

Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich

unter Mitwirkung von

A. U. DÄNIKER, P. FINSLER, H. FISCHER, A. FREY-WYSSLING, H. GUTERSOHN, P. KARRER, B. MILT
P. SCHERRER, H. R. SCHINZ, FR. STÜSSI und M. WALDMEIER

herausgegeben von

HANS STEINER, ZÜRICH 7

Druck und Verlag: Gebr. Fretz AG, Zürich

Nachdruck auch auszugsweise nur mit Quellenangabe gestattet

Jahrgang 98

HEFT 3

30. September 1953

Abhandlungen

Zum Chemismus von Thermalwässern¹⁾

Von

O. GÜBELI (Zürich)

Im Rahmen der Neuanalyse Schweizerischer Heilquellen sind am anorganisch-chemischen Institute der E.T.H., Vorstand Prof. Dr. W. D. TREADWELL, innerhalb der letzten 10 Jahre bereits 43 Mineralquellen neu untersucht worden.²⁾

Unsere Zeitepoche ist gekennzeichnet durch bemerkenswerte Fortschritte in der analytischen Arbeitsmethodik. Die heutige Wasseranalyse gestattet die Angabe der Inhaltsstoffe mit grosser Empfindlichkeit und beachtlicher Spezifität.

Nach der modernen physikalisch-chemischen Interpretation weiss man, dass in Mineralwässern die gelösten Bestandteile vornehmlich in dissoziiertem Zustande vorliegen. Die gelösten Salze sind in Ionen gespalten und liefern demgemäss als elektropositive Partner die Kationen und als Säurereste die Anionen. In kleinerer Menge sind ausserdem nicht ionisierte Bestandteile anwesend. Zu diesen zählen die schwachen Säuren im ungebundenen Zustande, nämlich freies Kohlendioxyd, freier Schwefelwasserstoff, die meta-Kieselsäure, die meta-Borsäure und gelöste Quellgase wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Methan und Edelgase.

Charakteristisch für Mineralwässer ist der Umstand, dass die gelösten Bestandteile nach ihrer Art relativ wenig differenziert vorkommen. Erst in der mengenmässigen Verteilung ergeben sich grosse Unterschiede. Die Gehalte können je nachdem aus Bruchteilen bzw. Vielfachen von Milligrammen im Liter aufgebaut sein. Es ist deshalb nach heutiger internationaler Vereinbarung üblich, alle Bestandteile, ob Ionen oder nichtdissoziierte Verbindungen, in mg/l

¹⁾ Vortrag, gehalten am 12. Januar 1953 vor der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich.

²⁾ Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz in Mitteilungen aus dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene 41, 3/4 1950.

(mg/kg) anzugeben. Für die gelösten Gase ist die Einheit ccm/l, und die freien aus dem Wasser austretenden Gase werden in ihrer prozentualen Verteilung angeführt.

Die Milligramm-Gehalte entsprechen nach Division durch ihre Molekulargewichte Millimolaritäten $M/1000$ und nach Multiplikation mit ihren Äquivalenten Millinormalitäten $N/1000$ oder Millival. Zwischen den Kationen- und Anionen-Summen besteht ein vom pH-Werte abhängiger Zusammenhang. Die Summe der Kationen in Millinormalitäten muss derjenigen der Anionen entsprechen. Heute kann der pH-Wert mit Hilfe der Glaselektrode recht genau gemessen werden. Auch der Karbonat-Bikarbonatgehalt ist einwandfrei bestimmbar, so dass man aus Kationen- und Anionen-Summe jederzeit die Analysengenauigkeit kontrollieren kann.

An ein Mineralwasser werden bestimmte Anforderungen gestellt. So muss zunächst die totale Mineralisation an gelösten festen Bestandteilen mindestens 1 g/l betragen. Man bezeichnet dann als Hauptbestandteile diejenigen Kationen und Anionen, welche mit mindestens 20 mval% an der Gesamtmineralisation beteiligt sind.³⁾ Unter den Hauptbestandteilen findet man die Ionen von Natrium, Calcium, Magnesium, Chlorid, Sulfat und Hydrokarbonat. Ausserdem die nicht ionisierte Kohlensäure, wenn sie eine Grenzkonzentration von 250 mg/l überschreitet.

Neben den Hauptbestandteilen definiert man als Begleitelemente die Ionen von Ammonium, Kalium, Strontium, Barium, Aluminium, Nitrat und Hydrophosphat und die meta-Kieselsäure.

Zu den therapeutisch wichtigen Begleit- und Spurenelementen gehören Li^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Br^- , J^- , F^- , $HAsO_4^{2-}$, HBO_2 , H_2S , die radioaktiven Muttersubstanzen Ra^{2+} und Th^{4+} und deren gasförmige Emanationen.

Unabhängig vom geforderten Gesamtmineralgehalt führen therapeutisch wichtige Spurenbestandteile zum Begriff eines Mineralwassers, wenn sie bestimmte Grenzwerte überschreiten. Bezüglich dieser Grenzgehalte gehen die Ansichten im internationalen Rahmen noch beträchtlich auseinander. Dies hat seinen berechtigten Grund in der Schwierigkeit, die balneologische Wirksamkeit genau abzugrenzen.

Die Nomenklatur der Mineralwässer nach Ionen ergibt:

1. Bei einem Gesamtmineralgehalt von mindestens 1 g/l für die Hauptbestandteile mit mehr als 20 mval% in fallender Reihenfolge
 - a) Chloridwässer: Na-, Ca-, Mg-Chlorid-Wasser (früher Chlorid und Natrium, muriatisches Wasser)
 - b) Hydrokarbonatwässer: Na-, Ca-, Mg-Hydrokarbonat-Wasser (früher Hydrokarbonat und Calcium, Kalk- oder erdiges Wasser; Hydrokarbonat und Natrium, alkalisches Wasser)
 - c) Sulfatwässer: Na-, Ca-, Mg-, Fe-, Al-Sulfat-Wasser (früher Sulfat und Calcium, Gips- oder erdiges Wasser; Sulfat und Natrium, salinisches Wasser).

³⁾ Summe Kationen und desgleichen Anionen 100 mval%.

Die alten Bezeichnungen beziehen sich auf die Vorstellung, nach welcher die Bestandteile als Salze vorliegen sollten.

2. Unabhängig vom Gesamtmineralgehalt wird beim Überschreiten der Grenzwerte für therapeutisch wichtige Ionen ebenfalls von einem Mineralwasser gesprochen. In Frage kommende Ionen, für welche nach schweizerischen Normen⁴⁾ folgende Grenzgehalte gelten, sind allgemein anerkannt:

Eisen-haltige Wässer	5 mg Fe ⁺⁺ /l
Jodid-haltige Wässer	1 mg J ⁻ /l
Arsen-haltige Wässer	0,2 mg As/l
Schwefelwasserstoff-haltige Wässer	wenn H ₂ S nachweisbar
Säuerlinge	250 mg Co ₂ /l
Radioaktive Wässer	5 ME RaEm ⁵⁾

Noch nicht durchwegs anerkannt sind folgende Grenzgehalte des Schweizerischen Bäderbuches:

Lithium-haltige Wässer	1 mg Li/l
Strontium-haltige Wässer	10 mg Sr ⁺⁺ /l
Bromid-haltige Wässer	5 mg Br ⁻ /l
Borsäure-haltige Wässer	4 mg HBO ₃ /l

Für Fluoridwässer sind die Grenzwerte noch nicht festgelegt.

Nach den Normativbestimmungen des Deutschen Bäderverbandes⁶⁾ werden die folgenden, abweichenden Forderungen gestellt:

Eisen-haltige Wässer	10 mg Fe ⁺⁺ /kg
Arsen-haltige Wässer	0,7 mg As/kg
Schwefelwasserstoff-haltige Wässer	1 mg H ₂ S/kg
Säuerlinge	1 g CO ₂ /kg
Radioaktive Wässer	80 ME RaEm = 29 m μ C/kg
Radium-haltige Wässer	10 ⁻⁷ mg Ra/kg

3. Thermen: Als Thermen bezeichnet man bei uns ausschliesslich naturwarme Quellen, wobei das Schweizerische Bäderbuch differenziert zwischen

subthermal	von 14—20° C,
thermal	von 20—37° C und
hyperthermal	über 37° C.

4. Solen: Salzlösungen mit einem Gehalte von mehr als 15 g NaCl/l entsprechend mindestens 260 mval Na und Cl/l.

Bei Betrachtung der von uns neu untersuchten naturwarmen Mineralquellen nach ihrem Chemismus lässt sich eine naturgemäss nicht scharf abgrenzbare Klassifikation in Schwefelwasserstoff-haltige Thermen, Calcium-Sulfat-Thermen, Kohlensäure-reiche Thermen und einfache Thermen aufstellen.

⁴⁾ Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz herausgegeben vom Schweiz. Verein analyt. Chemiker, dem Eidg. Gesundheitsamt und der Schweiz. Ges. f. Balneologie und Klimatologie. 1937.

⁵⁾ 1 Mache-Einheit (ME) = 0,364 m μ C RaEm/l = 3,64 Eman = 3,64 · 10⁻¹⁰ Curie/l.

⁶⁾ Richtlinien und Begriffsbestimmungen für die Anerkennung von Badekurorten und Heilbrunnen. Deutscher Bäderverband April 1951.

1. Die Thermalquellen von Baden

Ein bedeutsames Thermalquellgebiet befindet sich in Baden, wo die Limmat in scharfem Knie die Lägern-Antiklinale durchquert. Auf einem Gelände von 200 m Länge und 50 m Breite treten 18 gefasste Thermen aus. Es handelt sich um sogenannte aufsteigende Quellen, welche zueinander in recht eigenartiger Abhängigkeit stehen. Der mittlere Erguss der gefassten Austritte beträgt 750 min.l. Die Beeinflussung durch Wildwasser ist nur geringfügig und Niederschlagsschwankungen äussern sich in komplizierter Weise. Im Chemismus sind die Quellindividuen untereinander sehr ähnlich. Trotzdem lassen sich zwei Quellgruppen erkennen.

Die Verenaquelle liefert ein Natrium-Calcium-Chlorid-Sulfat-Wasser mit deutlichem Hervortreten der Ionen Natrium und Chlorid. Charakteristisch ist der beachtliche Gehalt an gelöster Kohlensäure. Der Schwefelwasserstoffgehalt ist sehr gering, obgleich er dank der grossen Menge Kohlendioxyd in der Therme deutlich empfunden wird.

Vernachlässigen wir den Schwefelwasserstoff, so hat die Therme von Baden eine gewisse Ähnlichkeit mit berühmten, kohlensäurehaltigen Natrium-Chlorid-Thermen, wie Achen, Baden-Baden und Wiesbaden.

Ein beachtenswerter Fluoridgehalt, die Borsäure und das Lithium, sind die charakteristischen Spurenelemente.

Baden, Verenaquelle

		mg l	N 1000	N 1000 ‰
Ammonium	NH ₄ ⁺	1,073	0,0595	0,09
Lithium	Li ⁺	3,86	0,5562	0,82
Natrium	Na ⁺	712,00	30,9605	45,74
Kalium	K ⁺	59,45	1,5229	2,25
Rubidium	Rb ⁺	Spur		
Caesium	Cs ⁺	Spur		
Magnesium	Mg ⁺⁺	100,8	8,2894	12,25
Calcium	Ca ⁺⁺	523,88	26,1416	38,62
Strontium	Sr ⁺⁺	6,37	0,1454	0,21
Eisen	Fe ⁺⁺	0,38	0,0136	0,02
Mangan	Mn ⁺⁺	0,003	0,0001	
Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,005	0,0006	
Kationen:		1407,911	67,6898	
Chlorid	Cl ⁻	1118,49	31,5450	46,60
Bromid	Br ⁻	4,385	0,0549	0,08
Jodid	J ⁻	0,014	0,0001	
Fluorid	F ⁻	3,34	0,1758	0,26
Nitrat	NO ₃ ⁻	0,269	0,0043	
Sulfat	SO ₄ ⁼⁼	1365,0	28,4108	41,97
Hydrophosphat	HPO ₄ ⁼⁼	0,133	0,0028	
Hydroarseniat	HAsO ₄ ⁼⁼	0,075	0,0010	
Hydrokarbonat	HCO ₃ ⁻	457,34	7,4951	11,07
Anionen:		2949,046	67,6898	

Borsäure	HBO₂	3,429	
Kieselsäure	H₂SiO₃	56,59	
Total:		4416,976	
Gelöste Gase:	Kohlensäure	CO₂	165,0 ccm/l
	Stickstoff	N₂	7,18 ccm/l
	Schwefelwasserstoff	H₂S	0,483 ccm/l
Freie Gase:	Stickstoff	N₂	68,55 %
	Kohlensäure	CO₂	31,45 %
	Schwefelwasserstoff	H₂S	0,035 %
	Sauerstoff	O₂	0,00 %
Physikalische Eigenschaften:	Temperatur		46,09° C
	Dichte bei 20° C		1,00198
	Millimolsumme		103,88
	elektr. Leitf. bei 20° C		0,00569 rez. Ohm·cm
	Gefrierpunktserniedrigung		0,098° C
	pH bei 18° C		6,37

Natrium-Calcium-Chlorid-Sulfat-Therme,
schwefelwasserstoff-, fluorid-, kohlenäure- und schwach borsäurehaltig.

Im Chemismus etwas verschieden ist die Schwanenquelle in Ennetbaden und verkörpert die andere Quellgruppe. Diese Therme ist in einem Schacht erbohrt und setzt sich aus einer Mischung von Wasser aus Bohrloch und höher gelegener Schachtfassung zusammen. Sie liefert ein kohlenäurehaltiges Natrium-Calcium-Sulfat-Chlorid-Wasser, das gegenüber der Verenaquelle einen mässig erhöhten Calcium- und deutlich grösseren Sulfatgehalt aufweist. Die Verschiebung, bezogen auf die einzelnen Kationen und Anionen, ist nicht linear. Der Gehalt an freier Kohlensäure ist ähnlich demjenigen der Verenaquelle, und an therapeutisch wichtigen Spurenelementen kommen ebenfalls Fluorid, Lithium, Borsäure und Schwefelwasserstoff vor.

Die Badener Thermalwässer reagieren schwach sauer mit einem pH-Werte von 6,36 gemessen bei 18° C. Die freien Quellgase, welche als Blasen aus dem Wasser entweichen, bestehen zu 68,5% aus Stickstoff und etwas über 31% aus Kohlendioxyd.

2. Die Schwefeltherme von Schinznach-Bad

Schinznach-Bad besitzt eine ausgesprochene Schwefeltherme mit einer Temperatur von 34,3° C bei natürlichem Überlauf des Ergusses von 80 bis 240 min.l. Das Natrium-Calcium-Sulfat-Chlorid-Wasser ist nur in der Art der Hauptbestandteile vergleichbar mit den Thermern von Baden. Die Gesamtmineralisation ist weniger gross und beträgt 2901 mg/l, bzw. 89,1 N/1000 an gelösten festen Bestandteilen. Der Schwefelwasserstoffgehalt beträgt 70,64 mg/l und darf für eine Therme als sehr hoch bezeichnet werden. Neben 13,4 mg/l gelöster, wasserdampflichflüchtiger, organischer Substanz sind Spuren Methan festgestellt worden. An Spurenelementen sind Strontium mit 9,92 mg/l, Fluorid mit 2,38 mg/l und Borsäure mit 2,01 mg/l zu erwähnen. Das Wasser reagiert praktisch neutral und weist eine schwache Radioaktivität von 2,92 ME Radiumemanation auf. Freie Gase fehlen.

3. Die Schwefeltherme von Lavey-les-Bains

Im unteren Rhonetal, unweit von St-Maurice, liegt die Schwefeltherme von Lavey-les-Bains. Das Mineralwasser von 41,5° C und etwa 40 min.l Erguss hat gewisse Ähnlichkeit mit der Therme von Schinznach-Bad. Der Gesamtmineralgehalt des Natrium-Calcium-Sulfat-Chlorid-Wassers liegt etwas über 1 g/l. Bemerkenswert ist ein starkes Überwiegen der Natriumionen gegenüber dem Calciumgehalt. Der Schwefelwasserstoff erreicht fast 5 mg/l, und an gelöster Radiumemanation wurden 11,5 ME bestimmt.

4. Die subthermalen Schwefelquellen von Stabio

Für schweizerische Verhältnisse recht interessant mineralisiert sind die Schwefelthermen von Stabio im Südtessin. Dort, wo die letzten Erhebungen in die Poebene untertauchen, entspringen am Dorfrande von Stabio 4 subthermale Schwefelquellen von 12,35 bis 14,7° C und 10 bis 30 min.l Erguss. Sie liefern untereinander ähnliche Natrium-Hydrokarbonat-Chlorid-Wässer mit Gesamtmineralgehalten von wenig über 1 g/l, die auffallend wenig Calcium enthalten. Von den Kaliumionen wird der Calciumgehalt deutlich überflügelt und die Menge an Magnesium ist von der Grössenordnung des Calciums.

Die Schwefelwässer führen Jodid um 1 mg/l und in besonders auffallenden Mengen Fluorid von 3 bis 7 mg/l. Sie sind durchwegs ziemlich alkalisch mit pH-Werten von 7,7 bis 7,9. Zwischen 16 und 26 mg/l liegen die Gehalte an gelöstem Schwefelwasserstoff neben Methan und geringeren Mengen wasserdampfflüchtiger organischer Substanz von ichthyolartigem Geruch. Die Radioaktivität des Wassers der San-Pancrazio-Quelle beträgt 4,6 ME, diejenige der freien Quellgase 16,3 ME. Die in Blasen austretenden freien Quellgase bestehen zu 60 bis 80 % aus Methan, 20 bis 40 % Stickstoff und kleinen Mengen Wasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Der eigenartige Chemismus ist typisch für Mineralquellen unseres südlichen Nachbarlandes Italien, wo die Schwefelthermen von Sirmione am Gardasee und die kalten Schwefelquellen von Tabiano bei Salsomaggiore, letztere mit extrem hohen H₂S-Gehalten, vergleichbare Zusammensetzungen aufweisen.

Stabio, San Pancrazio

		mg/l	N/1000	N/1000 ‰
Ammonium	NH ₄ ⁺	0,673	0,0373	0,31
Lithium	Li ⁺	0,174	0,0251	0,21
Natrium	Na ⁺	226,08	9,3308	82,22
Kalium	K ⁺	33,57	0,8586	7,18
Magnesium	Mg ⁺⁺	5,953	0,4896	4,10
Calcium	Ca ⁺⁺	13,713	0,6842	5,72
Strontium	Sr ⁺⁺	0,879	0,0200	0,17
Barium	Ba ⁺⁺	Spur		
Eisen	Fe ⁺⁺	0,253	0,0090	0,08
Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,008	0,0009	0,01
Kationen:		281,303	11,9555	

		mg/l	N/1000	N/1000 ‰
Chlorid	Cl'	169,60	4,7840	40,02
Bromid	Br'	1,474	0,0182	0,15
Jodid	J'	1,041	0,0082	0,07
Fluorid	F'	7,46	0,3926	3,28
Nitrat	NO ₃ '	0,002	0,00003	
Sulfat	SO ₄ ''	59,521	1,2392	10,37
Hydrophosphat	HPO ₄ ''	0,041	0,0008	0,01
Hydrokarbonat	HCO ₃ '	336,362	5,5125	46,10
Anionen:		575,501	11,9555	
Borsäure	HBO ₂	0,1231		
Kieselsäure	H ₂ SiO ₃	22,49		
Total:		879,417		
Freie Gase:	Methan	CH ₄	60,70	‰
	Stickstoff	N ₂	39,08	‰
	Wasserstoff	H ₂	0,22	‰
	Schwefelwasserstoff	H ₂ S	0,0708	‰
	Kohlendioxyd	CO ₂	0,0	‰
Gelöste Gase:	Methan	CH ₄	33,97	ccm/l
	Stickstoff	N ₂	18,85	ccm/l
	Wasserstoff	H ₂	0,0	ccm/l
	Schwefelwasserstoff	H ₂ S	14,91	ccm/l
	Kohlensäure	CO ₂	21,30	ccm/l
Physikalische Eigenschaften:	Temperatur		12,35° C	
	Dichte bei 20° C		0,99893	
	Millimolsumme		22,7	
	Elektr. Leitf. b. 20° C		0,0009786 rez. Ohm · cm	
	Gefrierpunkterniedrigung		0,037° C	
	pH bei 20° C		7,94	
	Radioaktivität: Wasser		4,6 ± 0,1 ME RaEm	
	Gase		16,35 ± 0,55 ME/l RaEm	

Natrium-Hydrokarbonat-Chlorid-Wasser, schwefelwasserstoff-, methan-, fluorid- und jodhaltig, schwach radioaktiv.

5. Die Calcium-Sulfat-Thermen von Leukerbad

Die verschiedenen Gipsthermen des Alpengebietes zeigen durchwegs einen relativ einheitlichen chemischen Aufbau. Die bedeutsamste Gipsquellgruppe bezüglich Wassererguss und Thermalität liegt in Leukerbad im Wallis. Sieben gefasste Thermalwasseraustritte verteilen sich in WE-Richtung auf die Ortschaft Leukerbad. Ihr Erguss unterliegt recht erheblichen jahreszeitlichen Schwankungen. Die Quellen weisen aber sehr konstante Temperaturen auf, welche zwischen 41,5 und 48° C gemessen wurden. Im Chemismus sind die Thermen untereinander sehr ähnlich und weisen Gesamtmineralisationen an gelösten festen Bestandteilen von 1,62 bis 2,05 g/l auf. Die wichtigsten Ionen in Millival-Prozenten bewegen sich für die verschiedenen Quellen innerhalb folgender Grenzen:

Kationen

Calcium	78,7 bis 83,5	mval%
Magnesium	10,6 bis 16,7	mval%
Natrium	3,2 bis 4,6	mval%

Anionen

Sulfat	91,75 bis 93,96	mval%
Hydrokarbonat	5,3 bis 8,7	mval%

Die übrigen Ionen treten mengenmässig stark in den Hintergrund. Nur die beiden Spurenelemente Fluorid mit 2,18 bis 3,13 mg/l und Strontium mit 8,71 bis 11,05 mg/l sind in beachtlichen Gehalten vorhanden. Die Wässer reagieren praktisch neutral. Zur näheren Charakterisierung folgt die Totalanalyse der Haupttherme, der sogenannten St-Laurent-Quelle.

Leukerbad, St-Laurent-Quelle

		mg/l	N/1000	N/1000 ‰
Lithium	Li'	0,052	0,0075	0,03
Natrium	Na'	23,575	1,0251	3,90
Kalium	K'	3,49	0,0892	0,34
Magnesium	Mg''	38,330	3,1522	12,05
Calcium	Ca''	431,82	21,5480	82,65
Strontium	Sr'''	11,04	0,2520	0,96
Barium	Ba''	Spur		
Mangan	Mn''	0,030	0,0010	
Eisen	Fe''	0,493	0,0176	0,07
Aluminium	Al'''	0,008	0,0009	
Kationen:		508,838	26,0935	
Chlorid	Cl'	6,198	0,1748	0,67
Bromid	Br'	0,260	0,0032	0,01
Jodid	J'	0,0412	0,0003	
Fluorid	F'	2,44	0,1284	0,49
Nitrat	NO ₃ '	0,089	0,0014	
Sulfat	SO ₄ ''	1162,9	24,2120	92,75
Hydrophosphat	HPO ₄ ''	0,007	0,0001	
Hydroarseniat	HAsO ₄ ''	0,001	0,00002	
Hydrokarbonat	HCO ₃ '	96,00	1,5733	6,03
Anionen:		1267,936	26,0935	
Kieselsäure	H ₂ SiO ₃	29,59		
Total:		1806,346		
Freie Gase:				
	Kohlensäure	CO ₂	1,9	‰
	Stickstoff	N ₂	98,1	‰
Gelöste Gase:				
	Kohlensäure	CO ₂	5,95	ccm/l
	Stickstoff	N ₂	6,67	ccm/l
	Sauerstoff	O ₂	0,70	ccm/l

Physikalische Eigenschaften:	Temperatur	48,0° C
	Dichte bei 20° C	1,00283
	Millimolsumme	27,6
	elektr. Leitf. bei 20° C	0,00540 rez. Ohm·cm
	Gefrierpunktserniedrigung	0,036° C
	pH bei 20° C	7,01

Calcium-Sulfat-Therme, strontium- und fluoridhaltig.

6. Die subthermale Gipsquelle von Tenigerbad

Im Chemismus ist die Subtherme von Tenigerbad einer der einfachsten Mineralwassertypen. Bei ziemlich konstanter Temperatur von 14,75° C liefert die Quelle ein Calcium-Sulfat-Wasser mit einem Gesamtmineralgehalte von fast 2,5 g/l. Nach prozentualer Verteilung sind die Kationen

Calcium	81,66 mval%
Magnesium	17,46 mval%

und die Anionen

Sulfat	90,23 mval%
Hydrokarbonat	9,64 mval%

Damit sind über 99 % der Ionen festgelegt. Spurenelemente therapeutischer Wichtigkeit fehlen fast vollständig. Bemerkenswert ist die deutlich alkalische Reaktion des Wassers mit 8,45 pH-Einheiten gemessen bei 20° C.

7. Die Calcium-Sulfat-Therme von Andeer

Die fast 20° C warme Therme von Andeer liefert ein bedeutend differenzierteres Calcium-Sulfat-Wasser mit 83,5 mval% Calcium, 14,5 mval% Magnesium, 91,25 mval% Sulfat und 8,35 mval% Hydrokarbonat bei einer totalen Mineralisation von 2,27 g/l. Verschiedene Spurenelemente sind in ausgeprägten Mengen vorhanden, nämlich Strontium mit 7,64 mg/l, Eisen mit 1,66 mg/l, Mangan mit 0,10 mg/l und Borsäure mit 0,219 mg/l. Das Wasser reagiert sehr schwach alkalisch pH 7,41 und hinterlässt ein eisenhaltiges Quellsediment.

8. Die Calcium-Sulfat-Therme von Vals

Das Thermalwasser von Vals hat grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von Andeer. Bei einer Gesamtmineralisation von 2,017 g/l, weist die Valser Gipstherme einen relativ hohen Hydrokarbonatgehalt auf. Auch die Magnesiummenge ist beachtlich. Beide tragen zu einer Ergänzung des Calcium-Sulfat-Gehaltes in wertvoller Weise bei. An Spurenelementen enthält das thermale Calcium-Sulfat-Hydrokarbonat-Wasser von 25,3° C die Ionen von Strontium

mit 8,5 mg/l, Eisen mit 2,93 mg/l, Fluorid mit 0,48 mg/l und Borsäure mit 1,3 mg/l.

Die Reaktion des Wassers mit 7,36 pH-Einheiten liegt im schwach alkalischen Gebiete. Die grosse Schüttung der Therme von 360 min.l gestattet die Gewinnung eines eisenreichen Quellsedimentes in beachtlicher Menge.

9. Der subthermale Säuerling von Rothenbrunnen

Von einzigartiger Mannigfaltigkeit sind in der Schweiz die Mineralquellen der Gruppe der Säuerlinge. Da die Säuerlinge durchwegs kalte Quellen sind, soll ihre Besprechung in diesem Rahmen nicht erfolgen.

Die Mineralquelle von Rothenbrunnen ist eine besondere Erscheinung als Säuerling subthermalen Natur und liefert ein kohlen-saures Calcium-Magnesium-Natrium-Hydrokarbonat-Wasser von 16,5° C. Im derzeitigen Zustande der Fassung ist der Kohlendioxydgehalt nicht besonders hoch. Bei einer Gesamtmineralisation von 1,29 g/l enthält das praktisch neutral reagierende Wasser von 7,20 pH-Einheiten die Spurenelemente Eisen mit 3,65 mg/l, Mangan mit 0,52 mg/l und Borsäure mit 0,263 mg/l.

10. Die Therme von Bad Ragaz-Pfäfers

Quellen, deren gelöste feste Bestandteile den vorgeschriebenen Grenzwert von 1 g/l nicht erreichen, bezeichnet man als akrotisch oder einfach mineralisiert. Neuerdings besteht die Tendenz, diesen Begriff fallen zu lassen, wenn bei der betreffenden Heilquelle die therapeutische Wirksamkeit einwandfrei erwiesen ist. Eine solche Heilquelle ist die Therme von Ragaz-Pfäfers. Aus einer grossen Kluft im Kalkfelsen der Taminaschlucht bei Pfäfers tritt die aufsteigende Therme zu Tage. Ein unterirdisches Fels-Reservoir ist durch einen Stollen erschlossen und ergiesst im Überlauf ein Mineralwasser von ausgesprochen konstanter Wärme, nämlich 38,5° C. Die mittlere Schüttung von 11 400 min.l darf als ausserordentlich bezeichnet werden. Sie unterliegt jedoch beträchtlichen jahreszeitlichen Schwankungen und pflegt im Winter jeweils erheblich zurückzugehen. Die Mineralisation des Wassers ist sehr mannigfaltig, beträgt jedoch im ganzen nur 0,418 g/l. Die Therme liefert ein Calcium-Magnesium-Natrium-Hydrokarbonat-Wasser. Mit 8,23 pH-Einheiten reagiert die Therme deutlich alkalisch. Eine ansehnliche Zahl von Spurenelementen ist trotz kleinen Gesamtgehaltes relativ stark vertreten. Zu diesen Spurenelementen gehören Lithium mit 0,40 mg/l, Barium mit 0,184 mg/l, Fluorid mit 1,34 mg/l und Borsäure mit 0,55 mg/l. Der Fluoridgehalt darf besonders hervorgehoben werden. Die seit 1841⁷⁾ vorliegenden genaueren analytischen Untersuchungen der Pfäferser Therme zeigen recht eindrücklich, welche ausserordentliche Konstanz das Thermalwasser aufweist.

⁷⁾ Untersuchungen der Therme von Pfäfers: C. Löwig, Zürich, 1841; R. L. von Fellenberg, Bern, 1846; A. von Planta-Reichenau, Chur, 1868; F. P. Treadwell, Zürich, 1894.

Bad Ragaz-Pfäfers

		mg/l	N 1000	N/1000 ‰
Ammonium	NH ₄ ⁺	0,02	0,0011	0,02
Lithium	Li ⁺	0,40	0,0576	1,06
Natrium	Na ⁺	27,36	1,1897	21,92
Kalium	K ⁺	3,26	0,0834	1,54
Rubidium	Rb ⁺	Spur		
Caesium	Cs ⁺	Spur		
Magnesium	Mg ⁺⁺	15,89	1,3068	24,08
Calcium	Ca ⁺⁺	0,69	2,7664	50,97
Strontium	Sr ⁺⁺	0,69	0,0158	0,29
Barium	Ba ⁺⁺	0,184	0,0026	0,05
Eisen	Fe ⁺⁺	0,041	0,0014	0,02
Mangan	Mn ⁺⁺	Spur		
Aluminium	Al ⁺⁺⁺	0,027	0,0030	0,05
Kationen:		103,312	5,4278	
Chlorid	Cl [']	32,301	0,9110	16,78
Bromid	Br [']	0,145	0,0018	0,03
Jodid	J [']	0,017	0,0001	
Fluorid	F [']	1,34	0,0705	1,30
Sulfat	SO ₄ ^{''}	27,66	0,5758	10,61
Hydrophosphat	HPO ₄ ^{''}	0,235	0,0048	0,09
Hydroarseniat	HAsO ₄ ^{''}	0,018	0,0002	
Nitrat	NO ₃ [']	0,214	0,0035	0,06
Hydrokarbonat	HCO ₃ [']	235,53	3,8601	71,12
Anionen:		297,46	5,4278	
Borsäure	HBO ₂	0,55		
Kieselsäure	H ₂ SiO ₃	16,38		
Total:		417,702		
Gelöste Gase:	Kohlensäure	8,27 ccm/l		
	Stickstoff	14,35 ccm/l		
	Sauerstoff	2,50 ccm/l		
Physikalische Eigenschaften:	Temperatur	38,85° C		
	Dichte bei 20° C	0,99866		
	Millimolsumme	8,5		
	elektr. Leitf. b. 25° C	0,000538 rez. Ohm · cm		
	Gefrierpunkterniedrigung	0,014° C		
	pH bei 18° C	8,23		

Calcium-Magnesium-Natrium-Hydrokarbonat-Therme, schwach fluoridhaltig.

Im Anschluss an unsere Neuanalyse Schweizerischer Heilwässer bot sich die Gelegenheit zur Untersuchung ausländischer Thermen. Ich möchte deshalb den Chemismus einer vulkanischen Quelle unseren Thermen gegenüberstellen. Ein bedeutendes vulkanisches Thermalquellgebiet liegt im Golf von Neapel. Zu ihm gehören die heissen Quellen der Insel Ischia, welche als hoch radio-

aktive Heilquellen bekannt sind und Aktivitäten bis zu 2000 Mache-Einheiten aufweisen.

Die Totalanalyse führte ich an der Terme del Capitello d'Ischia in Lacco Ameno aus. Das radioaktive kohlenensäurehaltige Natrium-Chlorid-Wasser ist mangan-, jodid-, fluorid- und borsäurehaltig und hat einen totalen Salzgehalt von 10,08 g/l. Die Thermalität erreicht 53,7° C, und die gelöste Radium, emanation beträgt 55,9 ME. Die Reaktion des Wassers ist fast neutral. Die Hauptkomponenten der freien Quellgase bilden Kohlendioxyd und Stickstoff begleitet von kleinen Mengen Helium. Als spezielles Spurenelement der Schwermetallgruppe konnte Nickel mit 0,0033 mg/l nachgewiesen werden.

**Terme del Capitello d'Ischia Italia
Lacco Ameno**

		mg/l	N · 1000	N · 1000 ‰
Ammonium	NH ₄ '	0,0158	0,0009	
Lithium	Li'	2,04	0,2939	0,18
Natrium	Na'	3020,4	131,3389	83,22
Kalium	K'	423,97	10,8443	6,87
Rubidium	Rb'	Spur		
Caesium	Cs'	Spur		
Magnesium	Mg''	85,341	7,0182	4,44
Calcium	Ca''	161,356	8,0516	5,10
Strontium	Sr''	7,60	0,1734	0,11
Barium	Ba''	Spur		
Eisen	Fe''	0,377	0,0135	0,01
Aluminium	Al'''	0,485	0,0539	0,03
Mangan	Mn''	0,945	0,0344	0,02
Nickel	Ni''	0,0033		
Kationen:		3702,5331	157,8230	
Chlorid	Cl'	4508,5	127,1540	80,56
Bromid	Br'	2,557	0,0320	0,02
Jodid	J'	1,777	0,0140	0,01
Fluorid	F'	1,07	0,0563	0,03
Sulfat	SO ₄ ''	780,01	16,2400	10,29
Hydrophosphat	HPO ₄ '''	0,99	0,0206	0,01
Hydroarseniat	HAsO ₄ '''	0,125	0,0018	
Nitrat	NO ₃ '	0,013	0,0002	
Hydrokarbonat	HCO ₃ '	872,80	14,3040	9,06
Anionen:		6167,842	157,8229	
Borsäure	HBO₂	27,17		
Kieselsäure	H ₂ SiO ₃	191,36		
Total:		10088,905		
Gelöste Gase: (0° C, 760 mm)	Stickstoff	N ₂	6,9	ccm/l
	Sauerstoff	O ₂	3,1	ccm/l
	Kohlensäure	CO₂	157,8	ccm/l

Freie Gase:	Stickstoff	N ₂	37,8	%
	Sauerstoff	O ₂	12,2	%
	Kohlendioxyd	CO ₂	49,2	%
	Argon	Ar	0,38	%
	Helium	He	0,43	%

Radioaktivität: Gelöste Radiumemanation 55,9 ME

Gelöste organische Substanz: Nicht vorhanden

Schwermetallspuren: Nickel Ni⁺⁺ 0,0033 mg/l

Gesucht und nicht gefunden (unter 0,0001 mg/l):

Blei Pb⁺⁺, Kupfer Cu⁺⁺, Thallium Tl⁺, Chrom Cr⁺⁺⁺,

Zink Zn⁺⁺, Titan Ti⁺⁺⁺.

Physikalische Eigenschaften :	Temperatur	53,70° C
	Dichte bei 20° C	1,0305
	Millimolsumme	299,83 (isotonisch)
	elektr. Leitf. 25° C	0,02646 rez. Ohm · cm
	Gefrierpunktserniedrigung	0,569° C
	pH bei 20° C	6,70

Radioaktive Natrium-Chlorid-Therme,
mangan-, jodid-, fluorid-, borsäure- und heliumhaltig.

Probenahme: 15.8.1949