Die Mineralquelle in der Tinzner Ochsenalp

Autor(en): Nussberger, G.

Objekttyp: Article

Zeitschrift: Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubünden

Band (Jahr): 66 (1927-1928)

PDF erstellt am: **27.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-594720

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek* ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

Die Mineralquelle in der Tinzner Ochsenalp.

Von G. Nußberger, Chur.

 ∞

Wenn man zu der Mineralquelle, über welche hier berichtet werden soll, auf einem beguemen und zudem an landschaftlichen Schönheiten überreichen Weg gelangen will, folgt man von Tinzen im Oberhalbstein aus dem vorzüglich angelegten Sträßchen, das nach der Alp d'Err führt. Von hier aus wendet man sich dem zwischen Carungas und Castellins durchführenden Furtschellaspaß zu, kommt zuerst bei den noch im letzten Jahrhundert ausgebeuteten Manganlagern (Pyrolusit und Psilomelan) von Parsettens vorbei und erreicht nach kurzem Aufstieg die Paßhöhe, die in den oberen, südöstlichen Teil des Tales der Tinzner Ochsenalp hinüberführt. Serpentin, graue und grüne Schiefer sind hier das vorherrschende Gestein. Von der Paßhöhe, nach Süden eben ausgehend, erreicht man in zirka 15 Minuten die Mineralquelle. Die Gegend heißt L'Avagna. Rotbraune Schutt= halden bezeichnen die Stelle, wo noch anfangs des vorigen Jahrhunderts Versuche zur Ausbeutung von Brauneisenstein, Pyrit und Kupferkies gemacht worden sind. Allem Anschein nach wurden sie von unsachkundigen Leuten, denen jede praktische Erfahrung im Bergbau und Hüttenwerkbetrieb abging, unternommen. Da zudem der Erzgehalt des Gesteines nicht genügte, endigten sie mit einem totalen Mißerfolge. Weder über die damals geförderten Erzmengen noch über die metallurgische Ausbeutung finden sich in der Literatur irgendwelche genaueren Angaben. Eine vorzüglich geschriebene Broschüre von Dr. A. Grisch:

l'istoria dellas minas da fer e mangan de Tinizong", die sich im wesentlichen auf Akten der Gemeinde Tinzen stützt, orientiert darüber.

An einer Halde tritt die Mineralquelle aus Serpentinsgestein zutage und macht sich durch einen rotbraunen Quellabsatz weithin bemerkbar. "Ava ascha", Sauerquelle, wird sie genannt und von den dortigen Bewohnern als heilskräftig und sehr wertvoll angesehen. Man rühmt dem Wasser, das stark astringierend schmeckt und abführend wirkt, besondere Heilwirkungen bei Magens und Darmerkrankunsgen nach. Auch soll Tuberkulose damit geheilt worden sein. Die Quelle ist zurzeit nicht gefaßt und offenkundig zeitsweise mit etwas Süßwasser vermischt. Sie wird da und dort in der Literatur erwähnt, freilich ohne genauere Angaben über ihre chemische Beschaffenheit.

Im August 1913 hat mir ein zuverlässiger Angestellter unseres Laboratoriums, Herr Jos. Malera aus Tinzen, eine für diejenigen Untersuchungen, die für mich spezielles Insteresse hatten, vollständig genügende Probe des Wassers überbracht. Die Probeentnahme geschah nach vorausgegansgener längerer Trockenperiode.

Das Mineralwasser erweist sich als kristallklar und ohne jeden Geruch. Im Geschmack macht sich der Gehalt an Schwefelsäure und Eisenvitriol bemerkbar. Die Reaktion ist deutlich sauer. In Flaschen hält es sich bei völligem Luftzabschluß jahrelang unverändert, beim offenen Stehen an der Luft dagegen bildet sich schon nach kurzer Zeit an der Oberfläche eine schillernde Haut, nachher erfolgt eine rotzbraune Trübung.

Eine vollständige qualitative und quantitative Analyse lag nicht in meiner Absicht, und die nachfolgenden Ergebznisse der ausgeführten Prüfungen und Bestimmungen machen keinen Anspruch darauf, Aufschluß über alle im Tinzner Mineralwasser enthaltenen Stoffe zu geben, dürften aber über den Charakter desselben genügend orientieren.

a) Quantitative Bestimmungen:

	g/1
Verdampfungsrückstand, bei 102-105 ogetrocknet	0,580
Glührückstand	0,432
Schwefelsäure, direkt im Wasser bestimmt, als	
H_2SO_4 berechnet	0,426
Schwefelsäure, im Glührückstand bestimmt, als	
H_2SO_4 berechnet	0,268
Differenz, entsprechend dem Gehalt an freier	
Schwefelsäure, als H ₂ SO ₄ berechnet	0,158
Acidität, cm³ n=NaOH 4,8	200 B
Spez. Gewicht des Wassers bei 15 ° C 1,0007	

b) Qualitative Prüfungen:

Dabei sind folgende Ionen nachgewiesen worden: Kupfer, Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium.

Bei der Untersuchung des Wassers im Laboratorium habe ich zwar eine schwache FerrizIonzReaktion erhalten, die aber unmöglich dem Gehalt desselben an Eisen entzsprechen kann. Es ist anzunehmen, daß das Eisen, direkt an der Quelle, als FerrozIon in Lösung ist. Zu den Analysenzahlen ist noch zu bemerken, daß die genaue Ermittlung des Verdampfungsrückstandes deswegen auf Schwierigkeiten stößt, weil bei 102—105° die Verdunstung der freien Schwefelsäure schon in Betracht fällt. Die Herstellung des Glührückstandes erfolgte durch äußerst vorsichtiges Erzhitzen bei dunkler, kaum sichtbarer Rotglut. Dabei entstanden starke weiße Nebel von Schwefelsäure; der Rückstand wurde vorübergehend grün, dann weiß.

Durch die oben angeführten Untersuchungsergebnisse ist klar bewiesen, daß ein Wasser mit freier Schwefelsäure vorliegt, eine Mineralquelle, wie sie bis jetzt im Gebiete Graubündens nicht nachgewiesen ist. Außer Schwefelsäure sind darin keine anderen Salze als Sulfate enthalten, unter denen das schwefelsaure Calcium, der Gips, vorherrscht.

Wie hat sich in L'Avagna ein solches Wasser bilden können? Offenkundig verwittert im betreffenden Gebiet der Pyrit und das wenige Kupferkies, welches das Gestein durchsetzt, unter Oxydation, wodurch zunächst Ferrosulfat, Kupfersulfat und freie Schwefelsäure entstehen müssen. Sickerwasser löst sodann die Verwitterungsprodukte auf und wird durch den Schwefelsäuregehalt in den Stand gesetzt, chemisch auf das Gestein weiter einzuwirken und so die übrigen Bestandteile, die löslichen Sulfate, zu bilden und aufzunehmen.

Durch die Untersuchungen ist also festgestellt, daß ein typisches *Vitriolwasser* vorliegt. Der Gehalt an freier Schwefelsäure beträgt 0,158 g im Liter.

Genaue Messungen über die Ergiebigkeit der Mineralsquelle fehlen zurzeit. Aus mündlichen Angaben von kundigen Ortsansässigen geht hervor, daß der Ertrag Schwanskungen ausgesetzt ist. Eine im August 1927 ausgeführte Messung ergab 2,8 Liter in der Minute. Legt man diesen Quellertrag zu Grunde, so berechnet sich die durch die Mineralquelle pro Tag geförderte Menge freier Schwefelsäure zu 6,2 kg.

Aus der Zusammenstellung der Analysenzahlen ist ersichtlich, daß ich die Menge der freien Schwefelsaure in der Weise ermittelt habe, daß ich das Sulfat-Ion direkt im Wasser und die Schwefelsäure im Glührückstand bestimmte und dann die Differenz beider Ergebnisse als freie Schwefelsäure berechnete. Prof Dr. Baragiola, mit welchem ich über die Zuverlässigkeit dieser Bestimmung sprach, anerbot sich, die Ergebnisse der gravimetrischen Analyse auf dem Wege physikalisch-chemischer Messungen zu kontrollieren. Unterzieht man nämlich eine wässerige Lösung von starken freien Mineralsäuren neben Salzen der elektrischen Leitfähigkeits= titration, so muß die Leitfähigkeit zunächst ab= und dann zunehmen. Es entsteht also ein Kurvenknick, Abszisse dieses Kurvenpunktes entspricht dem Gehalt des Gemenges an freier Mineralsäure. Auf diesem Wege hat Prof. Dr. Baragiola die Menge der im Wasser enthaltenen freien Schwefelsäure zu 0,157 g/l ermittelt. Außerdem hat er die Richtigkeit dieser Zahl durch die Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration im Mineralwasser kontrol

liert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine wässerige Lösung, welche ebensoviel freie Schwefelsäure enthält, als wie wir im Mineralwasser vermuten, eine stärkere Wasserstoff= ionenkonzentration aufweisen muß, als das Mineralwasser, weil eben in diesem die Dissoziation der freien Schwefelsäure durch gleichionige Salze zurückgedrängt ist. Fügt man aber der schwefelsauren Lösung ebensoviel Kaliumsulfat zu, als im Mineralwasser gebundene Schwefelsäure nachgewiesen ist, dann erhält man ein künstliches Mineralwasser mit fast genau derselben Wasserstoffionenkonzentration natürlichen. Nach Prof. Baragiola ergab die Methode der Rohrzuckerinversion eine Inversionskonstante K = 0.0060, entsprechend einer Wasserstoffionenkonzentration von 0,156 Millimol im Liter, während eine sorgfältig hergestellte wässerige Lösung von 0,156 g freier Schwefelsäure im Liter die Konstante der Rohrzuckerinversion = 0.0084 ergab und somit 0,218 Millimol Wasserstoff im Liter entspricht. Fügte man aber zu dieser Lösung 0,476 g Kaliumsulfat pro Liter (entsprechend der auf chemischem Wege festgestellten gebundenen Schwefelsäure im Betrage von 0,268 g), fand man die Rohrzuckerinversionskonstante 0,0059, entsprechend 0,153 Millimol im Liter, d. h. die Wasserstoffionenkonzentra tion war fast genau gleich wie diejenige des natürlichen Mineralwassers.

Das Resultat der analytischen Bestimmung der Schwefels säure findet also in den beiden Kontrollversuchen volle Bestätigung.

In der Literatur fand ich seinerzeit, wie schon bemerkt, keinerlei genaue analytische Angaben über den Mineralgehalt des Wassers aus der Tinzner Ochsenalp. Erst nachdem ich meine Untersuchungen im Jahre 1913 beendigt hatte, erhielt ich zufälligerweise Kenntnis von zwei bisher nicht publizierten, quantitativen Analysen dieses Mineralwassers. Die eine, eine sehr sorgfältige Arbeit, stammt aus dem Jahre 1874 und ist im chemisch-technischen Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums (wahrscheinlich unter Leitung von Prof. Bolley) ausgeführt worden; die andere, aus dem Jahre 1911, rührt vom Öffentlichen Untersuchungs-

amt der Stadt Offenbach a. M. (Vorstand Dr. Uhl) her. Die beiden Analysen führe ich hier an:

Analyse des chemisch-technischen Laboratoriums des Eidgen. Polytechnikums in Zürich:

	g/1
Kupfersulfat, wasserfrei, CuSO ₄	0,0100
Eisenoxydulsulfat, wasserfrei, Fe SO ₄	0,0815
Calciumsulfat, wasserfrei, Ca SO ₄	0,1955
Magnesiumsulfat, wasserfrei, Mg SO ₄	0,0755
Natriumsulfat, wasserfrei, Na ₂ SO ₄	0,0712
Kaliumsulfat, wasserfrei, K ₂ SO ₄	0,0085
SiO_2 , Al_2O_3 , H_3PO_4	0,0070
Totalgehalt an wasserfreien Salzen	0,4492
darin sind enthalten	$0,2571 \text{ SO}_3$
Da der Gesamtgehalt an SO3 in 1 Liter Waser	0,3365 betr.
wovon an Basen gebunden sind	0,2571
ergibt sich die Menge an freier Schwefelsäure	
SO_3	0,0794
entsprechend Schwefelsäure H ₂ SO ₄	0,0973

Nachgewiesen im Wasser, aber der Menge nach nicht bestimmt, sind außerdem Spuren von Arsen, Strontium, Mangan und org. Materie.

Wie man sieht, ist die freie Schwefelsäure dadurch ersmittelt worden, daß man alle MetallsIonen als Sulfate ansnahm und die darin enthaltene Schwefelsäure berechnete und diese dann von der im Wasser direkt bestimmten substrahierte.

Aus der Analyse durch Dr. Uhl sind folgende Zahlen anzuführen:

								g/1
Abdampfungsrückstand	•					١.		0,8720
Glührückstand				*	•			0,3864
Schwefelsäure, SO ₃ .	•		•					0,3811
Kieselsäure								0,0228
Tonerde und Eisenoxyd		•	•					0,0944
Kalk			•				•	0,0724
Magnesia								0,0126
Acidität, cm³ n=NaOH						. 5	,6	

Nachgewiesen, aber nicht bestimmt: Kupfer und Ammoniak.

Dazu bemerkt Dr. Uhl: "Nach diesen Ergebnissen ist das Wasser als ein Mineralwasser zu bezeichnen, da es beseutende Mengen von Eisenverbindungen und auch etwas Kupfersalz enthält".

Am Untersuchungsergebnis fällt auf, daß zwar die saure Reaktion des Wassers nachgewiesen und die Acidität bes stimmt worden ist, daß aber im Untersuchungsbericht über die Ursache dieser auffälligen Erscheinung und über das Vorhandensein von freier Schwefelsäure nichts gesagt ist.

Im Jahre 1927 habe ich mir noch einmal eine Probe des Tinzner Mineralwassers verschafft, um über allfällige Schwankungen im Schwefelsäuregehalt Aufschluß zu erz halten. Die einander entsprechenden Zahlen der vier bis jetzt ausgeführten Analysen lauten:

	Bolley	Uhl	Nußberger	Nußberger
	1874	1911	1913	1927
	g/1	g/1	g/1	g/1
Schwefelsäure, im Wasser			9 = 1	
bestimmt	0,4122	0,467	0,426	0,4248
Schwefelsäure, zu Salzen				
gebunden	0,3149	20 00	0,268	0,3355
Freie Schwefelsäure	0,0973		0,158	0,0893
Trockenrückstand	0,7380	0,872	0,580	0,7070
Glührückstand,	0,4492	0,386	0,432	0,4903
Acidität	-	5,6	4,8	4,6

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß zwar die Gehaltszahlen nicht ganz miteinander übereinstimmen und Schwankungen unterworfen sind. Die Analysenwerte für die Gesamtschwefelsäure aber liegen wenig weit auseinander. Damit ist bewiesen, daß seit 53 Jahren keine wesentliche Veränderung der Quelle in dieser Richtung stattgefunden haben kann und der Oxydationsprozeß, der zur Entstehung der Schwefelsäure führt, immer gleichmäßig verlaufen muß.

Was endlich eine allfällige therapeutische Verwendung des Mineralwassers aus der Tinzner Ochsenalp angeht, ist auf den Gehalt des Wassers an freier Schwefelsäure, an Ferros und Kupfersulfat hinzuweisen, welcher dabei hinderslich sein dürfte. Leicht möglich ist aber, daß das Wasser nicht unbeträchtliche Mengen von Arsen enthält. Bis jetzt ist in dieser Richtung freilich keine Untersuchung vorsgenommen worden. Je nach dem Ausfall einer solchen könnte eine ähnliche Verwendung dieses Wassers in Bestracht fallen, wie sie beim bekannten Mineralwasser von Levico im Trentino schon seit Jahrzehnten besteht.

Durch die Ausführungen ist dargetan, daß in der Tinzner Ochsenalp ein typisches Vitriolwasser vorkommt, ein Mineralwasser, das alle primären Verwitterungsprodukte, die bei der Oxydation von Pyrit und Kupferkies entstehen, enthält. Man kann sich fragen, warum aus Bündnerschiefer keine Quellen dieser Art austreten, trotzdem der Pyrit dort in gewissen Schichten erheblich angereichert ist und, je nach Umständen, dem gleichen Verwitterungsprozeß unterliegen muß. Der Grund ist unschwer einzusehen. Er liegt im Carbonatgehalt dieses Gesteines. Die freie Schwefelsäure findet im Bündnerschiefer reichlich Gelegenheit, sich mit Calcium und Magnesiumkarbonat umzusetzen, wobei sie selbst in Sulfate übergeht und sich ein Gas, das Kohlendioxyd bezw. die Kohlensäure, entwickelt. Der Charakter des Wassers ändert sich damit von Grund auf. Im beschriebenen Vorkommnis dagegen fließt das Vitriolwasser in reinem Silikatgestein und gelangt ohne langen Lauf wieder an die Erdoberfläche. Es ist klar, daß in einem solchen Fall das Mineralwasser sich nicht wesentlich verändern kann.