

# Uran im Quellengebiete von Franzensbad

Von

J. HOFFMANN

Institut für chem. Technologie anorganischer Stoffe der Techn. Hochschule Wien

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 5. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 6. 1940)

## 1. Die geologischen Verhältnisse.

Das Egerer-Franzensbader Becken ist im wesentlichen von Urtonschiefer umrahmt und wird von der Braunkohlenformation erfüllt<sup>1</sup>. Die Mineralquellen entspringen teils dem Moor, teils kristallinem Schiefergestein sowie tertiären Schichten. Ihre Temperaturen liegen zwischen 9 bis 13°; sie sind wärmer als die mittlere Jahrestemperatur<sup>2</sup>. Man unterscheidet im wesentlichen drei Quellgruppen:

a) Die Quellen von Franzensbad und dem Moor (Soos), die teilweise dem Glimmerschiefer entspringen.

b) Eine nördliche Quelle sowie die Quellen von Fleißen und Steingrub, die aus dem Glimmerschiefer entspringen.

c) Eine südliche Quelle als Anschluß an die Königswarter-Marienbader Quellen sowie die Quellen von Konradsgrün und Säuerlinghammer, die aus dem Phyllit austreten.

Den wesentlichen Untergrund des Moorlagers und des Stadtteiches bildet ein Hangendletten, der durch kaolinisierte Lagen in Sand übergeht. Das Moorlager wird von Süßwasser und Mineralquellen durchflossen. Stellenweise entströmt Kohlensäure und Schwefelwasserstoff<sup>3</sup>. Südlich vom Moorlager liegt der Schichtenvulkan Kammerbühl, dessen Entstehung mit Aufbau- und Gliederungsänderungen der Alpen und Karpathen zusammenhängt, wobei das Basaltmagma des Kammerbühls und des Eisenbühls emporgehoben wurde. Er ist ein Melilith führender Basalt, der Einsprenglinge von Olivin, Augit und Magnetit enthält.

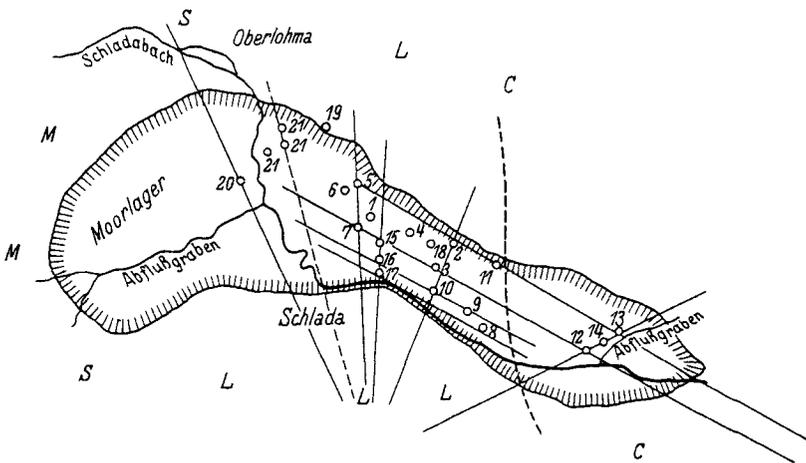
<sup>1</sup> Lignit, Braunkohle, mitteloligozäner Sandstein (vorbasaltische Stufe), oberoligozäne Tone, miozäner Cyprisschiefer mit Kalkeinlagerung (nachbasaltische Stufe); grobkörnige Kohlennester (unterbasaltische Stufe). Der Kohlenbergbau beginnt zum Schutz der Quellen erst bei Königsberg/Eger.

<sup>2</sup> 7,3°.

<sup>3</sup> Umsetzung:  $\text{SO}_4'' + \text{C} \rightarrow \text{S}'' + \text{CO}_3\text{H}' \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ ? STOKLASA hält das Gas für vulkan.

Seine rundlichen Hohlräume sind nicht selten mit grünem Augit ausgekleidet. Der vom Grafen STERNBERG entdeckte Eruptionsschlot, der durch Phyllit und aufgelagertem roten, glimmerigen Letten emporsteigt, erreicht nicht den Gipfel des Vulkans. Bei einstigen Schachtführungen wurden im Vulkankegel Schlacken, Lapilli, Bomben und Quarzit, sowie Glimmerschiefer und Phyllit angeteuft. Gedrehte Lavastücke waren bis zum Ausmaß eines Meters anzutreffen; die Bruchstücke von Quarzit, Glimmerschiefer und Phyllit sind häufig rot gefärbt, mitunter auch glasis überzogen. Die Bomben sind nur selten frei vom Gestein der Tiefe. Der anfänglich fast senkrecht aufsteigende, gegen den Gipfel nahezu wagrecht verlaufende, im Westen des Schuttkegels schräg abfließende Lavastrom zeigt in der Gipfelnähe größere Hohlräume; am Westabhang des Vulkankegels liegt der Strom, der deutliche Fließstruktur erkennen läßt, frei. Darüber, ob mehrere Vulkanausbrüche erfolgten, sind die Meinungen ge-

#### Das Quellengebiet von Franzensbad.<sup>4</sup>



L = Letten, S = Sand, M = Moor, C = Cyprisschiefer

Die mit B bezeichneten Quellen sind Badequellen. Die Quellen 12, 13 und 14 (Badehaus IV) wurden früher Kaiserbadquellen genannt. 1919 wurde im Kaiserbad eine Tiefbohrung vorgenommen und die hierbei erfaßte Quelle von da an Kaiserbadquelle genannt. Die durch den Druck hervorgehobenen Quellen werden in der Abhandlung besprochen.

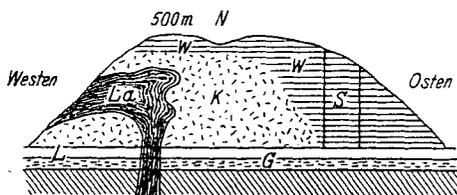
1. Franzensquelle. — 2. Salzquelle. — 3. Wiesenquelle. — 4. Neuquelle. — 5. Luisenquelle B. — 6. Kalter Sprudel. — 7. Loismannquelle B. — 8. Dr. Cartellierquelle B. — 9. Stahlquelle. — 10. Palliardiquelle B. — 11. Kaiserbadquelle B. — 12. Nataliequelle. — 13. Stephaniequelle. — 14. Herkulesquelle. — 15. Glauberquelle 3. — 16. Kirchspringer. — 17. Glauberquelle 4. — 18. Adlerquelle B. — 19. Glauberquelle 1. — 20. Glauberquelle 2. — 21. Westendquellen.

<sup>4</sup> Unter Mitbenützung des geologischen Führers des neunten Geologenkongresses.

teilt; jedenfalls wurde zum Ende der Eruption der Schlot verschlossen. Die Vertiefung auf dem Gipfel des Schuttkegels, die man ehemals für den Krater hielt, ist eine Schurfnarbe<sup>5</sup>. Wagrecht gelagerte Schichten der Auswürflinge sind bereits auf dem Berggipfel, günstiger bei der an der Ostseite des Berges gelegenen Schottergrube dadurch unterscheidbar, daß hier rote, braune und schwarze Lagen abwechseln; man zählte ungefähr vierzig, durch die Färbung unterscheidbare Schichtungen. Man nimmt die Lagerung dadurch entstanden an, daß die verschiedenen in die Luft geschleuderten Auswürflinge einerseits entsprechend ihrer Gestaltung und ihres Gewichtes zur Ablagerung kamen, andererseits die herrschende Windrichtung (BERZELIUS) die Entstehung wagrechter Schichtung unterstützte.

Aus der Übersicht der Franzensbader Quellen<sup>6</sup> ist zu entnehmen, daß ihr Alkaligehalt stets einem Mehrfachen der Erdalkalisalzmenge entspricht. Die Quelllösungen scheinen eine Folge alkaliärmerer Tiefenwasser, einschließlich vadoser Zufüsse der Tertiärschichten zu sein. Ihr thermaler Charakter geht aber nicht nur aus den Chloridmengen, sondern zweifellos aus ihrem Borsäuregehalt hervor, der die Tätigkeit von Fumarolen voraussetzt. Aus der Skizze des Moorigers ist zu ersehen, daß die Quellen einer NWSO verlaufenden Zone angehören, die offen-

Bauskizze vom Schichtenvulkan  
Kammerbühl<sup>7</sup>.



La = der mit Lava erfüllte Schlot. — K = der aus unregelmäßig gelagerten Auswürflingen entstandene Vulkankegel. — r = Wagrecht geschichtete Auswürflinge. — W = Wagrechte Schichtung der Auswürflinge mit verschiedenfarbigen Lagen. — S = Schottergrube. — L = roter, hartgebrannter Letten. — G = Glimmerschiefer. — Ph = Phyllit.

N ist eine Schurfnarbe; der Krater wurde nach dem Ausbruch verschlossen und liegt nicht zu Tag.

<sup>5</sup> Führer des neunten Geologenkongresses. Es wird auf die gegenteilige Behauptung J. STOKLASAS und J. PENKAVAS (Biol. d. Ra. u. d. radioakt. Elem., Berlin, 1932, Abb. 30 „Der Krater des Kammerbühls“) verwiesen, wo innerhalb der Schurfnarbe noch ein künstlicher Kegel mit kraterartiger Vertiefung eingefügt wurde, den weder der Verfasser jemals sah, noch ist er auf photographischen Aufnahmen des Herrn Baurates Ing. M. PIRZL vorhanden.

<sup>6</sup> Verlag Kurstadt Franzensbad: Analysentafel.

<sup>7</sup> Unter Mitbenützung des geologischen Führers des neunten Geologenkongresses.

sichtlich dem Verlauf des Schladebaches folgt. Die Sperrstelle der in die tertiären Schichten eindringenden Quellwässer wird im Westen des Moorlagers angenommen. Es lassen sich nicht nur Zusammenhänge einzelner Quellaustritte, sondern auch Schnittlinien gehäufte Quellmündungen erkennen. Die Richtungsangleichung der Quellen des Moorlagers mit nördlich und südlich vom Moore austretenden Quellen ist offensichtlich. Die Schnittlinien gehäufte Quellaustritte des Moorlagers scheinen einem gemeinsamen Schnittpunkt zuzustreben.

## 2. Das Ziel der Untersuchung

war die allenfalls ermittelbare Uranmenge, als Muttersubstanz der radioaktiven Stoffe, im engeren, stellenweise auch im weiteren Quellengebiet beim Gestein, einzelnen Mineralien und einigen Quellen festzustellen.

## 3. Das Untersuchungsmaterial

wurde hauptsächlich vom Bauamte Franzensbad beige stellt. Herr Baurat Diplom. Ing. M. PIRZL sorgte im Herbst 1939 für eine fachmännische Abnahme der Kaiserbadquelle und der Dr. Cartellieri-Quelle, im Frühjahr 1940 der der Stahlquelle, die in Weißglasflaschen<sup>8</sup> aufgefangen, dicht verkorkt und mit dem Amtssiegel der Stadt versehen, beschleunigt versendet und nach Ankunft in Wien sofort untersucht wurden.

## 4. Die Analyse.

Bei den Untersuchungen wurden zwei Verfahren kombiniert, die gestatteten, Uranmengen, die nach anderen Verfahren nicht mehr erfaßbar sind, mengenhaft zu ermitteln.

### A. Das chemische Verfahren

Durch chemische Methoden wurden sämtliche die physikalische Bestimmung der Uranmengen störenden Ionen beseitigt und die Uranmengen, die in keinem Fall wägbare waren, genau abgetrennt. Mit Rücksicht auf das eigentliche Ziel der Untersuchungen sind nur in einzelnen Fällen Teil- und nur ausnahmsweise Gesamtanalysen vorgenommen worden.

### B. Das physikalische Verfahren.

Die nach A abgetrennten, unsichtbaren Uranmengen waren zur Aktivierung genau gewogener Fluoridgläser gleicher Form

<sup>8</sup> Nach gemachten Erfahrungen sind die im Sudetengau hergestellten olivgrünen Mineralwasserflaschengläser stets uranhaltig.

benützt<sup>9</sup> worden, deren Leuchtstärke im Ultraviolett mit Fluoridgläsern bekannten Urangeltes verglichen wurde.

### 5. Das Gestein des Kammerbühls.

#### 1. Dichter Basalt<sup>10</sup>.

Die 25 mg schweren, mit Uran aktivierten Fluoridgläser ergaben durchschnittlich  $5 \cdot 10^{-9}$  gU; die Uranmenge ist deshalb entsprechend  $E = 1'000$  g und der gleichen Menge NaF:  $2 \cdot 10^{-7}$  gU/g dichter Basalt =  $2 \cdot 10^{-5}$  % U.

#### 2. Vulkane Bombe.

Der nahezu kuglige Auswürfling vom ungef. Durchmesser,  $d = 8.5$  cm ließ nach Verdünnungsversuchen der ursprünglich mit der Uranmenge aktivierten Gläser  $6 \cdot 10^{-9}$  gU in Rechnung stellen, woraus sich ergibt:  $2.4 \cdot 10^{-7}$  gU/g vulkane Bombe =  $2.4 \cdot 10^{-5}$  % U.

#### 3. Das Baumaterial des schwarzen Turmes in Eger,<sup>11</sup>

das dem Volksmunde nach vom Kammerbühl stammen soll, ergab  $2 \cdot 10^{-7}$  gU/g schwarzes Gestein =  $2 \cdot 10^{-5}$  % U.

Vergleicht man die bereits früher vorgefundenen Uranwerte<sup>12</sup> der grauen vulkanen Schlacke mit  $1 \cdot 10^{-7}$  gU/vulkane Schlacke =  $1 \cdot 10^{-5}$  % U, der schwarzen Schlackenkerne, die sich in den lichter gefärbten vulkanen Schlacken eingeschlossen finden, mit  $2 \cdot 10^{-7}$  gU/g Schlackenkerne =  $2 \cdot 10^{-5}$  % U, der Lava mit großen Blasenräumen mit  $2 \cdot 10^{-7}$  gU/g Lava =  $2 \cdot 10^{-5}$  % U, so ist zu ersehen, daß der Urangelhalt des dichten Basaltes und der der Schlackenkerne, sowie der Lava untereinander und außerdem mit dem Baumaterial des schwarzen Turmes übereinstimmen. Die Unterschiede im Urangelhalt des dichten Basaltes und der lichter gefärbten vulkanen Schlacken erscheinen in den augenblicklichen Zusammensetzungen<sup>13</sup> erklärt:

<sup>9</sup> F. HERNEGGER und B. KARLIK, Die quant. Bestimmung sehr kleiner U-Mengen. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II a), 144, 5./6. H. (1934), 217—225.

<sup>10</sup> Den höchsten U-Gehalt ließen stark saure Eruptivgesteine, den niedrigsten basische feststellen (J. HOFFMANN, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II a), 148, 3./4. H. (1939), 189—205. Jüngste Laven des Vesuvs (G. KIRSCH, Geol. u. Radiakt. Wien—Berlin (1928) machen eine Ausnahme; Radioaktivitätsunterschiede zeigen Kontinental- und Plateaubasalte (G. BERG, Chem. Elemente d. Erde, Leipzig (1932) 136. Basalte der Franzensbader Umgebung gibt STOKLASA u. PENKAVA mit 3 bis  $6.7 \cdot 10^{-12}$  g Ra, daher auffallend hoch an.

<sup>11</sup> Eine Feste gegen Avareneinfälle.

<sup>12</sup> J. HOFFMANN, l. c.

<sup>13</sup> Entsprechend  $18.3$  cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>,  $1$  cm<sup>3</sup> =  $0.605733$  Fe =  $10.4991$  gFe, während die verwitterte Schlacke entsprechend des Verbr. von  $17.7$  cm<sup>3</sup>,  $10.14$  g Fe ergab.

Dichter Basalt<sup>14</sup>: 50'01 % SiO<sub>2</sub>, 7'79 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4'64 % FeO; 1'23 % H<sub>2</sub>O+  
 Vulkane Schlacke: 49'84 % SiO<sub>2</sub>, 2'68 % H<sub>2</sub>O+

Bei der großblasigen Lava wurden die Werte gefunden  
 49'74 % SiO<sub>2</sub>, 29'94 Sesquioxhydrat.

Ob der vorgefundene Höchstwert des Urans bei der vulkanen Bombe durch ihre Herkunft (Tiefenverhältnisse) oder dadurch bedingt wurde, daß möglicherweise die Kugelform gegen Verwitterungseinflüsse günstiger Stand hielt, ist nicht zu entscheiden.

#### 4. Der Glimmerschiefer<sup>15</sup>.

Das Gestein stand nur in Form angewitterter Stücke zur Verfügung. Der wolkige Silikataufschluß wies auf einen geringen Kieselgehalt hin, der mit 56'63 % SiO<sub>2</sub> verhältnismäßig hoch erscheint. In der mit Schwefelwasserstoff gefüllten Sulfidspur konnte mit Tetrachlorkohlenstoff-Dithizon eine schwache Spur Kupfer, mit Diphenylcarbazid, Merkuronitrat und Bleiacetat eine stärkere Spur Chrom nachgewiesen werden. Die Reaktionen auf Antimon, Nickel, Vanadin, Wismut und Zirkon waren negativ. Neben Phosphat- sowie Sulfationen und Chlor war noch entsprechend der Fluoreszenzstärke von 10<sup>-8</sup>gU und der Einwaage von 2'0504g Gestein bestimmbar: 1'95·10<sup>-7</sup>gU/g verwitterter Glimmerschiefer = 2·10<sup>-5</sup> % U.

#### 5. Roter Letten.

Für seine Wärmevergangenheit sind bezeichnend: Das Gestein zeigt zahlreiche, nachträglich mit Kieselsäure verkittete Sprünge; stellenweise ist es mit Kieselsäure glasig überzogen. Seine zweite Wassermolekel entweicht bei Temperaturen über 1000°. Von Primärtonen<sup>16</sup> unterscheidet sich der Letten durch die vorgefundene Kieselsäure-, Tonerde- und Eisenwerte und den geringeren Wassergehalt. Bei der Analyse wurden die Mengen gefunden:

10'35 % H<sub>2</sub>O+, 41'35 % SiO<sub>2</sub>, Spur TiO<sub>2</sub>, Spur PO<sub>4</sub>, 0'12 % CO<sub>2</sub>,  
 31'37 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9'06 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1'92 % CaO, 1'34 % MgO, sowie Alkalispuren, zusammen 99'5 3 %.

<sup>14</sup> 50'01 % SiO<sub>2</sub>, 0'48 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 7'79 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4'64 % FeO, 18'12 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0'8 % MnO, 5'20 % CaO, 4'14 % MgO, 4'5 % K<sub>2</sub>O, 4'02 % Na<sub>2</sub>O, 1'23 % H<sub>2</sub>O+, zusammen 100'9 %, was dafür spricht, daß im Gestein andere Sauerstoffkettungen als die in Rechnung gezogenen vorliegen dürften.

<sup>15</sup> Die Probeentnahme konnte nur von Handstücken, nicht wie es sein sollte, aus 10 kg Gest. erfolgen.

<sup>16</sup> Ihre durchschn. Zusammensetzung entspr.: 13'94 H<sub>2</sub>O, 46'5 SiO<sub>2</sub>, 39'56 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 bis 1'4 Alkalien; Fe-Mengen gering.

Das 25 mg schwere mit Uran aktivierte Fluoridglas ließ Uranbanden erkennen; die Fluoreszenz dürfte sein:  $10^{-8} gU/g$  Letten =  $10^{-6} \% U$ .

Da ehemals die gleichen Verhältnisse bei einem aus einem Bohrloch der Glauberquelle 4 aus der Tiefe von 92 m entstammenden roten Letten vorgefunden wurden, scheint sich die unter dem Schuttkegel des Vulkanes vorkommende Lettenschichte, die auch ähnlich wie die Letten des Kammerbühls Glimmer und Quarz einschließt, bis ins Franzensbader Quellengebiet zu erstrecken.

#### 6. Mineralfunde aus dem Franzensbader Quellengebiet.

Ein, einem Bohrloch der Glauberquelle 4 entstammendes sulfidisches Erz war oberflächlich grau; beim Zerschlagen erschien das unverwitterte Innere des Minerals, ähnlich dem Arsenkies stahlgrau, metallisch glänzend. Die zahlreichen im Mineralinneren vorhandenen Hohlräume besagen, daß es während seiner Entstehung gasförmige Stoffe entwickelte. Der Strich ist schwarz, seine Härte 6. Im Kölbchen erhitzt, schlagen sich neben Schwefel, Schwefelarsen auch Arsen nieder. Während es von Salpetersäure unter Hinterlassen einer weißlichen Gangart leicht löslich ist, wird es von Salzsäure kaum angegriffen. Beim Säureaufschluß ergab sich:

2'10 % Gangart, 12'06 %  $SiO_2$ , 4'67 % As, 41'32 % S und 39'46 % Fe zusammen 99'61 %.

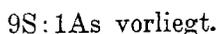
Gegenüber dem Pyrit: 46'67 % Fe und 53'33 % S und

dem Arsenkies: 34'40 % Fe, 46'60 % As und 19'60 % S

lassen die in Lösung gegangenen Bestandteile auf ein Mischungsverhältnis schließen:



Das sulfidische Erz ist deshalb noch als ein Pyrit anzusprechen, in dem der adsorbierte Schwefel und das Arsen im Verhältnis:



Das mit der abgetrennten Uranmenge aktivierte Fluoridglas ergab, wie früher verfahren, die Lichtstärke  $10^{-9} gU$ , weshalb im Mineral vorliegen:  $4 \cdot 10^{-8} gU/g \text{ Pyrit} = 4 \cdot 10^{-6} \% U$ .

Ein früher<sup>17</sup> bereits auf Uran untersuchtes oxydisches Erz, das  $3.36 \cdot 10^{-8} gU/g \text{ Mineral} = 3.4 \cdot 10^{-6} \% U$  feststellen ließ, wurde

<sup>17</sup> J. HOFFMANN, l. c.

noch anschließend auf seine Zusammensetzung geprüft, wobei sich im Säureaufschluß ergab:

1'10 %  $H_2O$ , 0'44 %  $H_2O^+$ , 0'28 %  $SiO_2$ , 0'02 %  $TiO_2$ , 0'02 %  $P_2O_5$ ,  
2'32 %  $Al_2O_3$ , 96'04 %  $Fe_2O_3$ , 0'18 %  $FeO$  und 0'01 %  $MnO$ .

Spektroskopisch wurden nachgewiesen: Na und Ca.

Zusammen 100'41%.

Das Mineral ist somit als ein nur schwach ferritisierter und hydratisierter Hämatit anzusprechen, der Tonerde, Phosphat-, Kieselsäure- und Uranspuren enthält. In beiden Mineraltypen handelt es sich um eine Aufdeckung und Erstbestimmung der Uranmengen.

#### 7. Der Quellocker der Kaiserbadquelle, 11, laut Skizze.

Im orangebraungelben Ocker waren Ferro- und Ferroionen nachweisbar. Bei 100° veränderte er sich gegen bräunlich. Quantitativ wurden ermittelt:

Spur Arsensäure, 0'29%  $SiO_2$ , 44'77 Gesamteisenoxyd + Tonerde; spektroskopisch waren nachweisbar  $Ca^{++}$ ,  $Na^+$  und  $K^+$ . Da der Ocker beim Lösen reichliche Mengen von Kohlendioxyd entwickelt, ist er als ein Gemenge von Ferroferrihydraten mit Carbonaten, Kieselsäure und Tonerde anzusprechen, das auch Phosphorsäure- und Arsen Spuren enthält.

Die Fluorescenz entsprach  $5 \cdot 10^{-9} gU$ , die infolge der Einwaage von 0'7701 g und 1'000 g NaF ergab:  $2'9 \cdot 10^{-7} gU/g$  Quellocker =  $2'9 \cdot 10^{-5} \% U$ . Durch dieses Ergebnis war gleichzeitig der indirekte Nachweis des Urans in den Franzensbader Quellen erbracht.

#### 8. Nachweis und mengenhafte Bestimmung des Urans in den Franzensbader Quellen.

Die Zusammensetzung der Franzensbader Quellen ist gradweise verschieden; auffällig sondern sich unter ihnen die vier Glauberquellen ab. Es wurde die Wahl der zu untersuchenden Quellen auf Wunsch des Franzensbader Bauamtes derart getroffen worden, daß zwei Quellen, die ausschließlich zu Badezwecken benützt wurden und eine Trinkquelle analysiert worden waren.

##### 1. Die Badequellen.

a) Die Quelle im Bade IV, 14'40°, in der Karte als 11 mit Kaiserbadquelle<sup>18</sup> bezeichnet.

<sup>18</sup> Ihre Zusammensetzung ist: 201'26 Alkalimetallionen, 27'93  $Mg^{++}$ , 124'61  $Ca^{++}$ , 0'15  $Mn^{++}$ , 15'76  $Fe^{++}$ , 1'2  $Al^{+++}$ , 835'92 Halogenionen, 2'5056  $SO_4^{--}$ , 0'34  $HAsO_4^{--}$ , 1297'15  $HCO_3^-$ , 85'76  $H_2SiO_3$ , 1903'86  $CO_2$ . Eigengewicht = 1'02104.

Für die Urankonzentration schien der verhältnismäßig hohe Eisengehalt günstig. Während der dreitägigen Versandzeit setzte sich nur ein sehr geringes Eisensediment ab, das bei der Uranbestimmung berücksichtigt wurde. Einige bestimmte Quellbestandteile dienten als Anhaltspunkte, ob sich die Quelllösung während des Versandes verändert hatte.

1. *Die Wasserstoffionenkonzentration.*

Die Quelllösung entsprach nach anschließendem Entkorken der Flasche bei Benützung des MERCKschen Universalindikators und des Vier- bis Elf-Indikators  $6\cdot5 p_H$ , reagierte somit zunächst sauer, erreichte beim ruhigen Stehen an der Luft bei  $18^\circ$  etwa nach zwanzig Stunden den Neutralisationspunkt, nach ungefähr vierundzwanzig Stunden  $7\cdot5 p_H$  und nach dreißig Stunden  $p_H=9$ . Die anfängliche Wasserstoffionenkonzentration stimmt mit der in der Analysentafel der Franzensbader Quellen angegebenen Wert  $p_H=6\cdot50$  überein.

2. *Einige bestimmte Quellbestandteile:*

85·98  $H_2SiO_3$ , 15·794 Fe und 0·29  $HAsO_4$ .

3. *Uranbestimmung.*<sup>19</sup>

Die mit Uran aktivierten Fluoridgläser zeigten übereinstimmend die Lichtstärke  $2\cdot5 \cdot 10^{-7} gU$ , die durch Verdünnungsversuche überprüft, auch in Rechnung gezogen werden durfte, woraus sich ergab:  $100 \cdot 10^{-7} gU/5 \text{ Liter} = 2 \cdot 10^{-6} gU \text{ Liter Kaiserbadquelle}$ .

b) *Die Dr. Cartellierquelle,  $11\cdot4^\circ$ , in der Karte mit 8 bezeichnet*<sup>20</sup>,

zeigte nach dreitägiger Versandzeit eine stärkere gelbliche Veränderung; das Sediment wurde bei der Untersuchung berücksichtigt.

1. *Die Wasserstoffionenkonzentration.*

Da der erhaltene Wert nach dem Entkorken der Probeflaschen nicht mit dem Wert übereinstimmte, der in der Analysentafel der Quellen angegeben ist, wurden die Werte noch mit dem Foliencalorimeter nach WULF, D. R. P., LAUTENSCHLÄGER, München, überprüft und auch die Werte der Quellösungen nach längeren Stehen, bzw. Lagern bestimmt. Hierbei wurden ge-

<sup>19</sup> Entsprechend der Gepflogenheit die Uranwerte und deren Zufallsergebnisse in Liter auszudrücken, wurden die Uranwerte auf ein Liter bezogen.

<sup>20</sup> Ihre Zusammensetzung ist: 917·13 Alkalimetallionen, 13·32 Mg<sup>++</sup>, 55·68 Ca<sup>++</sup>, 0·53 Mn<sup>++</sup>, 18·63 Fe<sup>++</sup>, 0·53 Al<sup>+++</sup>, 381·05 Cl<sup>-</sup>, 1058·59 SO<sub>4</sub><sup>==</sup>, 0·144 HAsO<sub>4</sub><sup>==</sup>, 671·8 HPO<sub>4</sub><sup>==</sup>, 93·16 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> und 2269·12 CO<sub>2</sub>. Eigengewicht = 1°037.

funden: Anfangswert  $= p_H = 6$ ; nach 4—4½ Stunden 6·5  $p_H$ , nach 16—17 Stunden  $p_H = 7\cdot5$ . Vier Wochen gelagerte Quelllösungen ergaben übereinstimmend den Anfangswert 6·4 bis 6·5  $p_H$ , nach dem Abperlen der ersten Kohlensäurebläschen wurde nach 25—32 Min. der Neutralisationspunkt erreicht; innerhalb 13—15 Stunden ergab sich der in der Analysentafel angegebene Wert  $p_H = 7\cdot5$ , der sich bei längerem offenen Stehen noch weiterhin ins alkalische Gebiet verschob.

## 2. Vergleich einiger Analysenwerte der Kaiserbad- und Dr. Cartellieriquelle.

Kaiserbadquelle: 85·76  $H_2SiO_3$ ; 15·76 Fe

Dr. Cartellieriquelle: 93·16  $H_2SiO_3$ ; 18·63 Fe.

Es war anzunehmen, daß bei der Cartellieriquelle die Urankonzentration höher als bei der Kaiserbadquelle sein dürfte.

## 3. Die Uranbestimmung.

Die mit Uran aktivierten Fluoridgläser ergaben die Lichtstärke  $5\cdot10^{-6}$  gU. Nach entsprechenden Verdünnungsversuchen und dem Vergleich mit Ganzen-, Halben- und Drittel-Größenordnungsgläsern konnte  $6\cdot10^{-6}$  gU in Rechnung genommen werden, woraus sich ergab:  $240\cdot10^{-6}/5$  Liter  $= 4\cdot8\cdot10^{-5}$  gU/Liter Dr. Cartellieriquelle.

## 2. Eine Trinkquelle.

Die Stahlquelle  $10\cdot4^0$ , in der Karte mit 9 bezeichnet.<sup>21</sup>

Gegenüber den vorher angegebenen Quellen ist der Eisenwert  $= 9\cdot6$  Fe, der niedrigste; es bestand die Möglichkeit, daß der Uranwert niedriger als in den beiden früher angegebenen Quellen ist.

## Die Bestimmung der Uranmenge.

Die Fluoreszenz der 25 mg schweren Probegläser entsprach nicht mehr ganz dem Wert  $10^{-9}$  gU, weshalb sie mit Versuchsgläsern von  $5\cdot10^{-10}$  bis  $7\cdot5\cdot10^{-10}$  spektroskopisch verglichen wurden, wobei sich der Wert  $9\cdot10^{-10}$  als der wahrscheinlichste ergab. Dieser Wert in Rechnung gesetzt, läßt den Wert annehmen:  $1\cdot8\cdot10^{-8}$  gU/Liter Stahlquelle.

Ist der absolute Uranwert unsicher, so steht die Größenordnung der Urankonzentration außer Zweifel. Die Franzensbader

<sup>21</sup> Ihre Zusammensetzung ist: 1206·35 Me', 13·73 Mg'', 61·58 Ca'', 0·0 Mn'', 9·59 Fe'', 0·0 Al'', 478·7 Cl', 1386·3 SO''<sub>4</sub>, 874·23 HCO', 0·79 HPO'', 90·41 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> und 2228·7 CO<sub>2</sub>. Eigengewicht = 1·00495.

Stahlquelle, die sich auffällig der Urankonzentration der bekannten portugiesischen Schwefelquellen von St. Vincente<sup>22</sup> angleicht, in denen von H. DE CARVALHO ausschließlich auf chemischem Weg der Uranwert  $1 \cdot 10^{-8}$  gU/Liter Quelle gefunden wurde, ist die uranärmste der bisher vom Verfasser im Sudetengau untersuchten Thermen und Mineralquellen. Der Kurort Franzensbad verfügt somit über Heilquellen extremer Urankonzentration.

#### 9. Vergleich der Uranmengen der bisher untersuchten Quellen des Sudetengaus.

1. *Dr. Cartellieri-Quelle, Franzensbad, 11'4°:  $4 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$  gU/Liter Quelle, Badequelle.*

2. *Sprudel, Karlsbad, 70°:  $1 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$  gU/Liter Therme, Heilquelle.*

3. *Mühlbrunn, Karlsbad, 52'2°:  $1 \cdot 10^{-5}$  gU/Therme, Heilquelle.*

4. *Kaiserbadquelle, Franzensbad, 14'4°:  $2 \cdot 10^{-6}$  gU/Liter Quelle, Badequelle.*

5. *Urquelle, Teplitz, 45°:  $4 \cdot 10^{-7}$  gU/Liter Therme, Heil- und Badequelle.*

6. *Stahlquelle, Franzensbad, 10'4°:  $1 \cdot 8 \cdot 10^{-8}$  gU/Liter Quelle, Trinkquelle.*

Es ist anzunehmen, daß der Urangehalt juveniler Quellen der Urankonzentration der Tiefe entspricht und kohlen-saure Mineralquellen ihren Urangehalt erhöhen können, wenn sie uranreichere Schichten durchströmen, die schon dann vorliegen, wenn sich Quellocker abschieden. Da die Karlsbader Thermen und die Urquelle von Teplitz Gesteinsarten entspringen, die nahezu die gleiche Uranmenge nachweisen ließen, so ist die Verminderung des Urangehalts der Teplitzer Therme, abgesehen von verdünnenden Zuflüssen vadoser Wässer, dadurch erklärlich, daß ein Teil der ursprünglichen Uranmengen bei der Entstehung sekundär gebildeter Mineralien abgefangen wurde, worüber gesondert berichtet werden wird.

#### 10. Übersicht der Urankonzentrationen des Franzensbader Quellengebietes.

##### A. Der Kammerbühl.

1. *Dichter Basalt:  $2 \cdot 10^{-7}$  gU/g Gestein =  $2 \cdot 10^{-5}$  ‰ U.*

2. *Vulkane Schlacke:  $1 \cdot 10^{-7}$  gU/g Gestein =  $1 \cdot 10^{-5}$  ‰ U.*

<sup>22</sup> HERCULANA DE CARVALHO wies in fünf portugiesischen Quellen das Uran nach der Abtrennung des Radiums nach (C. R. Acad. Sci, Paris 191 (1930) 95). Dieser Verfasser, der noch  $10^{-8}$  gU/Liter mit der Ferrozyanürmethode bestimmte, weist auf LEPIERE hin, der chemisch sogar  $10^{-8}$  gU/Liter nachwies.

3. *Schwärzliche Schlackenkerne*:  $2 \cdot 10^{-7}$  gU/g Gestein =  $2 \cdot 10^{-5}$  U.
4. *Baumaterial des schwarzen Turmes in Eger*:  $2 \cdot 10^{-7}$  gU/g Gestein =  $2 \cdot 10^{-5}$  % U.
5. *Lava*:  $2 \cdot 10^{-7}$  gU/g Lava =  $2 \cdot 10^{-5}$  % U.
6. *Vulkane Bombe*:  $2 \cdot 10^{-7}$  gU/g Lava =  $2 \cdot 10^{-5}$  % U.
7. *Roter Letten*:  $1 \cdot 10^{-8}$  gU/g Letten =  $1 \cdot 10^{-6}$  % U.
8. *Glimmerschiefer*:  $1'95 \cdot 10^{-7}$  gU/g Gestein =  $2 \cdot 10^{-5}$  % U.

*B. Gesteine und Mineralien des engeren Quellengebietes von Franzensbad.*

1. *Roter Ton aus einem Bohrloch der Glauberquelle*:  $4'1 \cdot 10^{-8}$  gU/g Ton =  $1 \cdot 10^{-6}$  % U.
2. *Glimmerschiefer*:  $2 \cdot 10^{-7}$  gU/g Gestein =  $2 \cdot 10^{-5}$  % U.
3. *Lioministischer, Eisenferrit haltiger Hämatit*:  $3'4 \cdot 10^{-8}$  gU/g Mineral =  $3'4 \cdot 10^{-6}$  % U.
4. *Arsenhaltiger Pyrit*:  $4 \cdot 10^{-8}$  gU g Pyrit =  $4 \cdot 10^{-6}$  % U.
5. *Quellocker der Kaiserbadquelle*:  $2'9 \cdot 10^{-7}$  gU/g Ocker =  $3'10^{-5}$  % U.

*C. Mineralquellen.*

1. *Stahlquelle*,  $10'4^{\circ}$ ,  $0'9$  ME<sup>23</sup>,  $1'8 \cdot 10^{-8}$  gU/Liter Stahlquelle.
2. *Kaiserbadquelle*,  $14'4^{\circ}$ ,  $0'9$  ME,  $2 \cdot 10^{-6}$  gU/Liter Kaiserbadquelle.
3. *Dr. Cartellierquelle*,  $11'4^{\circ}$ ,  $1$  ME,  $4'8 \cdot 10^{-5}$  gU/Liter Dr. Cartellierquelle.

<sup>23</sup> Emanationswerte: Staatl. Radiologisches Inst. Prag, 1926; die Radonmenge ist somit bei der Stahl- und Kaiserbadquelle dreißigmal größer, bei der Dr. Cartellierquelle 33'3mal größer als die des Wiener Wasserleitungswassers.