



Baden-Württemberg

REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG

Abteilung Umwelt

Tiefenwässer im Buntsandstein Aquifer des Oberrheingrabens und des südwestdeutschen Molassebeckens

Ingrid Stober & Marco Jodocy

Kurzfassung

Aus dem links- und rechtsrheinischen Teil des Oberrheingrabens sowie dem baden-württembergischen Teil des Molassebeckens wurden hydrochemische Daten aus Tiefbohrungen zusammengestellt und ausgewertet. Zielhorizont der Untersuchung war der Buntsandstein-Aquifer. Die Analysendaten gestatten eine hydrochemische Charakterisierung der im Untergrund zu erwartenden Fluide. Anhand der Untersuchung können Informationen über die Herkunft und Genese der Tiefenwässer gegeben werden. Zudem werden die Sättigungszustände der Wässer in Bezug auf verschiedene Minerale und die Einflüsse von Temperatur- und Druckänderungen sowie Änderungen im pH-Wert diesbezüglich diskutiert. Diese Angaben sind insbesondere für den Betrieb geothermischer Anlagen von zentraler Bedeutung, wenn es um die Beurteilung der technischen Handhabbarkeit der Tiefenwässer geht.

1 Einleitung

Die Gesteine des Buntsandsteins lassen sich als Kluft-Grundwasserleiter charakterisieren. Unter den geringmächtigen obersten schluffigen und feinsandigen Tonsteinen der Rötton-Formation folgen in der Regel zunächst feinkörnige Sandsteine mit Tonsteinen (Plattensandstein-Formation). Darunter lagern mächtige gröbere Sandsteine des Mittleren und Unteren Buntsandsteins mit kieseligem oder karbonatischem Bindemittel. Im Oberrheingraben steigt die Mächtigkeit des Buntsandsteins von Süden mit etwa 60 m auf bis zu 150 m südlich des Kaiserstuhls an. Er erreicht nördlich des Kaiserstuhls Gesamtmächtigkeiten von rund 260 m. Bis nach Offenburg wird mit einer Zunahme der Mächtigkeit auf etwa 390 m gerechnet und bis nach Karlsruhe auf über 500 m. Nordöstlich von Karlsruhe wurden in einer Tiefbohrung im Bereich des Kraichgauer Beckens 539 m Buntsandstein angetroffen. Weiter nach Norden bis zur Landesgrenze findet schließlich eine allmähliche Ausdünnung bis auf max. 300 m statt. Die Ursache dieser Ausdünnung ist auf prätertiäre Hebungsvorgänge und damit verbundene Abtragungsprozesse zurückzuführen (CEC 1979, 1981). Im Molassebecken beschränkt sich das Vorkommen von Buntsandstein auf den äußersten WNW (Abb. 1).

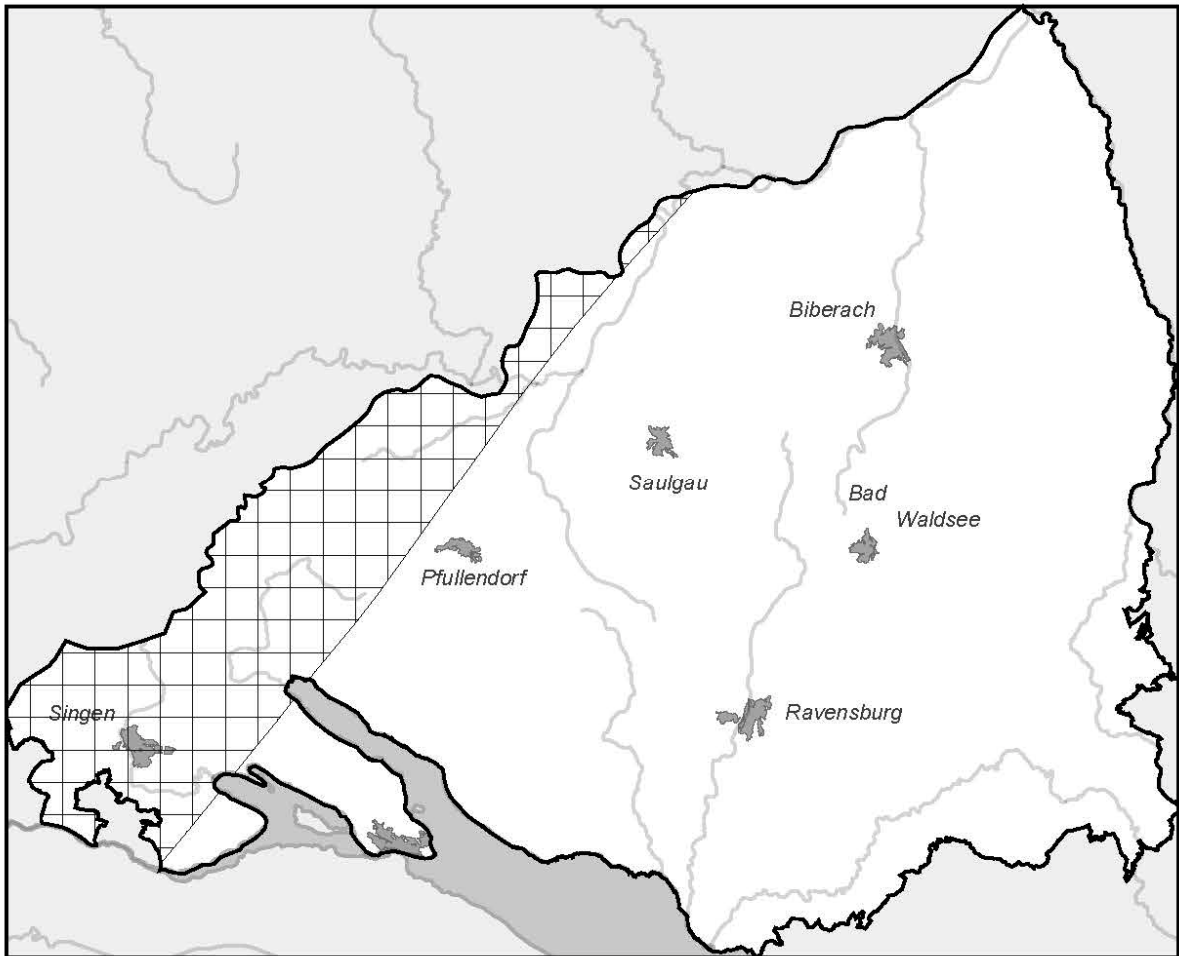


Abb. 1: Verbreitung der Buntsandstein-Formation im Molassebecken (nach RUPF & NITSCH 2008).

Daten von bereits vorhandenen Tiefbohrungen sind für die Abschätzung der hydraulischen und hydrochemischen Verhältnisse des tiefen Untergrunds sehr wertvoll. In der Regel wurden schon während des Abteufens der Bohrung hydraulische Untersuchungen durchgeführt und damit auch Wasserproben für eine hydrochemische Analyse gewonnen. Schwerpunkt bildeten dabei über weite Regionen Bohrungen der Kohlenwasserstoff-Industrie, aber auch zahlreiche Forschungs- und Erkundungsbohrungen, Bohrungen der Thermal- und Mineralwassererschließung sowie Rohstoffbohrungen (CARLÉ 1975, NAGRA 1989, 2001, SCHLOZ & STÖBER 2006). Die meisten Bohrungen, denen die Wasserproben entstammen, existieren nicht mehr. Details zur damaligen Probenahme, zur Art der hydrochemisch bestimmten Parameter sowie zur Auswahl und Validierung der Analysendaten sind in STÖBER & JODOCY (2009, 2011a, 2011b) beschrieben. Abbildung 2 zeigt die Lage der Bohrungen mit Wasseranalysen aus dem Buntsandstein-Aquifer im Oberrheingraben und westlichen Molassebecken.

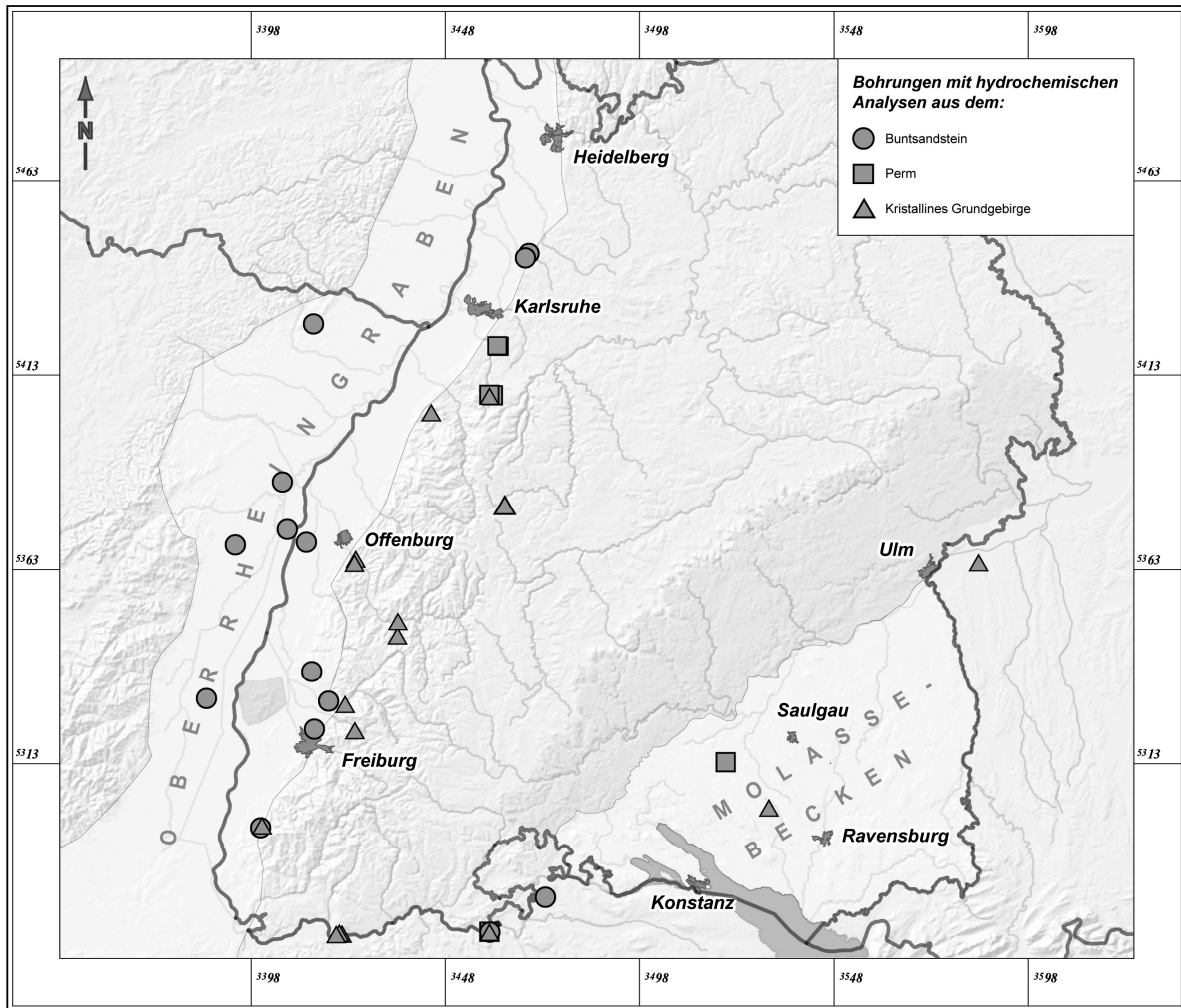


Abb. 2: Lage der Bohrungen mit Wasseranalysen aus dem Buntsandstein-Aquifer.

2 Hydrochemische Eigenschaften der Tiefenwässer

Die Tiefenwässer des Buntsandstein-Aquifers im Oberrheingraben und Molassebecken sind durchweg hochmineralisiert. Auf Abbildung 3 ist der Gesamtlösungsinhalt (TDS) im logarithmischen Maßstab gegen die Tiefe aufgetragen, aus der die jeweilige Wasserprobe stammt. Die Abbildung veranschaulicht, dass es in größeren Tiefen keine gering mineralisierten Wässer gibt. Wässer, die aus einer Tiefe von über 1000 m u.Gel. stammen, weisen in der Regel ein TDS von deutlich über 1000 mg/l auf. Die höchsten Konzentrationen, die in Wasserproben aus Bohrungen im Buntsandstein-Aquifer gemessen wurden, betragen 127 g/kg im Oberrheingraben und 15 g/kg im Molassebecken (Abb. 3).

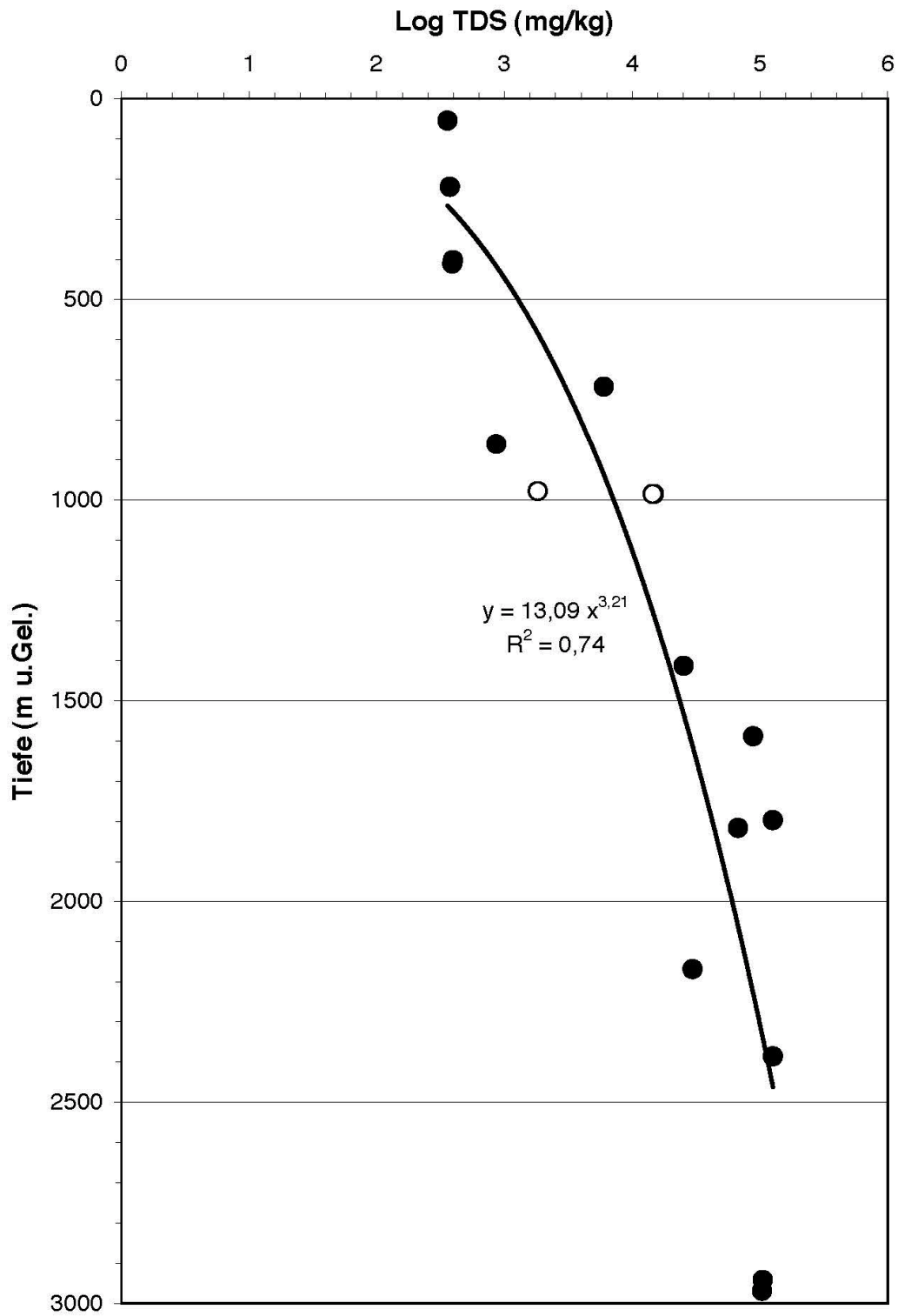


Abb. 3: Gesamtlösungsinhalte (TDS) der Tiefenwässer im Buntsandstein-Aquifer des Oberrheingrabens (geschlossene Kreise) und des Molassebeckens (offene Kreise).

Die Tiefenabhängigkeit des Gesamtlösungsinhalts lässt sich für den Oberrheingraben durch den nachstehenden Algorithmus (Gl. 1) beschreiben.

$$y = 13,09 x^{3,21} \quad (R^2 = 0,74) \quad (\text{Gl. 1})$$

Darin sind x = Tiefe (m u.Gel.) und y = log TDS (mg/kg). Für den Buntsandstein-Aquifer im Molassebecken konnte mangels Daten keine Korrelation aufgestellt werden. Die wenigen Analysendaten aus dem Molassebecken passen jedoch gut in das Bild des Oberrheingrabens (Abb. 3).

Die Abbildungen 4a und 4b zeigen als Schoeller-Diagramme die Hauptinhaltsstoffe der Analysen aus dem Buntsandstein Aquifer im Oberrheingraben und SW-deutschen Molassebecken. Auf der x-Achse sind jeweils die Hauptinhaltsstoffe abgetragen, die y-Achse zeigt die jeweiligen Konzentrationen (mmol(eq)/kg) in logarithmischem Maßstab.

Das Schoeller-Diagramm der Wässer aus dem Oberrheingraben (Abb. 4a) verdeutlicht, dass im Aquifer des Buntsandsteins zwei verschiedene Wassertypen vorliegen können. Die niedriger mineralisierten Wässer stammen aus geringeren Tiefen (z.B. Tb. III Badenweiler) und sind reich an Calcium und Hydrogenkarbonat, gelegentlich auch an Sulfat. Die tiefer liegenden Wässer sind höher mineralisiert und reich an Natrium und Chlorid (z.B. Geothermiebohrungen Cronenbourg und Bruchsal) mit erhöhten Sulfatgehalten. Der Übergang der beiden Wassertypen ist nicht abrupt. Die Wässer aus dem Buntsandstein Aquifer im SW-deutschen Molassebecken stammen alle aus ähnlichen Tiefen. Sie sind reich an Natrium und haben einen bedeutenden Chlorid- bzw. Sulfatanteil (Abb. 4b).

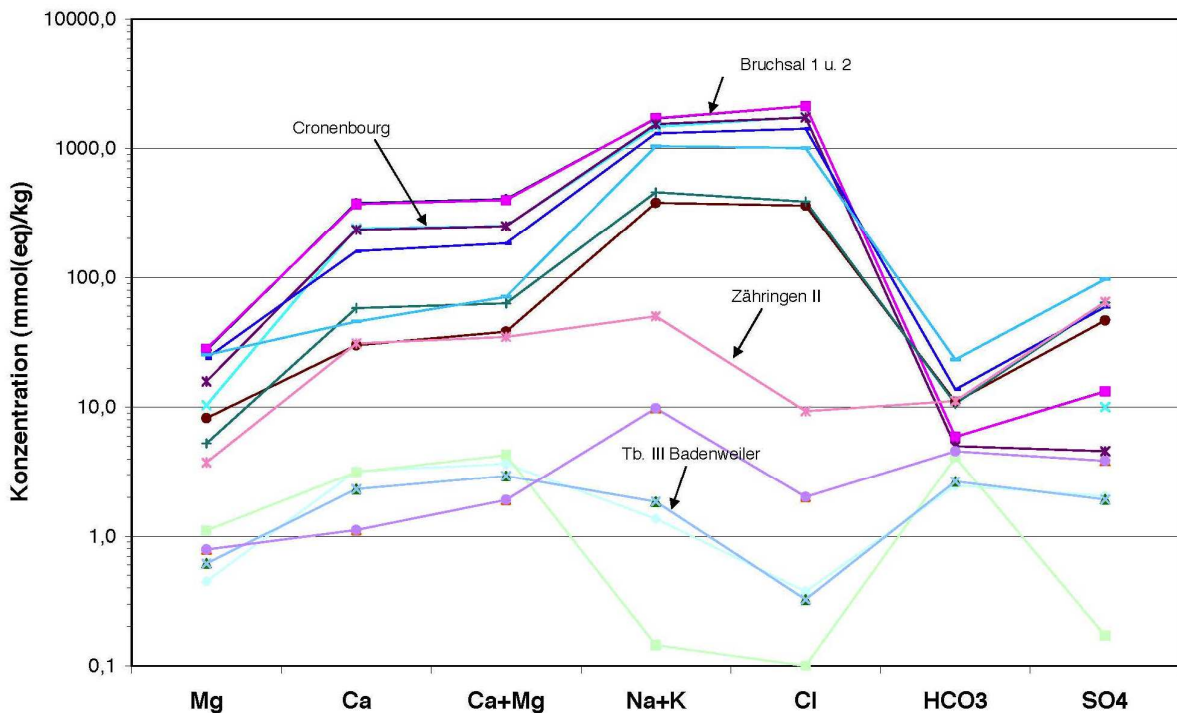


Abb. 4a: Schoeller-Diagramm der Wässer aus dem Buntsandstein Aquifer im Oberrheingraben.

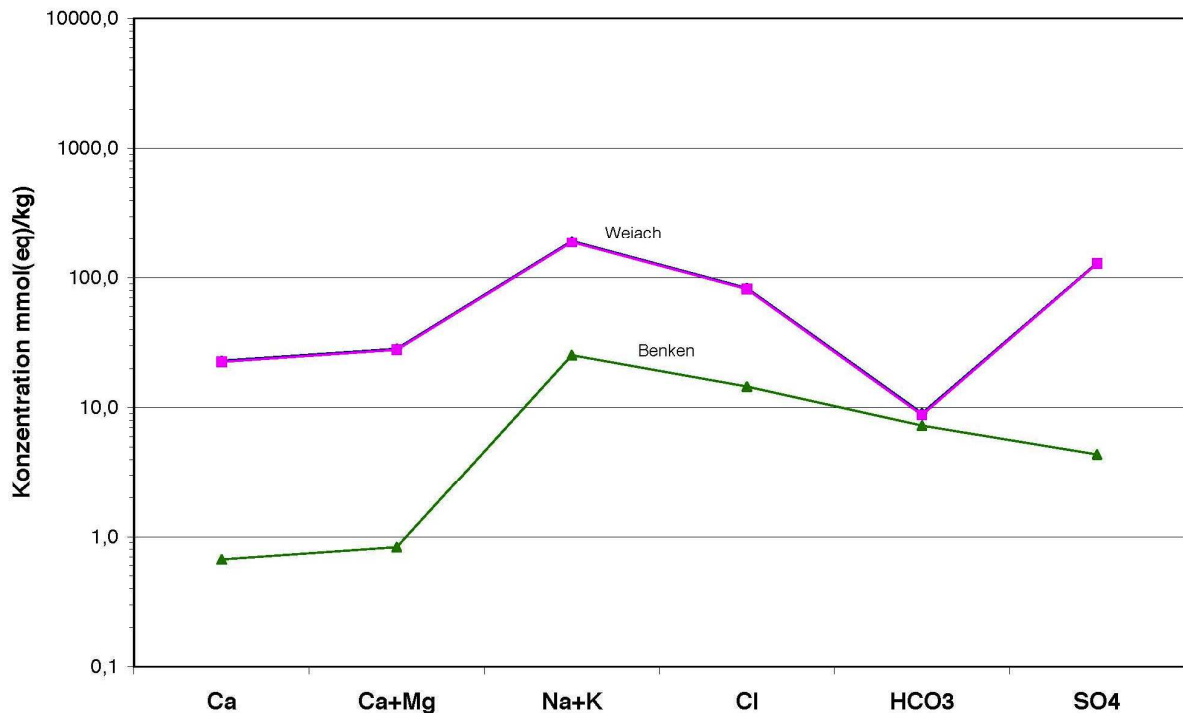


Abb. 4b: Schoeller-Diagramm der Wässer aus dem Buntsandstein Aquifer im SW-deutschen Molassebecken.

Die hydrochemischen Eigenschaften der Buntsandstein-Wässer aus geringer Tiefe werden durch den geklüfteten, z.T. fossilführenden Sandstein geprägt, in dem häufig karbonatische Ausfällungen auf Klufflächen vorliegen. Vereinzelt können in der Sandsteinabfolge auch geringmächtige Dolomitablagerungen oder Karbonate eingeschaltet sein. Die Sandsteine sind z.T. karbonatisch gebunden und stark Glimmer führend. Vereinzelt (z.B. Fränkische Senke) können im Oberen Buntsandstein Gipskrustenböden vorliegen (GEYER & GWINNER 1991). Als Folge hydrothormaler Prozesse können zudem bereichsweise Eisen- und Kupfersulfide vorhanden sein.

Unterhalb von etwa 1000 m u.Gel. ist im Buntsandstein-Aquifer des Oberrheingrabens Chlorid das dominante Anion, oberhalb sind es Hydrogenkarbonat und Sulfat (Abb. 5). Ab etwa 1000 m u.Gel. nimmt der Hydrogenkarbonat-Anteil in den Wässern von z.T. über 60 Äqu% auf etwa 5 Äqu% und weniger ab. In diesem Tiefenbereich reduziert sich auch der Anteil an Sulfat. Entsprechend verhalten sich die Kationen. Oberhalb von etwa 800 m u.Gel. können die Calcium-Anteile z.T. über 60 Äqu% und die Magnesium-Anteile über 15 Äqu% betragen. Unterhalb dieses Tiefenbereichs werden in den Tiefenwässern i.d.R. Calcium-Anteile deutlich unter 20 Äqu% und sehr niedrige Magnesium-Anteile beobachtet. In diesen Tiefen ist Natrium das dominierende Kation. Auch die Kalium-Anteile scheinen mit der Tiefe geringfügig zuzunehmen.

In Abbildung 5 sind die entsprechenden Trendlinien für die Hauptinhaltsstoffe der Buntsandsteinwässer eingetragen, die bei vorgegebener Tiefenlage eine grobe Abschätzung des Wassertyps im Oberrheingraben ermöglichen. Zusammen mit dem

Algorithmus der für die Tiefenabhängigkeit des Gesamtlösungsinhaltes (TDS) entwickelt wurde (Gl. 1) lassen sich damit Abschätzungen über die hydrochemische Zusammensetzung der Wässer in bestimmten Tiefen ableiten. Mangels Datengrundlage konnten für das Molassebecken keine entsprechenden Untersuchungen durchgeführt werden.

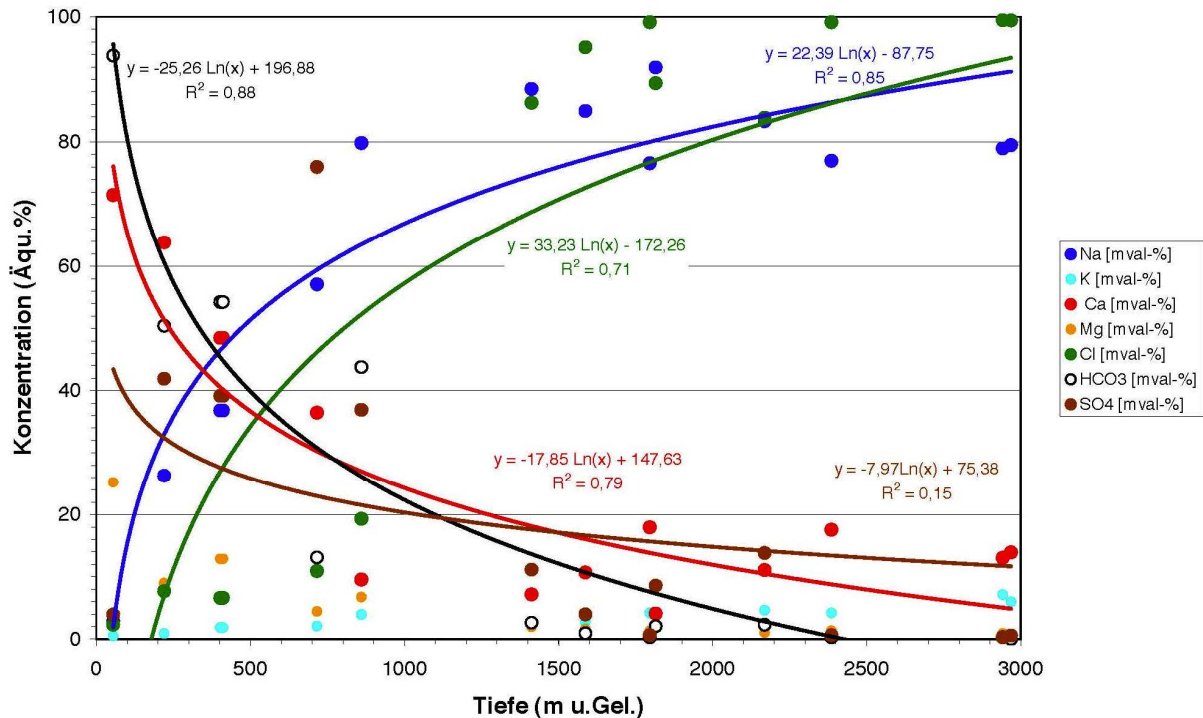


Abb. 5: Änderung des Wassertyps mit zunehmender Tiefenlage im Buntsandstein Aquifer des Oberrheingrabens. Für die einzelnen Inhaltsstoffe sind entsprechende Trendlinien eingetragen.

Für den Buntsandstein Aquifer im Oberrheingraben und Molassebecken ergaben sich keine Hinweise auf regionale hydrochemische Trends.

3 Gasgehalte

Leider gibt es nur sehr selten Untersuchungen auf Gasgehalte in den Tiefenwässern des Buntsandstein-Aquifers. Die wenigen vorliegenden Analysen beschränken sich im Oberrheingraben ausschließlich auf CO₂-Messungen in Wässern aus Thermalwasser- und Geothermiebohrungen. Von den Wässern der Kohlenwasserstoff-Bohrungen liegen keine Messungen auf Gasgehalte vor. Unterlagen über H₂S-Gehalte liegen nicht vor.

Im Oberrheingraben sind die CO₂-Gehalte der Wässer in flachen Bohrungen sehr niedrig. In den tieferen Thermalwasserbohrungen wurden CO₂-Gehalte von bis zu einigen 100 mg/kg angetroffen (z.B. Zähringen II), z.T. jedoch auch lediglich Werte von 10-25 mg/kg. Deutlich höhere Werte von über 1500 mg/kg zeigen die Wässer der beiden Geothermiebohrungen Bruchsal, wobei die Bohrung GB2 Bruchsal nicht nur

Wasser aus dem Buntsandstein sondern zusätzlich auch Wasser aus dem Rotliegenden bezieht.

Die wenigen Analysendaten aus dem Molassebecken lassen auf CO₂-Gehalte von <50 mg/kg und auf äußerst geringe H₂S-Gehalte schließen.

5 Sättigungszustände der Tiefenwässer

Mit Hilfe des Computerprogramms PHREEQC Interactive, Version 2.12.5 (PARKHURST et al. 1980) wurde auf der Basis der Datenbank der LLNL (Laurence Livermore National Laboratory, WOLERY 1979) der chemische Ist-Zustand der Tiefenwässer mit dem theoretischen Gleichgewichtszustand verglichen. Auf diese Weise wurde untersucht, inwieweit die Konzentration einzelner Inhaltsstoffe in den Wässern durch die Löslichkeit von Primär- und Sekundärmineralen kontrolliert wird. Der Zustand einer chemischen Reaktion wird durch den Logarithmus des Verhältnisses von Reaktionsquotient und Gleichgewichtskonstanten beschrieben. Negative Werte bedeuten eine Untersättigung des Wassers in Bezug auf das entsprechende Mineral, was impliziert, dass die feste Phase gelöst werden kann. Positive Werte beschreiben eine Übersättigung mit potentiell Ausfällen der festen Phase. Wird der Wert „0“ erreicht, so ist das Wasser gesättigt.

Nicht von allen Analysendaten lagen „vor Ort“ sondern „im Labor“ gemessene Temperaturen vor. Für die mit dem Programm PHREEQC durchgeführten Berechnungen wurden grundsätzlich die aus geophysikalischen Bohrlochmessungen ermittelten Aquifertemperaturen benutzt (Abb. 6).

Abbildung 6 zeigt die in den einzelnen Bohrungen anhand von geophysikalischen Bohrloch-Logs zusammengestellten Aquifertemperaturen in Abhängigkeit von der Tiefenlage. Die Abbildung veranschaulicht, dass sowohl im Oberrheingraben als auch im Molassebecken meistens erhöhte mittlere Temperaturgradienten ($\text{gradT} > 3^\circ\text{C}/100\text{m}$) vorliegen. Die durchschnittlichen Temperaturgradienten liegen zwischen $\text{gradT} = 3^\circ\text{C}/100\text{m}$ und $\text{gradT} = 6^\circ\text{C}/100\text{m}$. Erhöhte Temperaturgradienten können verschiedene Ursachen haben, wie beispielsweise aufsteigende Tiefenwässer, günstige Wärmeleitfähigkeiten in der durchteuften Schichtenabfolge u.a.

Ändert sich die Temperatur, so verschiebt sich auch der pH-Wert. Der neutrale Punkt sinkt mit zunehmender Temperatur von $\text{pH} = 7$ auf den Wert $\text{pH} = 5,5$ bei Temperaturen um 200°C ab. Der pH-Wert beeinflusst den Sättigungszustand bezüglich verschiedener Minerale. Beispielsweise ist der Sättigungsindex in Bezug auf Calcit stark pH-Wert abhängig. Mit zunehmendem pH-Wert steigt dieser an. Der Sättigungsindex bezüglich Quarz ist dagegen relativ unempfindlich bei Änderungen des pH-Wertes im Bereich unter $\text{pH} = 8$. In Bezug auf Gips nimmt der Sättigungsindex erst bei Änderungen des pH-Wertes im Bereich unter $\text{pH} = 3,5$ stark ab. Da bei einigen der vorliegenden Analysen der pH-Wert nicht „vor Ort“ sondern „im Labor“ bei Zimmertemperatur gemessen wurde, musste dieser Wert für die Berechnung mit PHREEQC auf die jeweils vorliegenden Aquifertemperaturen korrigiert werden.

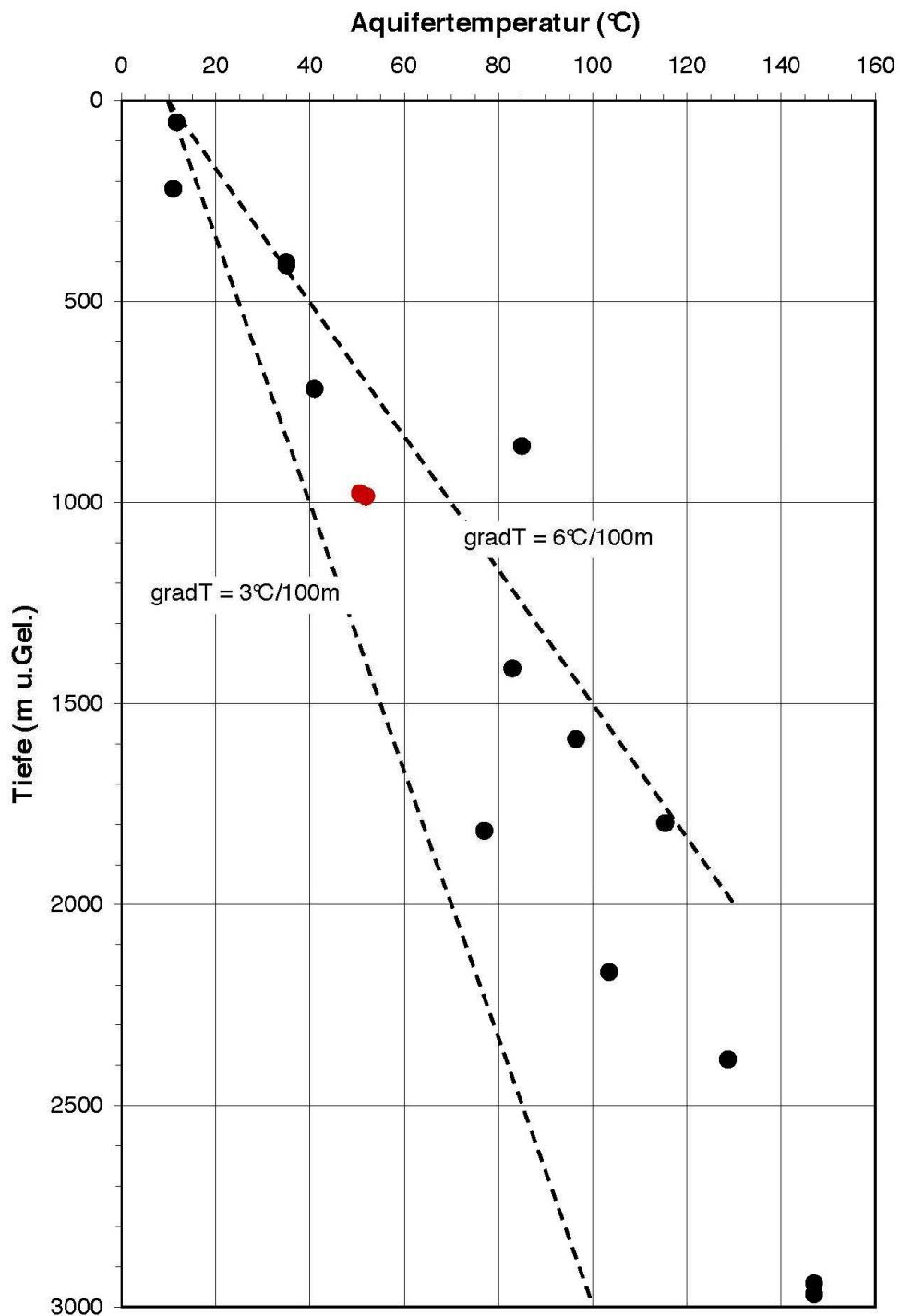


Abb. 6: In den Bohrungen des Buntsandstein Aquifers im Oberrheingraben (schwarze Kreise) und im SW-deutschen Molassebecken (rote Kreise) gemessene Temperaturen in Abhängigkeit von der Tiefenlage des Aquifers.

Die Tiefenwässer aus dem Buntsandstein Aquifer scheinen demnach unter Aquiferbedingungen in Bezug auf Quarz und Chalzedon gesättigt bis leicht über- und untersättigt zu sein. Aus kinetischen Gründen sind jedoch keine wesentlichen Ausfällungen von Quarz im relevanten Temperaturbereich zu erwarten. Werden die

Wässer auf die Karbonate untersucht, so ergibt sich folgendes Bild: Bezüglich Calcit sind die Wässer gesättigt, während sie in Bezug auf Aragonit nahezu gesättigt sind. Bezüglich Dolomit sind die Tiefenwässer leicht übersättigt und bezüglich Magnesit leicht untersättigt. Sämtliche Wässer sind bezüglich Gips leicht untersättigt bis gesättigt und bezüglich Anhydrit leicht unter- bis leicht übersättigt (Abb. 7).

Auffallend ist die Sättigung bis hin zur leichten Übersättigung bezüglich Baryt (Abb. 7). Bei Erniedrigung der Temperatur, z.B. durch Wärmeentzug, erhöht sich der Grad der Sättigung. Ausfällungen von Baryt in Geothermieanlagen können Probleme verursachen.

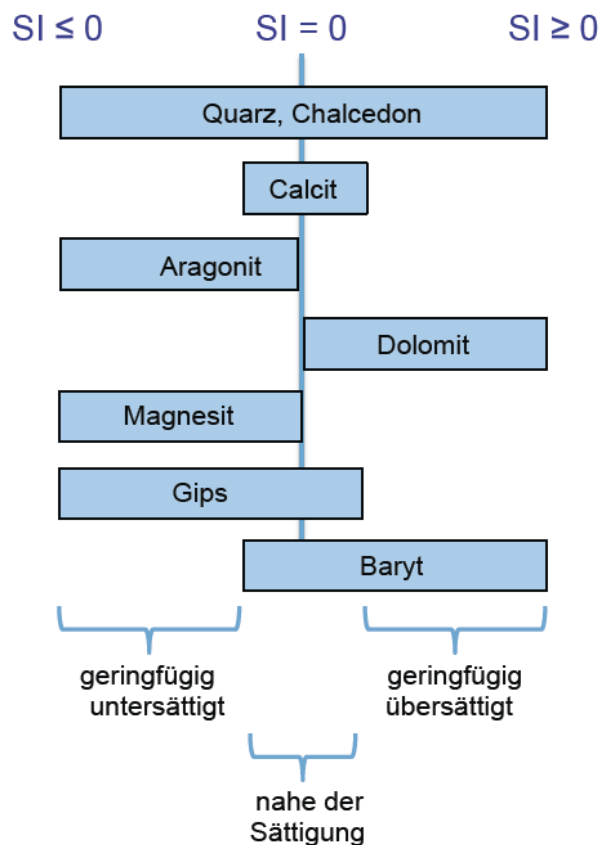


Abb. 7: Schematische Darstellung der Sättigungszustände der Tiefenwässer im Buntsandstein-Aquifer

In über Tage geschlossenen Zirkulations-Systemen sind die Sättigungszustände bezüglich vieler Minerale von den physikalischen Eigenschaften abhängig, denen die Tiefenwässer unterliegen. Sie werden von den jeweils herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen bestimmt. Bereits bei der Förderung von Tiefenwässern nehmen der Druck stark und geringfügig auch die Temperatur ab. Bei der Passage durch das oft verwinkelte Leitungssystem (z.B. Wärmetauscher bei Geothermieanlagen) an der Erdoberfläche bilden sich immer wieder Druckschatten. Durch den Temperaturentzug beim Durchströmen des Wärmetauschers an der

Erdoberfläche erfolgt die wesentliche Temperaturabnahme des Tiefenwassers. Bei Reduktion der Temperatur im relevanten Temperaturbereich von 160°C bis auf 70°C nehmen beispielsweise die Sättigungszustände von Anhydrit, Gips und Calcit ab, d.h. rein auf der Basis der Temperaturabnahme wären keine Ausfällungen dieser Minerale zu erwarten. Da sich jedoch auch der Druck auf das Fluid reduziert, und dieser Effekt z.B. bei Calcit dominiert, sind Calcitausfällungen zu erwarten. Völlig anders verhält sich Quarz. Im Niedertemperaturbereich nimmt der Sättigungszustand bezüglich Quarz mit sinkender Temperatur zu.

7 Zusammenfassung

Die Tiefenwässer weisen einen hohen Gesamtlösungsinhalt von einigen 10er g/kg auf, wobei sich der Wassertyp mit zunehmender Tiefenlage des Aquifers durch hohe Natrium- und Chloridgehalte auszeichnet. Zur Abschätzung der Gesamtmineralisation (TDS) der Wässer im Oberrheingraben konnte ein Algorithmus (Gl. 1) entwickelt werden, ebenso für die Hauptinhaltsstoffe der Wässer (Abb. 5). Damit ist es möglich, in Abhängigkeit von der Tiefenlage überschlägig den Gesamtlösungsinhalt abzuschätzen sowie die Größe der Hauptinhaltsstoffe. Für das SW-deutsche Molassebecken konnten keine derartigen Untersuchungen durchgeführt werden, da der Buntsandstein nur im äußersten NW des Molassebeckens vorkommt und daher auch die Datenlage sehr gering ist.

Die hydrochemischen Eigenschaften der Wässer im Aquifer des Buntsandsteines werden nicht nur durch die Geochemie der Gesteine vorgegeben, sondern sie werden teilweise auch durch aus anderen Horizonten aufsteigende Tiefenwässer geprägt. Grundsätzlich ist im Oberrheingraben mit dem Vorkommen von erhöhten CO₂-Gehalten zu rechnen.

8 Dank

Dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) recht herzlichen Dank für die Unterstützung des Projekts. Ebenfalls vielen Dank dem „Service Géologique Régional Alsace“ des „Bureau des Recherches Géologiques et Minières“ (BRGM) in Straßburg für die freundliche Unterstützung und die Freigabe der französischen Analysendaten. Recht herzlichen Dank den Kohlenwasserstofffirmen (ExxonMobil Production Deutschland GmbH, Gaz de France Suez Produktion Exploration Deutschland GmbH, RWE Dea AG, Wintershall Holding GmbH) für die Erlaubnis zur Dateneinsicht und Datennutzung sowie dem WEG (Wirtschaftsverband Erdöl- und Erdgasgewinnung e.V.) für die freundliche Unterstützung. Vielen Dank auch den studentischen Hilfskräften Mathias Burisch und Ralf Person.

Literatur

CARLÉ, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. - Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 643 S., Stuttgart.

- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (CEC) (1979): Geothermische Synthese des Oberrheingrabens. - BRGM Alsace & Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Strasbourg Freiburg.
- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (CEC) (1981): Geothermische Bestandsaufnahme des Oberrheingrabens. - Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg.
- FOURNIER, R.O. (1977): Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. - *Geothermics*, 5, 41 – 50, Amsterdam/NL.
- FOURNIER, R.O. & TRUESDELL, A.H. (1973): An empirical Na-K-Ca geothermometer. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1255 – 1277, Amsterdam/NL.
- FOURNIER, R.O. (1981): Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering.– In: Rybach, L. & Muffler, L.I.P. (eds.): *Geothermal Systems: Principles and case histories*, Wiley & Sons, p.109-143, New York.
- GEYER, O.F., GWINNER, M.P. (1991): *Geologie von Baden-Württemberg*. - 4. Auflage, Springer Verlag, 482 S., Stuttgart.
- GIGGENBACH, W.F. (1981): Geothermal mineral equilibria. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 393 – 410, Amsterdam/NL.
- NAGRA (1989): Sondierbohrung Weiach, Untersuchungsbericht. - Technischer Bericht NTB 88-08, 183 S., Baden/Schweiz.
- NAGRA (2001): Sondierbohrung Benken, Untersuchungsbericht. - Technischer Bericht NTB 00-01, 288 S., Wettingen/Schweiz.
- PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C., PLUMMER, L.N. (1980): PHREEQE – a computer program for geochemical calculations. - U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations 80 - 96, 210 S., Boulder/USA.
- RUPF, I. & NITSCH, E. (2008): Das Geologische Landesmodell von Baden-Württemberg: Datengrundlage, technische Umsetzung und erste geologische Ergebnisse. - LGRB-Informationen des Regierungspräsidiums Freiburg – Abteilung 9, Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (Hrsg.), 21, 81 S., Freiburg i. Br.
- SCHLOZ, W. & STOBER, I. (2006): Mineral-, Heil- und Thermalwässer, Solen und Säuerlinge in Baden-Württemberg. - LGRB-Fachbericht 1 (überarbeitete Fassung), 20 S., Freiburg i. Br..
- STOBER, I. (1995): *DIE Wasserführung des kristallinen Grundgebirges*.- Enke Verlag, 191 S., Stuttgart.

- STOBER, I. & BUCHER, K. (2000): Herkunft der Salinität in Tiefenwässern des Grundgebirges – unter besonderer Berücksichtigung der Kristallinwässer des Schwarzwaldes. - Grundwasser, 3, 125 – 140, Berlin Heidelberg.
- Stober, I. (1986): Strömungsverhalten in Festgesteinsaquiferen mit Hilfe von Pump- und Injektionsversuchen. - Geologisches Jahrbuch, Reihe C, Heft 42, 204 S., Hannover.
- STOBER, I. & JODOCY, M. (2009): Eigenschaften geothermischer Nutzhorizonte im baden-württembergischen und französischen Teil des Oberrheingrabens. – Grundwasser, 14, 127-137, Berlin Heidelberg.
- STOBER, I. & JODOCY, M. (2011a): Hydrochemie der Tiefenwässer im Oberrheingraben - eine Basisinformation für geothermische Nutzungssysteme. – Z. geol. Wiss., 39, 1, S. 39 - 57.
- STOBER, I. & JODOCY, M. (2011b): Geothermische Nutzhorizonte im westlichen Teil des Süddeutschen Molassebeckens.- Z. geol. Wiss., Bd. 39, H. 3/4, S. 161-172.
- WALTHER, J.V. & H.C. HELGESON (1977): Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. - American Journal of Science, 277, 1315 – 1351, Stanford/USA.
- WOLERY, T. J. (1979): Calculation of Chemical Equilibrium between Aqueous Solutions and Minerals: The EQ3/6 Software Package: UCRL-52658. - Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.