

stark sauer auf Lackmuspapier. Es liessen sich danach nur noch 4 mg Gofrusid aus der Lösung kristallisieren.

Autoxydation von Christyosid in neutraler Lösung: 8 mg Christyosid<sup>1)</sup> wurden in 0,5 cm<sup>3</sup> 66-proz. Methanol gelöst. Die Lösung reagierte sofort nach Herstellung schwach sauer, nach 17 Tagen stark sauer auf Lackmus. Es liess sich darauf kein Christyosid mehr aus der Lösung isolieren.

### Zusammenfassung.

Aus 4 von 5 Mustern der Zwiebeln von *Bowiea volubilis* Harvey liess sich Bovosid A gewinnen. Aus einem Muster wurde das auch von *Tschesche & Sellhorn*<sup>2)</sup> gefundene Glykosid Bovosid D und eine Bowieasubstanz E genannte Verbindung isoliert. Bovosid A autoxydiert sich in Methanol und in wässrigem Methanol bei Luftzutritt rasch. Hydrolytische Spaltung von Bovosid A gibt L-Thevetose und ein Monoanhydrogenin C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. Bovosid A enthält eine Aldehydgruppe. Es wird Konstitutionsformel III oder ein stereoisomeres dieser Formel für Bovosid A vorgeschlagen.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

## 170. Über die relativen Unterschiede im H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-Gehalt natürlicher Wässer

von Peter Baertschi.

(23. VII. 53.)

### I. Einleitung.

Über die Variationen in der Isotopenzusammensetzung natürlicher Wässer sind seit dem Jahre 1934 eine grosse Anzahl von Arbeiten erschienen<sup>3)</sup>. Die meisten derselben befassen sich mit den Variationen im Gesamtgehalt an schweren Isotopen (D<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub><sup>18</sup>O), wie sie sich durch exakte Vergleichsmessungen der Dichte bestimmen lassen; in einigen Fällen werden die Unterschiede im D<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-Gehalt einzeln angegeben, was durch Kombination des Dichtevergleiches z. B. mit einem Vergleich der interferometrisch bestimmten Brechungsindices möglich wird<sup>4)</sup>. Es ist jedoch im allgemeinen recht

<sup>1)</sup> *J. v. Euv & T. Reichstein*, *Helv.* **33**, 666 (1950); dort Substanz Nr. 764 genannt.

<sup>2)</sup> *R. Tschesche & K. Sellhorn*, *B.* **86**, 54 (1953).

<sup>3)</sup> Vgl. vollständige Literaturangaben bis 1949 bei *A. H. Kimball*, *Bibliography of Research on Heavy Hydrogen Compounds*, McGraw Hill Book Co. Inc., New York 1949; ferner (unvollständig) *J. Kirshenbaum*, *Physical Properties and Analysis of heavy Water*, McGraw Hill Book Co. Inc., New York 1951; zusammenfassender Artikel bei *E. Ingerson*, *Bl. Geol. Soc. America* **64**, 301 (1953).

<sup>4)</sup> *G. N. Lewis & D. B. Luten*, *Am. Soc.* **55**, 5061 (1933).

schwierig, sich über die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der in solcher oder ähnlicher Weise erhaltenen Variationen im  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Gehalt ein richtiges Bild zu machen. Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren widersprechen sich zum Teil und lassen sich in der Regel nicht exakt untereinander vergleichen, da die Unterschiede im  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Gehalt der jeweils als Standard benutzten Wässer nur in den wenigsten Fällen gemessen wurden.

Die  $^{18}\text{O}$ -Analyse durch Dichtevergleich von Wässern wurde insbesondere durch *Dole et al.*<sup>1)</sup> zu einer Präzisionsmethode ausgebaut. Noch höhere Genauigkeit ist seit einigen Jahren durch massenspektrometrische Analyse erzielt worden, nach welchem Verfahren auch die im folgenden beschriebenen Messungen durchgeführt wurden.

In der vorliegenden Arbeit werden Variationen im  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Gehalt mitgeteilt, wie sie auf Grund eigener Messungen in Wässern verschiedener Herkunft in bezug auf Basler Leitungswasser als Standard festgestellt wurden. Die Untersuchung bezweckt, einerseits die bisherigen Vorstellungen über die natürlichen Unterschiede im  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Gehalt und die hierfür verantwortlichen Gründe zu ergänzen und zu präzisieren. Andererseits soll auf Grund bisheriger Erkenntnisse versucht werden, aus den bestehenden Unterschieden Rückschlüsse auf Herkunft und Geschichte gewisser Wässer zu ziehen.

Das Hauptinteresse gilt den unterirdischen Wässern, wie sie vor allem als Mineral- und Thermalquellen zutage treten und deren  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Gehalt – aus weiter unten angeführten Gründen – von demjenigen des einsickernden Wassers verschieden sein kann. Um dies beurteilen zu können, war es notwendig, auch Näheres über den  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Gehalt von Niederschlägen und Oberflächenwässern in bezug auf den hier verwendeten Standard zu erfahren.

Im weitem wird das in verschiedenen hydratisierten Mineralien gebundene Wasser untersucht, dessen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt in enger Beziehung zu Entstehungsbedingungen und Geschichte der betreffenden Mineralien stehen dürfte.

## II. Experimentelles.

Zur Messung des Häufigkeitsverhältnisses  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  eines Wassers wurde dieses nach der Methode von *Cohn & Urey*<sup>2)</sup> bei Zimmertemperatur mit  $\text{CO}_2$  ins Austauschgleichgewicht bezüglich der Sauerstoffisotopen gebracht. Es wurde hiezu ein Verfahren entwickelt, das bei relativ geringem Aufwand an Zeit und Arbeit exakte Resultate liefert:

Der Austausch erfolgte in kleinen Pyrexampullen von etwa  $4\text{ cm}^3$  Inhalt, die durch ein Stück Latex-Vakuumschlauch mit Quetschhahn verschlossen werden konnten (Fig. 1).

Die etwa zur Hälfte mit dem zu untersuchenden Wasser beschickten Ampullen wurden in der durch die Fig. 1 angedeuteten Weise durch wiederholtes Evakuieren (Wasserstrahlpumpe) und Einlassen von  $\text{CO}_2$  (Bombe) mit reinem  $\text{CO}_2$  von etwa Atmosphärendruck gefüllt, verschlossen und anschliessend während ungefähr 4 Std. in horizontaler Lage geschüttelt. Nach beendetem Austausch wurde das im Schlauchansatz befindliche

<sup>1)</sup> *M. Dole*, J. Chem. Phys. **4**, 778 (1936); Chem. Rev. **51**, 263 (1952).

<sup>2)</sup> *M. Cohn & H. C. Urey*, Am. Soc. **60**, 679 (1938).

Wasser durch Schleudern in die Ampulle zurückbefördert und diese hierauf bis an den Hals in ein Trockeneis-Chloroform-Tetrachlorkohlenstoffgemisch gesteckt, wobei das Wasser innerhalb von 10—20 Sek. vollständig gefror. Eine Sprengung der Ampulle wurde dabei in vielen Hunderten von Versuchen nie beobachtet. Das über dem Eis befindliche reine und trockene  $\text{CO}_2$  wurde direkt dem Massenspektrometer<sup>1)</sup> zugeführt. Das Auftauen der Proben nach der Messung musste rasch erfolgen (warmes Wasser), um die Sprengung der Ampullen durch das sich erwärmende Eis sicher zu verhindern.

Bestimmt wurde der relative Unterschied  $\delta$  (‰) zwischen dem Häufigkeitsverhältnis  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}/\text{C}^{16}\text{O}_2(\text{R})$  im  $\text{CO}_2$  über dem zu untersuchenden Wasser und dementsprechenden Verhältnis ( $\text{R}_0$ ) im  $\text{CO}_2$  über dem Standardwasser, also die Grösse

$$\delta = (\text{R}/\text{R}_0 - 1) \cdot 1000. \quad (1)$$

Das zu untersuchende Wasser und die damit zu vergleichende Probe von Standardwasser wurden stets zusammen, d. h. unter genau gleichen Bedingungen dem Austausch unterworfen, so dass in beiden Fällen derselbe Fraktionierungsfaktor zwischen dem  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis im Wasser und demjenigen im  $\text{CO}_2$  wirksam war. Demgemäss gibt  $\delta$  in (1) auch direkt den relativen Unterschied im  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis zwischen Wasser und Standardwasser wieder. Wasser mit positivem  $\delta$  enthalten also mehr  $^{18}\text{O}$ , solche mit negativem  $\delta$  weniger  $^{18}\text{O}$  als das als Standard gewählte Basler Leitungswasser.

Die in (1) eingehenden Isotopenverhältnisse  $\text{R}$  und  $\text{R}_0$  wurden als Mittelwerte aus je 5—6 Einzelmessungen ermittelt. Von einigen Wässern wurde nur eine Probe dem Austauschversuch unterworfen, von den meisten dagegen 2—4. Die dabei beobachtete Streuung der relativen Unterschiede lag innerhalb von 1‰ und war nur wenig grösser als diejenige, die sich bei wiederholter Messung an ein und derselben  $\text{CO}_2$ -Probe ergab. Die Genauigkeit der  $^{18}\text{O}$ -Analyse von Wasser ist demnach im wesentlichen durch gewisse Mängel des Massenspektrometers und nicht durch solche des beschriebenen Austauschverfahrens begrenzt.

Nicht ganz saubere Wässer wurden vor dem Austausch unter Zusatz von wenig Alkali und Permanganat vollständig überdestilliert. Untersuchungen an stark salzhaltigen Wässern zeigten, dass eine vorgängige Destillation das Ergebnis der  $^{18}\text{O}$ -Analyse nicht verändert, dass also beim Austausch  $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$  kein messbarer Salzeffekt auftritt.

Von dem als Standard verwendeten, im Oktober 1950 entnommenen Basler Leitungswasser wird ein grösserer Vorrat gut verschlossen aufbewahrt. Der Vergleich mit einer im Okt. 1951 entnommenen Leitungswasserprobe ergab innerhalb von  $\pm 0,2$ ‰ denselben  $^{18}\text{O}$ -Gehalt.

### III. Ergebnisse der $^{18}\text{O}$ -Analysen.

#### 1. Niederschlagswässer.

Durch Dichtemessungen sind von verschiedenen Autoren<sup>2)</sup> Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung von Niederschlägen

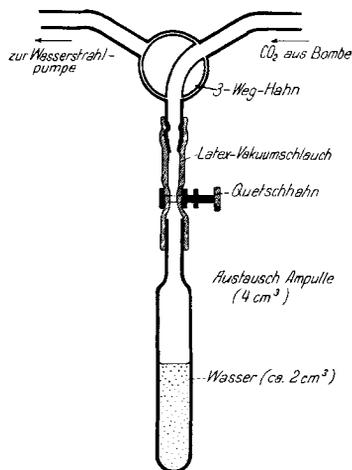


Fig. 1.

Entlüften und Einfüllen von  $\text{CO}_2$   
in die Austauschampullen.

<sup>1)</sup> Consolidated-Nier 21—201.

<sup>2)</sup> E. H. Riesenfeld & T. L. Chang, B. 69, 1305 (1936); M. Harada & T. Titani, Bl. Chem. Soc. Jap. 10, 206, 263 (1935); R. V. Teis, Dokl. Akad. Nauk SSSR. 23, 674 (1939); S. G. Demidenko, Z. Phys. Ch. USSR. 14, 380 (1940).

bestimmt worden. Die auf diese Weise gewonnenen Angaben über die Variationen im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt sind aber meist recht unsicher, und massenspektrometrische  $^{18}\text{O}$ -Analysen scheinen noch nicht vorzuliegen.

In Tab. 1 sind die relativen Unterschiede im  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis (oder im relativen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt) verschiedener Niederschläge gegenüber Basler Leitungswasser auf Grund eigener Messungen wiedergegeben. Einem relativen Unterschied von  $1\text{‰}$  entspricht ein relativer Dichteunterschied von  $0,22 \cdot 10^{-6}$  ( $0,22 \gamma$ ), und die hier mitgeteilten Werte lassen sich somit ohne weiteres mit den bereits festgestellten Dichteveränderungen früherer Autoren vergleichen.

**Tabelle 1.**

Relative Unterschiede  $\delta$  im  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis einiger Niederschläge gegenüber Basler Leitungswasser.

Ort	Niederschlag	Datum	$\delta$	Probe Nr.
Basel 270 m ü. M.	Gewitterregen	26. 8. 50	+5,4	1
			+3,5	2
		27. 8. 50	+5,0	3
		6. 9. 50	+4,0	4
	längere Regenperioden	25. 9. 50	+4,7	5
		1. 9. 50	-1,9	6
		21. 9. 50	+2,1	7
		25. 11. 50	+1,0	8
	Schnee	3. 2. 52	-6,4	9
		1. 4. 52	-7,1	10
La Paz (Bolivien) 3830 m ü. M.	Regen	10. 50	-0,7	11
Riberalta (Bolivien) ~ 230 m ü. M.	Regen	8. 50	+1,7	12

Die in Tab. 1 wiedergegebenen Variationen im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von Niederschlägen lassen sich im grossen und ganzen als Folge des Dampfdruckunterschiedes von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ <sup>1)</sup> verstehen. So enthält beispielsweise Wasserdampf bei  $10^\circ$  bzw.  $20^\circ$  um etwa  $10\text{‰}$  bzw.  $9\text{‰}$  weniger  $^{18}\text{O}$  als das damit im Gleichgewicht stehende Wasser.

Bei der Bildung von Niederschlägen handelt es sich um eine mehr oder weniger komplizierte Folge von Verdunstungs- und Kondensationsprozessen, und die damit verbundenen Fraktionierungseffekte dürften im wesentlichen massgebend für den  $^{18}\text{O}$ -Gehalt eines bestimmten Niederschlags sein. Umgekehrt sind für das Zustandekommen eines bestimmten  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes in Anbetracht des komplexen Charakters der Niederschlagsbildung zahlreiche Möglichkeiten denkbar, so dass zur Zeit noch keine genauen und zwingenden Rückschlüsse vom  $^{18}\text{O}$ -Gehalt auf die Entstehungsweise von Nieder-

<sup>1)</sup> E. H. Riesenfeld & T. L. Chang, Z. Physikal. Ch. B 33, 127 (1936).

schlägen gezogen werden können. Immerhin lassen sich die in Tab. 1 wiedergegebenen Resultate in einfacher Weise etwa folgendermassen interpretieren:

Bei der vollständigen Auskondensation mariner Luftfeuchtigkeit wäre auf Grund des erwähnten, bei der Verdunstung auftretenden Fraktionierungseffektes ein Regen zu erwarten, der um etwa  $9\text{‰}$  ärmer an  $^{18}\text{O}$  ist als das Meerwasser. Der Vergleich mit Nr. 13 und 14 in Tab. 2 zeigt, dass die normalen Regenwässer aus Basel (Nr. 6–8), ferner die bolivianischen Niederschläge (Nr. 11–12) ungefähr einer derartigen Entstehungsweise entsprechen. Höhere  $^{18}\text{O}$ -Gehalte entstehen bei Regen, die als partielle Erstausscheidungen der Luftfeuchtigkeit zustandekommen. Eine weitere Möglichkeit zur Bildung  $^{18}\text{O}$ -reicher Niederschläge besteht darin, dass der durch trockenere Luftschichten fallende Regen teilweise wieder verdunstet. Anreicherungen dieser Art sind besonders bei kurzdauernden Schauern zu erwarten (vgl. *Teis*, l. c.), und die relativ hohen Werte für die in Tab. 1 aufgeführten Gewitterregen (Nr. 1–5) sind wohl in dieser Weise zu interpretieren. Dabei kommt der Einfluss der bei Beginn des Regens stärkern, am Ende schwächern Verdunstung durch Nr. 1 bzw. 2 deutlich zum Ausdruck. Gelangt restliche Luftfeuchtigkeit bei tiefen Temperaturen zur Kondensation, so sind entsprechend niedrige  $^{18}\text{O}$ -Gehalte zu erwarten. Dies dürfte für die Schneeproben Nr. 9 und 10 zutreffen und wurde schon früher verschiedentlich durch Dichtemessungen an Schneewasser festgestellt (*Riesenfeld & Chang*, l. c., *Teis*, l. c.).

Bemerkenswert ist die aus Tab. 1 zu entnehmende Feststellung, dass die normalen Regenwässer von Basel (Nr. 6–8), von La Paz (Nr. 11) und von Riberalta am Rio Beni im Einzugsgebiet des Amazonas (Nr. 12) einen praktisch übereinstimmenden  $^{18}\text{O}$ -Gehalt aufweisen, trotzdem die klimatischen Verhältnisse dieser 3 Orte voneinander stark verschieden sind. Dagegen ist die Variationsbreite im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt der Niederschläge eines bestimmten Ortes, unter Einbezug von Regenschauern und Schnee beträchtlich und erreicht für Basel gemäss Tab. 1 fast  $13\text{‰}$ .

*Anmerkung.* Die Untersuchung der bolivianischen Niederschläge (Nr. 11 und 12) und Oberflächenwässer (Tab. 2, Nr. 15–18) erfolgte ursprünglich zur Prüfung einer von Dr. B. Hargitay in Erwägung gezogenen Möglichkeit, wonach die im Einzugsgebiet des Amazonas (z. B. bei Riberalta) fallenden Niederschläge eine wesentliche Verarmung an  $^{18}\text{O}$  aufweisen könnten. Die angedeutete Möglichkeit könnte sich durch Vervielfachung des bei der Verdunstung von Wasser auftretenden Einzeltrenneffekts in einer zu den Vorgängen in einer Destillationskolonne z. T. analogen Weise ergeben: Marine, feuchte Luftmassen strömen vom Atlantik etwa 3000 km landeinwärts, werden an den Anden gestaut, verlieren dabei ihren Wassergehalt, und das entstehende Regenwasser fliesst im Amazonas im Gegenstrom zu den feuchten Luftmassen wieder dem Atlantik zu. Eine Vervielfachung des bei der Kondensation bzw. Verdampfung auftretenden Trenneffekts durch Ausbildung eines Haarnadelgegenstroms könnte durch Niederschlagsbildung in landeinwärts liegenden Gebieten und teilweise Wiederverdampfung dieses Wassers in küstennähern Gebieten zu-

standekommen. Die Ergebnisse in Tab. 1 und 2 zeigen nun, dass der in Erwägung gezogene Effekt praktisch genommen fehlt. Das deutet darauf hin, dass der zur Diskussion gestellte wiederholte Kreislauf (Haarnadelgegenstrom) des Wassers durch Verdampfung in küstennahen und Kondensation in küstenfernen Gebieten wenigstens zur Zeit der Probenahme praktisch nicht existierte, und dass die Wiederverdampfung der in den einzelnen Gebieten fallenden Niederschläge jeweils an Ort und Stelle erfolgt, oder dass die marine Luftfeuchtigkeit überhaupt direkt bis zu den Anden verfrachtet wird.

## 2. Oberflächenwässer.

Der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von sogenanntem „Landwasser“ (Bäche, Flüsse, Seen) ist im wesentlichen gegeben durch die mittlere  $^{18}\text{O}$ -Häufigkeit der darin enthaltenen Niederschläge. Eine Erhöhung des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes kann, besonders bei Seen, durch Verdunstung hinzutreten. Dichtemessungen zeigten bereits, dass Flüsse in ihrem Oberlauf etwas ärmer an schweren Isotopen sind als im Unterlauf<sup>1)</sup>, und dass aus Gletscherwasser gespiesene Gewässer besonders hohe Dichtedefizite aufweisen<sup>2)</sup>.

Über die im Meerwasser auftretenden Unterschiede im Gehalt an schweren Isotopen existieren zahlreiche, aus Dichtemessungen gewonnene Angaben<sup>3)</sup>, aus denen sich jedoch kein zusammenhängendes Bild über die Variationen im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt gewinnen lässt. Dagegen zeigen neuere, massenspektrometrische Untersuchungen von *Epstein* et al.<sup>4)</sup> an Meerwasserproben aus Gegenden zwischen  $8^\circ\text{S}$  und  $43^\circ\text{N}$  Breite, dass die relativen Unterschiede im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von voll marinem Wasser nur etwa  $1,7\text{‰}$  erreichen. Dabei ergibt sich ein einigermaßen linearer Zusammenhang zwischen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt und Salzgehalt, was damit erklärt wird, dass beide Anreicherungen durch Verdunstung zustande kommen. Eine systematische Abhängigkeit des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes von der Tiefe (bis 7500 m) scheint nicht vorzuliegen.

Wohl den grössten bisher bekannt gewordenen Unterschied im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt natürlicher Wässer gibt *Vrooman*<sup>5)</sup> an, der feststellte, dass das Tote Meer um etwa  $43\text{‰}$  reicher an  $^{18}\text{O}$  ist als Gletscherwasser (Lake Louise, Kanada), wobei unser Standard ungefähr in der Mitte liegen dürfte. Dass Gletscherwasser noch erheblich ärmer an  $^{18}\text{O}$  sein kann als das entsprechende Gletschereis, wird durch Versuche von *Friedman & Epstein*<sup>6)</sup> bestätigt, welche im Gleichgewicht Wasser–Eis eine Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  im Eis von  $6,5\text{‰}$  fanden.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse einiger eigener Messungen an Oberflächenwässern verschiedener Herkunft.

<sup>1)</sup> *S. Oana*, Bl. Chem. Soc. Japan **17**, 314 (1942).

<sup>2)</sup> *E. V. Teis*, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **24**, 779 (1939).

<sup>3)</sup> *A. I. Brodsky, N. P. Radtschenko & B. L. Smolenskaja*, Z. Physik. Ch. USSR. **13**, 1494 (1939); *H. E. Wirth, T. G. Thompson & C. L. Utterback*, Am. Soc. **57**, 400 (1935); *I. A. Kassatkina & K. P. Florensky*, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **30**, 822 (1941).

<sup>4)</sup> *S. Epstein, R. Buchsbaum, H. Loewenstam & H. C. Urey*, Bl. Geol. Soc. America **62**, 417 (1951).

<sup>5)</sup> *R. H. Vrooman*, zitiert nach *H. G. Thode*, Research **2**, 154 (1949).

<sup>6)</sup> *I. Friedman & S. Epstein* (unpubliziert), zitiert nach *E. Ingerson*, Bl. Geol. Soc. America **64**, 301 (1953).

**Tabelle 2.**

Relative Unterschiede  $\delta$  im  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis verschiedener Oberflächenwässer gegenüber Basler Leitungswasser.

Herkunft des Wassers	Datum	$\delta$	Probe Nr.
Meerwasser 63°03'N 2°37'W (Albatross-Exped.) .	1949	+ 9,2	13
„ 01°10'N 19°50'W (Albatross-Exped.) .	1949	+ 8,3	14
Titicacasee (3812 m ü.M., Bolivien) . . . . .	8. 50	+ 4,7	15
Rio Beni (b. Riberalta ~ 230 m ü.M., Bolivien) . .	8. 50	+ 0,7	16
Schöpfbrunnen, Riberalta . . . . .	8. 50	+ 2,1	17
Lagune Pauro b. Riberalta . . . . .	8. 50	+ 2,6	18
Rhein (b. Basel, 250 m ü.M.) . . . . .	11. 50	+ 0,6	19
Inn (b. Schuls, 1200 m ü.M., Graubünden) . . . .	9. 51	- 4,9	20
Clozzabach (Schuls, 1270 m ü.M.) . . . . .	9. 51	- 5,5	21

Sowohl das Wasser aus dem Rhein (Nr. 19) als auch dasjenige aus dem Rio Beni (Nr. 16) entsprechen in ihrem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt ungefähr dem an den entsprechenden Orten (Basel bzw. Riberalta) fallenden Regen (vgl. Tab. 1). Wie schon bei den Regenwässern festgestellt, stimmen trotz den gänzlich verschiedenen Klimata auch die  $^{18}\text{O}$ -Gehalte der beiden Flüsse – als Mittelwerte über zahlreiche Niederschläge – recht gut überein. Der Titicacasee (Nr. 15) zeigt einen im Vergleich zu dem in La Paz fallenden Regen (Tab. 1 Nr. 11) um etwa 5 $\frac{0}{00}$  erhöhten  $^{18}\text{O}$ -Gehalt, der wohl im wesentlichen als Verdunstungseffekt aufzufassen ist. Dasselbe dürfte in weniger ausgeprägtem Masse für die stagnierten Wässer bei Riberalta (Nr. 17 und 18) zutreffen. Inn und Clozza repräsentieren den niedrigen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des diese Gewässer zur Hauptsache speisenden Schmelzwassers. Die beiden Meerwässer (Nr. 13 und 14) sind ziemlich genau um eine Verdampfungsstufe reicher an  $^{18}\text{O}$  als unser Standardwasser, welches somit gerade ungefähr den  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des über dem Meer entstehenden Wasserdampfes besitzt.

Für das Folgende ist die Feststellung wichtig, dass Landwasser einen um so niedrigeren  $^{18}\text{O}$ -Gehalt aufweist, je mehr Schmelzwasser es enthält. Der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt nimmt deshalb in unsern Breiten im grossen und ganzen mit zunehmender Höhenlage ab, während ein entsprechender Effekt in den Tropen gemäss den Ergebnissen an den bolivianischen Wässern nicht vorzuliegen scheint.

*Anmerkung.* Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Vervielfachung von Trenneffekten in Systemen, in welchen die Materie im Gegenstrom zu sich selber (Haarnadelgegenstrom) geführt wird<sup>1)</sup>, wurde von *W. Kuhn* und *B. Hargitay* die Frage aufgeworfen, ob durch die in gewissen Teilen des Weltmeeres vorhandenen ausgedehnten Gegenströme eine Multiplikation des durch das Schwerefeld der Erde bewirkten Einzeltrenneffekts (z. B. Trennung von Na und K, Br und J, oder auch von Isotopen) zustande kommen könnte. Strömt z. B. Wasser im Golfstrom an der Oberfläche gegen den Nordpol und in

1) *W. Kuhn*, Chemie-Ingenieur Technik 1953, 12.

grosser Tiefe zurück gegen den Äquator, so müsste sich, falls ein gravitativer Einzeleffekt und eine Vervielfältigung desselben verwirklicht ist, am nördlichen Ende des Golfstroms eine Anreicherung der leichten, in der Äquatorgegend eine solche der schweren Ionen (bzw. Isotopen) ergeben. Die Resultate von Tab. 2 (Nr. 13 und 14) sowie alle andern  $^{18}\text{O}$ -Analysen von Meerwässern liefern aber keine Andeutungen derartiger Trenneffekte. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass gemäss hier durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen auch die relative Häufigkeit der Chlorisotopen, die ja keinen Verdunstungseffekten unterworfen ist, im südlichen (Florida) sowie im nördlichen Teil des Golfstroms (Norwegen) innerhalb von  $0,5\text{‰}$  übereinstimmt. Eine sorgfältigere Überlegung zeigt, dass sich ein Multiplikationseffekt deswegen praktisch genommen nicht ausbilden kann, weil in den Ozeanen die Einstellung der gravitativen Trennung zu langsam erfolgt. Man kann nämlich zeigen, dass in einem System, welches einen Gegenstrom zu sich selber bildet, die Vervielfältigung nur dann eintritt, wenn die Zeitdauer, innerhalb derer sich die zu vervielfältigende Konzentrationsdifferenz zwischen den vorwärts- und den rückwärtsströmenden Materieteilern einstellt, viel kleiner ist als die Zeit, innerhalb derer die im System vorhandene Konvektion einen vollständigen Zyklus der am System teilnehmenden Substanz herbeiführt.

### 3. Unterirdische Wässer.

Bei Niederschlags- und Oberflächenwässern sind es praktisch ausschliesslich die mit der Verdunstung und Kondensation verbundenen Isotopenfraktionierungen, welche zu den beobachteten Variationen im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt führen. Dagegen ist bei den unterirdischen Wässern eine weitere Möglichkeit der Veränderung im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt ins Auge zu fassen, und zwar bedingt durch den Sauerstoffaustausch zwischen Wasser und Gesteinen. Dass ein derartiger Austausch unter geeigneten Bedingungen tatsächlich auftritt, ist durch Messung der Variationen im  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von Silikaten<sup>1)</sup> und Carbonaten<sup>2)</sup> verschiedener Herkunft gezeigt worden. Die Isotopenaustauschgleichgewichte Wasser-Gestein liegen bei  $15^\circ$  ungefähr so, dass Silikate um etwa  $30\text{‰}$ , Carbonate um etwa  $22\text{‰}$ <sup>3)</sup> reicher an  $^{18}\text{O}$  sind als das sie umgebende Wasser. Zwischen  $200$  und  $300^\circ$  dürfte die Fraktionierung in beiden Fällen praktisch verschwinden.

Die von *Urey* et al.<sup>4)</sup> berechnete, sehr kleine Diffusionskonstante des  $\text{CO}_3$ -Ions im Calcit ( $D_{20^\circ} = 10^{-20}$ ) und der Umstand, dass auch feinkörnige klastische Silikatsedimente (*Baertschi* l. c. 1950), die während geologischer Zeiträume in Kontakt mit Wasser standen, keine vollständige Einstellung des O-Isotopenaustauschgleichgewichts zeigen, deuten darauf hin, dass der O-Austausch zwischen Wasser und Gesteinen in der Kälte ausserordentlich langsam erfolgt. Eine messbare Veränderung des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes von Wasser, welches durch poröses Gestein sickert, ist deshalb bei der im Vergleich zur Austauschzeit offenbar sehr kurzen Kontaktzeit nicht zu erwarten. Dagegen

<sup>1)</sup> *P. Baertschi*, *Nature* **166**, 112 (1950); *S. R. Silverman*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2**, 26 (1951).

<sup>2)</sup> *P. Baertschi*, *Nature* **168**, 288 (1951).

<sup>3)</sup> Abgeschätzt aus Angaben von *J. M. McCrea*, *J. Chem. Phys.* **18**, 849 (1950).

<sup>4)</sup> *H. C. Urey*, *H. A. Lowenstam*, *S. Epstein* & *C. R. McKinney*, *Bull. Geol. Soc. America* **62**, 399 (1951).

werden, wie durch unveröffentlichte Versuche von *Baertschi*<sup>1)</sup> gezeigt wurde, die Austauschzeiten bei höherer Temperatur sehr stark herabgesetzt. Es ist deshalb anzunehmen, dass bei hohen Temperaturen, d. h. in entsprechend grossen Tiefen, die O-Austauschreaktion zwischen Wasser und Gestein mit merklicher Geschwindigkeit abläuft. Ob dabei der <sup>18</sup>O-Gehalt des Wassers oder derjenige der Gesteine mehr verändert wird, hängt natürlich vom Mengenverhältnis des am Austausch beteiligten Wassers und Gesteins ab. Da gemäss den vorliegenden Messungen magmatische Gesteine um etwa 15‰, sedimentäre um etwa 20–38‰ reicher an <sup>18</sup>O sind als unser Standardwasser und da im Austauschgleichgewicht bei über 100° Gesteine nur um wenige ‰ reicher an <sup>18</sup>O sein können als das mit ihnen austauschende Wasser, so müsste sich ein derartiger Austausch bei erhöhter Temperatur durch eine Erhöhung des <sup>18</sup>O-Gehaltes im Wasser bemerkbar machen.

Wasser juvenilen Ursprungs, das bei Temperaturen von über 1000° im Austausch mit flüssigem Magma stand, dürfte praktisch denselben <sup>18</sup>O-Gehalt aufweisen wie das Magma, d. h. um etwa 15‰ mehr <sup>18</sup>O enthalten als unser Standardwasser. Ein direkter, experimenteller Beweis für diese Annahme steht allerdings noch aus, da die Beschaffung magmatischen Wassers ausserordentlich schwierig ist. Immerhin ergeben Messungen von *Epstein*<sup>2)</sup>, dass Wasser aus einer Fumarole des Paricutin (Mexiko), bezogen auf unsern Standard, um 12–16‰ an <sup>18</sup>O angereichert ist und somit dem <sup>18</sup>O-Gehalt der Paricutinlava (*Baertschi*, l. c. 1950; *Silverman*, l. c.) sehr nahekommt. Ebenso deuten Dichtemessungen von *Oana*<sup>3)</sup> an Fumarolenwasser des Yadake-Vulkans auf einen erhöhten Gehalt des juvenilen Wassers an schweren Isotopen.

Auf Grund des Gesagten sollte es also möglich sein, durch <sup>18</sup>O-Analysen in Thermal- und andern Quellwässern zu erfahren, ob es

1) O-Austausch zwischen Wasser und Gesteinen: Pulverisierter Calcit, Adular, Oligoklas und Quarz (mittlere Korngrösse 10–15  $\mu$ ), sowie Diatomeenerde wurden mit doppelt angereichertem H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (0,4% <sup>18</sup>O) versetzt (ca. 10 g Gesteinspulver + 20 g Wasser) und während mehrerer Wochen in 100-cm<sup>3</sup>-Kölbchen aus Jenaerglas am Rückfluss gekocht. Eine andere Serie gleicher Ansätze wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Austauschgrad wurde jeweils durch die Abnahme des <sup>18</sup>O-Gehaltes im Wasser bestimmt.

Während bei 20° nach 3 Monaten in keinem Fall ein Austausch festgestellt werden konnte, ergaben sich bei 100° folgende Austauschgrade (in % des maximal möglichen Austausches): Calcit 14%, Adular 6%, Oligoklas 8%, Quarz 4,2% (nach 100 Tagen), Diatomeenerde 24% (nach 22 Tagen).

Der Austausch erfolgt beim Calcit offenbar über das gelöste CaCO<sub>3</sub>, bei den Silikatmineralien durch Bildung hydratisierter Verbindungen an den Oberflächen der Partikeln. Dabei zeigt sich die Bildung kolloidal gelöster Silikate oder Kieselsäure durch die schon nach wenigen Tagen auftretende starke Opaleszenz des Wassers.

2) *S. Epstein* (unpubliziert), zitiert nach *E. Ingerson*, l. c.

3) *S. Oana*, Bl. Chem. Soc. Japan **14**, 279 (1939); **17**, 302 (1942).

sich um normales Sickerwasser handelt oder ob das Wasser ganz oder teilweise juvenilen Ursprungs ist. Im Hinblick auf diese Unterscheidungsmöglichkeit wurden die Variationen im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt einer grösseren Anzahl hauptsächlich schweizerischer Mineralquellen und Thermen untersucht und die Ergebnisse in Tab. 3 zusammengestellt.

Dichtemessungen anderer Autoren<sup>1)</sup> an Mineral- und Thermalwässern ergaben keine bemerkenswerten Unterschiede gegenüber normalem Frischwasser. Nach *Teis* (l. c. 1946) zeigten 4 Mineralwässer mit verschiedenem  $\text{CO}_2$ -Gehalt praktisch übereinstimmende  $^{18}\text{O}$ -Gehalte.

Tab. 3 enthält die massenspektrometrisch bestimmten Unterschiede im relativen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von 54 Thermal-, Mineral- und andern unterirdischen Wässern gegenüber Basler Leitungswasser.

Kolonne 1 enthält Bezeichnung und Ort der Quelle. Sofern nichts anderes mitgeteilt ist, handelt es sich um schweizerische Quellen. In Kolonne 2 ist die Höhe über Meer eingetragen, die für die Beurteilung des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes der Oberflächenwässer der entsprechenden Gebiete von einiger Bedeutung ist. Kolonne 3 orientiert über einige charakteristische Eigenschaften der Quellwässer<sup>2)</sup> wie Temperatur und Mineralisation, unter Verwendung folgender Abkürzungen: N: normales Wasser, C:  $\text{CO}_2$  (Säuerling), B:  $\text{SO}_4^{--}$  (salinisch, Bitterwasser); S:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}^-$ ; M:  $\text{Cl}^-$  (muriatische Wässer); A: Alkalien; E: Erdalkalien; F: Eisen; R: Radium; der Salzgehalt ist, soweit leicht zugängliche Daten vorlagen, in g/l angegeben. Kolonne 4 enthält das Datum der Entnahme, Kolonne 5 den in ‰ angegebenen Unterschied  $\delta$  im relativen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt gegenüber Basler Leitungswasser und Kolonne 6 die Nummer der Wasserprobe.

Die in Tab. 3 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen im grossen und ganzen, dass der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt der untersuchten unterirdischen Wässer demjenigen der Oberflächenwässer in den entsprechenden Quellgebieten sehr ähnlich ist, und dass in keinem Fall auch nur annähernd der für Wasser magmatischen Ursprungs charakteristische  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von +15‰ vorliegt. Sämtliche untersuchte Quellen fördern demnach zur Hauptsache vadoses Wasser zu Tage.

Eine genauere Diskussion der Ergebnisse von Tab. 3 setzt voraus, dass ein möglichst exakter Vergleich zwischen dem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt eines Quellwassers und demjenigen des im entsprechenden Einzugsgebiet einsickernden Oberflächenwassers gezogen werden kann. Dies ist insofern nur beschränkt möglich, als wir in der Regel nicht wissen, in welcher Weise eine Quelle die zeitlichen und örtlichen Variationen im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des einsickernden Oberflächenwassers mittelt. Immerhin dürften Gewässer (Bäche, Flüsse) der entsprechenden Quellgebieten einen sehr ähnlichen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt aufweisen wie im Mittel die einsickernden Wässer. So stimmen z. B. die  $^{18}\text{O}$ -Gehalte des Wassers aus dem Inn (Nr. 20) und der Clozza (Nr. 21) innerhalb von 1,7‰

<sup>1)</sup> K. Hansen, E. Rustung & J. Hveding, *J. Pharm. Chim.* **21**, 127 (1935); B. Lanyi & J. Arato, *Magyar Chemiai Folyoirat* **48**, 73 (1942); R. V. Teis, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* **53**, 135 (1946).

<sup>2)</sup> J. Cadisch, *Mitt. Lebensmittelunters. Hyg.* **27**, 216 (1936); O. Gubeli-Litscher, *Chem. Unters. von Mineralwässern*, Univ. Verlag Wagner, Innsbruck 1948.

**Tabelle 3.**

Relative Unterschiede im  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis verschiedener Quellwässer gegenüber Basler Leitungswasser.

Ort und Bezeichnung	Höhe ü. M.	Datum der Ent- nahme	Charakter der Quelle		$\delta$	Nr.	
<b>Thermalquellen</b>							
Geysir, Reykjavik (Island) . . .	~100	20. 7. 50	N		+2,6	22	
Bad Krozingen, Deutschland . . .	200	8. 7. 51	40°	CBE	-1,9	23	
Kurhaus Acquarossa . . . . .	550	20. 8. 51	25°	CER	2,7	-1,4	24
Therme Pfäfers . . . . .	690	17. 9. 51	39°	N	0,4	-5,0	25
Bad Weissenburg . . . . .	890	20.11. 51	26,5°	BE	1,4	-2,1	26
Vals . . . . .	1260	21. 9. 51	25°	BEF	2,1	-3,5	27
Leukerbad, St. Laurent-Q. . . .	1411	23. 8. 51	51°	BE	2,0	-4,9	28
<b>Mineralquellen</b>							
Lenk, Balm-Q. . . . .	1080	21. 8. 51	7°	BES	2,3	-2,3	29
Eisen-Q. . . . .	1080	21. 8. 51	7°	BE	2,1	-2,3	30
Stabio, Grotтино-Q. . . . .	360	28. 8. 51	13°	S	1,2	+0,3	31
San-Pancrazio-Q. . . . .	360	28. 8. 51	12°	S	0,9	+0,2	32
Bad Heustrich . . . . .	680	30. 8. 51	6°	AS	1,0	-1,9	33
Bad Serneus . . . . .	1000	18. 9. 51	S		0,8	-3,6	34
Bad Alvaneu . . . . .	1000	19. 9. 51	9°	BES	1,2	-5,0	35
Bad Andeer . . . . .	980	20. 9. 51	18°	BE	2,4	-3,1	36
Tenigerbad . . . . .	1270	21. 9. 51	BE		2,5	-3,5	37
Disentis, St. Placidus-Q. . . . .	1130	21. 9. 51	8°	R	0,5	-3,8	38
St. Moritz, Mauritius-Q. . . . .	1800	9. 7. 51	6°	CEF	1,8	-4,3	39
Fideris, Trink-Q. . . . .	1070	17. 9. 51	8°	CE	2,5	-4,4	40
Bergün, Ova cotschna . . . . .	1408	19. 9. 51	BEF		1,5	-4,5	41
Albula-Q. . . . .	1450	19. 9. 51	BE			-4,7	42
Ava martscha . . . . .	1550	19. 9. 51	S			-4,8	43
Rothenbrunnen . . . . .	620	20. 9. 51	17°	CE	1,2	-3,7	44
Rhâzüns . . . . .	620	20. 9. 51	18°	CE	2,1	-4,1	45
Sassal . . . . .	640	20. 9. 51	CE		1,8	-2,9	46
Peiden, St. Luzius-Q. . . . .	820	21. 9. 51	8°	CBEF	3,9	-4,9	47
Frauen-Q. . . . .	820	21. 9. 51	15°	CBE	3,9	-4,3	48
Ftan, Fuschna-Q. . . . .	1200	18. 9. 51	CBE			-5,5	49
Schuls, Untere Clozza-Q. . . . .	1270	18. 9. 51	CBEF			-6,5	50
Vi-Q. . . . .	1318	18. 9. 51	8°	CE	2,0	-5,5	51
Sotsass-Q. . . . .	1273	18. 9. 51	9°	CE	2,3	-4,8	52
Lischana-Q. . . . .	1155	18. 9. 51	7°	ACEM	5,3	-4,8	53
Plaz-Q. . . . .	1200	18. 9. 51	CE			-5,1	54
Büglgrond-Q. . . . .	1200	29. 9. 51	CE			-5,3	55
Trinkwasser . . . . .	1200	29. 9. 51	N			-4,9	56
Tarasp, Carola-Q. . . . .	1200	15. 9. 51	8°	CBEF	1,3	-4,8	57
Bonifacius-Q. . . . .	1210	18. 9. 51	6°	AEBC	5,8	-6,1	58
Emerita-Q. . . . .	1200	18. 9. 51	4°	ABCEM	15,7	-3,0	59
Luzius-Q. . . . .	1200	28. 9. 51	5°	ABCEM	17,2	-2,5	60

Tabelle 3 (Schluss).

Ort und Bezeichnung	Höhe ü. M.	Datum der Ent- nahme	Charakter der Quelle	$\delta$	Nr.
Tarasp, „Geysir“ I . . . . .	1200	18. 9. 51	9° ABCEM 10,1	-3,6	61
Neue Bad-Q. . . . .	1200	18. 9. 51	ABCEM 5,4	-4,2	62
Val Sinestra, Adolf-Q. . . . .	1500	19. 9. 51	9° ABCEM 7,5	-2,9	63
Conradin-Q. . . . .	1500	19. 9. 51	7° ABCEM 3,2	-4,9	64
Johann-Q. . . . .	1500	19. 9. 51	7° ABCEM 3,9	-4,7	65
Ulrich-Q. . . . .	1500	19. 9. 51	8° ABCEM 5,6	-3,3	66
Passugg, Ulricus-Q. . . . .	750	20. 9. 51	6° ABCM 8,8	-2,6	67
Helenen-Q. . . . .	750	20. 9. 51	7° AEC 3,8	-3,3	68
Theophil-Q. . . . .	750	20. 9. 51	9° AEC 1,6	-4,3	69
Belvedra-Q. . . . .	750	20. 9. 51	8° AEC 1,8	-3,8	70
Fortunatus-Q. . . . .	750	20. 9. 51	7° ABCM 8,8	-2,5	71
Simplon-Tunnel, km 11 (Brig).	660	10. 50	N	-6,1	72
km 9,6 . . . . .	660	30. 4. 51	N	-4,5	73
km 5,07 . . . . .	670	30. 4. 51	N	-7,1	74
km 2,9 . . . . .	680	30. 4. 51	N	-5,2	75

mit dem Trinkwasser von Schuls (Nr. 56) und den dort austretenden Mineralwässern (Nr. 50–55) überein. Für die Quellgegenden, aus denen keine Oberflächenwässer gemessen wurden, lässt sich deren  $^{18}\text{O}$ -Gehalt aus der Höhenlage und der landschaftlichen Situation ungefähr, d. h. auf etwa 2 $^0$ / $_{00}$  genau abschätzen.

Der Island-Geysir (22) scheint um etwa 2–3 $^0$ / $_{00}$  mehr  $^{18}\text{O}$  zu führen als das dort zu erwartende Oberflächenwasser. Dementsprechend wäre ein Gehalt von etwa 20% juvenilen Wassers durchaus möglich. Eine Sicherstellung könnte aber nur auf Grund eines umfangreicheren Analysenmaterials erfolgen.

Die Thermalwässer (23–28) zeigen keine Anomalien und führen offenbar nur vadoses Wasser. Diese Feststellung ist vor allem im Hinblick auf die Therme von Krozingen interessant, die mit den andern Thermen des Rheintalgrabens in einem vulkanischen Gebiet liegt und für deren Wasser von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup> juveniler Ursprung in Betracht gezogen wurde. Der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt der Krozinger Therme ist aber deutlich etwas niedriger als derjenige des Wassers des 40 km südlich gelegenen Basel (Trinkwasser = Standard, Regen Nr. 6–8, Rhein Nr. 19), was für ausschliesslich vadosen Herkunft des Thermalwassers spricht. Das Einzugsgebiet der Therme von Pfäfers liegt nach Heim<sup>2)</sup> in einer Höhe von 1000–2000 m ü. M. und die Speisung der Therme erfolgt hauptsächlich durch Schmelzwasser, was den niedrigen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von -5 $^0$ / $_{00}$  erklärt.

<sup>1)</sup> P. Kessler, Z. prakt. Geologie **35**, 33, 55 (1927); K. Hummel, ibid. **38**, 1, 20 (1930).

<sup>2)</sup> A. Heim, Vierteljahres-Schrift Natf. Ges. Zürich **73**, 65 (1928).

Die untersuchten Mineralquellen und andern unterirdischen Wässer (29–75) zeigen ebenfalls keine abnorm hohen  $^{18}\text{O}$ -Gehalte, die auf einen wesentlichen Zuschuss an juvenilem Wasser deuten würden. Vielmehr ergibt eine nähere Untersuchung in fast allen Fällen, dass der gemessene  $^{18}\text{O}$ -Gehalt mit dem zu erwartenden mittleren  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des Oberflächenwassers im Einzugsgebiet der Quellen ungefähr übereinstimmt.

Abgesehen von den sehr stark mineralisierten Quellen von Tarasp, Val Sinestra und Passugg zeigen verschiedene Quellaustritte derselben Gegend einen übereinstimmenden  $^{18}\text{O}$ -Gehalt, so z. B. bei den Quellen von Lenk (29, 30), Stabio (31, 32), Bergiun (41–43), ferner etwas weniger augenfällig bei den Quellen von Peiden (47, 48) und Schuls (50–56). Die etwas grösseren Variationen bei den Quellwässern aus dem Simplontunnel deuten auf einen relativ stark wechselnden Gehalt an Regen und Schneewasser. Dies ist durchaus verständlich, denn die Wässer stammen aus verschiedenen, mehr oder weniger Schmelzwasser führenden Gebieten des 2000–3000 m hoch überlagerten Gebirges (vgl. *Schmidt*<sup>1)</sup>).

Bemerkenswert sind die kleinen, aber sicher feststellbaren Unterschiede im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt bei den eng benachbarten Austritten der stark mineralisierten Quellen von Tarasp, Val Sinestra und Passugg. Als Regel ergibt sich, dass der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt mit zunehmender Mineralisation etwas anwächst. Die einzige Ausnahme bildet die Bonifaciusquelle (58) von Tarasp, die aber auch etwa 2 km von den andern Tarasper Quellen entfernt entspringt. Dass es sich bei dieser Regel nicht etwa um die Auswirkung eines Salzeffektes bei der Einstellung des  $\text{CO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ -Austauschgleichgewichtes handelt, konnte dadurch gezeigt werden, dass die durch Destillation gereinigten Wässer innerhalb von 0,5‰ dieselben Unterschiede im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt ergaben wie die nicht destillierten. *Teis* (l. c. 1946) fand an 35 Mineralwässern bei den am schwächsten mineralisierten die geringste Dichte, was unserm Befund entsprechen würde, obwohl *Teis* die Dichteschwankungen auf entsprechende Variationen im Deuteriumgehalt der Wässer zurückführt und ein Zusammenhang mit der hier gefundenen Regel durchaus nicht vorliegen muss.

Die Ergebnisse an den Wässern von Tarasp, Val Sinestra und Passugg deuten darauf hin, dass die am schwächsten mineralisierten Wässer den normalen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt, d. h. denjenigen des entsprechenden Oberflächenwassers besitzen. Die im Vergleich hiezu maximal um etwa 2,5‰ an  $^{18}\text{O}$  angereicherten, stärker mineralisierten Quellen müssen demnach auf ihrem unterirdischen Weg irgendwo  $^{18}\text{O}$  aufgenommen oder  $^{16}\text{O}$  im vermehrtem Masse abgegeben haben. Über die dabei wirksamen Prozesse lassen sich vorläufig aber nur Mut-

<sup>1)</sup> *C. Schmidt*, Die Geologie des Simplongebirges und des Simplontunnels. Rektorats-Programm der Universität Basel 1906/07. Verlag F. Reinhardt, Basel (1908).

massungen anstellen. Die Mineralisation erfolgt bei allen drei betrachteten Quellgruppen im Bündnerschiefer und zwar unter massgebender Beteiligung der reichlich vorhandenen Kohlensäure, an der die meisten der Quellwässer (Nr. 57–71) praktisch gesättigt sind (vgl. *Cadisch* l. c.). Die Stärke der Mineralisation ist ein gewisses Mass für die Grösse der Wechselwirkung zwischen Wasser und Gestein und damit offenbar auch für das Ausmass des hierbei auftretenden O-Austausches oder der einseitigen Überführung von O aus dem Gestein ins Wasser. Eine Zufuhr von  $^{18}\text{O}$  aus dem Gestein ins durchsickernde Wasser wäre unter Mitwirkung des  $\text{CO}_2$  durchaus möglich, vorausgesetzt dass die Bündnerschiefer den ihnen als Sedimentgesteine zukommenden relativ hohen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt bewahrt haben.

Es ist unwahrscheinlich, dass eine Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  in den stark mineralisierten Wässern durch O-Austausch mit grossen Mengen an durchströmendem  $\text{CO}_2$  zustande kommt, obwohl sich auch zwischen Totalgehalt an gebundenem und freiem  $\text{CO}_2$  einerseits und  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des Wassers andererseits ein Parallelismus feststellen lässt. Der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des zur Verfügung stehenden  $\text{CO}_2$  dürfte zur Erzeugung eines derartigen Effekts zu niedrig sein, wie eine Messung an dem aus einer Mofette (Mofetta da Ciuns, Schuls) austretenden  $\text{CO}_2$  ergab. Der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt dieses  $\text{CO}_2$  entspricht nämlich dem O-Austauschgleichgewicht zwischen  $\text{CO}_2$  und einem grossen Überschuss an Wasser mit dem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von  $-7\text{‰}$  bei einer Temperatur von etwa  $10^\circ$ .

Gegen eine Zumischung juvenilen Wassers, von dem die stärksten mineralisierten Quellen gemäss ihrem  $^{18}\text{O}$ -Überschuss etwa 15 % enthalten müssten, sprechen neben der allgemeinen geologischen Situation die tiefen Quelltemperaturen und das Fehlen eines Zusammenhanges zwischen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt und der Konzentration an Mineralbestandteilen wie Borsäure, für die juvenile Herkunft in Frage käme.

#### 4. Wässer aus Mineralien.

Das in Mineralien gebundene oder als Kristallwasser vorhandene Wasser ist durch Dichtemessungen schon verschiedentlich auf seine Isotopenzusammensetzung hin untersucht worden<sup>1)</sup>, dagegen fehlen zuverlässige Messungen des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes. Im Falle von Silikatmineralien wie Serpentin, Chlorit usw. ist der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des gebundenen Wassers besonders im Hinblick auf die stattgehabte Metamorphose von Interesse. Die Bestimmung des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes von Kristallwasser, z. B. aus Gips, kann über die Herkunft des Wassers Aufschluss geben, also z. B. darüber, ob ein Gipskristall aus eindunstendem Wasser entstand oder ob er sekundär, etwa durch Wasseraufnahme aus Anhydrid, gebildet wurde.

<sup>1)</sup> *E. H. Riesenfeld & M. Tobiank*, B. **68**, 1962 (1935); *E. H. Riesenfeld & H. E. Riesenfeld*, B. **67**, 1659 (1934); *J. S. Anderson, R. H. Purcell, T. G. Pearson, A. King, F. W. James, H. J. Emeléus & H. V. A. Briscoe*, Soc. **1937**, 1492; *V. I. Vernadsky, A. P. Vinogradov & R. V. Teis*, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **31**, 573 (1941).

Die Gewinnung der Wässer, deren relative Abweichungen im  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von Basler Leitungswasser in Tab. 4 wiedergegeben sind, erfolgte durch Erhitzen der Gesteinspulver und Kondensation des hierbei austretenden Wasserdampfes.

Die Gesteinsproben Nr. 76—81 (Tab. 4) wurden in Mengen von 50—100 g in einem nicht gasdicht verschlossenen Behälter aus Nickelblech in einem vakuumdichten Quarzrohr ( $\varnothing = 50$  mm) bei einem Druck von 0,1—1 mm Hg auf etwa  $1200^\circ\text{C}$  erhitzt; der kontinuierlich abgepumpte Wasserdampf wurde in einer mit Trockeneis gekühlten Vorlage vollständig ausgefroren.

Das Entwässern der Gipsproben (Nr. 82—91), zu Anhydrit erfolgte unter Normaldruck in einem mit absteigendem Kühler versehenen Pyrexkolben durch Erhitzen auf etwa  $400^\circ\text{C}$ .

Die auf diese beiden Arten erhaltenen, meist ziemlich unreinen Wässer wurden durch Reaktion mit sehr wenig Natrium alkalisch gemacht und unter Zugabe von etwas Kaliumpermanganat (einige mg pro  $\text{cm}^3$ ) vollständig destilliert.

**Tabelle 4.**

Relative Unterschiede  $\delta$  im  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von Wasser aus verschiedenen Mineralien gegenüber Basler Leitungswasser.

Mineral	Fundort	Dehydrat.- Temperatur	$\text{H}_2\text{O}$ - Ausbeute	$\delta$	Nr.
Chlorit	?	550—1200 <sup>0</sup>	5%	-0,2	76
Serpentin	Val Morobbia	360—1200 <sup>0</sup>	12,1%	-1,1	77
Serpentin	?	360—1200 <sup>0</sup>	12,5%	-1,1	78
Aktinolith	Riale della Bolla, Verzasca	700—1100 <sup>0</sup>	2%	-2,6	79
Desmin	Bergell	150—750 <sup>0</sup>	16%	+2,9	80
Natrolith	?	150—900 <sup>0</sup>	11%	+6,6	81
<i>Gips</i>					
kristallin	Bosco, Sizilien	80—300 <sup>0</sup>	19%	+18,0	82
Kristalle	Tarquina Corneta (Rom)			+12,7	83
Kristalle	Noisy le Sec (Paris)			+11,5	84
Kristalle	Tülingen, Tunnel (Deutschland)			+10,1	85
Kristalle	Nobiallo			+3,3	86
sek. Krist.	Nobiallo			+3,4	87
Kristalle	Santolea (Spanien)			+3,1	88
Kristalle	Moutier			+1,5	89
kristallin in zerrissenem Gestein	Schottwien am Semmering (Österreich)			+6,4	90
Gekröseegips	?			-2,6	91

Die Wasserproben Nr. 76—79, die aus Mineralien mit stark gebundenem Wasser stammen, besitzen praktisch den  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von Frischwasser. Dieser Befund weicht insofern von demjenigen von *Vernadsky* et al. (l. c.) ab, als diese Autoren in 7 ähnlichen metamorphen Gesteinen (Chlorit, Serpentin, Talk) durch Dichtemessungen  $^{18}\text{O}$ -Anreicherungen in der Grössenordnung von 30—60‰ gegen Frischwasser feststellten und nur in 2 Fällen (Serpentin und Ophit) Werte fanden, die ungefähr mit denjenigen der Proben Nr. 76—79

übereinstimmen. Ebenso stellten *Anderson et al.* (l. c.) für Wasser aus 2 Muskoviten eine gegenüber Frischwasser um 0,8 und 3,4  $\gamma$  erhöhte Dichte fest. Der Vergleich aller dieser Ergebnisse zeigt, dass der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des in metamorphen Silikaten gebundenen Wassers offenbar sehr unterschiedlich sein kann. Ob entsprechende Unterschiede auch in dem das Silikatgerüst aufbauenden Sauerstoff vorliegen, lässt sich mangels entsprechender Messungen noch nicht sagen. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass eine derartige Differenzierung im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von Silikaten im Verlaufe ihrer Metamorphose zustande kam, indem bei trockener Metamorphose der ursprüngliche  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des Gesteins erhalten blieb, bei Anwesenheit grosser Mengen von Wasser dagegen gemäss dem Austauschgleichgewicht eine Veränderung im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt eintrat, ähnlich wie dies für die metamorphen Kalke festgestellt wurde (*Baertschi*, l. c. 1951). Die bisher gemessenen  $^{18}\text{O}$ -Gehalte von Silikaten liegen in unserer Skala durchwegs oberhalb von +12 $\text{‰}$ , und die von *Silverman* (l. c.) untersuchten metamorphen Silikatgesteine weisen Werte von etwa +20 $\text{‰}$  auf. Dies deutet darauf hin, dass der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des an Wasserstoff gebundenen Sauerstoffs in ein und demselben Mineral kleiner ist als derjenige des an Silicium gebundenen Sauerstoffs, der das eigentliche Silikatgerüst aufbaut. Eine derartige Isotopenverteilung wäre auf Grund unserer Kenntnisse über die Lage von Isotopenaustausch-Gleichgewichten durchaus verständlich.

Bei Desmin (Nr. 80) wurde eine deutliche Isotopenfraktionierung im Verlaufe der Entwässerung festgestellt. Der angegebene Mittelwert von +2,9 $\text{‰}$  ergab sich aus dem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt einer ersten Fraktion (bis ca. 100 $^\circ$ ) mit -2,3 $\text{‰}$  und einer zweiten (bis 750 $^\circ$ ) mit +4,9 $\text{‰}$ . Dieses Verhalten und die positiven Werte für die Zeolithe (Nr. 80 und 81) lassen vermuten, dass diese Mineralien im Kontakt mit Wasser  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  etwas bevorzugt aufnehmen.

Eine ähnliche Isotopenfraktionierung bei der Wasseraufnahme wurde im Falle von Gips direkt gemessen. Beim Verrühren von pulverisiertem, entwässertem Gips in einem grossen Überschuss von Wasser bekannten  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes bei 20 $^\circ$  entstand ein Hydrat, dessen Kristallwasser um 3,5 $\text{‰}$  an  $^{18}\text{O}$  angereichert war. Da für diesen kleinen Fraktionierungseffekt eine nur geringfügige Temperaturabhängigkeit zu erwarten ist, kann aus den Unterschieden im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des Kristallwassers von Gipsproben verschiedener Herkunft in guter Näherung auf entsprechende Unterschiede im  $^{18}\text{O}$ -Gehalt der Wässer, aus denen die Kristallisation erfolgte, geschlossen werden<sup>1)</sup>. Dies setzt natürlich voraus, dass im Verlaufe der weitem Geschichte der Gipsablagerungen kein Austausch des Kristallwassers mit Wasser aus der Umgebung stattfand.

<sup>1)</sup> *Riesenfeld & Tobiank* (l. c.) wiesen bereits auf die Möglichkeit hin, aus Dichtevergleichen von Kristallwässern zu Aussagen über die Herkunft der entsprechenden hydratisierten Salze zu gelangen.

Gemäss den obigen Feststellungen lässt sich über die Bildungsweise der in Tab. 4 angegebenen Gipsarten (Nr. 82–91) folgendes aussagen: Die Proben 82–85 wurden aus Wasser mit relativ hohem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt (etwa 7–15‰) ausgeschieden, wobei es sich durchwegs um Kristallisation aus eindunstenden Lösungen gehandelt haben dürfte. Der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des Wassers, aus dem die Proben Nr. 83–85 ausgeschieden wurden, entspricht unter Berücksichtigung der oben erwähnten Isotopenfraktionierung ungefähr dem des Meerwassers (Nr. 13, 14). Der Gips von Bosco (Nr. 82) entstammt offenbar einem wesentlich intensiver verdunstenden Binnenmeer, doch könnte das Kristallwasser gemäss seinem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt auch magmatischer Herkunft sein. Bei Probe Nr. 90 könnte es sich um eine primär marine Ablagerung handeln, die in der Folge durch partielle Aufnahme von Frischwasser noch verändert wurde. Die Gipskristalle Nr. 86–89 sind durch Kristallisation aus gewöhnlichem Frischwasser, wie es etwa unserm Standard entspricht, entstanden. Offenbar handelt es sich hierbei um die Bildung von Gips aus Anhydrid durch Hydratisierung mit Sickerwasser oder um Auskristallisationen von Gips aus Sickerwasser, das andernorts mit Gips gesättigt wurde. Der Kristall Nr. 86 war auf einer Fläche mit zahlreichen Kriställchen jüngern Datums (Nr. 87) besetzt. Der Vergleich der  $^{18}\text{O}$ -Analysen zeigt, dass die zu verschiedenen Zeiten stattgehabte Ausscheidung der beiden Gipsarten aus Wasser mit demselben  $^{18}\text{O}$ -Gehalt erfolgte. Auch der Gekrösegips (Nr. 91) wurde, wie die  $^{18}\text{O}$ -Analyse zeigt, durch Frischwasser hydratisiert.

#### Zusammenfassung.

Die relativen Unterschiede im  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von 91 Wässern natürlicher Herkunft gegenüber Basler Leitungswasser (als Standard) werden massenspektrometrisch gemessen und in ‰ des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses im Standardwasser angegeben. Für die Isotopenanalyse wird ein einfaches Verfahren, das zu exakten Resultaten führt, beschrieben. Die Untersuchung umfasst 12 Niederschlags- und 9 Oberflächenwässer, ferner 54 unterirdische Wässer (mit 51 schweizerischen Mineral- und Thermalwässern) und 16 durch Dehydratisierung von Mineralien gewonnene Wässer. Die Ergebnisse werden unter Einbezug entsprechender, früher durchgeführter Isotopenanalysen diskutiert.

Für die in Basel fallenden Niederschläge ergeben sich folgende Abweichungen vom  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis (oder  $^{18}\text{O}$ -Gehalt) des Standardwassers: Schnee  $-6,8$ ‰, normaler Regen  $+0,4$ ‰, Gewitterregen  $+4,5$ ‰. Die Variationsbreite beträgt nahezu 13‰. Die bolivianischen Niederschläge entsprechen ungefähr dem in Basel fallenden normalen Regen.

Oberflächenwässer (Meer, Seen, Flüsse, Bäche) zeigen die auf Grund der sie speisenden Niederschläge und der Verdunstungseffekte

zu erwartenden  $^{18}\text{O}$ -Gehalte. Schmelzwasser ist durch einen besonders niedrigen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt ausgezeichnet.

Bei den unterirdischen Wässern besteht die Möglichkeit einer Veränderung des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes durch Sauerstoffaustausch mit Gesteinen, der in der Kälte sehr langsam, bei  $100^{\circ}$  dagegen, gemäss beschriebenen Versuchen, mit bemerkenswerter Geschwindigkeit erfolgt. Für Wasser juvenilen Ursprungs wäre der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des Magmas, d. h. in unserer Skala der Wert von ungefähr  $+15\text{‰}$  zu erwarten. Dagegen liegen die  $^{18}\text{O}$ -Gehalte aller untersuchter Quellwässer zwischen  $+2,6$  (Island-Geysir) und  $-7,1\text{‰}$  (Simplontunnel) und entsprechen im allgemeinen dem mittleren  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des Oberflächenwassers in den Einzugsgebieten der betreffenden Quellen. Es kann deshalb mit grosser Sicherheit in fast allen Fällen auf vadose Herkunft der Quellwässer geschlossen werden.

Verschieden stark mineralisierte Quellen eines bestimmten Bezirks (Tarasp, Val Sinestra, Passugg) weisen einen mit zunehmender Mineralisation steigenden  $^{18}\text{O}$ -Gehalt auf, dessen möglicher Ursprung diskutiert wird.

Für das in einigen metamorphen Silikaten gebundene Wasser wird ein  $^{18}\text{O}$ -Gehalt gefunden, wie er in normalem Frischwasser auftritt, während andere Autoren wesentlich höhere  $^{18}\text{O}$ -Gehalte feststellten, so dass auf eine entsprechend grosse Variationsbreite geschlossen werden muss. Es wird auf die möglichen Zusammenhänge mit dem  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des Silikatgerüsts und mit den bei der Metamorphose herrschenden Bedingungen hingewiesen.

Die gefundenen Variationen der  $^{18}\text{O}$ -Häufigkeit im Kristallwasser von Gips werden mit dessen Entstehungsweise in Beziehung gebracht. Kristallwasser mit relativ viel  $^{18}\text{O}$  resultiert bei der Auskristallisation aus eindunstenden Lösungen;  $^{18}\text{O}$ -Gehalte, die etwa dem Frischwasser entsprechen, deuten auf sekundäre Bildungen unter Einwirkung von Sickerwasser hin.

Herrn Prof. Dr. *W. Kuhn*, der mir die Durchführung der Untersuchungen ermöglichte, bin ich für sein förderndes Interesse zu grossem Dank verpflichtet. Für die Beschaffung von Material und zahlreiche Hinweise danke ich den Herren Prof. *J. Eugster* (Bern), *H. Peterson* (Göteborg), *M. Reinhard*, *L. Vonderschmidt*, *E. Wenk* (Basel), ferner Herrn Vizekonsul *M. Hauri* (La Paz) und den Herren Dr. *P. Gräter*, Dr. *O. Grütter*, Dr. *B. Hargitay*, Dr. *L. Jenny* (Basel), P. D. Dr. *O. Gubeli* (Zürich), und insbesondere Herrn Dr. *J. O. Rauch*, Gemeindepräsident von Schuls. Dank gebührt ferner den Verwaltungen der in Tabelle 3 angeführten Thermen und Mineralquellen für die Unterstützung bei der Entnahme der Wässer.

Die Durchführung der Arbeit wurde durch Mittel aus der *Eidgenössischen Volkswirtschafts-Stiftung* und aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes* ermöglicht, wofür ebenfalls gedankt sei.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.