Zeitschrift: Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubünden
Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Graubünden
Band: 66 (1927-1928)

Artikel: Zur Kenntnis der Entstehung von Säuerlingen im Bündnerschiefergebiet
Autor: Nussberger, G.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-594774

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 16.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zur Kenntnis der Entstehung von Säuerlingen im Bündnerschiefergebiet.

Bemerkungen zu der Abhandlung von *Ad. Hartmann*, Aarau, „Die Entstehung der Mineralquellen Tarasp-Schuls und der anderen Bündner Säuerlinge".

Von *G. Nußberger.*

∞∞

Im Band LXXII 1927 der Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich ist eine Arbeit von *Prof. A. Hartmann* in Aarau, betitelt „Die Entstehung der Mineralquellen Tarasp-Schuls und der andern Bündner Säuerlinge" erschienen, in welcher der von mir im Jahre 1899 [1] geäußerten Ansicht über die Entstehung bündnerischer Säuerlinge, dahingehend, daß in der Pyritverwitterung die primäre Ursache dafür liege, entgegengetreten wird. Die Arbeit stützt sich auf chemische Analysen und geologische Beobachtungen und Überlegungen und gelangt zu dem Schluß, daß das Bildungsprinzip der Bündner Säuerlinge, Mofetten und Ausblühungen, die alle durch die gleichen Gase verursacht seien, nach übereinstimmenden chemischen und geologischen Tatsachen nicht in der Pyritverwitterung, sondern in der Reaktion von vulkanischen Gasen mit Wasser und Gestein liegen, wobei dem Gas die wichtigste Rolle zukomme, eine Ansicht, die erstmalig im Jahre 1888 von Gümbel [2] ausgesprochen worden ist. Die Bündner Säuerlinge werden dabei als das einzig bis jetzt bekannte Beispiel einer durch den Deckenbau eines Gebirges bedingten Ab-

---

[1] Jahresbericht der N. G. G., 42. Jahrgang, und Kantonsschulprogramm Chur 1900/01.

[2] Jahresbericht der N. G. G., 31. Jahrgang.

lenkung vulkanischer Gase angesehen, deren Herd vermutlich im Adamello-Gebiet liegt und die einzige Stelle der Schweiz ist, wo heute noch Erscheinungen des tätigen Vulkanismus zu sehen sind. Ihr Wasser ist vadoser und ihr Gas juveniler Natur. Die Mineralquellen enthalten außer Kohlensäuregas noch andere, speziell vulkanische Stoffe (Chloride, Ammoniak, Borsäure), die für die frühere Anwesenheit von Fumarolen und Solfataren an Stelle der heutigen Quellen sprechen.

Es ist mir aus verschiedenen Gründen zurzeit nicht möglich, auf die ganze Arbeit hier näher einzutreten. Einmal maße ich mir über einen Hauptteil derselben, den geologischen, als Nichtfachmann kein Urteil an. Es liegt mir heute auch nicht daran, die Möglichkeit des Vorkommens vulkanischer Kohlensäure, speziell was das Unterengadin anbetrifft, zu bestreiten, obschon mich die angeführten Beweismittel nicht von der Richtigkeit der Hartmannschen Ausführungen haben zu überzeugen vermögen und ich nach wie vor der Ansicht bin, daß, falls Bestandteile von Mineralquellen aus dem Gestein, das sie durchfließen, direkt abgeleitet werden können, kein Grund vorliegt, für das Bündnerschiefergebiet vulkanische Tätigkeit als Ursache der Mineralquellen hinzustellen. Auf alle Fälle muß aber jede ernste wissenschaftliche Arbeit, die sich mit dem Problem der Mineralquellenbildung im Bündnerschiefer befaßt, begrüßt werden, indem sie wieder einen Schritt weiter führen kann in der Erkenntnis dieser interessanten Erscheinung. Die Arbeit Hartmanns enthält indessen Beobachtungen und Schlußfolgerungen, die mit den tatsächlichen Verhältnissen im Widerspruch stehen und stützt sich zum Teil auf irrtümliche Angaben, die dann als Grundlage der am Schluß zusammengefaßten allgemeinen Ergebnisse dienen, was mich zu den nachfolgenden Darlegungen veranlaßt.

Ich beziehe mich dabei ausschließlich nur auf diejenigen Mineralquellen, die, wenn sie auch in qualitativer und quantitativer Hinsicht sehr verschiedene Salzlösungen darstellen, einen gemeinsamen gasförmigen Bestandteil, die Kohlensäure, enthalten und deswegen Säuerling genannt werden.

Sie sind für den Bündnerschiefer charakteristisch und in allen Stärkegraden allgemein verbreitet. In meinen früheren Publikationen habe ich die Ansicht vertreten, daß nicht nur ihre festen Bestandteile aus dem durchflossenen Gestein stammen, sondern auch ihre Kohlensäure, und habe die letztere auf die Einwirkung von Schwefelsäure, die sich aus der Verwitterung des Pyrits ergibt, auf Karbonatgestein zurückgeführt. Je nach örtlichen Verhältnissen löst sich dann von der Kohlensäure mehr oder weniger im Niederschlagswasser und verwandelt dieses in einen Säuerling.

A. Hartmann legt seinen Ausführungen nur diejenigen Quellen zu Grunde, die in meinem Buch „Die Heilquellen Graubündens" erwähnt sind, und läßt die vielen anderen Säuerlinge, von denen zurzeit eine vollständige Analyse noch nicht vorliegt, unberücksichtigt. Er teilt die Säuerlinge, je nach ihrem Kohlensäuregehalt, in zwei Gruppen ein:

Die erste Gruppe umfaßt die *„erdigen Eisenquellen"* mit zum Teil beträchtlichem Kohlensäuregehalt, wozu gerechnet werden die drei Mineralquellen von Peiden, diejenigen von Rhäzüns, Rothenbrunnen und Tomils, die Donatusquelle in Solis, die Petersquelle in Tiefenkastel und die Mineralquelle von Disentis.

Die zweite Gruppe enthält die *„eigentlichen Säuerlinge"* mit einem Gehalt an freier Kohlensäure im Betrage von 1,5 bis 2,7 g im kg Wasser. Das sind die Mineralquellen von Schuls-Tarasp, Val Sinestra, St. Moritz, Passugg, Castiel, Sassal und Fideris. (Warum wird hier die Mineralquelle von S. Bernardino weggelassen?)

Obschon eine solche Einteilung nicht anerkannt werden kann, weil sie weder chemisch noch medizinisch gerechtfertigt ist und nur der von Hartmann verfolgten Absicht entspricht, ist sie im folgenden, der leichten Orientierung über die Hartmannsche Arbeit wegen, beibehalten.

Für die erdigen Eisenquellen anerkennt Hartmann die Pyritverwitterung als die Ursache des Überganges der Süßwassersickerungen in Mineralwasser und stimmt also meinen früheren Ausführungen in dieser Richtung bei. Für die zweite Gruppe dagegen nicht. Hier wendet er ein, daß die

Menge der Kohlensäure zu groß sei, als daß sie aus einem derartigen Prozeß abgeleitet werden könnte. Wäre die Pyritverwitterung die Ursache der Mineralwasserbildung, so müßte im Wasser eine der Kohlensäure aequivalente Menge des Sulfat-Ions vorhanden sein, denn die freie Schwefelsäure würde die Basen im Gestein neutralisieren. Daraus ergäben sich aber nicht alkalische Säuerlinge, sondern sulfatreiche neutrale Wässer. Eine Zirkulation von freier Schwefelsäure in der Natur sei noch nie beobachtet worden. Auch die Zusammensetzung der Quell- und Mofettengase spreche gegen die Pyritverwitterungs-Theorie, indem sie aus reiner Kohlensäure, der nur Spuren von Schwefelwasserstoff und Stickstoff beigemischt seien, bestehe. Wäre die Luft am Prozeß beteiligt, dann müßte der Stickstoff derselben in den Quellgasen auftreten. Die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff spreche ebenfalls gegen die Theorie, indem dieser niemals durch Pyritverwitterung entstehen könne. In den eigentlichen Säuerlingen seien Bestandteile wie Borsäure, Ammoniak, Chloride und Arsenverbindungen nachgewiesen, die nicht aus dem Schiefer stammen können. Endlich spreche die Verbreitung der Säuerlinge deutlich für ihre vulkanische Herkunft, indem sie auf die Schulser Antiklinale und Teilantiklinale des Schanfiggs und Prätigaus beschränkt sei. Gestützt darauf kommt A. Hartmann zu dem Schluß, daß „zwischen Chemismus der Mineralquellen und der Zusammensetzung des Schiefergesteins unüberbrückte Gegensätze bestehen".

Es liegt mir, wie schon gesagt, ferne, die Pyritverwitterungstheorie in allen ihren Teilen diesen Behauptungen gegenüber nochmals zu begründen, weil ich zur weiteren Aufklärung dieses Problems noch eine Reihe sorgfältiger und zeitraubender Untersuchungen für notwendig erachte und mir die Zeit dazu in meiner gegenwärtigen Berufsstellung fehlt. Ich beschränke mich darauf, gewissen Teilen der Hartmannschen Arbeit meine Ansicht gegenüber zu stellen.

Was zunächst die Herleitung der *Kohlensäure* aus der Pyritverwitterung anlangt, ist sie im allgemeinen auch bei den Gruppen der eigentlichen Säuerlinge nicht schwer und

ergibt sich zwanglos bei allen denjenigen, die im Gebiete der Plessur, Rabiusa, Landquart und zum Teil auch im Unterengadin liegen. Starke Anhäufungen der Kohlensäure finden sich einzig in den Quellen von Val Sinestra, denjenigen beim Kurhaus Tarasp, in den Mofetten und den Mineralquellen von St. Moritz. Die allerstärksten Kohlensäurequellen (Val Sinestra und Tarasp-Kurhaus) sind nicht nur außergewöhnlich kohlensäurereich. Sie zeichnen sich auch im übrigen durch eine ungewöhnlich reichhaltige Mineralisation aus und sind zu den eigenartigsten Mineralquellen von ganz Europa zu rechnen. Einzig bei diesen stößt die Herleitung ihrer Kohlensäure aus der Pyritverwitterung auf einige Schwierigkeit. Was speziell die von A. Hartmann angeführten Kohlensäuremengen der Mofetten im Unterengadin anbetrifft, halte ich dieselben für maßlos übertrieben. Es liegen zurzeit keinerlei genaue Messungen vor, und Hartmann hat sich dabei nur auf volkstümliche Schätzungen bezogen. Wer sich die Mühe nimmt, die Mofetten zu verschiedenen Jahreszeiten und Witterungszuständen genauer zu beobachten, der bekommt freilich eine bedeutend bescheidenere Vorstellung über deren Ertrag, als sie durch Hartmann konstruiert wird.

Die Anzeichen über die Verbreitung des Pyrites, seine schichtenweise Anhäufung an oberflächlich zugänglichen Stellen des Gesteins ist genügend nachgewiesen. Warum kann in gewissen tiefer liegenden Schichten die Anhäufung nicht eine größere sein? Ganze Gebiete des Bündnerschiefers haben keinen Pyrit, und hier fehlt jeder Anstoß zur Gesteinszersetzung. In anderen Gebieten dagegen bestehen beträchtliche Pyritanreicherungen, die zur Bildung gewaltiger Kohlensäuremengen führen können. Ein Beispiel im kleinen liefert die Quelle auf der Tinzner Ochsenalp mit ihrem konstanten Ertrag an Schwefelsäure, der offensichtlich nur aus einem sehr beschränkten Gesteinsgebiete mit mäßigem Pyritgehalt stammt.

Niemals darf übrigens die Frage nach der Kohlensäure für sich allein behandelt, sie muß vielmehr in Zusammenhang mit den anderen Quellbestandteilen gebracht werden.

Das hat auch Hartmann getan, indem er die vulkanische Herkunft der Kohlensäure mit der Anwesenheit anderer Quellbestandteile, wie Schwefelwasserstoff, Chloride, Sulfate, Ammoniak und Borsäure, beweist, von welchen er die vulkanische Herkunft als sicher festgestellt voraussetzt.

In der Tabelle 1 seiner Arbeit stellt Hartmann den Gehalt einiger beliebig ausgewählter alkalischer Säuerlinge an *Sulfat-Ion* demjenigen an Karbonat und freier Kohlensäure gegenüber, findet, der erstere sei auffallend nieder und fährt dann wörtlich fort: „Wäre die Pyritverwitterung Ursache der Mineralwasserbildung, so müßte im Wasser eine der Kohlensäure aequivalente Menge Schwefelsäure vorhanden sein. Diese Schwefelsäure würde die Basen des Gesteins neutralisieren, mit ihnen lösliche Sulfate bilden, und die Quellen wären sulfatreiche, annähernd neutrale Wasser, niemals aber alkalische Säuerlinge."

In der Tabelle 1 sind dann als Größen, deren Aequivalenz in diesem Satze gefordert ist, einerseits das SO_4-Ion und anderseits das HCO_3-Ion und CO_2 angeführt. Schon diese Gegenüberstellung ist selbstverständlich unrichtig, indem beispielsweise bei den Hydrokarbonaten des Calciums, Magnesiums usw. nicht der ganze Betrag des HCO_3-Ions durch die Schwefelsäure geliefert sein muß, sondern nur die Hälfte davon. Die Verhältnisse liegen dann bei den Bikarbonaten des Typus $Me\,HCO_3$ wieder anders. Die Analysenwerte können in dieser Richtung überhaupt keine sichere Grundlage geben aus dem einfachen Grunde, weil bei Mineralquellen nur die Zusammenstellung derselben als Ionen wissenschaftliche Berechtigung hat und aus ihr sich die Aequivalenz nicht einwandfrei berechnen läßt. Als geeigneterer Ausgangspunkt in dieser Richtung könnte die Angabe der Salze erscheinen. Allein diese ist, wie jeder Fachmann weiß, willkürlich und kann nie ein Bild der wirklich in Lösung gegangenen bezw. vorhandenen Stoffe geben. Die Aufstellung von Salztabellen bei Mineralwässern ist einfach dem Bestreben entsprungen, die Analysen für die Mediziner verständlicher zu machen, wobei sich der Analytiker leider auf unsicheren Boden begeben hat. Wägt man

bei so komplizierten Analysen, wie sie den starken Säuerlingen Graubündens entsprechen, einmal alle Möglichkeiten ab, die zu den nachgewiesenen Ionen-Mengen führen können, dann wird man darüber staunen, wie viele verschiedene Vorgänge denkbar sind, und man wird in der Deutung der Zahlen etwas bescheidener. Der zweite der oben zitierten zwei Sätze ist schon ganz unverständlich. Nie ist behauptet worden, daß ein Sickerwasser mit Pyritverwitterungsprodukten, das durch reinen Tonschiefer fließt, die Veranlassung zur Bildung von alkalischen Säuerlingen sein könnte. Die letztere wird eben nur möglich, wenn die Schwefelsäure auf Karbonatgestein wirken und aus ihnen Kohlensäure entwickeln kann, die ihrerseits dann erst den Anstoß zur Bildung von Säuerlingen gibt.

Die Tatsache, daß in einigen Quellen die Sulfate im Vergleich zur Gesamtkohlensäure auffallend schwach vertreten sind, ist übrigens schon lange bekannt, was mich schon früher veranlaßte, ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß die beiden Prozesse der Pyritverwitterung und der Schwefelsäurewirkung auf das Gestein durchaus nicht immer in ein und demselben Wasserlauf stattzufinden brauchen. Es ist leicht denkbar, daß gerade im Tarasper Quellgebiet die Pyritverwitterung und Kohlensäurebildung mit dem Fallen und Steigen des Grundwassers zusammenhängt, in einiger Tiefe stattfindet, daß von hier aus die gebildete Kohlensäure nach oben getrieben wird und in den höheren Erdschichten fließende Wasseräderchen imprägnieren kann. Daß der Zutritt von Kohlensäure zum vadosen Quellwasser in gar nicht großer Tiefe stattfindet, hat A. Hartmann ebenfalls festgestellt. Es ist auch denkbar, daß das durch die Schwefelsäure befreite Kohlensäuregas durch Risse und Klüfte auf längerem Wege erst bis zum Quellwasser gelangt. Ich kann wirklich nicht einsehen, warum eine örtliche Trennung der genannten Vorgänge nicht möglich sein sollte. Bei der Bildung, namentlich der stark mineralisierten Quellen des Unterengadins, braucht man sich das Mitwirken sehr verschiedener Vorgänge (direkter Auslaugungen, chemische Umsetzung verschiedener Art, Gasimprägnierung

usw.) örtlich durchaus nicht vereinigt zu denken. Das Gegenteil ist bei einer ganzen Anzahl von Mineralquellen des Kantons durch den erfahrenen Quelleningenieur *A. Scherrer* bewiesen worden. Die Quellen von Passugg liefern ein Schulbeispiel dafür, wie sich eine Mineralquelle aus einer ganzen Anzahl von einzelnen, verschiedenartig beschaffenen Sickerungen zusammensetzen kann. Die Donatusquelle von Solis ist am Ufer der Albula gefaßt. Ihr Einzugsgebiet dürfte im linksseitigen Abhang zu suchen sein, der heute durch den Stollen des Albulawerkes durchschnitten wird. Anläßlich einer Entleerung des Stollens hatte ich Gelegenheit, von kleinen Quelläufen Proben zu erheben, und die Untersuchung derselben lieferte den Beweis dafür, daß sie einzelne Bestandteile des Soliser Wassers enthielten, ohne daß eine einzige ganz den Charakter der am Albula-Ufer gefaßten Mineralquellen zeigte. Selbstverständlich ist, daß der reine Pyritverwitterungsprozeß ohne weiteres zu einem Sulfatwasser führen muß (Vitriolwasser) und also niemals an sich einen alkalischen Säuerling liefern kann. Das ist von mir auch nie behauptet worden. Soll ein alkalisches Wasser derart entstehen, dann müssen eine ganze Reihe von Bedingungen erfüllt sein, die freilich im Bündnerschiefer nur sehr selten vereinigt sind. Damit komme ich zur Behauptung Hartmanns, wonach eine Zirkulation von freier Schwefelsäure in der Natur noch nie beobachtet sein soll. Abgesehen davon, daß solche Quellen auch anderwärts bekannt sind, verweise ich auf die Mitteilung auf Seite 47 dieses Bandes, in der das Gegenteil bewiesen ist. Die Quelle in der Tinzner Ochsenalp weist in Anbetracht ihres offenkundig nicht großen Einzugsgebietes eine ganz erhebliche Acidität auf. Meine Untersuchungen zeigen deutlich, daß dort die Bildung der Schwefelsäure seit Jahrzehnten immer gleichmäßig verläuft und eine fast unveränderliche Ausbeute liefert. Die betreffende Quelle fließt freilich nicht durch Bündnerschiefer, sondern durch ein von Säuren schwer angreifbares, reines Silikatgestein und macht nur einen kurzen unterirdischen Lauf durch. Unter diesen Umständen ist es eben möglich, daß die ursprünglich von Sickerwasser auf-

genommene Schwefelsäure sich im Wasser erhalten kann. Im Bündnerschiefer kann das nicht zutreffen. Wenn er auch stellenweise einen beinahe reinen Tonschiefer repräsentiert, so hat er doch Karbonateinschlüsse, ist von Kalkstein durchzogen und unterlagert. Die freie Schwefelsäure kann sich daher in ihm nicht auf die Dauer erhalten, und an ihre Stelle treten einerseits Sulfate und anderseits Kohlensäure. Wie ich das früher schon erwähnte, sind die Anzeichen von Pyritverwitterung sowohl wie die Schwefelsäurewirkungen auf Karbonatgestein im Kanton sehr verbreitet und viel häufiger, als Hartmann sich das vorstellt. Es ist auffallend, wie viele Süßwasserquellen Sulfate des Calciums und Magnesiums enthalten, wo weiter keine Anzeichen von Gipsschichten vorhanden sind. Kurzum, die Schwefelsäurebildung aus Pyrit läßt sich nicht bestreiten. Dafür sind genügend Anzeichen in der Natur vorhanden, die man sich auf gar keine andere Weise erklären kann, zu denen vor allem auch die ungeheur leichte Verwitterbarkeit des Gesteins zu rechnen ist.

Nach Hartmann spricht auch die Zusammensetzung der *Quellgase*, welche aus Kohlensäure, wenig Stickstoff und Spuren von Schwefelwasserstoff bestehen, gegen die Verwitterungstheorie. Wenn Luft bei ihrer Entstehung beteiligt wäre, müßten sie nach Hartmann größere Mengen Stickstoff enthalten. Um das zu beweisen, stellt er in der Tafel 2 eine Anzahl Bündner Säuerlinge den Thermen von Baden, Schinznach, Leuk, Pfäfers, der Placidusquelle von Disentis und einem Grundwasser gegenüber, vergleicht also Quellen miteinander, die, was ihren Gehalt anlangt, von ganz verschiedenartigem Typus sind. Hierzu ist zu sagen, daß die Lösung von Gasen in Wasser dem Daltonschen und Henryschen Gesetze untersteht, wonach der Gehalt des Wassers, das mit Gasen in Berührung steht, an den Einzelgasen sich jeweils nach dem Partialdruck derselben richtet. Die Tabelle 2 beweist nichts anderes, als daß die dort angeführten Bündner Säuerlinge in der Tiefe unter fast ausschließlicher Berührung mit Kohlensäure gestanden haben. Diese Säure kann dort ebenso gut durch die Verwitterungskohlensäure

gebildet sein als durch vulkanische. Wenn ein Sickerwasser auch vorher Stickstoff in größeren Mengen enthalten hätte, muß dieser eben, sobald es in den Bereich des Kohlensäure-gases kommt, durch dieses ersetzt werden. Ein Wasser, das als typischer Säuerling entspringt, kann überhaupt nicht mehr als Spuren von Stickstoff enthalten. Für die Ermittlung der Herkunft der Kohlensäure liefert somit die Tabelle 2 kein brauchbares Argument.

Weitere Beweise für die vulkanische Natur der Kohlensäure in den eigentlichen Säuerlingen Graubündens sieht Hartmann in der Anwesenheit von Schwefelwasserstoff, Borsäure, Chloriden und Ammoniak, von welchen Stoffen er die vulkanische Herkunft als sicher erwiesen annimmt.

Was die Herkunft des *Schwefelwasserstoffes* in bündnerischen Säuerlingen angeht, soll hier zunächst auf die Verbreitung dieses Gases in den Quellen näher eingetreten werden. Es muß auffallen, daß in keiner der zahlreich publizierten Mineralquellenanalysen-Zusammenstellungen von *Prof. F. P. Treadwell* sich ein Hinweis auf Schwefelwasserstoff als Quellbestandteil findet. Einzig die Analysenbeschreibungen enthalten Angaben darüber, die ich hier in wörtlicher Fassung zusammenstelle:

Ulricusquelle Passugg: „Nitroprussidnatrium gab keine Reaktion. Ebenso konnte die Methylenblau-Reaktion auf Schwefelwasserstoff nicht erhalten werden. Das Ulricuswasser enthält also keine Spur von Schwefelwasserstoff." (Probefassung I. XII. 1898.)

Aus dem Untersuchungsbericht über die Bonifaziusquelle Tarasp: „Der schwarze Anflug an der inneren Wandung des Zinnbeckens besteht aus Schwefelblei und Schwefeleisen. Da nun die Quelle keinen Schwefelwasserstoff enthält, muß sich in dem Raum oberhalb der Quelle Schwefelwasserstoff bilden."

Luziusquelle: „.... das Wasser riecht ganz wenig nach Schwefelwasserstoff. Der letztere ist nur in ganz minimalen, unbestimmbaren Mengen vorhanden. Er konnte deutlich mit Hilfe der Methylenblau-Reaktion nachgewiesen werden, nicht aber vermittelst Blei und Silber und ebensowenig ver-

mittelst Nitroprussidnatrium nach Zusatz von Ammoniak."

Das gleiche gilt für die Emeritaquelle.

Bei den von mir untersuchten Mineralquellen habe ich jeweils an Ort und Stelle den Nachweis von Schwefelwasserstoff mit der Methylenblau-Reaktion vorgenommen, und zufälligerweise traf das immer in den Spätherbst oder Winter, und nie ist es mir gelungen, Schwefelwasserstoff mit irgendeinem Reagens nachzuweisen. In keinem Falle habe ich auch nur den Geruch desselben wahrnehmen können. In der Zusammenstellung der Analysenresultate ist infolgedessen von Schwefelwasserstoff nie die Rede. In der Folge habe ich mich dann freilich wiederholt davon überzeugen müssen, daß die Säuerlinge dennoch dieses Gas führen, aber nicht immer, sondern nur zu gewissen Jahreszeiten. Während im Winter diejenigen Säuerlinge, die ich Jahre lang genauer beobachtet habe, keinen oder fast keinen Schwefelwasserstoff erkennen ließen, tritt das Gas im Sommer an der Quelle selbst und oft in wesentlich erhöhtem Maße im Flaschenwasser auf und macht sich durch den unangenehmen Geruch bemerkbar. Wäre der Schwefelwasserstoff vulkanischer Herkunft und würde also mit der Kohlensäure aus der magmatischen Tiefe kommen, dann müßten sämtliche Säuerlinge ihn immer und annähernd in gleicher Menge mitführen. Es ist durch viele Beobachtungen bewiesen, daß das nicht der Fall ist. Der Frage der Schwefelwasserstoffbildung im Ulricuswasser von Passugg bin ich im Jahre 1904/05 nähergetreten. Die Veranlassung dazu war eine ganz eigenartige Erscheinung. Die Passugger Heilquellen waren in den vorangegangenen Jahren durch *Ing. A. Scherrer* neu gefaßt, die gesamten Quellfassungsanlagen waren jetzt so beschaffen, daß die Ulricusquelle in einem 7 m tiefen Schacht sich ansammelte. Von hier aus war ihr Wasser bis zum Abfüllen in die Flaschen unter Quellgasdruck, und jeder Zutritt von atmosphärischer Luft war unmöglich. Bei der Flaschenspülung, die rein maschinell erfolgte, wurde die denkbar größte Reinlichkeit beobachtet, und trotzdem machte sich vom Zeitpunkte der Neufassung und der Installierung aller Quelleinrichtungen

an im Wasser an der Quelle, noch mehr aber in fast allen Flaschen nach einiger Zeit des Lagerns beim Öffnen, ein intensiver Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, welches Gas denn auch durch chemische Reaktionen deutlich nachweisbar war. Da einwandfrei festgestellt war, daß der Schwefelwasserstoffgehalt im Wasser während dessen Lagerung in der Flasche zunahm, vermutete man einen biologischen Prozeß. Nach der Sachlage könnte allenfalls die von *Beyerink* im Jahre 1895 entdeckte Microspira desulfuricans in Frage kommen, ein ziemlich flachschraubiges, obligat anerobes Spirillum, das Sulfatlösungen reduziert. Da daseslbe an die Nahrung äußerst bescheidene Ansprüche stellt und mit fast ausschließlich anorganischen Nährstoffen, wie sie im Passugger Mineralwasser enthalten sind, auskommen kann, fanden bakteriologische Untersuchungen in dieser Richtung statt, die von *A. Rank* [3] im hygienisch-bakteriologischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule unter Leitung von *Prof. Roth* in Zürich mit Ulricus-Flaschenwasser vorgenommen wurden. Es gelang nun Rank in der Tat, die erwähnten Mikrospira im Flaschenwasser nachzuweisen und damit die eigentliche Ursache der Schwefelwasserstoffbildung einwandfrei festzustellen. Über den Weg, auf dem das Bakterium ins Wasser gelangen konnte, bestanden damals nur Vermutungen, die sich in der Folge als unrichtig erwiesen. Durch die erwähnten Quelleinrichtungen war ja das Wasser von jeder Berührung mit Luft vollständig abgeschlossen, und eine bakterielle Verunreinigung bei der Füllung der Flaschen nach Möglichkeit ausgeschlossen. Im Jahre 1905 gelang *Dr. Lang* in unserem Laboratorium der bakterielle Nachweis der Microspira im Mineralwasser selbst. Geeignet angelegte Kulturen von steril gefaßtem Ulricuswasser und von benachbarten, aus dem Fels austretenden Mineralwassersickerungen ergaben die Anwesenheit des Spirillum desulfuricans.

---

[3] Beiträge zur Kenntnis der sulfatreduzierenden Bakterien (Diss.).
Siehe darüber auch: M. Düggeli, Die Schwefelbakterien. Neujahrsblatt der Naturf. Gesellschaft in Zürich 1919.

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchung, auf die hier nicht näher eingetreten werden soll, können keine Zweifel darüber mehr bestehen, daß der Schwefelwasserstoff, der vorübergehend in den Passugger Quellen auftritt, das Resultat einer biologischen Reduktion von Sulfaten darstellt und keineswegs vulkanischer Herkunft ist. Dessen Entstehung kann man begünstigen oder verhindern. Tatsache ist, daß die geringste Beimischung organischer Verbindungen zum Mineralwasser die Bildung von Schwefelwasserstoff sehr fördert. *Prof. Husemann* studierte einmal die Frage, wie es möglich wäre, die Eisenhydroxyd-Trübungen, die sich beim Lagern des Ulricus-Wassers bilden, zu verhindern und fand, daß durch Zugabe minimer Mengen von Zitronensäure das Eisen dauernd in Lösung behalten werden kann. Die praktische Anwendung dieses Mittels führte dann aber zu intensiver Schwefelwasserstoff-Entwicklung.

Nicht daß ich wagen würde, den Fall von Passugg ohne weiteres zu verallgemeinen und ihn für alle Vorkommnisse des Schwefelwasserstoffes in Säuerlingen als unbedingt zutreffend anzusehen. Dazu müßten weitere Untersuchungen gemacht werden. Allein die Möglichkeit liegt doch nach allen den vielen Beobachtungen, die ich an Ort und Stelle machte, sehr nahe, daß sich auch anderwärts der Schwefelwasserstoff in den Säuerlingen auf gleiche Art und Weise bildet und also durch Reduktion aus Sulfaten unter Mitwirkung der Kohlensäure des Wassers entsteht. Dafür nur noch ein einziges Beispiel:

Nach der Neufassung der Mauritiusquelle in St. Moritz bin ich mit der Analyse derselben beauftragt worden. Ich untersuchte das Wasser an Ort und Stelle auf Schwefelwasserstoff, der aber weder durch den Geruch noch durch die Methylenblau-Reaktion nachweisbar war. Das für die Analyse nötige Mineralwasser faßte ich in 100 Flaschen, welche vorher unter meiner Aufsicht und unter Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure gereinigt waren. Als ich die Flaschen ein Vierteljahr später öffnete, konstatierte ich in allen erhebliche Mengen von Schwefelwasserstoff, die sich eben während dieser Zeit aus den Sulfaten durch das im

Wasser offenkundig vorhandene Spirillum bei den günstigen Temperaturverhältnissen gebildet hatte.

Im weiteren sprechen auch Beobachtungen, die ich anläßlich von Quellenneufassungen machen konnte, entschieden gegen das Aufsteigen von Schwefelwasserstoff aus magmatischer Tiefe. So verschwand beim Tieferfassen einer Mineralquelle ein vorher leicht wahrnehmbarer Schwefelwasserstoffgeruch vollständig. Die Schwarzfärbung von eisenhaltigen Mineralien (von einem Sulfid herrührend), kann übrigens auch nur in oberflächlichen Erdschichten gesehen werden.

Die Zurückführung der in den Mineralwässern nachgewiesenen *Sulfate* auf vulkanischen Schwefelwasserstoff ist ganz unmöglich. Die gegenseitigen Mengenverhältnisse schließen das aus. Aber auch der weitere Umstand, daß bisher in keinem bündnerischen Säuerling die Übergangsstufen, die Sulfite und Hyposulfite, gefunden worden sind.

Ganz besonderen Wert als Zeugen vulkanischer Herkunft der Mineralquellen mißt Hartmann den Quellbestandteilen Borsäure, Chloriden und Ammoniak bei. Er entwirft ein recht anschauliches Bild darüber, wie im Unterengadin, Oberengadin, in Passugg und Fideris früher vulkanische Tätigkeit gewirkt haben muß. Gasausbrüche haben vor Jahrtausenden dabei eine sehr wichtige Rolle gespielt, indem die Lavamassen gesprengt, das Gestein zu vulkanischer Asche zerstäubt und so eine ganze Reihe typischer Vulkanmaterialien an die Erdoberfläche gebracht werden. Diesen eruptiven Vorgängen folgte das Entweichen von Dampfströmen, das Stadium von Fumarolen und Solfataren mit Borsäure und Metallchloriden, Arsen- und Schwefelverbindungen, Chlorwasserstoff, Ammonsalzen und Kohlensäure, alles wie in Neapel und in der Toscana. Endlich trat das jetzige Stadium, dasjenige der Mofetten ein, wo nur noch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak ausgehaucht wird. Die Zeugen für alle diese Behauptungen sieht A. Hartmann darin, daß die Mineralquellen der angeführten Gebiete Bestandteile wie Borsäure, Chloride, Sulfate, Arsenverbindungen, Ammonsalzen und Kohlensäure enthalten,

deren Anwesenheit im Gestein sich nur durch die geschilderte frühere vulkanische Tätigkeit und auf keine andere Weise erklären lasse. Mit einem Wort: die betreffenden Mineralquellen sind Erscheinungen des heute noch tätigen Vulkanismus.

Es darf hier wohl aus meinen früheren Arbeiten wiederholt werden, daß aus den Flußgebieten des Inns, der Plessur und der Landquart auch gar nichts von irgendwelcher vulkanischer Tätigkeit bekannt ist und daß die unveränderte, auf Jahrtausende sich erstreckende Erhaltung von Fumarolen, Gängen und Ritzen, die vom flüssigen Magma aus bis an die Erdoberfläche führen, sich also auf eine enorme Distanz erstrecken müssen, und ihr Offenbleiben immer an der gleichen Stelle im Mineralwasser liefernden Bündnerschiefergestein nicht leicht denkbar ist. Man könnte ja geneigt sein, die Erdbebenhäufigkeit im Engadin mit einer früheren vulkanischen Tätigkeit in Zusammenhang zu bringen. Dazu liegt indessen nach den Arbeiten von *Prof. de Quervain*[4] kein Grund vor. *De Quervain* weist im Gegenteil nach, daß die Erdbebenhäufigkeit im Engadin wie auch im Wallis mit den in beiden Tälern nachgewiesenen Massendefekten in direktem oder indirektem Zusammenhang steht und die Erdbeben dort durch vorhandene Reste tektonischer Spannungen entstehen müssen.[5]

Wenn wir uns nun der Untersuchung der Frage zuwenden, ob die von Hartmann ausschließlich auf vulkanische Tätigkeit zurückgeführten Quellbestandteile sich nicht auch auf andere Weise erklären lassen, muß hier, allem vorausgehend, nochmals daran erinnert werden, daß Hartmann seine Theorie nicht auf alle Säuerlinge des Bündnerschiefergebietes angewendet haben will, sondern nur auf diejenigen, die „für die bündnerische Fremdenindustrie von großer Bedeutung" sind, auf diejenigen von Tarasp, Val Sinestra, St.

---

[4] Verhandlungen der S. N. G. 1923, 2. Teil, Seite 74.

[5] In diesem Zusammenhange ist auch darauf zu verweisen, daß die Radioaktivität der allerstärksten Mineralquellen des Unterengadins durchwegs sehr niedrig ist und nicht größer als bei gewöhnlichen Süßwasserquellen.

Moritz, Passugg, Fideris-Bad, nicht aber auf die vielen anderen, worunter die Mineralquellen von Peiden, Rhäzüns, Rothenbrunnen, Solis, Tiefenkastel, Disentis. Für diese läßt er die rein vadose Entstehungsweise durch Gesteinsverwitterung und Auslaugung gelten. Man sollte nun meinen, daß logischerweise diese beiden Quellgruppen einander gegenübergestellt werden, um zu beweisen, daß die als vulkanischer Herkunft angesehenen Stoffe einzig und allein der ersteren zukommen, da ja die vulkanische Kohlensäure nur im Gebiete der Schulser Antiklinalen und den Teilantiklinalen im Plessur- und Rabiusagebiet und im Prätigau aufsteigt. Der Beweis wird aber nicht auf diese, sondern auf eine ganz andere Weise versucht. Er soll im folgenden für die einzelnen Fumarolenbestandteile im näheren geprüft und kritisch behandelt werden.

Von der *Borsäure* wird behauptet, daß sie nach den vorliegenden Analysen im Bündnerschiefer nicht vorkomme und aus theoretischen Gründen höchstens in Spuren enthalten sein könne. Borsäure sei ein typischer Fumarolenbestandteil, der durch alle Fumarolen der Toscana und den Vulkanen Unteritaliens geliefert wird und durch Wasserdämpfe aus dem magmatischen Herde nach der Erdoberfläche des Engadins, Schanfiggs und Prätigaus getragen worden sei. Zur Diluvialzeit haben die Fumarolen nach Hartmann möglicherweise Löcher in den Inngletscher geschmolzen. Nach dieser Anschauung würde also gegenwärtig die Borsäure, die vor Jahrtausenden durch die vulkanische Tätigkeit an die Stelle der heutigen Mineralquellen und Mofetten des Kts. Graubünden geführt worden ist, ausgelaugt. Bei der leichten Löslichkeit der Borsäure im Wasser (Löslichkeit 2,6/100) muß zunächst auffallen, daß die Quellen in ihrem Borgehalt, soweit man das weiß, ebenso konstant sind wie hinsichtlich der übrigen Quellbestandteile und damit nicht gesättigt sind, sondern sehr verschiedene Mengen in stark verdünnter Lösung enthalten. Die lokale, sehr begrenzte Gesteinsimprägnierung könnte doch unmöglich zu derartigen Quellen führen.

Die Behauptung, der Bündnerschiefer enthalte keine Borsäure, die durch das Wasser direkt herausgelöst werden könnte, ist richtig. Das Vorkommen anderer Borverbindungen liegt indessen nach allem, was man weiß, durchaus im Bereiche der Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit. Daß die bisherigen Analysen darüber keinen Aufschluß geben, ist begreiflich, indem diese Gesteine bisher einfach nicht auf Bor geprüft worden sind. Es ist aber ganz leicht möglich, daß Turmalin, der ja auch in kristallinen Schiefern ziemlich verbreitet ist, sich vorfindet. Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß borhaltige Mineraleinschlüsse, wie Borocalcit in Gips, welch letzterer ja bei der Bildung der Mineralwasser zweifellos mitwirkt, vorkommen. Analysen auf breiterer Basis in bezug auf die Verbreitung von Bormineralien im Bündnerschiefer, in der Rauhwacke und im Gips sind vorgesehen.

Um die vulkanische Herkunft der Borsäure in den eigentlichen Säuerlingen recht auffällig zu beweisen, werden in Tabelle 9 die neun an Borsäure reichsten Mineralquellen, diejenigen von Tarasp, Val Sinestra und Passugg, mit den Thermen von Baden, Schinznach, Pfäfers und Leuk und mit einem gewöhnlichen Quellwasser verglichen und die Mittelwerte beider Gruppen berechnet. So gelangt Hartmann zu dem ihn überraschenden Resultat, daß die Bündner Säuerlinge mit ihrem hohen Gehalt an Borsäure, Chloriden und Ammoniak weit abweichen von allen anderen Mineralquellen und sonstigen Quellen der Schweiz.

Die Art der Zusammenstellung in Tabelle 9 entbehrt jeder Wissenschaftlichkeit. Hier werden nur die an dem in Frage stehenden Bestandteil reichsten Mineralquellen aus den drei Gebieten Tarasp, Passugg und Val Sinestra angeführt. Alle anderen, so diejenigen von St. Moritz, Castiel, Fideris, die doch auch zu den vulkanischen Produkten gerechnet sind, werden weggelassen, weil sie wenig Borsäure enthalten. Eine Berechnung des Mittels auf dieser Grundlage ist nicht zulässig und hat schon deswegen keinen Sinn, weil allzugroße Differenzen im Borsäuregehalt der einzelnen Quellen unter sich bestehen. Läßt man beispiels-

weise die Luzius- und Emeritaquelle, die ja mit ihrem enormen und reichhaltigen Mineralgehalt ein Unikum sind, statt der oben angeführten weg, dann erhält das Mittel einen ganz anderen Wert. Zudem werden die Bündner Säuerlinge Quellen von einer ganz anderen Art gegenübergestellt, welch' letzteren vor allem der gesteinslösende Faktor, die Kohlensäure, ganz fehlt.

Aus den von mir veröffentlichten Mineralquellenanalysen läßt sich leicht Genaueres über die Verbreitung des Borsäuregehaltes in den Mineralquellen erfahren.

Zusammenstellung des Gehaltes an Borsäure in einigen Mineralquellen des Kantons Graubünden.

Eigentliche Säuerlinge:	g/kg	Erdige Säuerlinge:	g/kg
Luzius- und Emeritaquelle		Rhäzüns	0,004
Tarasp, Mittel	0,53	Rothenbrunnen	0,002
Val Sinestra, Mittel	0,09	Andeer	0,001
St. Moritz	0,002	Fuschnaquelle	0,002—0,03
Passugg	0,0006—0,02	Val Püzza	0,004
Mittel	0,008	Ardez	0,003
Castiel	0,002	Chasellas	0,0004
Fideris	0,001	St. Bernhardin	0,000053

Dabei kommt man freilich zu einem ganz anderen Schlusse. Es zeigt sich nämlich, daß die erdigen Säuerlinge, ganz wenige Ausnahmen abgerechnet, und auch andere Mineralquellen ungefähr gleiche Mengen Borsäure enthalten wie die eigentlichen Säuerlinge. Unter den ersteren sind Andeer, Ardez, Magnacun nach ihrer geologischen Herkunft Gipsauslaugungen, Chasellas ein eisenhaltiges Süßwasser, Rhäzüns, Rothenbrunnen und die Fetaner Quellen erdige Säuerlinge. Sollte die Behauptung Hartmanns richtig sein, dann könnten die Quellen aus den nicht vulkanischen Bündnerschiefergebieten keine oder dann nur minime Spuren von Borsäure enthalten.

Auch die *Chloride* der eigentlichen Säuerlinge sind nach Hartmann vulkanischer Herkunft. Sie sollen ebenfalls aus dem Magma stammen und früher, als die Dampftemperatur

der Fumarolen über 500° C. betrug, in Form von NH_4Cl, HCl, $NaCl$, KCl, $FeCl_3$ usw. an die Erdoberfläche befördert worden sein und dort heute noch immer ausgelaugt werden. Nach Hartmann ist der Chlorreichtum der Bündner Säuerlinge ein Zeuge der Fumarolentätigkeit.

Es werden dafür zwei Beweismittel angeführt. Einmal wird darauf hingewiesen, daß die Menge der Chloride in den Säuerlingen das 60- bis 130fache anderer Quellen (gemeint sind damit die vier Thermen von Baden, Schinznach, Pfäfers, Leuk und ein gewöhnliches Quellwasser) betrage und sodann, daß das Vorkommen ganz lokal begrenzter Salznester nirgends beobachtet worden und aus geologischen Gründen ausgeschlossen sei.

Aus einer Zusammenstellung von über 1000 Analysen unseres Laboratoriums, die sich auf den Chlorgehalt von Quellen in Graubünden beziehen, ist zunächst ersichtlich, daß derselbe bei reinen Süßwasserquellen aus dem Schiefergebiet in 92 % unter 2 mg und nur bei 8 % bis 3,0 mg bezw. wenig darüber liegt. Bei der Mehrzahl der untersuchten Mineralquellen dagegen ist er beträchtlich höher; aber nicht nur bei den Quellen des Fumarolengebietes, sondern auch bei anderen aus dem Bündnerschiefer. Die folgende Zusammenstellung gibt darüber genauere Auskunft.

Gehalt an Chlor-Ion mg/kg	Eigentl. Säuerlinge aus dem Fumarolengebiet	Andere Mineralquellen
1—10	19	11
11—100	8	3
100—1000	8	2

Sehen wir von den beiden Mineralquellen im Kurhaus Tarasp ab, dann ergibt sich im weiteren, daß der Chlorgehalt sowohl bei den vulkanischen Mineralquellen Hartmanns als auch bei den anderen Quellen zwischen 0,002 und 0,7 g/kg, also genau innert den gleichen Grenzen schwankt. Diejenige Quelle, welche neben der Luzius- und Emeritaquelle den größten Chlorgehalt im Kanton aufweist, die Donatusquelle von Solis, liegt nicht im Hartmannschen Fumarolengebiet. Man sieht, daß die chlorreichen Mineral-

quellen in Graubünden durchaus nicht etwa nur auf das letztere beschränkt sind.

Es ist sodann zu bemerken, daß der Bündnerschiefer tatsächlich marine Sedimente, speziell auch im Unterengadin, enthält — Gipsschichten, bei denen die Möglichkeit besteht, daß sie Kochsalz einschließen, und auch Rauhwacke sind vorhanden. In Rauhwacke aus der Nähe von Filisur hat *Dr. Janett* in unserem Laboratorium den Chloridgehalt nachgewiesen.

Einen weiteren wichtigen Aufschluß über die Herkunft des in den Bündner Mineralquellen nachgewiesenen Chlors liefern uns die Mineralquellenanalysen, aus denen zu entnehmen ist, daß nie Chloride allein im Mineralwasser vertreten sind, daß sie immer begleitet werden von Bromiden und Jodiden. Man kann sich ferner aus der folgenden Tabelle leicht davon überzeugen, daß in den Quellen die Gehalte von Chloriden, Bromiden und Jodiden, und zwar auch in denjenigen, die von *Hartmann* als vulkanisch angesprochen werden, einander annähernd parallel gehen.

	Cl	Br	J
Tarasp			
Luziusquelle	2,4	0,023	0,0009
Emeritaquelle	2,0	0,025	0,0008
Bonifaziusquelle	0,0257	0,0004	0,00004
Solis	0,73	0,0019	0,0011
Passugg			
Ulricus	0,50	0,004	0,0009
Fortunatus	0,557	0,0044	0,0012
Helene	0,13	0,002	0,0003
Castiel	0,14	0,003	0,0007
Rothenbrunnen	0,009		0,0005
Rhäzüns	0,02	0,0004	0,0001
Val Sinestra			
Thomas	0,198	0,001	0,00009
Conradi	0,376	0,0026	0,00023
Johannes	0,389	0,002	0,00015
Ulrich	0,714	0,0038	0,0003

Die Vergesellschaftung der drei Haloidsalze in den Mineralwässern ist wohl ein weiterer Beweis dafür, daß die Chloride auf die Auslaugung mariner Sedimente zurückzuführen sind.

Hartmann findet im weiteren auch die Erklärung der Herkunft des *Ammoniaks* durch *Grubenmann* und *Tarnuzzer*, der ich mich angeschlossen habe, wonach die in den Mineralquellen nachgewiesenen Ammonsalze durch direkte Lösung aus dem Gestein ins Wasser gelangen, nicht stichhaltig. Er behauptet, Ammoniak „als ständiger Bestandteil tätiger und erloschener Vulkane", steige heute noch im Unterengadin mit den Mofettengasen aus der Tiefe auf und menge sich den Quellen bei. Der Nachweis des Ammoniakgehaltes der Mofettengase wird aber nicht erbracht. Die zwei von Hartmann publizierten Mofettengasanalysen lauten:

	Kohlensäure	Stickstoff	Schwefelwasserstoff	Sauerstoff
Mofette der Wy-Quelle	99,60	0,40	Spur	—
Mofette im Inn	99,80	0,20	—	—

Wie kann man aus diesen Analysen auf einen Ammoniakgehalt schließen? Ich kann den hier publizierten Zahlen, welche in mehrfacher Richtung außerordentlich auffällig sind, leider nicht volles Vertrauen entgegenbringen. Ich habe vor Jahren versucht, Analysen der Mofettengase durchzuführen, mußte aber davon abstehen, weil die Probenentnahme Schwierigkeiten bereitete und die Untersuchungsergebnisse erkennen ließen, daß eine reinliche Scheidung von Mofettengasen und Luft einfach nicht erreichbar war.

Auch in bezug auf das Ammoniak im Mineralwasser gibt uns das Studium seiner Verbreitung in den verschiedenen Quellen weit sicherere Anhaltspunkte für die Beurteilung seiner Herkunft als eine solche Analyse. Wir können dabei feststellen, daß sozusagen sämtliche Mineralquellen Graubündens durchwegs größere Mengen von Ammonsalzen in Lösung enthalten, als die reinen Süßwasserquellen. Mit Sicherheit geht, nebenbei bemerkt, aus den örtlichen Verhältnissen und den Ergebnissen wiederholter bakteriologi-

scher Untersuchungen hervor, daß es sich dabei nirgends um Fäulnisammoniak handeln und daß also der Ammoniakgehalt zu keinen hygienischen Bedenken Veranlassung geben kann. Aber ebenso sicher ist, daß Quellen, bei denen eine vulkanische Herkunft als ausgeschlossen gelten muß, Ammoniakmengen enthalten, die bis zum 60fachen derjenigen betragen, die man vom hygienischen Standpunkte aus bei Trinkwassern höchstens noch zuläßt. Als Beispiele seien angeführt: die Gipsquellen vom Tennigerbad (2,0 und 1,27 mg/kg), Vals (0,4), Fetan (0,23, 0,18), Ardez Magnacun (0,18), die Schwefelquellen von Alvaneu (1,1 und 0,39), die Quellen von Le Prese (0,8), die erdigen Säuerlinge von Peiden (1,24, 1,32), Rhäzüns (0,72), Tiefenkastel (0,45) u. a. m. Deutsche Mineralquellen vom Sole-Charakter ohne Kohlensäure, die als einfache Auslaugungsprodukte mariner Sedimente anzusehen sind, enthalten ebenfalls ganz enorme Ammonsalzgehalte, so Bad Hamm (33,4 mg/l), Kreefelder Sprudel (4,29), Kreuznach, Elisabethenquelle (7,56) usw. Sowohl im Bündnerschiefer als auch in anderen Gesteinen Graubündens müssen tatsächlich an gewissen Stellen Anreicherungen von Ammonsalzen bestehen. Sie sind aber durchaus nicht etwa auf bestimmte Mineralquellengebiete des Unterengadins beschränkt, sondern da und dort im ganzen Schiefergebirge zu konstatieren. Aus meinen diesbezüglichen Erfahrungen mag hier nur ein einziges Beispiel dafür erwähnt sein. Anläßlich der Erstellung eines Stollens des Lenzerheidseewerkes der Stadt Zürich, der durch Bündnerschiefer führt, haben sich an zwei Stellen des Stollens reiche Quellen gezeigt, die direkt aus Felsspalten hervorsprudelten, wo die örtlichen Verhältnisse jede Beeinflussung der Quellen durch unsauberes Oberflächenwasser ausschlossen. Das Wasser, das im übrigen den Charakter eines Süßwassers hatte, wies eine Ammoniakmenge von 0,40 mg/l auf.

Eine Zurückführung der Anwesenheit von Ammonsalzen in bündnerischen Mineralwässern auf ammoniakhaltige Mofettengase erscheint nach all dem weder gerechtfertigt noch notwendig, da sich die Erscheinung auf weniger gesuchte Weise erklären läßt.

Ueberblickt man das Vorkommen aller der als vulkanisch erklärten Produkte, dann kann man sich dem Eindrucke nicht verschließen, daß sie weit über die Gegenden mit starken Säuerlingen hinaus verbreitet sind und daß verschiedene weit abseits der Mofetten liegende Gebiete des Bündnerschiefers und anderer Gesteine sie enthalten müssen. Dafür sind vorläufig die Mineralquellenanalysen ein Beweis.

Die Verbreitung der eigentlichen Säuerlinge kann auch nicht mit der vulkanischen Theorie zum Stimmen gebracht werden, speziell im Unterengadin nicht. Hier sind beispielsweise die zwei Mineralquellen in Val Lavèr, am Flußufer gelegen, eine Mineralquelle, die gegen den Ausgang der Val Sinestra in der Schlucht hart am Wasser entspringt (aua forta da Vna) und die Mineralquelle bei Pradella anzuführen. Alle drei sind von mir seinerzeit einer Teiluntersuchung unterworfen worden, wobei sich herausstellte, daß ähnliche Wässer vorliegen, wie sie heute im Unterengadin zu den wertvollsten gerechnet werden. Leider sind sie alle im Laufe der letzten Jahrzehnte verschüttet worden. Weitere Säuerlinge finden sich auf der rechten Talseite des Schanfigger Tobels, im Schwarzwald bei Chur, in Churwalden gegen das Joch, in St. Antönien und Val Nandrò, im Oberhalbstein usw. Von diesen liegen freilich zurzeit keine genaueren analytischen Daten vor. Man weiß aber, daß Sauerwässer vorliegen.

Wie die Mineralquellen, so sind auch gewisse *Salz-Auswitterungen bezw. -Ausblühungen* für den Bündnerschiefer charakteristische Bildungen. Das Auftreten beider ist auf bestimmte Stellen beschränkt, vielfach sind sie vergesellschaftet. Die Auswitterungen sind durchaus nicht überall von gleicher Beschaffenheit. Bald sind sie grün gefärbt und bestehen der Hauptsache nach aus Eisenvitriol, bald sind es durch Eisenhydroxyd bezw. -oxyd gelb bis braun gefärbte Salzkrusten, und besonders häufig treten sie als beinahe weiße, von weitem sichtbare Felsüberzüge auf. Auch ihre chemische Zusammensetzung wechselt. Nur in einer Richtung stimmen sie miteinander überein. Ihr Hauptbestand-

teil ist durchwegs ein Sulfat, meistens Magnesiumsulfat. Schon *Theobald* hat vermutet, daß sie mit der Pyritverwitterung in kausalem Zusammenhang stehen. *Gümbel*[6] analysierte eine an Tonschieferfelsen bei Tarasp auftretende Ausblühung und stellte fest, daß sie fast reines, wasserhaltiges Magnesiumsulfat darstellte, woraus er schließt, daß sie überhaupt nicht aus dem Schiefer hervorgegangen sein könne. Er vermißt „jene, durch eine schwefelgelbe Färbung gekennzeichneten, eisenhaltigen Auswitterungsprodukte, welche allerorts bei der Zersetzung von Schwefeleisen entstehen und an sehr vereinzelten Stellen auch im Engadin nicht fehlen". Gegen die Anschauungen Theobalds sprechen nach *Gümbel* einerseits die geringe Verbreitung der Ausblühungen und anderseits der Mangel des Bündnerschiefers an genügend Pyrit. Er stellt der Analyse der Tarasper Tonschieferausblühung eine solche aus Gips an der Ardezer Straße gegenüber und folgert aus der annähernden Übereinstimmung der beiden, daß die Bündnerschiefer-Ausblühungen Produkte seien, die durch Wasser aus dortigen Gipslagen gelöst und beim Verdunsten am Schiefer zurückgelassen werden, ohne daß sie mit dem Schiefer selbst etwas zu tun hätten. In einer kleinen Arbeit[7] habe ich mich der Anschauung Theobalds angeschlossen und die Ausblühungen im großen und ganzen als Verwitterungsprodukte des Schiefers samt seinen Einlagen, zu deren Bildung der Pyrit die Veranlassung gibt, hingestellt.

Demgegenüber macht *Hartmann* geltend, daß die Ausblühungen bis jetzt noch nie vollständig analysiert und auch nie richtig gedeutet worden sind. Falls sie durch Pyritverwitterung veranlaßt würden, müßten sie sich in vielen Teilen des Landes finden, während sie nur auf die Scheitelregion der Schulser Gasantiklinale und einige kleinere Teilantiklinalen beschränkt seien. Ihrem Aussehen nach gleichen sie „den Ausblühungen im Chemikalienraum, wo Salzsäure- und Ammoniakflaschen nebeneinander stehen". Am schönsten

---

[6] Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft XXXI., 1888.
[7] Kantonsschulprogramm 1900/01.

findet er die Ausblühungen im Vallatscha-Tobel an der Straße von Sent nach Val Sinestra „vor den Klüften aus hartem Gestein", was er mit einer Zeichnung belegt, die freilich die tatsächliche Verbreitung der Salzausblühungen an der betreffenden Felswand nicht wiedergibt. Er hat fünf verschiedene Ausblühungen (eine von Tarasp, zwei von Vallatscha und zwei aus der Schlucht südlich vom Bad Fideris) analysiert und bestätigt dabei die längst bekannte Tatsache, daß sie der Hauptsache nach aus Magnesiumsulfat bestehen. Die Hauptbeweise gegen die Verwitterungstheorie sieht er nun einerseits im Fehlen von Vitriol, anderseits aber im hohen Prozentsatz an in Salzsäure unlöslichen Verbindungen, an Kieselsäure, Aluminium- und Eisenoxyd, indem er sich sagt, daß die Ausblühungen, wenn sie durch Pyritverwitterung entstanden und durch Wasser an die Felsoberfläche transportiert worden wären, ausschließlich aus Sulfaten und Karbonaten bestehen und sich also in heißer Salzsäure lösen müßten. Nachdem er so die Verwitterungstheorie als unmöglich erledigt hat, stellt er folgende Anschauung als die seiner Meinung nach den geologischen, chemischen und physikalischen Tatsachen allein entsprechende hin: Das vulkanische Kohlensäuregas mit Spuren von Schwefelwasserstoff und Ammoniak verursacht Gesteinszersetzung und zwar, da es 3000 mal konzentrierter ist als die Luft, sehr rasch verlaufende Karbonatbildungen. Der beigemengte Schwefelwasserstoff löst sich in den oberen, feuchten Erdschichten, oxydiert hier zu Schwefelsäure, welche die Kohlensäure bei ihrer Gesteinszersetzung unterstützt, indem sie Sulfate bildet. Der Grad der Sulfatbildung ist durch die Stärke der Gasströmung bedingt. Ein Teil der so gebildeten Salze wird in Wasser gelöst und an die Erdoberfläche getragen. Ein zweiter Teil, die kieselsäurereichen Restsubstanzen, wird vom Gasstrom, „vermutlich in dispersem Zustande", herausgeblasen, aber nur bis an die Felsoberfläche, wo der Gasstrom plötzlich aufhört und die Restsubstanzen durch hygroskopische Salze mechanisch festgehalten werden.

Ich erlaube mir zunächst ein Wort zu den Analysen von Ausblühungen, die *Hartmann* als Stütze seiner Theorie veröffentlicht. Die einzelnen Analysenwerte sind so auffallend, daß ich mir die Mühe genommen habe, die Analyse der Ausblühung von Tarasp (Nr. 1) durchzurechnen. Die Summe der festen Bestandteile beträgt 99,86 %, was wohl nicht anders zu deuten ist als dahin, daß außer den bestimmten, in der Analysenzahlen-Zusammenstellung angeführten Bestandteile keine in Betracht fallenden Mengen anderer Stoffe enthalten sein können. Berechnet man nun die Salzmengen, so ergibt sich ein Rest von Schwefelsäure im Betrage von zirka 12 %, welcher nicht von Basen abgesättigt ist, somit als freie Schwefelsäure vorhanden sein sollte. Daneben hat Hartmann Karbonate nachgewiesen, und wir haben in unserem Laboratorium bei ähnlichen Ausblühungen von gleicher Stelle die alkalische Reaktion festgestellt. Schon diese Überlegungen führen zum Schluß, daß die Hartmannschen Analysen von Ausblühungen keinen Anspruch auf Anerkennung machen können. Letzten Sommer habe ich aus dem Vallatschatobel an verschiedenen Stellen Ausblühungen entnommen und daraus durch gründliche Mischung eine Durchschnittsprobe hergestellt, welche dann Dr. *S. Janett* in unserem Laboratorium einer quantitativen Analyse unterworfen hat. Ich lasse die Zusammenstellung der Ergebnisse hier folgen und stelle die zwei Analysen von *Hartmann*, die sich auf die gleiche Ausblühung beziehen, daneben.

Analyse von Ausblühungen aus dem Vallatschatobel bei Sent.

	S. Janett	**A. Hartmann**	
	Durchschnittsprobe	2.	3.
Wasser	39,77	21,60	17,30
In Salzsäure unlöslich	11,92	31,70	41,30
(Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Siliciumdioxyd)	0,13	2,10	1,96
Calciumoxyd	0,78	10,70	11,05
Magnesiumoxyd	15,91	6,81	5,26

	S. Janett	A. Hartmann	
	Durchschnittsprobe	2.	3.
Kalium- und Natriumoxyd	1,00	—	—
Kohlensäure	1,18	6,97	10,08
Chlor	0,03	—	—
Schwefelsäure	27,63	20,60	12,94
Nachgewiesen, aber nicht bestimmt:	org. Subst.		

Die Berechnung unserer Analyse ergibt, daß das Magnesium zum Teil als Hydroxyd bezw. Oxyd vorhanden sein muß. In der Tat ist die Reaktion der Ausblühung gegenüber Lakums alkalisch. Zu den Analysenwerten an sich ist zu bemerken, daß sie selbstverständlich stark durch den Zeitpunkt der Probenentnahme und durch die Art derselben beeinflußt werden. Nach meinen Beobachtungen ist die Zusammensetzung der Ausblühungen abhängig von Witterungszuständen. Es frägt sich, ob man die Untersuchungsprobe nach einer längeren oder kürzeren Trockenperiode faßt, aber auch, ob man dabei tiefer oder weniger tief schürft. So sind mir die großen Differenzen zwischen den Analysen, was den Gehalt an Wasser und den in Salzsäure unlöslichen Teil betrifft, durchaus verständlich. Auffallend sind aber andererseits die enorm großen Abweichungen in bezug auf Calciumoxyd, Magnesiumoxyd und Kohlensäure. Sollten diese auf Wirklichkeit beruhen, dann müßten sie als ein starker Beweis gegen die Auspuffungstheorie von Hartmann aufgefaßt werden. In der Deutung der Analysenzahlen kann ich mit A. Hartmann nicht einiggehen. Er wundert sich über den hohen Gehalt an in Salzsäure unlöslichen Bestandteilen und sieht darin einen Beweis gegen die Auslaugungstheorie. Ganz mit Unrecht. Ich habe eine Reihe solcher Ausblühungen aus dem Vallatschatobel mit dem Stereomikroskop untersucht und gesehen, daß die in Salzsäure unlöslichen Teile einfach Schieferschutt sind, wie er vielfach, je nach den örtlichen Verhältnissen, durch Wasser an die Oberfläche transportiert wird. Mit den Ausblühungen als solchen hat er nichts zu tun. Der Ammoniakgehalt, der

in den Ausblühungen von Vallatscha nachgewiesen ist, dürfte sich wohl kaum als vulkanisches Produkt hinstellen lassen. An einer Stelle der Erdoberfläche, in unmittelbarer Nähe einer staubigen Poststraße, gibt es näherliegende Erklärungen dafür.

Es erscheint mir auch die von Hartmann entwickelte Anschauung über die Entstehung der Ausblühung völlig unhaltbar. Darnach müßte, wo Ausblühungen vorkommen, ein aus dem Erdinnern bis an die Oberfläche reichender kräftiger Kohlensäuregasstrom bestehen, der durch seine Gewalt mechanische Materialtransporte bewirken könnte. Ein solcher müßte sich doch leicht direkt nachweisen lassen, was aber bis jetzt nicht gelungen ist. Es ist hier wohl die Frage erlaubt, wie man sich den Gasstrom vorzustellen hat, der die Ausblühungen an der Felswand rechtsseitig vom Inn unterhalb Vulpera bewirkt, während man auf dem Plateau von Vulpera weder Kohlensäure- noch Schwefelwasserstoff-Ausströmungen hat konstatieren können. Ferner ist dagegen einzuwenden, daß der trockene Kohlensäurestrom, wie er angenommen werden muß, im Schiefer keine Gesteinskorrosion bewirken kann. Das wäre nur der wässerigen Lösung desselben möglich. Die Menge des Schwefelwasserstoffes im Kohlensäurestrom ist sodann verschwindend klein. Die Oxydation desselben in der Kohlensäuresphäre ist mangels an Sauerstoff überhaupt ausgeschlossen, und selbst wenn sie möglich wäre, würde sie nur zu Spuren von Sulfaten führen. Die Ausblühungen müßten dann eine von Grund auf andere Zusammensetzung aufweisen. Mit anderen Worten: Die nachgewiesene Zusammensetzung der Ausblühungen steht in direktem Gegensatz zu den theoretischen Begründungen.

Die Ausblühungen sind auch nicht nur etwa auf die Schulser Gasantiklinale beschränkt, sondern viel stärker und weiter verbreitet. Sie finden sich im Unterengadin auch rechtsseitig vom Inn talabwärts, sodann in den Flußgebieten der Plessur, Rabiusa, im Albulatal, im Prätigau usw. Sie sind freilich nicht immer zu beobachten, weil sie abgewaschen und dann wieder ersetzt werden. Durch jahre-

lange Beobachtung solcher Ausblühungen in der Umgebung von Chur habe ich ihren Zusammenhang mit den Niederschlägen, das Austreten der wässerigen Lösungen aus dem Gestein und das darauffolgende Eintrocknen bei dafür günstigen Witterungsverhältnissen direkt verfolgen können. Ich muß zugeben, daß mir ihre Entstehung heute nicht mehr so einfach erscheint als wie vor 30 Jahren und ebenso wenig einheitlich sein wird, wie ihr Aussehen und ihre chemische Beschaffenheit. Zur völligen Abklärung dieser Erscheinung sind eine Reihe von Analysen von Auswitterungen verschiedener Oertlichkeiten im Kanton notwendig. Die vulkanische Theorie Hartmanns dagegen muß für die Ausblühungen abgelehnt werden.

Ich habe in dieser kurzen Arbeit, der Raumverhältnisse halber, mein Beobachtungsmaterial nicht voll verwerten können und mich darauf beschränkt, auf einzelne Teile der Arbeit von A. Hartmann hinzuweisen, die mir im Widerspruch zu stehen scheinen mit den tatsächlichen Verhältnissen.