

Geochemische Untersuchungen der Vulkane in Japan. XXVIII. Geochemische Untersuchungen an den Mineralquellen von Masutomi. II.

Von Shinya OANA und Kazuo KURODA.

(Eingegangen am 28. Juli 1942.)

Die Mineralquellen von Masutomi in Yamanasi-Ken (Kai-Provinz) sind, seitdem *R. Ishizu* und seine Mitarbeiter im Jahre 1914 den Radongehalt ihrer Wässer bestimmten,⁽¹⁾ wegen der starken Radioaktivität berühmt. Genannte Autoren teilten ausserdem Ergebnisse chemischer Analysen von einigen Quellwässern mit.⁽¹⁾ *T. Nakai* führte im Oktober 1936 und im April 1937 Radon- und weiter Radiumbestimmungen aus.⁽²⁾ Diese Bestimmungen steigerten das Interesse an genannten Quellen beträchtlich. Wir haben seit dem Juli 1939 bis jetzt schon vier Studienreisen nach Masutomi unternommen und einen Teil unserer Untersuchungsergebnisse, hauptsächlich über den Radongehalt, in der letzten Mitteilung veröffentlicht.⁽³⁾ Wir berichten nachstehend über unsere gesamten Er-

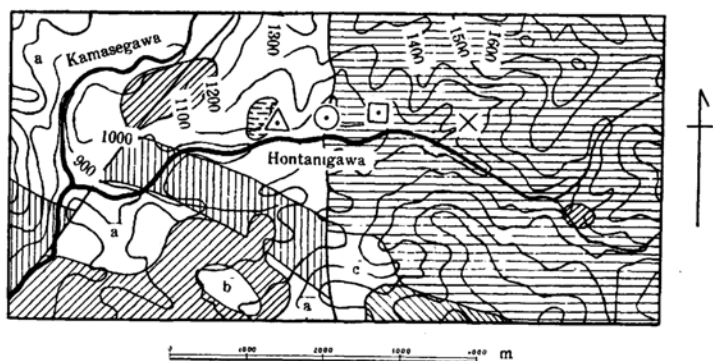
(1) *R. Ishizu*, "The Mineral Springs of Japan," (1915), 85.

(2) *T. Nakai*, dies Bulletin, 15 (1940), 363.

(3) *S. Oana* und *K. Kuroda*, ebenda, 15 (1940), 485.

gebnisse und erörtern anschliessend die Herkunft der Radioaktivität in diesen Quellwässern.

Geologie der Umgebung. Die Masutomi-Quellen entspringen im Hontanigawa Tale an den Ufern des gleichnamigen Flusses. In den Abb. 1 und 2 findet man eine Verwerfung, die den Fluss Hontanigawa senkrecht schneidend von Norden nach Süden verläuft. Östlich dieser Verwerfung steht Granit an und westlich Sandstein. Diejenigen Quellen, die nahe der Verwerfung aus Granit entspringen, haben wir zur Gruppe A, diejenigen, die in grösserer Entfernung von der Verwerfung längs des Yuzawa, eines Nebenflusses des Hontanigawa, zu Tage treten zur Gruppe D zusammengefasst. Aus der Verwerfung selbst brechen in Nachbar-



Erklärung zu Abb. 1.

	Grobkörniger Granit		Tonschiefer
	Granitporphyr		a, Sandstein b, Hornblendedacit c, Porphyrischer Granit
	Tuffbreccie		
	Tuffbreccie aus zwei Arten des Pyroxenandesits		

- Gruppe A
- Gruppe B
- Gruppe C
- Gruppe D
- Gruppe E

Die gleichen Zeichen werden auch in den anderen Abbildungen gebraucht.

Abb. 1. Geologischer Plan von Masumoti.⁽⁴⁾

(4) M. Ichiki, *Bull. Earthquake Research Inst. Tokyo Imp. Univ.*, 7 (1929), 380.

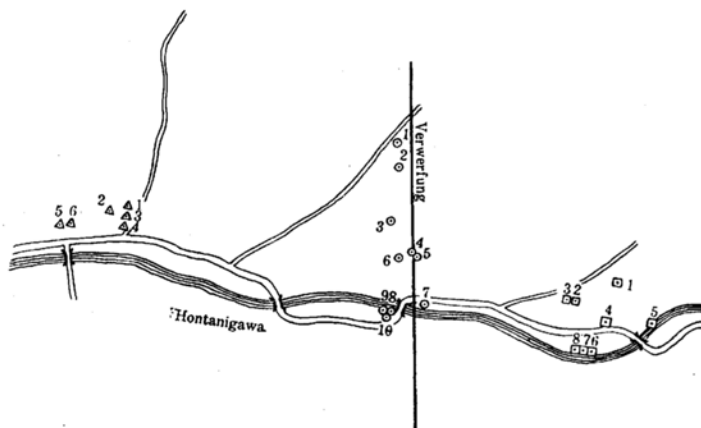


Abb. 2. Lageskizze der Quellen.

schaft des Hontanigawa mehrere Quellen hervor, die wir als Gruppe B bezeichnen. Die Sandsteinschicht, die die westliche Seite der Verwerfung bildet, enthält eine Quellgruppe, die mit C bezeichnet wird. Im Tale des Kamasegawa, eines Flusses, der sich bei Siokawa mit dem Hontanigawa vereinigt, treten zwei Quellen zu Tage, die als Gruppe E aufgeführt werden. Eine Übersicht über alle genannten Quellen vermittelt Tabelle 1.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Quellwässer. 1. *Austrittstemperatur.* Tabelle 2 enthält alle bisher bestimmten Austrittstemperaturen. Die aus der Tabelle 2 zu entnehmenden kleinen Schwankungen haben praktisch keine Bedeutung, weil einerseits selbst innerhalb einer Quelle gewisse räumliche Temperaturunterschiede auftreten können und weil andererseits nicht geeichte Quecksilberthermometer zur Messung gebraucht wurden.

2. *pH.* Alle bisher bestimmten pH-Werte sind in Tabelle 3 enthalten. Bemerkenswert ist die überaus geringe Veränderlichkeit der pH-Werte. Die pH-Bestimmung wurde stets in der Nähe der Quelle an quellfrischen Proben kolorimetrisch vorgenommen. Wegen der gelösten Kohlensäure reagieren die Wässer schwach sauer. Wenn man die Wasserprobe stark schüttelt, so entweicht die Kohlensäure zum Teil und damit erhöht sich der pH-Wert mehr oder weniger. Bei Quelle B₇ steigt der pH-Wert z.B. von 6.3 bei quellfrischer Probe nach kräftigen Schütteln auf 6.7.

3. *Hauptbestandteile.* Chemische Analysen der Hauptbestandteile einiger Masutomi-Wässer wurden von *Ishizu* und seinen Mitarbeitern durchgeführt. Das Analysenergebnis von der Quelle B₁ bringt Tabelle 4.

4. *Abdampfrückstand.* 50 ccm jeder Wasserprobe wurde in Platinschale im Wasserbade abgedampft. Dieser Abdampfrückstand wurde weiter im elektrischen Thermostaten bei 120°C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Tabelle 5 zeigt diese Resultate. Die Zahlen sind nicht sehr genau, weil die Wasserproben nach der Entnahme monatelang in Glasflaschen aufbewahrt wurden und in dieser Zeit er-

Tabelle 1. Übersicht über die Quellen von Masutomi.

Gr.	Name	Anmerkungen	Bad
A ₁	Kinsentō		+
A ₂	Tuganerō No. 1		+
A ₃	Tuganerō No. 2		+
A ₄	Totikubo No. 1	entspringt aus einer Spalte in fossilem Kalksinter.	—
A ₅	Hiuke-sui	entspringt unmittelbar aus einer Spalte im Granit.	—
A ₆		nahe am rechten Hontanigawa-Ufer am Fuss fossiler Sinterterrassen. Dieser Austritt wurde im Jahre 1942 zum ersten Male beobachtet. In unmittelbarer Nähe flussabwärts entspringen zwei weitere kleine Quellen (A ₇ und A ₈).	—
B ₁	Nibuzawa	Dieses Mineralwasser wurde früher abgefüllt und verhandelt. Die Schüttungsmenge betrug 2.5 l/Min. (10. Juli 1939).	—
B ₂	Sio-no-sawa-tugane-yu		—
B ₃	Gantō-hunsen		—
B ₄	Kuridaira No. 1		+
B ₅	Kuridaira-tennen-buro		+
B ₆	Kuridaira No. 3		—
B ₇	Higasiobi-no-izumi	seit langem bekannte Quelle in alter brunnenartiger Staufassung. Die Schüttungsmenge betrug: 1.41 l/Min. (8. Juli 1939) 1.85 " (18. Okt. 1940) 2.16 " (20. Mai 1942)	—
B ₈	Wadegawara No. 1	B ₈ , B ₉ und B ₁₀ befinden sich in Hochwasserbett des Flusses, und sind nicht mehr als 1 m von einander entfernt.	—
B ₉	Wadegawara No. 2		—
B ₁₀			—
C ₁	Ginsentō-kami-no-yu		+
C ₂	Ginsentō-huru-yu	früher +,	—
C ₃	Ginsentō-naka-no-yu		+
C ₄	Ginsentō-simo-no-yu	kalt und deshalb als besonders schmackhaft beliebt.	—
C ₅	Ōsiba		—
C ₆			—
D ₁ bis D ₁₂		entspringen aus Spalten im Flussbett des Yuzawa, das aus nacktem festem Granit besteht.	
E ₁	Wada-matuba-kōsen	dicht an Kamasegawa.	+
E ₂	Siozawa-kuromori-kōsen		+
W ₁		Flusswasser aus Hontanigawa bei A.	
W ₂		Flusswasser aus Kamasegawa bei E.	

Erklärung zu Tabelle 1.

Gr. = Gruppenbenennung der Quelle.

Name = Quellbezeichnungen, die z.T. volkstümlicher Herkunft sind und von *Nakai* gebraucht wurden.

Bad = Auswertung der Quelle für Bad (+) oder Quelle unbenutzt (—).

Tabelle 2. Austrittstemperaturen der Mineralquellen von Masutomi, °C.
(Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen den Tag, an dem
jeweils eine Wasserprobe entnommen wurde.)

	Okt. 1936 ⁽²⁾ (Apr. 1937)	Juli 1939	Okt. 1940	Okt. 1941	Mai 1942
A ₁	31.0	31.0 (7)	31.7 (17)	31.5 (19)	31.4 (20)
A ₂	28.0	29.6 (6)	32.3 (17)	30.0 (18)	—
A ₃	30.8	30.1 (6)	30.7 (17)	30.5 (18)	29.4 (20)
A ₄	27.0	28.0 (7)	27.5 (17)	—	—
A ₅	(11.2)	14.7 (11)	13.5 (20)	13.0 (17)	—
A ₆	—	—	—	—	27.0 (16)
B ₁	24.0	24.0 (10)	24.2 (20)	24.5 (19)	24.3 (20)
B ₂	20.0	20.9 (10)	19.0 (20)	19.0 (19)	—
B ₃	20.0	26.0 (10)	16.5 (20)	17.0 (19)	—
B ₄	22.0	21.2 (10)	22.3 (18)	21.2 (19)	20.6 (20)
B ₅	23.2	23.6 (10)	21.3 (18)	22.0 (19)	—
B ₆	—	21.4 (10)	20.0 (18)	19.0 (19)	—
B ₇	25.0	24.5 (8)	25.0 (18)	24.7 (19)	24.1 (20)
B ₈	18.0	22.0 (9)	19.0 (18)	18.3 (21)	—
B ₉	19.5	20.5 (9)	18.8 (18)	15.8 (21)	—
B ₁₀	—	—	—	12.0 (21)	—
C ₁	28.5	28.5 (10)	25.9 (19)	25.0 (21)	—
C ₂	31.0	30.0 (10)	31.3 (19)	31.3 (21)	—
C ₃	22.0	27.0 (10)	21.9 (19)	22.0 (21)	—
C ₄	17.0	— (10)	19.4 (19)	17.8 (21)	18.0 (20)
C ₅	22.5	22.6 (10)	23.2 (19)	22.5 (20)	—
C ₆	—	29.1 (10)	22.0 (19)	25.2 (20)	—
D ₁	—	11.3 (9)	11.2 (20)	—	—
D ₂	(11.5)	14.7 (9)	12.0 (20)	—	—
D ₃	(13.7)	11.8 (9)	11.2 (20)	—	—
D ₄	(18.5)	11.9 (9)	—	—	—
D ₅	—	14.1 (9)	—	—	—
D ₆	—	14.4 (9)	14.0 (20)	—	—
D ₇	(13.7)	17.8 (9)	18.0 (20)	—	—
D ₈	—	18.0 (9)	—	—	—
D ₉	—	15.5 (9)	—	—	—
D ₁₀	—	14.0 (9)	—	—	—
D ₁₁	—	16.5 (9)	—	—	—
D ₁₂	—	16.1 (9)	—	—	—
E ₁	13.0	11.5 (10)	12.5 (19)	12.0 (18)	—
E ₂	12.0	—	—	11.2 (18)	—
W ₁	—	16.0 (8)	10.9 (20)	9.9 (17)	9.1 (20)
W ₂	—	—	13.3 (19)	10.0 (18)	—

kennbare Niederschläge ausgeschieden haben. Die Grösse des Fehlers kann nicht einwandfrei bestimmt werden.

5. *Chlor.* Wir titrierten je 10 ccm der Wasserprobe mit etwa n/10-Silbernitratlösung gegen Kaliumchromat als Indikator. Die Resultate enthält Tabelle 6.

6. *Sulfat.* Sulfat wurde kolorimetrisch mit Pulfrich-Photometer (C. Zeiss) bestimmt. Dabei wurde die Konzentration des aus Bariumchromatbrei durch 25 ccm Untersuchungswasser befreiten Chromat-Ions

Tabelle 3. pH-Werte der Quellwässer von Masutomi.

	Juli 1939	Okt. 1940	Okt. 1941	Mai 1942
A ₁	6.3	6.2	6.2	6.2
A ₂	6.4	6.3	—	—
A ₃	6.4	6.5	—	—
A ₄	6.3	6.3	—	—
A ₅	—	6.0	—	—
A ₆	—	—	—	6.4
B ₁	—	6.6	7.0	—
B ₂	—	6.0	6.1	—
B ₃	—	6.2	6.3	—
B ₄	6.0	5.9	5.9	—
B ₅	6.4	6.5	6.5	—
B ₆	—	6.0	6.1	—
B ₇	6.3	6.3	6.3	—
B ₈	6.5	6.5	6.3	—
B ₉	6.2	6.0	6.1	—
B ₁₀	—	—	5.6	—
C ₁	6.5	6.9	6.9	—
C ₂	6.5	6.5	6.5	—
C ₃	6.7	6.7	6.5	—
C ₄	—	6.4	6.4	—
C ₅	6.4	6.4	—	—
C ₆	6.6	6.5	—	—
D ₁	3.8	—	—	—
D ₂	5.4	5.4	—	—
D ₃	3.8	3.8	—	—
D ₄	4.0	—	—	—
D ₅	4.0	—	—	—
D ₆	5.8	5.6	—	—
D ₇	6.0	5.6	—	—
D ₈	5.9	—	—	—
D ₉	5.5	—	—	—
D ₁₀	3.7	—	—	—
D ₁₁	5.6	—	—	—
D ₁₂	5.5	—	—	—
E ₁	6.4	6.5	—	—

kolorimetriert. Die Resultate sind in Tabelle 7 enthalten. Nur die Zahlen in der Reihe vom Oktober 1941 wurden gravimetrisch bestimmt.

7. *Gesamtkohlensäure.* Um die Gesamtkohlensäure in natürlichen Gewässern an Ort und Stelle zu bestimmen, titriert man Bikarbonat-Kohlensäure mit einer titrierten Salzsäure gegen Methylorange und dann freie Kohlensäure mit einer titrierten Natriumkarbonatlösung gegen Phenolphthalein. Bei letzterem Verfahren ist es nicht selten schwierig oder fast unmöglich, einen scharfen Farbumschlag zu erzielen. Infolgedessen leidet die Genauigkeit bei der Bestimmung der Gesamtkohlensäure beträchtlich. Daher entwickelten wir die folgende Analysenmethode: Man bringt 25 ccm Probenwasser in einen 100 ccm-Kolben, dessen Hals an zwei Stellen verengt ist. Nachdem Bariumhydroxylösung im Überschuss

durch Filtrierpapier zugesetzt wurde, schmilzt man den Hals des Kolbens zu, wodurch eine Ampulle entsteht. Diese wird im Laboratorium weiter verarbeitet. In der Ampulle setzt sich die Gesamtkohlensäure in Bariumkarbonat um. Falls daneben Sulfat-Ion auftrat, so entsteht auch Bariumsulfat. Auch ursprünglich vorhandenes Calciumkarbonat wird unter Bildung von Calciumhydroxyd vollständig in Bariumkarbonat umgewandelt. Diese Vorgänge konnten wir mittels spektroskopischer Analyse des im Kontrollversuche hergestellten Niederschlags bestätigen. Der Bariumniederschlag wird abfiltriert und mit kohlensäurefreiem Wasser gewaschen. Zum Rückstande fügt man im Überschuss verdünnte Salzsäure hinzu. Das aus dem Filtrat mit Schwefelsäure gefällte und abfiltrierte Bariumsulfat wird gewogen. Die Gesamtkohlensäure im Probenwasser ist damit ohne weiteres zu berechnen.

Tabelle 5. Abdampfrückstandswerte der Quellwässer von Masutomi, g/l.

		Okt. 1936 ⁽²⁾	Juli 1939	Okt. 1941	
		A ₁	7.49	8.33	7.56
		A ₂	8.53	9.34	7.50
		A ₃	8.99	9.66	—
		A ₄	9.42	3.07	—
		A ₅	—	4.05	6.78
		B ₁	7.25	16.20	7.28
		B ₂	4.89	4.84	4.41
		B ₃	2.92	4.11	4.14
		B ₄	3.62	3.72	2.94
		B ₅	8.56	8.95	8.42
		B ₆	7.65	6.67	6.35
		B ₇	9.69	10.17	9.85
		B ₈	3.25	5.63	7.10
		B ₉	7.12	7.32	7.32
		C ₁	9.64	—	9.35
		C ₂	10.30	11.18	9.90
		C ₃	9.72	10.61	10.35
		C ₄	9.78	11.33	9.95
		C ₅	9.40	—	9.16
		C ₆	—	10.15	9.78
		D ₁	—	0.22	—
		D ₂	—	0.35	—
		D ₃	—	0.27	—
		D ₄	—	0.20	—
		D ₅	—	0.11	—
		D ₆	—	0.39	—
		D ₇	—	1.58	—
		D ₈	—	1.67	—
		D ₉	—	1.54	—
		D ₁₀	—	3.08	—
		D ₁₁	—	3.70	—
		D ₁₂	—	0.41	—
		E ₁	13.34	15.06	13.90
		E ₂	4.46	—	4.81

Tabelle 4. Ionentabelle
der Quelle B₁⁽¹⁾, g/l.

Kationen		B ₁	7.25	16.20	7.28
K ⁺	0.13861	B ₂	4.89	4.84	4.41
Na ⁺	2.45086	B ₃	2.92	4.11	4.14
NH ₄ ⁺	0.00107	B ₄	3.62	3.72	2.94
Ca ⁺⁺	0.23843	B ₅	8.56	8.95	8.42
Mg ⁺⁺	0.02100	B ₆	7.65	6.67	6.35
Fe ⁺⁺	0.00141	B ₇	9.69	10.17	9.85
		B ₈	3.25	5.63	7.10
		B ₉	7.12	7.32	7.32
		C ₁	9.64	—	9.35
		C ₂	10.30	11.18	9.90
Anionen		C ₃	9.72	10.61	10.35
Cl ⁻	3.16877	C ₄	9.78	11.33	9.95
SO ₄ ⁻⁻	0.47317	C ₅	9.40	—	9.16
HCO ₃ ⁻	1.48800	C ₆	—	10.15	9.78
		D ₁	—	0.22	—
		D ₂	—	0.35	—
HBO ₂	0.17028	D ₃	—	0.27	—
H ₂ SiO ₃	0.16880	D ₄	—	0.20	—
		D ₅	—	0.11	—
Freie		D ₆	—	0.39	—
		D ₇	—	1.58	—
Kohlensäure	0.26617	D ₈	—	1.67	—
		D ₉	—	1.54	—
		D ₁₀	—	3.08	—
		D ₁₁	—	3.70	—
		D ₁₂	—	0.41	—
		E ₁	13.34	15.06	13.90
		E ₂	4.46	—	4.81

Tabelle 4. Ionentabelle der Quelle B₁⁽¹⁾, g/l.

Kationen	
K ⁺	0.13861
Na ⁺	2.45086
NH ₄ ⁺	0.00107
Ca ⁺⁺	0.23843
Mg ⁺⁺	0.02100
Fe ⁺⁺	0.00141
Anionen	
Cl ⁻	3.16877
SO ₄ ⁻⁻	0.47317
HCO ₃ ⁻	1.48800
HBO ₂	0.17028
H ₂ SiO ₃	0.16880
Freie	
Kohlensäure	0.26617

Wenn man daneben die Bikarbonat-Kohlensäure mit titrierter Salzsäure gegen Methylorange titriert, so kann man freie und Bikarbonat-Kohlensäure trennen. Nach genanntem Verfahren ermittelte Werte der Gesamtkohlensäure sind in Tabelle 8 aufgeführt.

8. *Radium*. Für die Bestimmung von Radium wurde der im Jahre 1936 und 1937 von *Nakai* benutzte Apparat verwendet. Radium wurde nach der Radon-Methode mit Hilfe des Präzisionselektroskops von Riken (Physikalisch-chemisches Institut in Tokio) gemessen. Die Analysenmethode ist ausführlich in der Mitteilung von *Nakai* beschrieben.⁽²⁾ Ein kleiner Unterschied besteht jedoch darin, dass wir die im Untersuchungswasser entstandenen Niederschläge mit Natriumkarbonat schmolzen und dann in Salzsäure lösten und diese Lösung zusammen mit dem Quellwasser in eine Curie-Flasche einsmolzen, während *Nakai* das Quellwasser und

Tabelle 6. Chlor-Gehalt der Quellwässer von Masutomi, g/l.

	Juli 1939	Okt. 1940	Okt. 1941
A ₁	3.195	3.306	3.212
A ₂	3.786	4.207	3.244
A ₃	3.931	4.034	—
A ₄	3.934	4.037	—
A ₅	2.599	3.289	2.574
B ₁	3.360	3.576	3.350
B ₂	1.935	2.101	1.991
B ₃	1.692	1.910	1.774
B ₄	1.365	1.742	1.294
B ₅	3.722	4.129	3.779
B ₆	2.731	2.740	2.825
B ₇	4.183	4.236	4.231
B ₈	3.032	3.181	3.011
B ₉	—	2.056	3.288
C ₁	4.488	4.564	4.175
C ₂	4.601	4.626	4.427
C ₃	4.399	4.567	4.574
C ₄	4.225	4.606	4.596
C ₅	4.225	4.198	4.032
C ₆	4.413	4.340	4.282
D ₂	—	0.046	—
D ₆	—	0.019	—
D ₇	—	0.399	—
E ₁	—	7.656	6.963
E ₂	—	—	2.141
W ₁	0.0167	0.0070	—
W ₂	—	0.0169	—

die Niederschläge in zwei Curie-Flaschen getrennt einnahm. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 9 enthalten.

9. *Radon.* Den Radongehalt der Quellwässer massen wir mittels IM-Fontaktoskops an der Quelle selbst. Wenn das Quellwasser grosse Mengen Radon enthielt, wurde die Wasserprobe mit destilliertem, radonfreiem Wasser so verdünnt, dass die Konzentration des Radons etwa 40×10^{-10} Curie/1 betrug. Die von uns so ermittelten Werte sind zusammen mit denen *Ishizu's* und *Nakat's* in Tabelle 10 angeführt.

Es ist selbstverständlich, dass der Radongehalt eines Quellwassers durch etwaige Niederschläge mehr oder weniger verändert werden kann. Die in der Tabelle 10 für die Quellen A₄, B₉ und C₄ erkennbaren grossen Schwankungen des Radongehaltes

überschreiten jedoch den Umfang so verursachter Veränderungen weitaus. In nächster Umgebung genannter drei Quellen liegt eine Anzahl weiterer Austritte. Wenn man aus den Radongehalten und Schüttungsmengen aller benachbarten Quellen die gesamte Radon-Förderung in der Zeiteinheit berechnet, so dürfte unseres Erachtens dieser Wert immer annähernd konstant bleiben.

10. *Schweres Wasser.* Wir bestimmten die Dichteunterschiede zwischen vollständig gereinigten Quellwässern und dem in gleicherweise gereinigten Standard-Leitungswasser der Stadt Tokio mittels Schwimmermethode⁽⁵⁾ und zeigen die Resultate in Tabelle 11.

11. *Vanadium, Chrom und Molybdän.* Der Vanadium-, Chrom- und Molybdän-Gehalt der Quellen A₂ und B₇ wurde mit der Sandell'schen kolorimetrischen Methode bestimmt. In beiden Proben wurden ungefähr 50γ Vanadium pro Liter Wasser nachgewiesen, während Chrom und Molybdän noch nicht einmal in Spuren zu finden waren. Wenn die Analysenresultate der genannten Elemente bei vielen bisher untersuchten Wässern statistisch betrachtet werden, so kommen wir zum Schlusse, dass

(5) Y. Shibata, K. Noguchi und O. Kaneko, dies Bulletin, 14 (1939), 274.

Tabelle 7. Sulfat-Gehalt der Quellwässer von Masutomi, g/l.

	Juli 1939	Okt. 1940	Okt. 1941
A ₁	0.535	0.572	0.569
A ₂	0.535	0.583	0.481
A ₃	0.576	0.576	—
A ₄	0.705	0.759	—
A ₅	0.800	0.759	0.794
B ₁	0.478	0.510	0.484
B ₂	0.282	0.310	0.279
B ₃	0.248	0.310	0.251
B ₄	0.180	0.246	0.183
B ₅	0.510	0.556	0.549
B ₆	0.407	0.368	0.401
B ₇	0.535	0.571	0.667
B ₈	0.441	0.431	0.478
B ₉	0.330	0.288	0.465
C ₁	0.556	0.556	0.562
C ₂	0.583	0.572	0.605
C ₃	0.551	0.535	0.610
C ₄	0.556	0.545	0.570
C ₅	0.535	0.530	0.569
C ₆	0.561	0.514	0.529
D ₂	—	0.078	—
D ₃	—	0.048	—
D ₆	—	0.052	—
D ₇	—	0.320	—
E ₁	0.006	0.003	0.000
E ₂	—	—	0.003
W ₁	0.024	0.016	—
W ₂	0.006	—	—

Tabelle 8. Gesamtkohlensäure-Gehalt der Quellwässer von Masutomi im Okt. 1940, g/l.

A ₁	1.447
A ₂	1.934
A ₃	1.628
A ₄	0.756
A ₅	0.887
B ₁	0.833
B ₂	0.022
B ₃	0.775
B ₄	1.767
B ₅	1.098
B ₆	1.194
B ₇	1.202
B ₈	—
B ₉	0.964
C ₁	1.040
C ₂	0.866
C ₃	0.816
C ₄	1.577
C ₅	0.527
C ₆	1.278
D ₃	0.019
D ₆	0.101
D ₇	1.089
E ₁	2.615

Tabelle 9. Radiumgehalt der Quellwässer von Masutomi.

	Okt. 1936 ⁽²⁾ (Apr. 1937)		Juli 1939	
	10 ⁻¹² g/l	10 ⁻¹² g Ra/g Abdampfrückstand	10 ⁻¹² g/l	10 ⁻¹² g Ra/g Abdampfrückstand
A ₁	29.30	3.91	21.97	2.64
A ₂	64.53	7.56	24.61	2.62
A ₃	29.39	3.27	30.31	3.14
A ₄	32.62	3.46	26.95	8.78
A ₅	(39.16)	—	28.71	7.09
B ₁	6.22	0.86	7.73	0.48
B ₂	2.46	0.27	0.58	0.13
B ₃	2.46	0.84	1.74	1.74
B ₄	0.77	0.21	1.46	0.39
B ₅	26.01	3.04	14.06	1.57
B ₆	6.56	0.86	5.56	0.83
B ₇	35.65	3.68	18.89	1.86
B ₈	6.76	2.05	8.20	1.46
B ₉	11.62	1.63	8.20	1.12
B ₁₀	—	—	0.58	0.06

Tabelle 9.—(Fortsetzung)

	Okt. 1936 ^(*) (Apr. 1937)		Juli 1939	
	10 ⁻¹² g/l	10 ⁻¹² g Ra/g Abdampfrückstand	10 ⁻¹² g/l	10 ⁻¹² g Ra/g Abdampfrückstand
C ₁	7.35	0.76	5.68	—
C ₂	9.39	0.91	6.50	0.58
C ₃	0.43	0.05	0.58	0.06
C ₄	3.42	0.35	2.05	0.18
C ₅	2.68	0.28	1.93	—
C ₆	—	—	7.83	0.77
D ₁	—	—	0.46	2.1
D ₂	(0.00)	—	0.46	1.3
D ₃	(0.00)	—	<0.5	—
D ₄	(1.76)	—	<0.5	—
D ₅	—	—	<0.5	—
D ₆	—	—	<0.5	—
D ₇	(71.81)	—	1.74	1.10
D ₈	—	—	1.22	0.73
D ₉	—	—	<0.5	—
D ₁₀	—	—	0.58	0.19
D ₁₁	—	—	1.04	0.28
D ₁₂	—	—	1.33	3.24
E ₁	82.66	6.19	84.36	5.60
E ₂	11.57	2.60	—	—

Tabelle 10. Radongehalt der Quellwässer von Masumi, 10⁻¹⁰ Curie/l.

	Aug. 1914 ⁽¹⁾	Okt. 1936 ^(*) (Apr. 1937)	Juli 1939	Okt. 1940	Okt. 1941	Mai 1942
A ₁	8.0	11.9	7.5	5.2	8.8	8.0
A ₂	—	17.8	15.7	15.3	16.0	—
A ₃	—	14.5	12.6	9.5	9.3	—
A ₄	—	93.2	58.6	15.4	—	—
A ₅	—	—	—	—	—	—
A ₆	—	—	—	—	—	600.
B ₁	1430.	1203.	—	—	—	—
B ₂	859.	701.	—	—	—	—
B ₃	—	39.5	—	—	—	—
B ₄	2140.	2097.	—	2320.	2060.	2020.
B ₅	—	27.1	—	17.4	26.9	—
B ₆	—	—	849.	939.	997.	—
B ₇	—	32.4	33.0	32.8	37.1	38.9
B ₈	2390.	2139.	—	2470.	2380.	1530.
B ₉	3010.	4889.	3970.	4370.	2240.	265.
B ₁₀	—	—	—	—	945.	—
C ₁	—	378.	—	111.	312.	—
C ₂	375.	556.	—	481.	414.	—
C ₃	—	42.0	—	116.	73.5	—
C ₄	—	153.	—	830.	1250.	1490.
C ₅	1010.	1318.	—	1550.	1190.	—
C ₆	—	—	—	62.2	67.7	—
D ₆	—	—	—	9.6	—	—
D ₇	—	(58.4)	—	10.1	—	—
E ₁	—	17.4*	—	12.7	—	—
E ₂	—	7.1*	—	—	—	—

* Im Laboratorium bestimmte Werte.

Tabelle 11. Dichteunterschiede zwischen den Quellwässern von Masutomi und dem Standard-Leitungswasser der Stadt Tokio, γ .

	Juli 1939	Okt. 1940
A ₁	+0.0 ₄	$\pm 0.0_0$
A ₂	+0.5 ₅	-0.3 ₈
A ₃	+0.5 ₅	+0.4 ₃
A ₄	+0.2 ₁	+0.2 ₆
A ₅	+0.1 ₇	-0.1 ₃
B ₁	-0.3 ₈	+0.2 ₆
B ₂	-0.5 ₈	-0.0 ₉
B ₃	-1.0 ₅	-0.0 ₄
B ₄	-0.3 ₀	-0.1 ₃
B ₅	+0.5 ₁	-0.0 ₉
B ₆	-0.1 ₇	-0.1 ₃
B ₇	+0.2 ₉	-0.2 ₁
B ₈	—	$\pm 0.0_0$
B ₉	-0.0 ₄	-0.3 ₄
C ₁	+0.7 ₇	+0.2 ₁
C ₂	—	+0.2 ₅
C ₃	+0.7 ₂	-0.0 ₉
C ₄	+0.4 ₇	-0.5 ₁
C ₅	+0.0 ₄	-0.0 ₄
C ₆	+0.1 ₇	+0.3 ₀
E ₁	—	+0.3 ₄
W ₁	-0.4 ₃	-0.6 ₀
W ₂	—	-0.8 ₉

Vanadium und Chrom in mineral-sauren Quellwässern höhere Konzentrationen aufweisen, während sie in nicht sauren Wässern gewöhnlich nur in geringsten Mengen vorkommen. Die Mineralquellen von Masutomi gehören zu den vanadium-, chrom- und molybdän-armen Mineralquellen, wie man aus Tabelle 12 ersieht.

Nach der kürzlichen Revision K. Kimura's betragen die Clarke'schen Zahlen für Cr 0.02, für V 0.015 und für Mo 1.3×10^{-3} .⁽⁶⁾ Danach liegt also der Gehalt der Quellwässer von Masutomi an diesen Elementen beträchtlich niedriger als ihre Clarke'sche Zahl.

12. Kupfer, Blei und Zink. Nur in Spuren auftretende Schwermetalle werden nach der polarographischen Methode bestimmt.⁽⁷⁾ Die Mengen von Kupfer, Blei, Zink und verschiedenen anderen Schwermetallen in Quellwässern sind meistens sehr gering. Nach der polarographischen Methode können wir daher diese Elemente nicht unmittelbar genau so bestimmen, wie dies für die Alkalimetalle mittels der Majer'schen

Tabelle 12. Vanadium-, Chrom- und Molybdän-Gehalt der Quellwässer von Masutomi.

	mg/l			% des Abdampfrückstands		
	V	Cr	Mo	V	Cr	Mo
Durchschnittswerte von 32 japanischen Quellwasserproben	0.122	0.011	0.0025	0.0055	0.00045	0.000029
A ₂ und B ₇	0.05	0.00	0.000	0.0006	0.0000	0.00000

Methode geschehen kann.⁽⁸⁾ Vielmehr macht sich stets folgendes Extraktions- und Konzentrierungsverfahren auf der Basis von Diphenylthiocarbazon (Dithizon) erforderlich.⁽⁹⁾ Nach diesem Verfahren wurden zusammen 19 Wasserproben vom Oktober 1936 und vom Juli 1939 bearbeitet. Kupfer und Blei waren nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Wir müssen daraus folgern, dass der Gehalt an Kupfer und Blei in den

(6) K. Kimura, revidiert 1938, noch nicht veröffentlicht.

(7) K. Heller, G. Kuhla und F. Machek, *Mikrochem.*, **23** (1937), 78.

(8) V. Majer, *Z. anal. Chem.*, **92** (1933), 321.

(9) K. Kuroda, dies Bulletin, **15** (1940), 88, 153; **16** (1941), 69.

untersuchten Proben aus Masutomi—wie überhaupt in Quellwässern—unter 50 γ /l liegt. Dass jedoch ausnahmsweise auch ein höherer Kupfergehalt vorkommen kann, zeigten unsere Untersuchungen einer in der weiteren Umgebung von Masutomi am Ufer des Kitanogawa (nahe dem Mizukaki-Berge) entspringenden Mineralquelle. In ihrer Schüttung wiesen wir mittels der Dithizon-Methode einen ungefähren Kupfergehalt von 100 γ /l nach.⁽¹⁰⁾ Dagegen ergaben alle Proben schöne polarographische Zink-„Stufen“, die quantitative Bestimmungen ermöglichten. Die Ergebnisse bringt Tabelle 13. Für die Bearbeitung der Proben vom Oktober 1940 wurde folgende Grundlösung benutzt: n/10-Ammoniumacetat, n/40-Kaliumrhodanid, pH 4.6.

Tabelle 13. Zink-Gehalt der Quellwässer von Masutomi.

	Okt. 1936		Juli 1939		Okt. 1940
	γ /l	% des Abdampfrückstands	γ /l	% des Abdampfrückstands	γ /l
A ₁	80	0.0011			
A ₂	26	0.0003			
B ₃	35	0.0012			
B ₄	215	0.0060			
B ₇	39	0.0004			
B ₉	64	0.0009			
C ₂	80	0.0008			
C ₃	78	0.0008			
D ₁			224	0.10	102
D ₂			88	0.025	
D ₃			164	0.060	
D ₄			102	0.051	
D ₅			126	0.11	
D ₆			80	0.021	
D ₇			102	0.0065	40
D ₈			60	0.0036	
D ₉			64	0.0042	
E ₁	113	0.0008			

Erörterung der Ergebnisse. (1) *Langfristige Konzentrationsveränderungen einiger Elemente.* Unsere Beobachtungen in den letzten 3 bis 4 Jahren führen uns zu der Auffassung, dass sich chemische Eigenschaften der Quellschüttungen keineswegs unabhängig von einander sondern vielmehr in klar ausgeprägten wechselseitigen Abhängigkeiten—und zwar sowohl hinsichtlich der einzelnen Elemente wie auch hinsichtlich der einzelnen Quellen und Quellgruppen—verändern. Für die Jahre 1939 bis 1941 zeigt Abb. 3 für die einzelnen Quellgruppen ermittelte Durchschnittswerte des Chlor- und Sulfat-Gehalts sowie des Dichtewertes und daneben—mit unterbrochenen Linien—die entsprechenden Werte sowie die festgestellten Schüttungsmengen der Quelle B₇.

Die Schüttungsmenge von B₇ stieg vom Juli 1939 bis zum Oktober 1940 um 31% an. Im gleichen Zeitraume fiel der Dichtewert ab. Der

(10) K. Kuroda, dies Bulletin, 15(1940), 439.

Dichtewert aller Quellwässer von Masutomi ist stets grösser als der des Flusswassers (Tab. 11). Die in dieser Gegend aus der Tiefe emporsteigenden Schüttungen enthalten grössere Anteile schweren Wassers als die dortigen Oberflächengewässer. Der als Träger der Wärme und der Kohlensäure vermutlich aus grösster Tiefe stammende Schüttungsanteil darf mengenmässig als konstant angesehen werden. Danach ist die Beimischung von Wässern aus geringeren Tiefen im Oktober 1940 wahrscheinlich grösser als im Juli 1939. Die Niederschlagssumme für den Juli 1939 ist grösser als die für den Oktober 1940. Dahingegen ist die Schüttungsmenge von B₇ im Oktober 1940 grösser als im Juli 1939. Dieser scheinbare Widerspruch beruht darauf, dass die Wirkungen von Niederschlägen auf eine Quelle eine mehr oder weniger grosse Verzögerung erleiden. Denn das Niederschlagswasser benötigt eben eine gewisse Zeit, um in die Tiefe zu sinken und sich dort dem Quellstrom beizumischen, mit dem es dann wieder an der Oberfläche erscheint.

Der Gehalt der Quellwässer an Chlor und Sulfat nimmt vom Juli 1939 bis zum Oktober mit einziger Ausnahme bei der Gruppe C zu. Vom Oktober 1940 bis zum Oktober 1941 nimmt der Sulfat-Gehalt zu, während der Chlor-Gehalt im gleichen Zeitraume abnimmt. Die einzige Ausnahme bildet dabei die Gruppe A. Dass der zeitliche Verlauf des Chlor- und Sulfat-Gehaltes nach der Zeit übereinstimmende oder entgegengesetzte Neigung zeigt, deutet wieder eine Verzögerung und den Unterschied der Herkunft der beiden Bestandteile in Quellwässern an.

Um diesen scheinbaren Widerspruch zu erklären, scheint es angebracht, hier folgende hydrologische Anmerkungen, die uns von G. H. Schwabe anlässlich einer mündlichen Erörterung über unsere gemeinsamen Untersuchungen in Masutomi in kurzer Fassung zur Verfügung gestellt wurden, wiederzugeben:

„Reihenbeobachtungen über quantitative Veränderungen einzelner physikalischer und chemischer Faktoren einer Quelle oder einer Quellgruppe führen erfahrungsgemäss häufig zu scheinbar widersprechenden Ergebnissen. Ein solcher hydrologisch aufschlussreicher Fall liegt hier vor. Die von den Verfassern festgestellten quantitativen Veränderungen

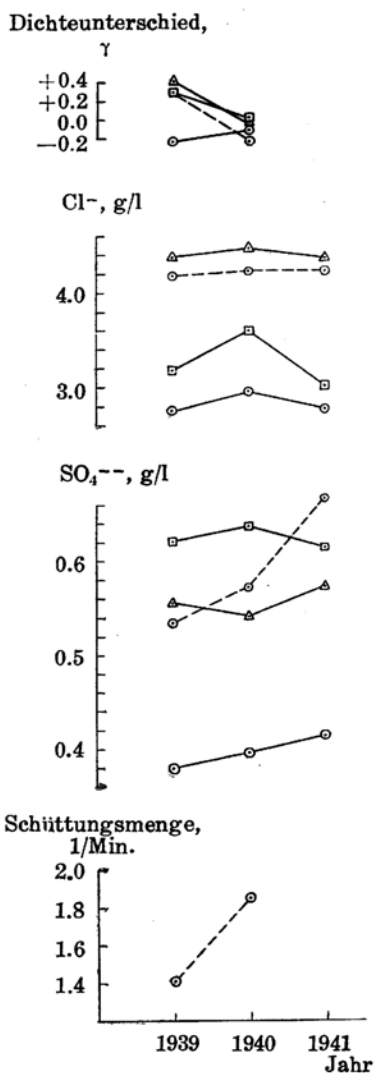


Abb. 3.

des Dichtewerts und der Gehalte an Chlor und Sulfat sind zweifellos letztenendes auf Niederschlagswirkungen zurückzuführen. Dass diese Veränderungen nicht gleichsinnig zu verlaufen scheinen, kann nur im hydrologischen Charakter des Quellgebiets und im Quellmechanismus selbst begründet sein. In Kürze ist dazu folgendes zu erwägen:

1. Dass sich Niederschlagswirkungen auf einzelne Faktoren einer Quellschüttung nicht gleichzeitig und nicht im gleichen Masse auswirken, ist durch Beobachtungen mehrfach bestätigt. Ein theoretisch einfaches, in Chile beobachtetes Beispiel, über das demnächst ausführlicher berichtet werden soll, bieten die Thermen von Puyehue (Provinz Osorno). Im Boden absinkendes Niederschlagswasser dringt in verhältnissmässig grösser Tiefe in den thermalen Quellstrom ein. Dieser Quellstrom durchquert in vielfach verzweigtem Gerinne, also weiträumig, ein Trümmergestein. Im Austritt ist daraufhin anfangs eine Steigerung der Schüttungsmenge bei gleichbleibender oder u.U. gar ansteigender Temperatur und unveränderten pH- und Alkalitätswerten zu beobachten. Wahrscheinlich treten in diesem ersten Stadium auch keine nennenswerten chemischen Änderungen ein, weil das in der Tiefe zudringende Fremdwasser zuerst nur druckerhöhend auf den Quellstrom wirkt und das im klüftigen Gestein befindliche Thermalwasser in den aufsteigenden Strom hineindrängt. Erst später machen sich, meist mit absinkender Temperatur verbunden, Vermischungserscheinungen beider Wässer durch chemische Veränderungen der Schüttung bemerkbar.

Wenn somit erfahrungsgemäss und theoretisch wohl begründet die Wirkungsverzögerungen für einzelne Schüttungsfaktoren verschieden sind, ist es kaum möglich aus zahlenmässig kleinen Serien ein klares Bild vom einzelnen Quellmechanismus zu gewinnen. Vor allem bleibt, wenn die zeitlichen Abstände der Beobachtungstermine grösser sind, verborgen, welche Veränderungen der einzelne Faktor zwischen diesen Terminen durchläuft.

2. Unter Beachtung vorstehender Verhältnisse könnte man in hydrologischer Hinsicht die Befunde der Verfasser etwa folgendermassen deuten: Absinkendes Niederschlagswasser verdrängt in grösserer Tiefe aus einem verzweigten Spaltensystem das dort befindliche Quellstromwasser. Durch Druckerhöhung steigt die Schüttungsmenge, ohne dass chemische Veränderungen eintreten. Sodann mischt sich in der gleichen Zone dem Quellstrome das Fremdwasser bei, nachdem es aus Quellstromwasser stammendes und vielleicht adsorptiv an das Gestein gebundenes Chlor in sich aufgenommen hat. (Man muss ferner u.U. auch an eine Chloranreicherung infolge Verdampfung denken, der im klüftigen oder spaltenreichen Gestein längere Zeit ruhendes Quellwasser ausgesetzt sein kann.) Eine unter solchen Umständen stattfindende Mischung hat zur Folge, dass sich der Dichtewert der Schüttung stärker verringert als der Chlor-Gehalt. Wenn nun letzterer sogar eine gewisse Erhöhung zeigt, so ist zu beachten, dass infolge erhöhten Druckes im Quellstrom (grössere Schüttungsmenge) sonst in geringerer Tiefe zudringendes Fremdwasser nunmehr weitgehend ausgeschaltet wird.“

(2) *Beziehungen zwischen den Gehalten an verschiedenen Elementen.* Die Parallelität zwischen Chlor-Gehalt und Abdampfdruckstand leuchtet in Abb. 4 unmittelbar ein. Dabei ist zu beachten, dass, wie bereits erwähnt

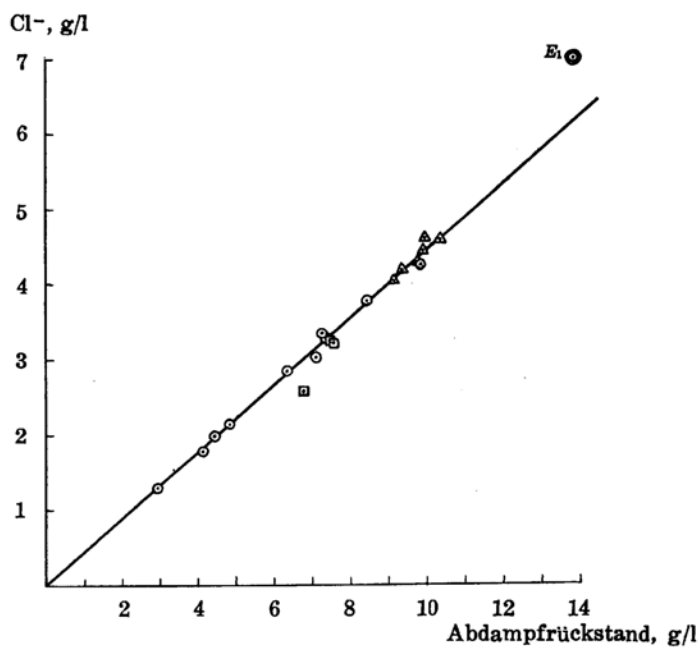


Abb. 4. Abdampfrückstand und Chlor-Gehalt im Okt. 1941.

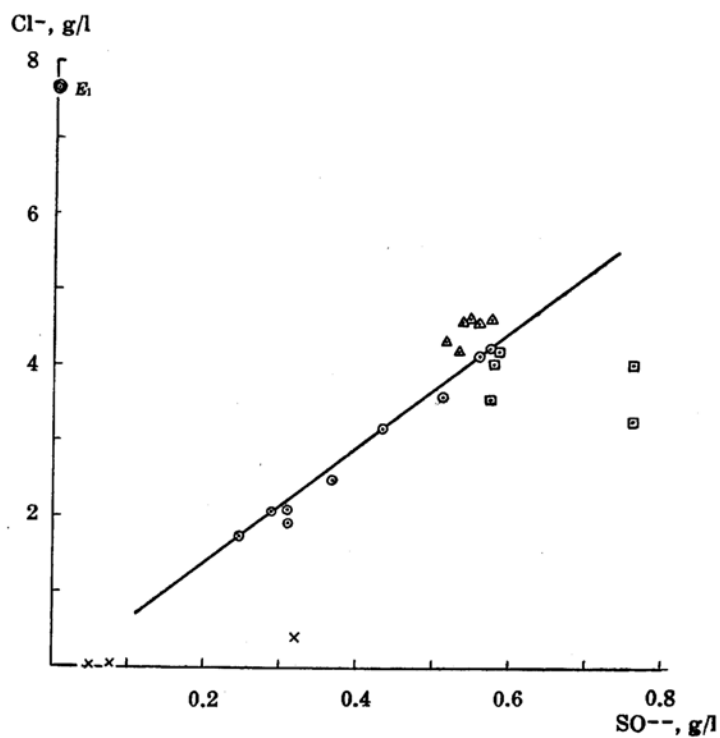


Abb. 5. Sulfat- und Chlor-Gehalt im Okt. 1940.

wurde, die Werte für den Abdampfdruckstand keinen Anspruch auf hohe Genauigkeit erheben können. Wie sich jedoch trotzdem ergibt, dann in Masutomi der Chlor-Gehalt als ein Massstab für die Gesamtkonzentration des Quellwassers betrachtet werden.

Auch zwischen Chlor- und Sulfat-Gehalt besteht, wie Abb. 5 belegt, eine geradlinige, wenn auch nicht so streng ausgeprägte Proportion. Am weitesten weichen die Gruppen A und D durch ihren im Vergleich mit dem Chlor-Gehalte unverhältnismässig hohen Sulfat-Gehalt vom durchschnittlichen Werte der Proportion ab. Man muss daraus schliessen, dass wenigstens ein Teil des Sulfat-Gehaltes anderen Ursprungs ist als der Chlor-Gehalt. Nur so wird verständlich, warum die verhältnismässig chlor-reiche Schüttung von E₁ fast kein Sulfat enthält.

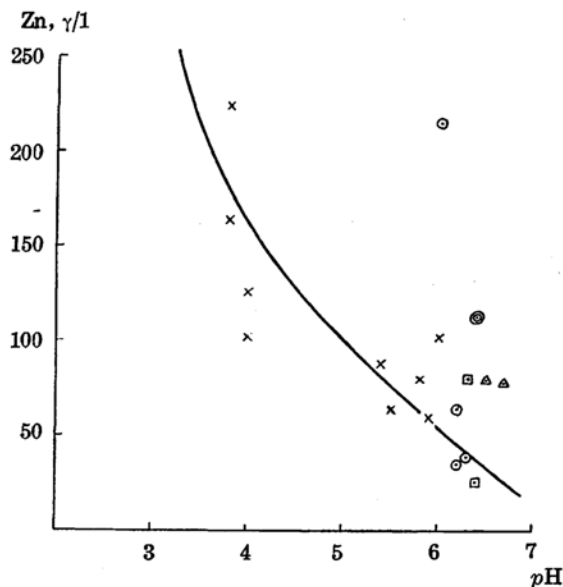


Abb. 6. pH-Wert und Zink-Gehalt.

Der Zink-Gehalt nimmt in Masutomi im allgemeinen mit fallenden pH der Schüttung zu. Die Abweichungen von dieser Regel können, wie Abb. 6 zeigt, ziemlich grosse Ausmasse erreichen. Durch unverhältnismässig hohen Zink-Gehalt fällt, wie auch Tabelle 13 zeigt, die Gruppe D auf. Während bei den anderen Gruppen der Sulfat-Gehalt 0 bis 9.1 % des Abdampfdruckstandes beträgt, enthalten die Schüttungen der Gruppe D 13 bis 22%. Daraus muss geschlossen werden, dass zwischen der Herkunft des Sulfats und der des Zinks ursächliche Zusammenhänge bestehen oder dass sogar beide

gleicher Herkunft sind. Es besteht durchaus die Möglichkeit, dass in dieser Gegend in verhältnismässig geringer Tiefe schwefel- und zinkhaltige Erze vorkommen. Durch Nachweis solcher Erze wäre unsere Annahme leicht zu bestätigen.

Zwischen Chlor- und Radiumgehalt einerseits und den Dichtewerten der Quellwässer andererseits bestehen, wie die Abb. 7 und 8 erkennen lassen, gerade Proportionen. Deshalb muss auch zwischen den Gehalten an Chlor und Radium ein entsprechendes Verhältnis bestehen. Wie Abb. 9 zeigt, ist diese Proportion jeweils nur innerhalb der einzelnen Quellgruppe nachzuweisen. Man muss sich stets vor Augen halten, dass die absoluten Mengen des Radiums im Quellwasser—vor allem auch im Vergleich mit den anderen bearbeiteten Bestandteilen—ausserordentlich gering sind. Infolgedessen müssen sich gerade auf den Radiumgehalt jene Faktorenkomplexe verhältnismässig sehr stark auswirken, die den chemischen Charakter eines Quellwassers vorzüglich bestimmen: 1. Die ursprünglichen chemischen und physikalischen Eigenschaften des „Tiefen-

wassers“, zu denen zweifellos der Radiumgehalt gehört und 2. die chemischen und physikalischen Eigenschaften der vom Quellstrom durchquerten Schichten, die den ursprünglichen Charakter des Wassers abwandeln. Diese Überlegung erklärt, warum gerade beim mengenmässig so geringen Radiumgehalt örtlich bedingte und damit für die einzelnen Quellgruppen eigentümliche Abwandlungen sichtbar werden müssen.

In gleicher Weise ist der aus Abb. 8 ersichtliche Sachverhalt zu deuten. Es zeigt sich hier, dass ein höherer Radiumgehalt einen höheren Dichtewert des Wassers voraussetzt, während umgekehrt der Dichtewert allein noch keinen Anhaltspunkt für den tatsächlichen Radiumgehalt bietet. Diese einseitige Abhängigkeit ist widerspruchsfrei zu erklären, sofern man annimmt, dass die Herkunft beider Faktoren im „Tiefenwasser“ liegt. Auf dem Wege zum Austritte wird durch örtliche Bedin-

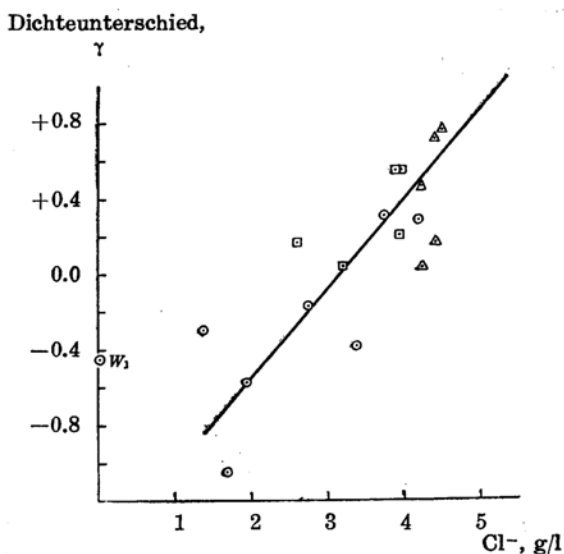


Abb. 7. Chlor-Gehalt und Dichteunterschied im Juli 1939.

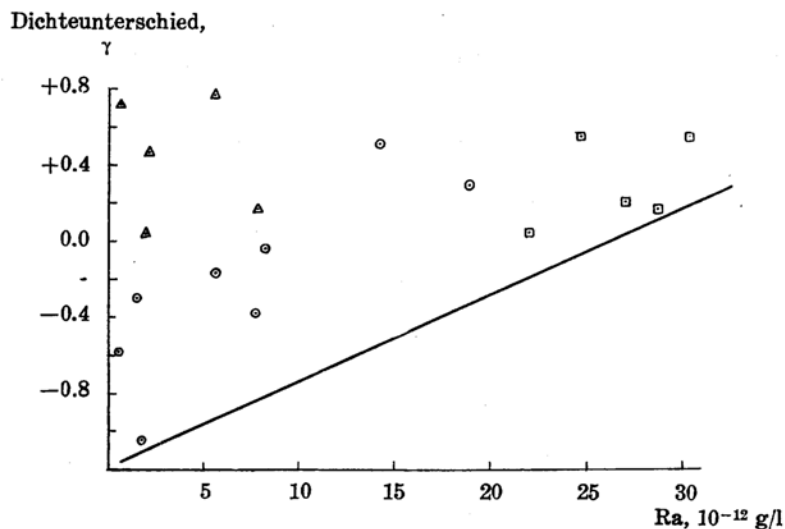


Abb. 8. Radiumgehalt und Dichteunterschied im Juli 1939.

gungen der Radiumgehalt in verschiedenem Ausmasse vermindert, wohingegen der Dichtewert keine derartigen Veränderungen erleidet. Auch

das Chlor im Quellwasser dürfte überwiegend aus dem „Tiefenwasser“ stammen.

Aus den vorstehenden Tabellen und Abbildungen ergibt sich, dass die eingangs nach geologischen Gesichtspunkten geordneten Quellgruppen

Ra, 10^{-12} g/l

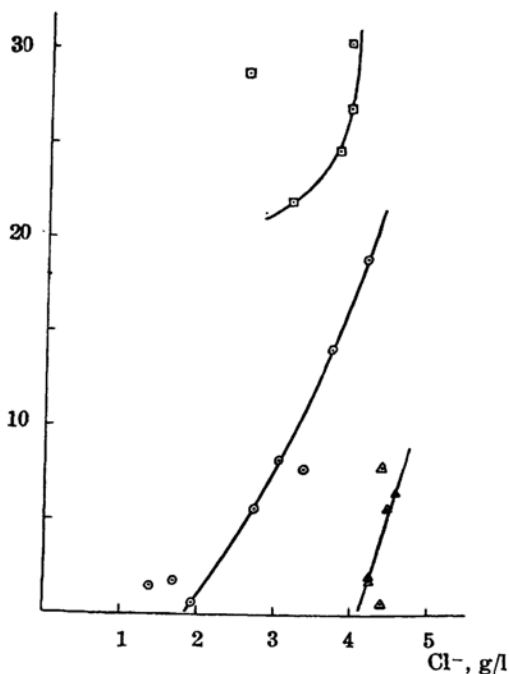


Abb. 9. Chlor- und Radium-Gehalt im Juli 1939.

dampfrückstand legten wir Werte vom Juli 1939 zu Grunde und für Zink Werte vom Oktober 1936 und vom Juli 1939. Da es sich hier lediglich um einen vergleichenden Überblick handelt, dürften als Unterlagen zu verschiedenen Zeiten gewonnene Werte zulässig sein, zumal deren verhältnismässig geringe Schwanungsbreite aus vorstehenden Tabellen hervorgeht.

Durch Radium- und Radongehalt unterscheiden sich die einzelnen Quellgruppen besonders scharf von einander. Die grössten Radiummengen finden sich in den Gruppen E und A, während die Gruppen B und C bei weitem am radon-reichsten sind.

Da im Allgemeinen radium- und radon-reiche Quellen aus Granitgrund entspringen, darf auch für das Masutomi-Gebiet angenommen werden, dass diese beiden Bestandteile hauptsächlich aus dem Granit stammen. Der Quellstrom löst aus der Berührungsfläche einen winzigen Anteil des dort vorhandenen Radiums. Dagegen wird die Gesamtmenge des in diesen Zonen durch Radium-Zerfall entstehenden Radons vom Quellwasser aufgenommen und gelöst. Daher ist der Radongehalt der Quellwasser mit $10-5000 \times 10^{-10}$ Curie/l ausserordentlich viel grösser als aus

in mehr oder weniger von einander abweichenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Schüttungen ihre Bestätigung finden. Um diese Verhältnisse anschaulich darzustellen, haben wir in Tabelle 14 für die Gruppen A, B, C, D und E Durchschnittswerte und Extremwerte angeführt. Natürlich hat jeder einzelne Faktor für jede Quelle einen anderen Wert, der sich im Laufe der Zeit mehr oder weniger stark ändert. Trotzdem aber ist Tabelle 14 geeignet, die Quellgruppen miteinander zu vergleichen. Für die Berechnung der Durchschnittswerte benutzten wir Bestimmungsergebnisse von den Quellen, A₁, A₂, A₃, A₄, B₄, B₅, B₆, B₇, B₈, B₉, C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, D₆, D₇ und E₁ im Oktober 1940, weil diejenigen der anderen Quellen nicht vollzählig sind. Für die angegebenen Extremwerte gilt diese Beschränkung nicht. Für Radium und Ab-

Tabelle 14. Gruppen-Durchschnitts- und -Extremdaten der Quellschüttungen von Masutomi im Oktober 1940.

Quellgruppe	A	B	C	D	E
Austrittstemperatur, °C	30.6 (13.5-32.3)	21.1 (16.5-25.0)	24.0 (19.4-31.3)	16.0 (11.2-18.0)	12.5
pH-Wert	6.3 (6.0-6.5)	6.2 (5.9-6.6)	6.6 (6.4-6.9)	5.6 (3.8-5.6)	6.5
Abdampfdruckstand, g/l (1939)	7.60 (3.07-9.66)	7.07 (3.72-16.20)	10.82 (10.15-11.33)	0.99 (0.11-3.70)	15.06
Chlor, g/l	3.896 (3.239-4.207)	3.014 (1.742-4.236)	4.482 (4.198-4.626)	0.209 (0.019-0.399)	7.656
% des Abdampfdruckstands	51.2	42.6	41.	21.1	50.8
Sulfat, g/l	0.623 (0.572-0.795)	0.410 (0.238-0.571)	0.542 (0.514-0.572)	0.186 (0.048-0.320)	0.003
% des Abdampfdruckstands	8.2	5.8	5.0	18.8	0.0
Gesamtkohlensäure, g/l	1.441 (0.756-1.934)	1.245 (0.022-1.767)	1.017 (0.527-1.577)	0.595 (0.019-1.089)	2.615
Radium, 10 ⁻¹² g/l (1939)	26.0 (21.97-30.31)	9.4 (0.58-18.89)	4.1 (0.58-7.83)	1.1 (< 0.5-1.74)	84.36
10 ⁻¹² g Ra/g Abdampfdruckstand	3.42	1.33	0.38	1.11	5.60
Radon, 10 ⁻¹⁰ Curie/l	11.4 (5.2-15.4)	1692. (17.4-4370)	525 (62.2-1550)	9.9 (0.6-12.7)	12.7
Zink, γ/l (1936 und 1939)	53 (26-80)	88 (35-215)	79 (78-80)	91 (60-224)	113
% des Abdampfdruckstands	0.0007	0.0015	0.0008	0.0092	0.0008
Dichtewert, γ	+0.0 ₈ (-0.3 ₈ ~ +0.4 ₃)	-0.1 ₅ (-0.3 ₄ ~ +0.2 ₆)	+0.02 (-0.5 ₁ ~ +0.3 ₀)	—	+0.3 ₄

dem errechneten Gleichgewichte mit dem tatsächlich im Quellwasser vorhandenen Radium zu erwarten wäre. Die im Wasser von uns bestimmte Radiummenge kann nach dem Gleichgewichtsgesetze lediglich einen Radongehalt von $1-10 \times 10^{-12}$ Curie/1 bedingen. Der tatsächlich vorhandene vielfache Mehrbetrag muss also aus dem Untergrunde stammen. Die Quellströme der Gruppen A und E durchqueren Granit, die der Gruppen B und C Granit und Sandstein. Der Radiumgehalt beträgt im Granit $0.63-2.72 \times 10^{-12}$ g/g,⁽¹¹⁾ der im Sandstein $0.21-1.13 \times 10^{-12}$ g/g.⁽¹²⁾ Mithin ist für die Gruppen E und A ein höherer Radiumgehalt zu erwarten als für B und C.

In den Gruppen A und E sind die Berührungsflächen der Quellströme mit dem Gestein (Granit) vermutlich verhältnissmässig klein. Da die Aufnahme des Radons nur durch diese Berührungsflächen erfolgen kann, muss in ihren Schüttungen die Radonmenge naturgemäss in engen Grenzen bleiben. Die durch die Verwerfung verursachte Zertrümmerung des Untergrundes im Gebiet der Gruppen C und ganz besonders B bedingt eine ausserordentliche Vergrösserung der Berührungsflächen des in Nebenspalten ruhenden mineralischen Grundwassers. Wir setzen hier selbstverständlich diejenigen schmalen Spalten voraus, durch die sich darin vorhandenes Grundwasser nicht fortbewegt und zwar durch die Radon, wegen seines gasförmigen Wesens, ohne weiteres diffundiert. Damit wird für diese Quellwässer der Raum, aus dem sie Radon empfangen können, entsprechend vergrössert. Da Radon dauernd neu gebildet und angereichert wird, kann es auch aus ruhenden Grundwasserkörpern in die Quellströme übergehen, während diese Möglichkeit für das Radium nicht besteht. Daher scheinen Radon- und Radium-Gehalt der Masutomiwässer weitgehend unabhängig von einander zu sein.

Aus vorstehenden Betrachtungen ergibt sich, dass Schüttungen benachbarter Quellen in ihrem chemischen Charakter erhebliche Unterschiede aufweisen können, obwohl ein einheitlicher Ursprung ihrer Quellströme angenommen werden darf. Als Ursachen für solche Unterschiede sind mengenmässig verschiedene Zuschüsse von Oberflächenwässern zum Quellstrom und chemische und physikalische Eigenschaften des von diesem durchquerten Gesteins anzusehen.

Es sei uns 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 unseren herzlichen Dank auszusprechen.

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

(11) J. Hatsuta, *Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ.*, B 12(1936), 1.

(12) R. D. Evans und C. Goodman, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 52 (1941), 459.