

Mobilisierung von toxischen Elementen im Val Costainas

**Bachelorarbeit
Institut für Geologie
Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät
Universität Bern**

Vorgelegt von

Louisa Wolpert

19-106-772

Betreut durch

PD Dr. Christoph Wanner

Bern, 02.06.2022

I. Zusammenfassung

In Gebirgsregionen werden hydrologische Systeme besonders durch das Klima und die klimatischen Veränderungen beeinflusst. Gletscher sind durch eine generelle Temperaturzunahme der Erde besonders betroffen. Im Fall der Blockgletscher schmilzt der vereiste Teil vor allem durch Schneeabschmelzen, Regenfälle und hohe Temperaturen während der Sommerzeit – die Periode, in der das Tal nicht mit Schnee bedeckt ist. Eine Schneebedeckung ist für den Eiskörper ein guter Schutz gegen die Oberflächenerwärmung der Gesteine und gegen das Infiltrieren von Wasser. Neben dem Verlust der Süßwasserquelle, bewirkt das Abschmelzen des Eises in einem Blockgletscher teilweise sekundäre Prozesse. Im Val Costainas wurde man durch weisse Ablagerungen von nanokristallinem hydratisiertem Aluminiumsulfat im Bachbett auf die speziellen chemischen Prozesse im dortigen Blockgletscher aufmerksam. Bei den ersten chemischen Wasseranalysen der Aua da Prasüra wurden aussergewöhnlich hohe Konzentrationen von Mangan, Zink, Nickel und Fluor festgestellt. Das Bachwasser ist also belastet, und dies ohne einen direkten anthropogenen Einfluss. Weil es sich um für den Menschen toxische Elemente (teilweise Schwermetalle) in zu hohen Konzentrationen handelt, ist eine Untersuchung dieses Gebiets von besonderem Interesse. Um dieses Phänomen besser analysieren zu können, wurde eine Messstation, welche u.a. die elektrische Leitfähigkeit und den Wasserpegel misst, knapp 5 km unterhalb der Blockgletscherquelle eingerichtet. Der Permafrostkörper des Blockgletschers war lange in Kontakt mit pyrithaltigem Glimmerschiefer, einer der Hauptgesteinslithologien in diesem Seitental des Münstertals. Dadurch wurden Pyritminerale oxidiert, was neben der Bildung von Schwefelsäure auch zur Freisetzung von Nickel und Zink geführt hat. Zudem wird im Val Costainas auch manganreicher Ilmenit aufgelöst, wodurch Mangan mobilisiert wird, ebenso wie Fluor, was sich bei genaueren Analysen herausgestellt hat. Nachdem sich diese vier Elemente aus ihren entsprechenden Mineralen herausgelöst haben, bleiben sie im Blockgletschereis eingeschlossen. Letzteres ist also stark mit Mangan, Nickel, Zink und Fluor angereichert. Besonders in der Sommerzeit schmilzt ein kleiner Teil des Blockgletschereises durch Temperaturzunahme und Wasserinfiltration. Dadurch werden die vier Elemente freigesetzt und als gelöste Stoffe im Bachwasser transportiert. Zur Berechnung der Durchflussmengen am Talausgang des Val Costainas wurde der Abfluss mit den Konzentrationen multipliziert, wobei man diesen aus einer Kombination von manuellen Messungen und Berechnungen mit Hilfe des Wasserpegels bestimmte. Im Labor hat man die Konzentrationen in Wasserproben gemessen, über die Sommerzeit hinweg wurde zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit in die Berechnung miteinbezogen. Fluor zeigt im Vergleich zu den anderen drei gelösten Stoffen die mit Abstand höchste Durchflussmenge (9,82 Tonnen) in 2021. Im selben Jahr wurden 991 kg Mangan, 1,05 Tonnen Nickel und 2,81 Tonnen Zink aus dem Val Costainas transportiert. Beim Vergleich mit den Trinkwassernormen in der Schweiz hat sich jedoch herausgestellt, dass Fluor den Grenzwert nur knapp überschreitet. Die maximale Zinkkonzentration im Jahr 2021 liegt im Normenbereich. Dahingegen überschreiten Mangan und Nickel die Grenzwerte sehr stark. Im Zusammenhang mit der Klimaerwärmung ist eine längerfristige Beobachtung der Durchflussmengen dieser vier gelösten Stoffe im Val Costainas nötig, um allfällige Massnahmen zur Bachwasserbehandlung zu ergreifen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| I. | Zusammenfassung..... | 2 |
| II. | Einleitung..... | 5 |
| | A. Hintergrund | 5 |
| | B. Motivation | 6 |
| | C. Ziele | 6 |
| III. | Theoretische Einführung..... | 7 |
| | A. Beschreibung des Gebiets | 7 |
| | B. Blockgletscher | 10 |
| | C. Pyritoxidierung und Schwermetalle | 12 |
| | D. Bildung der weissen Ablagerungen | 13 |
| IV. | Methoden..... | 14 |
| | A. Beprobten..... | 14 |
| | B. Chemische Analysen..... | 14 |
| | C. Durchflussmengen der Elemente Mangan, Nickel, Zink und Fluor | 15 |
| V. | Ergebnisse..... | 15 |
| | A. Wasserpegelkurve | 15 |
| | B. Kurve der elektrischen Leitfähigkeit..... | 16 |
| | C. Abflusskurve | 16 |
| | 1. Abflussberechnungen..... | 16 |
| | a. 01. Januar bis 23. März 2021 | 16 |
| | b. 23. März bis 21. April 2021 | 17 |
| | c. 21. April bis 31. Dezember 2021 | 17 |
| | 2. Spezifische Korrektur..... | 17 |
| | 3. Ergebnis: Abflusskurve | 18 |
| | D. Konzentrationskurven der vier gelösten Stoffe | 19 |
| | 1. Festlegung der Zeiträume für die Konzentrationen | 19 |
| | a. 01. Januar bis 13. Mai 2021 und 27. August bis 31. Dezember 2021 | 19 |
| | b. 13. Mai bis 27. August 2021 | 19 |
| | 2. Ergebnis: vier Konzentrationskurven | 22 |
| | E. Durchflussmengen der Elemente Mangan, Nickel, Zink und Fluor | 23 |
| | 1. Berechnung der Durchflussmengen der vier gelösten Stoffe | 23 |
| | a. 01. Januar bis 13. Mai 2021 und 27. August bis 31. Dezember 2021 | 23 |
| | b. 13. Mai bis 27. August 2021 | 23 |
| | 2. Ergebnis der Durchflussmenge: Fluorkurve | 24 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3. | Ergebnis der Durchflussmenge: Zinkkurve | 25 |
| 4. | Ergebnis der Durchflussmenge: Nickelkurve | 26 |
| 5. | Ergebnis der Durchflussmenge: Mangankurve | 27 |
| F. | Monatliche und jährliche Durchflussmengen | 28 |
| VI. | Diskussion | 30 |
| A. | Variation der Abflusskurve | 30 |
| 1. | Korrelation mit der Lufttemperatur | 30 |
| 2. | Korrelation mit den Niederschlägen | 31 |
| B. | Variation der Konzentrationen | 32 |
| C. | Jährliche und monatliche Durchflussmenge | 33 |
| D. | Vergleich der Durchflussmengen mit dem Abfluss | 33 |
| E. | Vergleich mit den Trinkwassernormen der Schweiz | 36 |
| VII. | Schlussfolgerung | 36 |
| VIII. | Aussicht | 37 |
| IX. | Danksagung | 37 |
| X. | Referenzen | 38 |
| XI. | Anhang | 40 |
| A. | Daten | 40 |
| B. | Abfluss | 40 |
| 1. | Messdaten für Gleichung (5.1.) | 40 |
| 2. | Fehlerrechnung des Abflusses | 41 |
| a. | 01. Januar bis 21. April 2021 | 40 |
| b. | 21. April bis 31. Dezember 2021 | 40 |
| C. | Durchflussmengen von Mangan, Nickel, Zink und Fluor | 41 |
| 1. | Messdaten für die Gleichungen (5.2. – 5.5.) | 41 |
| 2. | Fehlerrechnungen der Durchflussmengen | 41 |
| a. | 01. Januar bis 13. Mai 2021 und 27. August bis 31. Dezember 2021 | 41 |
| b. | 13. Mai bis 27. August 2021 | 42 |
| D. | Konzentrationen weiterer gelöster Stoffe (durch chemische Analysen) | 43 |
| 1. | Konzentrationen von Natrium, Kalium, Calcium und Mangan | 43 |
| 2. | Konzentrationen von Aluminium, Strontium, Chlor und Nitrat | 43 |
| 3. | Konzentrationen von Sulfat und Silizium | 44 |
| 4. | Hinweis zu den Konzentrationen von Ammonium, Arsen, Cobalt, Kupfer, Eisen und Brom | 44 |

II. Einleitung

A. Hintergrund

Infolge der Klimaerwärmung entstehen viele neue Phänomene, die heute und in der Zukunft Mensch und Umwelt vor grosse Herausforderungen stellen (und stellen werden). Insbesondere das Abschmelzen von Eis steht hier im Fokus: Neben dem an der Oberfläche sichtbaren Abschmelzen der Gletscher gibt es auch unter der Erdoberfläche in unmittelbarer Tiefe Eiskörper, welche der Temperaturzunahme der Erde ausgesetzt sind. Es handelt sich hierbei um sogenannte Blockgletscher. Je nachdem, welche Gesteinslithologien und welche Minerale sich im und um dem Blockgletscher befinden, können die Folgeprozesse des Abschmelzens auf längere Zeit hinweg negative Auswirkungen auf die Gesundheit von Mensch und Tier haben.

So wurde man auf weisse Ablagerungen in diversen Bachbetten im Schweizer Kanton Graubünden (Ingold, 2020) aufmerksam. Mit dem Abschmelzen des Eises wird u. a. das Mineral Pyrit (FeS_2) freigesetzt und oxidiert. Einerseits kann man dies an braun-rostigen Ablagerungen von Eisen auf umliegenden Gesteinen erkennen, andererseits ist die Oxidation auch im Wasser messbar: Wenn Sulfide wie etwa Pyrit in Kontakt mit Wasser und Sauerstoff gelangen, dann werden sie oxidiert. Dies hat eine erhebliche pH-Erniedrigung zur Folge, da sich Schwefelsäure bildet. Bei einem niedrigen pH-Wert (pH = 3 – 4) ist die Löslichkeit von Al^{3+} erhöht, was bedeutet, dass die gelösten Kationen im Wasser mittransportiert werden. Wenn der pH-Wert jedoch wieder zunimmt, werden Aluminiumverbindungen ausgefällt und lagern sich so entlang des Bachbetts ab (Ingold, 2020). Diese pH-Erhöhung kann z. B. durch den stetigen Zufluss von pH-neutralem Wasser (pH = 6,5 – 8,5) erklärt werden. Dadurch ist eine grau-weiße Bedeckung des Bachbodens sichtbar, diese Substanz wurde von Ingold (2020) genauer analysiert. Es handelt sich hierbei um ein nanokristallines, hydratisiertes Aluminiumsulfat, welches gut Arsen sorbieren kann.

Dieses Phänomen kommt nicht nur in Graubünden vor. Auch an verschiedenen anderen Orten auf der Welt wurden diese weissen Ablagerungen in Bachbetten beobachtet: zum Beispiel in den Pyrenäen (Zarroca et al., 2021) oder in Summit County, Colorado, (Todd et al., 2012). Obwohl die Geologie an allen Stellen etwas verschieden ist, ist das Phänomen doch immer auf das Abschmelzen eines Eiskörpers infolge der Klimaerwärmung zurückzuführen. Somit sind diese weissen Ablagerungen ein sehr aktuelles, noch wenig erforschtes Phänomen: Ihr erstmaliges Auftreten im Val Costainas wird auf den Anfang der 2000er-Jahre geschätzt (Ingold, 2020), im Val Lavirun im Engadin soll es diese Ablagerungen seit 35 Jahren geben (Wanner et al., 2018).

Durch den erniedrigten pH-Wert des Wassers wird aber nicht nur Aluminium mobilisiert, auch andere Stoffe werden durch die Produktion von Schwefelsäure aus dem Gestein gelöst. Diese gelangen entweder direkt in das Bachwasser und werden mit dem Bachlauf transportiert; oder sie werden davor noch im Eis des Permafrostkörpers zwischengespeichert bzw. angereichert und erst beim Abschmelzen mobilisiert. Manche dieser gelösten Stoffe fällen selbst nach pH-Erhöhung nicht aus und können durch das Bachwasser auch in das Grundwasser gelangen (Karl Krainer et al., 2015). Dabei kann es sich um diverse gelöste Substanzen handeln, z. B. Magnesium, Mangan oder Fluor. Eine zu hohe Konzentration einiger dieser Stoffe im Grundwasser kann gesundheitsschädlich sein und könnte in den kommenden Jahren zum Risiko werden.

Diese Arbeit befasst sich ausschliesslich mit einigen Eigenschaften des Wassers aus der Aua da Prasüra, Bach des Val Costainas (Graubünden), der seinen Ursprung an einer Blockgletscherquelle hat. Talabwärts findet man weisse Ablagerungen des hydratisierten Aluminiumsulfats im Bachbett. Diese Arbeit ist ein Folgeprojekt der Masterarbeit von Philipp Ingold. Um die Wasserqualität genauer überwachen zu können, wurden der Wasserpegel, die Wasserzusammensetzung in Bezug auf

Konzentrationen gelöster Stoffe, die elektrische Leitfähigkeit, die Wassertemperatur und die Wasserabflussmenge am Talausgang des Val Costainas gemessen. Der Fokus liegt auf vier durch den Blockgletscher mobilisierte Stoffe: Mangan, Nickel, Zink und Fluor. Berechnet und analysiert wurden die Konzentrationen und Durchflussmengen der vier Stoffe über das gesamte Jahr 2021, um einen Überblick über die genaue Situation in diesem Tal zu erhalten.

B. Motivation

Bereits mit der Industrialisierung begann die Belastung von Gewässern mit Schwermetallen und anderen toxischen Elementen. Im Zuge des Klimawandels kommen weitere Faktoren dazu, die für eine Verschlechterung der Wasser- und Trinkwasserqualität sorgen. Dieser Aspekt sollte besonders beachtet und untersucht werden. Es gibt mittlerweile diverse Methoden, um belastetes Wasser wieder den Normen von Trinkwasser anzupassen (z. B. durch Ionen-Austausch-Prozesse oder durch Sorption), wobei die Auswahl der Methode von verschiedenen Faktoren abhängt: Neben der ursprünglichen Metallkonzentration und der Zusammensetzung des Abwassers, spielen auch die Zuverlässigkeit der Methode, die Umweltauswirkungen und die finanzielle Lage der Betroffenen eine wichtige Rolle (Fu and Wang, 2011). Im Val Costainas entsteht durch das Abschmelzen eines Permafrostkörpers auch belastetes Bachwasser: Abgesehen von der Versauerung durch Schwefelsäure werden auch Mangan und Nickel als gelöste Stoffe transportiert und überschreiten an der Blockgletscherquelle bei Weitem die Trinkwassernormen der Schweiz. Dadurch, dass dieses Phänomen nur indirekt anthropologisch bedingt ist, sollte seine Entwicklung genau beobachtet werden, um gegebenenfalls Rückschlüsse für konkrete Massnahmen zur Behandlung des Bachwassers zu treffen.

C. Ziele

Ziel der Arbeit ist eine detaillierte Überwachung der Wasserqualitäts der Aua da Prasüra am Talausgang des Val Costainas über das Jahr 2021. Es werden die Durchflussmengen von Mangan, Nickel, Zink und Fluor am Talausgang des Val Costainas im vergangenen Jahr bestimmt. Diese werden einerseits als graphische Variation dargestellt, andererseits auch faktisch als monatliche und jährliche Durchflussmenge gelistet. Mithilfe der Berechnung der höchsten Konzentration von jedem der vier gelösten Stoffe kann ein direkter Vergleich mit den Trinkwassernormen der Schweiz gemacht werden. Dadurch kann eine potentielle Belastung des Bachwassers der Aua da Prasüra definiert werden. Dies gilt für das Jahr 2021 und kann als erste Information über die wichtigsten Gestein-Wasser-Interaktionsreaktionen innerhalb des Blockgletschersystems im Val Costainas genutzt werden.

III. Theoretische Einführung

A. Beschreibung des Gebiets

Das untersuchte Gebiet befindet sich im Südosten der Schweiz, genauer in einem Seitental des Münstertals im Kanton Graubünden (*Abbildung 1*). Der Bach Aua da Prasüra fliesst aus dem Val Costainas nahe der italienischen Grenze. Am oberen Teil des Tals befindet sich auf 2710 m. ü. M. (swisstopo 2021) ein Blockgletscherkörper (*Abbildung 2*) in unmittelbarer Tiefe und seine Blockgletscherquelle fliesst in die Aua da Prasüra. Am Bachlauf entlang sind auf 4800 m Länge (Ingold, 2020) weisse Ablagerungen des nanokristallinen, hydratisierten Aluminiumsulfats (*Abbildung 3*) auf Geröll und Sedimenten zu beobachten (*Abbildungen 4 und 5*).

Ausser Viehhaltung sind keine anthropogenen Aktivitäten zu vermerken. Im Jahr 2021 wurde bei Feldbegehungen beobachtet, dass die Schneeschmelze mit Ende Juni vergleichsweise spät stattgefunden hatte und dass der erste Schneefall im Val Costainas auf den 01. November 2021 datierte.

Wie von Ingold (2020) beobachtet, gibt es hauptsächlich zwei Gesteinslithologien im studierten Gebiet: Quarz-reiche Orthogneise und stark verwitterten, pyrithaltigen Glimmerschiefer. Neben stark verwitterten Alkalifeldspäten und Biotit besteht der Glimmerschiefer hauptsächlich aus Chlorit, Muskovit und Quarz. Einige Sulfide, wie etwa Pyrit (FeS_2) und Chalkopyrit ($CuFeS_2$), genauso wie das Oxid Ilmenit ($FeTiO_3$), fügen sich noch zu dieser Gesteinszusammensetzung hinzu. Der Orthogneis besteht zu über 90 % aus Quarz und Feldspat, somit ist vor allem der Glimmerschiefer verwitterungsanfällig und durch die Bildung von Eisenoxiden und -hydroxiden mit einer rostfarbenen Bedeckung überzogen.

Das Gebiet gehört zu den oberostalpinen Gesteinseinheiten. Morphologisch sind quartäre Verwitterungsstrukturen zu beobachten, ganz besonders Hangschutt und Moränen (swisstopo, 2021). Das Gebiet ist von November bis Juni mit Schnee bedeckt, somit ist der Wasserabfluss aus dem Tal vor allem von Temperaturschwankungen und Regenfällen abhängig. Die genaue Grösse des Eiskörpers wurde noch nicht bestimmt, jedoch ist er flächenmässig etwa 100 x 200 m gross.

Während der ersten Analysen wurde in diesem Gebiet eine auffällig hohe Konzentration an Nickel, Zink, Mangan und Fluor im Bachwasser der Aua da Prasüra festgestellt. Ingold (2020) hat für Mangan eine Konzentration von 9,5 mg / L gemessen, für Nickel 2,2 mg / L, für Zink 2,3 mg / L und für Fluor 12,6 mg / L. Trinkwassernormen in der Schweiz (Fedlex, 2021) liegen für Mangan bei max. 0,05 mg / L, für Nickel bei 0,02 mg / L, für Zink bei 5 mg / L und für Fluor bei 1,5 mg / L. Durch diese massgebende Überschreitung liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den genannten Elementen.

Das Amt für Natur und Umwelt des Kantons Graubünden hat am Talausgang des Val Costainas (AP4, *Abbildung 1*) eine hydrologische Messstation (*Abbildung 6*) installiert, welche alle zehn Minuten den Wasserpegel, die Temperatur und die elektrische Leitfähigkeit des Bachwassers misst. Diese Daten werden auf der Internetseite des Amtes für Natur und Umwelt Graubünden (Amt für Umwelt, 2022) hochgeladen und ständig aktualisiert.

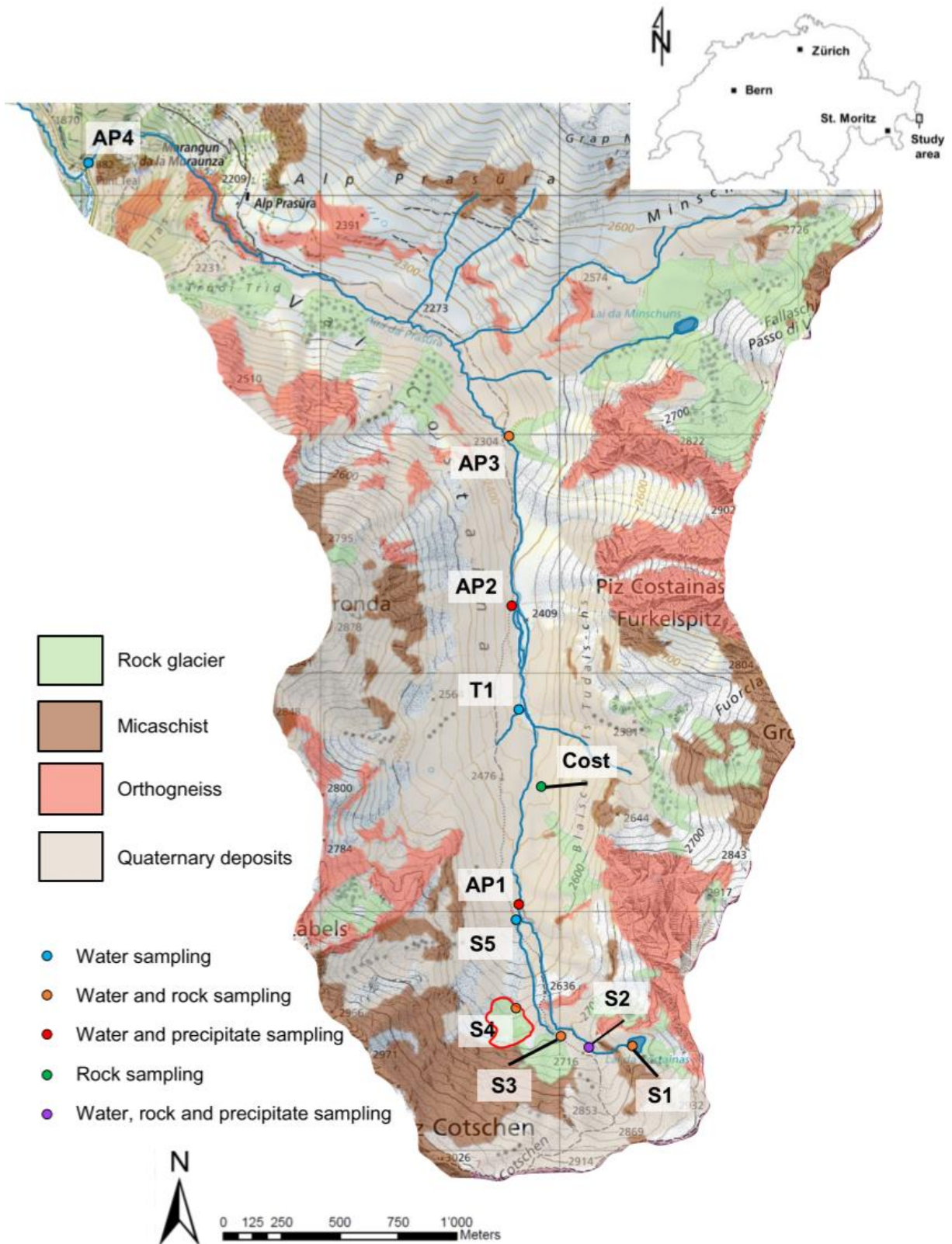


Abbildung 1: geologische Karte des Val Costainas nach Ingold (2020). Der für diese Arbeit relevante Blockgletscher (rot eingekreist) befindet sich oberhalb von S4.



Abbildung 2: Vermutete Lokalisierung des Permafrostkörpers (rote Linie) in unmittelbarer Tiefe (S3 – S4)



Abbildung 3: Ablagerung des hydratisierten Aluminiumsulfats auf Geröll und Sedimente des an dieser Stelle trockenen Bachbetts (AP4)



Abbildungen 4 und 5: Ablagerung des hydratisierten Aluminiumsulfats entlang der Aua da Prasüra im Val Costainas



Abbildung 6: Messstation (AP4)

B. Blockgletscher

Blockgletscher bestehen aus kontinuierlich gefrorenem Lockermaterial, haben eine zungenförmige Morphologie und bewegen sich langsam das Tal hinunter. Es handelt sich also um gefrorene Permafrostkörper, die mit Schutt bedeckt sind. Sie können saisonal auch gefroren sein und bis zu mehrere Meter Mächtigkeit erreichen. Am unteren Teil jedes Blockgletschers gibt es eine Wasserquelle, deren Temperatur immer unter 1,5 °C liegt, jedoch ist ein oberflächlicher Abfluss am Fuss des Blockgletschers meistens nicht sichtbar (Karl Krainer, 2015, K. Krainer, 2015). Laut Barsch (1996) ist die Übersättigung durch interstitielles Eis eine charakteristische Eigenschaft von Blockgletschern, man spricht dann von sogenanntem Eiszement. Von Mair et al. (2015) wurden zwei Kernbohrungen am Lazaun-Blockgletscher in Schnals (Öztaler Alpen) durchgeführt. *Abbildung 7* zeigt einen Ausschnitt eines Bohrkerns in 20 m Tiefe. Einerseits ist in diesem Bild die sehr unterschiedliche Korngrößenverteilung bemerkenswert (feines tonig-siltiges Material sowie grobe Komponenten mit einer Größe von ungefähr 10 cm), andererseits ist auch das interstitielle Eis und die feine Eisschicht auf dem Bohrkern auffallend. Diese Probe zeigt also, dass der Blockgletscher aus diversen Komponenten besteht und stark an Eis gesättigt ist. Das Eis ist im Blockgletscher matrixähnlich verteilt: fast überall als dünne Schicht zwischen den Komponenten oder als kleine Einschlüsse als Füllung von Porenraum. Somit gibt es eine grosse Oberfläche für den Kontakt zwischen Gestein und Eis.

Bei Untersuchungen des Blockgletschereises im Schnalstal durch Karl Krainer (2015) hat sich herausgestellt, dass dieses u.a. an Schwermetallen angereichert ist. Es wurden bis zu 0,49 mg / L Nickel gemessen, 0,705 mg / L Zink und 4,826 mg / L Mangan. Da es im Val Costainas ähnliche Lithologien gibt und ähnliche Beobachtungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit und Elementkonzentrationen der Blockgletscherquelle gemacht wurden, ist ein entsprechendes Ergebnis zu erwarten. Das Blockgletschereis könnte ebenfalls mit einigen Schwermetallen angereichert sein. Das liegt daran, dass die Schwermetalle durch Gesteinsverwitterung aus Mineralen herausgelöst und im Eis gespeichert werden. Vermutlich führt das Abschmelzen des Blockgletschereises zur Freisetzung und Mobilisierung der Schwermetalle.



Abbildung 7: Ausschnitt eines Bohrkerns des Lazaun-Blockgletschers (Süd-Tirol) nach Mair et al. (2015). Dieser Eiskern befindet sich in 20m Tiefe.

Andere ausschlaggebende Parameter für die Beschreibung von Blockgletschern sind die Fließbewegungen, die Temperatur in der Schuttlage, die Korngrößenverteilung und die Hydrologie. Allgemein fließt das Wasser in der ungefrorenen Schuttlage, also hauptsächlich an der Oberfläche des Permafrostkörpers, und dies ab der Schneeschmelze bis zum Wiedergefrieren gegen Ende des Jahres (K. Krainer, 2015). Diese Fließbewegung ist in *Abbildung 8* durch die dunkelblauen Pfeile gekennzeichnet. Der mit hellblauen Pfeilen gekennzeichnete Basisabfluss hat sehr unterschiedliche Residenzzeiten, im Schnitt beträgt eine Residenzzeit etwa sieben Monate (Jones et al., 2019). Der Basisabfluss findet immer statt und ist im Vergleich zur schnellen Strömungskomponente (dunkelblaue Pfeile) langsamer. Die längere Residenzzeit spricht dafür, dass sich das Wasser lange am unteren Teil des Blockgletschers aufhält. Dort ist die Basisschicht feinkörniger, wodurch die hydraulische Leitfähigkeit erniedrigt wird. Je nach Saison macht der Basisabfluss von der Blockgletscherquelle mengenmässig unterschiedlich viel aus: Im Winter besteht das ausfliessende Wasser ausschliesslich aus dem Basisabfluss, beim Schmelzen des Schnees ist diese Komponente für die Blockgletscherquelle vernachlässigbar.

Der Ausfluss aus dem gefrorenen Teil ist viel niedriger als der aus dem gesamten Blockgletscher und allgemein im Vergleich zum Eisvolumen geringer (Karl Krainer et al., 2015).

Fast immer ist die elektrische Leitfähigkeit in der Blockgletscherquelle niedrig. Wenn diese aber erhöht ist, dann werden damit viel im Wasser gelöstes Nickel und andere Schwermetalle in Verbindung gebracht (K. Krainer, 2015), denn je mehr dieser Stoffe im Wasser gelöst sind, desto höher ist die elektrische Leitfähigkeit.

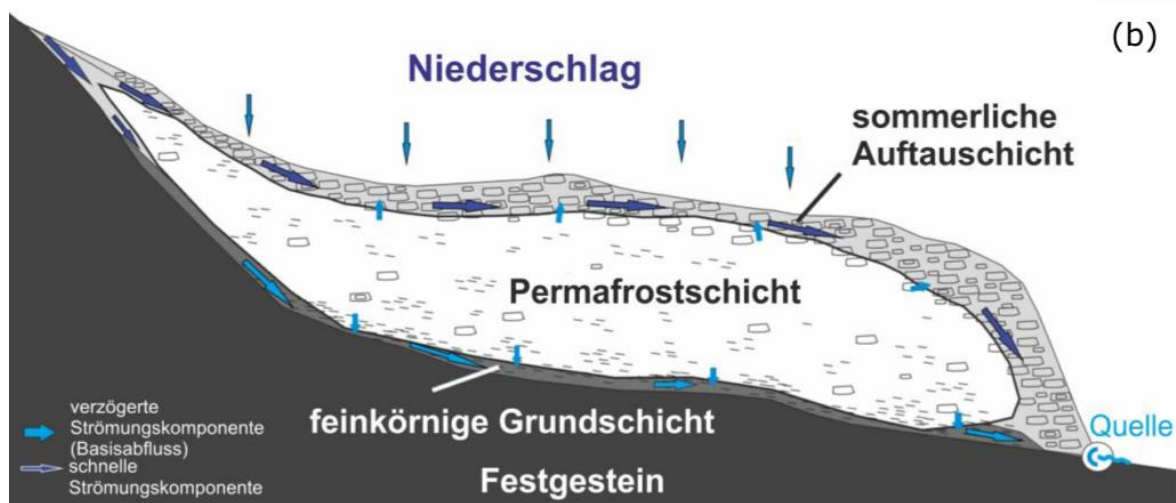


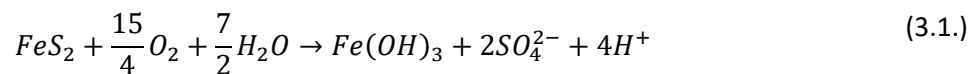
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Fließwege durch einen intakten Blockgletscher nach Winkler et al. (2019) (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Permafrost im Festgestein nicht dargestellt). Das Wasser fließt in den ungefrorenen Schuttlagen.

Im Fall des Val Costainas wurde der Permafrostkörper (noch) nicht genauer untersucht. Blockgletscher kann man in zwei Kategorien unterteilen (K. Krainer, 2015): (i) intakte Blockgletscher, die einen Eiskörper vorweisen und durch ihre Dynamik in aktive (Bewegung um einige Zentimeter bis Dezimeter bergabwärts) oder inaktive Blockgletscher (stationär) und (ii) fossile Blockgletscher, die meistens schon mit Pflanzen bewachsen sind und keinen Eiskörper mehr haben. In *Abbildung 3* kann man keinen pflanzlichen Bewuchs des Blockgletschers erkennen, weswegen es sich hier zwingend um einen intakten Blockgletscher handelt. Da die Dynamik noch nicht gut genug erforscht wurde, kann keine Aussage über einen aktiven oder inaktiven Blockgletscher im Val Costainas gemacht werden. Oftmals ist diese Unterscheidung schwierig zu messen und erkennen (K. Krainer, 2015).

Neben der Stabilisierung von grossen Schuttmassen und steilen Felswänden (K. Krainer, 2015) ist die Rolle von intakten Blockgletschern nicht zu unterschätzen, da ihre hydrologische Speicherkapazität und Verweilzeit im Vergleich zu intakten Gletschern viel grösser ist (Jones et al., 2019). Laut einer Studie von Hausmann et al. (2013) würde das komplette Abschmelzen des Blockgletschereises (i) den Abfluss im späteren Herbst und über die Winterzeit in Kombination mit wenigen Niederschlagsereignissen insgesamt vergrössern und (ii) zur Verringerung des Abflusses während den Abflussspitzen führen.

C. Pyritoxidierung und Schwermetalle

Wenn Pyrit in Kontakt mit Wasser und Sauerstoff kommt, dann oxidiert das Mineral. Dabei werden H^+ -Ione und Schwefelsäure freigesetzt, die den pH-Wert erniedrigen (Gleichung 3.1.).



(Ingold, 2020)

Das Oxidieren von Sulfiden kann durch anthropogene Aktivitäten oder auf natürliche Art ausgelöst werden. Im Val Costainas handelt es sich um ein natürliches Phänomen, man spricht dann von einer sauren Entwässerung von Gesteinen (acid rock drainage). Die Sulfidoxidation und -verwitterung führt dazu, dass eine grosse Menge an Schwermetallen (i) aus den Sulfiden gelöst und (ii) talabwärts in Folge der Bildung von Schwefelsäure aus den umliegenden Gesteinen gelöst werden (Appelo and Postma, 2005).

Es gibt keine einheitliche Definition von Schwermetallen. Kriterien können Toxizität, Atomnummer, Atomgewicht oder Dichte sein. In den Umweltwissenschaften sind Schwermetalle als Spurenelemente mit potenziell verhängnisvollen Folgen auf die menschliche Gesundheit definiert. Dazu gehören Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Nickel, Blei und Zink (Ingold, 2020). Eine für diese Arbeit besonders wichtige Eigenschaft von Schwermetallen ist die sehr hohe Löslichkeit in sauren Gewässern (Ingold, 2020).

Im Fall der vier gelösten Stoffe, auf denen der Schwerpunkt in dieser Arbeit liegt, gelten Zink und Nickel also als Schwermetalle. Zwar ist Mangan auch ein Spurenelement, zählt aber nicht bei jeder Definition zu den Schwermetallen. Fluor wird ausnahmslos nicht dazu gezählt. Alle vier gelösten Stoffe befinden sich in geringen Mengen im menschlichen Körper und sind zum Teil auch nötig, damit die biochemischen Prozesse gut funktionieren. Allerdings kann eine erhöhte Konzentration verheerende Folgen haben. Dies gilt besonders für Fluor: Zur Zahnschmelzhärtung ist Fluor notwendig und befindet sich deshalb in fast jeder Zahnpasta, jedoch führt eine zu hohe Einnahme zu einer Vergiftung und / oder zu Skelettanomalien. Ein bekanntes Beispiel ist die Fluorose im Nalgonda District im Südosten Indiens. Das Wasser ist dort stark fluoridhaltig und die dadurch ausgelösten Knochenfehlbildungen der Menschen sind nicht reversibel (Ramamohana et al., 1993). Bei einer Nickelvergiftung sind vor allem Hauterkrankungen typisch, aber auch Kopfschmerzen, Schwindel und Atemnot mit teils tödlichem Ausgang möglich (De Gruyter, 1986). Eine erhöhte Mangankonzentration im Körper kann z. B. eine akute, fieberhafte Lungenentzündung oder Magen-Darm-Schädigungen, sowie chronisch neurologische Störungen (parkinson-ähnliche Symptome) nach sich ziehen (De Gruyter, 1986, De Gruyter, 1994). Schmerzhaft entzündungen der Verdauungsorgane gefolgt von Erbrechen sind Anzeichen einer Zinkvergiftung (De Gruyter, 1986).

Im Val Costainas hat Ingold (2020) die Quelle für Nickel, Zink und Mangan durch EDX-Analysen herausgefunden: Nickel und Zink sind gemeinsam mit Cobalt als Spurenelemente in Pyrit angereichert, Mangan wurde vor allem in Ilmenit gefunden. Man fand jedoch keine Mineralphase mit einer Fluorkonzentration über dem Erkennungsgrenzwert.

Durch XRF-Analysen hat sich herausgestellt, dass Manganoxid, Nickel und Zink immer nur im Glimmerschiefer angereichert sind. Es wurde nur selten eine Anreicherung an Fluor im Glimmerschiefer gemessen, aber an den Stellen, an denen Fluor nachgewiesen werden konnte, ist die Konzentration extrem hoch (Ingold, 2020).

Ingold (2020) (i) stellte weiterhin eine Zunahme des Bachwasser-pH-Werts der Aua da Prasüra talabwärts fest, während (ii) die Konzentrationen der gelösten Stoffe Mangan, Nickel, Zink und Fluor talabwärts abnehmen. Durch zufließende Seitenbäche in die Aua da Prasüra nimmt einerseits der Wasserabfluss zu. Andererseits führt das Zufließen auch zur Verdünnung des Wassers der Permafrostquelle: Durch das hinzugeführte Wasser nehmen die Konzentrationen der gelösten Stoffe vergleichsweise ab.

D. Bildung der weissen Ablagerungen

Entlang des Bachbetts wird nanokristallines hydratisiertes Aluminiumsulfat ($Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 3 - 5H_2O$) ausgefällt (Ingold, 2020), welches als weisse Ablagerungen sichtbar ist (*Abbildungen 2, 4 und 5*). Diese Mineralbildung kann laut Bigham & Nordstrom (2019) diverse Gründe haben: (i) Al-reiche Tone reagieren mit sauren Sulfatlösungen aufgrund der Pyritoxidation (ii) saures, Al-reiches Sulfatwasser vermischt sich mit pH-neutralem Wasser; (iii) saure, Al-reiche Sulfatlösungen werden durch Karbonatminerale neutralisiert. Somit können sich laut Bigham & Nordstrom (2019) diverse lösliche Sulfate und unlösliche hydratisierte Sulfatminerale bilden. Ingold (2020) zeigte, dass die zweite Hypothese auf die Bedingungen im Val Costainas zutrifft: Aufgrund von (i) saurem, Al-reichem Sulfatwasser und (ii) einer Zunahme des pH-Werts, sinkt die Löslichkeit von Al^{3+} , wodurch es zu einer Ausfällung von hydratisiertem Aluminiumsulfat kommt. Punkt (i) wird durch die Pyritoxidation bedingt und Punkt (ii) findet durch den Zufluss von pH-neutralem Wasser in die Aua da Prasüra statt. Da das Blockgletscherwasser nahe an der Sättigung von Aluminiumsulfat ist, reichen schon minimale Änderungen des pH-Werts aus, damit hydratisiertes Aluminiumsulfat ausfällt (Ingold, 2020). Andererseits kann der pH-Wert auch durch die Auflösung von Feldspat, Glimmer und Chlorit ansteigen: Diese Minerale werden durch die Interaktion mit saurem Wasser aus dem Nebengestein gelöst. Bei dieser Reaktion werden H^+ -Ionen verbraucht, folglich steigt der pH-Wert (Ingold, 2020).

Wird die Entfernung zum Blockgletscher grösser, nehmen die weissen Ablagerungen wieder ab. Das liegt daran, dass das Al/SO_4 -Verhältnis nicht mehr stimmt und somit keine Ausfällung des Aluminiumsulfats mehr möglich ist (Ingold, 2020).

Für die Bindung und den Transport von toxischen Elementen spielen laut Bigham & Nordstrom (2019) neben Eisen- auch Aluminiumausfällungen eine wichtige Rolle, letztere meistens in Form von Aluminiumsulfaten. Dies konnte bei der Mobilisierung von Arsen bestätigt werden. Im Val Lavirun, das im Engadin liegt und eine ähnliche tektonische Geschichte mit ähnlichen Gesteinslithologien (pyrit-haltige Metasedimente) hat (Ingold, 2020), wurde auch eine Ausfällung von nanokristallinem, hydratisiertem Aluminiumsulfat beobachtet und von Wanner et al. (2018) analysiert. Dabei hat sich ebenfalls herausgestellt, dass dieses Aluminiumsulfat eine sehr effiziente chemische Substanz ist, um Arsen-Anionen ($H_2AsO_4^-$) durch Sorption zurückzuhalten. In der Tat hat das Aluminiumsulfat durch seine nanokristalline Struktur eine hohe spezifische Oberfläche (high specific surface area), wodurch eine gute Anionen-Austauschkapazität vorliegt: Das in der Struktur eingebaute SO_4^{2-} kann leicht durch Oxianionen wie etwa Arsenate ersetzt werden (Ingold, 2020). Eventuell könnte das hydratisierte Aluminiumsulfat auch noch andere Ionen aufhalten (z. B. Selen (Ingold, 2020)) und als Mittel für eine Verbesserung der Wasserqualität insbesondere bei sauren Gewässern eingesetzt werden (Carrero et al., 2017).

IV. Methoden

A. Beprobieren

Die Messstation wurde vom Kanton Graubünden aufgebaut und zur Verfügung gestellt. Sie befindet sich am Talausgang des Val Costainas (bei AP4, *Abbildung 1*) und misst permanent die Temperatur, den Wasserpegel und die elektrische Leitfähigkeit der Aua da Prasüra.

Von Mitarbeiter*innen des Naturparks Biosfera Val Müstair wurden alle zwei Wochen Wasserproben entnommen: Es handelt sich um zwei Fläschchen mit etwa 250 ml Füllmenge, die mit Bachwasser vom Talausgang gefüllt wurden. Um die Probe besser zu erhalten, wurde einer der beiden Flaschen mit einem Tropfen Säure (HNO_3 30 %) versetzt. Einerseits verhindert dies die Sorption von Kationen an der Oberfläche der Flasche, andererseits wird dadurch auch die mikrobielle Aktivität verhindert, welche die Wasserzusammensetzung verändern könnte. Aufgrund der speziellen Wasserzusammensetzung der Aua da Prasüra ist eine Kalzitausfällung unwahrscheinlich, jedoch wird durch die Hinzugabe von HNO_3 diese Ausfällung und somit die veränderte Konzentration von Ca^{2+} und weiteren Kationen verhindert.

Zwischen März und Oktober 2021 sind Christoph Wanner und Hoda Moradi etwa einmal im Monat in das zu untersuchende Gebiet gereist, um diverse Messungen zu machen und die von Biosfera Val Müstair genommenen Proben mitzunehmen, damit das Institutslabor diese untersuchen konnte. Im September 2021 habe ich sie begleitet, um das Gebiet und die Messstation kennenzulernen. Dadurch liegen einmal im Monat manuell gemessene Daten für den Abfluss und die elektrische Leitfähigkeit vor. Diese Messungen wurden am Talausgang (AP4, *Abbildung 1*) durchgeführt, weil das unmittelbar am Ausgang des Permafrostkörpers aufgrund des unterirdisch fließenden Wassers nicht möglich war. Um den Abfluss zu messen, wurde Bachwasser in einen Kanister gefüllt und Salz darin aufgelöst. Die aufgelöste Salzmenge variierte zwischen 1 – 2 kg, je nach elektrischer Leitfähigkeit und Abflussmenge. Dabei ist zu beachten, dass die elektrische Leitfähigkeit durch die Salz-Zugabe um ein Drittel erhöht wird. Diese Salz-Wasser-Mischung wurde dann in den Bach geschüttet und die elektrische Leitfähigkeit von einer Sonde (TQ-S Abflusssystem von tytec AG (2016)) 5 – 10 m bachabwärts gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit hängt stark von der Temperatur ab, deswegen wurde bei der manuellen Messung die Temperatur immer auf 25 °C normalisiert. Das zuvor auf die Messstelle normierte Gerät berechnet aus der Integration der gemessenen Kurve der elektrischen Leitfähigkeit eine analytische Gleichung für den Abfluss. Durch die Kombination dieser Abflussberechnung und den von der Messstation gemessenen Werten des Wasserpegels konnte eine Pegel-Abflussbeziehung erstellt werden. Dadurch kann für jeden gemessenen Wasserpegel ein Abfluss berechnet werden.

B. Chemische Analysen

Im Labor des Instituts wurden die Proben auf diverse gelöste Stoffe überprüft. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Mangan, Nickel, Zink und Fluor. Die ersten drei gelösten Stoffe wurden mit der Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) Methode gemessen, da sie als Elemente bestimmt wurden. Fluor hingegen wurde als Anion, also als Fluorid F^- , mit der Ion Chromatography (IC) Methode gemessen. Die relative Messunsicherheit durch die Laboranalysen von Mangan und Fluor beträgt 5 %, die von Nickel 6 % und die von Zink 4 %.

Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Fluor, Ammonium, Chlorid, Bromid, Nitrat und Sulfat wurden als Ion mit der IC-Methode gemessen. Aluminium, Arsen, Kobalt, Kupfer, Eisen, Strontium und Silizium wurden hingegen als Element mit der ICP-OES-Methode. Zusätzlich wurden die Wasserproben auch auf ihren Kohlenstoffgehalt untersucht und die Konzentrationen von HCO_3 und CO_3 vom Labor berechnet. Diese Daten sind für diese Arbeit aber nicht relevant.

Damit die Konzentrationsmessungen miteinander übereinstimmen, wurden sie immer mit der elektrischen Leitfähigkeit, die bei der manuellen Messung mit der Sonde gemessen wurde, korreliert. Dadurch erhielt man kontinuierliche Konzentrationsbestimmungen, die miteinander übereinstimmen.

Alle Messungen sind in mg / L angegeben.

C. Durchflussmengen der Elemente Mangan, Nickel, Zink und Fluor

Um auf die Durchflussmengen zu kommen, wurde der ermittelte Abfluss mit der ermittelten Konzentration multipliziert. Anschliessend wurde das Ergebnis noch von mg pro Sekunde in kg pro Tag umgerechnet.

$$f_{\text{gelöster Stoff}} = \frac{Q * c_{\text{gelöster Stoff}} * 60 * 60 * 24}{1'000'000} \quad (4.1.)$$

Durchflussmenge des gelösten Stoffs f [kg / Tag], Abfluss Q [L / s],
Konzentration des gelösten Stoffs c [mg / L]

V. Ergebnisse

A. Wasserpegelkurve



Abbildung 9: Diagramm des Wasserpegels der Aua da Prasūra am Talausgang im Jahre 2021

Der Wasserpegel (Abbildung 9) liegt in den Zeiträumen Jahresbeginn bis Ende April und ab Ende September bis Jahresende relativ konstant zwischen 6 und 8 cm. In den ersten beiden Aprilwochen sind einige starke Ausreisser zu beobachten.

In der Sommerzeit ist ein schneller Anstieg des Wasserpegels im Mai verzeichnet, das Maximum wird Anfang Juni mit über 25 cm erreicht. In diesem Monat sind leichte Variationen zu beobachten, der Pegel bleibt konstant zwischen 20 und 25 cm, er ist somit allgemein sehr hoch. Ende Juni fällt die Kurve auf unter 15 cm ab. Im Juli bleibt der Pegel konstant, bevor er gegen Ende des Monats auf knapp über 10 cm abfällt. Anfang August ist ein zweiter Anstieg der Kurve zu beobachten, sie steigt auf über 15 cm an. Ab dann nimmt der Wasserpegel sehr stark ab, er sinkt auf 5 cm bis Ende September. Nachdem der tiefste Wert erreicht wurde, nimmt der Pegel Anfang Oktober nochmals um ein paar Zentimeter zu.

B. Kurve der elektrischen Leitfähigkeit

Elektrische Leitfähigkeit der Aua da Prasüra in 2021

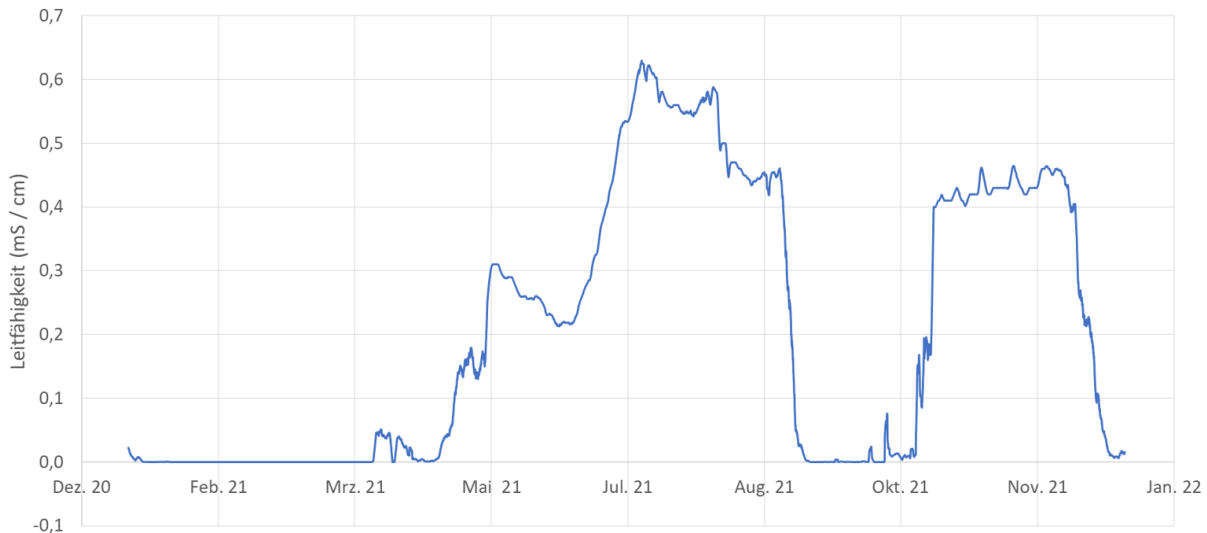


Abbildung 10: Diagramm der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers der Aua da Prasüra am Talausgang im Jahre 2021

Die elektrische Leitfähigkeit (*Abbildung 10*) liegt bis Mitte April nahezu bei 0 mS / cm und steigt bis Mitte Mai auf 0,30 mS / cm an. Nachdem die Kurve um 0,1 mS / cm über drei Wochen abnimmt, steigt der Wert der elektrischen Leitfähigkeit bis Mitte Juli stark an, um ihren Maximalwert bei über 0,60 mS / cm zu erreichen. Nachdem die Kurve bis Anfang September auf 0,45 mS / cm nur leicht abfällt, nimmt sie binnen einigen Tagen so stark ab, dass sie bei 0 mS / cm liegt. Bis Mitte Oktober bleibt die elektrische Leitfähigkeit bei knapp 0 mS / cm, bevor sie Ende des Monats ein zweites Mal ansteigt, dieses Mal auf über 0,40 mS / cm. Sie bleibt bis Anfang Dezember hoch und relativ konstant (zwischen 0,40 und 0,50 mS / cm) und fällt wieder auf knapp 0 mS / cm zum Jahresende ab.

Höchstwahrscheinlich sind diese Messungen der elektrischen Leitfähigkeit durch die Messstation zum Teil fehlerhaft. Dies dürfte auf einen zu tiefen Wasserpegel zurückzuführen sein, als die Sonde nicht mit Wasser benetzt war. Dadurch hat die Messstation zeitweise eine elektrische Leitfähigkeit von 0 mS / cm gemessen, was wenig wahrscheinlich ist.

C. Abflusskurve

1. Abflussberechnungen

a) 01. Januar bis 23. März 2021

Am 23.03.2021 wurde der Abfluss vor Ort im Val Costainas gemessen und betrug 53 L / s. Dieser Wert wurde als Konstante im Zeitraum zwischen dem 01.01.2021 und dem 23.03.2021 angenommen. Durch die Schneebedeckung des Tals im Winter und durch den teilweise vereisten Bach sind die von der Messstation gemessenen Werte des Wasserpegels bis zum 21.04.2021 fehlerhaft.

Für die Fehlerberechnung des Abflusses in diesem Zeitraum wurde ein relativer Wert von 20 % Abweichung benutzt (s. *Anhang*).

b) 23. März bis 21. April 2021

Ab dem 21.04.2021 sind die Daten der Messstation nicht mehr fehlerhaft. Dieses Datum wurde mithilfe der Wasserpegelkurve (*Abbildung 9*) abgeschätzt. Zu diesem Zeitpunkt wurde von der Messstation ein Wasserpegel von 8,1 cm gemessen. Der daraus berechnete Abfluss lag bei 228,89 L / s. Um zwischen dem 23.03.2021 und dem 21.04.2021 einen gleichmässigen Anstieg des Abflusses zu erhalten, wurde

eine lineare Interpolation erstellt: Dem vorherigen Wert des Abflusses wurde immer eine Konstante $k = 0,0428581871$ addiert.

Auch in diesem Zeitraum wurde für die Fehlerberechnung des Abflusses ein relativer Wert von 20 % Abweichung benutzt (s. *Anhang*).

c) 21. April bis 31. Dezember 2021

Um den Abfluss mithilfe der Daten der Messsäule zu berechnen, wurde eine Gleichung (5.1.) durch Excel generiert (*Abbildung 11*). Diese stellt sich aus zwei verschiedenen Arten an Messdaten zu bestimmten Zeitpunkten zusammen (*Tabelle 6 im Anhang*): aus den Abflusswerten in Litern pro Sekunde, die vor Ort gemessen wurden, und aus dem Wasserstand in Zentimetern von der Messstation aus gemessen. Die Messstation hat den Wasserstand in Metern gemessen, somit musste dieser noch in Zentimeter umgerechnet werden.

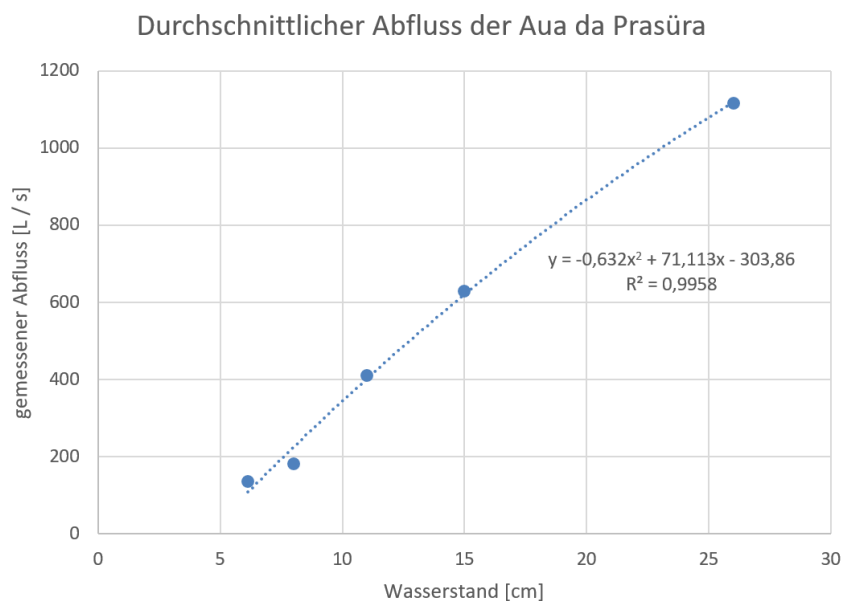


Abbildung 11: Korrelation zwischen den vor Ort gemessenen Abflüssen und den zu den gleichen Zeitpunkten während der Sommerzeit von der Messstation gemessenen Wasserpegelständen zur Berechnung der Formel (5.1.) für den durchschnittlichen Abfluss der Aua da Prasüra im Zeitraum 21.04.2021 – 31.12.2021

Für den x-Wert der Kurve wurde immer der von der Messstation gemessene Wasserstand eingesetzt.

$$Q = -0,632 * w^2 + 71,113 * w - 303,86 \quad (5.1.)$$

Abfluss Q [L / s], Wasserpegel w [cm]

Um weniger lokale Variationen und ausgeglichene Daten zu erhalten, wurde aus den erhaltenen Werten noch einen 24-Stunden-Schnitt berechnet. Letzte Werte wurden dann für die folgenden Rechnungen verwendet.

Für die Fehlerberechnung des Abflusses wurde in diesem Zeitraum ein absoluter Wert von ± 1 cm für den Wasserpegel benutzt (s. *Anhang*).

2. Spezifische Korrektur

Zwischen dem 22.09.2021 und dem 29.09.2021 waren die Werte des Abflusses ungewöhnlich tief, was auch die Werte der Durchflussmengen beeinflusst hat. Diese fehlerhaften Daten mussten ausgebessert werden, weshalb während dieses Zeitraums eine Konstante von 136,38 L / s angenommen wurde. Am 23.09.2021 wurde eine Abflussmessung vor Ort durchgeführt, welche genau diesen Wert betrug.

3. Ergebnis: Abflusskurve

Abfluss der Aua da Prasüra in 2021

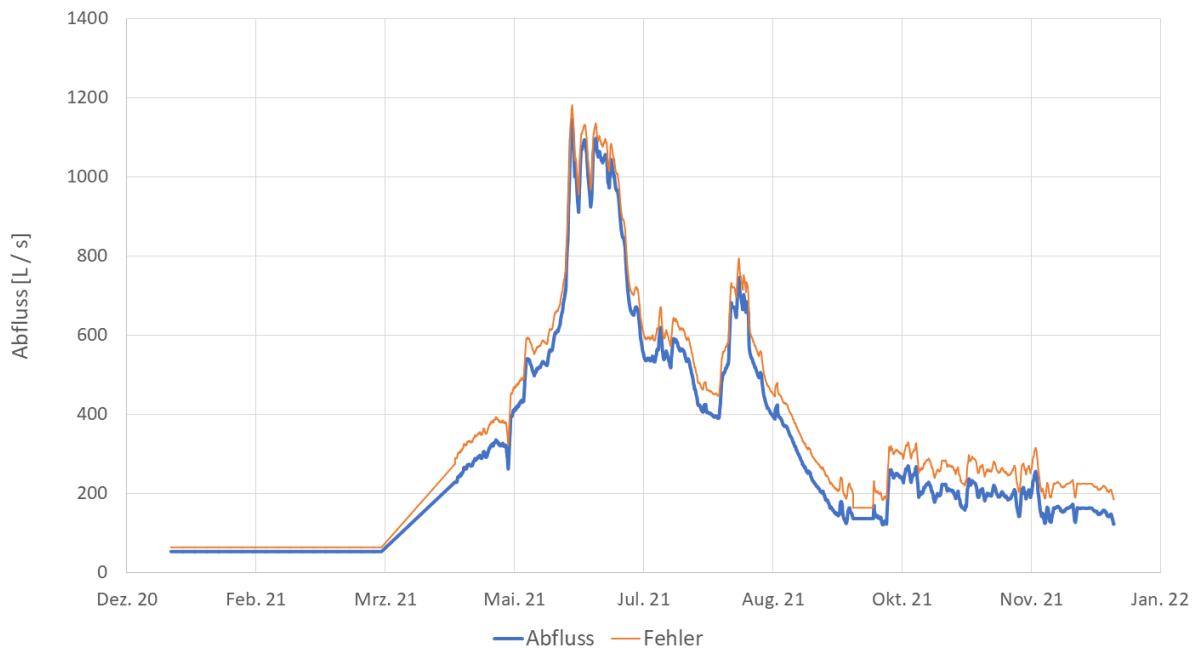


Abbildung 12: Diagramm des Abflusses (mit Fehler) am Talausgang des Val Costainas im Jahr 2021

Von Jahresbeginn bis zum 23.03.2021 liegt der Abfluss (Abbildung 12) konstant bei 53 L / s, so wurde es bei der Korrektur der Werte angenommen. Genauso ist es auch beim gleichmässigen Abflussanstieg bis zum 21.04.2021. Ab dann gelten die von der Messstation gemessenen Werte. Noch immer erkennt man einen starken Abflussanstieg bis der Maximalwert von knapp 1200 L / s Anfang Juni erreicht ist. Danach liegt der Abfluss um die 1000 L / s und bleibt somit mit einigen Variationen weiterhin hoch, bevor zwischen Ende Juni und Ende Juli ein erster starker Abfall auf 400 L / s stattfindet. In den ersten beiden Augustwochen wird eine Zunahme auf über 700 L / s verzeichnet, bevor bis Anfang Oktober ein zweiter starker Abfall auf unter 200 L / s stattfindet. Hier ist auch die Korrektur des Abflusses von Ende September als Konstante von 136,38 L / s sichtbar. Bis zum Ende des Jahres 2021 stagniert der Abfluss relativ gleichmässig um die 200 L / s und nimmt insgesamt leicht ab. Zu diesem Zeitpunkt ist dieser im Vergleich zum Jahresbeginn aber höher.

D. Konzentrationskurven der vier gelösten Stoffe

1. Festlegung der Zeiträume für die Konzentrationen

a) 01. Januar bis 13. Mai 2021 und 27. August bis 31. Dezember 2021

Da die gemessenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit (*Abbildung 10*) in diesen beiden Zeiträumen auf grosse Fehler hindeuten, konnten diese Daten der Messstation nicht benutzt werden. Deswegen wurde auf die vom Labor gemessenen Konzentrationen der vier gelösten Stoffe (*Tabelle 1*) zurückgegriffen.

Tabelle 1: Die vom Labor gemessenen Konzentrationen der vier gelösten Stoffe in den Proben zu Zeitpunkten ausserhalb der Sommerzeit

| Datum | Konz. Mn [mg / L] | Konz. Ni [mg / L] | Konz. Zn [mg / L] | Konz. F [mg / L] |
|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 22.03.2021 | <0.005 | 0,036 | 0,052 | 0,610 |
| 09.04.2021 | <0.005 | 0,021 | 0,050 | 0,596 |
| 23.04.2021 | <0.005 | 0,018 | 0,046 | 0,608 |
| 07.05.2021 | <0.005 | 0,045 | 0,068 | 0,623 |
| | | | | |
| 03.09.2021 | 0,103 | 0,136 | 0,349 | 1,21 |
| 22.09.2021 | 0,079 | 0,134 | 0,333 | 1,17 |
| 30.09.2021 | 0,100 | 0,154 | 0,408 | 1,15 |
| 11.10.2021 | 0,109 | 0,173 | 0,434 | 1,10 |
| 21.10.2021 | 0,060 | 0,156 | 0,422 | 1,04 |
| 29.10.2021 | 0,037 | 0,138 | 0,347 | 0,964 |

Anhand der gemessenen Daten wurden Zeiträume fixiert, in denen diese Konzentrationen als Konstanten angenommen wurden. In *Tabelle 2* sind die Zeiträume mit den jeweiligen Konzentrationen aufgelistet.

Tabelle 2: Definierte Zeiträume ausserhalb der Sommerszeit und zutreffende Konzentrationen der vier gelösten Stoffe

| Zeitraum | Konz. Mn [mg / L] | Konz. Ni [mg / L] | Konz. Zn [mg / L] | Konz. F [mg / L] |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 01.01.2021 – 31.03.2021 | <0.005 | 0,036 | 0,052 | 0,610 |
| 31.03.2021 – 16.04.2021 | <0.005 | 0,021 | 0,050 | 0,596 |
| 16.04.2021 – 30.04.2021 | <0.005 | 0,018 | 0,046 | 0,608 |
| 30.04.2021 – 13.05.2021 | <0.005 | 0,045 | 0,068 | 0,623 |
| | | | | |
| 27.08.2021 – 12.09.2021 | 0,103 | 0,136 | 0,349 | 1,21 |
| 12.09.2021 – 26.09.2021 | 0,079 | 0,134 | 0,333 | 1,17 |
| 26.09.2021 – 05.10.2021 | 0,100 | 0,154 | 0,408 | 1,15 |
| 05.10.2021 – 16.10.2021 | 0,109 | 0,173 | 0,434 | 1,10 |
| 16.10.2021 – 25.10.2021 | 0,060 | 0,156 | 0,422 | 1,04 |
| 25.10.2021 – 31.12.2021 | 0,037 | 0,138 | 0,347 | 0,964 |

b) 13. Mai bis 27. August 2021

Für diesen Zeitraum wurden die vom Labor gemessenen Konzentrationen zusammen mit der von der Messstation erfassten elektrischen Leitfähigkeit in Excel geplottet (numerische Daten in *Tabelle 7 im Anhang*), vom Prinzip her ähnlich wie bei der Rechnung für den Abfluss. Es wurden ausschliesslich die Messdaten des Sommers berücksichtigt, da nur in diesem Zeitraum die gemessene elektrische Leitfähigkeit nachvollziehbar ist.

Es wurden vier einzelne Geraden durch Excel generiert (*Abbildungen 13 - 16*), jede Gerade für einen gelösten Stoff.

Durchschnittliche Konzentration von Mn

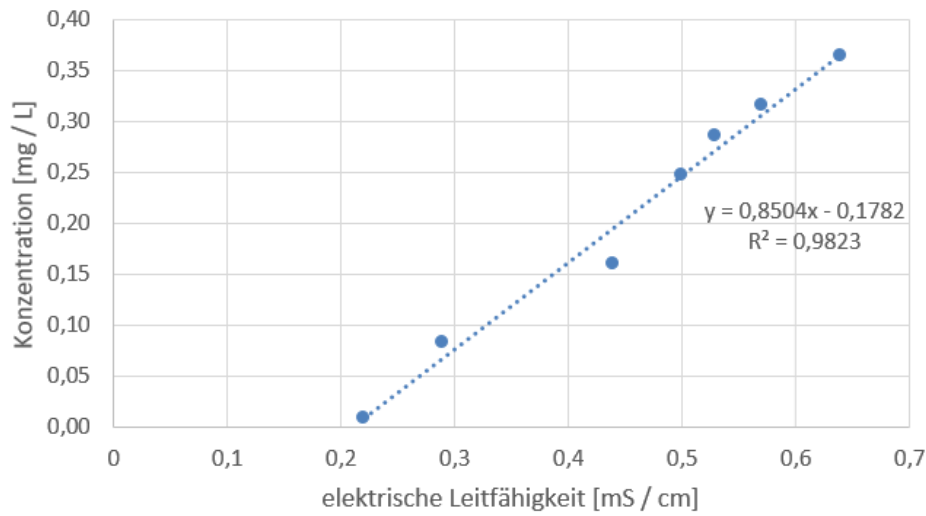


Abbildung 13: Korrelation zwischen den vom Labor gemessenen Konzentrationen von Mangan und den zu den gleichen Zeitpunkten während der Sommerzeit von der Messstation gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten zur Berechnung der Formel (5.2.) im Zeitraum 13.05.2021 – 27.08.2021 in der Aua da Prasüra

Durchschnittliche Konzentration von Ni

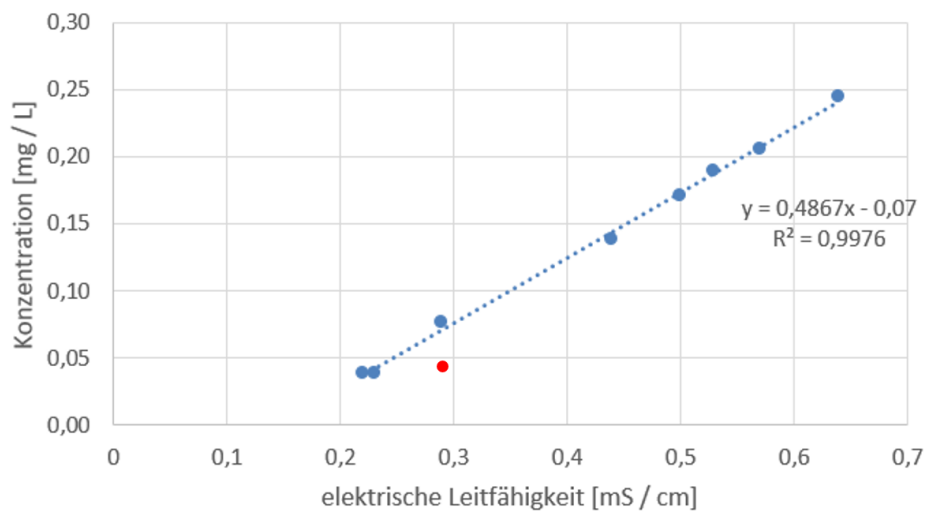


Abbildung 14: Korrelation zwischen den vom Labor gemessenen Konzentrationen von Nickel und den zu den gleichen Zeitpunkten während der Sommerzeit von der Messstation gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten zur Berechnung der Formel (5.3.) im Zeitraum 13.05.2021 – 27.08.2021 in der Aua da Prasüra. Der rote Punkt ist der Messwert vom 20.05.2021, welcher eine viel zu hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Als ungültiger Messwert wird er bei der Berechnung der Gleichung nicht miteinbezogen.

Durchschnittliche Konzentration von Zn

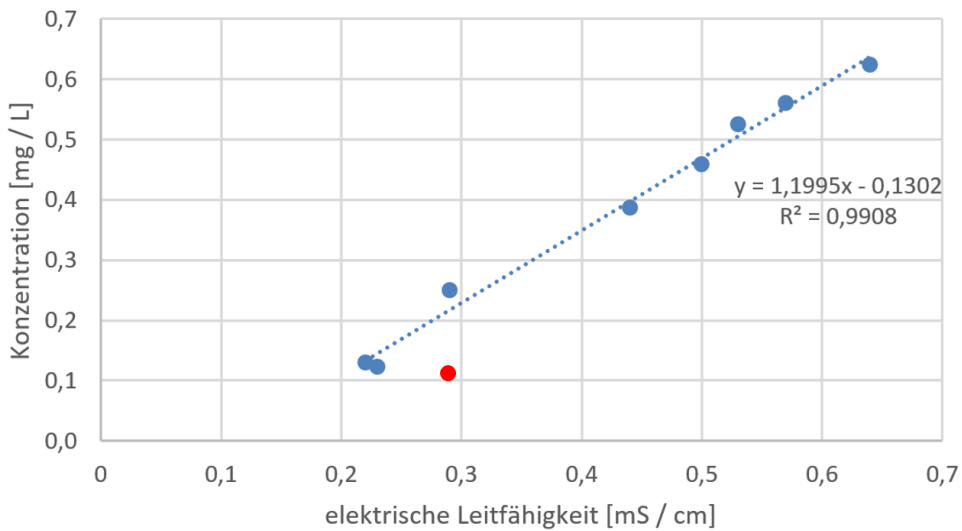


Abbildung 15: Korrelation zwischen den vom Labor gemessenen Konzentrationen von Zink und den zu den gleichen Zeitpunkten während der Sommerzeit von der Messstation gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten zur Berechnung der Formel (5.4.) im Zeitraum 13.05.2021 – 27.08.2021 in der Aua da Prasüra. Der rote Punkt ist der Messwert vom 20.05.2021, welcher eine viel zu hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Als ungültiger Messwert wird er bei der Berechnung der Gleichung nicht miteinbezogen.

Durchschnittliche Konzentration von F

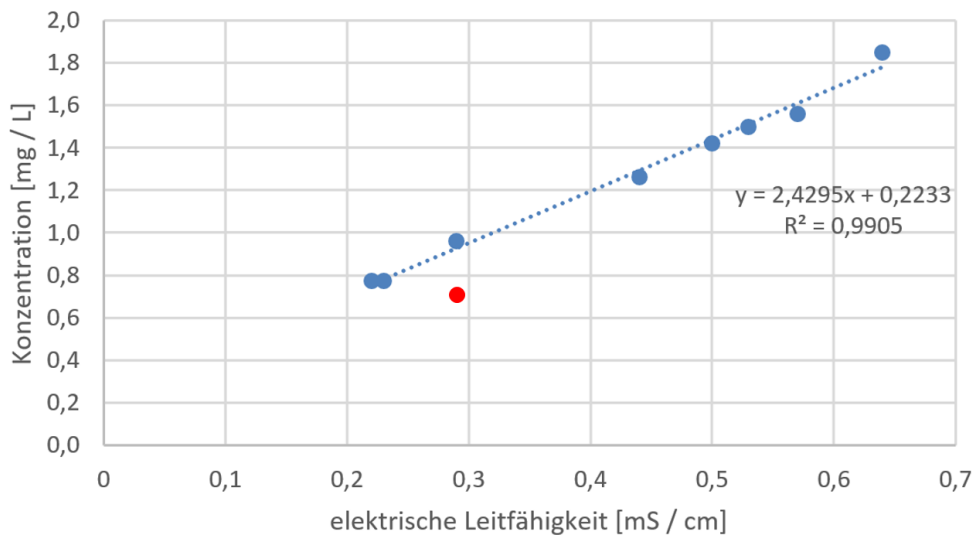


Abbildung 16: Korrelation zwischen den vom Labor gemessenen Konzentrationen von Fluor und den zu den gleichen Zeitpunkten während der Sommerzeit von der Messstation gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten zur Berechnung der Formel (5.5.) im Zeitraum 13.05.2021 – 27.08.2021 in der Aua da Prasüra. Der rote Punkt ist der Messwert vom 20.05.2021, welcher eine viel zu hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Als ungültiger Messwert wird er bei der Berechnung der Gleichung nicht miteinbezogen.

Für den x-Wert der jeweiligen Gleichungen wurde die elektrische Leitfähigkeit eingesetzt. So erhielt man die Werte der Konzentrationen. Es gelten folgende Formeln:

$$C_{Mn} = 0,8504 * \sigma - 0,1782 \quad (5.2.)$$

$$C_{Ni} = 0,4867 * \sigma - 0,07 \quad (5.3.)$$

$$C_{Zn} = 1,1995 * \sigma - 0,1302 \quad (5.4.)$$

$$C_F = 2,4295 * \sigma + 0,2233 \quad (5.5.)$$

Konzentration des gelösten Stoffs C [mg / L], elektrische Leitfähigkeit σ [mS / cm]

2. Ergebnis: vier Konzentrationskurven

Konzentrationen der vier gelösten Stoffe in 2021

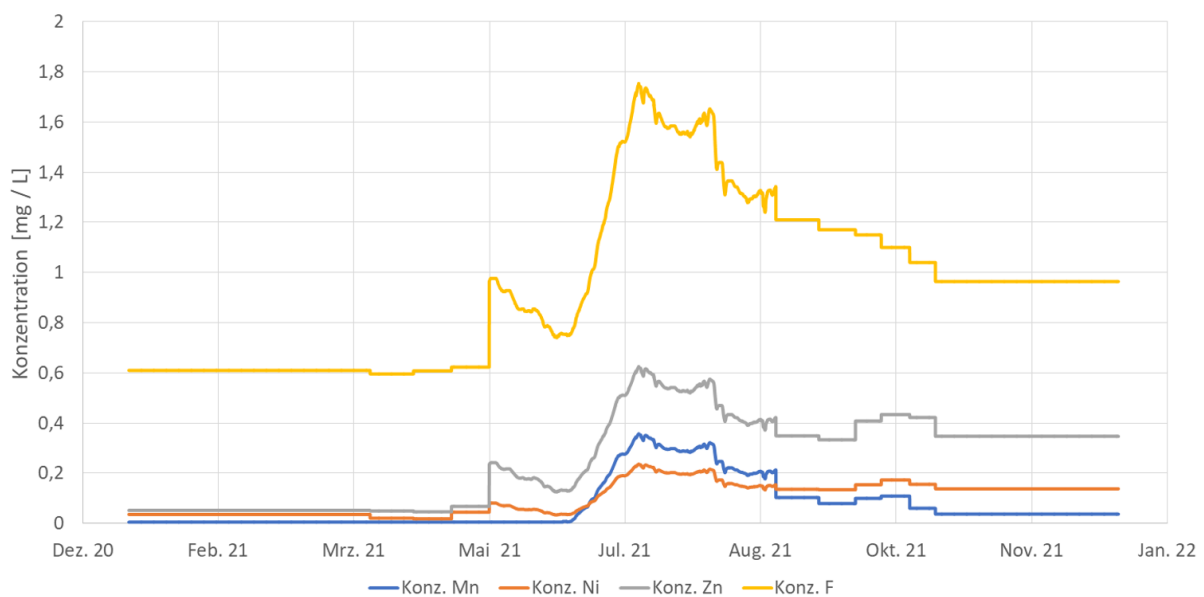


Abbildung 17: Diagramm der Konzentrationen von Mangan, Nickel, Zink und Fluor am Talausgang des Val Costainas im Jahre 2021

Alle vier Konzentrationskurven (Abbildung 17) haben gemeinsam, dass sie bis Mitte Mai beinahe konstant sind. Ab dem 13.05.2021 gelten die vom Labor gemessenen Konzentrationen nicht mehr, deswegen ist in den Kurven ein starker Anstieg zu beobachten. Die Kurven nehmen dann leicht ab und steigen Anfang Juni stark an. Die maximale Konzentration erreichen alle vier Kurven Mitte Juli, dann wird eine leichte Abnahme bis zum 27.08.2021 verzeichnet. Ab diesem Zeitpunkt gelten nun wieder die vom Labor gemessenen Konzentrationen, was an dem stufenähnlichen Verlauf der Kurven gut erkennbar ist. Bis Jahresende bleiben die Konzentrationen mit leichten Variationen relativ konstant, allgemein nehmen alle vier Konzentrationen ab. Insgesamt sind die Konzentrationen am Ende des Jahres 2021 höher als zu Jahresbeginn: bei Fluor und Zink um knapp 0,4 mg / L höher und bei Nickel um gut 0,1 mg / L. Bei Mangan liegt der Unterschied unter 0,1 mg / L, jedoch ist die Konzentration am Ende des Jahres 2021 – anders als zum Jahresbeginn – nicht 0 mg / L.

Die Kurven der vier gelösten Stoffe unterscheiden sich besonders in der Konzentration: Fluor sticht im Vergleich zu den anderen stark heraus, seine Konzentration ist immer um mindestens 0,5 mg / L höher als die der anderen drei, am Maximalwert unterscheiden sich die Konzentrationen mit über 1 mg / L. Dass die Konzentration von Mangan bis Anfang Juni knapp 0 mg / L beträgt, ist auch ein entscheidender

Unterschied zu den anderen drei Konzentrationen. Dafür steigt die Konzentration von Mangan Mitte Juni genauso stark wie die von Zink und Fluor an. Im Gegenteil dazu ist die Kurve von Nickel zum gleichen Zeitpunkt etwas flacher, wodurch die Konzentration von Mangan schnell diese von Nickel überschreitet. Ein anderer Unterschied von Nickel zu den anderen drei gelösten Stoffe ist der Abfall am 27.08.2021, am Übergang zu den vom Labor gemessenen Konzentrationen: Während die Konzentrationen von Zink, Fluor und Mangan plötzlich abfallen, bleibt die von Nickel konstant und bis zum Jahresende gleichmässig. Bei der Konzentration von Fluor ist bemerkenswert, dass diese im Gegenteil zu den anderen drei gelösten Stoffen Anfang Oktober nicht leicht zunimmt, sondern die ganze Zeit abfällt.

E. Durchflussmengen der Elemente Mangan, Nickel, Zink und Fluor

1. Berechnung der Durchflussmengen der vier gelösten Stoffe

a) 01. Januar bis 13. Mai 2021 und 27. August bis 31. Dezember 2021

Zwischen dem 21.04.2021 und dem 13.05.2021 und ab dem 27.08.2021 bis zum Ende des Jahres 2021 gilt folgende Formel:

$$f_{\text{gelöster Stoff}} = \frac{-0,632 * w^2 + 71,113 * w - 303,86 * c_{\text{gelöster Stoff}} * 60 * 60 * 24}{1'000'000} \quad (5.6.)$$

Durchflussmenge des gelösten Stoffs f [kg / Tag], Wasserpegel w [cm],
Konzentration des gelösten Stoffs c [mg / L]

Für diese Zeiträume wurden zur Fehlerberechnung der Durchflussmengen die Messabweichungen der Konzentrationen durch das Labor benutzt ($\pm 5\%$ für Mangan und Fluor, $\pm 4\%$ für Zink und $\pm 6\%$ für Nickel), genauso auch die Fehlerquellen, welche durch die Berechnung des Abflusses entstehen (s. *Anhang*).

b) 13. Mai bis 27. August 2021

Als Beispiel gäbe die Formel (4.1.) für den Durchfluss von Mangan zwischen dem 13.05.2021 und dem 27.08.2021 folgende Formel:

$$f_{Mn} = \frac{(-0,632 * w^2 + 71,113 * w - 303,86) * (0,8504 * \sigma - 0,1782) * 60 * 60 * 24}{1'000'000} \quad (5.7.)$$

Durchflussmenge von Mangan f [kg / Tag], Wasserpegel w [cm],
elektrische Leitfähigkeit σ [mS / cm]

Für die Fehlerberechnung der Durchflussmengen in diesem Zeitraum wurden die Fehlerquellen, welche durch die Berechnung des Abflusses entstehen, benutzt (s. *Anhang*).

2. Ergebnis der Durchflussmenge: Fluorkurve

Durchflussmenge von Fluor in 2021

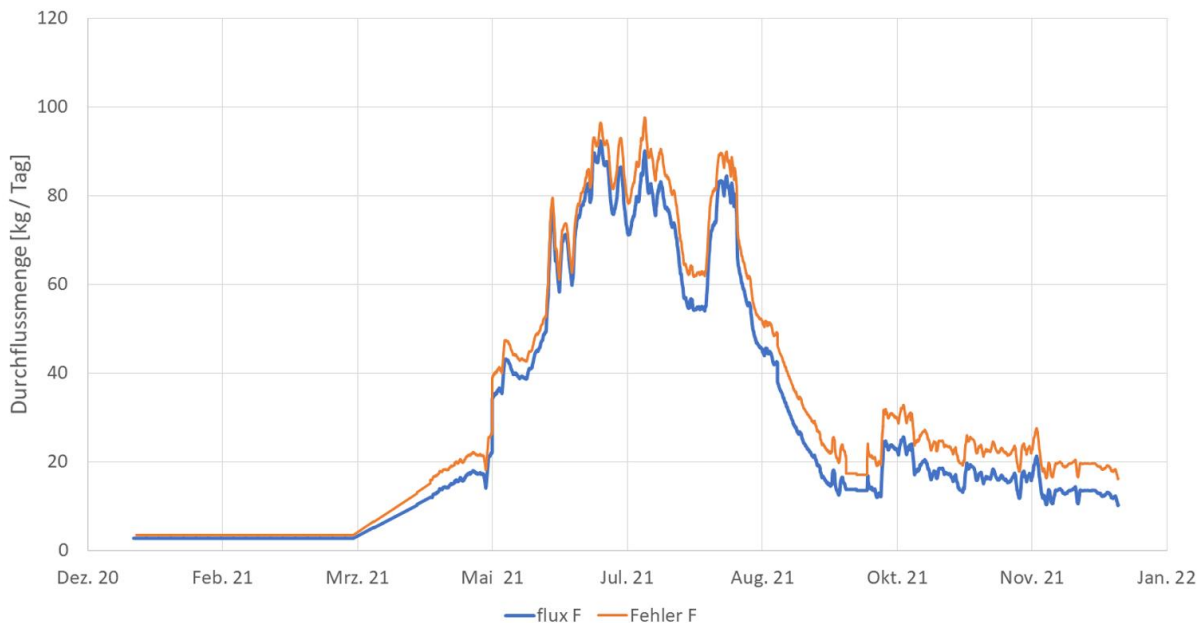


Abbildung 18: Durchflussmenge von Fluor als gelöster Stoff im Bachwasser der Aua da Prasüra im Jahr 2021

Genauso wie der Abfluss (Abbildung 12) ist die Durchflussmenge (Abbildung 18) bis zum 23.03.2021 konstant und liegt bei knapp 5 kg / Tag. Sie nimmt dann auch bis zum 21.04.2021 gleichmässig bis auf knapp 20 kg / Tag zu. Ab Mitte Juni folgt ein stetiger Anstieg auf über 90 kg / Tag. Nachdem dieser Maximalwert erreicht wurde, variiert die Durchflussmenge bis Mitte Juli um die 80 kg / Tag. Eine kleine Abnahme auf knapp 50 kg / Tag wurde Ende Juli gemessen, bevor die Durchflussmenge Anfang August wieder auf über 80 kg / Tag ansteigt. Ab diesem Zeitpunkt gibt es einen starken Abfall der Durchflussmenge von Fluor, die Ende September bei unter 20 kg / Tag liegt. Dabei ist auch hier die Korrektur des Abflusses Ende September als beinahe konstante Durchflussmenge auf dem Diagramm sichtbar. Nachdem die Kurve Anfang Oktober nochmals auf über 20 kg / Tag ansteigt, nimmt sie bis zum Jahresende stetig auf fast 10 kg / Tag ab. Der Unterschied der Durchflussmenge zwischen Jahresanfang und -ende liegt bei gut 5 kg / Tag.

3. Ergebnis der Durchflussmenge: Zinkkurve Durchflussmenge von Zink in 2021

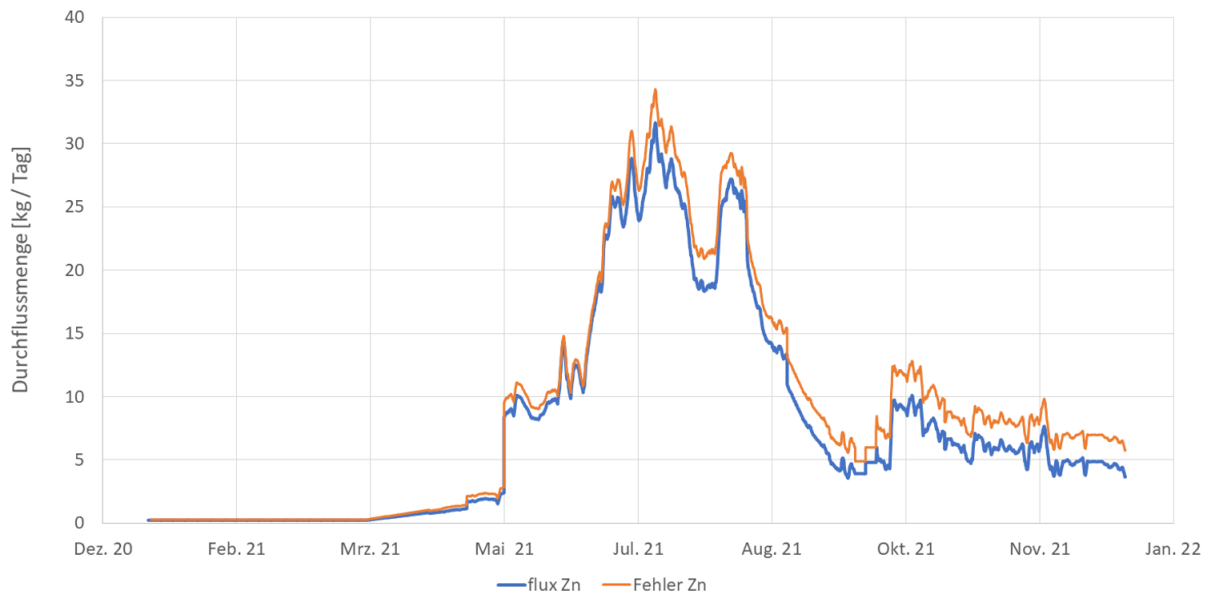


Abbildung 19: Durchflussmenge von Zink als gelöster Stoff im Bachwasser der Aua da Prasüra im Jahr 2021

Die Durchflussmenge von Zink (Abbildung 19) liegt am Anfang des Jahres 2021 fast bei 0 kg / Tag und nimmt bis Mitte Mai nur langsam zu. Durch zwei starke Zunahmen Mitte Mai und Mitte Juni steigt sie schnell auf über 25 kg / Tag, bevor die maximale Durchflussmenge von über 30 kg / Tag Mitte Juli erreicht wird. Nachdem Ende Juli unter 20 kg Zink / Tag aus dem Val Costainas transportiert werden, steigt die Durchflussmenge Anfang August nochmals auf über 25 kg / Tag. Ab dann nimmt sie stetig ab und erreicht Werte unter 5 kg / Tag Mitte September. Ein letztes Mal steigt die Kurve Ende September an und erreicht knapp 10 kg / Tag. Bis zum Jahresende nimmt die Durchflussmenge relativ gleichmässig ab und endet mit knapp unter 5 kg / Tag. Somit liegt auch der Unterschied zwischen Jahresanfang und -ende bei knapp 5 kg / Tag.

4. Ergebnis der Durchflussmenge: Nickelkurve Durchflussmenge von Nickel in 2021



Abbildung 20: Durchflussmenge von Nickel als gelöster Stoff im Bachwasser der Aua da Prasüra im Jahr 2021

Bis Ende April 2021 steigt die Durchflussmenge von Nickel (Abbildung 20) nur langsam an und liegt beinahe bei 0 kg / Tag. Dann steigert sie sich stufenweise bis Mitte Juli, um zu diesem Zeitpunkt ihr Maximum von knapp 12 kg / Tag zu erreichen. Die erste starke Abnahme der Kurve datiert auf Ende Juli auf rund 7 kg / Tag. Anfang August wird wieder etwas mehr Nickel aus dem Val Costainas transportiert, bis zu 10 kg / Tag. Mitte September folgt dann die stärkste Abnahme auf unter 2 kg / Tag. Die letzte kleine Zunahme findet Anfang Oktober statt, die Durchflussmenge von Nickel steigt dann auf knapp 4 kg / Tag an, bevor sie langsam relativ gleichmässig bis zum Jahresende auf unter 2 kg / Tag abnimmt. Auch hier ist die Durchflussmenge des gelösten Stoffes am Ende des Jahres 2021 höher als am Anfang des Jahres: Der Unterschied liegt bei gut 1 kg / Tag.

5. Ergebnis der Durchflussmenge: Mangankurve

Durchflussmenge von Mangan in 2021

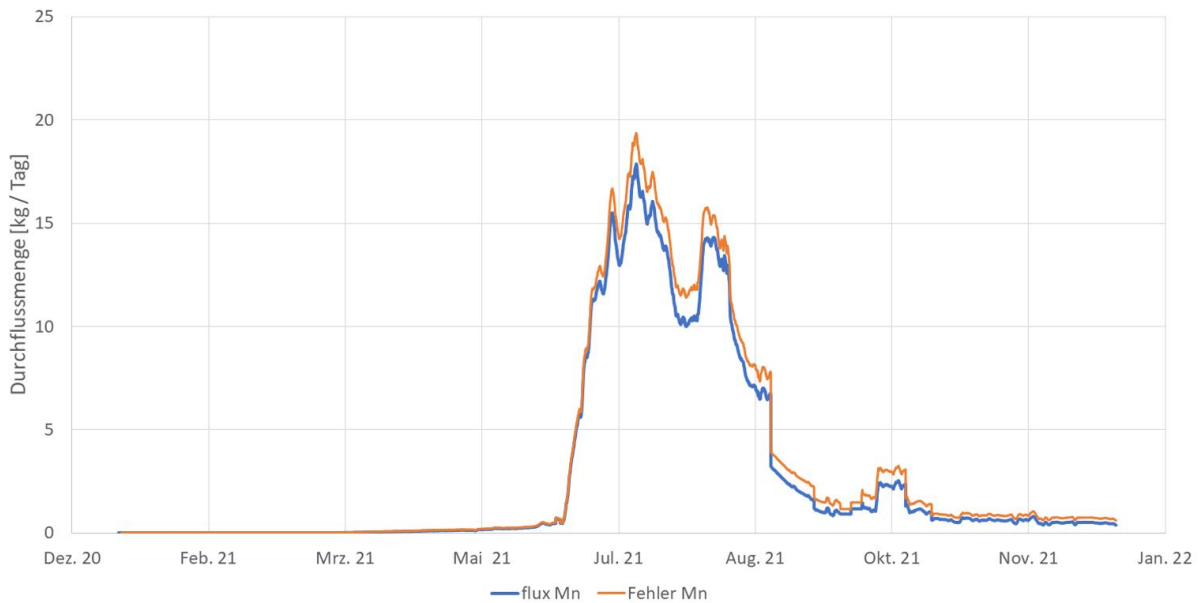


Abbildung 21: Durchflussmenge von Mangan als gelöster Stoff im Bachwasser der Aua da Prasüra im Jahr 2021

Die Durchflussmenge von Mangan (Abbildung 21) liegt knapp bei 0 kg / Tag über die ganze erste Jahreshälfte 2021 hinweg. Ab Mitte Juni folgt ein schneller Anstieg, um die maximale Durchflussmenge von über 17 kg / Tag Mitte Juli zu erreichen. Auch bei Mangan nimmt die Kurve danach wieder ab und sinkt auf knapp 10 kg / Tag, genauso steigt sie Anfang August wieder auf ca. 14 kg / Tag an. Die zweite starke Abnahme geschieht stufenweisen bis Mitte September auf 1 kg / Tag, um dann progressiv bis Jahresende abzufallen. Nur Anfang Oktober gibt es eine kleine Zu- und wieder Abnahme der Durchflussmenge auf über 2 kg / Tag. Bei Mangan ist der Unterschied zwischen der Konzentration zum Jahresbeginn und der am Jahresende am kleinsten und liegt bei unter 1 kg / Tag.

F. Monatliche und jährliche Durchflussmengen

Monatliche Durchflussmengen der vier gelösten Stoffe in 2021

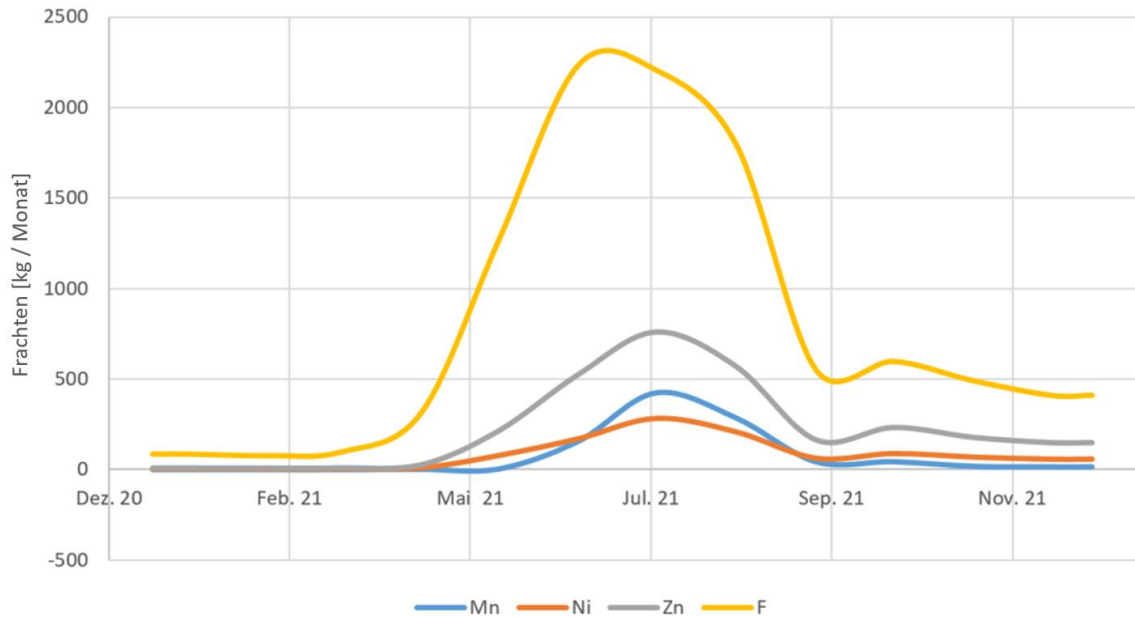


Abbildung 22: Monatliche Durchflussmengen der vier gelösten Stoffe aus dem Val Costainas im Jahr 2021

Um die monatlichen und jährlichen Abflüsse zu berechnen, mussten die Kurven der Durchflussmengen der vier gelösten Stoffe numerisch integriert werden. In *Tabelle 3* sind die Ergebnisse der numerischen Integration zu sehen.

Tabelle 3: Monatliche und jährliche Durchflussmengen in kg von Mangan, Nickel, Zink und Fluor als gelöste Stoffe aus dem Val Costainas

| 2021 | Mangan [kg / Monat] | Nickel [kg / Monat] | Zink [kg / Monat] | Fluor [kg / Monat] |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| Januar | 0,71 | 5,11 | 7,38 | 86,59 |
| Februar | 0,64 | 4,62 | 6,67 | 78,21 |
| März | 0,81 | 5,67 | 8,37 | 98,22 |
| April | 2,59 | 10,61 | 25,20 | 313,36 |
| Mai | 4,13 | 79,04 | 212,70 | 1263,95 |
| Juni | 156,59 | 172,27 | 526,13 | 2234,26 |
| Juli | 421,59 | 285,03 | 760,35 | 2206,10 |
| August | 284,29 | 210,33 | 570,50 | 1797,90 |
| September | 43,52 | 63,91 | 162,90 | 551,54 |
| Oktober | 44,29 | 89,83 | 231,89 | 598,65 |
| November | 18,86 | 70,36 | 176,92 | 491,49 |
| Dezember | 15,78 | 58,87 | 148,02 | 411,20 |
| Summe [kg / Jahr] | 991,21 | 1045,04 | 2811,82 | 9818,12 |
| Durchschnitt in einem Monat | 82,60 | 87,09 | 234,32 | 818,18 |

Die Entwicklung der monatlichen Durchflussmengen der vier gelösten Stoffe im Jahr 2021 (*Tabelle 3*) ist relativ ähnlich: Sie sind im Februar am tiefsten und in der Sommerzeit am höchsten. Im Juni wird das monatliche Durchflussmaximum von Fluor erreicht, im Juli das von Nickel, Zink und Mangan. Durch

Abbildung 22 wird auch gut ersichtlich, dass über 60 % der vier Elemente in den drei Sommermonaten mobilisiert werden. Die Durchflussmengen nehmen alle von Jahresbeginn bis zum April langsam zu, bei Mangan bis Mai. Über die Sommerzeit sind die monatlichen Durchflussmengen sehr hoch, bevor sie ab September stark abfallen und bis zum Jahresende progressiv abnehmen. Bei allen vier gelösten Stoffen ist der Unterschied der Durchflussmengen im Januar und im Dezember sehr gross: Bei Mangan ist er am höchsten (22 x höher), bei Nickel 12 x höher, bei Zink ähnlich wie bei Mangan ist der Unterschied 20 x höher und bei Fluor ist er nur 5 x höher. Sie unterscheiden sich vor allem durch ihren Wert: während die Mangan-Durchflussmenge zwischen 0,64 und 421,59 kg / Monat variiert, ist die Variation bei Nickel etwas geringer (zwischen 4,62 und 285,03 kg / Monat). Zink wiederum zeigt eine weitaus grössere Änderung der monatlichen Durchflussmengen, sie liegen zwischen 6,67 und 760,35 kg / Monat. Am extremsten jedoch ist der Unterschied bei Fluor: der Wert variiert zwischen 78,21 und 2234,26 kg / Monat.

Dass die Kurve und die gemessenen Werte von Fluor im Vergleich zu den anderen drei gelösten Stoffe besonders hervorsteicht, zeigt sich auch eindeutig bei der Berechnung der jährlichen Summe und beim monatlichen Durchschnitt (*Tabelle 3*): In 2021 wurden zehnmals mehr Kilogramm Fluor als Mangan aus dem Val Costainas transportiert. Es wurden knapp eine Tonne gelöstes Mangan mobilisiert und fast zehn Tonnen gelöster Fluor. Aus dem Tal wurden über eine Tonne Nickel und beinahe drei Tonnen Zink als gelöste Stoffe verfrachtet.

VI. Diskussion

A. Variation der Abflusskurve

1. Korrelation mit der Lufttemperatur

Die Lufttemperatur in *Abbildung 23* wurde von Meteoschweiz (2022) 2021 in Santa Maria im Val Müstair verzeichnet. Diese Wetterstation befindet sich in der Talebene auf 1388 m. ü. M (Meteoschweiz, 2022). Das Val Costainas ist ein Seitental vom Val Müstair. Da sich der Blockgletscher auf 2710 m. ü. M. (swisstopo, 2021) befindet, kann also davon ausgegangen werden, dass dort die Temperatur um 8,6 °C tiefer liegt als in Santa Maria: Unter adiabatischen Bedingungen nimmt die Temperatur um ca. 0,65 °C / 100 m Höhenunterschied ab, d. h. für den Fall des Val Costainas 8,6 °C Unterschied:

$$\frac{(2710 - 1388) * 0,65}{100} = 8,6 \text{ °C}$$

Zu der Lufttemperaturkurve in *Abbildung 23* wurde auch die Abflusskurve in das Diagramm geplottet. Dadurch ist die Korrelation zwischen Temperatur und Abfluss ersichtlicher.

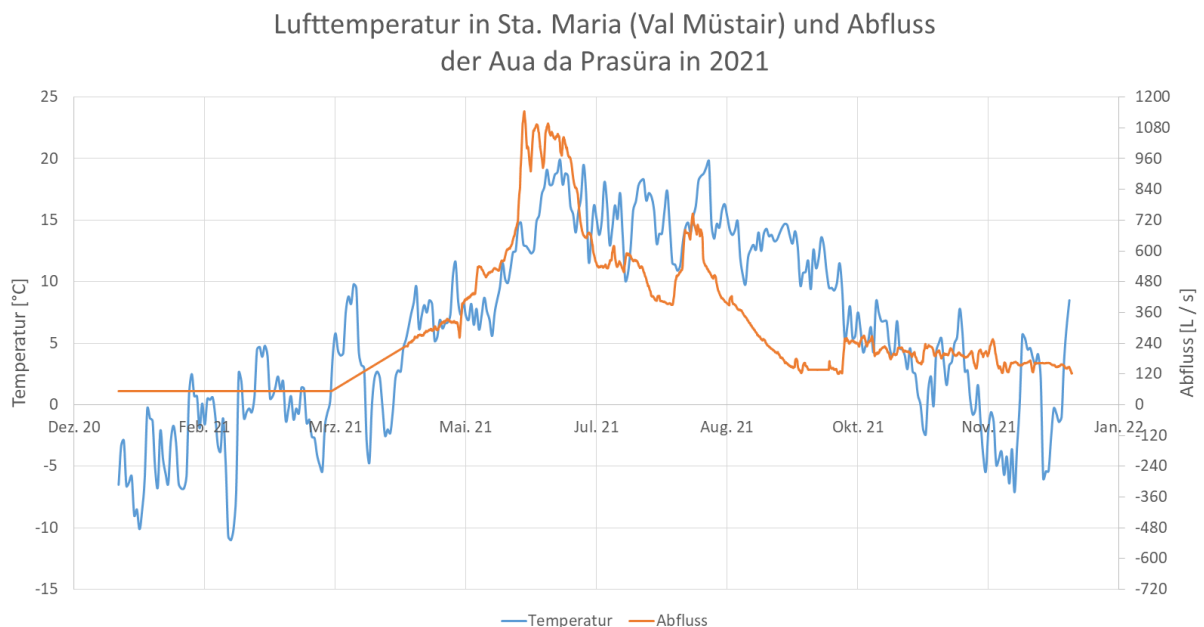


Abbildung 23: Variation der Lufttemperatur (in Santa Maria, Val Müstair) nach Meteoschweiz (2022) und des Abflusses der Aua da Prasüra im Jahre 2021

Das plötzliche Ansteigen der Temperatur (von 5 auf 20 °C) zu Beginn des Monats Juni hat die Schneeschmelze im Val Costainas ausgelöst, genauso wurde es auch bei Feldbegehungen beobachtet. Davor steigt die Temperatur progressiv an, im oberen Teil des Val Costainas vermutlich auf ca. 5 °C. Dadurch schmilzt schon ein kleines bisschen Schnee, was den Abfluss etwas erhöht. Die starke und schnelle Temperaturzunahme Anfang Juni auf über 10 °C beim Blockgletscher führt zum rapiden und vollständigen Abschmelzen des Schnees, was durch den steilen Anstieg der Abflusskurve dokumentiert wird.

Alle anderen Temperaturvariationen beeinflussen den Abfluss fast gar nicht, weder in der Sommerzeit noch gegen Ende des Jahres. Man könnte denken, dass der kurze Abflussanstieg Anfang August mit dem letzten Anstieg der Lufttemperatur auf 20 °C korreliert, jedoch stimmen die beiden Kurven zwischen Anfang Juni und Anfang August überhaupt nicht miteinander überein: Die Temperatur bleibt konstant hoch, während der Abfluss stark abfällt. Ab dem 01.11.2021 ist das Val Costainas wieder mit

Schnee bedeckt. Die Temperaturzunahmen Ende November und Mitte Dezember haben fast keinen Einfluss auf den Abfluss. Man könnte vermuten, dass diese Variation kein partielles Abschmelzen des Schnees auslöst, also dass die Temperaturänderungen im Val Costainas unter 5 °C stattgefunden haben.

2. Korrelation mit den Niederschlägen

Tagesniederschlag in Sta. Maria (Val Müstair) und Abfluss der Aua da Prasüra in 2021

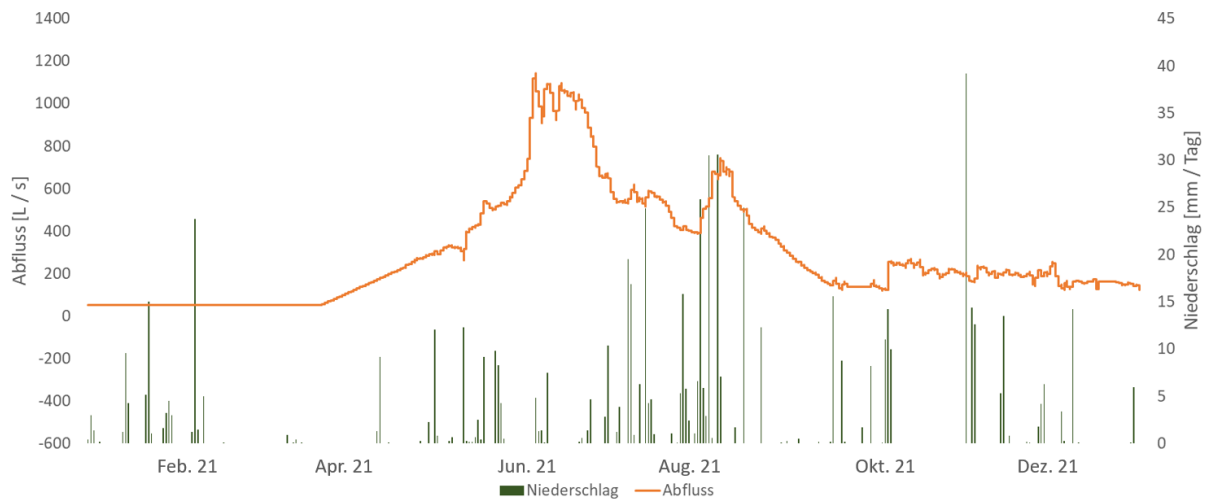


Abbildung 24: Variation des Tagesniederschlags (in Santa Maria, Val Müstair) nach Meteoschweiz (2022) und des Abflusses der Aua da Prasüra im Jahre 2021

In *Abbildung 24* sind Balken der Regenfälle, die von Meteoschweiz (2022) im Val Müstair in 2021 verzeichnet wurden, gemeinsam mit der Abflusskurve geplottet. Die Diskrepanz zwischen den Niederschlagsereignissen in Santa Maria und denen rund um den Blockgletscher sollte in diesem Fall nicht so gross sein. Da das Val Costainas nur zwischen Ende Juni und Anfang November schneefrei ist, spielen die Niederschlagsereignisse vor allem in diesem Zeitraum eine Rolle. Dass die starke Abflusszunahme Mitte Juni durch die Schneeschmelze bedingt ist, wird auch in *Abbildung 24* sichtbar: Der Grund für diese Zunahme liegt nicht in verstärktem Regenfall. Aber zwei kleinere Niederschlagsereignisse können die leichten Schwankungen um 1000 L / s des Abflusses erklären: Nachdem der Schnee vollständig geschmolzen ist, nimmt der Abfluss durch diese kleine Regenfälle wieder leicht zu. Nach einer trockenen Periode in den letzten beiden Juniwochen nimmt auch der Abfluss stark ab. Der Abfall wird dann durch mehrere intensive Niederschläge Anfang Juli gestoppt, bevor der Abfluss infolge einer kurzen Trockenperiode wieder abfällt. Anfang August hat es im Val Costainas / Val Müstair lange intensiv geregnet. Somit ist auch die plötzliche Zunahme der Abflusskurve auf über 700 L / s erklärbar. Bis Mitte September hat es nicht viel geregnet, diese Trockenphase belegt den Abfall des Abflusses. Drei Niederschlagsereignisse zwischen 7 und 15 mm Ende September werden auch in der Abflusskurve durch kleine Änderungen (in einer Grössenordnung von 10er an L / s) sichtbar. Zum Oktoberbeginn regnet es einige Tage lang 15 mm / Tag, wodurch der Abfluss über diese sehr kurze Zeit um knapp 100 L / s ansteigt. Ab diesem Zeitpunkt sind keine Niederschlagsereignisse mehr verzeichnet, wodurch der Abfluss langsam abnimmt.

Die maximale Niederschlagsmenge im Jahr 2021 in Santa Maria liegt bei knapp 40 mm / Tag und fand zu Novemberbeginn statt. Gleichzeitig ist die Temperatur auf unter 0 °C (*Abbildung 23*) abgefallen. Da der Blockgletscher aber knapp 1700 m höher liegt, wurde das Val Costainas mit Schnee bedeckt, genau wie im Feld beobachtet wurde. Ab dann haben die Niederschlagsereignisse auf den Abfluss praktisch keinen Einfluss mehr.

Anfang bis Mitte Mai ist in der Abflusskurve eine stärkere Variation zu beobachten, etwa von knapp 300 L / s auf über 500 L / s innerhalb von gut zwei Wochen. Einerseits könnte dies durch eine kurze Temperaturzunahme (*Abbildung 23*) erklärt werden, wodurch eventuell ein Teil des Schnees abgeschmolzen ist. Andererseits gibt es zur selben Zeit einige Niederschlagsereignisse (*Abbildung 24*), die vielleicht nicht in Form von Schnee sondern als Regen im Val Costainas gefallen und dadurch im Abfluss verzeichnet sind. Wahrscheinlich ist eine Kombination der beiden die Ursache für diesen plötzlichen Anstieg der Kurve verantwortlich.

Allgemein ist die Variation der Abflusskurve im Vergleich zu den Niederschlagsereignissen immer etwas verzögert, d. h., dass der Einfluss des Regens auf den Abfluss immer erst kurze Zeit später in der Abflusskurve sichtbar ist.

In *Abbildung 25* sind der Abfluss gemeinsam mit dem Durchschnitt des täglichen Niederschlags und der Lufttemperatur repräsentiert. Dadurch ist eine Korrelation zwischen dem Abfluss und den beiden meteorologischen Ereignissen deutlicher ersichtlich.

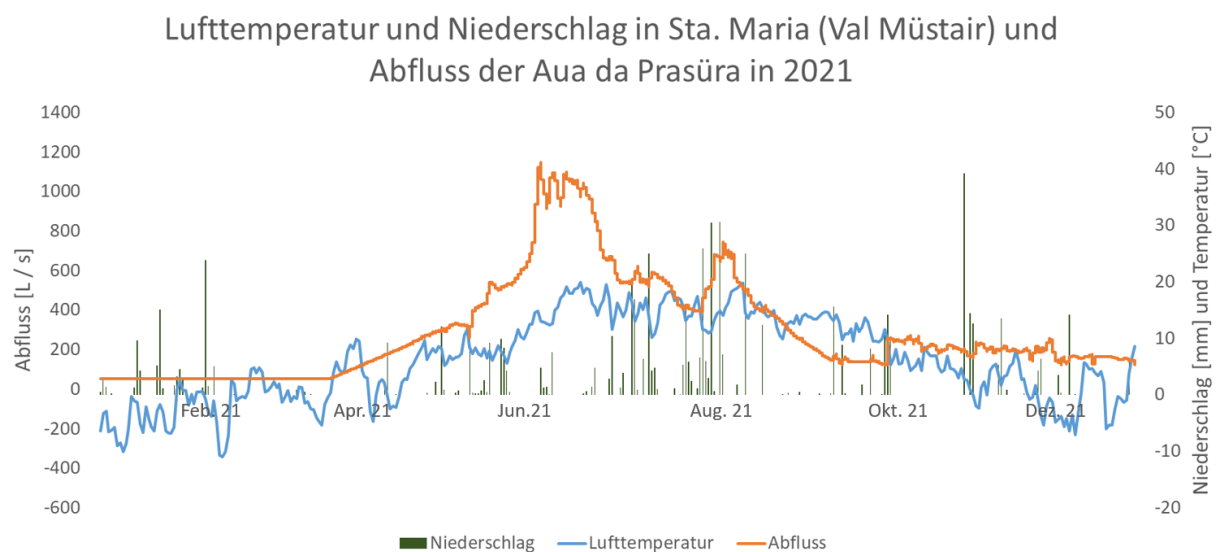


Abbildung 25: Variation des Abflusses der Aua da Prasüra, des Tagesniederschlags und der Lufttemperatur (in Santa Maria, Val Müstair) nach Meteoschweiz (2022) im Jahre 2021

B. Variation der Konzentrationen

Bei den Konzentrationskurven der vier gelösten Stoffe ist auffällig, dass sie mit der Abflusskurve nur wenig korrelieren. Das liegt einerseits daran, dass alle Elemente aus dem Blockgletscher mobilisiert werden, was hauptsächlich im Sommer (besonders im Juni) durch die Eisschmelze passiert. Andererseits liegt es auch an dem Effekt, dass die Konzentrationen durch Schneeabschmelzen und Niederschlagsereignisse verdünnt werden. Letztere sind auch der Hauptgrund, warum die Durchflussmengen von Mangan, Nickel, Zink und Fluor berechnet wurden. In der Tat reichen die alleinigen Berechnungen der Konzentrationen der vier gelösten Stoffe nicht aus, um eine repräsentative Aussage machen zu können: Durch Regenfälle und Schneeabschmelzen nimmt der Wasserpegel stark zu, jedoch variieren die Konzentrationen nur wenig. Dadurch entsteht eine Verdünnung der gelösten Stoffe. Durch Multiplikation mit dem Abfluss – also durch Berechnung der Durchflussmenge – kann dieses Phänomen wieder aufgehoben werden und die Ergebnisse sind repräsentativ.

Aufgrund dieses Verdünnungseffekts ist es also schwierig, die saisonalen Konzentrationsverläufe im Detail zu analysieren und zu verstehen. Die Ergebnisse der Durchflussmengenberechnungen sind wesentlich aussagekräftiger, denn durch die Multiplikation der Konzentration mit dem Abfluss wird der Verdünnungseffekt „herausgefiltert / annulliert“.

C. Jährliche und monatliche Durchflussmenge

Am auffälligsten ist der Unterschied der monatlichen Durchflussmengen aller vier gelösten Stoffe zwischen Jahresbeginn und Jahresende. Dies könnte durch die Korrektur des Abflusses zu Beginn des Jahres erklärt werden: Die angenommene Konstante des Abflusses, aus dem Monat März könnte leicht variieren, was die Durchflussmenge der gelösten Stoffe beeinflussen könnte. Aber auch jährliche Schwankungen und ihr Einfluss auf die Blockgletscherdynamik könnten diese Variation erklären: Im Januar und Februar 2021 war es im Durchschnitt relativ kalt (durchschnittliche Wintertemperaturen). Dadurch schmilzt das Eis des Permafrostkörpers fast nicht und es werden nur wenige gelöste Stoffe im Val Costainas transportiert. Im Vergleich dazu war es im November und Dezember desselben Jahres überdurchschnittlich warm, wodurch der Permafrostkörper in stärkerem Mass abschmilzt und infolgedessen mehr toxische Elemente mobilisiert werden. Dies könnte auch den Unterschied der Durchflussmengen im Januar und Dezember erklären: Es wäre interessant, die Daten vom Anfang des Jahres 2022 zu analysieren. Gegebenenfalls könnten die Durchflussmengen Anfang 2022 ähnlich hoch wie die Ende 2021 sein und wären somit weiterhin etwas höher als zum Beginn von 2021. Anders ausgedrückt ist es also möglich, dass die Durchflussmengen Anfang 2021 tiefer als Anfang 2022 sind. Falls es nicht so wäre, dann könnte die Korrelation zwischen den höheren Temperaturen und den höheren monatlichen Durchflussmengen während der Schneebedeckung des Tals verworfen werden.

Auch in den jährlichen Durchflussmengen ist der Unterschied zwischen Mangan und Fluor deutlich sichtbar (*Tabelle 3*). Dadurch, dass die jährliche Durchflussmenge von Fluor ist zehnmal höher als die von Mangan ist, wird vor allem eine ausserordentliche Fluorbelastung der Aua da Prasüra erwartet. Genauso wäre mit einer jährlichen Mobilisierung von knapp drei Tonnen die Belastung von Nickel nicht zu vernachlässigen. Dadurch, dass sich diese Zahlen im Tonnenbereich bewegen, gelten die transportierten Frachten als allgemein sehr hoch.

Dass über 60 % der gelösten Stoffe in den drei Sommermonaten mobilisiert werden, liegt an der Schneeschmelze infolge hoher Temperaturen und an den Niederschlagsereignissen. Das infiltrierte Wasser schmilzt einen kleinen Teil des Blockgletschereises ab, was wiederum Ursache für die erhöhten Durchflussmengen in der Sommerzeit ist. Somit wird also ein erheblicher Teil der vier Stoffe nach dem Lösen aus dem Gestein durch die Schwefelsäure im Eis (zwischen)gespeichert.

D. Vergleich der Durchflussmengen mit dem Abfluss

In *Abbildung 26* sind alle vier Durchflussmengen gemeinsam mit dem Abfluss über das Jahr 2021 geplottet. Der grobe Kurvenverlauf der Durchflussmengen der einzelnen Stoffe ähnelt sich bzw. die markantesten Variationen finden zeitgleich statt. Gleiches gilt für die Abflusskurve. Die stark ansteigenden Elementfrachten im Juni und Anfang August korrelieren mit stark zunehmenden Abflüssen. Diese Ähnlichkeit beruht auf den Mobilisierungsprozessen im Blockgletscher: Bei höherem Abfluss nehmen die Durchflussmengen zu, denn es wird mehr Blockgletschereis geschmolzen. Dadurch werden Mangan, Nickel, Zink und Fluor verstärkt mobilisiert. Wenn dies nicht der Fall wäre, würde ein höherer Abfluss zu entsprechend tieferen Konzentrationen führen, wodurch die Durchflussmengen aber gleich-bleiben würden. Somit zeigt dieses Ergebnis auch, dass die gelösten Stoffe im Blockgletschereis (zwischen)gespeichert sind.

Abfluss und Durchflussmengen der vier gelösten Stoffe in 2021

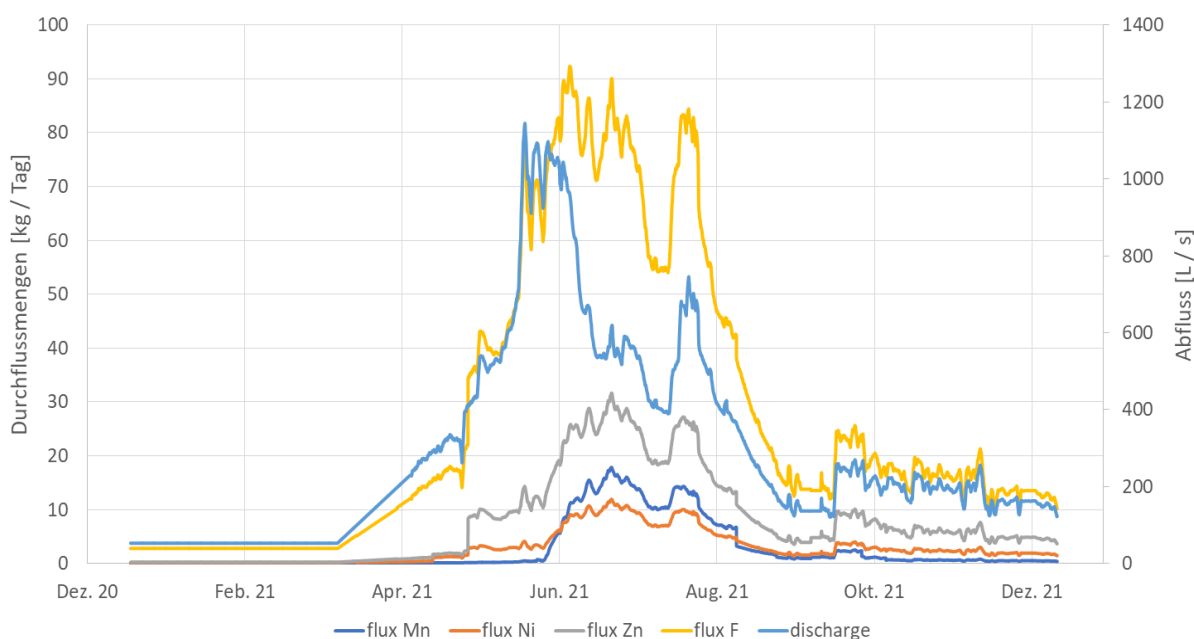


Abbildung 26: Durchflussmengen der vier gelösten Stoffe und Abflussvariation der Aua da Prasüra über das Jahr 2021

In *Abbildung 26* ist gut ersichtlich, dass die Abflusskurve und die Kurve der Durchflussmenge von Fluor zwischen Anfang April und Mitte Juni beinahe parallel verlaufen. Zudem ist ein schneller Anstieg der Kurven von Fluor und Zink Anfang bis Mitte Mai zu beobachten, welche mit einem ähnlichen Anstieg des Abflusses korrelieren. Zwar ist es in *Abbildung 26* nicht so deutlich zu erkennen, aber auch Nickel steigt zum gleichen Zeitpunkt sprunghaft an (*Abbildung 20*). Dies weist auf einen starken Zusammenhang zwischen Abfluss und Durchflussmenge hin. Obwohl der Schnee in dieser Periode abschmilzt, nimmt nicht nur der Abfluss wie erwartet zu, sondern auch die Durchflussmenge. Zwar spielt der Schnee keine Rolle bei der Bildung der Schwefelsäure und des daraus resultierenden Herauslösen von Mangan, Zink, Nickel und Fluor aus den entsprechenden Mineralen. Jedoch infiltriert der geschmolzene Schnee in den Untergrund und schmilzt einen Teil des Blockgletschereises ab. Dadurch werden die vier gelösten Stoffe auch durch die Schneeschmelze mobilisiert.

Dahingegen sind in den Kurven der Durchflussmengen kurz nach der Schneeschmelze zwei ganz leichte Variationen zwischen dem 05. und dem 12. Juni 2021 zu erkennen: Bei Nickel beträgt die Variation ca. 4 kg, bei Fluor um die 66 kg (die Variation ist hier am markantesten, die Durchflussmenge variiert zwischen 60 und 71 kg / Tag) und bei Zink ca. 11 kg (Variation zwischen 10 und 14 kg / Tag). Die Abweichungen können durch zwei Niederschlagsereignisse (*Abbildung 24*) zur selben Zeit erklärt werden. In der Tat ist der Blockgletscher nach der Schneeschmelze der Hydrologie der Oberfläche ausgesetzt, der Schnee bildet eine Art Schutzschicht. Wenn diese nicht mehr vorhanden ist, kann der Regen den Boden infiltrieren und mit dem Permafrostkörper interagieren. So wird die schnelle Strömungskomponente (*Abbildung 9*) gebildet: Da das Regenwasser wärmer ist, schmilzt beim Kontakt mit dem Permafrostkörper ein ganz kleiner Teil des Eises weg. Die Mischung der beiden Wasserarten fließt dann am Fusse des Blockgletschers als Quelle heraus und weiter entlang des Val Costainas.

Genau das-gleiche Phänomen hat sich Anfang August 2021 zugetragen: In einer sehr feucht-nassen Periode (*Abbildungen 23 und 24*) brachte die grosse Menge Regenwasser den Permafrostkörper stark zum Schmelzen. Er ist dem warmen Wasser und der warmen Temperatur ausgesetzt und wird „durchgewaschen“.

Auffällig ist der Spitzenabfluss Anfang Juni im Vergleich zu den Spitzendurchflussmengen, die etwas verzögert Ende Juni bis Anfang Juli stattgefunden haben. Erst wenn der Abfluss ein erstes Mal stark abnimmt, erreichen die vier gelösten Stoffe im Jahr 2021 ihre maximalen Durchflussmengen. Dies könnte durch die Stagnation der hohen Lufttemperatur (*Abbildung 23*) erklärt werden: Ohne die Schneeschutzschicht wird die Oberfläche schnell stark aufgewärmt. In unmittelbarer Tiefe befindet sich der vereiste Teil des Blockgletschers, der dadurch ebenfalls leicht aufgewärmt wird, ein winziger Teil des Eises schmilzt. Die schnelle Strömungskomponente (*Abbildung 9*) wird also nicht nur durch infiltriertes Regenwasser aktiviert, sondern teilweise auch durch hohe Lufttemperaturen. Die Niederschlagsereignisse im Juli (*Abbildung 25*) lassen den Abfluss leicht variieren und sind auch ein Grund für das Maximum der Durchflussmengen (*Abbildung 26*), denn das Regenwasser infiltriert in den Boden und ein kleiner Teil des Blockgletschereises wird abgeschmolzen. Dieses geschmolzene Wasser fliesst gemeinsam mit dem Regen- bzw. Schneeschmelzwasser am Fuss des Blockgletschers heraus und in die Aua da Prasüra. Das erklärt, warum die Temperatur der Blockgletscherquelle knapp über dem Gefrierpunkt liegt.

Nachdem es im gesamten Oktober nicht geregnet hat (*Abbildung 24*) und im Val Costainas am 01.11.2021 stark geschneit hat, sind die Durchflussmengen von Oktober bis Ende des Jahres 2021 relativ konstant. Durch die Schneeschicht ist der Permafrostkörper den weiteren Niederschlagsereignissen nicht ausgesetzt und die gleichmässige kältere Temperatur führt zur Stabilität des Systems: Infolge der Temperaturabnahme reduzieren sich die Durchflussmengen aller vier Stoffe leicht, denn der Eiskörper schmilzt praktisch nicht mehr ab.

Durch diese Beobachtungen hat sich herausgestellt, dass vor allem das Abschmelzen des Eiskörpers (bedingt durch hohe Temperaturen und / oder Regenfälle in der Sommerzeit) einen Einfluss auf die Mobilisierung von Mangan, Nickel, Zink und Fluor hat. Dadurch, dass das Eis sehr lange in Kontakt mit dem Nebengestein stand und zum grössten Teil auch immer noch steht, werden die Pyritminerale sehr stark der Oxidation ausgesetzt. Bei dieser Reaktion wird einerseits Schwefelsäure freigesetzt, andererseits werden Nickel und Zink herausgelöst. Pyritminerale können nur durch langsame Abflussraten oxidiert werden, wodurch der pH-Wert des Wassers unter 5 sinkt (Ingold, 2020). Da sich Mangan vor allem in Ilmenit befindet, werden diese Minerale durch den tiefen pH-Wert oxidiert und aufgelöst. Somit ist klar, dass im Fall des Val Costainas die Blockgletscherquelle durch die Schwefelsäure versauert wird und anschliessend in die Aua da Prasüra fliesst. Da es auf 2710 m. ü. M (swisstopo, 2021) kalt ist, werden Nickel, Zink, Fluor und Mangan nach ihrem Herauslösen aus den Nebengesteinen sofort in Eis eingeschlossen. Ihre Mobilisierung aus dem Val Costainas heraus erfolgt somit erst, wenn das Eis abschmilzt.

Woher Fluor als gelöster Stoff kommt, bleibt unbeantwortet. Dadurch, dass Fluor nur punktuell, dafür sehr stark im Glimmerschiefer messbar ist (Ingold, 2020), muss es sich in einem oder mehreren Glimmerschiefer-Mineralen angereichert haben. Wahrscheinlich sind Fluorit (CaF_2) und Apatit (z. B. Fluorapatit $Ca_5(PO_4)_3F$), genauso wie Schichtsilikate, in denen OH^- -Gruppen durch F^- ersetzt wurden, die Fluoritquelle im Val Costainas. Es muss sich auf jeden Fall um ein sich langsam auflösendes Mineral handeln, welches beim Kontakt mit Säure schneller aufgelöst wird. Fluor ist ein inkompatibles Element, weswegen es sich von Natur aus in nur wenigen Mineralen befindet. Trotzdem muss es im Val Costainas eine massgebende Quelle für Fluor geben, denn im Vergleich zu den anderen drei gelösten Stoffen ist es derjenige mit der höchsten Durchflussmenge.

Im Winter – bzw. bis Anfang April – sind die Konzentration (*Abbildung 17*) und die Durchflussmenge (*Abbildung 26*) von Fluor viel höher als die der anderen drei gelösten Stoffe: Während sich diese nahe bei 0 befinden, liegt die Konzentration von Fluor bei 0,6 mg / L und die Durchflussmenge bei ca. 4 kg / Tag. Diese Hintergrundkonzentration bzw. –durchflussmenge deutet auf eine

Fluormobilisierung ausserhalb des Blockgletschers hin. Somit muss es eindeutig eine massgebende Quelle an Fluor innerhalb der vorhandenen Gesteinslithologien geben. Der Hauptteil des transportierten Fluors aus dem Val Costainas stammt jedoch aus dem abgeschmolzenen Blockgletschereis.

E. Vergleich mit den Trinkwassernormen der Schweiz

In *Tabelle 4* sind die vom Bundesrat vorgeschriebenen Normen für Trinkwasser (Fedlex, 2021) gemeinsam mit den maximalen Konzentrationen, die in der Aua da Prasüra 2021 gemessen und berechnet wurden, aufgelistet. Für diesen Vergleich wurden die Maximalkonzentrationen gewählt, da es ein worst-case-Szenario zeigt. Auffällig ist die hohe Toleranz für Zink im Trinkwasser. Dadurch wird der Grenzwert für Zink am Talausgang des Val Costainas nicht überschritten. Auch wenn die Fluorkonzentration im Vergleich zu den anderen drei gelösten Stoffen sehr viel höher ist, gibt es nur eine minimale Überschreitung des Grenzwerts. Dafür ist aber die Diskrepanz zwischen den ermittelten Konzentrationen von Mangan und Nickel und den Grenzwerten enorm: Die Mangankonzentration in der Aua da Prasüra überschreitet den Grenzwert um das 7,2 fache, bei Nickel sogar 17-fach.

Selbst wenn die jährliche Durchflussmenge von Fluor 10 x höher als die von Mangan ist, ist letztere in Bezug auf die Belastung viel bedeutender.

Tabelle 4: Vergleich zwischen den Schweizer Trinkwassernormen (Fedlex, 2021) für die Konzentrationen der vier gelösten Stoffe und den maximalen Konzentrationen am Talausgang des Val Costainas im Jahr 2021

| Gelöster Stoff | Trinkwassernorm [mg / L] | Maximale Konz. [mg / L] | Überschreitung |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| Mangan | 0,050 | 0,36 | 7,2-fach |
| Nickel | 0,020 | 0,34 | 17-fach |
| Zink | 5 | 0,62 | keine Überschreitung |
| Fluorid bzw. Fluor | 1,5 | 1,75 | 1,17-fach |

Folglich bedrohen vor allem Mangan und Nickel die Wasserqualität in der Aua da Prasüra. Es sollte vermieden werden, dieses Wasser zu trinken. Unsicher ist der Einfluss auf das Vieh, welches das Bachwasser trinkt. Die Fluorüberschreitung ist diskutierbar, über einen längeren Zeitraum wäre eine Konzentrationserhöhung jedoch nicht auszuschliessen. Auch wenn ein plötzlicher Anstieg der Zinkkonzentration in der Aua da Prasüra auf über 5 mg / L eher unwahrscheinlich ist, sollte dieser gelöste Stoff weiterhin überwacht werden.

Dafür, dass sich die Messstation knapp 5 km von der Blockgletscherquelle entfernt befindet, sind diese maximalen Konzentrationen doch erstaunlich hoch. Dies ist vor allem für die zukünftige Entwicklung bedenklich, denn durch das weitere Abschmelzen des Blockgletschereises würde sich die Situation in der Aua da Prasüra verschlimmern.

VII. Schlussfolgerung

Wie auch durch Karl Krainer et al. (2015) bemerkt wurde, hängt der Abfluss aus dem Blockgletscher bzw. dem Tal vor allem mit der Schneeschmelze und den Regenfällen zusammen. Zudem korrelieren die Durchflussmengen mit dem Abfluss besonders über die Sommerzeit hinweg. Zu dieser Zeit werden die grössten Mengen an gelösten Stoffen im Val Costainas mobilisiert. Fluor zeigt mit Abstand die stärksten Durchflussmengen in jedem Monat. Der Grenzwert der Trinkwassernormen der Schweiz wird von der höchsten Konzentration an Fluor in 2021 nur knapp überschritten. Dahingegen ist die jährliche Fracht an transportiertem Mangan und Nickel viel geringer, die Überschreitung der Konzentration dafür umso höher. Auch wenn die Zinkkonzentrationen im Jahr 2021 innerhalb der Trinkwassernormen liegen, sollte weiter auf diesen gelösten Stoff geachtet werden.

Schwefelsäure, die infolge der Pyritoxidierung im Blockgletschereis entsteht, beschleunigt die Gesteinsverwitterung. Mangan, Nickel, Zink und Fluor werden aus ihren entsprechenden Mineralen herausgelöst und im Eis zwischengespeichert. Sobald das Eis durch Wärmezunahme und Regen- bzw. Schmelzwasser, das in den Untergrund infiltriert, etwas abgeschmolzen wird, werden die vier Elemente als gelöste Stoffe mobilisiert.

Wie sich das ganze System in der Zukunft entwickeln wird, ist nach nur einem Jahr Monitoring schwierig vorherzusagen. Eine zunehmend erwärmte Atmosphäre schädigt durch mehr Regenfälle, schnellere Schneeschmelze und weniger Schneefall generell die Erhaltung von Permafrostkörper.

Einerseits geht dadurch das Blockgletschereis als Frischwasserspeicher langsam verloren. Andererseits werden wegen der Pyritoxidierung und der hohen Elementkonzentrationen im Blockgletschereis auch mehr toxische Elemente gelöst, freigesetzt und weitertransportiert. Die Wasserspeicherkapazität geht aber nicht verloren, denn selbst nach dem Abschmelzen des Eises bleibt sie durch die hohe Porosität erhalten (Winkler et al., 2019).

Zu bedenken ist auch, dass immer nur ein winziger Teil des Permafrostkörpers abschmilzt. Das heisst, dass die Mengen an gelösten – und zum Teil toxischen – Stoffen noch lange hoch bleiben werden. Je nach Dynamik und Entwicklung des Systems ist ein schnelleres Abschmelzen des Eises nicht auszuschliessen, wodurch die Durchflussmengen der gelösten Stoffe weiter verstärkt werden könnten.

VIII. Aussicht

In Gebirgsregionen bedroht der Klimawandel die kryosphärischen Wasserressourcen. Das Verständnis für alle Komponenten des hydrologischen Kreislaufs ist für eine wirksame Bewirtschaftung der Wasserressourcen notwendig. Blockgletscher sind klimatisch widerstandsfähiger als Gletscher und enthalten potenziell hydrologisch wertvolle Eismengen, denen bisher weniger Aufmerksamkeit geschenkt wurde, obwohl die hydrologische Bedeutung von Blockgletschern bei einer künftigen Klimaerwärmung zunehmen könnte (Jones et al., 2019).

Um sich den zukünftigen Auswirkungen und Herausforderungen der Klimaerwärmung effizienter anzupassen, ist eine Verbesserung der Bewirtschaftung der Wasserressourcen durchaus vorteilhaft. Blockgletscher spielen innerhalb der Wasserressourcen eine wesentliche Rolle, weswegen eine Identifikation und Registrierung aller Blockgletscherkörper in der Schweiz wünschenswert wäre.

Wie sich bei den Messungen und Berechnungen ergeben hat, ist die Bedrohung durch die Belastung des Bachwassers des Val Costainas konkret und stark präsent. Eine Feststellung über die Durchflussmengen von Mangan, Nickel, Zink und Fluor bleibt nach nur einem Jahr der Datenerhebung wenig aussagekräftig. Jährliche Schwankungen (einige Jahre sind wärmer und/oder nasser als andere) beeinflussen die komplette Hydrologie des Blockgletscher- und Talsystems. Deswegen ist ein Monitoring über mehrere Jahre hinweg nötig, denn dadurch sind genauere Rückschlüsse über die Dynamik der gelösten Stoffe in der Aua da Prasüra möglich. Dann können gegebenenfalls gezielte Massnahmen zur Entlastung des Bachwassers ergriffen werden. Laut den Messergebnissen von 2021 muss besonders auf Mangan und Nickel geachtet werden, jedoch dürfen Zink und Fluor nicht in den Hintergrund geraten. Durch eine längerfristige Analyse von Blockgletscherquellen könnten die Auswirkungen des Klimawandels auf Blockgletscher besser definiert und analysiert werden.

IX. Danksagung

An aller ersten Stelle möchte ich mich bei Christoph Wanner für die Begleitung meiner Bachelorarbeit bedanken. Ohne ihn wäre die Arbeit nicht so gut geworden, wie sie es jetzt ist. Neben der Einführung in das ganze Gebiet und die Theorie habe ich durch seine Erläuterungen zu den Ergebnissen und den

Interpretationen der Blockgletscherdynamik viele neue Erkenntnisse bekommen. Infolge des aufmerksamen Korrigierens der ersten Version konnte ich meine Arbeit an vielen Stellen verbessern. Durch seine stetige Hilfsbereitschaft war die Zusammenarbeit sehr angenehm.

Anschliessend möchte ich mich auch ganz herzlich bei Hoda Moradi bedanken. Einerseits hat sie mir die Hydrologie und Dynamik von Blockgletschern für mein eigenes Verständnis sehr gut erklärt. Andererseits hat sie zum Vergleich dieselben Berechnungen durchgeführt, damit wir mit der Unterstützung von Christoph eine similitäre Interpretation der Ergebnisse erarbeiten konnten. Zudem bedanke ich mich bei den Mitarbeiter*innen von Biosfera Val Müstair für das zuverlässige und regelmässige Entnehmen der Wasserproben der Aua da Prasüra.

Ganz besonders möchte ich mich bei Susanne Schleusser für das Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken. Durch ihr minutiöses Durchlesen konnten Schreibfehler und Formatierungen verbessert werden. Schlussendlich geht ein Dankeschön an meine Mutter für das Durchlesen der ersten Version meiner Arbeit und dem Vorschlag der Dokumentation der Folgen von Mangan, Nickel, Zink und Fluor auf die Gesundheit. Zu guter Letzt möchte ich mich über die Tipps und die emotionale Unterstützung bei meinem Vater und meinem Bruder bedanken.

X. Referenzen

Amt für Natur und Umwelt Graubünden, Aktuelles, Umweltbeobachtungen, Hydrodaten, Val Müstair Santa Maria, Umbrailpass (UMBRAIL_20)

https://www.gr.ch/DE/institutionen/verwaltung/ekud/anu/aktuelles/umweltbeobachtung/hydrodaten/Seiten/Hydrodaten.aspx#/device/UMBRAIL_20/pegel_m (Stand: 05.01.2022) (Zugriff: 05.01.2022)

Appelo, C.A., and Postma, D., 2005, *Geochemistry, Groundwater and Pollution* (C. A. J. Appelo & D. Postma, Eds.): Leiden; New York, A.A. Balkema, 647 p., doi:10.1201/9781439833544.

Barsch, D. (1996): *Rockglaciers. Indicators for the present and former geoecology in high mountain environments*. Springer, Berlin.

Bigham, J. M., & Nordstrom, D. K. (2019). Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*, 40, 351–403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>

Bundesamt für Landestopographie swisstopo, geologische Karten und Daten online

<https://www.swisstopo.admin.ch/de/karten-daten-online/karten-geodaten-online/geologische-daten-online.html> (Stand: 2021) (Zugriff: 02.04.2022)

Bundesamt für Meteorologie und Klimaforschung MeteoSchweiz, Datenportal für Lehre und Forschung

<https://www.meteoschweiz.admin.ch/home/service-und-publikationen/beratung-und-service/datenportal-fuer-lehre-und-forschung.html> (Stand: 04.03.2022) (Zugriff: 04.03.2022)

Carrero, S., Fernandez-Martinez, A., Pérez-López, R., Lee, D., Aquilanti, G., Poulain, A., Lozano, A., and Nieto, J.-M., 2017a, The nanocrystalline structure of basaluminite, an aluminum hydroxide sulfate from acid mine drainage: *American Mineralogist*, v. 102, p. 2381–2389, doi:10.2138/am-2017-6059.

De Gruyter, Walter (1986⁶): *Hunnus. Pharmazeutisches Wörterbuch*. Berlin, New York: W De G. Völlig neu bearbeitet und stark erweitert von Artur Burger und Helmut Wachter

- De Gruyter, Walter (1994²⁵⁷): Pschyrembel. Klinisches Wörterbuch. Berlin, New York: W De G. Bearbeitet von der Wörterbuch-Redaktion des Verlages unter der Leitung von Helmut Hildebrandt
- Der Bundesrat, Fedlex, die Publikationsplattform des Bundesrechts, Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen, 2016
<https://www.fedlex.admin.ch/eli/cc/2017/153/de> (Stand: 01.08.2021) (Zugriff: 15.03.2022)
- Fu, F., and Wang, Q., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review: *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407–418, doi:10.1016/j.jenvman.2010.11.011.
- Hausmann, H., Krainer, K., Brückl, E., Rogger, M., Chirico, G.B. & Blöschl, G. (2013) Sediment and water storage in an Alpine permafrost catchment area, Krummgampen Valley, Ötztal Alps, Austria. *Austrian Academy of Sciences - ISDR Final Report 2007 - 2011*: 40-51.
- Ingold, P. (2020). *Basaluminite in natural and engineered systems: Insights on As retention and its use as proxy for the acidification of high-alpine catchments*.
- Jones, D. B., Harrison, S., Anderson, K., & Whalley, W. B. (2019). Rock glaciers and mountain hydrology: A review. *Earth-Science Reviews*, 193(March), 66–90.
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.04.001>
- Krainer, K. (2015). Kapitel 1: Blockgletscher Einführung. *Forschung Am Blockgletscher - Methoden Und Ergebnisse*, 9–32.
- Krainer, Karl, Bressan, D., Dietre, B., Haas, J. N., Hajdas, I., Lang, K., Mair, V., Nickus, U., Reidl, D., Thies, H., & Tonidandel, D. (2015). A 10,300-year-old permafrost core from the active rock glacier Lazaun, southern Ötztal Alps (South Tyrol, northern Italy). *Quaternary Research (United States)*, 83(2), 324–335. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2014.12.005>
- Mair, V., Lang, K., Tonidandel, D., Thaler, B., Alber, R., Lösch, B., Tait, D., Nickus, U., Krainer, K., Thies, H., Hirnsperger, M., Sapelza, A. & Tolotti, M. (2015). *Permaqua Projekt*. Permafrost und seine Auswirkungen auf Wasserhaushalt und Gewässerökologie.
- Ramamohana Rao N. V., Rao N., Surya Prakash Rao K., and R. D. (1993). Fluorine distribution in waters of Nagolda District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology* : 84-89.
- Todd, A. S., Manning, A. H., Verplanck, P. L., Crouch, C., McKnight, D. M., & Dunham, R. (2012). Climate-change-driven deterioration of water quality in a mineralized watershed. *Environmental Science and Technology*, 46(17), 9324–9332. <https://doi.org/10.1021/es3020056>
- tytec AG Technik. Sicherheit., TQ-S Abflusssystem, Sandstr. 43 8750 Glarus
<https://umweltmesstechnik.ch/product/tracersystem-tq-s/> (Stand: 2016) (Zugriff: 22.05.2022)
- Wanner, C., Pöthig, R., Carrero, S., Fernandez-Martinez, A., Jäger, C., & Furrer, G. (2018). Natural occurrence of nanocrystalline Al-hydroxysulfates: Insights on formation, Al solubility control and As retention. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238, 252–269.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.031>
- Winkler, G., Wagner, T., Kainz, S., Wedenig, M., Pletschberger, R., Krainer, K., Kellerer-Pirklbauer, A., Ribis, M. & Hergarten, S. (2019). *Wasserwirtschaftliche Aspekte von Blockgletschern in Kristallingebieten der Ostalpen*.
- Zarroca, M., Roqué, C., Linares, R., Salminci, J. G., & Gutiérrez, F. (2021). Natural acid rock drainage in alpine catchments: A side effect of climate warming. *Science of the Total Environment*, 778, 146070. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146070>

XI. Anhang

A. Daten

Die gesamten Daten, die für einen Grossteil der Berechnungen (Abfluss und Sommerzeit) benutzt wurden, sind unter folgendem Link aufrufbar (Amt für Umwelt, 2022). Die Daten, die für die restliche Zeit benutzt wurden (um die fehlerhaften Daten zu umgehen), sind in *Tabelle 5* zu finden.

https://www.gr.ch/DE/institutionen/verwaltung/ekud/anu/aktuelles/umweltbeobachtung/hydrodaten/Seiten/Hydrodaten.aspx#/device/UMBRAIL_20/pegel_m

Tabelle 5: Konzentrationen von Mangan, Nickel, Zink und Fluor zu verschiedenen Zeitpunkten im Jahr 2021

| Beprobung | Konz. Mn [mg / L] | Konz. Ni [mg / L] | Konz. Zn [mg / L] | Konz. F [mg / L] |
|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 22.03.2021 | <0,005 | 0,036 | 0,052 | 0,610 |
| 09.04.2021 | <0,005 | 0,021 | 0,050 | 0,596 |
| 23.04.2021 | <0,005 | 0,018 | 0,046 | 0,608 |
| 07.05.2021 | <0,005 | 0,045 | 0,068 | 0,623 |
| 20.05.2021 | <0,005 | 0,042 | 0,108 | 0,710 |
| 03.06.2021 | <0,005 | 0,039 | 0,123 | 0,773 |
| 10.06.2021 | 0,008 | 0,039 | 0,130 | 0,772 |
| 18.06.2021 | 0,084 | 0,077 | 0,251 | 0,960 |
| 02.07.2021 | 0,286 | 0,190 | 0,526 | 1,500 |
| 08.07.2021 | 0,365 | 0,245 | 0,624 | 1,85 |
| 16.07.2021 | 0,315 | 0,206 | 0,560 | 1,560 |
| 06.08.2021 | 0,247 | 0,171 | 0,459 | 1,420 |
| 18.08.2021 | 0,160 | 0,138 | 0,388 | 1,260 |
| 03.09.2021 | 0,103 | 0,136 | 0,349 | 1,21 |
| 22.09.2021 | 0,079 | 0,134 | 0,333 | 1,17 |
| 30.09.2021 | 0,10 | 0,154 | 0,408 | 1,15 |
| 11.10.2021 | 0,109 | 0,173 | 0,434 | 1,10 |
| 21.10.2021 | 0,060 | 0,156 | 0,422 | 1,04 |
| 29.10.2021 | 0,037 | 0,138 | 0,347 | 0,964 |

B. Abfluss

1. Messdaten für Gleichung (5.1.)

Tabelle 6: Der von der Messstation gemessene Wasserstand und der vor Ort gemessene Abfluss an diversen Tagen während der Sommerzeit

| Datum | Wasserstand [cm] | gemessener Abfluss [L / s] |
|--------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 10.06.2021 | 26 | 1116,1 |
| 08.07.2021 | 15 | 628,9 |
| 18.08.2021 | 11 | 410,3 |
| 22.09.2021 | 6,14 | 136,375 |
| 21.10.2021 | 8 | 182,3 |

2. Fehlerrechnung des Abflusses

a) 01 Januar bis 21. April 2021

Der Fehler des Abflusses in diesem Zeitraum wurde auf 20 % Messabweichung und Schätzabweichung fixiert.

$$E_Q = Q * 1,2 \quad (11.1.)$$

Fehler des Abflusses E_Q [L / s], Abfluss Q [L / s]

b) 21. April bis 31. Dezember 2021

Für diesen Zeitraum wurde ein absoluter Fehlerwert des Wasserpegels von ± 1 cm angenommen.

$$E_Q = -0,632 * (w \pm 1)^2 + 71,113 * (w \pm 1) - 303,86 \quad (11.2.)$$

Fehler des Abflusses E_Q [L / s], Wasserpegel w [cm]

C. Durchflussmengen von Mangan, Nickel, Zink und Fluor

1. Messdaten für die Gleichungen (5.2. – 5.5.)

Tabelle 7: Von der Messstation gemessene elektrische Leitfähigkeit und vom Labor gemessene Konzentrationen der vier gelösten Stoffe zu verschiedenen Zeitpunkten in der Sommerzeit

| Datum | Elekt. Leitfähigkeit [mS / cm] | Konz. Mn [mg / L] | Konz. Ni [mg / L] | Konz. Zn [mg / L] | Konz. F [mg / L] |
|--------------|---|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 03.06.2021 | 0,23 | <0,005 | 0,039 | 0,123 | 0,773 |
| 10.06.2021 | 0,22 | 0,008 | 0,039 | 0,130 | 0,772 |
| 18.06.2021 | 0,29 | 0,084 | 0,077 | 0,251 | 0,960 |
| 02.07.2021 | 0,53 | 0,286 | 0,190 | 0,526 | 1,500 |
| 08.07.2021 | 0,64 | 0,365 | 0,245 | 0,624 | 1,85 |
| 16.07.2021 | 0,57 | 0,315 | 0,206 | 0,560 | 1,560 |
| 06.08.2021 | 0,50 | 0,247 | 0,171 | 0,459 | 1,420 |
| 18.08.2021 | 0,44 | 0,160 | 0,138 | 0,388 | 1,260 |

2. Fehlerrechnungen der Durchflussmengen

a) 01. Januar bis 13. Mai 2021 und 27. August bis 31. Dezember 2021

In diesen Zeiträumen werden zwei Fehlerquellen für die Berechnungen der Fehler in Betracht gezogen: die relative Messunsicherheit der Konzentrationen der gelösten Stoffe im Labor und der Fehler des Abflusses (s. (11.1.) und (11.2.)). Die Messunsicherheit im Labor beträgt 5 % für Mangan und Fluor, 4 % für Zink und 6 % für Nickel.

$$E_{c_{Mn}} = c_{Mn} \pm 0,05 * c_{Mn} \quad (11.3.)$$

$$E_{c_{Ni}} = c_{Ni} \pm 0,06 * c_{Ni} \quad (11.4.)$$

$$E_{c_{Zn}} = c_{Zn} \pm 0,04 * c_{Zn} \quad (11.5.)$$

$$E_{c_F} = c_F \pm 0,05 * c_F \quad (11.6.)$$

Fehler der Konzentration des gelösten Stoffs E [mg / L],
Konzentration des gelösten Stoffs c [mg / L]

Der Fehler wird durch Einsetzen der Formeln (11.3. – 11.6.) je nach Fall berechnet. Als Beispiel anhand von Mangan gilt zwischen dem 21.04.2021 und dem 13.05.2021 folgende Formel (11.7), genauso gilt diese auch ab dem 27.08.2021 bis zum Ende des Jahres 2021.

$$E_{fMn} = \frac{-0,632*(w\pm 1)^2 + 71,113*(w\pm 1) - 303,86*(c_{Mn} \pm 0,05)*60*60*24}{1'000'000} \quad (11.7.)$$

Fehlerwert der Durchflussmenge von Mangan f [kg / Tag], Wasserpegel w [cm],
Konzentration von Mangan c [mg / L]

b) 13. Mai bis 27. August 2021

In der Sommerzeit wird nur eine Fehlerquelle für die Berechnungen der Fehler in Betracht gezogen: die des Abflusses (s. (11.2.)). Weitere Fehlerquellen könnten auch durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit durch die Messstation entstehen, genauso auch durch die Abweichungen bei der Korrelation zwischen den Konzentrationen und der elektrischen Leitfähigkeit.

$$E_{f_{gelöster\ Stoff}} = \frac{E_d * C_{gelöster\ Stoff} * 60 * 60 * 24}{1'000'000} \quad (11.8.)$$

Fehler der Durchflussmenge des gelösten Stoffs E_f [kg / Tag],
Fehler des Abflusses E_d [L / s], Konzentration des gelösten Stoffs C [mg / L]

Als Beispiel gäbe die Formel (11.8.) für den Durchfluss von Mangan zwischen dem 13.05.2021 und dem 27.08.2021 folgende Formel (11.9.):

$$E_{fMn} = \frac{(-0,632*(w\pm 1)^2 + 71,113*(w\pm 1) - 303,86)*(0,8504*\sigma - 0,1782)*60*60*24}{1'000'000} \quad (11.9.)$$

Fehler der Durchflussmenge von Mangan E_f [kg / Tag], Wasserpegel w [cm],
elektrische Leitfähigkeit σ [mS / cm]

D. Konzentrationen weiterer gelöster Stoffe (durch chemische Analysen)

1. Konzentrationen von Natrium, Kalium, Calcium und Mangan

Tabelle 8: Konzentrationen von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium zu verschiedenen Zeitpunkten im Jahr 2021

| Beprobung | Konz. Na [mg / L] | Konz. K [mg / L] | Konz. Ca [mg / L] | Konz. Mg [mg / L] |
|------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 22.03.2021 | 1,95 | 0,597 | 31,4 | 15,4 |
| 09.04.2021 | 1,79 | 0,579 | 27,1 | 13,2 |
| 23.04.2021 | 1,79 | 0,558 | 27,3 | 13,0 |
| 07.05.2021 | 1,78 | 0,563 | 27,0 | 14,1 |
| 20.05.2021 | 1,81 | 0,532 | 26,8 | 15,3 |
| 03.06.2021 | 1,53 | 0,446 | 21,2 | 12,6 |
| 10.06.2021 | 1,41 | 0,381 | 19,2 | 11,7 |
| 18.06.2021 | 1,67 | <1 | 23,1 | 16,3 |
| 02.07.2021 | 2,60 | <1 | 42,1 | 36,2 |
| 08.07.2021 | 2,84 | 0,560 | 50,7 | 45,7 |
| 16.07.2021 | 2,69 | <1 | 45,5 | 39,0 |
| 06.08.2021 | 2,42 | <1 | 40,0 | 33,0 |
| 18.08.2021 | 2,31 | <1 | 35,9 | 28,2 |
| 03.09.2021 | 2,30 | <1 | 39,6 | 29,3 |
| 22.09.2021 | 2,42 | 0,629 | 42,6 | 31,5 |
| 30.09.2021 | 2,58 | <1 | 47,9 | 36,1 |
| 11.10.2021 | 2,73 | 0,644 | 52,2 | 40, |
| 21.10.2021 | 2,67 | 0,633 | 51,4 | 38,3 |
| 29.10.2021 | 2,54 | <1 | 51,1 | 37,0 |

2. Konzentrationen von Aluminium, Strontium, Chlor und Nitrat

Tabelle 9: Konzentrationen von Aluminium, Strontium, Chlor und Nitrat zu verschiedenen Zeitpunkten im Jahr 2021

| Beprobung | Konz. Al [mg / L] | Konz. Sr [mg / L] | Konz. Cl [mg / L] | Konz. NO₃ [mg / L] |
|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 22.03.2021 | 0,021 | 0,150 | 0,176 | 0,540 |
| 09.04.2021 | 0,013 | 0,115 | 0,264 | 0,750 |
| 23.04.2021 | 0,043 | 0,123 | 0,170 | 0,554 |
| 07.05.2021 | 0,026 | 0,107 | 0,179 | 0,553 |
| 20.05.2021 | 0,030 | 0,099 | 0,175 | 0,628 |
| 03.06.2021 | 0,049 | 0,073 | 0,147 | 0,598 |
| 10.06.2021 | 0,057 | 0,062 | 0,126 | 0,619 |
| 18.06.2021 | 0,098 | 0,079 | 0,220 | 0,910 |
| 02.07.2021 | 0,186 | 0,138 | 0,280 | 0,640 |
| 08.07.2021 | 0,402 | 0,143 | 0,260 | 0,590 |
| 16.07.2021 | 0,278 | 0,150 | 0,260 | 0,630 |
| 06.08.2021 | 0,116 | 0,132 | 0,300 | 0,600 |
| 18.08.2021 | 0,081 | 0,126 | 0,250 | 0,660 |
| 03.09.2021 | 0,146 | 0,139 | 0,203 | 0,574 |
| 22.09.2021 | 0,064 | 0,159 | 0,239 | 0,563 |
| 30.09.2021 | <0,05 | 0,163 | 0,300 | 0,690 |
| 11.10.2021 | <0,05 | 0,170 | 0,340 | 1,16 |
| 21.10.2021 | <0,05 | 0,172 | 2,670 | 0,890 |
| 29.10.2021 | <0,1 | 0,167 | 0,229 | 0,702 |

3. Konzentrationen von Sulfat und Silizium

Tabelle 10: Konzentrationen von Sulfat und Silizium zu verschiedenen Zeitpunkten im Jahr 2021

| Beprobung | Konz. SO_4 [mg / L] | Konz. Si [mg / L] |
|------------------|---|--------------------------|
| 22.03.2021 | 114 | 3,18 |
| 09.04.2021 | 95,5 | 3,01 |
| 23.04.2021 | 94,6 | 3,05 |
| 07.05.2021 | 101 | 3,08 |
| 20.05.2021 | 107 | 2,97 |
| 03.06.2021 | 86,3 | 2,70 |
| 10.06.2021 | 79,6 | 2,57 |
| 18.06.2021 | 121 | 2,67 |
| 02.07.2021 | 244 | 3,55 |
| 08.07.2021 | 308 | 2,88 |
| 16.07.2021 | 262 | 3,60 |
| 06.08.2021 | 227 | 3,47 |
| 18.08.2021 | 195 | 3,53 |
| 03.09.2021 | 211 | 3,23 |
| 22.09.2021 | 229 | 3,30 |
| 30.09.2021 | 253 | 3,80 |
| 11.10.2021 | 273 | 3,92 |
| 21.10.2021 | 368 | 3,87 |
| 29.10.2021 | 265 | 3,326 |

4. Hinweis zu den Konzentrationen von Ammonium, Arsen, Cobalt, Kupfer, Eisen und Brom

Zusätzlich zu den in *Tabellen 8 – 10* aufgelisteten Ionen wurden auch noch folgende gelöste Stoffe gemessen, die sich unter der Messgrenze befinden:

- NH_4 unter 0,1 bzw. 1 mg / L
- Arsen unter 0,05 bzw. 0,1 mg / L
- Cobalt unter 0,005 bzw. 0,1 mg / L, ausser am 08.07.2022, an diesem Datum lag Konzentration bei 0,018 mg / L
- Kupfer unter 0,005 bzw. 0,5 mg / L
- Eisen unter 0,005 bzw. 0,05 mg / L
- Brom unter 0,016 bzw. 0,16 mg / L