

## ÜBER DEN GEHALT DES SALZWASSERS AUS PETROLEUM- QUELLEN AN SCHWEREM WASSER. I.<sup>(1)</sup>

Von Toshizo TITANI und Kenzo OKABE.

Eingegangen am 12. Juni 1936. Ausgegeben am 28. September 1936.

**Inhaltsübersicht.** Wir bestimmten mit Hilfe des spezifischen Gewichts den Gehalt des Salzwassers von zehn japanischen Petroleumquellen an schwerem Wasser. Dabei fanden wir, dass dieser nicht nur von der Tiefe, aus der das Wasser stammt, sondern hauptsächlich von der Erdbeschaffenheit um die Ölquellen herum beeinflusst wird.

**Einleitung.** Viele Autoren haben festgestellt, dass das Wasser verschieden natürlichen Herkommens oft ein grösseres bzw. kleineres spezifische Gewicht als gewöhnliches Wasser (meistens Leitungswasser) besitzt, was sie auf die Zu- bzw. Abnahme des Gehalts an schwerem Wasser<sup>(2)</sup> zurückführen. Unter anderen wurde das Meerwasser in dieser Hinsicht von vielen Forschern besonders eingehend untersucht und durchschnittlich um  $2\gamma$  schwerer als gewöhnliches Wasser gefunden. Gleichzeitig aber zeigten hauptsächlich die umfangreichen Untersuchungen von Wirth, Thompson und Utterback,<sup>(3)</sup> dass dieser Dichteüberschuss des Meerwassers nicht genau konstant ist, sondern sich mit dem Ort und der Meerestiefe ein wenig, doch deutlich verändert. Besonders interessant ist die Abhängigkeit des spezifischen Gewichts des Meerwassers von der Meerestiefe. Den Untersuchungen von Wirth und seinen Mitarbeitern nach nimmt das spezifische Gewicht des Meerwassers nicht, wie man zuerst erwartete, mit zunehmender Tiefe gleichmässig zu, sondern die Veränderung der Dichte des Meerwassers mit der Tiefe scheint irgendeinem ganz anderen Gesetze zu folgen. Das Wasser, das aus 2,000 m. Tiefe stammte, war z.B. keineswegs schwerer als das oberflächliche, ja das erstere erwies sich sogar als ein wenig leichter als das letztere. Leider ist man sich über die Ursache bzw. Ursachen dieser hochinteressanten Untersuchungsresultate noch völlig im Dunkeln.

(1) Vorläufig mitgeteilt in diesem Bulletin, **10** (1935), 259. Auszug aus der japanischen Mitteilung im *Nippon Sekiyu Gijutsu Kyokai Shi* (*Journal der japanischen Assoziation der Petroleum-Techniker*), **4** (1936), 1.

(2) Unter dem Wort „schweres Wasser“ verstehen wir hier nicht nur  $D_2O$ , sondern auch alle Arten von Wasser, die schwere Isotope von Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

(3) H.E. Wirth, T.G. Thompson und C.L. Utterback, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 400; *Nature*, **135** (1935), 662.

Was das tief unter der Erde befindliche Wasser anbetrifft, so haben einige Forscher bis heute hauptsächlich das Wasser aus Petroleumquellen, das oft Salzwasser genannt wird, untersucht, so A.F. Scott<sup>(4)</sup> das Salzwasser aus zwei amerikanischen Ölbohrlöchern von je 5,000 Fuss Tiefe. Aber er fand dabei zwischen dem gereinigten Salzwasser und gewöhnlichem Wasser keinen Unterschied im spezifischen Gewicht. Doch war die Genauigkeit seiner Messung ( $\pm 2\gamma$ ) nicht sehr gross. Später untersuchten Briscoe<sup>(5)</sup> und seine Mitarbeiter das Wasser vom persischen Ölfeld und fanden es um  $1.9\gamma$  schwerer als Londoner Leitungswasser. Auch wir haben vor kurzem das Salzwasser von zehn verschiedenen japanischen Petroleumquellen auf seinen Gehalt an schwerem Wasser untersucht. Die zum Versuch notwendigen Wasserproben erhielten wir durch die freundliche Vermittlung von Dr. Y. Chitani im Kaiserlichen geologischen Forschungsbüro von der Nippon Sekiyu Kaisha (Nippon Petroleum Co.) und der Nippon Kogyo Kaisha (Nippon Bergbau Co.), wofür wir an dieser Stelle allen unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten.

**Untersuchung.** Wir bestimmten den Gehalt der Wasserproben an schwerem Wasser mit Hilfe des spezifischen Gewichts dieser Proben. Weil aber das direkt vom Ölfeld bezogene Salzwasser stets ziemlich stark durch Öl und verschiedene anorganische Substanzen verunreinigt war, musste es zunächst vollständig gereinigt werden. Zu diesem Zweck wurde das Probewasser in Dampfform über bis zu Rotglut erhitztes Kupferoxyd geleitet. Dies wurde zwei bis dreimal wiederholt, bis alle flüchtigen Verunreinigungen dadurch oxydiert waren. Das so behandelte Wasser wurde dann mit Natron und Kaliumpermanganat versetzt und langsam destilliert. Nötigenfalls wurde diese Destillation zweimal nacheinander durchgeführt. Das so erhaltene Destillat wurde zum Schluss durch drei aufeinander folgende Destillationen im kohlensäurefreien Luftstrom gereinigt. Die erste Destillation führten wir unter Zusatz von Phosphorpenoxyd, die zweite von Bariumoxyd und die letzte ohne Zusatz aber unter Verwendung des Quarzkühlers aus.

Das spezifische Gewicht des so gereinigten Wassers verglichen wir mittels eines Quarzschwimmers nach der Schwebemethode mit dem ebensogut gereinigten Osaka-Leitungswasser. Die Messgenauigkeit dürfte  $\pm 0.5\gamma$  betragen. Nach Beendigung der ersten Dichtemessung wurde das Probewasser nochmals genau nach der oben angegebenen Methode gereinigt und einer zweiten Dichtemessung unterworfen. Dieses Verfahren, in einer Reinigung und der sich anschliessenden Dichtemessung bestehend, wiederholten wir zwei- bis dreimal und berechneten aus den einzelnen Messresultaten den Mittelwert.

(4) A.F. Scott, *Science*, **79** (1934), 565.

(5) H.J. Emeléus, F.W. James, A. King, T.G. Pearson, R.H. Purcell und H.V.A. Briscoe, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1948.

Die so erhaltenen Mittelwerte des Dichteunterschiedes  $\Delta s$  sind in der letzten Reihe der Tabelle wiedergegeben, wo im Vergleich mit dem spezifischen Gewicht des Osaka-Leitungswassers die Zahl mit dem + Zeichen die Zunahme und die mit dem - Zeichen die Abnahme des spezifischen Gewichtes des Probewassers bedeutet.

#### Untersuchungsergebnisse

Gruppe	Nr.	Ölquelle	Tiefe der Bohrung in m.	$\Delta s$ in $\gamma$
I	1	Kashiwasaki, Nr. 69	1,100	+0.4
	2	„ Nr. 81	1,150	+0.4
	3	„ Nr. 87	1,155	$\pm 0.0$
	4	„ Warimati	1,405	+0.4
	5	„ Takamati, Nr. 2	1,300	-0.1
	6	„ „ Nr. 3	1,460	-0.4
II	7	Akita, Asahigawa	410	$\pm 0.0$
	8	„ Katte	833	+1.6
	9	„ Kinshohjisan	754	+1.7
III	10	Akita, Omonogawa	31	-1.5

Die untersuchten Proben kann man zweckmässig in drei Gruppen einteilen. Die I. Gruppe besteht aus sechs Proben, Nr. 1 bis 6, die alle vom Etigo-Ölfeld stammen, die II. Gruppe aus drei Proben vom Akita-Ölfeld und die III. Gruppe nur aus Probe Nr. 10 vom Omonogawa im Akita-Ölfeld. Aus diesen Untersuchungsergebnissen ersieht man sofort, dass zwischen dem spezifischen Gewicht des Salzwassers und der Tiefe des Bohrloches keine einfache Beziehung besteht. Obwohl die Bohrlöcher bei der Gruppe I viel tiefer als die der anderen zwei Gruppen sind, besitzt das Wasser der Gruppe I innerhalb des Messfehlers ( $\pm 0.5 \gamma$ ) doch dasselbe spezifische Gewicht wie gewöhnliches Wasser. Dagegen ist das Wasser der Proben Nr. 8 und 9 der Gruppe II, das aus Bohrlöchern stammt, die viel weniger tief als die der Gruppe I sind, deutlich schwerer als gewöhnliches Wasser sowie das der Proben der Gruppe I. Außerdem haben wir einen Fall, nämlich Nr. 10, wo das Probewasser sogar leichter als gewöhnliches Wasser ist.

**Diskussion.** Die obigen Untersuchungsergebnisse legen die Vermutung nahe, dass bei dem Gehalt des Salzwassers an schwerem Wasser nicht bloss die Tiefe des Bohrloches, sondern noch mehr die Erdbeschaffenheit um die Ölquellen herum eine wichtige Rolle spielt. Über die Entstehung des Salz-

wassers in den Petroleumquellen stimmen die Ansichten nicht ganz überein. Was aber das Ölfeldwasser der Gruppen I und II (d.h. von Nr. 1 bis 9) anbetrifft, so herrscht die Meinung, dass dieses Wasser ursprünglich Meerwasser war, sich aber mit der Zeit mehr oder weniger mit Zirkulationswasser bzw. Bodenwasser gemischt hat. Sollte dies der Fall sein, so ist anzunehmen, dass das Wasser in diesen Ölfeldern ähnlich wie das Meerwasser von heute ursprünglich schwerer als das Bodenwasser war. Aber diese höhere Dichte hat später durch das Hinzutreten des Bodenwassers, welches Hinzutreten natürlich von der Erdbeschaffenheit um die Ölbehälter herum beeinflusst wird, mehr oder weniger abgenommen, bis sie endlich, wenn die Erdschichten in der Umgebung des Bohrloches für Wasser durchlässig waren, im Laufe langer Zeit durch die Beimischung von reichlichen Mengen Bodenwasser fast ganz verschwand. Dagegen behielt das Salzwasser eines Ölbehälters in einer sehr dichten Erdschicht seine eigentliche Isotopenzusammensetzung ohne merkliche Veränderung bei und ist heute noch schwerer als das Bodenwasser. Von diesem Gesichtspunkt aus wollen wir die vorliegenden bei den Proben Nr. 1 bis 9 gewonnenen Untersuchungsresultate diskutieren.

Die Ölbehälter der Proben Nr. 1 bis 6 der Gruppe I befinden sich alle im oberen Teil der Teradomari-Schicht des Miozäns.<sup>(6)</sup> Obwohl diese Schicht, deren Dicke durchschnittlich 1,000 m. beträgt, hauptsächlich aus schwarzem Schieferton besteht, enthält sie doch beträchtliche Mengen von rauhem vulkanischen Tuff. Auf dieser Schicht lagern noch einige Schichten, bei denen es sich entweder ebenfalls um rauen sandartigen Schieferton oder um Wechsellagerungen von Sandstein und Schieferton handelt. Zuletzt finden sich Sand und Ton aus der Quartärperiode. Es ist auch bekannt, dass diese Gegend reich an Verwerfungen ist. Dieser geologische Befund um die Ölquellen herum legt die Vermutung sehr nahe, dass grosse Mengen von Bodenwasser in die Ölbehälter diffundiert sind, wodurch der Dichteüberschuss des darin befindlichen Salzwassers in hohem Masse abnahm. Für die Richtigkeit dieser Vermutung spricht, dass wir bei den Proben der Gruppe I fast dasselbe spezifische Gewicht wie das des gewöhnlichen Wassers fanden.

Die Ölbehälter, denen die Proben Nr. 7 bis 9 der Gruppe II entstammen, befinden sich in der Funakawa-Schicht des Miozäns.<sup>(6)</sup> Bei Nr. 9 lagert auf dieser Schicht noch die Kitaura-Schicht, während bei Nr. 7 und 8 auf der Funakawa-Schicht bis zur Erdoberfläche keine Schichten mehr liegen. Die ölhaltende Funakawa-Schicht, deren Dicke durchschnittlich 700 m. beträgt, besteht aus schwarzem Schieferton und die darunter liegende 400 m. dicke Onnagawa-Schicht aus kieselartigem Schieferton. Da alle diese Schichten sehr dicht sind, muss das Eindringen des Bodenwassers in den darin befind-

(6) I. Ohmura, „Erdölgeologie“, 1932 (japanisch).

lichen Ölbehälter sehr schwer vor sich gegangen sein, so dass sich die höhere Dichte des Salzwassers in diesen Ölbehältern bis heutigentages fast nicht verändert hat, wofür die Tatsache spricht, dass die Proben Nr. 8 und 9 je um  $1.6\gamma$  bzw.  $1.7\gamma$  schwerer als gewöhnliches Wasser waren. Nur bei der Probe Nr. 7 lag die Abweichung des spezifischen Gewichts von dem des gewöhnlichen Wassers innerhalb der Messfehlersgrenzen. Aber dies dürfte von irgendeiner lokalen Ursache, z.B. von einer Spalte oder dergleichen, herrühren.

Das Wasser von Probe Nr. 10 verdankt seine Entstehung ganz anderen geologischen bzw. geographischen Verhältnissen als das der anderen Proben. Das Bohrloch von Probe 10 befindet sich auf dem Flussbett des Omonogawa (Omonofluss), welch letzteres dadurch entstand, dass ein Teil der Kitaura-Schicht verwitterte und fortgerissen wurde und an dessen Stelle Sand und Ton der Quartärperiode sedimentierte. Der Ölbehälter von Nr. 10 befindet sich gerade in dieser Schicht von Sand und Ton über der Kitaura-Schicht. Deshalb muss das Wasser dieses Bohrloches eine reichliche Menge von Flusswasser, das in den Ölbehälter hineindiffundierte, enthalten, oder der grösste Teil des Wassers von Probe Nr. 10 muss Flusswasser sein. Daher war auch der Rückstand bei der Destillation dieser Probe kleiner als der bei der Destillation der anderen Proben. Damit lässt sich zwar erklären, dass sich Probe Nr. 10 hinsichtlich ihres spezifischen Gewichts ganz anders als die anderen Proben verhält, nicht aber, dass sie eine noch geringere Dichte als gewöhnliches Wasser besass. Zur Erklärung dieser Eigentümlichkeit liesse sich vielleicht heranziehen, dass das Flusswasser des Omonogawa in Juni, wo diese Probe aufgenommen wurde, oder nocheinige Monate früher viel Schneewasser enthielt und dieses besonders von frisch gefallenem Schnee durchschnittlich um  $2\gamma$  leichter als gewöhnliches Wasser ist.<sup>(7)</sup>

Auf Grund der obigen Untersuchungsergebnisse darf man wohl sagen, dass das spezifische Gewicht des Salzwassers aus Petroleumquellen nicht bloss von der Tiefe des Bohrloches, sondern noch viel mehr von der Erdbeschaffenheit um die Ölbehälter herum beeinflusst wird. Wir werden demnächst noch weitere Proben auf ihr spezifisches Gewicht untersuchen.

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu Shinkohkai (der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei Ausführung dieser Untersuchung unseren besten Dank aussprechen.

*Physikalisch-chemisches Laboratorium der Kaiserlichen  
Universität zu Osaka und Schiomni Institut für  
physikalische und chemische Forschung.*

---

(7) M. Harada und T. Titani, dieses Bulletin, **10** (1935), 206, 263.