

- TUREKIAN K (1985) Die Ozeane. Geowissen kompakt, Bd. 8. Stuttgart.
- TYRRELL T (2002) *Emiliania huxleyi*. Internet: <http://www.soes.soton.ac.uk/staff/tt/eh/> [last date accessed 23-4-2002].
- VIOHL G (1987) Raubfische der Solnhofener Plattenkalke mit erhaltenen Beutefischen. *Archaeopteryx* 5, 33-64.
- VIOHL G (1998) Die Solnhofener Plattenkalke – Entstehung und Lebensräume. *Archaeopteryx* 16, 37-68.
- VIOHL G (2000) Die Solnhofener Plattenkalke, oberer Jura. In: MEISCHNER D (Hg) Europäische Fossilagerstätten. European Palaeontological Association. Berlin, S.143-150.
- WEIGELT J (1930) Rezenten Wirbeltierleichen und ihre paläobiologische Bedeutung. (3. Aufl. Bad Vilbel 1999.)
- WUTTKE M (1983) Aktuopaläontologische Studien über den Zerfall von Wirbeltieren. Teil I: Anura. *Senck. leth.* 64, 529-560.
- ZIEGLER B (1986) Der schwäbische Lindwurm. Funde aus der Urzeit. Stuttgart.
- ZIEGLER B (1987) Der Weiße Jura der Schwäbischen Alb. Stuttgarter Beitr. Naturk. C 23, 1-71.
- ZIEGLER B (1991) Einführung in die Paläobiologie, Teil 2. Spezielle Paläontologie. Protisten, Spongien und Coelenteraten, Mollusken (2. Aufl.). Stuttgart.

Schnelle Erdölbildung durch hydrothermale Prozesse – Naturnahe Modellierung der Hydro-Pyrolyse und Beispiele aus der Lagerstättenkunde

Kommentierte Übersetzung von Thomas Herzog, Kulturstraße 17c, 86165 Augsburg und Ingo Heppner, Jägerstraße 8, 76227 Karlsruhe

Zusammenfassung: Erdölmuttergesteine sind in der Regel feinkörnige, schieferartige Gesteine mit organischer Substanz (kerogenhaltige Tonschluffsteine). Die organische Substanz (Kerogen) kann bei Temperaturzunahme in Bitumen zersetzt werden, d.h. in feste (z.B. Asphalt), flüssige (Erdöl) und gasförmige (Erdgas) Komponenten. Bleibt die Temperaturzunahme bzw. eine erhöhte Temperatur ausreichend lange erhalten, wird sich soviel Bitumen bilden, bis die Poren im Erdölmuttergestein gefüllt sind und z.B. flüssiges Erdöl ausgetrieben wird. Bedingt durch seine geringere spezifische Dichte steigt das freigesetzte Erdöl in den Gesteinen auf, tritt unter Umständen oberflächlich aus bzw. sammelt sich unter Gesteinsschichten, die eine geringe Durchlässigkeit gegenüber Erdöl besitzen (Erdölfallen). So können sich Erdöllagerstätten bilden.

Bei der Bildung von Sedimentbecken und darin liegenden Erdölvorkommen gehen Geowissenschaftler von langwierigen, bis zu Millionen Jahre währenden Prozessen aus. Dagegen zeigen Hydro-Pyrolyse-Laborexperimente an Erdölmuttergesteinen aus Sedimentbecken, daß bei entsprechend hohen Temperaturen oder geeigneten katalytischen Bedingungen sehr schnell Erdöl gebildet und ausgetrieben werden kann. Extrapoliert man die Ergebnisse vom Maßstab eines Labors in die Dimension eines Sedimentbeckens, könnte eine Erdölbildung auch in wenigen Jahren in einem ähnlichen Umfeld möglich sein. Während im Umfeld eines Labors die Hydro-Pyrolyse verwendet wird, bezeichnet man ein ähnliches Umfeld in der Natur als „hydrothermales“ Umfeld.

BRUCE, MIDDLETON, HOLYLAND, LOEWENTHAL und BRUNER betrachten in ihrer Arbeit „Modelling of petroleum formation associated with heat trans-

fer due to hydrodynamic processes“ eine schnelle Bildung von Erdöl unter hydrothermalen Bedingungen. Anlaß war die Beobachtung, daß zusammen mit Erdölmuttergesteinen und Erdöllagerstätten oftmals auch Blei-Zink-Lagerstätten in Sedimentbecken vorkommen. Diese Blei-Zink-Lagerstätten wurden unter hydrothermalen Bedingungen gebildet. D.h. daß in dem Sedimentbecken sehr wahrscheinlich hydrothermale Bedingungen gegeben waren, die mit den Bedingungen bei Hydro-Pyrolyse-Experimenten vergleichbar sind. Die Erdölmuttergesteine müßten also ebenso von hydrothermalen Prozessen beeinflusst worden sein, was zu einer signifikanten Temperaturerhöhung geführt hätte. Wäre dabei die zur Hydro-Pyrolyse benötigte Wärme nicht durch eine allmähliche, konduktive Wärmeleitung, sondern durch eine sich schnell ausbreitende Konvektion heißer Fluide übertragen worden, müßte von einer höheren Bitumenbildungsrate als gemeinhin angenommen ausgegangen werden. Und schließlich könnte es zur Freisetzung von Erdöl in geologisch kurzer Zeit gekommen sein (bereits nach einem Zeitraum von ca. 1000 Jahren).

BRUCE et al. stellen fest, daß häufig Gesteinsdurchlässigkeiten für Modellierungen verwendet werden, die um 3 bis 6 Größenordnungen unter dem Mittelwert der Erdkruste liegen, womit auch die Ergebnisse um die selbe Größenordnung zu niedrig sind und deshalb die Wahrscheinlichkeit einer Konvektion häufig nicht berücksichtigt wird. Die Modellierung von BRUCE et al. berücksichtigt diese Punkte. Es basiert auf einem geologischen Modell, in dem eine durchlässige Schicht, die tief in einem Sedimentbecken liegt, ein schnelles Durchströmen heißer Fluide ermöglicht. Von der heißen und durchlässigen Schicht wird ein auf-

steigender, konvektiver Wärmeﬂuß (sog. Advektion) in auflagernden Erdölmuttergesteinen ausgelöst, der in Abhängigkeit von der advektiven Strömungsgeschwindigkeit eine Temperaturerhöhung im Muttergestein bewirkt. Diese Temperaturerhöhung wird in Beziehung zu Hydro-Pyrolyse-Laborexperimenten gesetzt, um daraus eine mögliche Bitumenbildungsrate und Erdölfreisetzung abzuleiten. Um eine naturnahe Modellierung durchführen zu können verwenden die Autoren Werte, die in der Natur (z.B. Bohrlöcher) oder an Gesteinsproben (im Labor) ermittelt wurden.

Die Arbeit von BRUCE et al. wurde in einem Fachjournal für Lagerstättenkundler publiziert, womit neben der inhaltlichen auch die ökonomische Bedeutung der Erkenntnisse gewürdigt wird.

Einleitung – Natürliche Rahmenbedingungen in Sedimentbecken

Das von BRUCE et al. (1996, 7) verwendete geologische Szenario für die Modellierung der Erdölbildung unter hydrothermalen Bedingungen zeigt schematisch Abb. 2.

Nachfolgend werden wichtige Größen bzw. deren Aspekte, die im Zusammenhang mit der Modellierung stehen, kurz erläutert.

Geothermischer Gradient. Der geothermische Gradient beschreibt die Temperaturzunahme in der Erdkruste mit der Tiefe. In sedimentären Becken besitzt er Werte zwischen 20 und 30 °C/km (KAPPELMEYER & HAENEL 1974). Diese Werte sind typisch in sedimentären Becken mit geringer oder fehlender Wasserzirkulation und bei Sedimentgesteinen mit einer durchschnittlichen thermischen Wärmeleitfähigkeit von ca. 2,0 W/mK (MIDDLETON 1994; die Einheit W/mK bedeutet: Watt pro Meter und Kelvin).

Unter diesen Bedingungen und ausgehend von einer Oberflächentemperatur von 10 °C können in einer Tiefe von 7,0 bis 4,5 km stationäre Temperaturen im Bereich von ca. 150 °C erreicht werden – an dieser Stelle soll zunächst eine Vorstellung bzgl. der Dimensionen vermittelt werden; eine Nennung exakter Zahlenwerte ist außerdem nicht sinnvoll, da sich die physikalischen Bedingungen in geologischen Körpern selten linear verhalten. Demnach könnten kerogenhaltige Tonschluffsteine bzw. ein Erdölmuttergestein in 2 km Tiefe bei einem geothermischen Gradienten von 30 °C/km nur auf 70 °C erwärmt und gemäß der von BRUCE et al. (1996, 8) vorgelegten Modellierung der Bitumenbildungsrate (Gleichung 3) kein Erdöl in geologisch kurzer Zeit (in weniger als 1 Millionen Jahre) freisetzen.

Hydrostatischer Druck. Die Gesteine eines Sedimentbeckens besitzen Poren, Risse, Klüfte etc.

Erdölbildung

Erdöl und Erdgas sind aus aus tierischen und pflanzlichen Resten entstanden. Organische Substanzen sanken in unvorstellbaren Mengen auf den Meeresgrund, wurden in Schlamm eingebettet, von weiteren Schichten überlagert und von Sauerstoff abgeschlossen. So wurde das organische Material vor der völligen Verwesung geschützt und unter ständig steigendem Druck und zunehmender Temperatur fand ein Fäulnisvorgang statt (Sedimentation → Überlagerung → Temperaturzunahme durch geothermischen Gradienten). Aus Algen, Plankton, Pollen, Sporen

und anderen Pflanzen- und Tierresten wird bei Temperaturen bis ca. 50 °C „Kerogen“ gebildet. Ein Gestein, welches ausreichend organisches Material (Kerogen) enthält, um Erdöl oder Erdgas bilden zu können, heißt „Muttergestein“. Wenn das Muttergestein weiter aufgeheizt wird, wird aus einem Teil des Kerogens ab ca. 70 °C Öl gebildet. Eine typische Tiefe für die Erdölbildung ist etwa 2000 Meter, weil in dieser Tiefe entsprechende Temperaturen zu erwarten sind. Ab Temperaturen von ca. 200 °C kann nur mehr Gas gebildet werden.

(allg.: Porenvolumen und Trennflächen), die in der Regel mit Wasser gefüllt sind. Dabei wird zwischen frei beweglichem Wasser und einem in den Poren, an den Gesteinen haftenden Wasser unterschieden. In den Gesteinen steht praktisch eine Wassersäule, aus der je nach Höhe der Wassersäule ein allseitig wirkender, hydrostatischer Druck resultiert (egal ob sich die Wassersäule bewegt oder nicht).

Ein Überdruck gegenüber dem stationären hydrostatischen Druck resultiert aus der Erwärmung der Gesteine (s. Beschreibung des geologischen Modells in oben gegebener Zusammenfassung) und aus der Bildung und Freisetzung von Erdöl. Weitere Erläuterungen s. Abschnitt „Druckdifferenzen“.

Durchlässigkeit (Permeabilität). Kerogenhaltige Tonschluffsteine bzw. Erdölmuttergesteine, besitzen eine geringe Durchlässigkeit gegenüber Fluiden. Bilden sie in Sedimentbecken den Hauptanteil, so behindern sie ein regionales Wandern von Fluiden. Deshalb würde man theoretisch

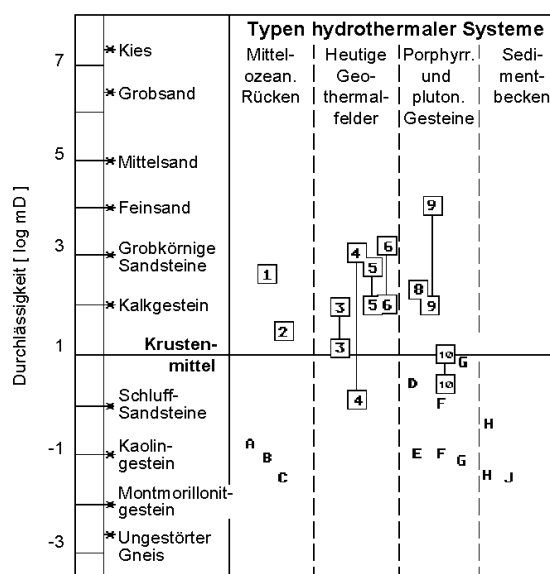


Abb. 1: Schematische Übersicht der Durchlässigkeiten verschiedener Gesteine in typischen hydrothermalen Systemen. Die Werte 1 bis 10 sind tatsächlich gemessene Größen. Die Punkte A bis J wurden berechnet. (Nach HOLYLAND 1988.)

Glossar

advektiv: → Wärmetransport.

Bitumen: Natürliche, aus Kohlenwasserstoffen zusammengesetzte, brennbare Stoffe von bräunlicher oder schwärzlicher Farbe, die bei bestimmten Umwandlungsprozessen organischer Substanzen (dem Kerogen) entstehen. Sie können in fester (Erdwachs, Ozokerit, Erdpech, Erdharz, Asphalt), flüssiger (Erdöl) oder gasförmiger (Erdgas) Form auftreten. Gesteine mit einem primären Bitumengehalt werden (Erdöl-) Muttergestein genannt. Gesteine mit einem sekundär eingewanderten Bitumen werden (Erdöl-) Speicherstein genannt.

Fluid/-e: → hydrothermal.

Hydro-Pyrolyse: Technischer Begriff aus der Kohleverarbeitung, eine Kohledehydrierung bei 2,5 bis 10 MPa (Wasserstoffdruck); Pyrolyse bezeichnet das Aufbrechen chemischer Bindungen in Molekülen und damit die Bildung von Fragmenten bei hohen Temperaturen, in diesem Fall eine thermische Zersetzung in Anwesenheit von Wasser.

Hydrothermal: Bezeichnung für ein geologisches Umfeld, in dem sich ein wäßriges Medium bei Temperaturen von bis zu 400 °C sowie den entsprechenden Drücken in Gesteinen bewegt (wichtige Einflußgrößen sind in Gleichung 1 und Tab. 1 genannt). In dem wäßrigen Medium, dem sog. Fluid oder der hydrothermalen Lösung,

sind auch Gase gelöst. Der Begriff wird meist im Zusammenhang mit der Bildung von Erzlagern und deren Klassifizierung je nach Temperatur und Druck verwendet. Eine technische Anwendung hydrothermalen Prozesses ist z. B. die Herstellung von Porenbetonsteinen („Gasbeton“).

Kerogen: Feste bituminöse Substanz organischen Ursprungs, die in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Benzol unlöslich ist und aus höheren Kohlenwasserstoffen besteht. Kerogen ist ein charakteristischer Bestandteil von Ölschiefern und wird im engl. Sprachgebrauch für ein Muttergestein verwendet.

Konduktion/Konvektion: → Wärmetransport.

Tonschluffsteine: Feingeschichtetes Sedimentgestein mit schichtparalleler, schieferartiger Ablösung, das aus nicht näher identifizierten Partikeln der Ton- und Schluffgröße besteht (Korngrößen < 0,06 mm).

Wärmetransport: Der Transport von Wärmeenergie kann durch Konduktion (Wärmeleitung durch innere Schwingung), Konvektion (Transport mit den Teilchen einer Strömung) oder Strahlung erfolgen. Der Begriff „advektiv“ bezeichnet im vorliegenden Artikel eine im Gestein nach oben gerichtete Wärmeleitung durch Konvektion.

keinen bedeutenden Wärmeaustausch durch Konduktion (aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von 2,0 W/mK) oder Konvektion (aufgrund der geringen Durchlässigkeit) in einem Becken erwarten.

Die Durchlässigkeiten unterschiedlicher Gesteine sind Abb. 1 zu entnehmen (HOLYLAND 1988). BRUCE et al. (1996, 8) gehen nach RIEKE & CHILINGARIAN (1974) von einer Gesteinsdurchlässigkeit von über 0,05 mD (Milli-Darcy) bzw. $5 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ aus.

Beispiele der Natur — Bedeutung konvektiver Prozesse

BRUCE et al. (1996, 10-11) unterstreichen mit nachfolgenden Beispielen, daß konvektive Prozesse in Sedimentbecken normal sind, aber bisher nicht bzw. nicht ausreichend berücksichtigt wurden. Konvektive Prozesse erlauben einen wesentlich schnelleren Wärmetransport als eine reine Konduktion, mit der bisher Modellierungen von Erdöl-

bildung vorwiegend durchgeführt werden.

In der Literatur werden für einige Sedimentbecken niedrigtemperierte, hydrothermale Bedingungen (ca. 200 °C) beschrieben, durch die der Reifegrad der Sedimente erhöht wurde (SUMMER & VEROSUB 1989). Der „Reifegrad“ wird z.B. an Mineralumbildungen bzw. Neubildungen festgemacht, z.B. der Verfüllung von Poren und einhergehenden Verkittung von Partikeln durch Calcit (Calciumkarbonat). Dazu sind physikalisch-chemische Prozesse nötig, die z.B. durch Konvektion (ein Wärme- und Stoffangebot) verstärkt werden können. So gehen SUMMER & VEROSUB (1989) von einem konvektiven Wärmetransport aus tiefliegenden Störungen oder vulkanisch aktiven Zentren entlang von ausgedehnten, wasserleitenden Gesteinsschichten aus, die diesen Prozeß beschleunigt haben sollen. Z. B. im San Juan Basin (USA) läßt sich der steigende Reifegrad der Sedimente mit der Nähe zu einem vulkanisch aktiven Zentrum belegen, der von der Mächtigkeit der Sedimente unabhängig ist, d.h. daß anstatt einer gleichmäßigen Durchwärmung aufgrund einer allmählichen Konduktion vielmehr ungleich verteilte, konvektive Prozesse gewirkt haben.

In den Molassebecken der Schweiz und Frankreichs treten Kohlen auf, deren Variation in der Vitritreflektion (auch „Streifenart“, eine optische Methode zur Bestimmung des Inkohlungsgrades) auf eine Veränderung des Inkohlungsgrades hinweisen. Nachdem der Inkohlungsgrad rein temperaturabhängig ist, wird die Wärmezufuhr auf eine regionale Fluidbewegung, also Konvektion, entlang von tektonischen Strukturen zurückgeführt (SCHEGG & MORITZ 1993).

Bisher wurde das australische Cooper-Eromanga Basin nicht mit vulkanischen Vorgängen in Zusammenhang gebracht. Dagegen deutet eine mathematische Modellierung des Beckens an, daß seine thermischen Verhältnisse sowie die Erdölbildung deutlich durch ein reliefgebundenes Grundwassersystem bestimmt werden (PERSON et al. 1993; EADINGTON et al. 1993).

Die Ergebnisse aus Bohrungen im Western Canada Sedimentary Basin (JESSOP & MAJOROWICZ 1993) widersprechen den vorausgesagten Temperaturverteilungen, denen die Annahme einer konduktiven Wärmeleitung aus dem präkambrischen Grundgebirge zugrunde liegt. Man nimmt eine hydrologisch bedingte Verzerrung des Temperaturfeldes an, verursacht durch konvektive anstatt durch konduktive Wärmeleitung in den Schichten des Beckens.

Im Labor an Gesteinsproben ermittelte Durchlässigkeiten liegen generell unter den effektiven Durchlässigkeiten, wie sie in Ölfeldern gemessen oder in Bruchzonen ermöglicht werden (HOLYLAND 1988). Nord- und nordost-gerichtete Wärmebewegungen im Alberta Basin belegen z.B. größere Durchlässigkeiten, die über den Laborwerten liegen und mit Bruchzonen erklärt werden (JESSOP & MAJOROWICZ 1993).

Oben genannte Beispiele zeigen:

- Konvektive Wärme-flüsse müssen berücksichtigt werden bzw. es wäre deshalb ungewöhnlich, wenn in der Geologie ein rein konduktiver Wärmetransport vorliegen würde („it would thus be unusual to have a purely conductive heating system geologically“, BRUCE et al. 1996,11).

- Konvektion ermöglicht eine regionale Erwärmung, die um Größenordnungen schneller abläuft als bei reiner Konduktion (LERCHE 1990).

Außerdem dominiert Konvektion über Konduktion, sobald die Gesteinsdurchlässigkeit Werte von 0,05 mD übersteigt (CATHLES 1977). Dieser Wert liegt unter der Durchlässigkeit dichtend wirkender Tongesteine (sog. Kaolinite, Abb. 1) und ist größer als die des Tonminerals Montmorillonit. Zur Verdeutlichung dieses Vergleichs sei gesagt, daß Tonmineral-reiche Gesteine bzw. Schichten in der Geotechnik z.B. zur Abdichtung von Baugruben, Bohrlöchern oder Mülldeponien verwendet werden, weil man von einer nachhaltigen „Dichtung“ bzw. geotechnisch korrekt ausgedrückt einer „Sperre“ ausgehen kann.

Wenn aber zur Modellierung der Erdölbildung Gesteinsdurchlässigkeiten verwendet werden, die um 3 bis 6 Größenordnungen unter dem Mittelwert der Erdkruste liegen (HOLYLAND 1988), dann sind auch die Ergebnisse, z.B. bei der Ableitung der Bildungsdauer von Erzlagerstätten oder hydrothermalen Reaktionsraten um die selbe Größenordnung zu niedrig (BRUCE et al. 1996, 11). Die bisher getroffenen Annahmen müßten also korrigiert werden, damit der Bezug zur Praxis in der Natur realistisch ist.

Modellierung der hydrothermalen Erdölbildung – Verknüpfung der Rahmenbedingungen in Sedimentbecken und der Hydro-Pyrolyse-Experimente in drei Schritten

Die mathematische Modellierung des geologischen Modells (Abb. 2) führen BRUCE et al. (1996) in drei Schritten durch:

1. Zuerst werden Geschwindigkeits-Temperaturfelder innerhalb des Erdölmuttergesteins berechnet, die von hydrothermalen Prozessen ausgelöst werden – nach BRUCE et al. (1996, 8-10) das „hydrothermal model“.

2. Die Modellierung der Bitumenbildungsrate in Abhängigkeit der Gesteinstemperatur wird auf der Basis der Hydro-Pyrolyse-Laborexperimente („hydrous pyrolysis experiments“) auf längere Zeiträume extrapoliert (BRUCE et al. 1996, 6-7).

3. Schließlich werden die separat modellierten Geschwindigkeits-Temperaturfelder und die Bitumenbildungsrate verknüpft. Eine gekoppelte Berechnung der Bitumenbildungsrate in Abhängigkeit der

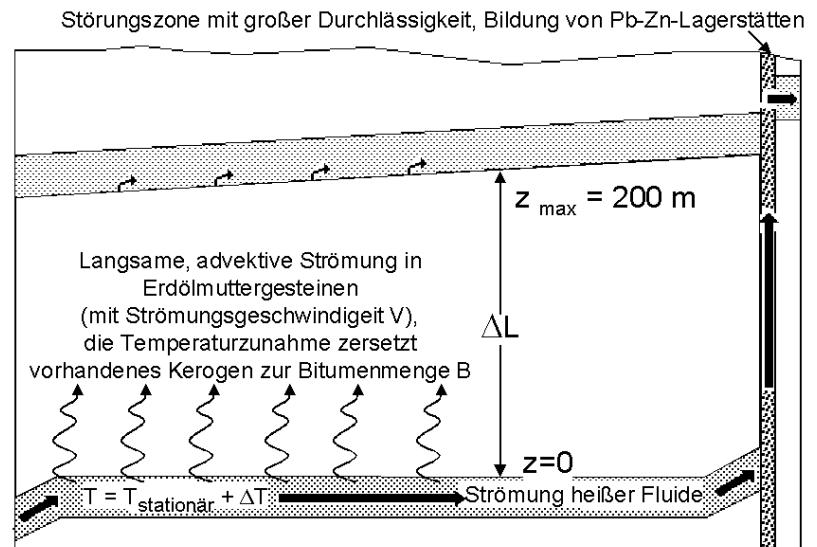


Abb. 2: Schematische Darstellung des geologischen Modells zur Berechnung der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Temperatur anhand der Gleichung 1.

In einer durchlässigen Schicht steigen heiße Fluide aus größerer und damit heißerer Tiefe auf (s. Pfeile, beginnen in der Grafik links unten). Darüber liegen kerogenhaltige Tonschluffsteine.

Temperatur T der durchlässigen Schicht resultiert aus der Summe von $T_{stationär}$ und ΔT . $T_{stationär}$ ergibt sich aus dem geothermischen Gradienten. ΔT ist die angenommene Temperaturanomalie der heißeren Fluide aus größerer Tiefe von 100 °C. ΔL ist in Tab. 1 erläutert. Bedingt durch Temperatur- und Druckunterschiede entlang der durchlässigen Schicht entsteht eine advective Strömung an der Basis der Tonschluffsteine. Sie ist langsamer als die Strömung in der durchlässigen Schicht und breitet sich allmählich mit der Geschwindigkeit V (Gleichung 2) aus. Die Temperaturzunahme wurde bis zu einem Abstand $z = 200$ m oberhalb der heißen, durchlässigen Schicht berechnet (Ergebnisse s. Abb. 3).

Mit der langsamen advectiven Strömung nimmt die Temperatur in den kerogenhaltigen Tonschluffsteinen zu, so daß sich die Bitumenmenge B (Gleichung 3) bildet.

Schließlich entweicht die Strömung aus der durchlässigen Schicht, z.B. über eine Störungszone, es entsteht eine Blei-Zink-Lagerstätte.

Geschwindigkeits-Temperaturfelder wird nicht durchgeführt, ihre Zusammenhänge lassen sich aber einfach und logisch diskutieren.

Schritt 1: Modellierung von Geschwindigkeits-Temperaturfeldern

In einer durchlässigen Schicht, die an der Basis eines Erdölmuttergesteins liegt, wird eine anomale Temperaturerhöhung durch heiße Fluide hervorgerufen (Abb. 2). Die heißen Fluide stammen aus größerer Tiefe und sind um eine Temperaturdifferenz (ΔT) heißer als die aufliegenden Muttergesteine, die bereits eine stationäre Temperatur ($T_{stationär}$) aufgrund des geothermischen Gradienten von 30 °C/km besitzen.

Somit wird ein langsamer, advektiver Wärme-fluß in den mächtigen und gering durchlässigen Tonschluffsteinen ausgelöst (CATHLES 1977).

Mit Gleichung 1 berechnen BRUCE et al. (1996, 9) die im Muttergestein durch Konvektion resultierende Geschwindigkeits-Temperaturverteilung. Hier gehen neben der thermischen Diffusivität (κ) und der bereits erwähnten Temperaturdifferenz (ΔT) noch die advective Strömungsgeschwindigkeit der Fluide ($V = 0,158$ m/a, $0,315$ m/a und $1,58$ m/a; die Einheit [m/a] bedeutet Meter pro Jahr)

Gleichung 1

$$T(z,t) = 0,5 \Delta T \{ \operatorname{erfc} [(z-Vt) / (4\kappa t)^{1/2}] + e^{Vz/\kappa} \operatorname{erfc} [(z-Vt) / (4\kappa t)^{1/2}] \}$$

Modellierung der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Temperatur zum Zeitpunkt t und dem Abstand z zu der durchlässigen Schicht (Abb. 2). In der durchlässigen Schicht bewegen sich heiße Fluide mit der Temperaturdifferenz ΔT gegenüber der Umgebungstemperatur $T_{\text{stationär}}$. V ist die vertikale Geschwindigkeit der advektiven Strömung innerhalb der Tonschluffsteine (berechnet mit Gleichung 2), κ die thermische Diffusivität (Maß für den Wärmetransport durch Wärmeleitung, Einheit: m^2/s) und erfc ist die komplementäre Fehlerfunktion.

Die Gleichung dient zur Abschätzung der Temperaturänderung durch advektiven Fluid- und Wärmetransport in Sedimentbecken mit Tonschluffsteinen; CARSLAW & JAEGER (1959) haben dieses einfache Modell vorge-

geben. Die Gleichung dient zur Abschätzung der Temperaturänderung durch advektiven Fluid- und Wärmetransport in Sedimentbecken mit Tonschluffsteinen; CARSLAW & JAEGER (1959) haben dieses einfache Modell vorge-

Gleichung 2

$$V\phi = -(k/\mu) \{\Delta P/\Delta L\}$$

Mit dem Darcy-Gesetz (BEAR 1972) berechnen BRUCE et al. (1996) die Strömungsgeschwindigkeit V , die der zentrale Parameter in Gleichung 1 ist. ϕ ist der Wert der Porosität der Tonschluffsteine, k die Durchlässigkeit der Gesteine, μ die dynamische Viskosität und $\Delta P/\Delta L$ der anomale

Druckgradient über dem hydrostatischen Druck in den Gesteinen.

Mit den Werten von Tab. 1 ergibt sich nach BRUCE et al. (1996) eine Strömungsgeschwindigkeit von $1,58 \text{ m/a}$, also ein Wert wie in Abb. 3 verwendet.

Tab. 1: Die angenommenen Parameter zur Modellierung des Geschwindigkeits-Temperatur-Feldes (Gleichung 1) und Fluidgeschwindigkeit (Gleichung 2) im Erdölmuttergestein (Durchlässigkeit k nach RIEKE & CHILINGARIAN 1974; Wasserviskosität μ nach COSSE 1993).

Thermische Diffusivität: $\kappa = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$

Temperaturdifferenz: $\Delta T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

Viskosität von Wasser (bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$): $\mu = 2,5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$

Druckdifferenz: $\Delta P = 2,5 \text{ MPa}$

Mächtigkeit der Tonschluffsteine: $\Delta L = 500 \text{ m}$

Durchlässigkeit: $k = 0,05 \text{ mD}$

Porosität: $\phi = 2\%$

als Parameter ein. Realistische Werte für V wiederum gewinnen BRUCE et al. (1996, 9) aus Gleichung 2.

Das Modellgebiet erstreckt sich von der heißen, durchlässigen Schicht bis in einen Abstand $z = 200 \text{ m}$ darüber. Als ΔT wird $100 \text{ }^\circ\text{C}$ in Gleichung 1 eingesetzt. Werte der anderen Größen sind in Tab. 1 angegeben. Ergebnisse sind in Abb. 3 für unterschiedliche advektive Strömungsgeschwindigkeiten (V) und nach unterschiedlichen Verweilzeiten (10, 100, 200 und 1000 Jahre) dargestellt.

BRUCE et al. (1996, 10) heben folgende Beobachtungen hervor:

1. Bei einer advektiven Strömung von ca. $0,158 \text{ m/a}$ werden die Gesteine 200 m über der heißen, durchlässigen Schicht nach 1000 Jahren bereits um mehr als 50% der Temperaturdifferenz erwärmt.

2. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten

von bis zu $0,315 \text{ m/a}$ breitet sich die advektive Strömung und Temperaturzunahme im Muttergestein sehr schnell aus.

3. Steigt die Geschwindigkeit auf Werte von bzw. über $0,315 \text{ m/a}$, so können zusätzlich zu $T_{\text{stationär}}$ mindestens 80% der Temperaturdifferenz bis zum Abstand $z = 200 \text{ m}$ bereits nach 1000 Jahren erreicht werden.

Druckdifferenzen. Dabei kann die Druckdifferenz Schwankungen unterliegen, weil sie vom Druck des Fluids in der durchlässigen Schicht, von der advektiven Strömungsgeschwindigkeit sowie von der Verweildauer des Fluids in den Tonschluffsteinen abhängt. BRUCE et al. (1996, 10) nehmen einen Wert von $2,5 \text{ MPa}$ (Mega-Pascal) an, den sie angesichts der tatsächlich in Sedimentbecken auftretenden Druckdifferenzen als eher konservativ geschätzten Wert erachten.

Zusätzlich entwickelt sich bei der Bildung des Erdöls ein Überdruck im Muttergestein. Dabei kann man zwei Intervalle unterscheiden: Ein erstes Intervall vor dem Erreichen des Bildungsmaximums und ein zweites nach dem Maximum:

1. Im ersten Intervall sollte der thermische Prozeß die Strömungsgeschwindigkeit nur leicht verringern, solange sich noch kein Überdruck durch das frisch gebildete Erdöl aufgebaut hat.

2. Durch das freigesetzte Erdöl entsteht im zweiten Intervall allmählich ein Überdruck, und die Strömungsgeschwindigkeit müßte auch bei weiter steigenden Temperaturen abnehmen.

Wird schließlich der Überdruck im Muttergestein so hoch wie der Druck, der die aufsteigenden Fluide antreibt, dann wird die advektive Strömung gestoppt und es wird keine weitere Temperaturzunahme oder Zunahme der Erdölbildung nach dem Maximum geben.

Er könnte sich aber fortsetzen, wenn das Muttergestein eine ausgeprägte anisotrope Durchlässigkeit besitzt, z.B. aufgrund höherer Durchlässigkeiten in horizontaler Richtung als in vertikaler Richtung. Das trifft zu bzw. ist realistisch, weil in der Schichtung schichtparallele Risse entstehen können. Der Artikel von BRUCE et al. (1996) beschränkt sich aber auf die Erdölbildung selbst, weitere Prozesse wie die vom Muttergestein ausgehende Erdölwanderung werden nicht beleuchtet.

Bildung von Blei-Zink-Lagerstätten. Das Gros der heißen Fluide bzw. der konvektiven Strömung folgt der durchlässigen Schicht. Räumlich versetzt steigen sie in zerbrochenen Gesteinen einer Störungszone auf (Abb. 2). Die Existenz hydrothermaler Strömungen ist in sedimentären Becken wohl bekannt (EUGSTER 1985) und wird mit der Bildung von Blei-Zink-Lagerstätten in Verbindung gebracht. In vielen erdölführenden Becken treten diese Erzlagerstätten auf (RICKARD et al. 1979; LIND-BLOM 1982), so daß eine parallele Erdölbildung im

Gefolge dieser hydrothermalen Prozesse nicht unwahrscheinlich ist (CATHLES & SMITH 1983).

Schritt 2: Hydro-Pyrolyse-Experimente im Labor – Modellierung von Bitumenbildungsraten

Laborexperimente belegen die Möglichkeit einer Erdölbildung innerhalb weniger Jahre bei ausreichend hohen Temperaturen (SAXBY et al. 1986) oder bei passenden katalytischen Bedingungen, wie der Hydro-Pyrolyse (LEWAN 1992).

Hydro-Pyrolyse-Experimente (LEWAN 1991) liefern den Beweis für eine simultane Bildung und Austreibung von Erdöl. Kerogen zerfällt dabei in teerartiges, lösliches Bitumen, von dem ein Teil bei zunehmendem thermischen Stress flüssiges Öl freisetzt. Bei fortschreitender Zersetzung nimmt mit dem zunehmenden Nettovolumen die Ausbreitung des Bitumens in den Gefügen der Schichtgesteine zu, so wird der freie Porenraum verbraucht und Öl aus dem bitumenreichen Gestein ausgetrieben.

BRUCE et al. (1996, 6) bezeichnen die Hydro-Pyrolyse als „one of the more realistic ways of generating petroleum in the laboratory“ und entsprechend häufig wurden so gewonnene Ergebnisse publiziert (BARTH et al. 1989; LEWAN 1985; LEWAN 1991; LEWAN 1992).

Typische Bedingungen der Hydro-Pyrolyse-Experimente sind Temperaturen von 200 bis 370 °C und Versuchszeiten von mehreren Tagen. Die maximale Ausbeute an Bitumen aus Ölschiefern des Kimmeridge (eine geologische Stufe des oberen Juras) wurde nach 72 Stunden und bei 310-320 °C erzielt (BARTH et al. 1989).

Bei realistischen Temperaturen
sind schon nach wenigen Tagen
deutliche Bitumengehalte zu erwarten.

Der Prozeß kann gemäß dem kinetischen Modell von NIELSEN & BARTH (1991) berechnet werden, aus dem sich dann maximale Bitumen-Ausbeuten für andere Heiztemperaturen und Heizdauer vorhersagen lassen (Gleichung 3). Mit diesem Modell kann sowohl die Bitumenbildungsrate als Funktion der Temperatur (BARTH et al. 1989) bei 72 h Heizdauer wiedergegeben werden, als auch die zu erwartenden Aktivierungsenergien für den Zerfall des erdölbildenden Kerogens (QUIGLEY & MACKENZIE 1988).

In Abb. 4 sind die Ausbeuten an Bitumen als Funktion der Temperatur aufgetragen, ausgehend von Meßwerten aus Laborversuchen mit 72 h Verweilzeit. Die beiden anderen Kurven (1 Jahr und 1000 Jahre Verweilzeit) wurden gemäß dem Nielsen & Barth-Modell (Gleichung 3) berechnet.

Gleichung 3

$$B = K_0 \sum_i [W_i F_i] \quad i = 1 \dots n$$

Das Modell von NIELSEN & BARTH (1991) beschreibt die Bitumenkonzentration B [mg/g] in Abhängigkeit von n Aktivierungsenergien.

K_0 gibt die mögliche Gesamtbitumenmenge an.

W_i steht für den Ausdruck: $\text{const} \times \exp [-(E_{ai} - E_{ak})^2 / 2\beta^2]$, $i = 1 \dots n$.

Die Konstante wird aus der Bedingung $\sum_i W_i = 1$ bestimmt.

F_i ist eine Funktion der Reaktionsraten, die durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden kann.

E_{ai} kennzeichnet die i -te Aktivie-

rungsenergie in der Gaußverteilung der entsprechenden Verteilung der Aktivierungsenergien.

E_{ak} ist der Zentralwert der Aktivierungsenergieverteilung und β die Breite der Verteilung.

Das Modell von BRUCE et al. besitzt folgende Parameter: $\ln(K_0) = 4,35 \text{ mg/g}$ (erzeugte Bitumenmenge pro Gramm Tonschluffsteine), $E_{ab} = 223,92 \text{ kJ/mol}$, $E_{ak} = 238,73 \text{ kJ/mol}$ und $\beta = 15 \text{ kJ/mol}$, wobei E_{ab} die Aktivierungsenergie zur Freisetzung von Gas aus Bitumen ist.

BRUCE et al. (1996, 7) heben folgende Beobachtungen hervor (Abb. 4):

1. Bei längeren Verweilzeiten verschiebt sich die maximal mögliche Bitumenbildungsrate zu niedrigeren Temperaturen.

2. Bei Temperaturen von 300°C, was im Umfeld magmatischer Körper möglich wäre, sind schon nach wenigen Tagen deutliche Bitumengehalte zu erwarten (BUCHARDT & LEWAN 1990; REEKMAN & MEBBERSON 1984).

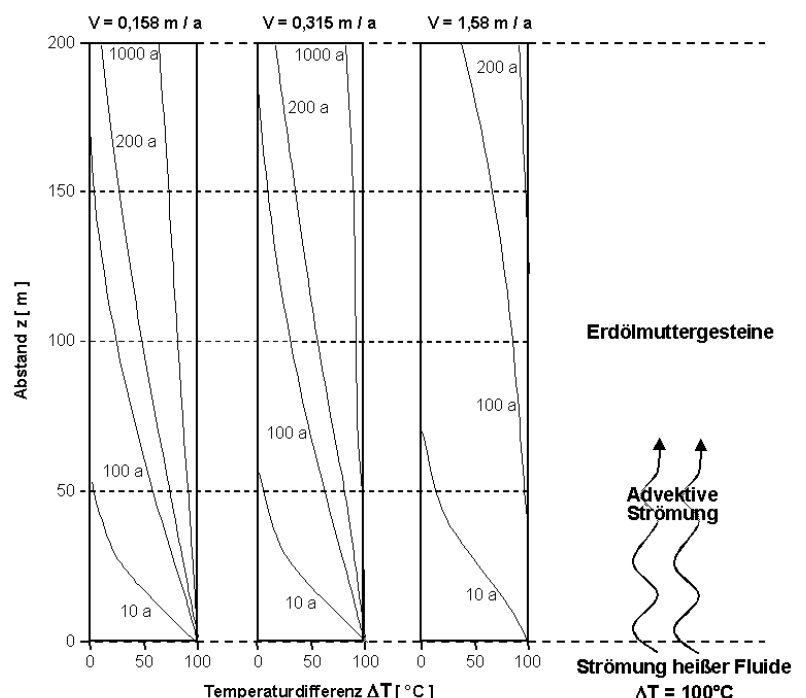
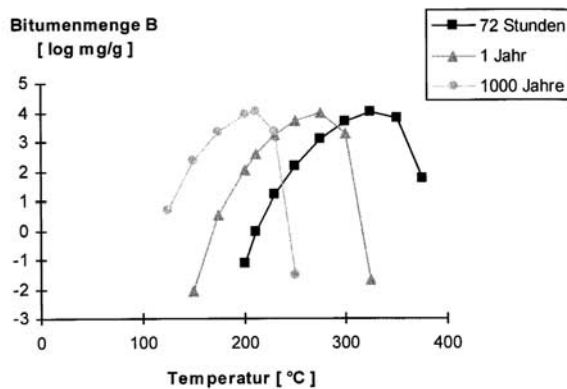


Abb. 3: Graphische Darstellung der Geschwindigkeits-Temperaturfelder, der berechneten Temperaturdifferenzen im Abstand z von der heißen, durchlässigen Schicht (Abb. 2) nach unterschiedlichen Verweilzeiten (10, 100, 200 und 1000 a; a = Jahr/-e).

Die Berechnungen wurden für drei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten V (0,158 m/a, 0,315 m/a und 1,58 m/a) durchgeführt.

Die nicht dargestellte, absolute Temperatur im Abstand z ist die Summe aus der berechneten Temperaturdifferenz und $T_{stationär}$ (s. Abb. 2).

Abb. 4: Graphische Darstellung der berechneten Bitumenkonzentration B (logarithmisch), die sich in Abhängigkeit von der Temperatur nach verschiedenen Verweilzeiten ergeben. Nach dem Modell von NIELSEN & BARTH 1991, s. Gleichung 3.



3. Nach 1000 Jahren wäre die maximale Bitumenbildungsrate bereits bei Temperaturen von 200 °C zu erwarten.

Schritt 3: Verknüpfung der Schritte 1 und 2

Nach der getrennten Berechnung der Geschwindigkeits-Temperaturverteilung in den Erdölmuttergesteinen und der experimentell ermittelten Bitumenbildungsrate, verknüpfen BRUCE et al. (1996, 10-11) ihre Ergebnisse.

Eine kontinuierliche advective Strömungsgeschwindigkeit mit 0,315 bis 1,58 m/a erzeugt laut der Modellierung nach 200 bis 1000 Jahren eine Temperaturerhöhung von 100 °C in Erdölmuttergesteinen, innerhalb des bis zu 200 m mächtigen Erdölmuttergesteins, das auf der heißen, durchlässigen Schicht liegt (Abb. 3).

Auf ein Sedimentbecken angewendet bedeutet das, daß in 3 km Tiefe, bei einem geothermischen Gradienten von 30 °C/km, ein Erdölmuttergestein nach 1000 Jahren auf Temperaturen über 200 °C erwärmt werden könnte, sofern der Wärmefluß erhalten bleibt. Das ist solange der Fall, wie die darunterliegende heiße, durchlässige Schicht von heißen Fluiden durchströmt wird und so die advective Strömung erhalten bleibt.

Bezieht man die Daten von Abb. 4 mit ein, Temperaturen um 200 °C und eine Wärmeerhaltung von mehr als einem Jahr (vgl. Ergebnis der Berechnung nach NIELSEN & BARTH, Gleichung 3), dann könnten nach 1000 Jahren bereits solche Mengen an Erdöl freigesetzt werden, die eine wirtschaftliche Bedeutung hätten (profitable Erdölförderung). Abb. 4 zeigt auch, daß bei 200 °C und 1000 Jahren die Bitumenbildungsrate unter hydrothermalen Bedingungen ihr Maximum erreicht haben muß.

Die von BRUCE et al. (1996) durchgeführte naturnahe Modellierung der Hydro-Pyrolyse-Experimente deutet an, daß bei Temperaturen um 200 °C und einer Verweildauer von 1000 Jahren hohe Kohlenwasserstoff-Gehalte entstehen können. Dies ist, geologisch betrachtet, ein sehr kurzer Zeitraum für eine Erdölbildung.

Kommentar zur Modellierung

Das von BRUCE et al. (1996) vorgestellte Szenario einer (raschen) Erdölbildung weist unseres Erachtens einige zu überprüfende Punkte auf:

1. Es ist fraglich, ob die vorgestellte getrennte Berechnung des Geschwindigkeits- und des Temperaturfeldes angemessen ist (letzteres zudem nur eindimensional, nur die vertikale Geschwindigkeitskomponente wird betrachtet). Schließlich sind gerade die durch Temperaturunterschiede induzierten Dichteänderungen Anlaß für konvektive Bewegungen. In diesem Licht erscheint auch die Erklärung des anomalen Druckgradienten als den Fluidfluß treibende Größe in Gleichung 1 eher ungenügend.

2. Wie die Erörterung des Problems des „Abstoppens“ der Erdölbildung durch den dabei erzeugten Überdruck zeigt, hängen die zeitliche Entwicklung des Geschwindigkeits- und Temperaturfeldes auf der einen Seite (das hydrothermale Umfeld) und die chemischen Prozesse auf der anderen Seite (die Hydro-Pyrolyse) voneinander ab. Es müßte daher geprüft werden, inwieweit der von BRUCE et al. (1996) eingeschlagene entkoppelte Lösungsweg – zuerst Berechnung von V und T , dann damit der Verlauf der Reaktionen – realistische Ergebnisse liefern kann.

Es ist auch zu bedenken, daß die betrachteten Reaktionen über ihre Enthalpien Einfluß auf den Energieinhalt des Systems und damit auf die Temperatur nehmen könnten. Eine voll gekoppelte, d.h. gleichzeitige Lösung von T , V und den Konzentrationen der relevanten Reaktionsprodukte auf Basis der von BRUCE et al. (1996) erläuterten Mechanismen wäre womöglich angezeigt, sie ist allerdings auch sehr aufwendig!

3. Die Kernfrage ist: Wie groß ist die in einem bestimmten (kurzen) Zeitraum im Rahmen des vorgestellten Modells erzeugbare Menge an Erdöl? Das Ergebnis der Modellierung, daß mit Temperaturen um 200 °C innerhalb 1000 Jahren wirtschaftlich bedeutsame Mengen entstehen können, bleibt zum einen relativ unspezifisch. Zum anderen wird nicht begründet, wie von den im Modell errechneten (relativen) Erzeugungsraten auf (absolute) Erdölmengen geschlossen werden kann. Ein einfaches Integrieren der Erzeugungsraten über die Zeit erscheint aufgrund der beschriebenen Kopplungseffekte von Strömungs- und Reaktionsprozessen problematisch.

Trotzdem leisten BRUCE et al. (1996) mit ihrem vereinfachten Vorstoß einen bedenkenswerten Ansatz zur Lösung der Kernfrage. Schließlich ist bekannt, daß in geklüftetem Gestein die Durchlässigkeit der Gesteinsmatrix von untergeordneter Rolle gegenüber der Durchlässigkeit in den Klüften ist (das gilt übrigens für alle Gesteine und ist auch bei geothermischen Prozessen von großer Bedeutung). Wie von BRUCE et al. (1996, 9-10) angemerkt,

könnten die von ihnen benutzten Werte demnach viel zu konservativ – d.h. zu niedrig – angesetzt sein. Mit höheren Durchlässigkeiten wären aber höhere Fluidgeschwindigkeiten und damit größere und weiträumigere Temperaturerhöhungen möglich, womit hydrothermale Felder die potentiellen Erdölmuttergesteine eines Sedimentbeckens zur schnellen Austreibung von Erdöl zwingen könnten. Dieses Ergebnis (rechtes Diagramm in Abb. 3) erhalten BRUCE et al. (1996) bereits bei Verwendung durchschnittlicher physikalischer Größen bzw. natürlicher Gesteinseigenschaften (Tab. 1) zur Modellierung der Geschwindigkeits-Temperaturfelder (Gleichung 1).

Dank: Die Autoren danken Richard BRUCE (Perth/Australien) für die zur Verfügung gestellten Originalmanuskripte und Graphiken.

Für viele Impulse und die Prüfung der Koppelung von geowissenschaftlichem sowie mathematischem Denken danken wir Dr. Thomas FRITZSCHE (Adelebsen).

Dr. Reinhard JUNKER (Baiersbronn) und Viktor WIEBE (Frankenthal) sei für die kritische Durchsicht gedankt.

Ganz herzlich bedanken wir uns für die advektive Unterstützung aus der Basis von Freunden und Familie, die eine hohe Motivationsrate freisetzte. PTL

Literatur

- BARTH T, BORGUND AE & HOPLAND AL (1989) Generation of organic compounds by hydrous pyrolysis of Kimmeridge Oil Shale – Bulk results and activation energy calculations. *Organic Geochemistry* 14, 69-76.
- BEAR J (1972) Dynamics of Fluids in Porous Media. New York.
- BRUCE RH, MIDDLETON MF, HOLYLAND P, LOEWENTHAL D & BRUNER I (1996) Modelling of petroleum formation associated with heat transfer due to hydrodynamic processes. *PESA Journal* 24, 6-12.
- BUCHARDT B & LEWAN MD (1990) Reflectance of vitrinite-like macerals as a thermal maturity index for Cambrian-Ordovician Alum Shale, Southern Scandinavia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 74, 394-406.
- CARSLAW HS & JAEGER JC (1959) Conduction of Heat in Solids. Oxford University Press, Inc.
- CATHLES LM (1977) An analysis of the cooling of intrusives by ground-water convection which includes boiling. *Economic Geology* 72, 804-826.
- CATHLES LM & SMITH AT (1983) Thermal constraints on the formation of Mississippi Valley lead-zinc deposits and their implications for episodic dewatering and deposit genesis. *Economic Geology* 78, 983-1002.
- COSSE R (1993) Basics of Reservoir Engineering, Oil and Gas Field Development Techniques. Institut Francais du Petrole Publications, Editions Technip.
- EADINGTON PJ, HAMILTON PJ, LISK M, TOUPIN D, PERSON M & WARNER D (1993) Hydrologic Controls on Petroleum Generation within the Cooper and Eromanga Basins, Australia. II Fluid Inclusion, isotopic, and geothermometric data. *GEOFLUIDS '93 Extended Abstracts*. Torquay, England, S. 338-341.
- EUGSTER HP (1985) Oil shales, evaporites and ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 619-635.
- HOLYLAND P (1988) Structure and hydrodynamics of Renison Tin Mine. Ph.D. Thesis, University of Queensland, unpublished.
- JESSOP AM & MAJOROWICZ JA (1993) Heat flow from the basement of the Western Canada Sedimentary Basin and its redistribution in the sedimentary succession, *Geofluids '93 Extended Abstracts*. Torquay, England, S. 92-95.
- KAPPELMEYER O & HAENEL R (1974) Geothermics with special reference to application. *Geoexploration Monograph Series* 1, No.4, Berlin – Stuttgart.
- LERCHE I (1990) Basin Analysis: Quantitative Methods, Vol. 1. Academic Press, S. 7.
- LEWAN MD (1985) Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 315, 123-134.
- LEWAN MD (1991) Generation and expulsion of oil as determined by hydrous pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 75, 620.
- LEWAN MD (1992) Water as a source of hydrogen and oxygen in petroleum formation by hydrous pyrolysis. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* 37, 1643-1649.
- LINDBLOM S (1982) Fluid inclusion studies of the Laisvall sandstone lead-zinc deposit, Sweden, Meddelanden från Stockholms Universitets Geologiska Institution. Doctoral Thesis, Stockholm University.
- MIDDLETON MF (1994) Determination of matrix thermal conductivity from dry drill cuttings. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 78, 1790-1799.
- MURAWSKI H (1983) Geologisches Wörterbuch. Stuttgart.
- NIELSEN SB & BARTH T (1991) An application of least-square inverse analysis in kinetic interpretations of hydrous pyrolysis experiments. *Mathematical Geology* 23, 565-582.
- OLIVER J (1986) Fluids expelled tectonically from orogenic belts: Their role in hydrocarbon migration and other geologic phenomena. *Geology* 14, 99-102.
- PERSON M, TOUPIN D, WIECK J, EADINGTON P & WARNER D (1993) Hydrologic Constraints on Petroleum Generation within the Cooper and Eromanga Basins, Australia: I Mathematical Modeling, *GEOFLUIDS '93 Extended Abstracts*. Torquay, England, S. 264-267.
- QUIGLEY TM & MACKENZIE AS (1988) The temperature of oil and gas formation in the subsurface. *Nature* 333, 549-552.
- REEKMANN SA & MEBBERSON AJ (1984) Igneous intrusions in the north-west Canning Basin and their impact on oil exploration. In: PURCELL PG (ed) *The Canning Basin, W.A. Geological Society of Australia and Petroleum Exploration Society of Australia*, S. 389-399.
- RICKARD DT, WILLDEN MY, MARINDER N-E & DONNELLY TH (1979) Studies of the genesis of the Laisvall Sandstone Lead-Zinc Deposit, Sweden, *Economic Geology* 74, 1255-1285.
- RIEKE HH & CHILINGARIAN GV (1974) *Compaction of Argillaceous Sediments*. Amsterdam.
- SAXBY JD, BENNETT AJR, CORCORAN JF, LAMBERT DE & RILEY KW (1986) Petroleum generation: Simulation over six years of hydrocarbon formation from torbanite and brown coal in a subsiding basin, *Organic Geochemistry* 9, 69-81.
- SCHEGG R & MORITZ R (1993) Implications for Paleogeothermal Anomalies in the Molasse Basin (Switzerland and France), *GEOFLUIDS '93 Extended Abstracts*. Torquay, England, S. 96-99.
- SUMMER NS & VEROSUB KL (1989) A Low-Temperature Hydrothermal Maturation Mechanism for Sedimentary Basins associated with Volcanic Rocks, *Geophysical Monograph* 48, IUGG 3, S. 129-136.