

## Geochemische Untersuchungen der Vulkane in Japan. XXVI. Dichtemessungen des Flusswassers. I.

Von Shinya OANA.

(Eingegangen am 21. Mai 1942.)

**Einleitung.** Es ist heutzutage äusserst schwierig, in irgend einem natürlichen Wasser die Mengenverhältnisse der schweren Sauerstoff- und Wasserstoffisotopen durch direkte Methoden genau zu ermitteln, obwohl gerade diese Frage im Gebiete der Geochemie von hohem Interesse ist. Man muss sich in der Gegenwart damit begnügen, dass man den Unterschied der summierten Konzentrationen der schweren Wasserisotopen in zwei verschiedenen Proben aus natürlichen Gewässern bestimmen kann. Die Dichte des Wassers steigt in dem Masse, in dem sich die Konzentrationen der schweren Wasserisotopen vergrössern. Wenn wir den Dichteunterschied zweier Proben vollständig gereinigten Wassers bis zu einer Genauigkeit von  $0.1 \gamma$  bestimmen ( $0.1 \gamma$  ist die bis heute erreichte kleinste Fehlergrenze bei diesen Arbeiten), so können wir damit einen geringsten Unterschied der summierten Konzentrationen der schweren Wasserisotopen von  $0.00009\%$  der Atomanzahl erfassen. Es ergibt sich die Notwendigkeit, den Untersuchungen hinsichtlich der Dichte unveränderliches Wasser als Standard-Wasser zu Grunde zu legen. Wegen der Bequemlichkeit der Beschaffung habe ich das Leitungswasser der Stadt Tokio seit dem Anfang meiner Arbeit über Wasserisotopen als Standard gewählt. Etwa einmal im Jahre wird das Standard-Leitungswasser in grosser Menge bereitet. Zwischen den bis heute hergestellten Portionen des Standard-Leitungswassers konnte ich keinen Dichteunterschied beobachten. Worauf beruht diese Unveränderlichkeit der Dichte?

Um dieses Problem zu lösen, habe ich den Fluss Tamagawa entlang, der mein Standard-Leitungswasser liefert, eine Reihe von Wasserproben gesammelt und durch Schwimmermethode ihre Dichte bestimmt. Diese, die an dem Oberlauf sehr klein ist, wird im weiteren Laufe des Tamagawa-Flusses grösser, um schliesslich von einem gewissen Ort des Unterlaufs an den Wert  $0 \gamma$  zu erreichen und unveränderlich beizubehalten.

Ich habe auch bei anderen Flüssen entsprechende Verhältnisse beobachtet. Über diese Erscheinung wird weiter unten näherer berichtet.

**Methoden der Versuche.** Die Reinigungsprozesse des Wassers und die Methoden der Dichteunterschiedsbestimmung zwischen natürlichen Wässern und dem Leitungswasser der Stadt Tokio wurden in früheren Mitteilungen<sup>(1)</sup> beschrieben.

**Ergebnisse der Versuche.** Bis heute liegen vier Portionen des Standard-Leitungswassers vor, das jedesmal in einer Menge von etwa 20 l. in einer Glasflasche aufbewahrt wird und bei den Dichtemessungen eines natürlichen Wassers als Standard dient. Die Dichteunterschiedsbestim-

---

(1) S. Oana, Dieses Bulletin, **14** (1939), 279.

mungen zwischen den früheren drei Standards und dem letzten sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Dichteunterschiede zwischen verschiedenen Portionen des Standard-Leitungswassers.

Datum	Dichteunterschied, $\gamma$
15. Apr. 1936.....	0.0 <sub>0</sub>
10. Nov. 1938.....	-0.0 <sub>9</sub>
13. Mai 1940.....	+0.0 <sub>4</sub>
31. Jan. 1941.....	Standard

Aus dem Tamagawa-Fluss, der obengenannte Standards geliefert hat, wurden an verschiedenen Stellen seines Laufs 9 Wasserproben entnommen und geprüft. Die gewonnenen Resultate enthält Tabelle 2.

Die genannten Orte sind in Abb. 1 eingezeichnet.

Ein gleicher Versuch wurde bei einem anderen

Flusse, dem Adusagawa durchgeführt. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 2. Dichteunterschied zwischen dem Flusswasser von Tamagawa und dem Standard-Leitungswasser.

	Entfernung vom Ursprung, km.	Tageszeit, am 22. Sept. 1941	Luft- tem- peratur, °C.	Fluss- tem- peratur, °C.	pH	Dichte- unter- schied, $\gamma$
1 Taba	17.....	17 <sup>h</sup> (am 21.)	16.2	13.1	7.0	-1.0 <sub>5</sub>
2 Yuba	31.....	5 <sup>h</sup> 40	11.2	13.0	7.4	-1.3 <sub>2</sub>
3 Bentenkio	41.....	7 <sup>h</sup> 5	12.3	13.4	7.1	-0.5 <sub>3</sub>
4 Nipparagawa (17).... bei Hikawa		7 <sup>h</sup> 40	13.0	12.6	7.7	-0.7 <sub>0</sub>
5 Hikawa	41.5 ...	8 <sup>h</sup> 10	15.2	13.0	7.5	-0.8 <sub>3</sub>
6 Mitake	53.....	9 <sup>h</sup> 20	16.0	14.2	8.1	0.0 <sub>0</sub>
7 Hamura	70.....	12 <sup>h</sup> 10	21.5	16.1	7.4	-0.1 <sub>8</sub>
8 Oberes Sammelbecken des Leitungswassers bei Murayama		14 <sup>h</sup> 50	22.0	20.0	7.5	-0.1 <sub>3</sub>
9 Unteres Sammelbecken.		15 <sup>h</sup> 0	21.2	21.2	7.4	-0.0 <sub>4</sub>

4. Nipparagawa ist ein Nebenfluss, der bei Hikawa in den Tamagawa einmündet, und die Laufstrecke des ersteren bis hierher beträgt 17 km.

7, 8, 9. Das Leitungswasser wird von Hamura bis zum oberen Sammelbecken bei Murayama durch eine Röhre aus Zement geleitet und dann aus dem unteren Becken der Stadt Tokio geliefert, nachdem es bereits im oberen von suspendierten Stoffen befreit wurde.

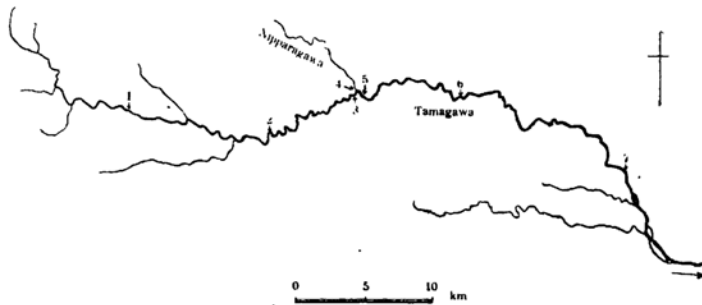


Abb. 1. Tamagawa-Fluss.

Tabelle 3. Dichteunterschied zwischen dem Flusswasser von Adusagawa und dem Standard-Leitungswasser.

Herkunft der Wasserprobe		Entfernung vom Ursprung, km
10	Schneereste vom Karasawa-Firn .....	(0)
11	Bächlein bei der Berghütte Karasawagoya .....	(0)
12	Nebenfluss Karasawa bei der Brücke Hondanibasi .....	(1.5)
13	Nebenfluss Karasawa bei der Felsengrotte von Yokoo ....	(4)
14	Adusagawa vor der Mündung des Karasawa .....	6
15	Adusagawa nach der Mündung des Tokusawa .....	10
16	Adusagawa bei der Brücke Kappabasi .....	15.5
17	Adusagawa bei Nakanoyu-Therme .....	22
18	Adusagawa bei der Bahnstation Simasima .....	49

Tageszeit, am 19. Aug. 1941		Lufttem- peratur, °C.	Flusstem- peratur, °C.	pH	Dichte- unterschied, γ
10	8 <sup>h</sup> 50 .....	17.0	—	6.2	+0.2 <sub>9</sub>
11	8 <sup>h</sup> 30 .....	17.0	14.1	5.8	-1.8 <sub>4</sub>
12	9 <sup>h</sup> 55 .....	21.6	6.7	8.6	-1.7 <sub>5</sub>
13	10 <sup>h</sup> 30 .....	20.8	7.0	7.4	-1.3 <sub>6</sub>
14	11 <sup>h</sup> 0 .....	22.1	11.9	7.0	-1.0 <sub>5</sub>
15	12 <sup>h</sup> 30 .....	22.3	11.1	6.9	-1.0 <sub>1</sub>
16	14 <sup>h</sup> 20 .....	23.7	11.3	6.6	-1.4 <sub>0</sub>
17	16 <sup>h</sup> 25 .....	23.4	18.1	7.0	-1.0 <sub>5</sub>
18	19 <sup>h</sup> 10 .....	25.0	16.2	7.0	-0.3 <sub>1</sub>

Von 10 bis 13: Einzugsgebiet des Karasawa, der 4.5 km. von seinem Ursprung entfernt in den Adusagawa mündet.

Die genannten Orte zeigt Abb. 2.

Daneben ist eine Folge von Dichtemessungen an verschiedenen Flusswässern, die ich bei Studienreisen nach Thermal- oder Mineralquellen gesammelt habe, in Tabelle 4 aufgeführt.

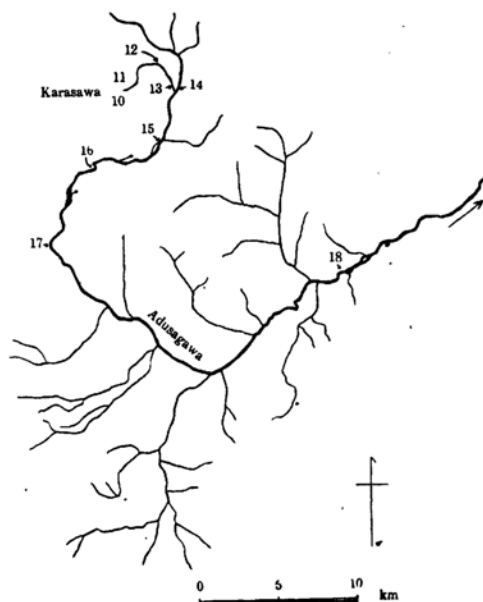


Abb. 2. Adusagawa-Fluss.

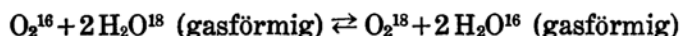
Tabelle 4. Dichteunterschiede zwischen Bach- und Flusswässern und dem Standard-Leitungswasser.

	Name des Gewässers	Ort	Entfernung vom Ursprung, km
19	Bächlein	bei Fumarole von Shonnazawa <sup>(2)</sup>	0
20	Bächlein	bei kohlensäurehaltiger Mineralquelle Ippōsui <sup>(1)</sup>	1
21	Sendatugawa	bei Ganiba-Therme <sup>(2)</sup>	4
22	Hontanigawa	bei Mineralquelle A <sub>5</sub> von Masutomi <sup>(3)</sup>	6
23	ebenda	ebenda	6
24	Kamasegawa	bei Mineralquelle E von Masutomi <sup>(3)</sup>	7
25	Gamadagawa	bei Hotaka-Therme <sup>(1)</sup>	11
26	ebenda	bei Yarimi-Therme <sup>(1)</sup>	12.5
27	Adusagawa	bei der Brücke Kappabasi	15.5
28	ebenda	ebenda	15.5

	Zeit	Wassertemperatur, °C.	Dichteunterschied, γ
19	24. Mai 1939, 13 <sup>h</sup>	—	— 0.9
20	4. Aug. 1938	14.7	— 1.3
21	24. Mai 1939, 16 <sup>h</sup>	8.0	— 1.1
22	8. Juli 1939, 11 <sup>h</sup>	16.0	— 0.4
23	20. Okt. 1940, 17 <sup>h</sup>	10.9	— 0.6
24	19. Okt. 1940, 17 <sup>h</sup>	12.5	— 0.4
25	3. Aug. 1938	11.5	— 1.3
26	ebenda	14.0	— 1.9
27	28. Juli 1939	10.1	— 1.6
28	13. Aug. 1940	9.9	— 0.8

(2) S. Oana, *J. Chem. Soc. Japan*, **60** (1939), 1008.(3) S. Oana, ebenda, **15** (1940), 485.

**Erörterung der Ergebnisse.** Bei der Behandlung des vadosen Wassers gehen wir vom Wasserdampf in der Atmosphäre aus. Er weist eine verhältnissmässig geringe Konzentration an schweren Wasserisotopen auf. Nach M. Dole beträgt sein Dichteunterschied  $-1.95\gamma$  und wird auf die Austauschreaktion zwischen  $O^{18}$  im Wasserdampf und  $O_2^{16}$  in der Luft zurückgeführt.<sup>(4)</sup> Das heisst, bei dem sich ergebenden Gleichgewichte wächst die Gleichgewichtskonstante, die bei  $0^\circ C$ . 1.048 ist, mit dem Fallen der Temperatur<sup>(5)</sup>; demnach soll der Dichtewert bei tieferen Temperaturen in den oberen Luftschichten wahrscheinlich sein.



Wasserdampf kondensiert in der Luft in verschiedenen Formen. Er erscheint uns als Wolke, Nebel, Schnee oder Regen u.a.m. Auf dem Berggipfel von Fujisan, der sich 3776 m. über dem Meeresspiegel erhebt, wurden zwei Rauhreifproben gewonnen, die auf Grund meiner Prüfung die in Tabelle 5 mitgeteilten Werte zeigten.

Tabelle 5. Dichteunterschied zwischen dem Rauhreif und Standard-Leitungswasser.

Rauhreif	Zeit der Entstehung	Lufttemperatur, °C.	Luftdruck, mm Hg.	Dichteunter- schied, $\gamma$
Rauhrost	von 15 <sup>h</sup> am 16. Dez. 1941 bis 9 <sup>h</sup> am 17. Dez.	-18.6	496	-1.8 <sub>4</sub>
Rauheis	alt	erheblich höher		-0.3 <sub>9</sub>

Wenn unterkühlte Wassertropfen an irgend einen Körper anstossen, so entsteht Rauhreif. Bei tieferer Temperatur gebildeter Rauhreif ist undurchsichtig, weil er eine grosse Anzahl von kleinen Luftblasen enthält, und wird Rauhrost genannt, während bei höherer Temperatur gebildeter eine durchsichtige Masse von Eis ist. Der letztere wird Rauheis genannt. Infolge der Schmelzwärme können sich die Wassertropfen in diesem Fall aber nicht vollständig in Rauhreif verwandeln, ein gewisser Anteil wird vielmehr stets als Wasserdampf an die Luft abgegeben. Mit steigender Lufttemperatur nimmt dieser fliehende Anteil zu. Dies ist wohl die Ursache dafür, dass Rauhrost leichter ist als Rauheis, da bei der Tieftemperaturverdampfung Fraktionierung der Wasserisotopen in beträchtlicherem Grade stattfindet. Es ist deshalb über alle Erwartung schwierig, die Dichte des Wasserdampfes in der Luft durch Rauhreif zu ermitteln.

Wie verhält sich Schnee- oder Regenwasser? Am östlichen Abhang des Berges Norikuradake in Sinano-Provinz, sich etwa 1700 m. über die Meeresfläche erhebend, befindet sich eine kleine Hütte, die der Kaiserlichen Universität zu Tokio gehört. Ich habe im Vorgarten dieser Hütte Gelegenheit gehabt, den Schnee, der vom Nachmittag am 31. Dezember im Jahre 1941 bis zum Morgen am 2. Januar im Jahre 1942 bei Windstille gefallen war und 26.4 cm. hoch lag, in zwei gleich dicke Schichten getrennt

(4) M. Dole, *J. Chem. Phys.*, **4** (1936), 778.

(5) H. C. Urey und L. J. Greiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 321.

zu gewinnen. Die Dichtewerte der Oberschicht und der Unterschicht zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6. Dichteunterschied zwischen Schnee und Standard-Leitungswasser.

	Zeit des Schneefalls	Lufttemperatur, °C.	Art der Schicht	Dichteunterschied, $\gamma$	
					durchschnittlich
Schnee am	vom Nachmittag des	zwischen	obere 13.2 cm	-3.5 <sub>5</sub>	
Abhang von	31. Dez. 1941 bis	-8.3			-2.7 <sub>9</sub>
Norikuradake	zum Morgen des 2.	und	untere 13.2 cm	-2.0 <sub>2</sub>	
	Jan. 1942	-11.0			

Der Dampfdruck des Eises ist bei tiefer Temperatur ausserordentlich klein und beträgt bei  $-10^{\circ}\text{C.}$  nur 1.95 mm. Hg. Die in Tabelle 6 angegebene Dichte  $-2.7_9 \gamma$  können wir deshalb natürlich als die des Wasserdampfes in der Luft betrachten, weil der Schnee bei dem Fallen durch den Luftraum fast allen Wasserdampf aufnehmen muss. Die Ursache dafür, dass die obere Schicht leichter ist als die untere, wird wohl durch Fraktionierung der Wasserisotopen bei der Bildung des Schnees zu erklären sein. Es ist möglich, dass sich schwerere Wasserisotopen früher kondensieren als leichtere. Dass die Dichte des Regenwassers gegen Ende des Regenfalles geringer wird, wurde tatsächlich in Osaka bei einem Regenfall beobachtet.<sup>(6)</sup>

Beim Regenwasser sind die Dichteverhältnisse ebenso verwickelt wie beim Rauheif. Als Dichte des Regenwassers wurden von jedem Autor bisher verschiedene Werte angegeben.<sup>(7)</sup> Sie liegen zwischen  $-0.4 \gamma$  und  $-2.3 \gamma$ .

Flusswasser wird von obengenannten verschiedenen Niederschlägen geliefert, und seine Dichte ist in der ersten Laufstrecke klein, wie die Tabellen 2, 3 und 4 zeigen. Die Dichte nimmt dann mit der Länge der zurückgelegten Laufstrecke zu. Dieser Umstand dürfte auf die Fraktionierung der Wasserisotopen bei der Verdampfung des Flusswassers zurückzuführen sein. Es ist durchaus zu erwarten, dass sich die Konzentrationen der schweren Wasserisotopen im Wasser durch Verdampfung vergrössern, weil der Dampfdruck der schweren Wasserisotopen kleiner als der von  $\text{H}_2\text{O}^{16}$  ist. Die Dichte des Tamagawa-Flusswassers erreicht  $0 \gamma$  nachdem es sich etwa 53 km. von seinem Ursprunge entfernt hat. Dass in der Tabelle 2 Nr. 1 schwerer als Nr. 2 ist, wird dadurch erklärt, dass bei Nr. 1 im Vergleich mit Nr. 2 Verdampfung in höherem Grade wirksam war, da Nr. 1 am Abend Nr. 2 jedoch früh am Morgen entnommen wurde.

Warum bleibt dieser Wert  $0 \gamma$  im weiteren Flusslaufe nunmehr unverändert? Im Flusswasser wird wohl zwischen  $\text{O}^{18}$  im Wasser und  $\text{O}_2^{18}$  in der Luft eine durch folgende Formel gezeigte Austauschreaktion stattfinden.<sup>(5)</sup>

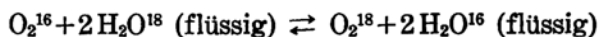
(6) M. Harada und T. Titani, Dieses Bulletin, **10** (1935), 206.

(7) Ebenda.

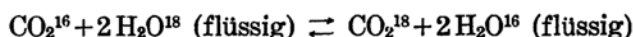
Y. Shibata, K. Noguchi und S. Kaneko, *J. Chem. Soc. Japan*, **58** (1937), 1013.

N. Parraaano, "Atti del X<sup>o</sup> Congr. Intern. Chimica", II.

S. Oana, *J. Chem. Soc. Japan*, **60** (1939), 1005.



Die Gleichgewichtskonstante ist bei 0°C. 1.020 und bei 25°C. 1.012. Daneben wird wohl auch die Austauschreaktion, die zwischen  $\text{O}^{18}$  im Wasser und  $\text{CO}_2^{16}$  in der Luft nach folgender Formel stattfindet, mitwirken<sup>(5)</sup>.



Die Gleichgewichtskonstante ist bei 0°C. 1.033 und bei 25°C. 1.028. Diese Austauschreaktionen verkleinern die Dichte des Flusswassers. Sie werden offenbar umso stärker wirksam, je länger der Flusslauf ist, weil sich die Substanz, die bei diesen Austauschreaktionen als Katalysator wirkt, nach dem Unterlauf hin vermehrt. Ich meine, dass die Dichte des Flusswassers in demjenigen Zustand, in dem die Zunahme der Dichte durch Verdunstung und die Abnahme der Dichte durch Austauschreaktionen sich gegenseitig ausgleichen, 0  $\gamma$  ist.

Flusswasser fließt schliesslich ins Meer hinein. Hier unterliegt es einer Verdunstung grössten Ausmasses, die den weitaus überwiegenden Anteil des atmosphärischen Wasserdampfes liefert. Die Dichte des Meerwassers ist deshalb gross, weil ihre Abnahme durch Austauschreaktion gegenüber der dauernden Zunahme durch Verdunstung fast wirkungslos bleibt. Tabelle 7 bringt den Dichtewert des Meerwassers, das von der Japanischen Ozeanographischen Gesellschaft (Nippon Kaiyô Gakkai) für Standard-Meerwasser festgesetzt wurde.<sup>(8)</sup>

Tabelle 7. Dichteunterschied zwischen Standard-Meerwasser und Standard-Leitungswasser.

	Dichteunterschied
Standard-Meerwasser Nr. 16 .....	+4.2 <sub>8</sub> $\gamma$

Vorliegende Erörterung über Dichtewerte verschiedener vadoser Wässer zeigt, dass vom atmosphärischen Wasserdampf ausgehend und den Flusslauf folgend bis ins Meer die Wasserdichte sich vergrössert. Aus dieser Mitteilung folgt weiter, dass Flusswasser bei Dichtemessungen —jedenfalls in Japan—als Standard brauchbar ist, nachdem es vom Ursprunge des Flusses etwa 50 km. Laufstrecke zurückgelegt hat.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Yuji Shibata und Herrn Prof. Kenjiro Kimura für ihre freundliche Anleitung und ihre Ratschläge und der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaft für ihre finanzielle Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.

*Chemisches Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät,  
Kaiserliche Universität zu Tokio.*

---

(8) *J. Oceanographical Soc. Japan*, **1** (1942), 95.