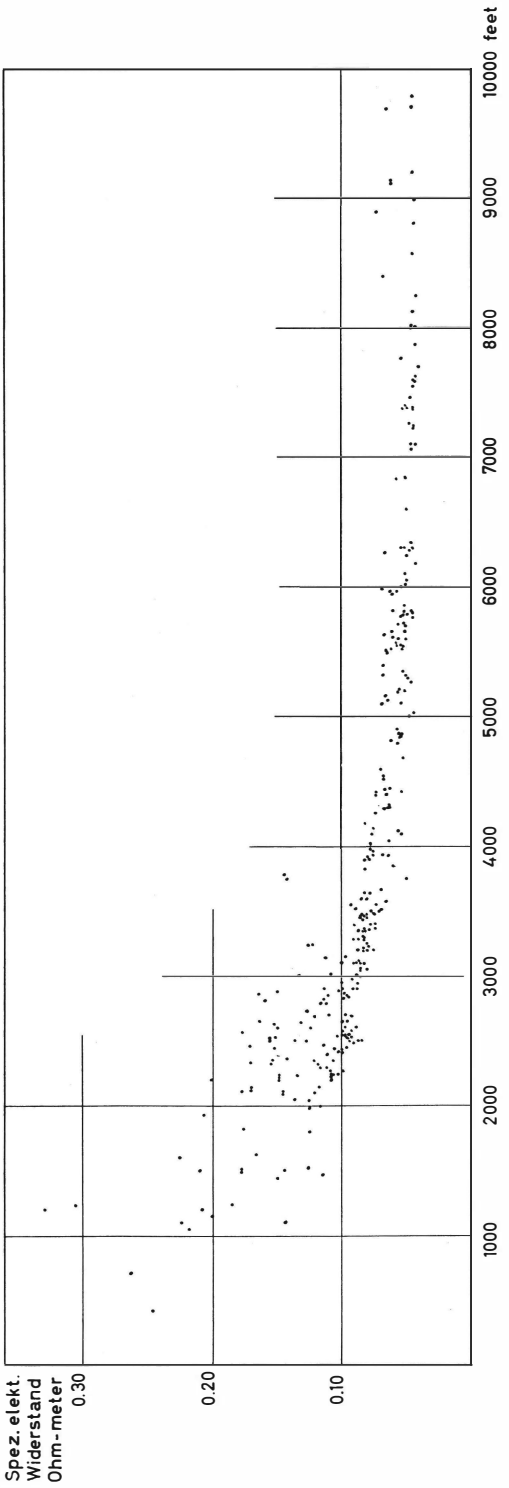

Abb. 5. Spez. elektrischer Widerstand von Formationswässern aus Süd-Arkansas und Nord-Louisiana in Abhängigkeit von der Tiefe. Nach Daten Hawkins und Moore.

Gesamtkonzentration der Lösungen und dem Verhältnis Ca:Na. DE SITTER fand in mesozoischen Sedimenten des Mittelwestens der USA und v. ENGELHARDT (1960) in tertiären Sanden des Pobeckens das Verhältnis Ca:Na in der Porenlösung umso höher, je höher die Gesamtkonzentration der Porenlösung war. Dieselbe Gesetzmäßigkeit wird durch 1000 Wasseranalysen aus Tiefbohrungen von Oklahoma bestätigt, für die in Abb. 4 der Ca-Gehalt in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration dargestellt ist. Diese Tatsache macht es sehr wahrscheinlich, daß das Ca:Na-Verhältnis der Porenlösungen maßgeblich durch den Basenaustausch an Tonen bestimmt wird. Steht eine Lösung, die 1- und 2-wertige Kationen enthält, im Gleichgewicht mit einen kationenaustauschenden Ton, so hängt, wie sich aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt (vgl. z. B. WALTON), die Verteilung der Ionen zwischen Lösung und Ton von der Gesamtkonzentration der Lösung ab. Je verdünnter die Lösung ist, desto größer ist der Anteil des höherwertigen Ions im Ton, so daß also mit zunehmender Konzentration der Anteil des höherwertigen Ions in der Lösung wächst. Dies wird gerade in den Formationswässern beobachtet. Im einzelnen hängt das Verhältnis Ca:Na von vielen besonderen Faktoren ab, so vor allem von der Austauschkapazität der Tone, von der Menge Ton, mit der die Lösung im Laufe der Zeit in Wechselwirkung getreten ist und von der ursprünglichen Kationenbelegung. Alle diese Bedingungen sollten an verschiedenen Typen natürlicher Tongesteine einmal experimentell untersucht werden.

Da, wie im folgenden gezeigt wird, die Konzentration der Formationswässer mit zunehmender Tiefe im Durchschnitt zunimmt, wächst im Mittel auch das Verhältnis Ca:Na mit der Tiefe. Die Na-reichsten Wässer sind vornehmlich in geringeren Tiefen zu finden, die Ca-reichen in großen Tiefen. Umgekehrt sollte das Ca:Na-Verhältnis der austauschfähigen Kationen der mit diesen Wässern im Gleichgewicht stehenden Tone mit zunehmender Tiefe abnehmen, die tiefsten Tone sollten die Na-reichsten sein.

In der Regel pflegt die Salzkonzentration der in den durchlässigen Schichten eines einheitlichen Sedimentpakets enthaltenen Lösungen mit der Tiefe anzusteigen. Verschiedene Daten wurden in einer früheren Darstellung zusammengestellt (v. ENGELHARDT 1960, siehe auch z. B. CHAVE). Dort finden sich auch Angaben über verschiedene, besonders in jüngeren Sedimentserien festgestellte Abweichungen von dieser Regel, die darauf hinweisen, daß die langsamen Prozesse der Diagenese der Gesteine und Lösungen in tertiären Ablagerungen vielfach noch nicht beendet sind.

Die Konzentrationszunahme kann allmählich erfolgen, wie es die elektrischen Widerstände von Formationswässern aus Süd-Arkansas und Nord-Louisiana zeigen (Abb. 5, nach HAWKINS und MOORE), oder auch unstetig wie in den Formationswässern aus Nord-Texas (Abb. 6, nach AYERS, DOBYNS, BUSSELL). Der erste Typ wird voraussichtlich für geologisch jüngere Becken gelten, in denen lediglich eine Absenkung erfolgte, der zweite für solche Gebiete, in denen tiefversenkte Sedimente mit ihrer salzreichen Porenfüllung später empor-

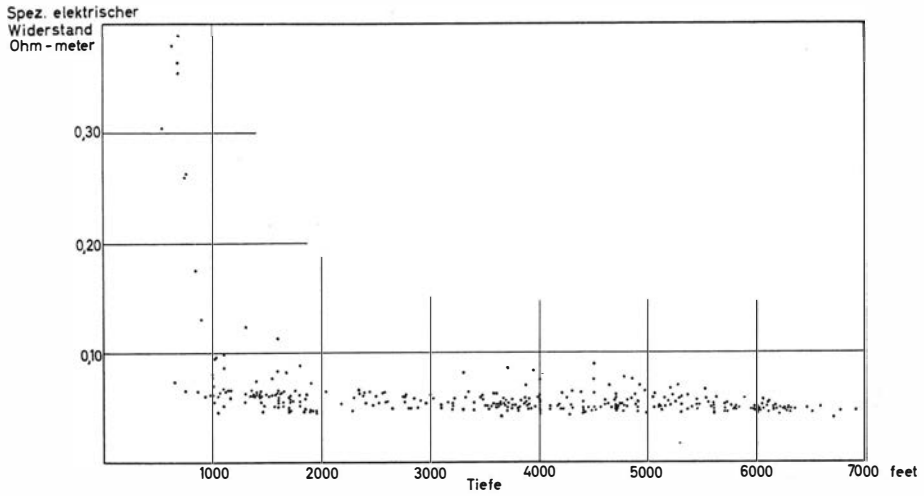

Abb. 6. Spez. elektrischer Widerstand von Formationswässern aus Nord-Texas in Abhängigkeit von der Tiefe. Nach Daten von AYERS, DOUBBINS und BUSSEL.

gehoben wurden; die scharfe Süß/Salzwassergrenze bezeichnet den Einfluß der salzfreien Oberflächenwässer.

Die Erhöhung der Salzkonzentration kann durch die Zufuhr von Salz oder den Entzug von Wasser entstehen. Daß es nicht möglich ist, die weltweite Verbreitung hochkonzentrierter Salzlösungen durch die Auflösung von Salzlagern zu erklären, wurde schon gezeigt. Eine Zufuhr juveniler Salze ist in dieser gleichmäßigen Verteilung auch nicht denkbar. So muß man notwendigerweise schließen, daß den Porenlösungen beim Absinken in größere Tiefen Wasser entzogen wird, so daß die Konzentration ansteigt. Die Kompression der Sedimente bei ihrer Absenkung muß also derart erfolgen, daß die abgepreßte Porenlösung, wenn sie schließlich an der Erdoberfläche erscheint, an Elektrolyten verarmt oder ganz salzfrei ist. Ein solcher Prozeß, der die Abtrennung der Ionen während des Strömens der Porenlösungen zustandebringen könnte, ist wohl zuerst von DE SITTER benannt und später vor allem von WYLLIE näher beschrieben worden.

Genügend komprimierte Tone sind, wie eingangs bei der Behandlung der Potentialmessung im Bohrloch auseinandergesetzt, für Anionen mehr oder weniger undurchlässig. Eine anionenundurchlässige Tonschicht muß aber für strömende Salzlösungen als ein Ionenfilter wirken, das nur reines Wasser hindurchtreten läßt. Mit organischen Austauschharzen, die als Kationenaustauscher für Anionen, als Anionenaustauscher für Kationen undurchlässig sind, kann man Schichten herstellen, mit denen gelöste Ionen mehr oder weniger vollständig abfiltriert werden können (MCKELVEY, SPIEGLER, WYLLIE). Eigene Versuche, solche Ionenfilter aus Tonen herzustellen, sind bisher noch nicht gelungen. Offenbar ist es schwierig, eine Tonschicht aufzubauen, die von gleich-

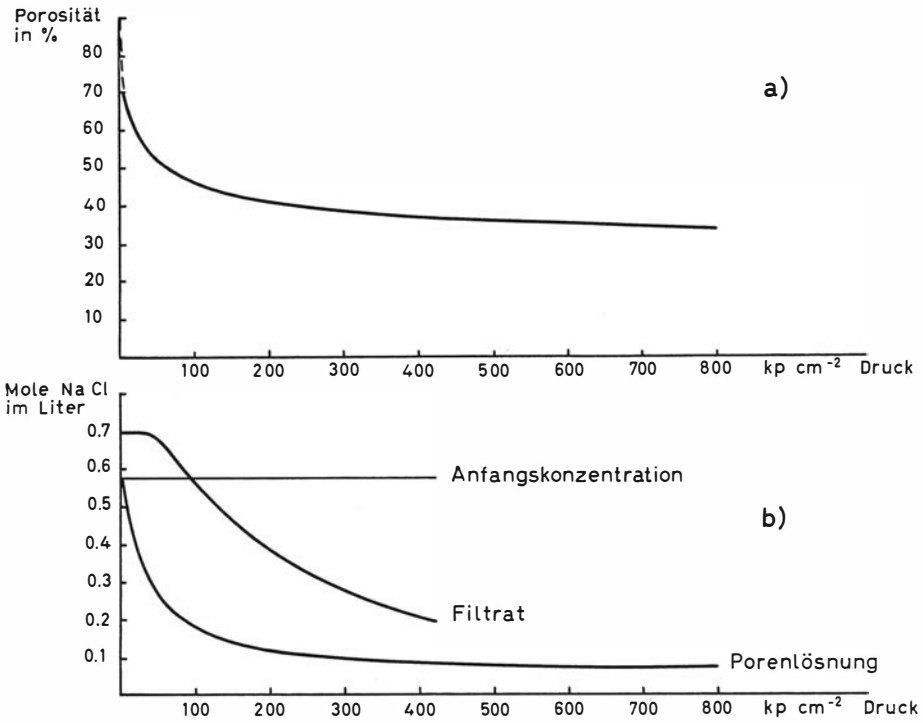

Abb. 7. Kompression einer Tonpaste aus Na-Montmorillonit und NaCl-Lösung.
(a) Porosität des gepreßten Tones in Abhängigkeit vom Druck.
(b) NaCl-Koncentration in der Porenlösung und im abgepreßten Filtrat in Abhängigkeit vom Druck.
Nach Versuchen von K. H. GAIDA.

mäßig-dichter Struktur ist und keine gröberen Poren oder Risse enthält, wo die Salzlösung ungehindert passieren kann.

In neuen Experimenten im Tübinger Institut, über die in Kürze ausführlich berichtet werden wird, hat GAIDA Tonpasten aus Montmorillonit und verschieden konzentrierten NaCl- und $CaCl_2$-Lösungen in einem Stahlzylinder Drucken bis zu 3000 at ausgesetzt, wobei die Konzentration der austretenden Lösungen gemessen wurde. Der Salzgehalt der Filtrate war im Anfang stets höher als der der Ausgangslösung. Es findet also während der Kompression eine ständige Abnahme des Salzgehalts der im Ton verbleibenden Lösung statt, deren Konzentration schließlich bis auf einen sehr niedrigen Wert absinkt. In der Abb. 7 sind für einen Versuch mit Montmorillonit die Konzentrationen der ausgepreßten Lösungen, der verbleibenden Porenlösung und die Porosität des Tons in Abhängigkeit von dem Druck dargestellt.

Im Lichte dieser Versuche kann man sich eine Möglichkeit der Entstehung der in den durchlässigen Schichten vorkommenden Salzlösungen folgendermaßen vorstellen: In einem Schichtenstoß aus montmorillonitischen Tonen

mit dazwischengelagerten Sanden muß die bei der Absenkung und Kompression ausgepreßte Porenlösung zu einem wesentlichen Teil die ganze Schichtenfolge durchqueren. Dabei werden die sich verdichtenden Tone einerseits in die durchlässigen Schichten Salzlösungen abgeben und selbst elektrolytarmes Porenwasser zurückbehalten; andrerseits werden beim Übertritt dieser Lösungen in das darüber liegende Tonpaket die Ionen abfiltriert werden, und dies wird umso vollständiger geschehen, je stärker der Ton komprimiert ist. Auf diese Weise können sich in den durchlässigen Lagen Salzlösungen anreichern, deren Konzentration im Durchschnitt umso höher ist, je tiefer sie versenkt wurden.

Ist diese Hypothese richtig, so sollte das Porenwasser von montmorillonitischen Tongesteinen weniger Elektrolyte enthalten als die Porenlösung der begleitenden Sandsteine. Dies muss aber noch geprüft werden und wir hoffen in Kürze hierzu die Ergebnisse unserer Untersuchungen vorlegen zu können.

Das Schicksal der in den Sedimenten eingeschlossenen Meerwassersalze ist sicherlich von Bedeutung für die Metamorphose geosynklinaler Sedimente, für magmatische Prozesse in ihnen und die Bildung von Lagerstätten. Sollte es sich allgemein bestätigen, daß die Porenlösungen gewisser Tone in der Tiefe salzarm sind, so können solche Lösungen jedenfalls nicht für das Na-Defizit aufkommen, das aufgebracht werden muß, um aus solchen Tonen einen Granit zu machen. Von den ursprünglich gleichmäßig im ganzen Sediment verteilten Meerwassersalzen bleiben nach der Absenkung fast nur noch NaCl und $CaCl_2$ übrig, die sich in den einzelnen durchlässigen Schichten in Form hochkonzentrierter Lösungen sammeln. Diese Reservoire von Na, Ca und Cl könnten einerseits, wenn sie metamorph beeinflußt werden, den Stoff liefern für die in der Epizone so häufige Albitisierung, andrerseits könnten aus der Reaktion derartiger Lösungen mit basaltischem Magma die wasserhaltigen, Na- und Ca-reichen Magmen der Spilite und Keratophyre entstehen, wie sie im Zusammenhang mit Geosynklinalsedimenten vorkommen. Der Chlorgehalt der Lösungen ist vielleicht für die Bildung der exhalativ-sedimentären Eisen- und Mangalagerstätten vom Typus der Lahn-Dillerze und der Graubündener Manganerze verantwortlich, die mit spilitisch-keratophyrischen Gesteinen verknüpft sind.

Literatur

AGIP MINERARIA, 1959: Descrizione dei giacimenti gassiferi Padani. I Giacimenti Gassiferi dell'Europa Occidentale. Vol. II. *Acad. Naz. dei Lincei*. Roma.

AYERS, M. L., DOBYNS, R. P., BUSSEL, R. Q.: Resistivities of water from subsurface formations, North Texas. *Petroleum Eng.* December 1952, B-36.

CHAVE, K. E., 1960: Evidence of history of sea water from chemistry of deeper subsurface waters of ancient basins. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 44*, 357.

CORRENS, C. W., 1956: The geochemistry of the halogens. *Physics and Chemistry of the Earth*. I.

ECKHARDT, F. J., 1958: Über Chlorite in Sedimenten. *Geol. Jahrb. Hannover 75*, 437.

v. ENGELHARDT, W., 1959: Die Zusammensetzung der Gase. In: J. ANDRES, E. BRAND, W. v. ENGELHARDT, H. FÜCHTBAUER, Die Erdgaslagerstätten im Zechstein von Nordwestdeutschland. I Giacimenti Gassiferi dell'Europa Occidentale Vol. I. *Acad. Naz. dei Lincei*. Roma.

— 1960: Der Porenraum der Sedimente. Berlin, Göttingen, Heidelberg.

FRIEDL, K., 1956: Die Tiefenwässer der Gösting Domung. *Erdöl u. Kohle, 9*, 505.

HAWKINS, M. E., MOORE, J. L.: Electrical resistivities of oil field brines in South Arkansas and North Louisiana. *Petroleum Eng.* July 1956, B-80.

KREJCI-GRAF, K., HECHT, F., PASLER, W., 1957: Über Ölfeldwässer des Wiener Beckens. *Geol. Jahrb. Hannover 74*, 161.

MCKELVEY, J. G., SPIEGLER, K. S., WYLLIE, M. R. J., 1957: Salt filtering by ion-exchange grains and membranes. *J. Phys. Chem. 61*, 174.

MEENTS, W. F., BELL, A. H., REES, O. W., TILBURY, W. G., 1956: Illinois oil field brines. *Div. Illinois State Geol. Surv.* Urbana.

SCHOELLER, H., 1955: Géochimie des eaux souterraines. Application aux eaux des gisements de pétrole. *Rev. Inst. franç. Pétrole 10*, 181, 219, 507, 671, 823.

DE SITTER, L. U., 1947: Diagenesis of oil field brines. *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol. 31*, 2030.

WALTON, H. F., 1949: Ion exchange equilibria. In: *Ion Exchange* (ed. F. C. NACHOD), New York.

WATTENBERG, H., TIMMERMANN, E., 1937: Die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat und Strontiumkarbonat in Seewasser. *Kieler Meeresforsch.* II.

WRIGHT, J., PEARSON, D., KURT, E. T., WATKINS, J. W.: Analyses of brines from oil-productive formations in Oklahoma. Bureau of Mines. Report of Investigations 5326. U.S. Dep. of Interior. April 1957.

WYLLIE, M. R. J., 1948: Some electrochemical properties of shales. *Science 108*, 684.

— 1955: Role of clay in well log interpretation. First National Conference on Clay and Clay Technology July 1952. *Calif. Div. Mines Bull. 169*.