

Die Mineralquelle in der Tinzner Ochsenalp

Autor(en): **Nussberger, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubünden**

Band (Jahr): **66 (1927-1928)**

PDF erstellt am: **25.06.2024**

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

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

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

Haftungsausschluss

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

Die Mineralquelle in der Tinzner Ochsenalp.

Von G. Nußberger, Chur.

∞∞

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

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

An einer Halde tritt die Mineralquelle aus Serpentin-
gestein zutage und macht sich durch einen rotbraunen
Quellabsatz weithin bemerkbar. „Ava ascha“, Sauerquelle,
wird sie genannt und von den dortigen Bewohnern als heil-
kräftig und sehr wertvoll angesehen. Man rühmt dem Was-
ser, das stark astringierend schmeckt und abführend wirkt,
besondere Heilwirkungen bei Magen- und Darmerkrankun-
gen nach. Auch soll Tuberkulose damit geheilt worden sein.
Die Quelle ist zurzeit nicht gefaßt und offenkundig zeit-
weise mit etwas Süßwasser vermischt. Sie wird da und dort
in der Literatur erwähnt, freilich ohne genauere Angaben
über ihre chemische Beschaffenheit.

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

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

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

a) *Quantitative Bestimmungen:*

	g/l
Verdampfungsrückstand, bei 102—105 ° getrocknet	0,580
Glührückstand	0,432
Schwefelsäure, direkt im Wasser bestimmt, als	
H ₂ SO ₄ berechnet	0,426
Schwefelsäure, im Glührückstand bestimmt, als	
H ₂ SO ₄ berechnet	0,268
Differenz, entsprechend dem Gehalt an freier	
Schwefelsäure, als H ₂ SO ₄ berechnet	0,158
Acidität, cm ³ n-NaOH	4,8
Spez. Gewicht des Wassers bei 15 ° C.	1,0007

b) *Qualitative Prüfungen:*

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

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

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

Wie hat sich in L'Avagna ein solches Wasser bilden können? Offenkundig verwittert im betreffenden Gebiet der

Pyrit und das wenige Kupferkies, welches das Gestein durchsetzt, unter Oxydation, wodurch zunächst Ferrosulfat, Kupfersulfat und freie Schwefelsäure entstehen müssen. Sickerwasser löst sodann die Verwitterungsprodukte auf und wird durch den Schwefelsäuregehalt in den Stand gesetzt, chemisch auf das Gestein weiter einzuwirken und so die übrigen Bestandteile, die löslichen Sulfate, zu bilden und aufzunehmen.

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

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

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

liert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine wässrige Lösung, welche ebensoviel freie Schwefelsäure enthält, als wie wir im Mineralwasser vermuten, eine stärkere Wasserstoffionenkonzentration aufweisen muß, als das Mineralwasser, weil eben in diesem die Dissoziation der freien Schwefelsäure durch gleichionige Salze zurückgedrängt ist. Fügt man aber der schwefelsauren Lösung ebensoviel Kaliumsulfat zu, als im Mineralwasser gebundene Schwefelsäure nachgewiesen ist, dann erhält man ein künstliches Mineralwasser mit fast genau derselben Wasserstoffionenkonzentration wie im natürlichen. Nach *Prof. Baragiola* ergab die Methode der Rohrzuckerinversion eine Inversionskonstante $K = 0,0060$, entsprechend einer Wasserstoffionenkonzentration von 0,156 Millimol im Liter, während eine sorgfältig hergestellte wässrige Lösung von 0,156 g freier Schwefelsäure im Liter die Konstante der Rohrzuckerinversion $= 0,0084$ ergab und somit 0,218 Millimol Wasserstoff im Liter entspricht. Fügt man aber zu dieser Lösung 0,476 g Kaliumsulfat pro Liter (entsprechend der auf chemischem Wege festgestellten gebundenen Schwefelsäure im Betrage von 0,268 g), fand man die Rohrzuckerinversionskonstante 0,0059, entsprechend 0,153 Millimol im Liter, d. h. die Wasserstoffionenkonzentration war fast genau gleich wie diejenige des natürlichen Mineralwassers.

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

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

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

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

	g/l
Kupfersulfat, wasserfrei, Cu SO_4	0,0100
Eisenoxydulsulfat, wasserfrei, Fe SO_4	0,0815
Calciumsulfat, wasserfrei, Ca SO_4	0,1955
Magnesiumsulfat, wasserfrei, Mg SO_4	0,0755
Natriumsulfat, wasserfrei, Na_2SO_4	0,0712
Kaliumsulfat, wasserfrei, K_2SO_4	0,0085
SiO_2 , Al_2O_3 , H_3PO_4	0,0070
Totalgehalt an wasserfreien Salzen	0,4492
darin sind enthalten	0,2571 SO_3
Da der Gesamtgehalt an SO_3 in 1 Liter Waser	0,3365 betr.
wovon an Basen gebunden sind	0,2571
ergibt sich die Menge an freier Schwefelsäure	
SO_3	0,0794
entsprechend Schwefelsäure H_2SO_4	0,0973

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

Wie man sieht, ist die freie Schwefelsäure dadurch ermittelt worden, daß man alle Metall-Ionen als Sulfate annahm und die darin enthaltene Schwefelsäure berechnete und diese dann von der im Wasser direkt bestimmten subtrahierte.

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

	g/l
Abdampfungsrückstand	0,8720
Glührückstand	0,3864
Schwefelsäure, SO_3	0,3811
Kieselsäure	0,0228
Tonerde und Eisenoxyd	0,0944
Kalk	0,0724
Magnesia	0,0126
Acidität, cm^3 n-NaOH	5,6

Nachgewiesen, aber nicht bestimmt: Kupfer und Ammoniak.

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

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

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

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

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

Was endlich eine allfällige therapeutische Verwendung des Mineralwassers aus der Tinzner Ochsenalp angeht, ist

auf den Gehalt des Wassers an freier Schwefelsäure, an Ferro- und Kupfersulfat hinzuweisen, welcher dabei hinderlich sein dürfte. Leicht möglich ist aber, daß das Wasser nicht unbedeutende Mengen von Arsen enthält. Bis jetzt ist in dieser Richtung freilich keine Untersuchung vorgenommen worden. Je nach dem Ausfall einer solchen könnte eine ähnliche Verwendung dieses Wassers in Betracht fallen, wie sie beim bekannten Mineralwasser von Levico im Trentino schon seit Jahrzehnten besteht.

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