

**Mineralwasservorkommen im nördlichen Bündnerschiefergebiet
mit Schwerpunkt Valsertal**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Peter Hartmann

Dipl. Natw. ETH Zürich, Geologe
geboren am 23. März 1964
von Luzern



Cat E

Angenommen im Antrag von:

Prof. Dr. J. McKenzie, Referentin
Prof. Dr. J.F. Schneider, Korreferent
Dr. L. Eichinger, Korreferent
Dr. R. Wyss, Korreferent

1998

Zusammenfassung

Mit der Zielsetzung neue Erkenntnisse über die Zusammensetzung und Genese der Mineralwässer im nördlichen Bündnerschiefergebiet zu gewinnen, wurden im Rahmen dieser Arbeit ausgewählte Mineralwasservorkommen näher betrachtet. Das Schwergewicht liegt bei den Mineralquellen von Vals. Daneben wurden andere bekannte Mineralquellen (Peiden, Rothenbrunnen, San Bernardino) wie auch einige ungenutzte Mineralquellen (z.B. Peiler Quellen) untersucht. Im Zeitraum von 1994-1997 wurde an den ausgewählten Mineralquellen sowie an oberflächennahen Grundwasser (ca. 300 Quellen im Valsertal) und Niederschlagswasser regelmässig Feldmessungen, hydrochemische Analysen, Gas- und verschiedenste Isotopenuntersuchungen durchgeführt. In Vals kann ausserdem im Bereich der Mineralwasserfassungen dank zusätzlicher Feldkampagnen (u.a. Seismik, Sondierbohrung) ein klares Bild über den geologischen Aufbau des Untergrundes prognostiziert werden.

Kennzeichnend für alle Mineralwässer im nördlichen Bündnerschiefergebiet ist eine Gesamtmineralisation von meist mehr als 2 g/l, welche vor allem durch einen hohen Sulfat- und/oder Hydrogenkarbonatgehalt hervorgerufen wird. Verantwortlich für die Entwicklung dieser Mineralwässer sind verschiedene *geochemische Prozesse* entlang dem unterirdischen Fliesspfad. Massgebend beteiligt sind vor allem Gips- und Dolomitlösung, unterirdische Zufuhr von Gasen (CO₂, Helium) und Ionenaustausch-Prozesse.

Die hohen Sulfatgehalte sind das Resultat einer *Gipslösung*. Dementsprechend sind die sulfatreichen Mineralquellen stets an Triasvorkommen (Rauwacke, Gips) gebunden. Eine zusätzliche Lösung von Dolomit und Magnesit aus der Trias erklärt die zum Teil hohen Magnesiumgehalte einiger Mineralquellen.

Die *unterirdische Zufuhr von CO₂* bewirkt eine Erhöhung des CO₂-Partialdruckes, so dass z.T. erhebliche Mengen an Karbonaten gelöst werden können. Diese stark CO₂-reichen Wässer, die sog. Säuerlinge, stehen im Kalk-Kohlendioxid-Gleichgewicht und haben dadurch einen hohen Hydrogenkarbonatgehalt (Calcitsättigung). Das CO₂ stammt aus der Erdkruste, wo es infolge erhöhter Temperaturen und Drücken aus der Metamorphose von kalkhaltigen Sedimenten (Bündnerschiefer) entsteht (Schmassmann, 1980). Im nördlichen Bündnerschiefergebiet kann es entlang tiefgreifender Störungszonen (z.B. penninischen Deckengrenzen) aufsteigen. Beim Aufstieg aus der Tiefe wirkt das CO₂ als Trägergas für ebenfalls in der Erdkruste produziertes Helium. Die Säuerlinge haben deshalb einen im Vergleich zu „normalen“ Grundwässern rund 10-100-fach höheren Heliumgehalt.

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 ein *Ionenaustausch* stattgefunden hat. Dabei wird vor allem das gelöste Calcium gegen Natrium (z.B. aus Tonmineralien der Bündnerschiefer) ausgetauscht.

Aufgrund ihrer hydrochemischen Zusammensetzung können die Mineralwässer in vier verschiedene *Mineralwassertypen* gegliedert werden. Der Mineralwassertyp „*Gipswasser*“ entsteht aus oberflächennahem Grundwasser, welches beim Eindringen in die Tiefe hauptsächlich Gips aus Triassedimenten herauslöst. Der Sulfatgehalt kann bei gleichbleibendem HCO₃-Gehalt bis gegen 1'600 mg/l ansteigen. Die „*Triassäuerlinge*“ entwickeln sich aus dem „Gipswasser“ durch eine zusätzliche, unterirdische Zufuhr von CO₂. Dadurch erhöht sich der HCO₃-Gehalt des Mineralwassers bei insgesamt hohen Sulfatgehalten. Durch Ionenaustausch entstehen zwei weitere Mineralwassertypen, welche beide durch einen erhöhten Gehalt an Alkalien (Na, K) gekennzeichnet sind. Ist die Gipslösung gross, entsteht der Typ „*Triassäuerling mit Ionenaustausch*“. Wenn nur geringe Mengen an Gips gelöst werden, weil

z.B. zuwenig Gips entlang dem Fliessweg vorhanden ist, entstehen die „*Bündnerschiefer-Säuerlinge*“.

Im Hinblick auf die Herleitung von *hydrogeologischen Fliessmodellen* sind neben der hydrochemischen Entwicklung auch Mischungsvorgänge zu berücksichtigen, welche entweder zwischen unterschiedlich entwickelten Wässern oder mit oberflächennahem Grundwasser stattfinden. Wichtige Randbedingungen können aus den abgeleiteten Beziehungen des oberflächennahen Grundwassers, wie z.B. die lokale Niederschlagsgerade ($\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$) oder die Temperatur- und $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung und aus weiteren Isotopenuntersuchungen ermittelt werden.

Bei der Entstehung der *Mineralquellen von Vals* sind verschiedenartig entwickelte Grundwässer (Mineralwasser Typ Neubohrung und Wissli, Felswasser, oberflächennahes Grundwasser) beteiligt. Die Einzugsgebiete dieser Wässer liegen beidseits des Bergkammes des Piz Auls auf verschiedenen Höhenlagen. Die bis in unterschiedliche Tiefen reichenden Fliesspfade führen zu einer separaten Entwicklung in der chemischen Beschaffenheit und der Temperatur. Das eigentliche Mineral- und Thermalwasser von Vals (Typ Neubohrung, Triassäuerling) gelangt über den Grenz-Triaszug zwischen Oberem und Unterem Valser Mélange nach Vals. Langjährige Tritium-Messreihen sowie Krypton-85-Messungen ergeben für das Mineralwasser eine breite Altersverteilung von rund 2-200 Jahren mit einem mittleren Alter von rund 80 Jahren. Im unteren Talabschnitt von Vals fliesst das Mineralwasser aus einem unteren, artesisch gespannten Aquifer über den geklüfteten Fels teilweise ins Lockergestein. Dort mischt es sich in einem oberen Arteser mit einem schwächer mineralisierten, ca. 10-30jährigem Grundwasser (Felswasser), welches aus dem aufgelockerten Felsbereich stammt. Die beiden artesischen Aquifere stehen in hydraulischer Verbindung und bewirken dadurch komplexe Mischungsverhältnisse im Bereich der Valser Mineralquellen.

Das *Mineralwasser von Peil* (Gipswasser) ist rund 10-20 Jahre alt und erreicht einen mineralwasserführenden Triaszug nach dem Durchsickern von Bündnerschiefern. Es tritt in Form einer Überlaufquelle an einer mit Lockergestein bedeckten Bergflanke wieder zutage, wo es sich beim Austritt mit oberflächennahem Grundwasser vermischt.

Bei der Entstehung der *Peidener Mineralquellen* (Triassäuerling mit Ionenaustausch) ist anzunehmen, dass primär eine Sulfatanreicherung durch Gipslösung stattfindet. Anschliessend wird das Mineralwasser durch Zufuhr von CO_2 und Ionenaustausch-Prozesse an Hydrogenkarbonat, Natrium und Kalium angereichert. Je höher der Anreicherungsgrad ist, desto älter (tritiumärmer) wird das Wasser. Beim Austritt mischen sich unterschiedlich entwickelte Wässer mit oberflächennahem Grundwasser.

Das *Mineralwasser von Rothenbrunnen* (Bündnerschiefer-Säuerling) ist eine Mischung aus einer alten (> 50 Jahre) und einer jüngeren, ca. 15-20 Jahre alten Wasserkomponente. In der Tiefe nimmt es CO_2 auf, welches vermutlich entlang einer tiefgreifenden Störzone (Fortsetzung der Piz Terri-Lunschania-Antiform in der Grava-Decke) zuströmt. Durch dieses CO_2 wird vermehrt Karbonat und Natrium aus den Bündnerschiefern gelöst. Daneben findet eine Auflösung von Pyrit statt, was zu einer schwachen Anreicherung des Mineralwassers an Sulfat führt.

Die *Mineralwasser von San Bernardino* (Triassäuerling) ist eine Mischung aus einer alten Komponente (> 50 Jahre) und oberflächennahem Grundwasser. Für die Entstehung der alten Komponente sind Gipslösung und CO_2 -Zufuhr verantwortlich. Das Sulfat wie auch das CO_2 stammen vermutlich direkt aus dem mineralwasserführenden Triaszug, welcher als Deckentrenner zwischen Adula- und Tambo-Decke weit in die Tiefe reicht.

are characterized by an enhanced content of alkali elements (Na, K). Significant dissolution of gypsum allows for the evolution of '*Triassic carbonated spring water with ion exchange*' (*Triassäuerling mit Ionenaustausch*). The fourth type, the '*Bündnerschiefer carbonated spring water*' (*Bündnerschiefer-Säuerling*) evolves if merely small amounts of gypsum are dissolved, for example, because little gypsum is available along the flow paths.

The inference of **hydrogeological flow models** requires consideration of the hydro-chemical evolution of the waters as well as of mixing processes. Such mixing may occur between waters of various types and degrees of evolution or with shallow groundwater. Important boundary conditions may be determined from relationships derived from shallow groundwater, e.g. local meteoric water line ($\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$) or ratios of altitude versus temperature or $\delta^{18}\text{O}$, and additional isotope analyses.

The genesis of the *mineral springs of Vals* involves groundwaters of various degrees of chemical evolution (mineral water of the type 'New Borehole' (Neubohrung) and Wissli, formation water, shallow groundwater). The catchment areas of these waters extend on different altitudes along both sides of the Piz Auls ridge. The flow paths reach different depths and thus allow for independent evolutions of chemical composition and temperature. The actual mineral and thermal water of Vals (type New Borehole, Triassic carbonated spring water) arrives there via the bounding Triassic unit between the Upper and Lower Vals Mélange. Longterm measurement series of tritium as well as measurements of krypton-85 in the mineral water indicate a wide age spectrum of about 2-200 years with an average age of about 80 years. Part of the mineral water in the lower portion of the valley of Vals flows from a deeper, artesian aquifer through fractured rock into unconsolidated deposits. In an upper artesian aquifer within these unconsolidated deposits the mineral water mixes with a less mineralised groundwater (formation water) of about 10-30 years of age which originates within a disintegrated rock unit. The two artesian aquifers are hydraulically connected and, therefore, cause complex mixing conditions in the area of the mineral springs of Vals.

The *mineral water of Peil* (gypsum water) is about 10-20 years old and reaches the mineral water bearing Triassic unit after percolating through Bündner schist. It discharges from an overflow spring on a mountain slope covered with unconsolidated deposits. Upon discharge it mixes with shallow groundwater.

For the formation of the *Peidener mineral springs* (Triassic carbonated spring water with ion exchange) it is assumed that there is primarily a sulphate enrichment due to gypsum dissolution. Subsequently, the mineral water is enriched in bicarbonate, sodium and potassium because of an influx of CO_2 and ion exchange processes. The higher the degree of enrichment, the older (i.e. tritium depleted) the water. Various evolved waters mix with shallow groundwater upon discharge.

The *mineral water of Rothenbrunnen* (Bündnerschiefer carbonated spring water) is a mixture of an old (> 50 years) and a younger (15-20 years) component of water. It picks up CO_2 which probably becomes available at depth through deeply reaching fault zones (continuation of the Piz Terri-Lunschana antiform in the Grava nappe). In turn, this CO_2 causes increased dissolution of carbonate and sodium from the Bündner schist. At the same time, pyrite is dissolved and effects an enrichment of the mineral waters in sulphate.

The *mineral water of San Bernardino* (Triassic carbonated spring water) is a mixture of an old component (> 50 years) and shallow groundwater. Gypsum dissolution and CO_2 influx are responsible for the formation of the old component. Both the sulphate and the CO_2 presumably originated directly in the mineral water bearing Triassic unit which extends deeply into the subsurface, serving as a partition between the Adula and Tambo nappes.