

# Die Entstehung des Valser Mineralwassers

Autor(en): **Hartmann, Peter**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin für angewandte Geologie**

Band (Jahr): **6 (2001)**

Heft 1

PDF erstellt am: **24.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-222968>

## **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.

# Die Entstehung des Valser Mineralwassers

mit 16 Figuren und 5 Tabellen

PETER HARTMANN \*

Zusammenfassung .....	42
Resumé .....	42
1. Einleitung.....	42
2. Hydrogeologische Übersicht .....	43
3. Mineralquellen von Vals.....	43
3.1 Nutzungs- und Fassungsverhältnisse	
3.2 Ertragsverhältnisse der Valser Mineralquellen	
4. Sondierbohrung in Vals .....	48
5. Chemische Analysen.....	50
5.1 Charakterisierung der Mineralquellen von Vals	
5.2 Mischungsverhältnisse bei den Mineralquellen von Vals	
5.3 Vergleich mit anderen Mineralquellen im nördlichen Bündnerschiefergebiet	
5.3.1 Massgebende geochemische Prozesse bei der Entstehung der Mineralwässer	
5.3.2 Unterteilung der Mineralwässer in verschiedene Mineralwassertypen	
6. Isotopenuntersuchungen.....	56
6.1 Stabile Wasserisotope	
6.1.1 Charakterisierung der Valser Mineralquellen	
6.1.2 Lokale $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung für das Valsertal	
6.2 Schwefel-34 und Sauerstoff-18 im Sulfat	
6.3 Tritium und Krypton-85	
6.3.1 Charakterisierung der Mischungsendglieder mit Hilfe der Tritiummessungen	
6.3.2 Altersverteilung und mittlere Verweilzeit des Valser Wassers	
6.3.3 Kombination der Tritium- und $^{85}\text{Kr}$ -Messungen	
6.4 Weitere Isotopenuntersuchungen	
6.4.1 Argon-39	
6.4.2 Radon-222	
6.4.3 Kohlenstoff-14 und Kohlenstoff-13	
7. Gasuntersuchungen .....	69
7.1 Gaszusammensetzung der Mineralquellen von Vals	
7.2 Edelgase	
7.3 Helium	
8. Hydraulische Versuche.....	72
8.1 Drosselversuche bei den Valser Mineralquellen	
8.2 Auslaufversuch bei der Sondierbohrung	
8.3 Abschätzung der hydraulischen Parameter bei den Valser Mineralquellen	
9. Genese des Valser Mineralwassers.....	77
9.1 Fließwege der Mischungsendglieder	
9.2 Mischungsverhältnisse bei den Valser Mineralquellen	
Verdankungen.....	83
Literaturverzeichnis .....	83

\*) Dr. Heinrich Jäckli AG, Schmiedgasse 92, 6438 Ibach-Schwyz

## Zusammenfassung

Das Mineralwasser der Valser Mineralquellen entsteht aus einer Mischung von unterschiedlich mineralisierten Endgliedern mit verschiedener Altersstruktur. Das ältere, stärker mineralisierte Endglied entspricht dem Mineralwasser aus der «Neubohrung» und hat eine mittlere Verweildauer von rund 80 Jahren. Das Infiltrationsgebiet ist auf der Lugnezer Seite des Piz Auls auf einer mittleren Höhe von rund 2000 m ü.M zu suchen. Beim jüngeren Endglied handelt es sich um ein schwach sulfathaltiges «Felswasser», welches ca. 10–30 Jahre alt ist. Das Infiltrationsgebiet liegt vermutlich auf der Westseite des Valsertales auf einer mittleren Höhe von rund 2300 m ü.M.

Das Mineralwasser-Endglied «Neubohrung» fliesst entlang den Bündnerschiefern der Zone Piz Terri-Lunschania bis in eine Tiefe von rund 1–2 km. Mit zunehmender Tiefe wird das Wasser bis auf 30°C erwärmt und durch Gips- und Dolomitmischung aus der Trias bis auf 2 g/l mineralisiert. Aus der tiefgreifenden Suturzone der penninischen Basisüberschiebung strömt thermometamorphes CO<sub>2</sub> aus der Erdkruste dazu, so dass eine zusätzliche Lösung von Karbonaten stattfindet. Schliesslich gelangt das Mineralwasser entlang dem Grenz-Triaszug zwischen Oberem und Unterem Valser Mélange nach Vals, wo es aus der Trias über die Neubohrung artesisch gespannt zu Tage tritt (unteren Arteser). Ein Teil des Mineralwassers fliesst ins Lockergestein, mischt sich dort mit dem «Felswasser» (oberen Arteser) und fliesst in weiteren gefassten und ungefassten Mineralquellen mit unterschiedlichem Mineralisationsgrad aus. Der untere und der obere Arteser stehen in enger hydraulischer Beziehungen miteinander, so dass die Wassermenge und die chemische Beschaffenheit der einzelnen Fassungen gegenseitig beeinflusst wird.

## Resumé

L'eau des sources minérales de Vals est composée d'un mélange de différents éléments terminaux, qui se distinguent par la minéralisation et par l'âge. L'eau plus âgée et en même temps plus minéralisée et celle du «nouveau forage». La durée moyenne de séjour atteint environ 80 ans. La zone d'infiltration se trouve au flanc du Piz Aul côté Lugnez, à une altitude moyenne de quelque 2000 m s. mer. L'élément terminal le plus jeune se manifeste par une «eau de roche» à faible teneur en sulfate et à un âge de 10 à 30 ans. La zone d'infiltration se situe probablement sur le versant ouest de la vallée de Vals, à une altitude moyenne d'environ 2300 m s. mer.

L'élément terminal de l'eau minérale type «nouveau forage» s'écoule le long des Bündnerschiefer de la zone Piz Terri-Lunschania jusqu'à une profondeur d'environ 1 à 2 kilomètres. A mesure que la profondeur augmente, l'eau est chauffée jusqu'à une température de 30°C et elle est minéralisée au passage par la gypse et la dolomie du Trias jusqu'à une concentration maximale de 2 g/l. De plus, l'eau est enrichie de CO<sub>2</sub> thermométhanomorphe provenant de la croûte terrestre et émanant de la zone de suture profonde à la base du penninique. La présence du CO<sub>2</sub> provoque une désagrégation supplémentaire de carbonates. Enfin, l'eau minérale longe la formation triassique divisant le mélange de Vals supérieur et inférieur, et arrive à Vals, où elle jaillit du Trias par le nouveau forage artésien («artésien inférieur»). Une partie de l'eau minérale s'écoule dans les roches meubles, où elle se mêle à «l'eau de roche» («artésien supérieur») et parvient dans d'autres sources minérales captées et non captées, qui sont minéralisées à différents degrés. Les artésiens supérieur et inférieur étant étroitement liés sur le plan hydrologique, la quantité d'eau et la composition chimique des différents captages s'influencent mutuellement.

## 1. Einleitung

Im Rahmen der Doktorarbeit «Mineralwasservorkommen im nördlichen Bündnerschiefergebiet mit Schwerpunkt Valsertal» (Hartmann 1998) wurde ein hydrogeologisches Fliessmodell zur Entstehung und Herkunft des Valser Mineralwassers erarbeitet. Es sind u.a. die Fliesssysteme von Gas, Wasser und gelösten Inhaltsstoffen, die Fliessdauer (Alter), die Herkunft und das Einzugsgebiet (Infiltrationsgebiet) des Mineralwassers bestimmt worden. Dazu wurden während rund 3 Jahren sowohl von den Valser Mineralquellen als auch von zahlreichen oberflächennahen, «normal» mineralisierten Quellen regelmässig Wasserproben für verschiedenste Laboruntersuchungen (Chemie, Isotopen, Gase) entnommen. Weiter wurden in

Vals reflexionsseismische Aufnahmen, eine 116 m tiefe Sondierbohrung und mehrere hydraulische Versuche an den Mineralquellen durchgeführt. Im folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen präsentiert.

## **2. Hydrogeologische Übersicht**

Das Valsertal durchschneidet zwischen dem Zervreila-Stausee und Peiden alle tektonischen Einheiten des nördlichen Bündnerschiefergebietes. Das Dorf Vals liegt im unmittelbaren Stirnbereich der Adula-Decke (Fig. 1). Das südliche Dorfgebiet (Valé) befindet sich noch auf dem kristallinen Kern der Adula-Decke mit Gneisen und Glimmerschiefer, während der eigentliche Dorfkern (Vals-Platz) und das nördliche Dorfgebiet bereits im Bereich mit Bündnerschiefern des Valser Mélange liegen. Das Valser Mélange wird durch einen Trias-Grenzhorizont aus Rauwacke und Dolomiten in das Untere und das Obere Valser Mélange unterteilt. Nördlich von Vals steht die Aul-Schuppenzone mit den mächtigen, steilstehenden Aulmarmoren und Grüngesteinen an.

Die Valser Mineralquellen liegen im nördlichen Dorfteil am linken Talrand. Das Mineralwasser entspringt dem Trias-Grenzhorizont, welcher von 50-80 m mächtigen Lockergesteinen aus Bergsturzmateriale und Moräne überdeckt ist.

Die bis zu 100 m mächtigen quartären Lockergesteine in der Talebene von Vals bestehen zuunterst aus feinkörnigen Seeablagerungen. Darüber folgen mächtige lehmig-kiesige Bachschutt- und sandig-kiesige Schotterablagerungen, die am Talrand häufig in wechselnder Folge mit grobblockigem Gehängelehm und -schutt verzahnt sind. Den obersten Talgrund bilden geringmächtige, feinkörnige Überschwemmungssedimente.

Der Grundwasserspiegel liegt in der ganzen Talebene zwischen  $\frac{1}{2}$  – 3 m unter der Terrainoberfläche. Aufgrund der unterschiedlichen Wasserdurchlässigkeit ist der Grundwasserdurchfluss weitgehend auf den obersten, besser durchlässigeren Bereich der Lockergesteine beschränkt. Die Grundwasserneubildung ist hauptsächlich durch eine Bachwasserversickerung, einen Zufluss von unterirdischem Hangwasser sowie untergeordnet auch durch die direkte Niederschlagsversickerung geprägt. Der Valser Rhein wechselt bei seinem Lauf durch die Talebene von Vals seinen hydrologischen Charakter. Im oberen Abschnitt zwischen Vals-Valé und Vals-Platz ist er eher als Infiltrant wirksam. Im mittleren Abschnitt (Vals-Post) konnte durch Wasserspiegel- und Temperaturmessungen nachgewiesen werden, dass er je nach Lage des Grundwasserspiegels als Infiltrant oder als Vorfluter wirkt. Im untersten Talabschnitt, ungefähr ab dem Gebiet des Abfüllwerkes der Valser Mineralquellen, bildet er schliesslich wieder die Vorflut für das ganze Talgrundwasser.

## **3. Mineralquellen von Vals**

### **3.1 Nutzungs- und Fassungsverhältnisse**

Die Mineralquellen von Vals sind schon seit der Römerzeit bekannt. Die eigentliche Nutzung des Valser Mineralwassers erfolgte vor rund 300 Jahren als die erste Quellauffassung (Malakoff-Turm) gebaut und erstmals ein Bade- und Kurhaus erstellt wurde. Durch den 1899 erstellten, rund 12 m tiefen Fassungsbrunnen (= alte Fassung) wurde Vals am Ende des 19. Jahrhunderts als wichtiger Bade- und Kurort bekannt.



Fig. 1: Tektonische Übersicht (nach Steinmann 1994, vereinfacht).

Mit der fortschreitenden medizinischen Entwicklung zu Beginn des 20. Jahrhunderts verlor jedoch Vals – wie viele andere schweizerische Mineral- und Thermalbäder auch – seine Bedeutung als Kurort. Mit dem Bau von zwei neuen Fassungsbrunnen, eines neuen Thermalbades und eines Hotelkomplexes zu Beginn der 1960er-Jahre erlebte Vals wieder einen Aufschwung, welcher bis heute anhält. Gleichzeitig erfolgte auch der Verkauf von abgefülltem Mineralwasser. Die grosse Vermarktung des *Valsers Wassers* stellt sich aber erst ab ca. 1980 mit dem Bau eines neuen Abfüllwerkes ein.

Heute sind zwei, voneinander unabhängige Gesellschaften an der Nutzung der Valsen Mineralquellen beteiligt. Die Gemeinde Vals ist Eigentümerin der Quellen und Hauptaktionär der Hotel Therme AG (Hoteba), welche das Thermalbad und Kurhotel führt. Die Valsen Mineralquellen AG mit Firmensitz in Bern (Hess Holding) betreibt die Abfüllanlage und verkauft das Valsen Wasser. Beide Parteien haben ein vertragliches Nutzungsrecht zu je der Hälfte des austretenden Mineralwassers im Bereich der bestehenden Mineralquellen.

Zu den Valsen Mineralquellen zählen heute drei Fassungen, welches alle Bohrungen mit artesischem Überlauf sind (Fig. 2):

- Die 1980 gebohrte, 95 m tiefe *Neubohrung (NB)* ist die ergiebigste Fassung mit einer mittleren Schüttung von rund 350 l/min. Sie besitzt die grösste Mineralisation (rund 1.9 g/l) und höchste Temperatur (30°C), wobei praktisch keine jahreszeitlichen Temperatur- und Mineralisationsschwankungen auftreten.
- Mit der rund 47 m tiefen *Oberen Fassung (OF)* wurde die alte Fassung von 1899 vertieft. Der Auslauf wird mit einem Schieber künstlich gedrosselt, so dass die Schüttung mehr oder weniger konstant ist (ca. 120–150 l/min). Durch diese Drosselung sind natürliche Ertragsschwankungen nicht immer klar erkennbar. Die Mineralisation und die Temperatur sind im Jahresverlauf annähernd konstant. Das Mineralwasser ist dem Wasser aus der Neubohrung sehr ähnlich, jedoch etwas weniger mineralisiert (rund 1.7 g/l) und temperiert (23°C).
- Die rund 39 m tiefe *Untere Fassung (UF)* wird seit 1993 nicht mehr genutzt, da sie die geringste Schüttung, kleinste Mineralisation (rund 1.2 g/l) und geringste Temperatur (20°C) aufweist. Die Schüttung ging in den letzten Jahren zugunsten der anderen beiden Quellfassungen immer mehr zurück und ist seit 1998 vollständig gedrosselt.

Eine weitere gefasste Mineralquelle befindet sich rund 350 m nordöstlich der Valsen Mineralquellen, die sog. *Wissliquelle* (Fig. 2). Es handelt sich dabei um eine rund 150 m tiefe Bohrung mit leicht artesischem Überlauf. Die *Wissliquelle* unterscheidet sich bezüglich Gesamtmineralisation (rund 2.1 g/l), Chemismus und Temperatur (16°C) deutlich von den Valsen Mineralquellen.

In der näheren Umgebung dieser gefassten Mineralquellen sind weitere, ungefasste und ungenutzte Mineralwasseraustritte vorhanden, deren Mineralisationen und Temperaturen infolge Zumischung von oberflächennahem Hangwasser deutlich kleiner und im Jahresverlauf auch weniger ausgeglichen sind. Näher untersucht wurden vor allem zwei Quellen, welche als *Leis 3* und *Quelle hinter Garage (Q.h.G.)* bezeichnet wurden (vgl. Fig. 2).

Im folgenden werden unter dem Oberbegriff *Mineralquellen von Vals* alle sechs oben aufgeführten Mineralquellen zusammengefasst, während zu den eigentlichen *Valsen Mineralquellen* nur die drei Fassungen NB, OF und UF gezählt werden.

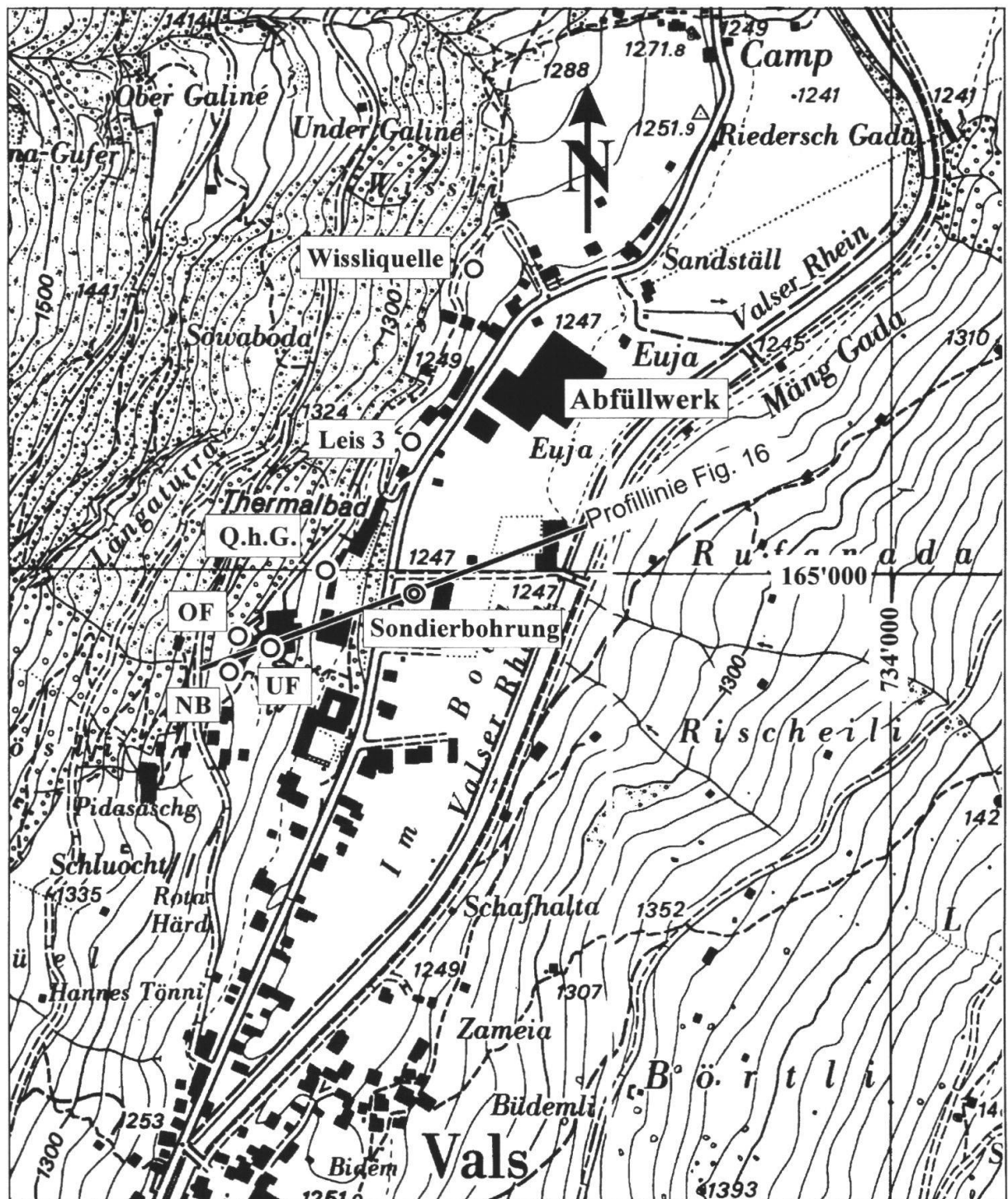
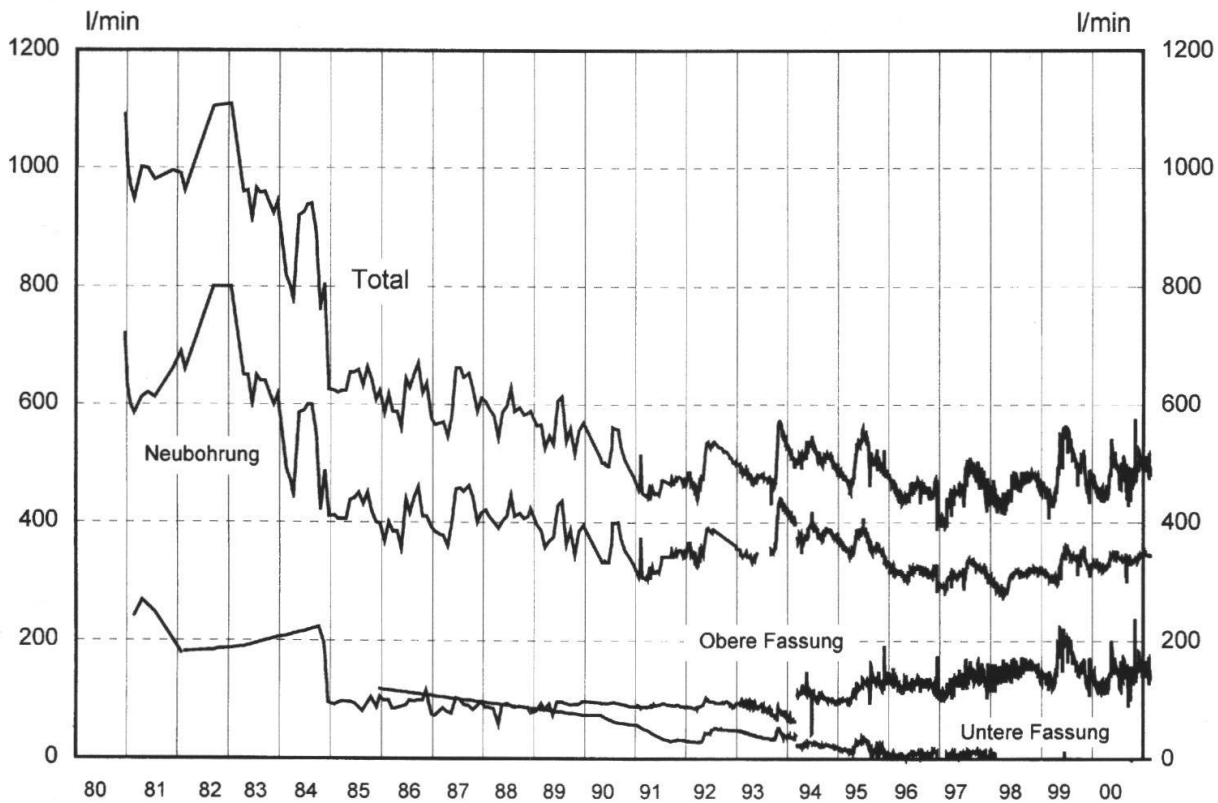


Fig. 2: Situation 1:5000 mit Lage der Mineralquellen von Vals und der Sondierbohrung.

### 3.2 Ertragsverhältnisse der Valsen Mineralquellen

In der Figur 3 sind die Quellschüttungen der drei Valsen Mineralquellen seit dem Erstellen der Neubohrung im Jahre 1980 als Ganglinien aufgezeichnet. Im Laufe der letzten 20 Jahre zeichnete sich anfänglich eine deutliche Abnahme der Schüttungen ab. In den Jahren 1981–1984 betrug die Gesamtschüttung der drei Fassungen noch rund 900–1000 l/min. Ende 1984 sank sie durch einen markanten Rückgang der Neubohrung und der Oberen Fassung relativ rasch auf 650 l/min ab. Von



**Fig. 3:** Schüttungen der Vals'er Mineralquellen (1980–2000).

1985 bis 1990 nahm die Gesamtschüttung kontinuierlich auf rund 500 l/min ab, hauptsächlich bedingt durch einen Rückgang bei der Neubohrung und der Unteren Fassung. Die Obere Fassung erbrachte in dieser Zeit eine mehr oder weniger gleichbleibende Schüttung. Seit 1990 ist die Gesamtschüttung ungefähr konstant und beträgt rund  $500 \pm 50$  l/min. Durch eine Brunnenkopf-Absenkung der Oberen Fassung im Jahre 1994 gingen die Schüttungen bei der Neubohrung und der Unteren Fassung erneut zurück, während die Schüttung der Oberen Fassung dadurch deutlich zunahm.

Der Schüttungsrückgang in den 1980er-Jahren ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der Mineralwasserleiter nach dem Abteufen der Neubohrung anfänglich noch über seine Feldergiebigkeit Wasser gespendet hat und sich erst im Laufe der Jahre ein natürlicher Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Dies wird dadurch bekräftigt, dass auch mit der Brunnenkopf-Absenkung der OF insgesamt keine Ertragssteigerung erzielt werden konnte.

Die Mineralquellen zeigen ausserdem ein jahreszeitliches Verhalten ähnlich wie oberflächennahe Quellen. Am deutlichsten ist dies bei der Neubohrung zu beobachten. Seit 1985 kann praktisch jedes Jahr im Spätfrühling bis Frühsommer und z.T. auch im Spätherbst ein deutlicher Anstieg der Quellschüttung festgestellt werden. Die Zunahme beträgt in der Regel rund 30–50 l/min, was einer 10–20%-igen Zunahme entspricht. Weniger deutlich ist der Anstieg bei der Oberen Fassung erkennbar, da diese Fassung z.T. leicht gedrosselt wird.

Der alljährliche Anstieg im Frühjahr kann mit der Schneeschmelze in Zusammenhang gebracht werden. Schneearme Winter, wie z.B. 1987/88, 1992/93 oder 1995/96



bestätigen diesen Zusammenhang, indem jeweils im Anschluss an diese Winter nur ein geringer oder kurzer Anstieg zu beobachten war.

Das beobachtete Quellverhalten deutet darauf hin, dass ein enger hydrologischer Zusammenhang zwischen dem Einzugsgebiet und dem Reservoir des Mineralwassers besteht. Eine erhöhte Infiltration von Niederschlags- oder Schneeschmelzwasser bedeutet eine verstärkte Grundwasserneubildung im Einzugsgebiet und führt zu einer Erhöhung des hydraulischen Potentials im unterirdischen Mineralwasser-Reservoir. Dadurch entsteht ein «Druckimpuls», welcher sich relativ rasch vom Einzugsgebiet bis zur Quelle fortpflanzt, und im Frühjahr/Sommer jeweils zum beobachteten Ertragsanstieg führt. Die ausgeglichene Temperatur und Mineralisation der Mineralquellen deuten auf eine gute Durchmischung im Reservoir hin. Deshalb ist eine Zumischung von jungem, schwächer mineralisiertem (Schneeschmelz)wasser als Ursache für den jährlich wiederkehrenden Schüttungsanstieg sehr unwahrscheinlich, sondern es ist vielmehr anzunehmen, dass dies nur durch eine hydraulische Druckübertragung hervorgerufen wird.

#### **4. Sondierbohrung in Vals**

Mit einer 116 m tiefen, unter Einsatz eines Preventers, gekernten Sondierbohrung wurden im Winter 1996/97 in der Talebene von Vals die geologisch-hydrogeologischen Verhältnisse im Lockergestein und im Mineralwasser-Aquifer im Fels (Trias) erkundet (Bohrstandort in Fig. 2). Da bereits im Lockergestein artesisch gespanntes Wasser angetroffen wurde, musste dieser Tiefenbereich zuerst mit umfangreichen, mehrwöchigen Abdichtungs- und Sanierungsmassnahmen (Zementinjektionen) gesichert werden, bevor die Bohrung im Fels weitergeführt werden konnte.

##### *Lockergestein*

Am Bohrstandort beträgt die Mächtigkeit der Lockergesteine 64 m. Sie bestehen bis in eine Tiefe von rund 54 m u.T. überwiegend aus fluviatilen, sandig-kiesigen Ablagerungen (Bachschotter, Flussablagerungen), welche mit siltig-kiesigen Hangschuttablagerungen verzahnt sind (Fig. 4). Mit zunehmender Tiefe erhöht sich der Sandanteil, so dass ab einer Tiefe von rund 40 m u.T. mehrheitlich Sand mit unterschiedlichem Gehalt an Kies und Steinen vorherrscht. Bezeichnend für den Bereich ab ca. 20 m u.T. ist ausserdem das häufige Auftreten von rostrot bis rötlich-braun gefärbten Stellen mit Eisenhydroxid-Ausfällungen, welche als Indizien für ins Lockergestein ausfliessendes Mineralwasser zu werten sind.

In einer Tiefe von rund 54 m u.T. ist ein deutlicher Schichtwechsel zu feinkörnigen Seeablagerungen aus Silt und Feinsand zu erkennen. Innerhalb dieser Ablagerungen existieren einige dünne, ca. dm bis maximal 0.5 m mächtige Lagen oder Linsen aus sandigem Kies und kiesreichem Sand.

An der Untergrenze der Seeablagerungen wurde bei den Bohrarbeiten in einer Tiefe von 62 m u.T. artesisch gespanntes Mineralwasser angetroffen (= oberer Arteser), das über den Ringraum in die darüberliegenden Bach- und Hangschuttablagerungen ausfloss. Die Valser Mineralquellen reagierten darauf mit einem deutlichen Schüttungsrückgang. Diese Umläufigkeit konnte erst mittels Zementinjektionen gestoppt werden, worauf die Valser Mineralquellen wieder auf ihren ursprüng-

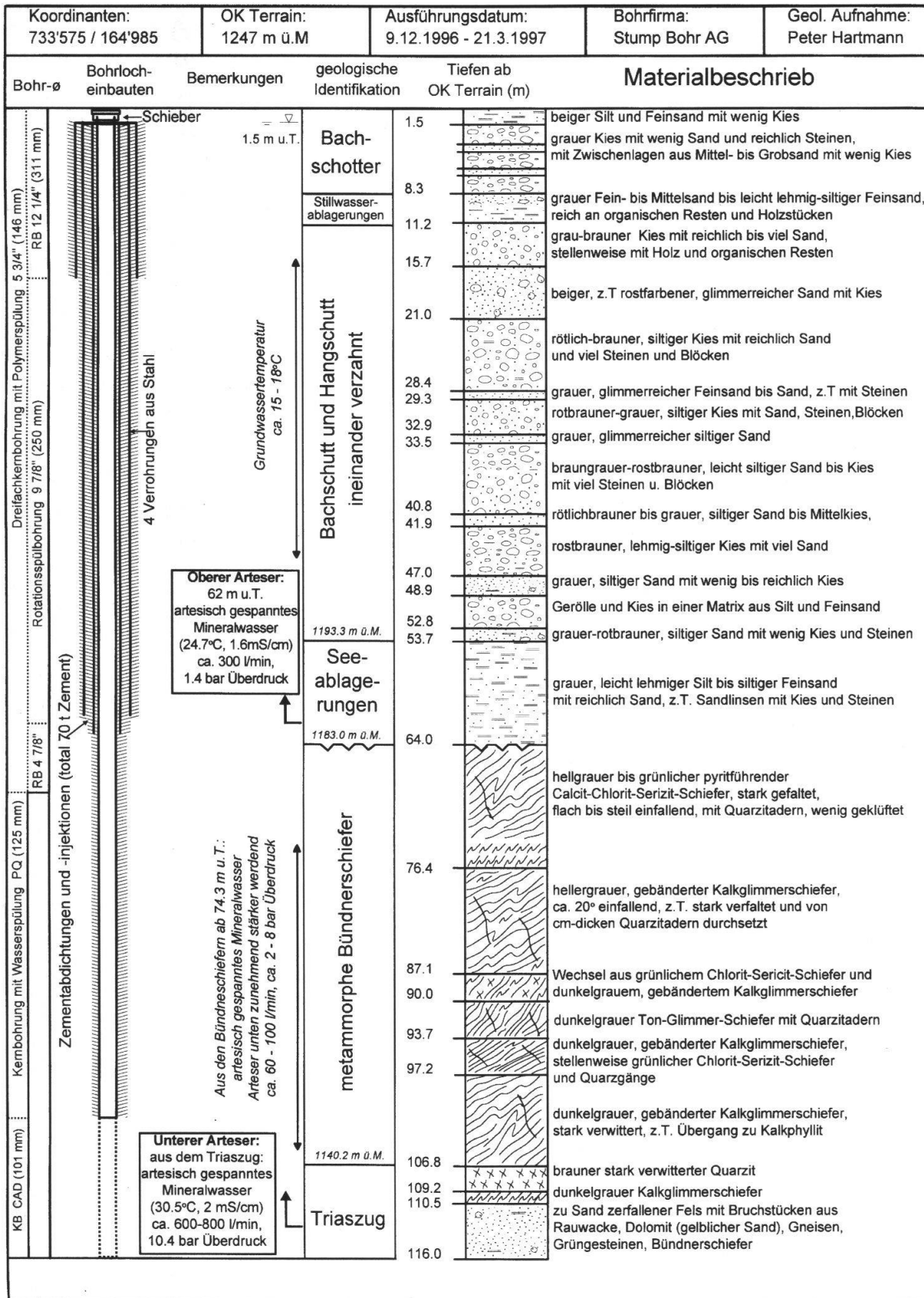


Fig. 4: Geologisches Profil der Sondierbohrung (vereinfacht).

lichen Ertrag anstiegen. Diese Beobachtung und die Tatsache, dass die Beschaffenheit des Mineralwassers praktisch identisch war mit demjenigen der Oberen Fassung (Tab. 1), belegt einen engen hydraulischen Zusammenhang zwischen dem oberen Arteser und den Valser Mineralquellen (vgl. dazu Kap. 9.2).

### *Fels*

Die Felsoberfläche wurde am Bohrstandort in 64 m Tiefe angetroffen. Der Fels ist praktisch unverwittert und besteht bis rund 76 m u.T. aus einem kompakten, hellen, leicht grünlicher pyritführenden Serizit-Chlorit-Calcit-Schiefer bis Gneis des Oberen Valser Mélange (gemäss Nabholz 1945: «ophiolitisches Mischgestein», bzw. «Calcit-führender Prasinit»). Unter diesen ophiolitischen Mischgesteinen folgen bis in eine Tiefe von rund 106 m u.T. typische Bündnerschiefer aus dunkelgrau gebänderten Kalkglimmerschiefer. Die ganze Abfolge der Bündnerschiefer ist mehr oder weniger stark verfäلتet und leicht zerklüftet. Während den Bohrarbeiten floss daraus laufend wenig artesisch gespanntes Mineralwasser nach oben. Mit zunehmender Bohrtiefe stieg auch der hydrostatische Druck von anfänglich 9 auf 18 bar an (entsprechend 2–8 bar Überdruck OKT). Diese Beobachtungen zeigen, dass die Bündnerschiefer nicht als undurchlässige Barriere oder als abdichtender Grundwasserstauer betrachtet werden dürfen.

Ab einer Tiefe von rund 107 m u.T. wurde der Triaszug angetroffen, welcher den Grenzhorizont zwischen dem Unterem und dem Oberem Valser Mélange bildet. Er besteht oben aus einem stark verwitterten Quarzit, gefolgt von geringmächtigen Bündnerschiefern. Ab einer Tiefe von rund 110 m u.T. ist der Triaszug stark zu einem gelblichen (Dolomit-) Sand mit bis zu faustgrossen Bruchstücken aus Rauwacke, Dolomiten, Gneisen, Grüngesteinen und Bündnerschiefern zersetzt, so dass kein Kern mehr gewonnen werden konnte.

Im eigentlichen Triaszug wurde stark artesisch gespanntes Mineralwasser angetroffen (= unterer Arteser), dessen Mineralisation und Temperatur praktisch identisch war mit derjenigen der Neubohrung (Tab. 1). Mit fortschreitender Bohrtiefe wurde der Wasseranfall immer stärker und zugleich wurden ca. 10–15 m<sup>3</sup> Sand- und Kieskomponenten aus Triasgesteinen aus dem Bohrloch geschwemmt. Der Wasseranfall aus dem Triaszug betrug dabei rund 600–800 l/min. Der artesische Überdruck stieg bis auf 10.4 bar OKT, was insgesamt einem hydrostatischen Druck von rund 22 bar entspricht.

## **5. Chemische Analysen**

### **5.1 Charakterisierung der Mineralquellen von Vals**

Die chemischen Analysen der verschiedenen Mineralquellen von Vals sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Schon durch den direkten Vergleich in dieser Tabelle sind einige typische Merkmale klar erkennbar:

- Alle Mineralwässer sind dem Wassertyp  $\underline{\text{Ca}} - (\text{Mg}) - \underline{\text{SO}}_4 - \text{HCO}_3$ , bzw.  $\underline{\text{Ca}} - (\text{Mg}) - \underline{\text{SO}}_4$  zuzuordnen, d.h. es handelt sich bei allen Quellen um sogenanntes Gipswasser. Sie werden durch einen hohen Calcium- und Sulfatgehalt dominiert und weisen ausserdem einen deutlich erhöhten Gehalt an Magnesium und Strontium auf.
- Bei den drei Valser Mineralquellen ist der relativ hohe  $\text{HCO}_3$ -Gehalt (Alkali-

Mineralquelle Entnahmeort	Valser Mineralquellen			ungef. Mineralquelle		Wissli- quelle	Sondierbohrung		Fels- wasser (hypoth.)
	UF	OF	NB	Leis 3	Q.h.G.		Ob. Art <sup>4)</sup>	Unt. Art <sup>5)</sup>	

### Chemisch-physikalische Beschaffenheit <sup>1)</sup>

Temperatur		19.6	23.1	29.8	8.4	11.5	16.1	24.6	30.3	7.3
pH-Wert		6.8	6.7	6.5	7.4	7.5	7.2	n. best.	6.9	-
Ca	Mg/l	265	384	427	182	211	517	379	439	138
Mg	Mg/l	33	49	58	31	27	31	48	56	23
Sr	Mg/l	6.1	9.0	9.8	3.8	4.2	9.7	8.9	9.2	2.9
Na	Mg/l	5.3	9	11	1.6	1.6	10	10	11	0
K	Mg/l	2.2	3.0	3.3	2.6	1.6	2.5	2.5	1.6	2.2
Fe	Mg/l	0.2	1.6	1.5	< 0.01	< 0.01	1.9	< 0.01	1.8	< 0.01
HCO <sub>3</sub>	Mg/l	298	349	375	260	221	168	348	381	238
Cl	Mg/l	1.4	2.3	2.8	1.0	1.0	0.7	2.4	2.2	0.4
NO <sub>3</sub>	Mg/l	< 0.5	< 0.5	< 0.5	3.5	1.6	< 0.5	0.2	0.2	-
SO <sub>4</sub>	Mg/l	557	882	1011	363	456	1269	890	1006	230
SiO <sub>2</sub>	Mg/l	13.7	18.5	20.2	5.8	5.9	12.4	17.8	22.6	4.6
Total	Mg/l	1188	1708	1922	865	930	2022	1698	1931	638

### Isotopenzusammensetzung <sup>2)</sup>

$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	-13.5	-13.2	-13.0	-13.6	-13.9	-14.1	-13.1	-12.8	-13.8
$\delta\text{D}$ (‰ SMOW)	-97.5	-93.0	-90.5	-98.7	-102.8	-104.0	-94.6	-89.3	-100.7
$\delta^{34}\text{S}$ (‰ CDT)	14.1	15.4	16.3	9.0	n. best.	14.2	n. best.	17.9	-
$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-SMOW)	13.2	12.6	14.7	12.4	n. best.	10.3	n. best.	13.1	-
$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	-4.1	-2.5	-2.9	-5.5	n. best.	-5.6	n. best.	-1.1	-
$^{14}\text{C}$ (‰ pcm)	16.9±1.4	9.7±1.0	5.7±1.0	n. best.	n. best.	14.1±0.4	n. best.	10.0±0.3	-
Tritium (TU)	20.1	16.4	15.1	28.1	21.7	20.5	15.8 <sup>3)</sup>	13.2 <sup>3)</sup>	-
Schwankungen	18-23	13-20	13-17	23-33	19-24	17-24	12.12.96	24.6.97	30-35
$^{85}\text{Kr}$ (dpm/cc Kr)	22.3±0.5	20.7±0.7	5.9±0.4	n. best.	n. best.	3.0±0.4	n. best.	n. best.	ca. 30
$^{39}\text{Ar}$ (% modern)	93±9	87±9	87±7	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	n. best.	-
$^{222}\text{Rn}$ (Bq/l)	48.8	15.6	20.6	21.6	12.4	28.9	n. best.	n. best.	-

1) Die chemischen Analysen sind Mittelwerte aus mehreren Analysen aus den Jahren 1994–1997.

2) Die Wasserisotope ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ , Tritium) und die Radongehalte sind Mittelwert aus mehreren Messungen; die restlichen Isotopenbestimmungen sind Einzelwerte zwischen 1995 und 1997.

3) Einzelmessung mit Datum.

4) Wasserproben vom 12.12.1996.

5) Wasserproben vom Auslaufversuch Juni 1997.

**Tab. 1:** Chemische und isotopische Zusammensetzung der Mineralquellen von Vals (Mittelwerte).

- nität) von rund 300–400 mg/l im Vergleich zu «reinen» Gipswässern oder oberflächennahem Grundwasser auffällig, was nur durch einen Input von CO<sub>2</sub>, bzw. einem erhöhten CO<sub>2</sub>-Partialdruck, erklärt werden kann (Kap. 7.1).
- Zusätzlich zum hohen Gipsgehalt sind bei den Valser Mineralquellen und der Wissliquelle im Vergleich zum oberflächennahen Grundwasser die Gehalte an Natrium und Kalium leicht erhöht.
  - Die Mineralquellen sind mit Ausnahme der ungefassten Mineralquellen eisenhaltig. Die Eisengehalte liegen bei rund 1–2 mg/l.
  - Die gefassten Mineralquellen (NB, OF, UF, Wissli) sind nitratfrei, während die ungefassten Mineralquellen (Leis 3, Q.h.G) Nitratgehalte bis zu rund 5 mg/l aufweisen.

### *Langjähriger Vergleich bei den Valser Mineralquellen*

Die mehrjährigen Analysenreihen zeigen, dass die Valser Mineralquellen sowohl im Jahresverlauf als auch im mehrjährigen Trend keine oder nur geringe Änderungen im Chemismus aufweisen. Demgegenüber werden die ungefassten Mineralquellen zeitweise durch oberflächennahes Grundwasser «verdünnt», was entsprechende jahreszeitliche Schwankungen im Chemismus hervorruft und die erhöhten Nitratgehalte erklärt.

Aus dem Vergleich mit älteren chemischen Analysen seit 1899 geht hervor, dass sich die Zusammensetzung, bzw. die Gesamtmineralisation des Valser Mineralwassers in den letzten hundert Jahren praktisch nicht verändert hat. Die Beschaffenheit des aus der alten Fassung (1899–1960) ausfliessenden Mineralwassers wies auch vor hundert Jahren eine sehr ähnliche Zusammensetzung wie heute auf. Dies bedeutet, dass, obwohl die Fassungsverhältnisse in den letzten hundert Jahren mehrmals geändert haben, das Mineralwasser in seiner chemischen Beschaffenheit heute praktisch immer noch unverändert ausfliesst.

### *Wissliquelle*

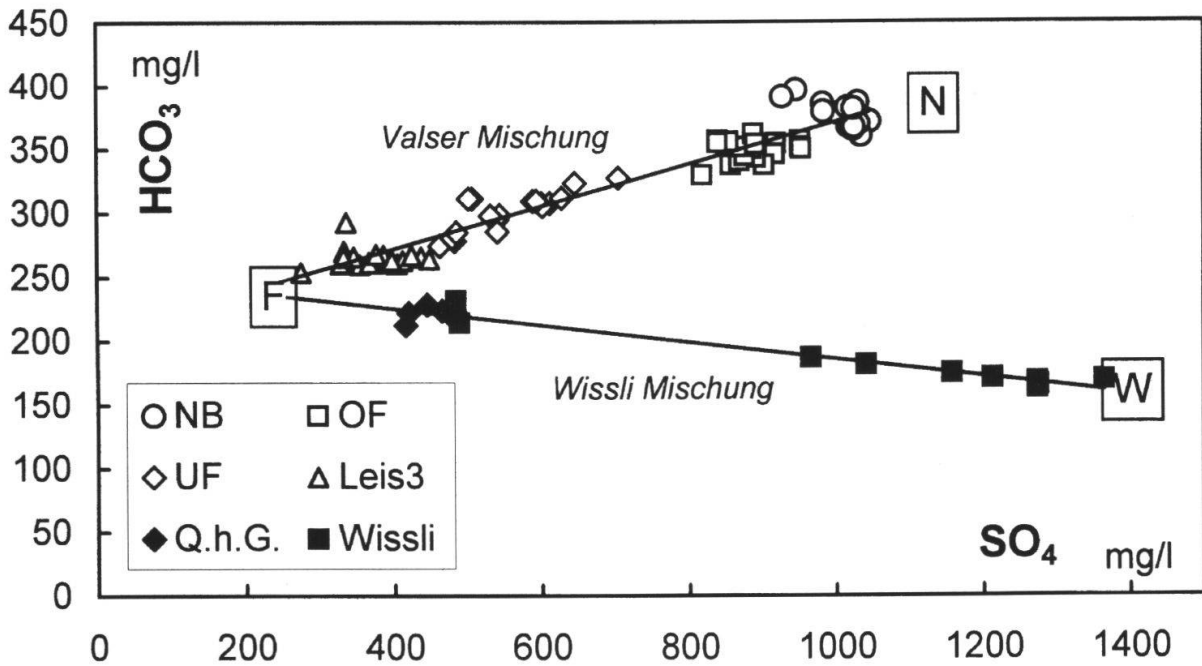
Die Wissliquelle hat, bedingt durch die hohen Sulfat- und Calciumgehalte, die grösste Gesamtmineralisation. Insbesondere ist der Sulfatgehalt mit rund 1270 mg/l sehr hoch und wird nur noch von sehr wenigen Mineralquellen im nördlichen Bündnerschiefergebiet übertroffen (z.B. Andeer). Die Gipssättigung ist fast erreicht. Die Mineralisation des Wissliwassers kann weitgehend mit einer Auflösung von Gips und Dolomit erklärt werden. Im Vergleich zu den übrigen Mineralquellen von Vals ist jedoch der  $\text{HCO}_3^-$ - und auch der Mg-Gehalt deutlich geringer. Dieser Unterschied ist neben der tieferen Temperatur u.a. ein wichtiger Hinweis dafür, dass für das Mineralwasser der Wissliquelle eine andere Entwicklung als für dasjenige der Valser Mineralquellen angenommen werden muss (vgl. Kap. 9.1).

## **5.2 Mischungsverhältnisse bei den Mineralquellen von Vals**

Die chemischen Analysen zeigen, dass die Mineralquellen von Vals entweder als unterschiedlich mineralisierte und temperierte *Endglieder* oder als entsprechende *Mischungen* zwischen diesen Endgliedern betrachtet werden können. Insbesondere besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Leitparameter Sulfat und praktisch allen chemischen und physikalischen Hauptkomponenten. Dieser Zusammenhang ist in der Figur 5 am Beispiel des  $\text{HCO}_3^-$ -Gehaltes graphisch dargestellt: Die Analysenpunkte liegen jeweils auf einer Mischungsgeraden, welche zwei Endglieder miteinander verbindet.

Für die Mineralquellen von Vals können zwei verschiedene Mischungsreihen abgeleitet werden (Fig. 5):

<b>Valser Mischung</b>	<i>Endglieder:</i> Neubohrung und Felswasser (= hypothetisches Endglied)
	<i>Mischungen:</i> OF, UF, Leis 3
<b>Wissli Mischung</b>	<i>Endglieder:</i> Wissliquelle und Felswasser (= hypothetisches Endglied)
	<i>Mischungen:</i> Q.h.G.



**Fig. 5:** Bei den Mineralquellen von Vals können zwei Mischungsreihen aus drei Endgliedern abgeleitet werden: Das Endglied «Felswasser» (F) hat einen  $\text{SO}_4$ -Gehalt von rund 200–250 mg/l und mischt sich bei der *Valser Mischung* (NB, OF, UF, Leis 3) mit dem Endglied «Neubohrung» (N) und bei der *Wissli Mischung* (Wissliquelle, Q.h.G.) mit dem Endglied «Wissli» (W).

Die Mischung zwischen unterschiedlich mineralisierten Endgliedern bei den Valser Mineralquellen wurde schon von früheren Bearbeitern beschrieben (z.B. Vuataz et al. 1983, Nabholz 1985). Im Gegensatz zur vorliegenden Modellvorstellung wurde dabei jedoch immer eine Mischung zwischen einem jungen, oberflächennahem Grundwasser und einem alten, noch stärker mineralisierten Endglied mit einem Sulfatgehalt von rund 1600 mg/l angenommen. Das hier postulierte Mischungsmodell unterscheidet sich von den früheren Ansätzen dadurch, dass das oberflächennahe Grundwasser als junge Mischkomponente ausgeschlossen, dafür aber ein *hypothetisches Endglied* mit einem leicht erhöhten Sulfatgehalt von rund 200–250 mg/l postuliert wird (im folgenden als *Felswasser* bezeichnet, vgl. Tab. 1). Der erhöhte Sulfatgehalt des Felswassers lässt sich daraus ableiten, dass sich die beiden Mischungsgeraden der Valser und Wissli Mischung in der Figur 5 beim bezeichneten Sulfatgehalt treffen. Dieser Trend ist auch in weiteren (hier nicht dargestellten) Mischungsgrafiken mit anderen chemischen Parametern festzustellen und trifft auch für die stabilen Isotope zu (vgl. Kap. 6.1).

Des weiteren wird als zweites Endglied nicht ein stark mineralisiertes Wasser in Betracht gezogen, sondern es wird direkt das Mineralwasser der Neubohrung als «reines» Endglied betrachtet. Diese Hypothese wird noch mit Hilfe der in Kap. 6.3 aufgeführten Isotopenuntersuchungen (Tritium und  $^{85}\text{Kr}$ ) untermauert.

Bei den Valser Mineralquellen besteht das ausfliessende Wasser in der Oberen Fassung zu rund vier Fünftel und in der Unteren Fassung zu rund der Hälfte aus eigentlichem Mineralwasser (Endglied NB). Aus diesen Mischungsverhältnissen kann der quantitative Anteil des Felswassers an der Gesamtschüttung berechnet werden. Bei einer totalen Schüttung der Valser Mineralquellen von rund 500 l/min liegt der Felswasser-Anteil ungefähr in der Grössenordnung von rund 20–50 l/min.

### 5.3 Vergleich mit anderen Mineralquellen im nördlichen Bündnerschiefergebiet

#### 5.3.1 Massgebende geochemische Prozesse bei der Entstehung der Mineralwässer

Bei der Entstehung der verschiedenen Mineralwässer sind neben Mischungsprozessen auch verschiedene geochemischen Prozesse, wie Gips- und Dolomitlösung, unterirdische Zufuhr von thermometamorphem Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) und Ionenaustausch beteiligt. Je nachdem, welcher Prozess die tragende Rolle spielt, entstehen verschiedenartige Mineralwässer.

Die hohen Sulfatgehalte der Mineralquellen sind das Resultat von Gipslösung. Entsprechend sind die sulfatreichen Mineralquellen stets an Triasvorkommen (Rauwacke, Gips, Anhydrit) gebunden. Parallel zur Gipslösung, findet in untergeordnetem Mass die Auflösung von Dolomit statt. Bei sehr hohen Gipsgehalten findet ausserdem noch eine Auflösung von magnesiumhaltigen Sulfaten (Kieserit, Bittersalz) statt.

Die unterirdische Zufuhr von  $\text{CO}_2$  bewirkt eine Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes, so dass im Mineralwasser zusätzlich erhebliche Mengen an Karbonaten gelöst werden können. Diese stark  $\text{CO}_2$ -reichen Wässer, die sog. *Säuerlinge*, stehen im Kalk-Kohlendioxid-Gleichgewicht und haben dadurch stets einen hohen Hydrogenkarbonatgehalt (Calcitsättigung). Das  $\text{CO}_2$  stammt aus der Tiefe (Erdkruste), wo es infolge der erhöhten Temperaturen und Drucken aus der Metamorphose von kalkhaltigen Sedimenten (Bündnerschiefer) entsteht. Das  $\text{CO}_2$  kann im nördlichen Bündnerschiefergebiet entlang von tiefgreifenden penninischen Deckengrenzen und durch tief in die Erdkruste reichende Suturzonen aus der Tiefe aufsteigen und im Mineralwasser gelöst werden.

Die mit viel Kohlensäure gesättigten Mineralwässer vermögen in viel stärkerem Mass Mineralbestandteile aus den durchflossenen Gesteinsschichten zu lösen als «normale» Grundwässer. Insbesondere sind gerade einige Säuerlinge dadurch gekennzeichnet, dass während ihrer Entwicklung Ionenaustausch-Prozesse stattgefunden haben. Dabei wird vor allem das gelöste Calcium gegen Natrium (z.B. aus Tonmineralien der Bündnerschiefer) ausgetauscht. Ebenso können solche Wässer durch Ionenaustausch einen leicht erhöhten Chloridgehalt erhalten.

#### 5.3.2 Unterteilung der Mineralwässer in verschiedene Mineralwassertypen

Die beiden massgebenden Prozesse im nördlichen Bündnerschiefergebiet sind die Gipslösung und die Zufuhr von  $\text{CO}_2$ . Entsprechend sind vor allem der Gehalt an Sulfat und Hydrogenkarbonat zur Unterteilung der Mineralwässer massgebend. Grundsätzlich können die Mineralwässer im nördlichen Bündnerschiefergebiet in vier verschiedene Mineralwassertypen gegliedert werden, wobei natürlich die Übergänge fließend sind und nicht immer genau abgegrenzt werden können. In der Tabelle 2 sind die vier verschiedenen Typen charakterisiert und in der Figur 6 sind die bekanntesten Mineralquellen im nördlichen Bündnerschiefergebiet in einem Sulfat/Hydrogenkarbonat-Diagramm eingetragen.

Der Mineralwassertyp «*Gipswasser*» kann als primärer Typ aufgefasst werden (z.B. Wissliquelle, Andeer). Er entsteht aus oberflächennahem Grundwasser, welches beim Eindringen in die Tiefe hauptsächlich Gips (und Dolomit) aus Trias sedimenten herauslöst. Der Sulfatgehalt kann bei gleichbleibendem, geringem  $\text{HCO}_3^-$

Mineralwassertyp	Gips-lösung	CO <sub>2</sub> -Zufuhr	Ionen-austausch	SO <sub>4</sub> -Gehalt [mg/l]	HCO <sub>3</sub> -Gehalt [mg/l]
Gipswasser	■			1000–1600	< 200
Triassäuerling	■	■		1000–1300	300–1400
Triassäuerling mit Ionenaustausch	■	■	■	300–1000	500–1400
Bündnerschiefer-Säuerling		■	■	< 200	700–1700

■ Massgebender Prozess    ■ bei der Entstehung beteiligter Prozess    □ unbedeutender Prozess

Tab. 2: Mineralwassertypen im nördlichen Bündnerschiefergebiet.

Gehalt bis gegen 1600 mg/l ansteigen. Wenn die Gipssättigung erreicht ist, wird auch vermehrt Magnesium (Bittersalz) aus den Triassedimenten gelöst.

Die «Triassäuerlinge» können als sekundärer Typ interpretiert werden, welcher aus dem primären «Gipswasser» durch unterirdische Zufuhr von CO<sub>2</sub> entsteht (z.B. Vals, San Bernardino). Dadurch erhöht sich der HCO<sub>3</sub>-Gehalt des Mineralwassers bei insgesamt hohen Sulfatgehalten.

Durch Ionenaustausch entstehen schliesslich die beiden letzten Mineralwassertypen. Ist die Gipslösung gross, entsteht der Typ «Triassäuerling mit Ionenaustausch» (In Fig. 6 identisch mit Bereich Triassäuerling, z.B. Peiden Bad). Er unterscheidet sich von den reinen Triassäuerlingen durch den erhöhten Gehalt an Alkalien (Na, K) und Chlorid. Wenn nur geringe Mengen an Gips gelöst werden, weil z.B. zu wenig Gips entlang dem Fließweg vorhanden ist, entstehen die «Bündnerschiefer-Säuerlinge» (z.B. Passugg, Rhäzhüns). Hervorgerufen durch zuströmendes CO<sub>2</sub> erhöht sich bei gleichbleibendem, niedrigem Sulfatgehalt der HCO<sub>3</sub>-Gehalt infolge der verstärkten Calcit- und Dolomitlösung.

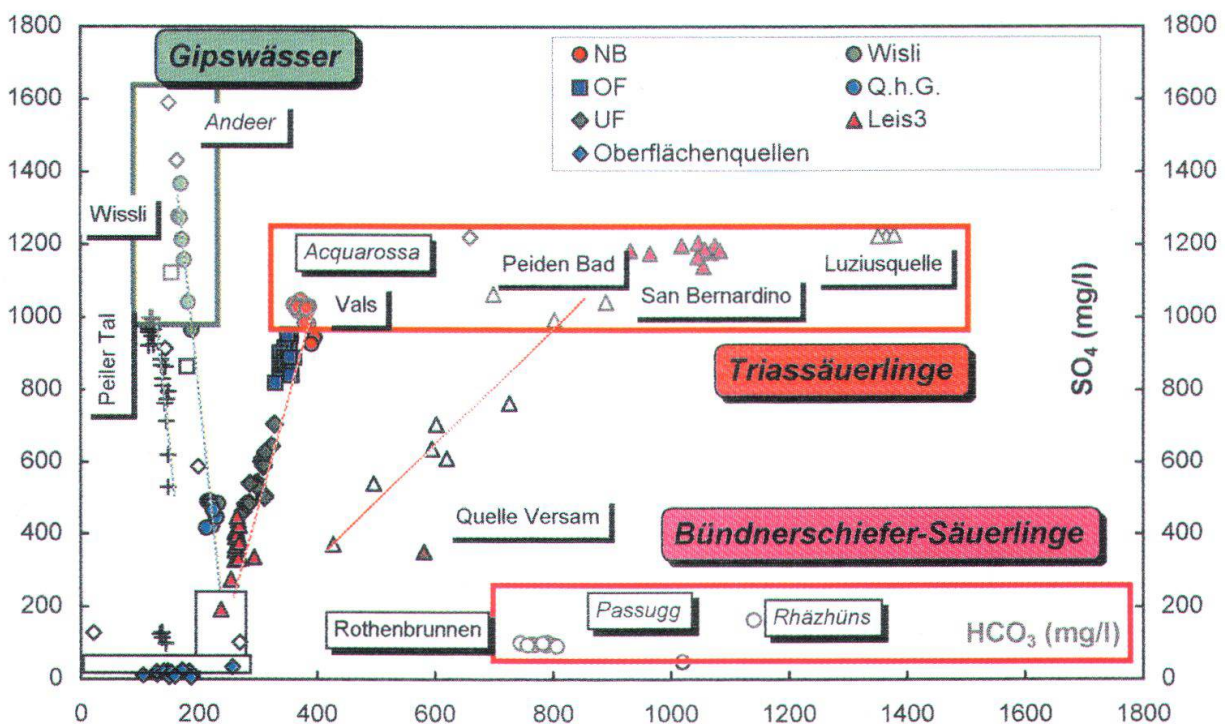


Fig. 6: Einleitung der Mineralquellen im nördlichen Bündnerschiefergebiet aufgrund ihres Sulfat- und Hydrogenkarbonatgehaltes in verschiedene Mineralwassertypen.



## 6. Isotopenuntersuchungen

Isotopenuntersuchungen stellen in Ergänzung zu den Felduntersuchungen und chemischen Analysen ein hervorragendes hydrogeologisches Werkzeug dar. Ausschlaggebend dafür ist vor allem die geringe Reaktivität der meisten Isotope, was eine Verwendung als natürlicher Tracer erlaubt. Das Grundprinzip der stabilen Isotopengeochemie beruht darauf, dass in der Natur eine Fraktionierung zwischen schweren und leichten Isotopen aufgrund physikalischer, chemischer oder biologischer Prozesse stattfindet (Massen- und Energieunterschiede). Mit Hilfe der instabilen, d.h. der radioaktiven Isotope können Altersabschätzungen der Mineralwässer durchgeführt und gegebenenfalls Mischungen erkannt werden.

### 6.1 Stabile Wasserisotope

Die natürliche Isotopenzusammensetzung des Wassers variiert im globalen Wasserkreislauf aufgrund von Isotopenfraktionierungen beträchtlich und bewirkt im Niederschlag verschiedene Effekte (Kontinental-, Temperatur-, Saison- und Höheneffekt), bei welchen Wasserstoff und Sauerstoff im Wassermolekül proportional zueinander fraktionieren. Diese Beziehung ist durch die sog. «Global Meteoric Water Line» bestimmt ( $\delta D = 8 \times \delta^{18}O + d$ , wobei  $d = \text{Deuterium-Excess}$ ). Natürliche Abweichungen von dieser Beziehung werden vor allem durch lokale klimatische Gegebenheiten verursacht und verändern hauptsächlich den Deuterium-Excess zwischen 5 und 25. Durch Niederschlagsmessungen in einem bestimmten Gebiet kann der Deuterium-Excess bestimmt werden und daraus die lokale Niederschlagsgerade (Meteoric Water Line = MWL) im  $\delta D/\delta^{18}O$ -Diagramm abgeleitet werden. Die Figur 7 zeigt die lokale Niederschlagsgerade für das Valsertal und die Messwerte von zahlreichen oberflächennahen Quellen.

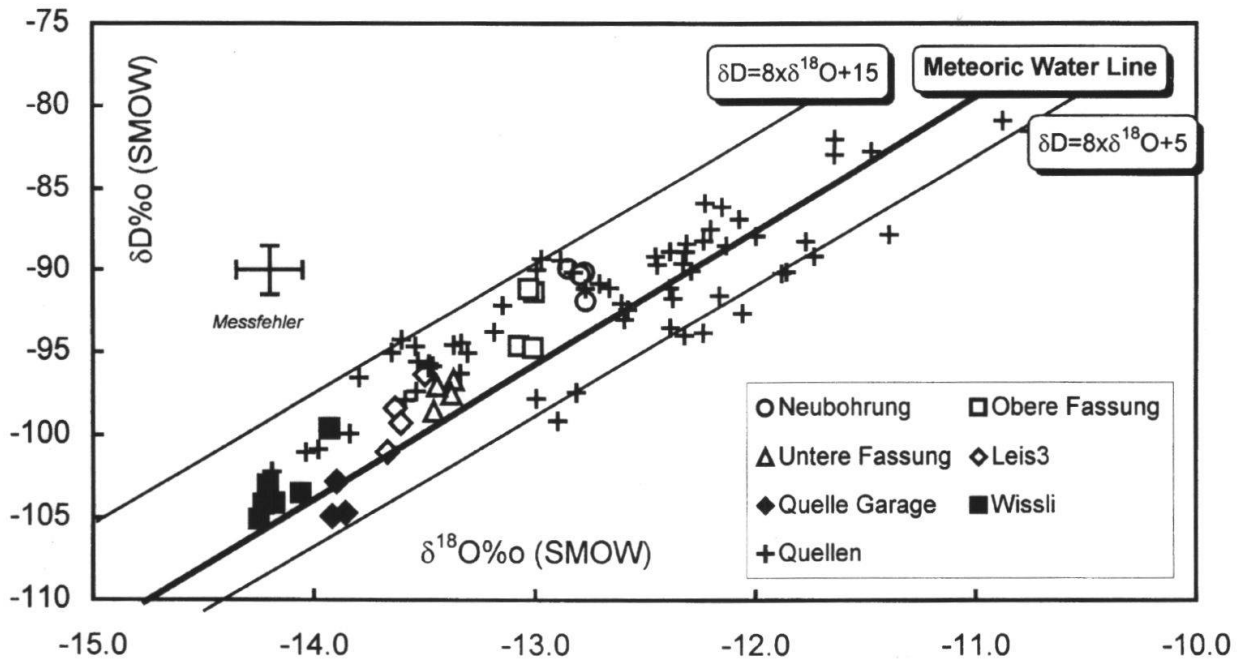
Bei den Valser Mineralquellen wurde während rund 3 Jahren (1995–1997) wöchentlich bis monatlich der  $\delta^{18}O$ -Wert bestimmt. Daneben wurden zu Vergleichszwecken und zur Herleitung einer lokalen  $\delta^{18}O$ -Höhenbeziehung im Valsertal regelmässig auch die Niederschläge und rund 100 Quellen aus verschiedenen Höhenlagen beprobt und hinsichtlich der isotopischen Zusammensetzung untersucht.

#### 6.1.1 Charakterisierung der Valser Mineralquellen

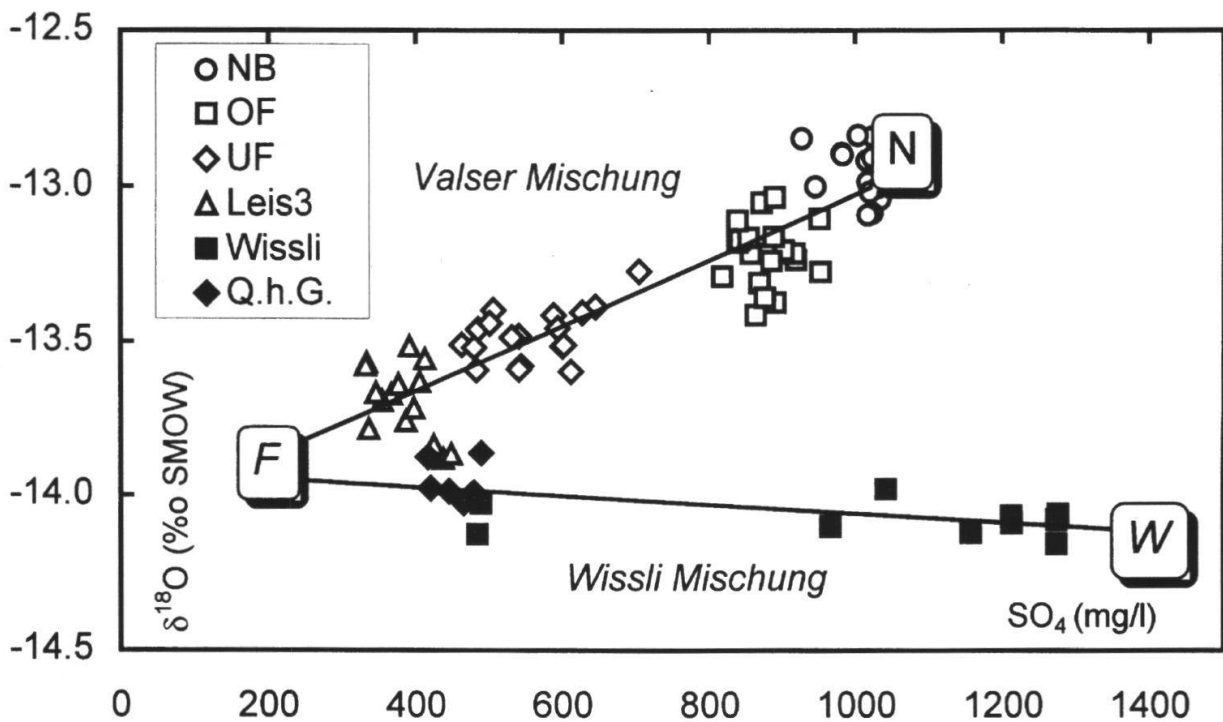
Die umfangreichen Messergebnisse bei den Valser Mineralquellen zeigen, dass bei den drei Fassungen NB, OF und UF der  $\delta^{18}O$ -Wert im Jahresverlauf praktisch konstant ist, d.h. insgesamt liegen keine signifikanten  $\delta^{18}O$ -Schwankungen vor. Insbesondere lassen sich auch während der alljährlich feststellbaren Ertragszunahme im Frühjahr (vgl. Kap.3.2) diesbezüglich keine Veränderungen feststellen. In der Tabelle 1 sind deshalb die Mittelwerte aller Messdaten eingetragen.

Aus dem  $\delta^{18}O/\delta D$ -Diagramm (Fig. 7) geht deutlich hervor, dass alle Mineralquellen nahe oder auf die lokale Niederschlagsgerade zu liegen kommen. Das bedeutet, dass entlang dem unterirdischen Fliessweg keine Interaktionen, bzw. isotopischen Fraktionierungsprozesse zwischen Gestein und dem Mineralwasser stattgefunden hat. Ausserdem ist dies bereits ein Hinweis darauf, dass die Mineralwässer an den aktuellen hydrologischen Wasserzyklus gekoppelt sind und dementsprechend «jung» sind.

Von Bedeutung ist ferner, dass die  $d^{18}O$ -Werte die in Kap. 5.2 dargelegten Mi-



**Fig. 7:**  $\delta D - \delta^{18}O$ -Diagramm. Durch die Niederschläge wird die lokale Niederschlagsgerade (Meteoric Water Line MWL) bestimmt. Die Mineralquellen liegen alle nahe bei der MWL, so dass Wasser/Gesteinsinteraktionen auszuschliessen sind.



**Fig. 8:** Die  $\delta^{18}O$ -Werte der Mineralquellen von Vals bestätigen die beiden Mischungsreihen «Valser Mischung» (NB, OF, UF, Leis 3) und «Wissli Mischung» (Wissli, Q.h.G.).

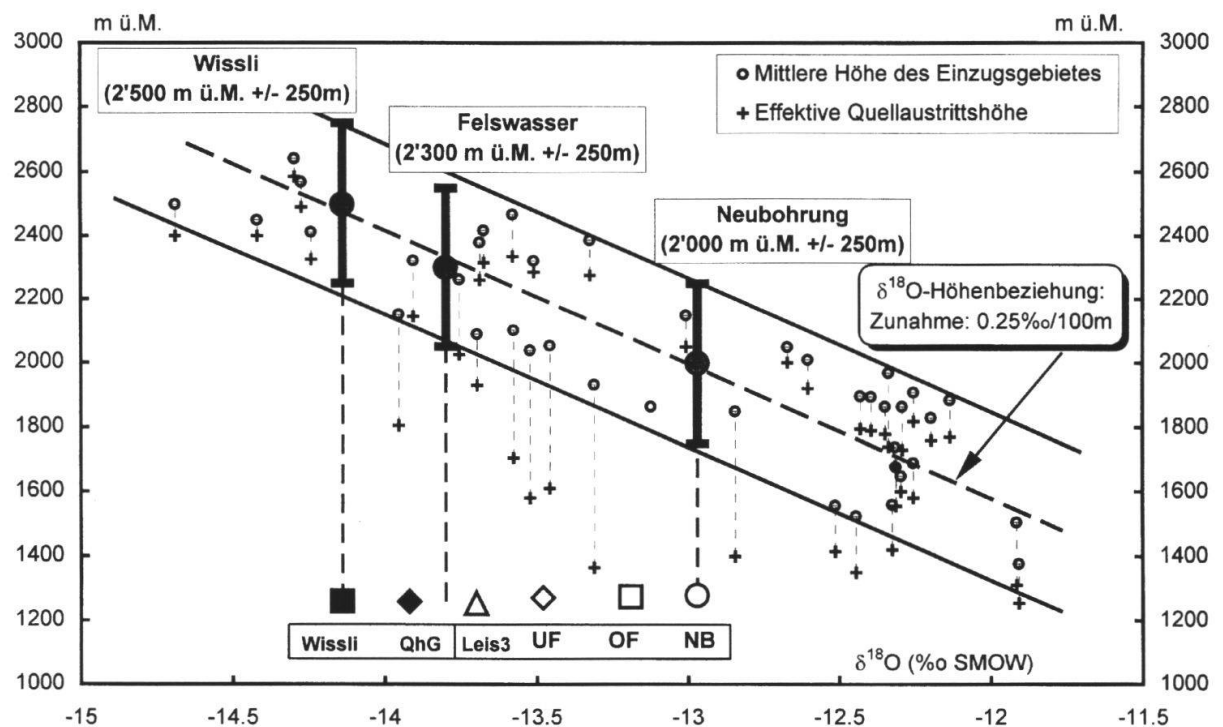
schungsreihen «Valser Mischung» und «Wissli Mischung» vollumfänglich bestätigen (Fig. 8). Die Obere und die Untere Fassung, die Quelle Leis 3 sowie die Quelle hinter den Garagen sind jeweils Mischungen aus den zwei Mineralwasser-Endgliedern «Neubohrung» und «Wissli» mit einem schwächer mineralisierten, jedoch vom oberflächennahen Grundwasser deutlich verschiedenen «Felswasser».

### 6.1.2 Lokale $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung für das Valsertal

Mit Hilfe der  $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerte von im Jahresverlauf ausgeglichenen, oberflächennahen Quellen kann eine lokale  $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung für das Valsertal hergeleitet werden (vgl. Fig. 9). Zur Ausschaltung von saisonalen Effekten wurden dazu nur Quellen berücksichtigt, welche während der rund 3-jährigen Messperiode möglichst geringe Schwankungen sowohl im  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert als auch in der Mineralisation (elektrische Leitfähigkeit) und Temperatur zeigten.

Da es sich bei den 38 berücksichtigten Quellen fast ausschliesslich um Lockergesteinsquellen handelt, reichen die Einzugsgebiete in der Regel vom Quellaustritt bis hinauf zum anstehenden Fels der Bergkämme. Vereinfacht kann angenommen werden, dass die Messwerte für die mittlere Höhe des Einzugsgebietes repräsentativ sind. Zur Bestimmung der Höhenbeziehung dürfen die gemessenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte daher nicht auf die Quellaustrittshöhe bezogen werden, sondern sind auf die mittlere Höhe des Einzugsgebietes zu korrigieren. Diese ergibt sich in erster Näherung aus der halben Differenz zwischen maximaler Höhe des Einzugsgebietes und der Quellaustrittshöhe.

Insgesamt zeigt sich für das Valsertal eine Höhenzunahme des  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes von rund 0.25‰ pro 100 m Höhendifferenz (Fig. 9). Gestützt auf diese Höhenbeziehung können nun nachfolgend die mittleren Infiltrationshöhen für die Mineralquellen von Vals hergeleitet werden.



**Fig. 9:**  $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung für das Valsertal und Höheninterpretation der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Mineralquellen von Vals.

## Höhen-Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Mineralquellen von Vals

Eine wichtige Voraussetzung bei der Abschätzung der mittleren Infiltrationshöhe der Mineralquellen von Vals ist, dass die in Fig. 9 dargestellte  $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung auch in der Vergangenheit, bzw. mindestens über die Verweilzeit des Mineralwassers im Untergrund, Gültigkeit hat. Klimaveränderungen innerhalb der letzten Jahrzehnte können zu einer Veränderung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung führen (Anstieg der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Niederschlag und Oberflächenwasser). Über die letzten rund 15 Jahre hat, infolge der globalen Erwärmung, im Niederschlag gebietsweise eine Erhöhung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte um etwa 1‰ stattgefunden (Schotterer et al. 1995).

Ein direkter Vergleich mit älteren  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten (Oberflächenwasser, Niederschlag) ist im Valsertal nur beschränkt möglich. Die vor rund 20 Jahren gemessenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Oberflächenwasser (Valser Rhein) sprechen eher für eine Erhöhung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den letzten Jahrzehnten. Aufgrund der wenigen älteren Messwerte ist aber keine eindeutige Aussage möglich. Eine durch Klimaveränderung hervorgerufene Erhöhung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den letzten Jahrzehnten kann auch durch den direkten Vergleich mit älteren Temperaturmessungen an Quellen aus verschiedenen Höhenlagen überprüft werden. Die vor gut 50 Jahren im benachbarten Hinterrheintal durchgeführten mehrjährigen Temperaturmessungen an Gebirgsquellen (Jäckli & Kleiber 1943) zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem aktuellen Temperaturgradienten im Valsertal (Hartmann 1998), so dass daraus keine Temperaturerhöhung abgeleitet werden kann. Daher haben sich vermutlich auch die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Gebiet Valsertal-Hinterrheintal zumindest für die letzten 50 Jahre nur wenig verändert. Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung der Fig. 9 darf deshalb zur Herleitung der Infiltrationshöhe der Mineralquellen ohne klimabedingten Korrekturen verwendet werden. Die resultierenden Höhen sind aber als Höchstwerte zu betrachten, da im Falle einer tatsächlichen Veränderung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in den letzten Jahrzehnten die daraus hergeleiteten Infiltrationshöhen um schätzungsweise rund 200–400 m nach unten zu korrigieren wären.

Die beiden Mineralwasser-Endglieder *Neubohrung* und *Wissli* unterscheiden sich in ihrem  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert um rund 1.2‰, was auf eine deutlich unterschiedliche Höhe des Einzugsgebietes schliessen lässt. Aus der lokalen  $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung lässt sich daraus ein Höhenunterschied von mindestens 500 m ableiten. Für den Mineralwassertyp «Neubohrung» ergibt sich eine mittlere Höhe des Einzugsgebietes von ca. 1750–2250 m ü.M., d.h. im Mittel von rund 2000 m ü.M. (Fig. 9). Für den Mineralwassertyp «Wissli» lässt sich eine Infiltrationshöhe von rund 2500 m ü.M abschätzen. Der extrapolierte  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des (hypothetischen) *Felswassers* beträgt -13.9‰, was einer mittleren Höhe von rund 2300 m ü.M. entspricht. Diese Höheninterpretation der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bedeutet, dass für alle drei Mischungsendglieder im Vergleich zur Quellaustrittshöhe relativ hohe Einzugsgebiete angenommen werden müssen (Vals liegt rund 1250 m ü.M). Insbesondere liegt auch das Einzugsgebiet des schwach mineralisierten Felswassers sogar noch höher als dasjenige des eigentlichen Mineralwassers der Neubohrung. Dies ist wiederum ein weiteres Indiz für die Verschiedenheit des Felswassers von oberflächennahem Grundwasser.

## 6.2 Schwefel-34 und Sauerstoff-18 im Sulfat

Die sulfathaltigen Mineralquellen von Vals zeigen bezüglich der  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $^{34}\text{S}$ -Werte im Sulfat ein recht einheitliches Bild (Tab. 1). Die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte sind alle positiv und liegen in der Regel zwischen +14 bis +18‰ CDT (Ausnahme Leis 3). Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind ebenfalls hoch und liegen zwischen +10 und +16‰ SMOW. Der gemessene Wertebereich beider Isotopen ist typisch für Trias-Evaporite (Claypool et al. 1991), womit die Herkunft des gelösten Sulfates im Mineralwasser aus der Trias nachgewiesen ist.

Die ungefasste Mineralquelle Leis 3 liegt wenig ausserhalb des typischen Evaporitbereiches, was mit einer Zumischung von oberflächennahem Grundwasser erklärt werden kann. Dadurch wird der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert insgesamt etwas negativer.

## 6.3 Tritium und Krypton-85

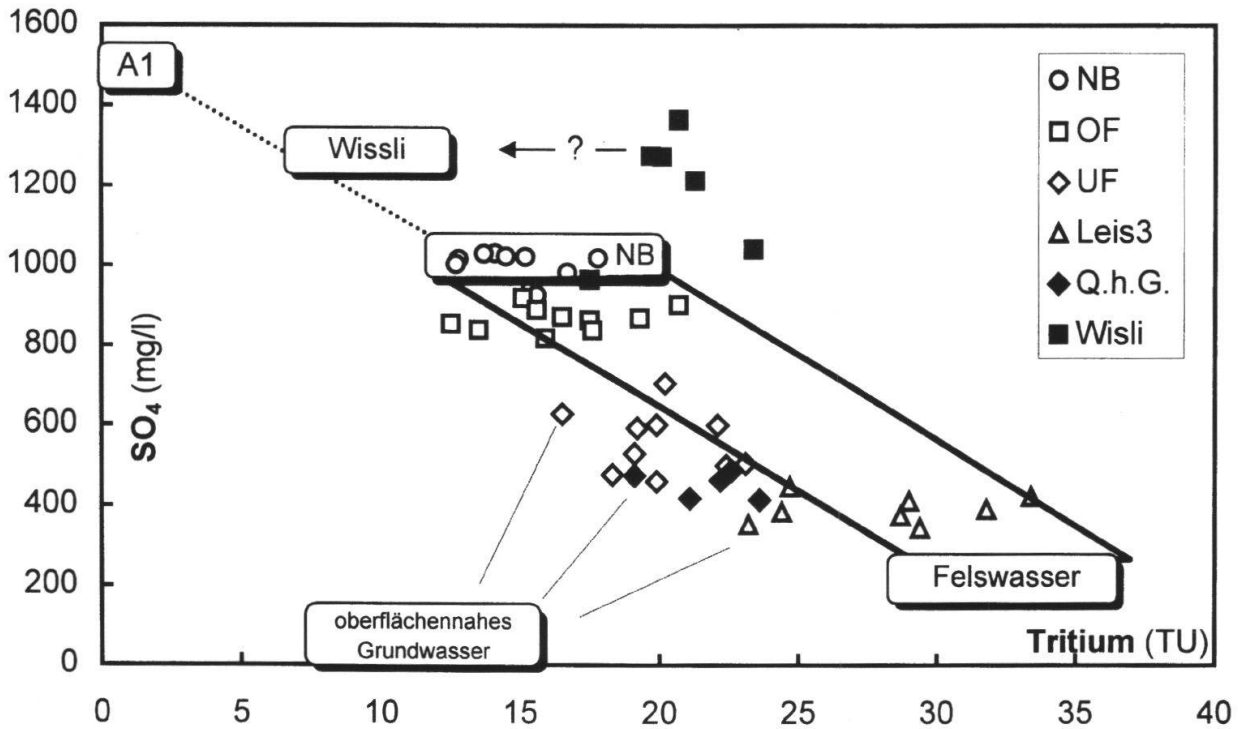
Tritium ( $^3\text{H}$ ) ist ein radioaktives Isotop des Wasserstoffes mit einer Halbwertszeit von 12.4 Jahren und wird in der höheren Atmosphäre durch die Einwirkung der kosmischen Strahlung auf Stickstoffatome laufend neu gebildet. Durch Atombombentest in den 50er und 60er Jahren stieg die Tritiumkonzentration in der Atmosphäre um rund 3 Grössenordnungen («Bombenpeak»). Seither sind die Konzentrationen wieder in den Bereich der natürlichen Produktion zwischen 5 und 15 TU gesunken (TU = Tritium-Units [Tritiumeinheit], 1 TU entspricht einer Aktivitätskonzentration von 0.119 Bq/l).

Wie das Tritium ist auch das heutige atmosphärische  $^{85}\text{Kr}$  die Folge von Nuklearwaffentests in den 60er-Jahren und der Wiederaufbereitung von Brennelementen aus der Kernindustrie. Das Radionuklid  $^{85}\text{Kr}$  hat eine Halbwertszeit von 10.7 Jahren und entsteht in der Atmosphäre durch die kosmische Strahlung aus  $^{84}\text{Kr}$ . In der Erdkruste wird  $^{85}\text{Kr}$  aus dem radioaktiven Zerfall von Uran und Thorium gebildet. Verglichen mit dem heutigen, anthropogenen Eintrag sind diese Quellen aber vernachlässigbar klein ( $\sim 10^{-5}$  dpm/cm<sup>3</sup> Kr).

### 6.3.1 Charakterisierung der Mischungsendglieder mit Hilfe der Tritiummessungen

Die Tritiumwerte der Mineralquellen von Vals waren in den Jahren 1994–1997 im Vergleich zum oberflächennahen Grund- und Quellwasser (rund 8–15 TU) signifikant erhöht (Tab. 1). Einzig die Neubohrung hatte einen «jungen» Tritiumgehalt von rund 15 TU. Im folgenden wird aufgezeigt, warum es sich dabei aber nicht um ein junges Mineralwasser handelt.

Mit dem in der Figur 10 dargestellten «Mischungsdiagramm» kann für das Tritium dieselbe Valser-Mischungsreihe hergeleitet werden wie anhand der hydrochemischen (Fig. 5) und stabilen Isotopenuntersuchungen (Fig. 8), allerdings mit einer etwas grösseren Streuung. Es mischt sich wiederum das Endglied *Neubohrung* mit dem schwächer mineralisierten (hypothetischen) Endglied *Felswasser*. Die Mischungsreihe *Wissli* ist nicht klar erkennbar, da die Tritiumwerte der Wissliquelle aus gepumpten Wasserproben stammen und daher wahrscheinlich nicht repräsentativ sind.



**Fig. 10:** «Mischungsdiagramm» (Tritium vs. Sulfat) mit umrandetem Bereich der „Valser Mischung“. Die Tritiumwerte der Wisliquelle sind wahrscheinlich nicht repräsentativ und müssen nach unten korrigiert werden.

### Valser Mischungsreihe

Innerhalb der Valser-Mischungsreihe nimmt der Tritiumgehalt von der Neubohrung über die Obere bis zur Unteren Fassung und schliesslich bis zur Quelle Leis 3 zu. Dem Mineralwassersystem muss also insgesamt eine schwächer mineralisierte und «ältere» Komponente mit hohen Tritiumgehalten (> 25 TU) zugemischt werden. Junges, oberflächennahes Grundwasser (8–15 TU, 1994–97) kann damit als Mischkomponente weitgehend ausgeschlossen werden. Das stärker mineralisierte Endglied «Neubohrung» kann grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten gebildet worden sein (Fig. 10):

- a) Mischung aus einem tritiumfreien, stärker mineralisiertem Mineralwasser A1 ( $\text{SO}_4$ : ca. 1500 mg/l) und einem tritiumhaltigem schwächer mineralisiertem Endglied (ca. 30–35 TU) im Verhältnis von etwa 1:1 (entspricht der Modellvorstellung von Nabholz 1985, oder Vuataz 1983)
- b) Einheitliches Mineralwasser mit einer breiten Altersverteilung mit einem entsprechenden tritiumfreien und einem tritiumhaltigen Anteil.

Die erste Variante (Fall a) setzt eine Mischung im Bereich der Fassung voraus, da die tritiumfreie Komponente auch direkt bis zur Oberen und Unteren Fassung fließen müsste. Dagegen spricht einerseits die sehr konstante chemische, physikalische und isotopische Wasserzusammensetzung der Neubohrung. Bei einer Mischung in unmittelbarer Nähe der Fassungen müssten bei Schüttungsänderungen (Frühjahr, Herbst) Veränderungen in der Mineralisation oder Temperatur festgestellt werden, was aber gemäss den obigen Erläuterungen eindeutig nicht der Fall ist. Andererseits ist das Mineralwasser aus der Neubohrung identisch mit demjeni-

gen aus dem unteren Arteser der Sondierbohrung (Tab. 1), d.h. das Mineralwasser bleibt im gleichen Aquifer über eine Distanz von rund 200 m unverändert, was wiederum eine Mischung im Bereich der Neubohrung ausschliesst.

Bei der zweiten Variante (Fall b) ist das Mineralwasser bereits vor dem Fassungs-bereich der Neubohrung tritiumhaltig und das Mineralwasser aus der Neubohrung ist als «reines» Mineralwasser-Endglied zu betrachten. Gestützt auf die nachfolgenden Interpretationen der früheren Tritiumdaten und die im Jahre 1995 durchgeführte Krypton-85-Messungen ist der Fall b) zu favorisieren (vgl. Kap. 6.3.2).

Der Tritiumgehalt des Felswassers kann aus der «Valser Mischung» mit Hilfe des berechneten Sulfatgehaltes von 200–250 mg/l (Fig. 5) auf der Tritium-Mischungslinie in Figur 10 bestimmt werden. Für das Felswasser resultiert daraus ein Tritiumbereich zwischen rund 28 und 37 TU (für die Jahre 1994–1997).

Die Figur 10 zeigt, dass die «gemischten» Mineralquellen, also die Obere und Untere Fassung sowie Leis 3, nicht exakt auf einer linearen Mischungslinie liegen, sondern eher einen Mischungsbereich implizieren. Dies kann damit erklärt werden, dass der Unteren Fassung wie auch der Quelle Leis 3 neben den beiden Mischungsendgliedern «NB» und «Felswasser» zusätzlich noch ein gewisser Anteil an oberflächennahem Grundwasser beigemischt wird.

### **6.3.2 Altersverteilung und mittlere Verweilzeit des Valser Wassers**

Da es sich bei den Mineralquellen von Vals um Mischungen handelt, ist eine Altersabschätzung nur für die Endglieder sinnvoll. Üblicherweise werden zur Herleitung und Charakterisierung von Verweilzeiten drei Standard-Fliessmodelle angewendet. Sie unterscheiden sich im wesentlichen durch den unterschiedlichen Grad der Wasserdurchmischung entlang des Fliesspfades:

- Piston-flow-Modell: Das Wasser fliesst wie in einer Röhre (oder Kolben, engl. Piston). Die einzelnen Wasserpakte vermischen sich praktisch nicht.
- Dispersionsmodell: Entlang des Fliesspfades kommt es zu einer teilweisen Vermischung der Wasserpakte (z.B. durch Dispersion, Advektion). Der Vermischungsgrad kann durch den Dispersionsparameter  $d$  (in Jahren) ausgedrückt werden. Oft ist  $d$  ungefähr die Hälfte der mittleren Verweilzeit  $T_0$  ( $d = T_0/2$ ; Purtschert, 1997). Wenn  $d$  erheblich grösser ist («scheinbare» Dispersion,  $d \gg T_0/2$ ), gleicht die Altersverteilung einer exponentiellen Verteilung.
- Exponentialmodell: Das Wasser mischt sich im ganzen Fliesssystem vollständig (z.B. im Mineralwasser-Reservoir oder Grundwasser-Aquifer). Die Altersstruktur weist eine exponentielle Alterverteilung auf.

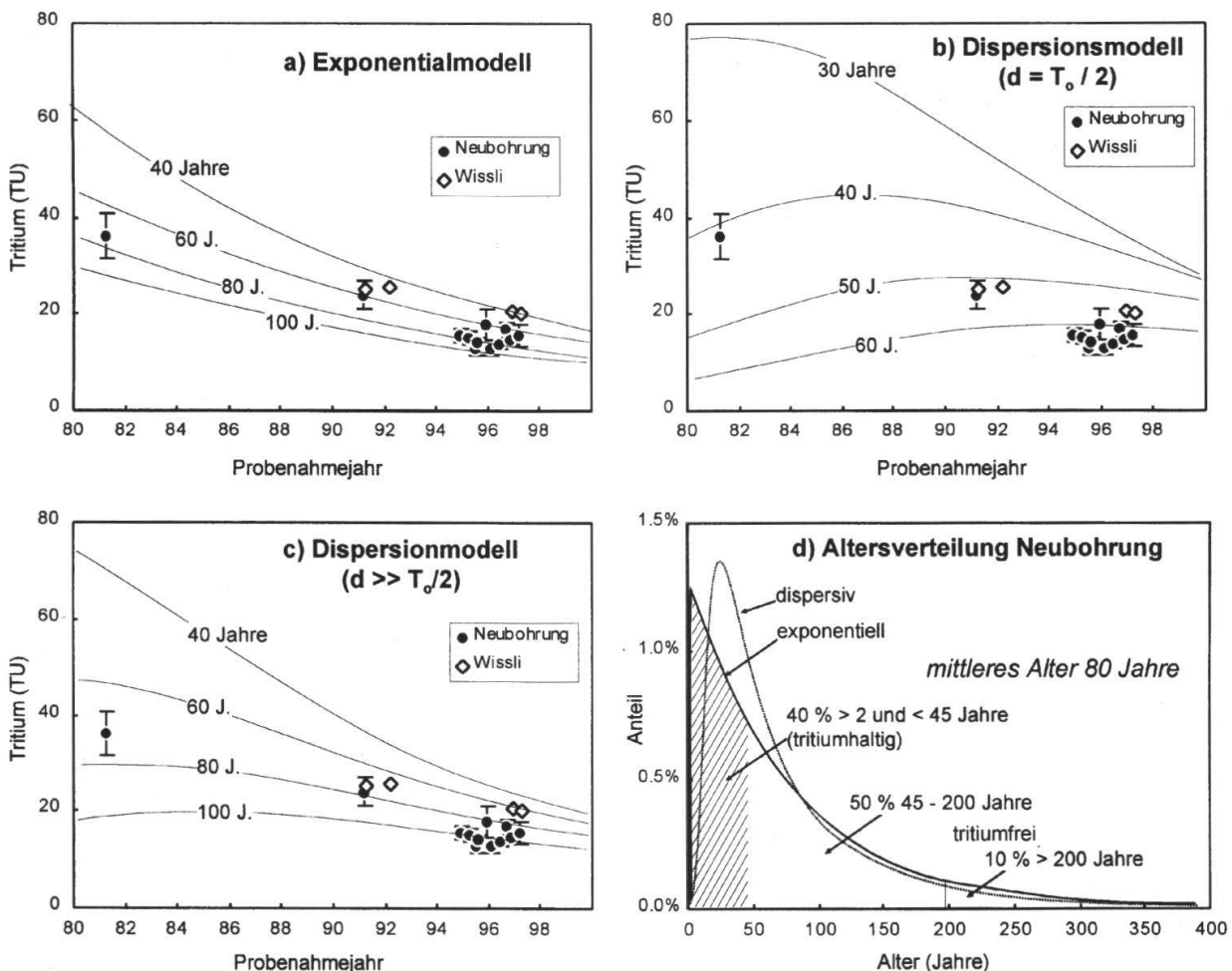
Neben diesen drei Grundmodellen sind natürlich auch Kombinationen, wie z.B. ein Exponentialmodell kombiniert mit einem Piston-flow-Modell denkbar. Im folgenden wird nun versucht ein Modell zu finden, mit welchem sowohl die Tritiumals auch die  $^{85}\text{Kr}$ -Daten der Valser Mineralquellen plausibel erklärt werden können. Dabei sind vor allem auch ältere Tritium-Messwerte sehr wertvoll (Daten aus Vuataz 1983 und Jäckli 1990–1992). Bei der Wahl eines geeigneten Modells ist zu

beachten, dass damit die Natur nur näherungsweise abgebildet wird. Das Modell kann im besten Fall Hinweise auf die in Wirklichkeit sehr viel komplexeren Verhältnisse liefern.

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Ausführungen sind in der Figur 11 die drei Grundmodelle graphisch als Zeitreihen dargestellt: Fig. a: einfaches Exponentialmodell, Fig. b: einfaches Dispersionsmodell ( $d=T_0/2$ ), Fig. c: Dispersionsmodell mit einer hoher Dispersion ( $d \gg T_0/2$ ). Darin eingetragen sind alle vorhandenen Tritiumdaten der Neubohrung und Wissliquelle. Die Figur 11d zeigt schliesslich die Altersverteilung der Neubohrung, wie sie aufgrund der folgenden Erläuterungen angenommen wird.

### Mineralwasser der Neubohrung

Ein reines Piston-flow-Modell kann bei der Neubohrung zum vornherein ausgeschlossen werden. Die von 1994-1997 gemessenen Tritiumwerte zwischen 13-17 TU entsprechen dann entweder einen ganz jungen Alter, vergleichbar mit dem oberflächennahen Grundwasser, oder aber einem Alter von rund 40-50 Jahren. Dem widerspricht der Messwert von 1981 (= 36 TU, Vuataz 1983), welcher



**Fig. 11:** Vergleich der Tritium-Messdaten (NB und Wissli) mit einem Exponentialmodell (a), einem einfachem Dispersionsmodell (b) und einem Dispersionsmodell mit hoher Dispersion (c). Die Grafik d) zeigt die exponentielle (und scheinbar dispersive) Altersverteilung der Neubohrung mit einer mittleren Verweilzeit von 80 Jahren.



dann entweder deutlich tiefer (0 TU bei 40–50 Jahren) oder deutlich höher (> 100 TU bei jungem Alter) sein müsste.

Auch ein einfaches Dispersionsmodell (Fig. 11 b) liefert keine vernünftige Übereinstimmung mit den gemessenen Tritiumwerten. Bei einem mittleren Alter von 40 Jahren müssten in jüngster Zeit (1997) höhere Werte gemessen werden und bei einem Alter von 60 Jahren passen die früheren Daten nicht dazu.

Eine einigermaßen gute Übereinstimmung findet man beim Exponentialmodell (Fig. 11 a) mit einem mittleren Alter zwischen 60 und 80 Jahren sowie bei einem Dispersionsmodell mit einer hohen Dispersion (Fig. 11 c) und einem mittleren Alter von rund 80 Jahren. Im Prinzip sind beide Modelle einander ähnlich, denn ein Dispersionsmodell mit hoher Dispersion hat eine ähnliche Altersverteilung wie das Exponentialmodell (Fig. 11 d). Da aufgrund der vielen Messung die jüngsten Werte gegenüber den früheren Einzelmessungen stärker zu werten sind, ist auch beim Exponentialmodell ein mittleres Alter von rund 80 Jahren zu bevorzugen.

Bei der Neubohrung wurde im Vergleich zum Tritiumgehalt von rund 15 TU ein erstaunlich niedriger  $^{85}\text{Kr}$ -Messwert von 5.9 dpm/cc Kr gemessen (Tab. 1), was weder mit einem reinen Exponentialmodell noch mit einem Dispersionsmodell erklärt werden kann. Ein reines Exponentialmodell stimmt erst bei einem Alter grösser als 100 Jahre mit dem gemessenen  $^{85}\text{Kr}$ -Messwert überein und beim Dispersionsmodell entspricht der niedrige  $^{85}\text{Kr}$ -Messwert generell einem mittleren Alter von höchstens 60 Jahren.

Wenn zum Exponentialmodell zusätzlich noch ein Piston-flow-Modell in Kombination hinzugenommen wird, so dass also das Mineralwasser praktisch kein sehr junges Wasser enthält, ergeben sich beim  $^{85}\text{Kr}$  durchwegs mittlere Alter unter 100 Jahren. Eine gute Übereinstimmung für ein mittleres Alter von rund 80 Jahren ergibt sich bereits bei einem geringen Anteil des piston-flow-Modells von 2 Jahren. Wird der Piston-flow-Anteil erhöht, ergeben sich wieder jüngere Alter unter 60 Jahren (dies wäre aber im Widerspruch zur Tritiumzeitreihe).

Zusammenfassend ergibt sich für die Neubohrung aus den obigen Überlegungen und Modellberechnungen die in der Figur 11 d dargestellte Altersstruktur (Kombination einer exponentielle Altersverteilung mit einem Piston-flow-Modell). Im Mineralwasser-Aquifer, bzw. im -Reservoir findet eine gute Durchmischung des Wasser statt (exponentielle Altersverteilung). Der Anteil an ganz jungem Wasser mit einem Alter von sehr wenigen Jahren ist aber vernachlässigbar klein, d.h. praktisch alles Mineralwasser ist älter als 2 Jahre (Piston-flow-Anteil).

Die in Figur 11 d dargestellte Altersverteilung ist so zu interpretieren, dass knapp die Hälfte (40 %) des Mineralwassers tritiumhaltig, also jünger als etwa 50 Jahre ist. Rund 50 % des Mineralwassers sind zwischen 50 und 200 Jahren alt und ein kleiner Teil (10 %) ist älter als 200 Jahre. Insgesamt errechnet sich daraus eine mittlere Verweilzeit des Mineralwassers von etwa 80 Jahren.

### *Felswasser*

Das hypothetische Felswasser kann nicht direkt gemessen werden, so dass die Tritiumwerte aus den bekannten Mischungsverhältnissen abgeschätzt werden müssen und die Unsicherheiten über die Altersstruktur entsprechend gross werden. Als

Grundlage dienen die Tritium-Messungen der Quelle Leis 3, welche zu rund 85% aus Felswasser besteht. Die Quelle zeigte während den Probenahmejahren 1995/96 starke Tritiumschwankungen zwischen rund 23 und 34 TU. Diese Schwankungen werden durch die unterschiedliche Mischung der Endglieder «Neubohrung» und «Felswasser» sowie mit dem oberflächennahem Grundwasser verursacht. Die hohen Tritiumwerte können aber nur vom Felswasser stammen, da die beiden anderen Anteile stets geringere Tritiumgehalte aufweisen. Der Tritiumwert des Felswassers liegt demnach schätzungsweise bei ca. 28–37 TU (1995–1997). Das Felswasser muss folglich mindestens ca. 10–15 Jahre alt sein (exponentielle Altersverteilung), da mit keinem anderen Modellansatz eine jüngere Altersstruktur simuliert werden kann.

Die Tritiumwerte des Felswassers während früherer Jahre können nun ganz grob abgeschätzt werden. Dazu müssen die früheren Tritiumwerte der beiden, «mit Felswasser verdünnten» Valser Mineralquellen OF und UF mit Hilfe des bekannten Mischungsverhältnisses und des Tritiumgehaltes der Neubohrung extrapoliert werden (z.B. für 1991: UF = 29 TU, NB = 24 TU, ca. 50% Felswasser, ergibt einen Tritiumgehalt für das Felswasser im Jahre 1991 von 34 TU). Die resultierenden Werte betragen für 1991 rund 35 TU und für 1981 ca. 70–90 TU. Daraus kann abgeleitet werden, dass das Felswasser auch nicht älter als 30 Jahre sein kann, da sonst im Jahre 1981 viel höhere Tritiumwerte (> 100 TU) resultieren müssten (exponentielle Altersverteilung).

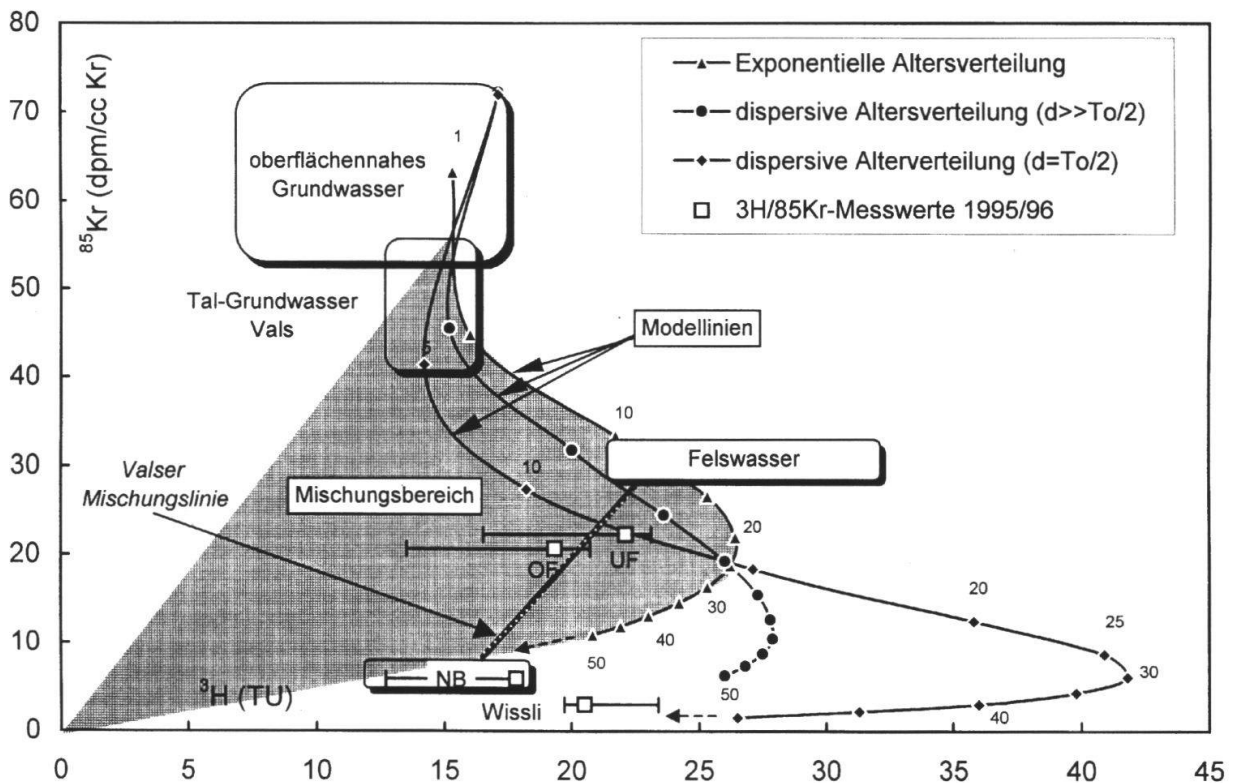
Das Felswasser hat also eine mittlere Verweilzeit in der Größenordnung von 10–30 Jahren. Dies lässt sich sowohl mit einem Exponentialmodell als auch mit einem Dispersionsmodell herleiten. Aufgrund der starken Tritiumschwankungen bei der Quelle Leis 3 ist allerdings eher ein Dispersionsmodell zu bevorzugen.

### **6.3.3 Kombination der Tritium- und <sup>85</sup>Kr-Messungen**

Aufgrund ihrer vergleichbaren Halbwertszeiten werden Tritium und <sup>85</sup>Kr oft kombiniert in einem Tritium/<sup>85</sup>Kr-Diagramm angewendet. Dadurch wird die Zweideutigkeit der Tritium-Inputkurve aufgehoben und neben der Verweilzeit kann bei Mischungen auch der Jungwasser-Anteil bestimmt werden.

In der Figur 12 sind für die Probenahmejahre 1995/96 drei verschiedene Modelllinien eingezeichnet, auf welchen grundsätzlich alle <sup>3</sup>H/<sup>85</sup>Kr-Wertepaare einer «jungen» Komponente (< 50 Jahre) mit exponentieller, dispersiver oder scheinbar dispersiver Altersverteilung liegen. Die mittleren Verweilzeiten sind entlang den Modelllinien in 5-Jahresintervallen markiert. Liegt bei einem «jungen» Grundwasser keine Mischung vor, so liegt das entsprechende <sup>3</sup>H/<sup>85</sup>Kr-Wertepaar von 1995/96 je nach Modellansatz auf einer dieser Modelllinien. Beispielsweise hätte (in den Jahren 1995/96) ein Wasser mit einer mittleren Verweilzeit von 10 Jahren bei einer exponentiellen Altersverteilung einen <sup>85</sup>Kr-Gehalt von rund 35 dpm/cm<sup>3</sup> Kr und einen Tritiumgehalt von ca. 22 TU und bei dispersiver Altersverteilung ein entsprechendes <sup>3</sup>H/<sup>85</sup>Kr-Wertepaar von rund 18 TU / 30 dpm/cm<sup>3</sup> Kr.

Werden Mischungen zwischen einer alten, d.h. tritium- und kryptonfreien Komponente (Wertepaar 0/0) und einer «jungen», tritium- und kryptonhaltigen Komponente mit exponentieller Altersverteilung angenommen, liegen die Messwerte im Bereich zwischen der Exponential-Modelllinie und dem Nullpunkt (schattierter Be-



**Fig. 12:** Tritium /  $^{85}\text{Kr}$  - Diagramm für die Probenahmejahre 1995/96. Eingezeichnet sind drei Modelllinien für exponentielle, resp. dispersive Altersverteilungen (in 5-Jahresintervallen markiert) sowie die Messwerte der Mineralquellen von Vals, wobei bei den Tritiumwerten der ganze Schwankungsbereich in den Jahren 1995/96 und beim  $^{85}\text{Kr}$  nur der Einzelwert von 1995 oder 1996 dargestellt ist.

reich). Aus der Verbindungslinie von der alten Komponente (= Nullpunkt) mit dem Messwert lässt sich dann das Mischungsverhältnis und die mittlere Verweilzeit der jungen Komponente herauslesen.

### Neubohrung

Das Wertepaar für die Neubohrung liegt ausserhalb des schattierten Mischungsbereiches. Das zeigt, dass dort grundsätzlich ein anderer Modellansatz gewählt werden muss. Entweder kann eine Mischung mit einer anderen jungen Komponente, welche keine reine exponentielle Altersverteilung hat gewählt werden, oder aber die Neubohrung ist keine Mischung und hat eine Alterverteilung, welches sich aus einer Kombination des Exponentialmodelles mit dem Piston-flow-Modell ergibt. In diesem Fall können die beiden Wertepaare der Oberen und Unteren Fassung durch Mischungen mit der Neubohrung erklärt werden (Mischungsgeraden der «Valscher Mischung» in Fig. 12). Das mittlere Alter der jungen Komponente kann auf der entsprechenden Modelllinie abgelesen werden. Es beträgt sowohl beim Exponentialmodell wie auch beim einfachen Dispersionsmodell rund 10–15 Jahre. Mit dem Dispersionsmodell sind aber die hohen Tritiumgehalte des Felswassers bis gegen 35 TU besser vereinbar.

Als Fazit daraus kann gefolgert werden, dass die Valscher Mischung (s. Kap. 5.2) aus zwei unterschiedlich alten Komponenten besteht, welche jedoch beide tritiumhaltig sind. Es ist nicht zwingend eine tritiumfreie Komponente notwendig. Wenn eine

tritiumfreie Komponente bestünde, wären für den tritiumhaltigen Wasseranteil zwei unterschiedliche Komponenten erforderlich, wogegen aber insbesondere auch der niedrige Tritiumgehalt der Neubohrung zu Beginn der 1980er-Jahre spricht.

### *Wissliquelle*

Bei der Wissliquelle ist der niedrige  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt von rund  $3 \text{ dpm/cm}^3 \text{ Kr}$  im Vergleich zum hohen Tritiumgehalt von rund 20 TU auffällig. Wie aus der Figur 12 hervorgeht, kann dies weder durch ein Exponentialmodell (dann müsste das Wertepaar auf der entsprechenden Modellinie liegen) noch durch eine Mischung einer tritiumfreien Komponente mit einem jungen, tritiumhaltigen Komponente, welche eine exponentielle Altersverteilung hat, erklärt werden (Messwert liegt ausserhalb des grau schattierten Mischungsbereich). Hingegen führt die Modellinie, welche auf einem Dispersionsmodell mit hoher Dispersion (scheinbare Dispersion) beruht, durch das Wertepaar der Wissliquelle. Daraus resultiert eine mittlere Verweilzeit von rund 50–60 Jahren.

## **6.4 Weitere Isotopenuntersuchungen**

### **6.4.1 Argon-39**

Argon-39 ist ein radioaktives Isotop des Edelgases Argon. Es entsteht in der Atmosphäre hauptsächlich durch Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit Kalium- und Argonkernen und nur ganz untergeordnet ( $< 5 \%$ ) durch künstliche Quellen (Kernindustrie, Bombentests). Die Halbwertszeit beträgt 269 Jahre und deckt damit den Altersbereich zwischen Tritium ( $T_{1/2}=12.4$  Jahre) und  $^{14}\text{C}$  ( $T_{1/2}=5730$  Jahre) ab. In der Atmosphäre ist die natürliche Aktivität konstant und beträgt  $0.107 \pm 0.004 \text{ dpm/l Ar}$  (= 100 % modern).

Bei der Betrachtung der  $^{39}\text{Ar}$ -Daten der Valsler Mineralquellen in der Tabelle 1 sind die relativ grossen Messfehler auffällig (rund 10%). Die Werte der Neubohrung und Oberen Fassung sind dadurch nicht signifikant unterscheidbar. Der  $^{39}\text{Ar}$ -Wert der Unteren Fassung liegt leicht höher, was höchstwahrscheinlich durch eine Vermischung mit «jungem» Wasser verursacht wird. Unter der Annahme, dass bei der Neubohrung nur eine Wasserkomponente vorliegt, kann der  $^{39}\text{Ar}$ -Wert der Neubohrung von 87% modern grundsätzlich in ein «Argon-39-Alter» von rund 55 Jahren umgerechnet werden. Berücksichtigt man den Messfehler, ergibt sich eine mittlere Verweilzeit des Mineralwassers von rund 20–90 Jahren (ohne Kontakt zur Atmosphäre).

Die Resultate der Argon-Messungen können also in Übereinstimmung mit der aus den Tritium und Krypton-Messungen ermittelten, mittleren Verweilzeit von 80 Jahren gebracht werden. Die  $^{39}\text{Ar}$ -Werte der Oberen und Unteren Fassung sind schliesslich durch eine Mischung mit einer jüngeren Komponente (Felswasser) nachzuvollziehen.

### **6.4.2 Radon-222**

$^{222}\text{Rn}$  ist ein natürliches, radioaktives Isotop des Edelgases Radon mit einer relativ kurzen Halbwertszeit von 3.8 Tagen. Es entsteht aus dem radioaktiven Zerfall von Radium-226, einem Tochterisotop der Uran-238-Zerfallsreihe. Als mögliche Quel-

len kommen U/Th-haltige Mineralien und vor allem Radiumanreicherungen an Eisenhydroxid-Ausfällungen im Untergrund in Frage. Im Wasser betragen die Radonkonzentrationen normalerweise höchstens etwa 10–20 Bq/l.

Insgesamt haben die verschiedenen Mineralquellen unterschiedliche Radongehalte von kleinen Konzentrationen um 10 Bq/l bis zu hohen Gehalten von rund 50 Bq/l (Tab. 1). Alle untersuchten Quellen sind im Jahresverlauf recht konstant und zeigen nur wenig natürliche Schwankungen im  $^{222}\text{Rn}$ -Gehalt. Insbesondere treten keine Veränderungen bei starken Schüttungsschwankungen auf, und es lässt sich auch kein Zusammenhang zwischen Mineralisationsgrad und Radongehalt feststellen, unabhängig davon ob es sich um eine Mineralquelle oder um ein oberflächennahes Grundwasser handelt. Auch mit dem Gehalt an gelöstem Eisen, als möglicher Indikator für Radium, besteht kein offensichtlicher Zusammenhang. Im Bereich zwischen 10–25 Bq/l liegen sowohl Quellen mit hohem Eisengehalt (NB, OF) wie auch solche ohne gelöstes Eisen (Q.h.G, Leis 3), und hohe Radonkonzentration sind sowohl bei Mineralquellen (UF) als auch im oberflächennahem Grundwasser zu beobachten.

### **6.4.3 Kohlenstoff-14 und Kohlenstoff-13**

Kohlenstoff-14 hat eine Halbwertszeit von rund 5730 Jahren und entsteht ähnlich wie Tritium auf natürliche Weise in der höheren Atmosphäre durch die kosmische Strahlung auf Stickstoffatome. Das in der Atmosphäre entstandene  $^{14}\text{C}$  wird zu  $\text{CO}_2$  oxidiert und gelangt entweder direkt oder über die Biosphäre ins Grundwasser. Die spezifische Aktivität des Referenzstandards entspricht der natürlichen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität von Holz, welches im Jahre 1950 gewachsen ist, und wird als 100% modern definiert.

In der Regel werden  $^{14}\text{C}$ -Messungen dazu verwendet, Grundwässer mit hohen, mittleren Verweilzeiten ( $> 1000$  Jahre) zu datieren. Die Interpretation der Messdaten ist nicht immer einfach, da vor allem die Abschätzung der Rändbedingungen (Initial- $^{14}\text{C}$ -Gehalt) und der beteiligten Prozesse oft mit grossen Unsicherheiten behaftet ist. Zur Abschätzung der Infiltrationsalter werden je nach Fall verschiedene Korrekturmodelle für Mischungen und Isotopenfraktionierungen oder -austausch angewandt. Dabei geben die  $^{13}\text{C}$ -Messungen wertvolle Hinweise auf die massgebenden Prozesse und die beteiligten Komponenten. In einem offenen System resultieren  $^{14}\text{C}$ -Anfangskonzentrationen zwischen 100 und 50%-modern und die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen um -11 bis -13‰. Im geschlossenen System können diese Werte zusätzlich durch Isotopenaustausch, Lösungs-, Ausfällungs- oder Mischungsprozesse verändert werden.

Die Resultate der Valser Mineralquellen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Generell haben alle untersuchten Mineralquellen einen sehr geringen  $^{14}\text{C}$ -Gehalt (5–17%-modern), was eigentlich auf ein hohes Alter hindeuten würde. Auf den ersten Blick erscheint dies im Widerspruch zu sein mit den anderen instabilen Isotopenmessungen (Tritium, Krypton, Argon). Die hohen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (-1 bis -6‰) deuten aber klar auf weitere geochemische Prozesse hin, welche den initialen  $^{14}\text{C}$ -Gehalt massgebend verändert haben. Einerseits wird durch eine zusätzliche Lösung von Gesteinskarbonat ( $\delta^{13}\text{C}$ -Wert  $\approx 0$ ‰) und Gipslösung der ursprüngliche  $^{14}\text{C}$ -Gehalt zunehmend kleiner bis er fast Null erreicht (Hartmann 1998). Dabei verschiebt sich der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in Richtung des Gesteinskarbonates (0‰). Eine wei-

tere Ursache der niedrigen  $^{14}\text{C}$ -Gehalte ist die Zufuhr von unterirdischem  $\text{CO}_2$  aus thermometamorphen Prozessen. Vor allem bei den Mineralquellen mit hohem  $\text{HCO}_3$ -Gehalten (Säuerlinge) kann nicht von einem geschlossenen System ausgegangen werden. Beim unterirdischen Kontakt zu einem  $\text{CO}_2$ -Reservoir findet ein Isotopenaustausch statt, welcher durch das unterirdische  $\text{CO}_2$  dominiert ist ( $^{14}\text{C} \approx 0\%$  modern,  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert  $\approx 0\text{‰}$ ).

Aus diesen genannten Gründen können daher die  $^{14}\text{C}$ -Daten nicht zur Altersbestimmung verwendet werden. Sie bekräftigen sie aber dennoch, dass bei der Entstehung der Valser Mineralquellen Gipslösung und unterirdische Zufuhr von  $\text{CO}_2$  die massgebenden geochemischen Prozesse darstellen. Allerdings ist eine Quantifizierung dieser Prozesse anhand der  $^{14}\text{C}/\delta^{13}\text{C}$ -Daten nicht möglich.

## 7. Gasuntersuchungen

### 7.1 Gaszusammensetzung der Mineralquellen von Vals

Die Analysen der Gaszusammensetzung der Mineralquellen von Vals (NB, OF, UF, Wissli) sind in der Tabelle 3 zusammengefasst und können durch folgende beiden Hauptmerkmale charakterisiert werden:

Mineralquelle	NB	OF	UF	Wissli
Datum	14.8.1995	14.8.1995	14.8.1995	5.12.1996
Gasmenge (ml/kg)	204.8	164.8	135.8	81.3
Sauerstoff (ml/kg)	0.2	0.1	1.2	<0.1
Stickstoff (ml/kg)	20.5	18.1	21.7	18
$\text{CO}_2$ (ml/kg) <sup>1)</sup>	184	145.7	111.9	63
Argon (ml/kg)	0.41	0.38	0.39	0.31
Helium ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	1.3E05	6.9E-6	3.0E-6	1.2E-6
Neon ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	2.56E-7	2.4E-7	2.5E-7	2.1E-7
Krypton ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	8.9E-8	8.7E-8	9.0E-8	9.4E-8
Xenon ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	1.2E-8	1.2E-8	1.3E-8	1.4E-8

#### Isotopen

$^4\text{He}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	1.1E-5	1.1E-5	3.3E-6	1.2E-6
$^3\text{He}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	9.2E-13	9.3E-13	3.4E-13	2.2E-13
$^{20}\text{Ne}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	2.5E-7	2.9E-8	2.1E-7	1.9E-7

#### Berechnete Grössen

$\text{N}_2/\text{Ar}$ -Verhältnis	50	48	56	58
Luftüberschuss	53 %	45 %	48 %	28 %
Edelgastemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	$5.7 \pm 1.9$	$5.6 \pm 1.6^{3)}$	$4.1 \pm 1.1^{3)}$	$0.3 \pm 0.9$
$R_{\text{meas}} = ^3\text{He}/^4\text{He}$ ( $\times 10^{-6}$ )	0.084	0.087	0.10	0.18
$R/\text{Ra}$ <sup>1)</sup>	0.06	0.06	0.07	0.13
He aus Atmosphäre (%)	0.8	0.9	2.1	5.3
He aus Mantel (%)	0.5	0.6	0.5	0.9
He aus Kruste (%)	98.7	98.5	97.4	93.8

Messung der Gaszusammensetzung durch Hydroisotop GmbH, Schweitenkirchen, Bestimmung der Edelgase sowie der Isotopen durch ETH Zürich

<sup>1)</sup>  $R = ^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $\text{Ra}$  ( $^3\text{He}/^4\text{He}$  in der Atmosphäre) =  $1.384 \times 10^{-6}$

**Tab. 3:** Gaszusammensetzung der Mineralquellen von Vals.

- Die gelösten Gase bestehen zu über 60–70% aus Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ). Zweitgrösster Anteil hat der Stickstoff mit ca. 10–20%. Die übrigen Gase (Sauerstoff, Argon, Edelgase) sind nur noch in Spuren vorhanden ( $< 0.5\%$ ), und es ist bei allen Mineralquellen kein Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) nachzuweisen.
- Alle Mineralquellen haben praktisch den gleichen Gehalt an gelöstem Stickstoff (rund 20 ml/kg) und an gelöstem Argon (rund 0.4 ml/l), welcher in der Grössenordnung der atmosphärischen Löslichkeit liegt. Die  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -Verhältnisse betragen rund 50–60, sind also leicht höher als im natürlichen Gleichgewicht (ca. 40). Dies ist auf einen leicht höheren Stickstoffgehalt zurückzuführen. Als Ursache dafür ist entweder eine Luftübersättigung (mit differenziell erhöhter Stickstofflösung) oder eine zusätzliche Produktion von Stickstoff zu vermuten (z.B. aus der Reduktion von Nitrat).

Die Entwicklung der Gaszusammensetzung kann folgendermassen erklärt werden: Das infiltrierende Wasser löst in der ungesättigten Bodenzone Gase aus der Bodenluft entsprechend dem herrschenden Partialdruck. Dabei kommt es zu einer Luftübersättigung (Stickstoff, Edelgase, siehe unten). Im Laufe der weiteren Entwicklung wird der gelöste Sauerstoff vollständig aufgebraucht und allenfalls wird wenig Stickstoff aus der bakteriellen Reduktion von Nitrat erzeugt (alle Mineralwässer sind praktisch nitratfrei). In der Tiefe gelangt schliesslich  $\text{CO}_2$  in unterschiedlichem Masse dazu. Bei den «reinen» Gipswässern (z.B. Wissli) ist dies praktisch unbedeutend. Bei den eigentlichen Säuerlingen hingegen wird durch den  $\text{CO}_2$ -Input die Gasmenge an gelösten Gasen um ein Vielfaches erhöht, wie dies der hohe  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Neubohrung im Vergleich zu «reinem» Gipswasser der Wissliquelle deutlich macht.

## 7.2 Edelgase

Aus den Konzentrationen der Edelgase Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr) und Xenon (Xe) lässt sich auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten die mittlere Jahresdurchschnittstemperatur zur Zeit der Infiltration des Grundwassers bestimmen. Während der Grundwasserneubildung stellt sich in der ungesättigten Bodenzone ein der mittleren Bodentemperatur entsprechendes Lösungsgleichgewicht zwischen Bodenluft und Wasser ein. Durch Bewegungen des Grundwasserspiegels verursacht, löst sich zusätzlich im Porenraum eingeschlossene Luft unter Druck im Grundwasser auf (Luftüberschuss). Bei der weiteren Entwicklung des Grundwassers können nach Abschluss vom Kontakt mit der Bodenluft dem Wasser Edelgase aus verschiedenen Quellen zugeführt werden. Für junge Wässer ( $< 10^6$  Jahre) ist allerdings nur die unterirdische Produktion von Helium von Bedeutung ( $^3\text{He}$  aus Tritiumzerfall,  $^4\text{He}$  aus radioaktivem Zerfall von U, Th, K; siehe unten).

Bei der Berechnung von Infiltrationstemperaturen aus den gelösten Edelgasen sind zwei Punkte zu beachten. Einerseits ist von den gemessenen Werten der Luftüberschuss abzuziehen, da sonst zu tiefe Temperaturen (entsprechend einem höheren Edelgasgehalt) resultieren würden. Die Korrektur erfolgt durch ein iteratives Verfahren, indem über den Temperatur-Mittelwert aus Ar, Kr und Xe der Luftüberschuss für die wenig temperaturabhängige Ne-Konzentration berechnet wird. Aus den korrigierten Werten der einzelnen Edelgase berechnet sich schliesslich eine gemittelte Edelgastemperatur.

Die Korrektur des Luftüberschusses, bzw. die Berechnung der Edelgas-Tempera-

tur bedarf der Kenntnis der Höhenlage des Infiltrationsgebietes, da die Korrektur über den Luftdruck vorgenommen wird. Da die Höhenlage in ausseralpinen Gebieten meistens gut bestimmt werden kann, werden die Edelgastemperaturen vor allem zur Bestimmung von Paleotemperaturen bei alten Wässern verwendet. Umgekehrt können bei den Mineralquellen von Vals unter der Annahme von konstanten Temperaturverhältnissen (kein Paläoeffekt) die Edelgastemperaturen dazu verwendet werden, die aus den stabilen Isotopen abgeleiteten Infiltrationshöhen zu überprüfen.

### *Berechnete Edelgastemperaturen der Mineralquellen von Vals*

In der Tabelle 3 sind die gemessenen Edelgaskonzentrationen der Mineralquellen von Vals aufgelistet. Aus diesen Messwerten wurde einerseits der Luftüberschuss, welcher bei allen Mineralquellen rund 30–50% beträgt, und andererseits die mittlere Edelgas-Temperatur berechnet. Als Infiltrationshöhe wurden dabei die mit Hilfe der stabilen Wasserisotopen abgeschätzten mittleren Höhe der Infiltrationsgebiete eingesetzt (Kap. 6.1.2).

Die errechnete Edelgastemperatur der Neubohrung von  $5.7 \pm 1.9^\circ\text{C}$  ist im Vergleich zu der, aus der  $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung hergeleiteten Infiltrationshöhe von rund 2000 m ü.M. eher hoch, und würde eigentlich für ein tieferliegendes Einzugsgebiet sprechen. Unter Berücksichtigung des Messfehlers kommt die Edelgastemperatur allerdings noch in einen für diese Höhenlage normalen Temperaturbereich zu liegen. Da sich für ein tieferliegendes Infiltrationsgebiet tendenziell eine bessere Übereinstimmung mit dem natürlichen Temperaturgradienten ergäbe, ist die aus den  $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung hergeleitete Infiltrationshöhe von rund 2000 m ü.M. deshalb als oberes Limit anzusehen.

Für die Obere und Untere Fassung ergeben sich kleinere Edelgastemperaturen als bei der Neubohrung. Dies steht im Einklang mit einem zusätzlichen Anteil an höher infiltrierendem Felswasser, so dass die tiefere Infiltrationstemperatur bei den gemischten Wässern durchaus plausibel ist.

Die für die Wisliquelle errechnete Edelgastemperatur von weniger als  $1^\circ\text{C}$  zeigt eine gute Übereinstimmung mit der aus der  $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung hergeleitete mittlere Infiltrationshöhe von rund 2500 m ü.M. (Fig. 9). Unter Berücksichtigung des Messfehlers kann gefolgert werden, dass das Infiltrationsgebiet nicht tiefer als 2000 m ü.M. liegt, da für noch tiefere Höhenlagen die errechnete Edelgastemperatur zu klein wäre.

### **7.3 Helium**

In der Tabelle 3 sind die Helium-Isotopenmessungen ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) sowie das  $^{20}\text{Ne}$  aufgelistet. Alle Mineralquellen sind durch einen hohen Heliumgehalt von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$  gekennzeichnet, welcher nicht aus der Atmosphäre stammen kann (He-Excess). Die Sättigungskonzentration von Helium in Wasser bei Atmosphärenkontakt (bei ca.  $0-5^\circ\text{C}$ ) beträgt rund  $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$  und kann durch den Luftüberschuss bis auf ca.  $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$  ansteigen. D.h. in den Mineralquellen ist rund 10 bis 100-mal mehr Helium gelöst, als das theoretisch durch den Kontakt mit der Atmosphäre enthalten sein dürfte. Die Herkunft dieses Heliums wird im folgenden diskutiert.



Reservoir	$R=^3\text{He}/^4\text{He}$ ( $10^{-6}$ )	R/Ra
Atmosphäre:	1.384 (= Ra)	1
Erdkruste	0.02	~ 0.015
Erdmantel	10–40	~ 10–30

Tab. 4: Natürliche Heliumquellen.

Grundsätzlich kommt für die Herkunft des Heliums neben der Atmosphäre die unterirdische Produktion aus der Erdkruste oder die Entgasung aus dem Erdmantel in Frage (radiogener Zerfall von Uran und Thorium). Diese verschiedenen Helium-Quellen sind auf die unterschiedliche Entstehung der Helium-Isotope zurückzuführen, und können anhand des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisses R voneinander unterschieden werden (Tab. 4, nach Kipfer 1991).

### *Interpretation der Heliumresultate*

In der Tabelle 3 sind für die gefassten Mineralquellen von Vals die aus dem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis R abgeleiteten Heliumquellen quantifiziert. Der atmosphärische Anteil des überschüssigen Heliums ist überall sehr klein (< 6%). Der Rest des Helium, also das radiogen produzierte Helium, stammt gestützt auf die niedrigen  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse, bzw. R/Ra-Verhältnisse (0.06–0.13) überwiegend aus der Erdkruste. Der Anteil aus dem Erdmantel ist dabei vernachlässigbar klein (< 1%).

Die höchste Heliumkonzentration (rund  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ ) haben die beiden Fassungen NB und OF der Valser Mineralquellen. Sie enthalten praktisch nur radiogenes Helium aus der Kruste (> 98%). Rund 10-mal weniger Helium als die Neubohrung enthalten die Mineralquellen UF und Wissliquelle (rund  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ), was auf eine Zunahme des atmosphärischen Heliums infolge einer Vermischung mit oberflächennahem Grundwasser zurückzuführen ist.

Die hohen Heliumgehalte und die Herkunft des Heliums aus der Kruste sprechen für einen erhöhten Gasfluss aus der Tiefe. Der Aufstieg des Heliums kann über Trägergase, wie  $\text{CO}_2$  oder Methan, erfolgen. Dies steht im Einklang mit den erhöhten  $\text{CO}_2$ -Gehalten in den Mineralquellen (vgl. Kap. 7.1). Die Heliummessungen können also als Bestätigung für den unterirdischen Zustrom von  $\text{CO}_2$  gewertet werden, insbesondere auch für die in Kapitel 5.3.2 definierten Triassäuerlinge (Valser Mineralquellen), bei welchen ein zusätzlicher  $\text{CO}_2$ -Input auf den ersten Blick nicht offensichtlich ist. Bei der Wissliquelle, als Vertreter der sog. Gipswässer, wo kein zusätzliches  $\text{CO}_2$  hinzukommt, ist der Gasfluss mit einer geringen Zirkulationstiefe des Wassers (Subtherme) zu erklären.

## **8. Hydraulische Versuche**

### **8.1 Drosselversuche bei den Valser Mineralquellen**

An den drei Valser Mineralquellen (NB, OF, UF) wurden im Herbst 1995 hydraulische Versuche durchgeführt. Dabei wurde der freie artesische Überlauf der einzelnen Fassungen stufenweise gedrosselt (Drosselversuche). Die Versuche können als «umgekehrte» Pumpversuche aufgefasst werden und dienen dazu, die geohydraulischen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Fassungen zu bestimmen sowie all-

fällige Auswirkungen auf umliegende Quellen und auf das Grundwasser zu erkennen.

Aus den Ergebnissen der Drosselversuche, welche hier aus Platzgründen nicht im einzelnen aufgeführt werden, können drei wichtige Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

Erstens bestätigen die Drosselversuche, dass das Mineralwasser aus der Oberen und Unteren Fassung Mischungen aus einem kälteren, schwächer mineralisierten Wasser (Felswasser) und einem warmen Mineralwasser sind, denn die Mischungsverhältnisse lassen sich gegenseitig verändern. Wird z.B. die Obere Fassung gedrosselt, fließt dort weniger Felswasser zu, dafür verstärkt sich gleichzeitig der Felswasseranteil bei der Unteren Fassung. Das Mineralwasser der Neubohrung darf als «reines» Mischungsendglied angesehen werden, da dort praktisch keine qualitativen Veränderung hervorgerufen werden können. Selbst bei einer starken Schüttungsreduktion bleibt die Beschaffenheit unverändert, was im Gegensatz dazu bei der Oberen Fassung nicht der Fall ist. Eine Drosselung bei Neubohrung verstärkt ausserdem den Mineralwasseranteil bei der Unteren Fassung. Weiter zeigen die sofortigen und reversiblen Reaktionen, dass die Mischungen im unmittelbaren Fassungsbereich stattfinden.

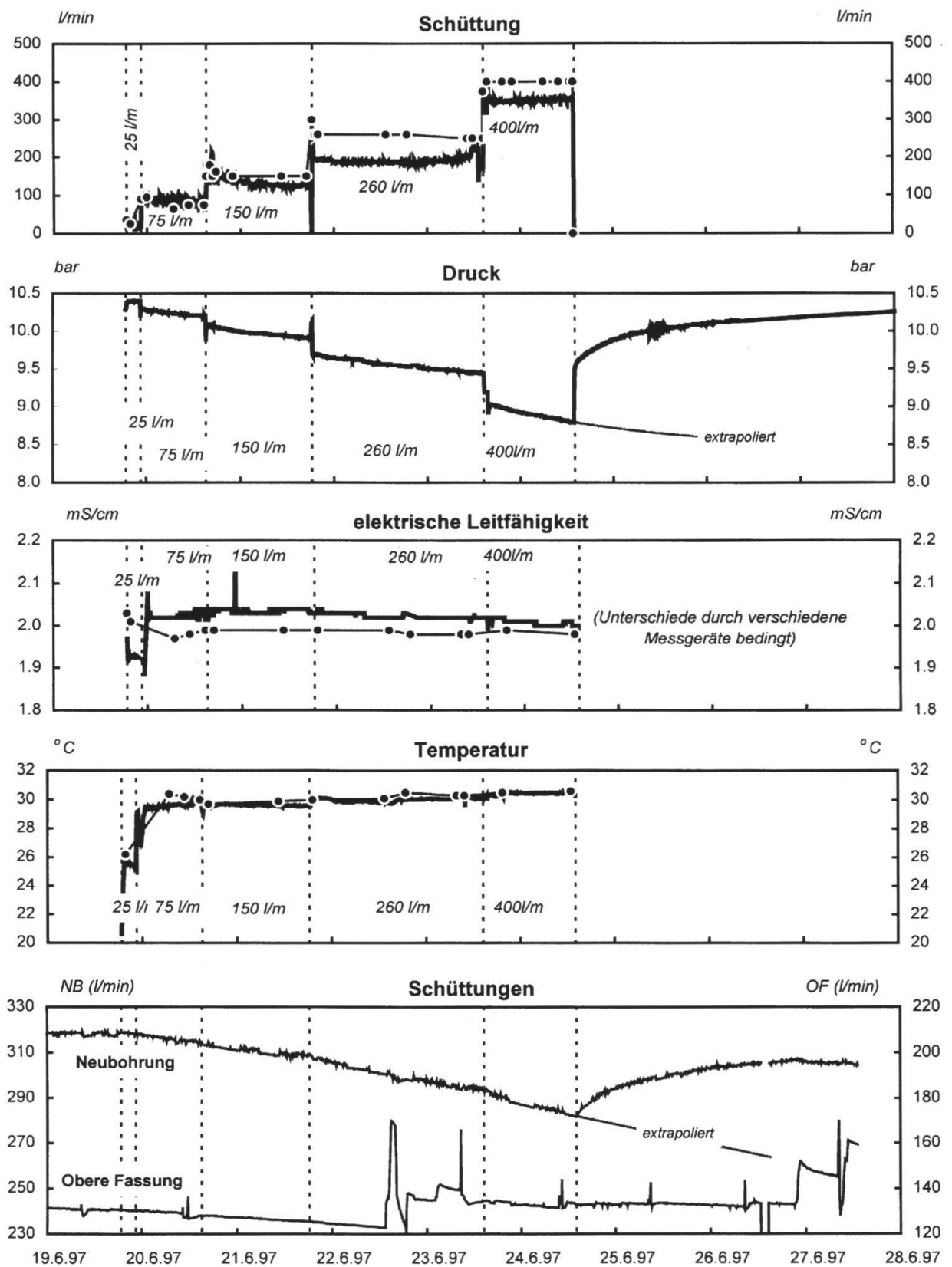
Zweitens konnte mit den Drosselversuchen gezeigt werden, dass ein gewisser Anteil des Mineralwassers (wie auch des Felswassers) ungenutzt ins Lockergestein abströmt. Dieses fließt vermutlich über einen artesisch gespannten Grundwasserleiter im Lockergestein (oberer Arteser) in das oberflächennahe Talgrundwasser ab.

Drittens konnte das natürliche hydraulische Potential für die Obere Fassung und die Neubohrung abgeschätzt werden. Der artesische Überdruck bezogen auf den Brunnenkopf beträgt für die Obere Fassung 0.75 bar und für die Neubohrung 2.55 bar. Daraus errechnet sich für die Neubohrung ein absolutes Potentialniveau von rund 1300 m ü.M. Es liegt also rund 50 m tiefer als dasjenige der Sondierbohrung (ca. 1350 m ü.M.). Diese Differenz ist dadurch zu erklären, dass im Bereich der Neubohrung das Druckniveau durch die beiden anderen Fassungen ständig gesenkt («drainiert») wird. Würden alle drei Quellen gleichzeitig geschlossen, würde bei der NB ein vergleichbares Potentialniveau wie bei der Sondierbohrung resultieren.

## **8.2 Auslaufversuch bei der Sondierbohrung**

Zur Bestimmung der hydraulischen Parameter und zur Abklärung der Zusammenhänge zwischen dem unteren Arteser in der Sondierbohrung und den Valser Mineralquellen wurde im Juni 1997 ein rund 5-tägiger Auslaufversuch durchgeführt. Dazu wurde der Arteser in 5 Steigerungsstufen (25, 75, 150, 260, 400 l/min) entspannt. Beim auslaufenden Mineralwasser wurden mit einer Messeinrichtung kontinuierlich die elektrische Leitfähigkeit, die Temperatur sowie der artesische Druck aufgezeichnet. Parallel dazu wurden Handmessungen ausgeführt und Wasserproben zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und ausgewählter Isotopen entnommen. Die Feldmessungen sind in der Figur 13 dargestellt, und die wichtigsten Ergebnisse der Wasseruntersuchungen in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus der Figur 13 wird ersichtlich, dass der artesische Überdruck im Laufe des Auslaufversuches von 10.4 auf rund 8.8 bar abnimmt, d.h. er fällt absolut betrachtet nur



**Fig. 13:** Ganglinien der Feldaufzeichnungen beim Auslaufversuch der Sondierbohrung. Der artesisch gespannte Mineralwasser-Aquifer wurde in 5 Steigerungsstufen entspannt (25, 75, 150, 260, 400 l/min). Die dicke Linie zeigt die kontinuierlichen Messaufzeichnungen, die dünne Linie die Handmessungen (mit anderen Messgeräten). Die kurzfristigen Schüttungsanstiege bei der Oberen Fassung sind durch Spülungen der Mineralwasserleitung verursacht und stehen nicht in Zusammenhang mit dem Versuch.

wenig. Bei jeder Steigerung fällt der Druck zuerst rasch und anschliessend nur noch sehr langsam. Die elektrische Leitfähigkeit und die Temperatur des ausfliessenden Mineralwassers verharren während der ersten Entlastungsstufe auf einem leicht kleineren Wert. Ab Beginn der zweiten Stufe bleiben sie dann aber nahezu konstant.

Die Beschaffenheit (el. Leitfähigkeit) und die Temperatur des Mineralwasser aus dem unteren Arteser verändern sich im Laufe des Auslaufversuches kaum und sind ausserdem praktisch identisch mit dem Mineralwasser aus der Neubohrung. Auch die isotopische Zusammensetzung zeigt, dass es sich um dasselbe Mineralwasser handelt (Tab. 1). Diese Erkenntnis ist wiederum ein wichtiges Indiz dafür, dass kein höher mineralisiertes (tritiumfreies) Wasser im Mischsystem der Valser Mischung existiert.

Die Valser Mineralquellen reagieren nur wenig auf eine Entlastung des unteren Artesers in der Trias. Dies wird aus der untersten Grafik in der Figur 13 deutlich, in welcher die Ganglinien der Schüttungen der Neubohrung und der Oberen Fassung dargestellt sind. Die Obere Fassung (wie auch die Untere Fassung) zeigt keine Reaktion auf die Entlastung. Die Schüttung der Neubohrung nimmt nur langsam ab, reagiert aber mehr oder weniger unmittelbar auf jede Entlastungsstufe und ebenso deutlich auf das Schliessen der Sondierbohrung. Am Ende der letzten Entlastungsstufe (400 l/min) ist ein totaler Schüttungsrückgang von rund 40 l/min eingetreten, was rund 10% der Entnahmemenge bei der Sondierbohrung entspricht. Allerdings liegen zu diesem Zeitpunkt noch keine stationären Verhältnisse vor, so dass sich die Beeinflussung bei längerem Auslaufen sicherlich noch verstärkt hätte.

### **8.3 Abschätzung der hydraulischen Parameter bei den Valser Mineralquellen**

Wie aus den vorangegangenen Kapiteln hervorgeht, können im Bereich der Valser Mineralquellen zwei verschiedene Mineralwasser-Aquifere unterschieden werden. Der untere Arteser liegt im Fels (Neubohrung) und ist an den Triaszug gebunden, während der obere Arteser (Obere und Untere Fassung) im Lockergestein liegt. Bei Auswertung der hydraulischen Versuche (im instationären Strömungszustand) ergibt sich einerseits die Transmissivität, welche das Produkt aus der hydraulischen Durchlässigkeit (K-Wert) und der Aquifermächtigkeit M ist ( $T = K \times M$ ). Bei bekannter Grundwassermächtigkeit kann daraus die Durchlässigkeit bestimmt werden. Als zweite sog. Formationskonstante kann der dimensionslose Speicherkoeffizient als Mass für das speichernutzbare Hohlräumvolumen des Gesteins bestimmt werden. In gespannten Grundwasserleitern liegen die Speicherkoeffizienten grössenordnungsmässig bei ca.  $5 \times 10^{-5}$  bis  $5 \times 10^{-3}$ .

#### *Ergebnisse*

Die aus den, in den Jahren 1995 bis 1997 durchgeführten, hydraulischen Versuchen ermittelten Parameter sind in der Tabelle 5 zusammengefasst, und lassen sich wie folgt interpretieren:

Die Grundwassermächtigkeit des oberen Artesers im Lockergestein ist im Bereich der Sondierbohrung klein (< 5 m), dürfte aber im Bereich der Valser Mineralquellen grösser sein (unterschiedliche Tiefenlagen der Oberen und Unteren Fassung). Der Arteser ist vermutlich nicht als eine durchgehende, homogene Schicht ausgebildet, sondern es wechseln darin besser und schlechter durchlässigeren Schichten

	Transmissivität T [m <sup>2</sup> /s]	Speicherkoefizient S [dimensionslos]
Oberer Arteser im Lockergestein <sup>1)</sup>	$6.5 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$
Unterer Arteser der Sondierbohrung <sup>2)</sup>	$1.4\text{--}3.0 \times 10^{-4}$	$0.4\text{--}1.5 \times 10^{-3}$

1) getestet am 12.12.1996 beim Auslaufen in der Sondierbohrung

2) getestet mit dem Auslaufversuch im Juni 1997; Auswertung nach versch. Verfahren.

**Tab. 5:** Transmissivität und Speicherkoefizient der Mineralwasser-Aquifere

ab. Die errechnete Transmissivität von rund  $6.5 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s widerspiegelt somit den mittleren Durchlässigkeitswert und die mittlere Grundwassermächtigkeit zwischen der Sondierbohrung und den Valser Mineralquellen. Unter der Annahme einer mittleren Mächtigkeit des oberen Artesers von 5–10 m lässt sich der K-Wert zu rund  $5 \times 10^{-5}$  bis  $1 \times 10^{-4}$  m/s abschätzen. Dies entspricht einer mittelmässig durchlässigen Schicht, wie es z.B. für sandige Ablagerungen typisch ist. Der Speicherkoefizient liegt mit rund  $1 \times 10^{-4}$  im Vergleich zu anderen gespannten Grundwasserleitern in einem mittleren Wertebereich.

Der untere Arteser unterscheidet sich sowohl in der Transmissivität wie auch im Speicherkoefizienten vom oberen Arteser. Die Transmissivität ist kleiner, der Speicherkoefizient dagegen um eine ganze Grössenordnung höher. Auch hier kann der K-Wert nur in seiner Grössenordnung abgeschätzt werden, da die genaue Mächtigkeit der Trias nicht bekannt ist. Unter der Annahme einer mittleren Mächtigkeit von rund 10–20 m resultiert ein K-Wert von etwa  $5 \times 10^{-6}$  bis  $1 \times 10^{-5}$  m/s. Die Durchlässigkeit ist also etwa 10-mal kleiner als im oberen Arteser.

Mit der Kenntnis der hydraulischen Kenngrössen der beiden Arteser können die unterschiedlichen Reaktionen der Valser Mineralquellen beim Antreffen, bzw. Testen in der Sondierbohrung erklärt werden:

- Wegen der guten Durchlässigkeit und des geringen Speicherkoefizientens des oberen Artesers floss bei den Bohrarbeiten beim Antreffen des oberen Arteser sofort Mineralwasser aus dem Bereich der Valser Mineralquellen (Obere und Untere Fassung) in Richtung Sondierbohrung. Die Neubohrung reagierte ebenfalls rasch, da die beiden Arteser hydraulisch miteinander über die geklüfteten Bündnerschiefer gekoppelt sind. Das Vorhandensein einer hydraulischen Verbindung zwischen den beiden Artesern wird sowohl durch die Drosselversuche als auch durch das bei den Bohrarbeiten angetroffene, artesisch gespannte Wasser innerhalb der Bündnerschiefer bestätigt.
- Beim Testen des unteren Artesers in der Sondierbohrung war die Reaktion bei der Neubohrung infolge der geringeren Durchlässigkeit aber des besseren Speicherkoefizienten vergleichsweise gering (vgl. Fig. 13). Dadurch reagieren auch die beiden anderen Fassungen OF und UF praktisch nicht.

## 9. Genese des Valsler Mineralwassers

Wie in den vorangegangenen Kapiteln mehrfach gezeigt werden konnte, bilden bei den Mineralquellen von Vals drei verschiedene Mischungsendglieder (Neubohrung, Wissli, Felswasser) zwei unterschiedliche Mischungsreihen (Valsler und Wissli Mischung). Deshalb sind bei der Beschreibung der Genese der Valsler Mineralquellen vor allem zwei Aspekte bedeutsam. Einerseits sind in einem grossräumigen Massstab die *Fliesswege* der drei verschiedenen Mischungsendglieder aufzuzeigen, andererseits muss ein hydrogeologisches Modell gefunden werden, welches die komplexen Mischungsverhältnisse im unmittelbaren Bereich der Valsler Mineralquellen erklärt.

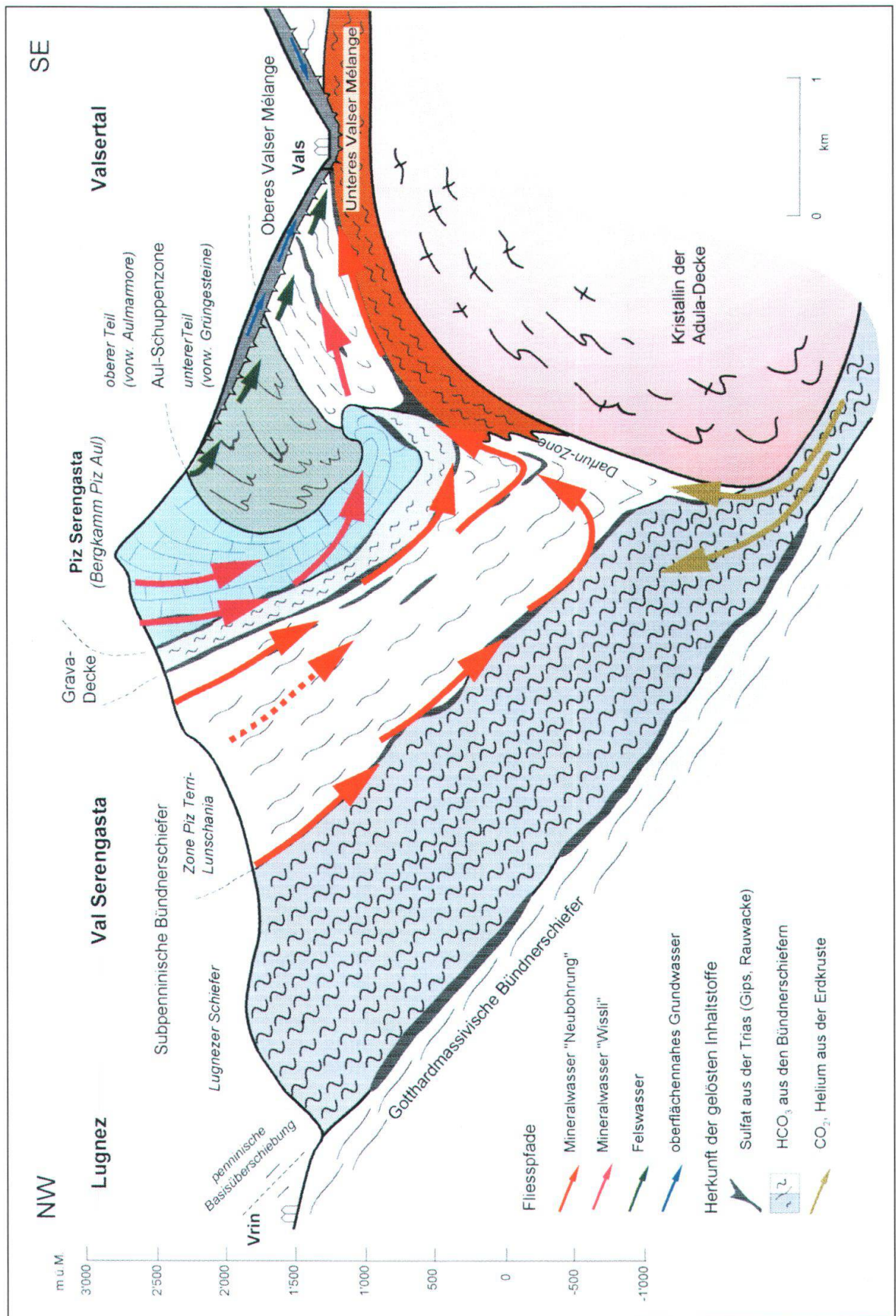
### 9.1 Fliesswege der Mischungsendglieder

In der Figur 14 ist ein hydrogeologisches Profil dargestellt, welches vom Valsertal in Richtung Nordwesten über die Bergkette des Piz Aul- Piz Serengasta ins Val Serengasta und schliesslich ins Lugnez führt. Dieses Profil liegt ungefähr senkrecht zu den geologischen Strukturen und zeigt den geologischen Aufbau des Untergrundes zwischen Valsertal und Lugnez (Profilspur in Fig. 1).

Der Verlauf der geologischen Schichten wurde in vereinfachter Form aus den Arbeiten von Kupferschmid (1977), Probst (1980) und Nabholz (1945) zusammengetragen. Am rechten Profilende ist der Stirnbereich der kristallinen Aduladecke zu erkennen. Darüber liegen das Untere und Obere Valsler Mélange, welche durch einen Triaszug getrennt sind. An der westlichen Bergflanke des Valsertales folgt darüber die Aul-Schuppenzone, welche im unteren Abschnitt mehrheitlich aus Grünschiefern (Ophioliten) und im oberen Abschnitt aus den markanten Aulmarmoren besteht. Die Aulmarmore fallen im Gipfelbereich steil ein und sind im Untergrund sogar noch rückverfaltet. Südlich davon, also tektonisch höher, liegen mächtige Bündnerschiefererien, welche jeweils durch mehr oder weniger durchgehende Triaszüge voneinander getrennt sind. Sie sind über die Darlun-Zone mit dem Unteren Valsler Mélange verbunden. Im Lugnez streicht eine tiefgreifende Suturzone aus. Diese Zone bildet die Grenze zwischen Penninikum und Gotthardmassiv (penninische Basisüberschiebung) und reicht in den tieferen Bereich der Erdkruste.

Im Profil sind die Fliesswege der verschiedenen Wassertypen eingezeichnet, so wie sie aufgrund der Untersuchungsergebnisse am ehesten zu vermuten sind. Ob die dargestellten Fliesswege auch wirklich existieren, kann nicht mit letzter Sicherheit gesagt werden. Aber dank der guten Datengrundlage ist der Interpretationsspielraum relativ eng und die gegebenen Randbedingungen werden dabei vollumfänglich erfüllt.

Als Infiltrationsgebiet für das Mineralwasser *Neubohrung* ist das Gebiet auf der Lugnezer Seite des Piz Aul/Piz Serengasta im Bereich der Zone Piz Terri-Lunschana auf rund 2000 m ü.M. anzusehen. Der Fliesspfad des infiltrierenden Wassers verläuft vorwiegend in den Triaszügen, untergeordnet wahrscheinlich auch entlang Schicht- oder Trennfugen innerhalb der Bündnerschiefern. Mit zunehmender Tiefe wird das Wasser erwärmt und mineralisiert (Gips- und Dolomitlösung aus der Trias). In der Tiefe sammelt sich das Mineralwasser vermutlich in einem Mineralwasser-Reservoir (Zirkulationstiefe schätzungsweise 1–2 km), wo eine gute Durchmischung stattfindet. Aus der tiefgreifenden Suturzone strömt CO<sub>2</sub> und Helium



**Fig. 14:** Hydrogeologisches Fließmodell für die Valsler Mineralquellen.

aus der Erdkruste in das Reservoir und es findet eine zusätzliche Lösung von Karbonaten entsprechend dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck statt. Schliesslich gelangt das Mineralwasser entlang dem Grenz-Triaszug zwischen Unterem und Oberem Valser Mélange in Richtung Vals. Die in Kap. 6.3 beschriebene Altersstruktur des Mineralwasser (mittleres Alter von rund 80 Jahren) ist nun dahingehend zu interpretieren, dass das Wasser für die ganze Fliessstrecke eine minimale Fliesszeit von mindestens 2 Jahren und ein maximale von rund 200 Jahre benötigt. Die daraus resultierenden Fliessgeschwindigkeiten liegen in der Grössenordnung von 0.1 bis 10 m pro Tag (Annahme: Fliessstrecke ca. 5–8 km). Die hohen Fliessgeschwindigkeiten werden dabei vermutlich in verkarsteten Triaszügen (Gipskarst) erreicht.

Das Mineralwasser *Wissli* besitzt ein höheres Einzugsgebiet (ca. 2500 m ü.M.), wofür eigentlich nur die Aulmarmore entlang dem Bergkamm Piz Aul/Piz Serengasta in Frage kommen. Das infiltrierende Wasser fliesst den steilstehenden Schichtfugen des Aulmarmors entlang, löst aber infolge des geringen  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes (geringe  $\text{CO}_2$ -Produktion in der Bodenzone in dieser Höhenlage) nur wenig Karbonat auf. Hingegen findet eine starke Gipslösung aus den angrenzenden Triaszügen statt. Das Mineralwasser dringt weniger tief in den Untergrund ein als das Mineralwasser «Neubohrung» (schätzungsweise 500–1000 m). Die dispersive Altersverteilung dieses Mineralwassers (ca. 50–60 Jahre) spricht gegen eine gute Durchmischung. Vielmehr darf angenommen werden, dass sich das Mineralwasser nach dem Durchfliessen der Aulmarmore langsam seinen Weg durch die Bündnerschiefer des Oberen Valser Mélange sucht und schliesslich durch einen etwas mächtigeren Triaszug im mittleren Abschnitt des Oberen Valser Mélange abfliesst. Daraus kann grob eine Fliessstrecke von ca. 3–4 km und eine Fliessgeschwindigkeit in der Grössenordnung von rund 0.1 m pro Tag abgeleitet werden.

Das Infiltrationsgebiet des *Felswassers* ist auf der Westseite des Valsertales auf einer Höhe von rund 2300 m zu suchen. Es dringt durch die witterungsanfälligen Grüngesteine in den Felsuntergrund ein. Seine geringe Sulfat-Mineralisation erhält das Felswasser dank der darin eingelagerten, meist geringmächtigen Triasschuppen. Es fliesst vermutlich innerhalb der obersten Felsschichten hangabwärts und bleibt dabei nur schwach mineralisiert. Am Talfuss bei Vals tritt das Felswasser schliesslich in den Bündnerschiefern des Oberen Valser Mélange zu Tage. Aus einer Fliessstrecke von rund 2 km und einem Alter von rund 10–30 Jahren ergeben sich Fliessgeschwindigkeiten in der Grössenordnung von wenigen dm pro Tag.

## 9.2 Mischungsverhältnisse bei den Valser Mineralquellen

Zum besseren Verständnis der komplexen Mischungsverhältnisse bei den Valser Mineralquellen werden die vorgängig dargestellten Interpretationen der durchgeführten Untersuchungen anhand einer vereinfachten Darstellung in Figur 15 zusammenfassend veranschaulicht. Die hydraulischen Verbindungen zwischen den Fassungen und den Aquiferen sind darin schematisch dargestellt.

Die Fassungen der Valser Mineralquellen liegen in unterschiedlichen Tiefen und beziehen ihr Mineralwasser aus verschiedenen Aquiferen, wo sich die unterschiedlichen Grund- und Mineralwassertypen mischen.

Das Mineralwasser Neubohrung ist am stärksten mineralisiert und hat ein mittleres Alter von rund 80 Jahren mit einer breiten Altersverteilung von 2 bis 200 Jahren. Ganz junges Wasser (wenige Jahre) fehlt. Das *Felswasser* ist deutlich schwächer



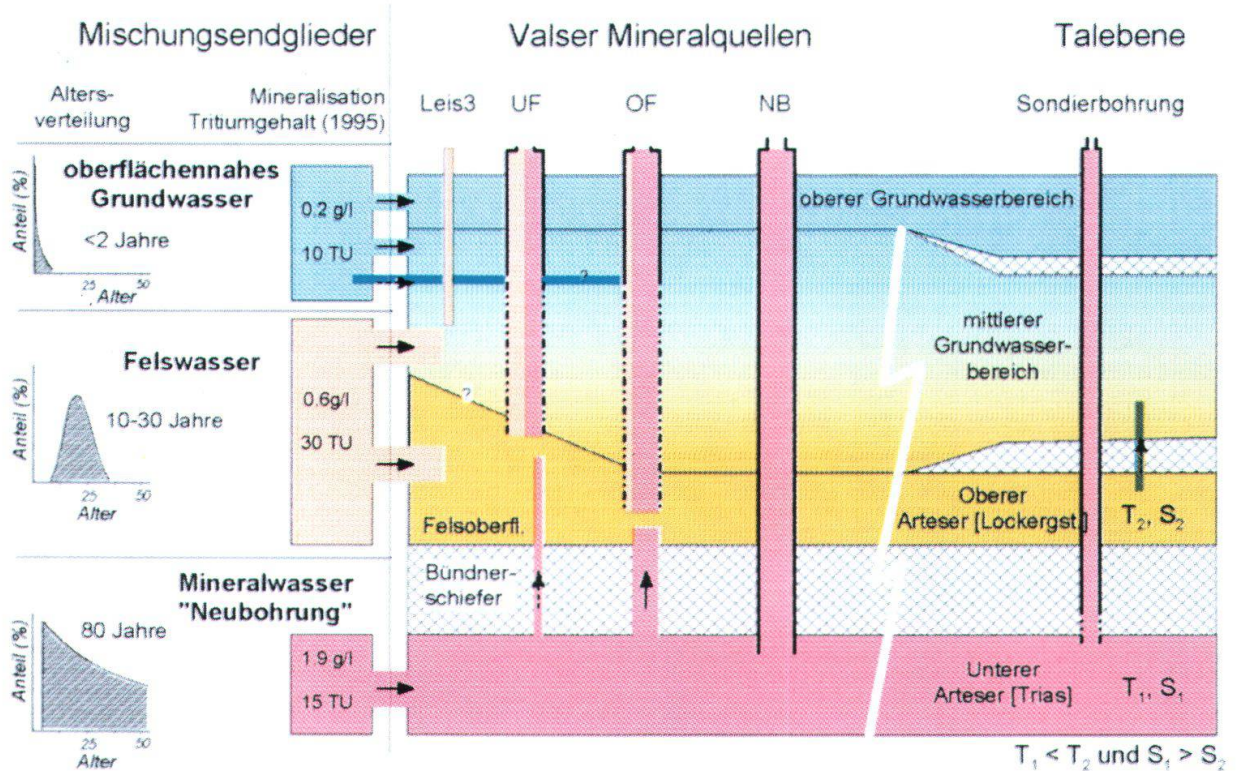


Fig. 15: Schematische Darstellung der Mischungsverhältnisse bei den Valsen Mineralquellen.

mineralisiert als das Mineralwasser, besitzt aber dennoch eine höhere Gesamtmineralisation als das oberflächennahe Grundwasser. Das Alter des Felswasser beträgt rund 10–30 Jahre.

Der untere (Trias-)Arteser wird ausschliesslich durch das Mineralwasser *Neubohrung* gespeist, während im oberen (Lockergesteins-)Arteser eine Mischung aus Mineralwasser und Felswasser vorliegt. Die beiden Arteser besitzen unterschiedliche hydraulische Kenngrössen. So ist im unteren Arteser die Transmissivität ( $T_1$ ) kleiner als im oberen Arteser ( $T_2$ ), dafür aber der Speicherkoeffizient ( $S_1$ ) grösser (Tab. 5). Das Grundwasser in der Talebene im mittleren und oberen Grundwasserbereich wird überwiegend durch oberflächennahes Grundwasser gebildet. Im mittleren Grundwasserbereich fliesst zusätzlich untergeordnet Mineral- und Felswasser dazu.

Die Neubohrung ist hydraulisch über den unteren (Trias-)Arteser mit der Oberen und Unteren Fassung gekoppelt, während die Obere und Untere Fassung zusätzlich über den oberen (Lockergesteins-)Arteser miteinander in Verbindung stehen. Veränderungen des hydraulischen Potentials im oberen Arteser, z.B. durch Drosselung der Schüttungen, bewirken, dass sich die Mischungsverhältnisse zwischen Mineral- und Felswasser in der OF und UF verändern. Im unteren (Trias-)Arteser bleibt dabei die qualitative Beschaffenheit unverändert.

### Hydrogeologische Interpretation

Die hydrogeologische Interpretation der oben beschriebenen schematischen Darstellung ist in einem hydrogeologischen Detailprofil durch die Valsen Mineralquel-

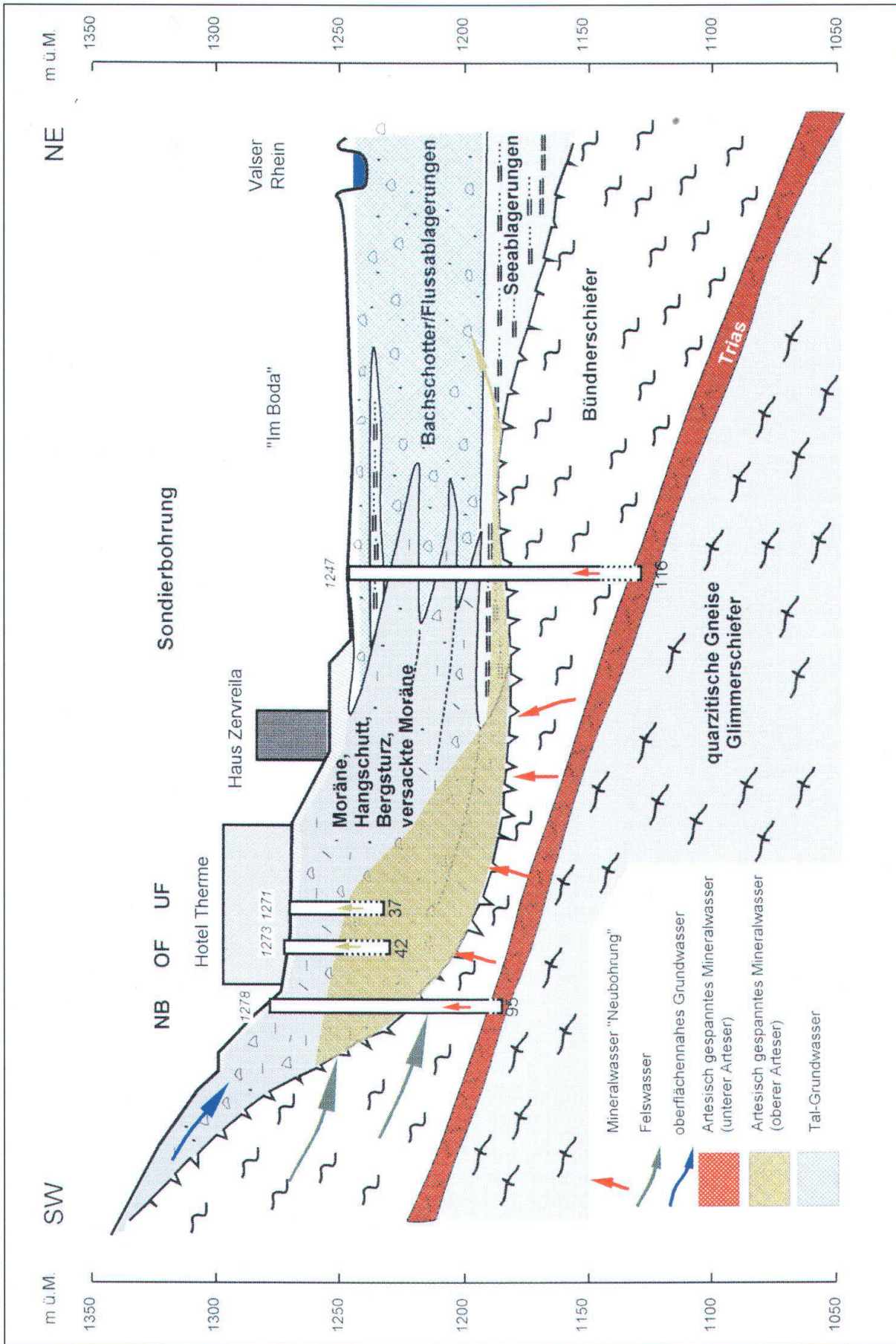


Fig. 16: Hydrogeologisches Profil durch die Valser Mineralquellen und die Sondierbohrung.

len und die Sondierbohrung dargestellt (Fig. 16). Das Profil verläuft ungefähr parallel zum Einfallen der tektonischen Schichtgrenzen (Profilspur in Fig. 2).

Die Felsoberfläche fällt am westlichen Talhang in Richtung Talebene ab und liegt im Bereich der Neubohrung wie auch bei der Sondierbohrung rund 60–65 m unter dem Terrain. Beide Bohrungen enden im selben mineralwasserführenden Triaszug zwischen Unterem und Oberem Valser Mélange, welcher aufgrund der hydraulischen Zusammenhänge als mehr oder weniger durchgehend angenommen werden kann. Dieser Triaszug bildet den unteren Mineralwasser-Aquifer für das artesisch gespannte Mineralwasser *Neubohrung*, welches *quer* zu diesem Profilschnitt aus nordöstlicher Richtung zufließt. Der Triaszug fällt mit rund 20–25° nach Nordosten ein. Darunter stehen quarzitische Gneise und Glimmerschiefer des Unterem Valser Mélange an, über der Trias liegen Bündnerschiefer des Oberem Valser Mélange. Aus den Klüften oder Schichtfugen dieser Bündnerschiefer fließt das *Felswasser* seitlich in das Lockergestein.

Im Lockergestein über dem Fels liegen komplexe Verhältnisse vor. Im oberen Bereich des Hangfusses liegt über dem Fels eine heterogene Abfolge aus Hangschutt, versackter Moräne und Bergsturzmateriale, welche aus überwiegend feinkörnigem, siltig-sandigen Material mit grobblockigem Gesteinstrümmern und z.T. grossen Holzresten besteht. Dieses Material ist im Übergangsbereich zur Talebene mit horizontal abgelagerten, sandig-kiesigen Flussablagerungen und Bachschotter verzahnt. Als Gesamtverband ist dieses Material wenig wasserdurchlässig. In einzelnen Bereichen ist die Durchlässigkeit aber erhöht, welche vermutlich früher die natürlichen Aufstiegswege für das Mineralwasser darstellten. Wie die Verhältnisse unter dieser Abfolge bis zur Felsobergrenze im Detail aussehen, kann nur vermutet werden. Auf jeden Fall müssen zwischen der Neubohrung und der Sondierbohrung einigermaßen gut wasserdurchlässige Schichten, z.B. aus sauberem Sand, vorliegen, in welchen artesisch gespanntes Mineralwasser in ähnlicher Beschaffenheit wie bei der Oberen Fassung fließt (= oberer Arteser). Im Bereich der Sondierbohrung sind diese Schichten geringmächtig (wenig über dem Fels) und werden durch siltige Seeablagerungen überdeckt, welche einen darüberliegenden Grundwasserstauer bilden. Am Hangfuss wirkt die ganze heterogene Abfolge aus Hangschutt, versackter Moräne und Bergsturzmateriale als oberer Grundwasserstauer für den oberen Arteser.

Der untere Arteser, bzw. das Mineralwasser aus dem Triaszug wird durch die darüberliegenden Bündnerschiefer gestaut, steht aber über Klüfte und Schichtfugen in den Bündnerschiefer in hydraulischer Verbindung mit dem oberen Arteser. Es fließt also Mineralwasser vom Triaszug ins Lockergestein ab, wo es sich mit dem Felswasser mischt. Mit abnehmender Tiefe wird einerseits der Mineralwasseranteil zunehmend geringer, wie z.B. bei der Unterem Fassung. Andererseits wird der Einfluss von oberflächennahem Grundwasser zunehmend stärker (Quelle Leis 3). Ein unbestimmter Anteil des Mineralwasser fließt in der Talebene über den oberen Arteser in den mittleren Grundwasserbereich in ca. 10–50 m Tiefe. Von dort gelangt es über den oberen Grundwasserbereich (ca. 1–10 m u.T.) punktuell in den Valser Rhein, welcher schliesslich die Vorflut für sämtliches abfließendes Grund- und Mineralwasser darstellt.

## *Verdankungen*

Die in den Jahren 1994 bis 1998 durchgeführte Dissertation wurde durch J.F. Schneider injiziert und fachlich begleitet. Die teilweise umfangreichen Untersuchungen wurden von der Valser Mineralquellen AG logistisch und finanziell unterstützt und konnten dank Herrn Ch. Gadiant, Betriebsleiter des Abfüllwerkes in Vals, erfolgreich durchgeführt werden. Die Laboruntersuchungen wurden zu Spezialkonditionen vom Institut Bachema (chemische Analysen), von der Hydroisotop GmbH (Tritium), von der ETH Zürich (stabile Wasserisotope), von der Uni Bern (Krypton-85) und der SUer (Radon) durchgeführt.

## *Literaturverzeichnis*

- CLAYPOOL, G.E., HOLSER, W.T., KAPLAN, I.R. SAKAI, H. & ZAK, I. 1980: The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulphate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199-260.
- HARTMANN, P. 1998: Mineralwasservorkommen im nördlichen Bündnerschiefergebiet mit Schwerpunkt Valsertal. Diss. ETH Nr. 12'632.
- HÖGL, O. 1980: Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz. Verlag Paul Haupt, Bern und Stuttgart.
- JÄCKLI, H. & KLEIBER, K. 1943: Temperaturstudien an Gebirgsquellen. *Eclogae geol. Helv.* 36/1, 7-15.
- JÄCKLI, H. 1990–1992: Expertise betreffend Unterlassung einer Quellabgrabung sowie Wiederherstellung (unpubliziert).
- KIPFER, R. 1991: Primordiale Edelgase als Tracer für Fluids aus dem Erdmantel. Diss ETH Nr. 9463.
- KUPFERSCHMID, CH. 1977: Geologie auf der Lugnezener Seite der Piz Aul Gruppe. *Eclogae geol. Helv.* 70/1, p.1-58.
- LÜSCHER, M. 2000: Modellazione dei flussi dell'acqua sotterranea attorno ai pozzi artesiani di Vals. Diplomarbeit ETH Zürich (unpubliziert).
- NABHOLZ, W. 1945: Geologie der Bündnerschiefergebirge zwischen Rheinwald, Valser- und Safiental. *Eclogae geol. Helv.* 38, 1-119.
- NABHOLZ, W. 1985: Geologie der Thermalquelle von Vals (Graubünden). *Eclogae geol. Helv.* 78/2, 235-248.
- NABHOLZ, W. et al. (in Vorbereitung): Geol. Atlas der Schweiz, Blatt 1234 Vals. Landeshydrologie und -geologie.
- PROBST, PH. 1980: Die Bündnerschiefer des nördlichen Penninikums zwischen Valsertal und Passo di San Giacomo. *Beitr. Geol. Karte Schweiz., N.F.* 153. 63 pp.
- PURTSCHERT, R. 1997: Multitracer-Studien in der Hydrologie; Anwendungen im Glattal, am Wellenberb und in Vals. Diss Nr. 10155 Uni Bern.
- SCHNEIDER, J.F. 1981: Kurzbericht über die geochemischen Untersuchungen im Jahre 1981 des Mineralwassers von Vals. (unpubliziert).
- SCHOTTERER, U. STOCKER, T., HUNZIKER, J., BUTTET, P & TRIPET, J.P. 1995: Isotope im Wasserkreislauf. Sonderdruck Nr. 1348 aus gwa 9/95, Schw. Ver. Gas. U. Wasserverb. (SVGW), Zürich.
- VUATAZ, F.D., SCHNEIDER, J.F., JAFFÉ, F.C. AND MAZOR, E. (1983): Hydrogeochemistry and extrapolation of end member in a mixed thermal water system, Vals, Switzerland. *Eclogae geol. Helv.* 76/2, 431 - 450.
- WINTERHALTER, R.U. 1945: Therme von Vals. Hydrogeologischer Bericht. (unpubliziert).