

Geochemische Untersuchungen der Vulkane in Japan. IX. Bestimmung des Schwerwassergehaltes von den in der Nähe des Vulkans Asama befindlichen Quellwasser.*

Von Yuji SHIBATA, Kimio NOGUCHI, und Osamu KANEKO.

(Eingegangen am 24. Mai 1939.)

Über den Ursprung der aus den Kratern tätiger Vulkane oder aus den in ihren Nähen befindlichen Fumarolen ausgestossenen Wasserdämpfe sind bisher verschiedene Ansichten geäußert. Nämlich betrachtet man sie bald als juveniles Wasser, bald als vadoses Wasser oder bald als das Gemisch dieser beiden Wasserarten. Das ist ebenfalls der Fall bei der Auseinandersetzung über die Herkunft von Thermen und Pegen. Zwar einerseits vertrat Robert Bunsen die Vadoswassertheorie; als er im Jahre 1846 gelegentlich der Studienreise nach Island die Frage über die Entstehung dortiger Thermen erörterte, während andererseits Elie de Beaumont, A. Gautier u.a. behaupteten, dass das Thermalwasser im allgemeinen des magmatischen Ursprungs ist. Dagegen sind die amerikanischen Forscher, die neuerdings über die im Yellowstone Park befindlichen heißen Quellen eine interessante Untersuchung ausgeführt haben, wieder die erstere Bunsensche Theorie zu stützen geneigt.

In Bezug auf den Unterschied zwischen magmatischem (juvenilem) und vadosem Wasser wurde die folgende Ansicht von A. Gautier⁽¹⁾ im Jahre 1910 vorgebracht: das juvenile Wasser, seiner Meinung nach, enthält im wesentlichen Bicarbonate und Silikate von Alkali- und Schwermetalle, deren Gehalt von meteorologischen Bedingungen wenig beeinflusst wird, während das vadoze Wasser überhaupt Carbonate, Sulfate und Chloride von Calcium und Magnesium auflöst, indem ihre Konzentration durch Niederschläge leicht verändert wird.

Jedoch wird die strenge Unterscheidung von diesem beiden Wasserarten im Sinne Gautiers nur schwierig durchführbar, weil das rein juvenile Wasser auf der Erdoberfläche sehr selten anzutreffen ist. Nimmt man aber an, dass die Verteilung von Wasserstoff- sowie Sauerstoff-Isotopen in juvenilem und vadosem Wasser nicht gleichartig sei, so könnte man einen sicheren Anhaltspunkt für die Erkennung dieser beiden Wasserarten gewinnen, indem man einen exakten Vergleich zwischen Dichten des zur Frage kommenden Naturwassers und des Leitungswassers, das als ein typisches vadoses Wasser betrachtet wird, anstellt.

Zahlreiche Untersuchungen von verschiedenen Forschern lehren uns tatsächlich, dass die an der Erdoberfläche weit verbreiteten vadosen Wasser (Seewasser, Flusswasser, Quellwasser, besonders Leitungswasser) immer ungefähr gleiche Dichte besitzen, während es noch keinen Beweis gibt für die Dichtegleichheit zwischen dem eben genannten Wasserart und dem von der Erdtiefe stammenden.

* Übersetzung einer Mitteilung, die in *J. Chem. Soc. Japan*, **58** (1937), 1013. auf Japanisch beschrieben.

(1) A. Gautier, *Compt. rend.*, **150** (1910), 436.

Macht man nun eine Voraussetzung, die dahin geht, dass bei der allerersten Entstehung von mineralischen Bestandteilen des heutigen Erdballs, die leichteren Isotopen der chemische Elemente mit grösserer Leichtigkeit als die schweren miteinander in Bindung eingetreten wären, so könnte man wohl daran denken, dass auch das Wasser, das seit solchen Urzeiten in der Erdtiefe verborgen bleibt, eine reichlichere Menge der leichteren Molekülen enthält als das vadoso Wasser, das jetzt, wie bekannt, ein konstantes Verhältnis von leichten Molekülen zu schweren innehält.

Seit einigen Jahren sind wir mit der geochemischen Erforschung der tätigen Vulkane in Japan beschäftigt, und wir stellen z.Z. über die Gase, die Wasser, die Gesteine, die Asche u.s.w. vom Vulkan Asama, der sich seit 1935 im Zustande von lebhafter Aktivität befindet, vielseitige Untersuchungen an. Dabei haben wir auch die vergleichenden Dichtemessungen der verschiedenen Naturwasser, die hier und da in der Umgegend vom Vulkan Asama sprudeln, und des Leitungswassers von der Stadt Tokyo ausgeführt. Wie es unten näher beschrieben wird, wird es bestätigt, dass die in Frage kommenden Naturwasser meistens einige γ leichter sind als das Leitungswasser. Diese Resultate scheinen gewissermassen für unsere oben erwähnte Voraussetzung zu sprechen, aber wir wollen noch kein bestimmtes aussagen, bevor unsere weitere, mit zahlreichen Materialien fortzuführende Untersuchungen zum Abschluss kommen.

Beschreibung der Versuche. 1. *Messungsapparate.* Im wesentlichen haben wir für die Dichtemessung der Naturwasser die von M. Koizumi⁽²⁾ ausgearbeitete Schwimmermethode angewandt, die aber von uns in einigen Punkten etwas verbessert wurde. Der Thermostat besteht aus einer Doppelwanne, deren äussere durch das im Kochsalz-Eis-Kältegemisch zirkulierende Wasser gekühlt ist. Die Temperatur der inneren Wanne ist somit bei etwa 8° innerhalb $\pm 0.002^{\circ}$ konstant gehalten; dies entspricht einem Dichteunterschiede von 0.1γ . Der Schwimmer ist aus Quarz hergestellt, und sein Unterteil ist spindelförmig gemacht, so dass er im Probegefäss auf und ab ganz glatt bewegen kann. Die Kapazität des Probegefässes aus Pyrexglas beträgt 5 ccm.

2. *Reinigung des Probewassers.* Da die Naturwasser aus der vulkanischen Gegend im allgemeinen etwas sauer reagieren, so wird das Probewasser zuerst mit Natriumperoxyd neutralisiert und nötigenfalls filtriert. Dann wird es mit kleiner Menge von Natriumperoxyd und Kaliumpermanganat versetzt, unter Rückfluss gekocht und schliesslich vorsichtig destilliert.

Um die durch Fraktionieren verursachte Isotopentrennung zu vermeiden, wurden immer je 5 ccm. Wasser am Anfang und am Ende von jeder Destillation weggeschaffen. Das so vorläufig gereinigte Wasser wurde noch weiteren Destillationen unterworfen. Die Vorrichtung für dieses letztere Reinigungsverfahren besteht, wie in Abb. 1 gezeigt, aus drei Destillierkolben aus Pyrexglas, die von oben nach unten stufenweise angeordnet und mit Kühlern verbunden sind. Die Apparatur wurde vorher gut gewaschen und getrocknet, wobei man das ganze System hindurch die getrocknete und kohlensäurefreie Luft durchströmen lässt. Bei der

(2) M. Koizumi, *J. Chem. Soc. Japan*, **56** (1935), 811.

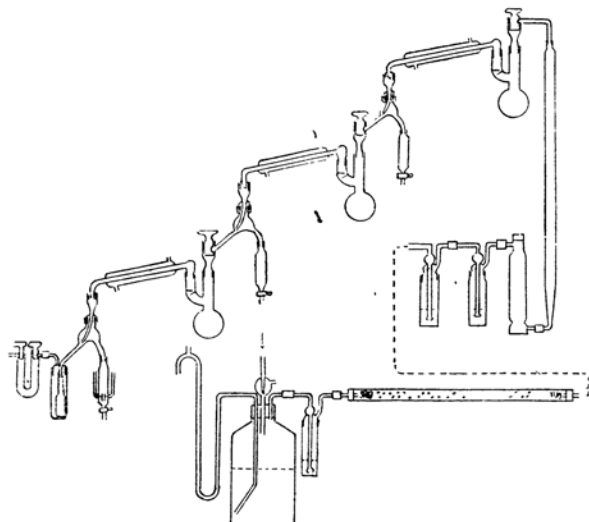


Abb. 1.

Destillation trägt man eine kleine Menge von P_2O_5 in den ersten Kolben und wenig Bariumhydroxyd in den zweiten Kolben ein. Die allerletzte Destillation aus dem dritten Kolben wird ohne Zusatz sehr vorsichtig ausgeführt. Die Reinheit des so behandelten Wassers wurde durch die Messung der Leitfähigkeit geprüft, deren Werte $0.6 \sim 2 \times 10^{-6}$ rezip. Ohm betragen.

3. Standardwasser.

Der Erfolg der Dichteunterschiedsmessung nach der Schwimmermethode

beruht überhaupt auf der strengen Unveränderlichkeit des Standardwassers. Deshalb haben wir am 15. April 1935, eine grosse Menge städtischen Leitungswassers in einer gut verschliessbaren Flasche aufbewahrt. Die Reinigung desselben wurde genau gleich wie beim Probewasser vorgenommen.

4. Gleichgewichtstemperatur. Die Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur wurde nach der Briscoeschen Methode⁽³⁾ ausgeführt; es handelt sich nämlich um die Tatsache, dass innerhalb der engen Temperaturgrenze von 0.1° die Geschwindigkeit von auf- oder abwärts bewegendem Schwimmer mit der Differenz zwischen der betreffenden Temperatur und der Gleichgewichtstemperatur in streng linearem Verhältnis steht. Demnach wird die Gleichgewichtstemperatur nach graphischer Methode verhältnismässig einfach ermittelt, wenn man die Geschwindigkeit des bewegendes Schwimmers bei einigen bestimmten Temperaturen genau



Abb. 2.

(3) H. V. A. Briscoe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1207.

notiert. Die Fehlergrenze beträgt dabei etwa $\pm 0.5 \gamma$ in bezug auf Dichteunterschied.

Ergebnisse der Dichtemessungen. Auf der vereinfachten Karte vom Vulkan Asama (Abb. 2) wurden die Örtlichkeiten der Probenahme mit den Ziffern angezeigt, die sich auch auf die Tabelle beziehen. Obgleich einige der gewonnenen Werte für den Dichteunterschied innerhalb der Fehlergrenze liegen, ist es doch merkwürdig, dass es kein Quell-, Thermen- und Mineralwasser gibt, die schwerer sind als das Leitungswasser von der Stadt Tokyo.

Um weiter zu sehen, ob man imstande wäre, bestimmte Beziehungen zwischen den Dichten und den anderen Eigenschaften des Naturwassers ausfindig zu machen, haben wir sie graphisch dargestellt, indem der Dichteunterschied ($D_{\text{Nat.}} - D_{\text{Leit.}}$) als Ordinaten und die anderen Werte, wie Wassertemperatur, Menge der Abdampfdruckstände, pH-Wert, Gehalt an gewissen Ionen u.s.w., als Abszissen aufgetragen sind. Kurze Besprechungen über die erhaltenen Kurven werden folgendermassen gegeben:

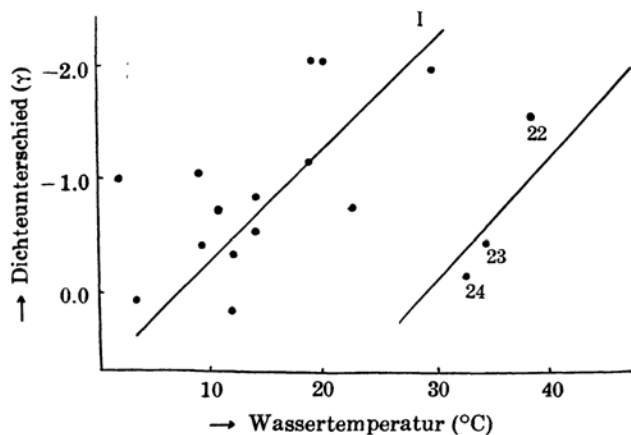


Abb. 3.

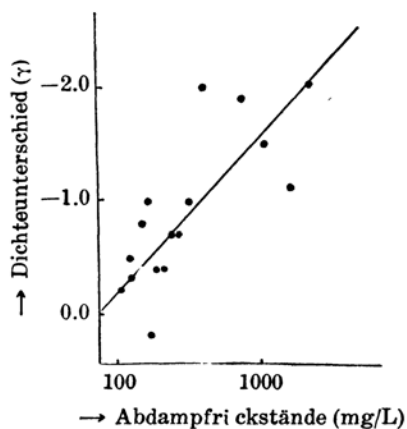


Abb. 4.

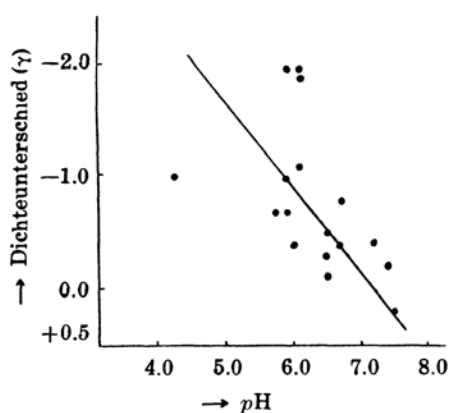


Abb. 5.

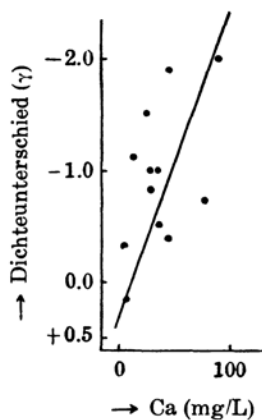


Abb. 6.

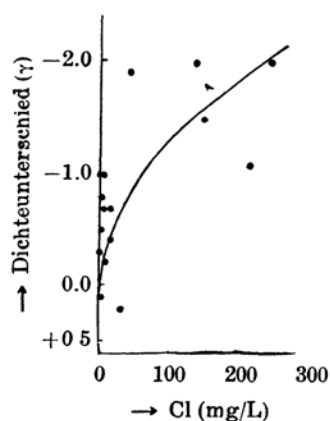


Abb. 7.

Nr.	Herkunft der Wasserprobe	Datum	Dichteunterschied ($D_{\text{Nat}} - D_{\text{Leit.}}$)	Höhe von Meeres- spiegel m	Wasser- temperatur °C	pH	Abdampf- rückstände mg/L	Fe mg/L	Ca mg/L	Cl mg/L	SiO ₂ mg/L
25	Wasserfall von Sengataki	14. Juni 1935	+0.2	1180	11.6	7.5	315	0.26	10.1	31.6	75
5 ₁	Mineralwasser aus Jigokudani	14. Oktober 1934	+0.1	1920	3.2	2.66	1692	67.7	103.	3.9	37
24	Mineralwasser aus Sengataki	14. Juni 1935	-0.1	1150	32.0	6.5	3217	0.64	407.	731.	67
14	Flusswasser von Tikumagawa	12. Juni 1935	-0.2	600	—	7.4	140	0.42	—	8.7	91
16	Sprudel vom Sinrajuji-Teich	12. Juni 1935	-0.3	910	11.8	6.5	185	0.24	7.9	3.5	67
23	Thermalwasser (II) von der Hosino-Therme	14. Juni 1935	-0.4	1000	33.8	7.2	1230	0.20	47.8	176.3	63
21	Bohrungsquellwasser von Yamaya (Oiwake)	22. August 1935	-0.4	990	—	6.0	408	3.31	—	16.3	62
34	Bohrungsquellwasser von Katayama (Oiwake)	10. Dezember 1935	-0.4	990	9.0	6.7	376	3.79	—	15.7	43
17	Mineralwasser von Oyati	12. Juni 1935	-0.5	870	13.9	6.5	183	0.32	38.5	4.1	68
18	Quellwasser vom Fluss Nigorigawa	26. April 1935	-0.7	1490	10.5	5.74	473	77.3	78.3	12.5	74
29	Mineralwasser von Osasa	15. Juni 1935	-0.7	970	22.2	5.9	490	0.55	140.	10.7	75
2	Mineralwasser von Hisino	9. Juni 1935	-0.8	1000	13.8	6.7	272	1.08	32.0	3.7	71
7	Sprudel beim Fluss Jaborigawa	20. August 1935	-1.0	1400	8.7	5.9	303	52.8	31.7	3.4	77
5 ₂	Dasselbe wie (5 ₁)	28. April 1935	-1.0	1920	1.8	4.31	575	37.6	36.4	4.5	64
28	Bohrungsquellwasser von T. Utibori	14. Juni 1935	-1.1	1280	18.3	6.1	1202	0.61	15.3	221.	68
22	Thermalwasser (I) von der Hosino-Therme	14. Juni 1935	-1.5	1000	37.7	7.4	1042	1.19	26.7	154.	77
30	Dasselbe wie (29), (II)	15. Juni 1935	-1.9	970	29.0	6.1	906	3.96	46.3	45.0	73
27	Quellwasser vom Fluss Yukawa	27. April 1935	-2.0	1200	18.5	6.1	1336	0.18	89.4	249.9	64
33	Mineralwasser von Yunose	13. Mai 1936	-2.0	620	19.5	5.9	652	3.64	—	144.7	92

Wassertemperatur. Wie man aus Abb. 3 ersieht, sind die von uns studierten Naturwasser in zwei Gruppen einzuteilen: die eine, die mit I bezeichnet ist, gehört zum natürlichen Quellwasser, während die andere II solche Wasser umfasst, die man durch Bohrung bekam. In diesen beiden Gruppen herrscht allerdings der gleiche Umstand, dass je höher die Wassertemperatur ist, umso leichter wiegt das Wasser.

Abdampfdruckstände. Abgesehen von den Proben 5, 23 und 24, besteht bei allen Naturwassern eine Proportionalität zwischen dem Dichteunterschied und der Menge von Abdampfdruckständen (Abb. 4).

pH-Wert. Von den Proben 5₁ und 22 abgesehen, verhält der Dichteunterschied sich umgekehrt wie pH-Werte, d.h. je sauer das Naturwasser reagiert, desto kleiner ist seine Dichte (Abb. 5).

Was den Ionengehalt anbelangt, so scheint es, auch eine Proportionalität zwischen dem Dichteunterschied und den Konzentrationen an Ca- sowie Cl-Ionen vorhanden zu sein, aber bezüglich anderer Ionen ist keine solche regelmässige Beziehung festzustellen.

Der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaft sind die Autoren für ihre finanziellen Unterstützung zu der Arbeit zu besten Dank verpflichtet.

*Anorganisch-chemisches Laboratorium,
Naturwissenschaftliche Fakultät,
Kaiserliche Universität zu Tokyo.*
