

Ewald Schnug<sup>1</sup>, Silvia Haneklaus<sup>1</sup>, Friedhart Knolle<sup>2</sup>, Ullrich Hundhausen<sup>3</sup>, Frank Jacobs<sup>1,4</sup>, Manfred Birke<sup>5</sup>

## Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 1 – Bedeutung der geologischen Herkunft

Elemental composition of German well waters:  
Part 1 – Significance of the geological origin

### Zusammenfassung

Klassifikationen fassen Individuen mit gemeinsamen Merkmalen zu zusammengehörenden Einheiten zusammen. Im Fall von Brunnenwässern sind das insbesondere Merkmale der stratigraphischen und hydrogeologischen Herkunft sowie der hydrogeochemischen Typisierung. Ziel der Studie war es zu untersuchen, inwieweit diesen Klassifizierungen auch Informationen über Elemente zugeordnet werden können, die nicht zur eigentlichen Klassifizierung herangezogen wurden und damit potentiell einen informativen Mehrwert liefern. Dies würde unter anderem erlauben, bei Kenntnis der geologischen Herkunft des Brunnenwassers Rückschlüsse auf dessen Güte zu ziehen, ohne aufwendige und kostenintensive Analysen der chemischen Zusammensetzung vornehmen zu müssen. In dieser ersten von insgesamt vier Publikationen wird untersucht, welche Zusatzinformationen über Elementkonzentrationen in Brunnenwässern aus deren stratigraphischer Klassifizierung, also dem Alter des Wirtsgesteins, gewonnen werden können. Datengrundlage der Arbeit war eine vom Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius Kühn-Instituts in Braunschweig gepflegte Datenbank mit Elementgehalten von Brunnenwässern an 637 Standorten in Deutschland. Von insgesamt 67 analysierten Elementen wiesen 22 Elemente

statistisch signifikante Unterschiede in den Gehalten zwischen stratigraphischen Klassen auf. Dabei zeigte sich, dass sich mehr als die Hälfte der Elemente mit erhöhten, das heißt über dem Mittelwert des analysierten Datensatzes liegenden Gehalten (Be, Cs, Er, F, Ge, Lu, Mo, Sb, Si, Tm, U, Yb) und  $\text{HCO}_3^-$  in den Wässern aus älteren Gesteinen finden, also in solchen Brunnen mit Grundwasserleitern paläozoischem/proterozoischem Alters. In Wässern aus geologisch jüngsten Gesteinen des Tertiärs und Quartärs ist die Schwankungsbreite sehr viel geringer und die Messwerte für sämtliche untersuchten Elemente weichen nur geringfügig vom Mittelwert ab. Bei der Verwendung von Wässern aus älteren Gesteinen zur Berechnung werden essentielle Haupt- und Spurenelemente wie B, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, P, S und Zn, nützliche Elemente wie Si, Na und Seltene Erden und auch gesundheitsrelevante Schadstoffe wie zum Beispiel Cd, Pb und U eingetragen. Für diese Wässer ist daher eine Berechnung der damit verbundenen Schadstofffrachten angeraten, um Wirkungen auf Pflanze, Boden und Grundwasser elementspezifisch abzuschätzen.

**Stichwörter:** Stratigraphische Klassifizierung, geologisches Alter, Grundwasserleiter, Brunnenwasser, Wasserqualität, Haupt- und Spurenelemente

### Institut

Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Braunschweig<sup>1</sup>  
Netzwerk UNESCO Global Geopark Harz · Braunschweiger Land · Ostfalen, Goslar<sup>2</sup>  
Geotechnik Hundhausen GmbH & Co. KG, Ditzingen-Schöckingen<sup>3</sup>  
Geowissenschaftliche Beratungen Nordharz, Goslar<sup>4</sup>  
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Außenstelle Berlin<sup>5</sup>

### Kontaktanschrift

Prof. mult. Dr. Ewald Schnug, Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Bundesallee 69, 38116 Braunschweig, E-Mail: ewald.schnug@julius-kuehn.de

### Zur Veröffentlichung angenommen

06. Oktober 2017

## Abstract

Classifications group items according to common characteristics into categories. For well waters, these are in particular characteristics of stratigraphic and hydrogeological origin, and hydrogeochemical typecast. It was the objective of this study to analyse if additional information on the elemental composition of well waters can be derived from their stratigraphic classification. Through knowing the geological origin of well water this would allow to infer its elemental composition without having to conduct laborious and costly analyses. The basis of this study is a database of elementary compositions of 637 German well waters maintained by the Institute for Crop and Soil Science, Julius Kühn-Institut in Braunschweig. Out of the 67 elements which were determined in 637 well water samples, 22 elements showed statistically significant differences in their concentration across stratigraphic categories. More than half of the elements with elevated concentrations (above the mean values of the analysed data set) the elements Be, Cs, Er, F, Ge, Lu, Mo, Sb, Si, Tm, U, Yb and  $\text{HCO}_3^-$  were found in geologically older rocks, namely those from wells of paleozoic/proterozoic aquifer age. In the youngest waters of aquifers of the Tertiary and Quaternary elemental concentrations proved to be neither particularly high, nor low. Thus using certain well waters for irrigation will add essential macro- and micro-nutrients such as Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, P, S and Zn, beneficial elements such as Si, Na and lanthanides, and potentially toxic elements like Cd, Pb and U to soils. For waters from geologically old aquifers it is therefore recommended to calculate associated loads in order to assess element-specific effects on plants, soils and groundwater.

**Key words:** Stratigraphic classification, geological age of aquifers, well water, water quality, major and trace elements

## Einleitung

Klassifizierungen geben ohne weitere Analysen *a priori* Informationen über Objekteigenschaften. Brunnenwässer und Grundwässer werden traditionell durch eine Vielzahl von Klassifikationen eingeteilt, wobei jede Klassifikation eine Zweckbestimmung verfolgt (GERB, 1958; HÖLTING und COLDEWEY, 2011; MATTHEß und UBELL, 1983; MATTHEß, 1994, VAN DER AA, 2003; SIROCKO, 2012). Die historischen Haupttypen, die auf HUFELAND (1820) zurückgehen, beschreiben unter anderem die Heilwirkungen, welche auf den gesundheitlichen Effekt abgestellt sind (CARLÉ, 1975; KÄß und KÄß, 2008).

Die Mineral- und Tafelwasser-Verordnung (MIN/TAFELWV, 2014) kategorisiert nach Herkunft und Konsumbestimmung. Stratigraphische und hydrogeologische Kategorien beschreiben räumliche Herkünfte, hydrogeochemische hingegen chemische Gruppenmerkmale. Dieser Einteilung folgend basierte in dieser Studie die

Zuordnung der Wässer zu stratigraphischen, hydrogeologischen (SCHNUG et al., 2017a) und hydrogeochemischen (SCHNUG et al., 2017b) Einheiten; zudem erfolgte eine Gesamtauswertung mittels multivariater statistischer Verfahren (SCHNUG et al., 2017c). Allen Klassifizierungen sind ein bzw. mehrere bestimmte Merkmale als Gruppierungsgrundlage gemeinsam. Wenig bekannt ist jedoch, welche zusätzlichen Informationen über andere Parameter sich in einer Klassifizierung verbergen. Bei Wässern betrifft dies insbesondere Aussagen über deren Elementmuster, so dass schon ohne weitere Analysen aus der Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe einer Klassifizierung Zusatzinformationen über Eigenschaften und möglichen Verwendungszweck eines Wassers verfügbar werden. Die Interpretation der Analysenwerte vor dem Hintergrund geologischer Gegebenheiten der beprobten Brunnenstandorte war hingegen keine Zwecksetzung der Studie und erfolgt daher nur an ausgewählten, markanten Beispielen.

Die regionale Hydrogeologie Deutschlands ist ausführlich beschrieben (AD-HOC-ARBEITSGRUPPE HYDROGEOLOGIE, 2016), selten jedoch im Kontext mit der chemischen Zusammensetzung ihrer Wässer. Angesichts der Vulnerabilität selbst vieler tieferer Grundwässer gegenüber Umwelteinflüssen und der aktuellen gesundheitlichen Bewertung von Wässern durch die medizinische Geologie (SELINUS, 2013) gewinnen die Fragen der Klassifikation und daraus ableitbarer Wassergüteparameter an praktischer Bedeutung. Die Verfügbarkeit gleichartiger Daten ist stark begrenzt und darüber hinaus sind sie nur bedingt zu vergleichen, da sie sich im Hinblick auf ausgewählte Standorte, Probenahmeverfahren und Analytik unterscheiden (BIRKE et al., 2010).

Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, inwieweit die Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer bereits aus der stratigraphischen Herkunft der dazugehörigen Grundwasserleiter abgeleitet werden kann. Das hat einerseits Bedeutung für die Qualitätsbeurteilung von Trinkwässern, andererseits aber auch für die Abschätzung von Stofffrachten, die durch Beregnung landwirtschaftlicher Flächen in die Nahrungskette gelangen können und daher von Bedeutung für die Belastung von Nahrung, Böden und oberflächennahem Grundwasser mit Schadstoffen sind.

## Material und Methoden

### Herkunft der Daten

Die Wasseranalysen entstammen einer Datenbank, die vom Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der ehemaligen Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL-PB), heute Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen (JKI-PB) in Braunschweig, in den Jahren 2000–2015 angelegt wurde. Analysiert wurden in Flaschen abgefüllte und als Mineralwässer gehandelte Brunnenwässer, wobei sich der Begriff „Mineralwässer“ auch auf solche Flaschenwässer bezieht, die streng genommen

keine Mineralwässer im Sinne der Mineral- und Tafelwasserverordnung (MIN/TAFELWV, 2014) sind, sondern den Handelskategorien „Tafelwässer“ oder „Heilwässer“ angehören können. Diese Wässer werden in dieser Arbeit verallgemeinernd als „Brunnenwässer“ bezeichnet. Eine vergleichbare Methodik wurde von MISUND et al. (1999) sowie REIMANN und BIRKE (2010) für europaweite Vergleiche verwendet.

Zum Zeitpunkt dieser Arbeit enthielt die Datenbank die Elementmuster von insgesamt 3297 Brunnenwässern (zum Teil internationaler Herkunft), davon 637 Wässer aus 95 verschiedenen Brunnenstandorten in Deutschland. Bei allen Datensätzen wurde die tatsächliche Lage des Brunnens (die oft nicht identisch mit dem Abfüllort ist) geokodiert. Hierbei wurden die Koordinaten mittels Google Earth lokalisiert und im Luftbild verifiziert. Tiefenangaben zu den Brunnen blieben unberücksichtigt, da Brunnen regelmäßig aus verschiedenen stratigraphischen Komplexen Wasser fördern. Details zur Erstellung der Datenbank sind bei KNOLLE (2008), HASSOUN (2011), SMIDT (2012) und HOLZHAUSEN (2016) dokumentiert.

#### Bestimmung der Elementkonzentrationen in Wässern

Die Bestimmung der Elementkonzentrationen in Wässern erfolgte mittels ICP-AES (Inductively Coupled Plasma, Atomic Emission Spectroscopy) nach DIN EN ISO 11885, ICP-QMS (Inductively Coupled Plasma, Quadrupole Mass Spectrometry) nach DIN 38406-29 (1996) und IC (Ionenchromatographie) nach DIN EN ISO 10304-1 (2017). Die routinemäßigen Bestimmungsgrenzen ( $X_{BG} = y_B + 9 s_B$ ;  $y_B$  = Mittelwert des Blindwertes,  $s_B$  = Standardabweichung des Blindwertes) für die verschiedenen Elemente sind in Tab. 1 dargestellt. Lagen die Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze, wurde eine fiktive Konzentration in Höhe der halben Nachweisgrenze ( $0,5 * x_{NG}$  ( $x_{NG} = y_B + 3 s_B$ );  $y_B$  = Mittelwert des Blindwertes,  $s_B$  = Standardabweichung des Blindwertes) angenommen und für die weiteren Berechnungen herangezogen, um das Auftreten von die Statistik verfälschenden Nullwerten zu vermeiden (BIRKE et al., 2010).

Normierung der Elementkonzentrationen in Brunnenwässern

#### Normierung der Elementkonzentrationen in Brunnenwässern

Im Zuge der Datenaufbereitung wurden die Analyseergebnisse normiert, um Klassenextreme zu bestimmen und den gemessenen Elementen auf diese Weise eine einheitliche Gewichtung bei der Interpretation zu geben. Bei Verwendung normierter Werte ist es daher unerheblich, ob hier arithmetisch oder geometrisch gemittelte Werte oder Medianwerte zu Grunde gelegt werden. In der vorliegenden Untersuchung wurden die arithmetischen Mittelwerte verrechnet, sofern für einen Brunnenstandort mehrere Proben untersucht wurden. Für den Vergleich unterschiedlicher geologischer Herkünfte der Daten wurden die Variablen gemäß nachfolgender Formel normiert (HÖTZL, 1982):

$$n_{ij}^x = \frac{(x_{ij} - x_{i,min})}{(x_{i,max} - x_{i,min})}$$

wobei:  $x_{ij}$  = Konzentration des i-ten Elementes in der j-ten Probe

$x_{i,min}$  = Minimale Elementkonzentration im Datensatz

$x_{i,max}$  = Maximale Elementkonzentration im Datensatz

$n_{ij}^x$  = Normierte Variable für die gemessenen Elemente im Datensatz

Ein Wert von 0,000 entspricht demnach dem normierten unteren Wert, da der Zähler einen Wert von 0,000 annimmt. Praktisch bedeutet dies, dass der normierten Variablen der Wert 0,000 zugeordnet wird, sofern nach Anwendung der Formel für das Messergebnis rechnerisch der Wert  $< 0,00045$  ist. Der normierte Maximalwert von "1,000" wird erreicht, sobald die Variable einen Wert von  $\geq 0,995$  annimmt. Diese beiden Werte kennzeichnen die jeweils unteren und oberen Elementgehalte nach der Normierung. Dem normierten Wert "0,000" kann also durchaus ein gemessener Wert zu Grunde liegen, der höher als die Nachweisgrenze ist; allein die Tatsache seines vereinzelt Vorkommens im unteren Bereich des gesamten Probenkollektivs führt hierdurch zum Wert "0,000". Ebenso können bei Anwendung des Normierungsverfahrens die Werte "0,000" und "1,000" mehrfach in verschiedenen geologischen Regionen auftreten. Das Normierungsverfahren bedingt, dass die den Elementen zugeordneten Werte dimensionslos sind. Um reale Messdaten von normierten Werten zu unterscheiden, wird im ersten Fall auf Elementkonzentrationen und im zweiten Fall auf relative Elementgehalte verwiesen.

Die Qualitätssicherung der Analytik erfolgte durch regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen des WEPAL (Wageningen Evaluation Programs for Analytical Laboratories; VAN DIJK und HOUBA, 1998). Statistische Analysen erfolgten mit SPSS 17 (SPSS, 2017), die Verknüpfung von digitalisiertem Kartenmaterial und Brunnenkoordinaten mit dem Geographischen Informationssystem ArcGIS (ESRI, 2017).

**Tab. 1. Routinemäßige Bestimmungsgrenzen ( $X_{BG} = y_B + 9 s_B$ ;  $y_B$  = Mittelwert des Blindwertes,  $s_B$  = Standardabweichung des Blindwertes) für die verschiedenen Elemente**

Practical quantification limit for various elements ( $X_{BG} = y_B + 9 s_B$ ;  $y_B$  = mean of blank value;  $s_B$  = standard deviation of blank value)

Elemente*	Bestimmungsgrenzen in µg/L
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na, K	4000–250
Si, P, Ca, Mg, P, S, Cl, F, Br, Sr	100–1
Rb, Al, B, Ba, Li, Zn, Mn	0,6–0,2
Fe, Ti, Cu, Ge, V, Mo, Cr, Zr, Te, Ni	0,150–0,020
Se, W, U, Be, Ga, Hg, Cs, Pb, Sn, Bi, Cd,	0,005–0,002
Co, Y, Ta, Ag, As, Dy, Eu, Gd, La, Nb,	
Nd, Dy, Hf, Tl, Yb, Sc, Sm, Th, Er, Ho,	
Lu, Pr, Tb, Tm, Ce, Sb	

\* Elemente nach abnehmender Bestimmungsgrenze geordnet

## Ergebnisse und Diskussion

*Elementzusammensetzung von deutschen Brunnenwässern*  
In den 637 im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Brunnenwässern wurden insgesamt 67 chemische Elemente bestimmt, deren beschreibende Statistiken der Konzen-

trationen in Tab. 2 zusammengestellt sind. Berücksichtigt man eine unterschiedliche Zusammensetzung des Probenkollektivs, so stimmen die Daten in Tab. 2 sehr gut mit denen von BIRKE et al. (2010) überein.

Legt man die zuletzt bei HOLZHAUSEN (2016) mitgeteilten Daten zu Grunde, weisen die untersuchten Brunnen-

**Tab. 2. Deskriptive Statistiken chemischer Elemente in 637 deutschen, als Mineralwässer gehandelten Brunnenwässern (< NG: unterhalb der Bestimmungsgrenze)**

*Descriptive statistics of chemical elements in 637 German well waters traded as mineral waters (<NG: below the lower limit of quantification (LOQ))*

Element	Einheit	Minimum	Maximum	Mittelwert	Median	Varianz	95. Perzentil	Standardabweichung	Variationskoeffizient [%]
Ag	µg/L	< NG	0,070	0,005	0,001	0,001	0,030	0,01	213
Al	mg/L	< NG	281	7,26	4,00	266	22,0	16,3	224
As	µg/L	< NG	51,1	1,20	0,280	14,0	5,31	3,74	311
B	µg/L	2,20	2.610	194	70,4	113.401	747	337	173
Ba	µg/L	0,45	140.000	330	32,7	37.000.000	233	6.085	1842
Be	µg/L	< NG	10,1	0,110	0,005	0,510	0,230	0,71	673
Bi	µg/L	< NG	0,350	0,003	0,003	0,001	0,005	0,02	451
Br	µg/L	1,50	3.149	135	45,5	101.963	520	319	235
Ca	mg/L	1,40	794	149	94,4	21.585	519	147	99
Cd	µg/L	< NG	0,440	0,020	0,004	0,002	0,070	0,04	282
Ce	µg/L	< NG	0,560	0,020	0,010	0,002	0,080	0,05	210
Cl	mg/L	0,800	16.590	152	33,2	602.935	487	776	510
Co	µg/L	< NG	6,47	0,120	0,020	0,240	0,320	0,49	416
Cr	µg/L	< NG	5,96	0,49	0,100	0,590	2,07	0,77	156
Cs	µg/L	< NG	119	3,16	0,090	105	17,0	10,2	324
Cu	µg/L	< NG	117	1,51	0,280	63,2	4,42	7,95	528
Dy	µg/L	< NG	0,130	0,004	0,002	0,001	0,010	0,01	259
Er	µg/L	< NG	0,100	0,004	0,001	0,001	0,010	0,01	262
Eu	µg/L	< NG	0,030	0,002	0,001	0,001	0,010	0,0	155
F	µg/L	0,400	3.480	391	248	184.446	1.190	429	110
Fe	µg/L	< NG	9.945	103	3,45	398.638	365	631	615
Ga	µg/L	< NG	0,040	0,004	0,003	0,001	0,010	0,0	105
Gd	µg/L	< NG	0,130	0,004	0,002	0,001	0,010	0,01	254
Ge	µg/L	0,010	11,1	0,180	0,040	0,460	0,640	0,68	369
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	< NG	55.946	592	344	5.100.000	1.515	2.259	382
Hf	µg/L	< NG	0,260	0,058	0,001	0,001	0,020	0,02	381
Hg	µg/L	< NG	0,200	0,040	0,030	0,001	0,100	0,03	89
Ho	µg/L	< NG	0,030	0,001	0,001	0,001	0,010	0,0	187
I	µg/L	0,360	766	11,9	5,38	1.844	31,3	42,9	362
In	µg/L	< NG	0,020	0,00	0,002	0,001	0,010	0,0	126
K	mg/L	0,100	1.401	12,5	3,70	3.567	34,0	59,7	477
La	µg/L	< NG	0,230	0,010	0,010	0,001	0,010	0,02	174
Li	µg/L	< NG	13.300	162	35,3	457.863	692	677	417
Lu	µg/L	< NG	0,050	0,001	0,001	0,001	0,00	0,0	299
Na	mg/L	0,460	12.870	159	25,2	378.792	552	615	387
Mg	mg/L	0,530	4.196	44,5	26,0	29.673	106	172	387
Mn	µg/L	< NG	1.559	42,8	1,94	21.931	210	148	346
Mo	µg/L	< NG	11,1	0,760	0,300	1,97	2,78	1,40	184
Nb	µg/L	< NG	0,810	0,020	0,005	0,003	0,070	0,06	297

**Tab. 2. Fortsetzung**  
Continued

Element	Einheit	Minimum	Maximum	Mittelwert	Median	Varianz	95. Perzentil	Standardabweichung	Variationskoeffizient [%]
Nd	µg/L	< NG	0,320	0,010	0,005	0,001	0,040	0,02	216
Ni	µg/L	0,010	25,9	1,98	0,460	13,3	9,78	3,65	184
P	µg/L	1,98	759	61,8	53,0	3.270	138	57,2	93
Pb	µg/L	< NG	1,81	0,140	0,100	0,05	0,420	0,21	147
Pr	µg/L	< NG	0,060	0,002	0,001	0,001	0,010	0,0	183
Rb	µg/L	0,100	410	14,1	3,88	1.171	56,5	34,2	242
S	mg/L	< NG	7.139	89,8	19,0	103.771	417	322	359
Sb	µg/L	< NG	2,28	0,160	0,060	0,060	0,540	0,23	150
Sc	µg/L	0,010	8,85	0,330	0,090	0,750	1,42	0,87	260
Se	µg/L	< NG	4,94	0,200	0,040	0,220	0,97	0,47	231
Si	mg/L	1,25	40,3	7,99	6,70	25,9	16,2	5,09	64
Sm	µg/L	< NG	0,100	0,001	0,001	0,001	0,010	0,01	228
Sn	µg/L	< NG	1,80	0,020	0,010	0,010	0,040	0,10	444
Sr	µg/L	8,00	220.000	2.404	526	997.000.000	9.383	9987	415
Ta	µg/L	< NG	0,110	0,004	0,002	0,001	0,010	0,01	163
Tb	µg/L	< NG	0,020	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	172
Te	µg/L	< NG	1,34	0,040	0,020	0,010	0,110	0,100	274
Th	µg/L	< NG	0,190	0,005	0,002	0,001	0,020	0,010	268
Ti	µg/L	< NG	9,20	0,350	0,130	0,560	1,24	0,750	213
Tl	µg/L	< NG	0,950	0,020	< NG	0,010	0,090	0,090	357
Tm	µg/L	< NG	0,020	0,0009	0,0005	–	0,0025	0,00183	–
U	µg/L	< NG	27,4	1,27	0,240	7,81	6,53	2,79	220
V	µg/L	0,01	5,22	0,290	0,140	0,290	1,07	0,540	182
W	µg/L	< NG	4,07	0,120	0,030	0,230	0,400	0,480	390
Y	µg/L	< NG	1,37	0,050	0,020	0,010	0,180	0,100	224
Yb	µg/L	< NG	0,220	0,005	< NG	0,00	0,020	0,020	329
Zn	µg/L	< NG	293	5,77	2,40	269	17,4	16,4	284
Zr	µg/L	< NG	48,7	0,720	0,040	18,7	1,64	4,33	605

wässer, mit Ausnahme von Cu und Zn, stets höhere Elementgehalte auf als das von ihr untersuchte Trinkwasser aus öffentlichen Leitungsnetzen. Relativ hohe Konzentrationen (mg/L) kennzeichnen Na (159), Cl (152), Ca (149), S (89,1), Mg (44,5), K (12,5) und Si (8,0). Bei den Spurenelementen fallen hohe Niveaus bei den Konzentrationen (µg/L) an Sr (2.404), F (391) und Ba (330) auf.

Vergleichsweise sehr niedrige Elementkonzentrationen finden sich dagegen bei den Seltenen Erden, deren Maximalwerte (µg/L) bei Lu 0,050, Eu und Ho 0,030 und bei In, Tb und Tm nur noch 0,020 erreichen. Insgesamt liegen bei 50 der 67 untersuchten Elemente die niedrigsten Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der zur Analyse verwendeten Methoden.

Große Unterschiede zwischen den Elementen bestanden hinsichtlich der Variabilität ihrer Gehalte zwischen den einzelnen Brunnenwässern. Ein Grund für die großen Unterschiede zwischen den Elementen dürfte in der

Löslichkeit der korrespondierenden primären und sekundären Minerale im Gestein liegen. Beispiele hierfür sind Si mit sehr geringer und Cl mit sehr hoher Variationsbreite (Tab. 2).

Während, gemessen an den Variationskoeffizienten (%), die Konzentrationen an Ba, Fe und Zr sehr starke Schwankungen aufweisen, fallen die Variationskoeffizienten für Ca, P, Hg und Si deutlich geringer aus (Tab. 2). Die Reihenfolge, in der die Streubreite der Analysendaten für die einzelnen Elemente bezogen auf den Variationskoeffizienten (%) zunimmt, ist in Abb. 1 übersichtlich dargestellt.

#### *Bedeutung der geologischen Herkunft für die Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer*

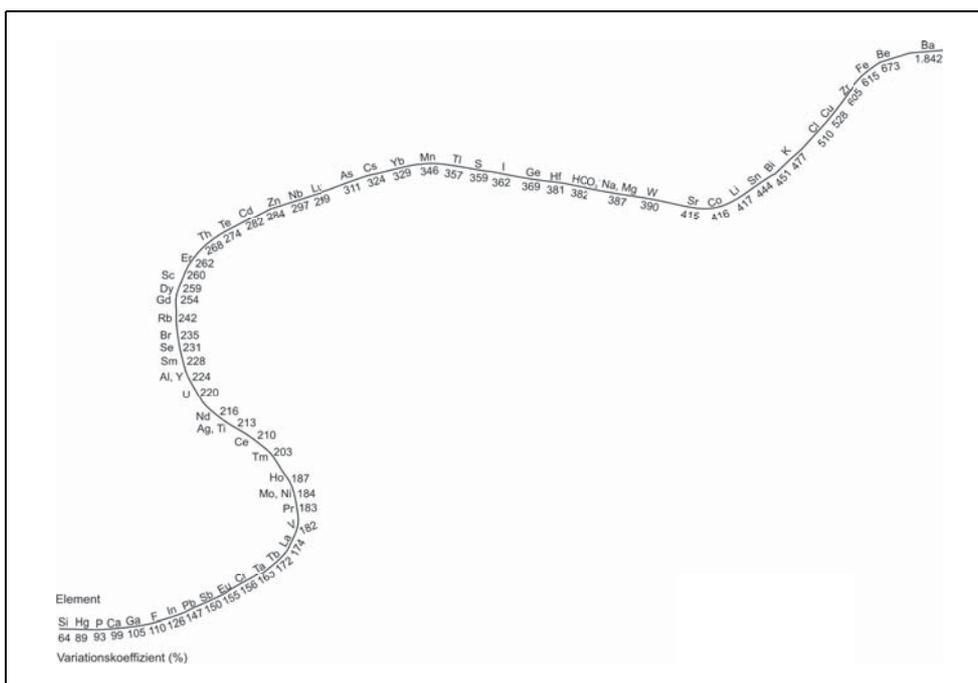
Nachfolgend werden nur noch Daten dargestellt und diskutiert, bei denen mittels F-Test signifikante Unterschiede zwischen den unterschiedlichen geologischen Herkünften

bestimmt wurden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass eine Signifikanz im F-Test nicht bedeutet, dass auch die Mittelwerte innerhalb der verschiedenen geologischen Regionen statistisch signifikant verschieden sind. Vielmehr besteht lediglich ein signifikanter Einfluss der betrachteten Varianzursache „Herkunft des Brunnenwassers“ auf die Elementkonzentration in der Probe.

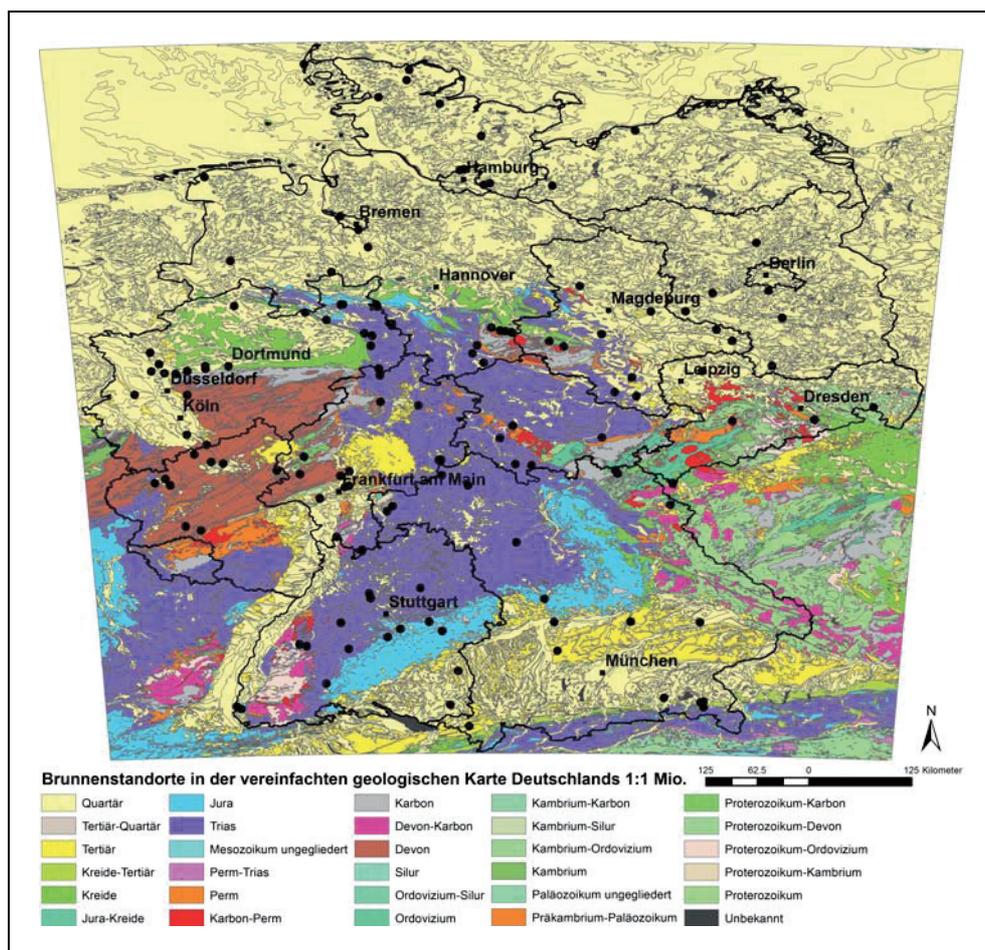
Die vielleicht einfachste Klassifizierung von Brunnenwässern ist die nach ihrer hydrographischen Herkunft (AD-HOC-ARBEITSGRUPPE HYDROGEOLOGIE, 2016) und diese bezogen auf die am Brunnenstandort vorherrschende Geologie bzw. Stratigraphie des Grundwasserleiters (Abb. 1). Bei allen Proben wurde die tatsächliche Lage der Brunnen geokodiert. Durch Eintragung der Positionen in die Karte der hydrogeologischen Regionen und Unterregionen Deutschlands in ArcGIS war es möglich, die Brunnenstandorte hydrogeologisch der Übersichtskarte nach RICHTS und VIERHUFF (2002) zuzuordnen und stratigraphisch zu evaluieren (Abb. 2). Die geologische Übersichtskarte in Abb. 2 zeigt die Lage der untersuchten Brunnen innerhalb der geologischen Formationen Deutschlands. Die vermeintliche Verzerrung beruht auf der Verwendung von WGS84-Positionsdaten. Dies bedeutet, dass die Karte maßstabsgetreu ist. Bei der Attributierung wurde der maßgebliche stratigraphische Gesteinskomplex erfasst und das dem Brunnen entnommene Wasser diesem zugeordnet (Abb. 2). Sofern ein Brunnen aus verschiedenen stratigraphischen Komplexen Wasser fördert, die geologisch nicht eindeutig zu differenzieren waren, ergeben sich zwangsläufig unvermeidbare Unsicherheiten bei der Zuordnung. Diese wurden abgeschwächt durch die zusätzliche Berücksichtigung von drei Klassen, Proterozoikum, Kambrium und Devon, die über einzelne Periodenabgrenzungen hinweg reichen (Tab. 3).

Jede der in Tab. 3 genannten Perioden lässt sich bezüglich der auftretenden Wässer mittels Beschreibung der regionalgeologischen und hydraulischen Verhältnisse der unterschiedlichen Locker- und Festgesteine charakterisieren. In der Legende der Geologischen Übersichtskarte sind die auftretenden Gesteine und Gesteinsfolgen, beginnend mit jungen Ablagerungen und Gesteinsverbänden und Gesteinsfolgen (oben in der Tabelle) bis hin zu den ältesten Gesteinen (unten), nach chronostratigraphischer Reihenfolge geordnet (Abb. 2). Für diese geographische und damit verbunden auch stratigraphische Herkunftsbeschreibung wurde die in Tab. 3 und Abb. 2 vorgenommene Einteilung Deutschlands in geologische Großräume benutzt. Diesen Großräumen sind in Tab. 4 die normierten Elementgehalte der untersuchten Brunnenwässer zugeordnet. Mitgeteilt werden in Tab. 4 nur die Elemente, bei denen zuvor statistisch signifikante (F-Test) Unterschiede bei den Konzentrationen der einzelnen stratigraphisch unterschiedlichen Großräume gefunden wurden. Bei 22 der untersuchten Elemente wiesen die Gehalte einen signifikanten Einfluss der geologischen Region auf. Mehr als die Hälfte der Elemente mit erhöhten Gehalten finden sich in Wässern, die aus Brunnen von Grundwasserleitern mit paläozoischem/proterozoischem Alter stammen (Tab. 4). Zu nennen sind in diesem Kontext Be, Cs, Er, F, Ge, Lu, Mo, Sb, Si, Tm, U, Yb und  $\text{HCO}_3^-$ . In den Wässern aus jungen Strata, d.h. Tertiär und Quartär, findet sich lediglich eine geringe Schwankungsbreite, die sich weder in sehr hohen, noch sehr niedrigen Konzentrationen der untersuchten Elemente äußert (Tab. 4).

Erfolgt die Zuordnung der Brunnenwässer zu geochemischen Merkmalen, in dem die normierten Elementgehalte und die zugehörigen Erdzeitalter entsprechend



**Abb. 1.** Elemente in deutschen Brunnenwässern, geordnet nach steigenden Variationskoeffizienten der Konzentrationen. Elements in German well waters, ranked according to increasing coefficients of variation.



**Abb. 2.** Geologische Übersichtskarte Deutschlands mit geokodierten Standorten der untersuchten Brunnen (Karte nach RICHTS und VIERHUFF, 2002). Geological map of Germany with geo-coded locations of sampled wells (map based on RICHTS and VIERHUFF, 2002).

**Tab. 3.** Stratigraphische Zuordnung zur Klasseneinteilung für die statistische Auswertung nach KNOLLE (2008, erweitert) Stratigraphic allocation for the classification and statistical analysis according to KNOLLE (2008, extended)

Beginn (Millionen Jahre vor heute)	Periode	Klasse, die in der statistischen Auswertung verwendet wurde		
2,58	Quartär	Quartär		
66	Tertiär	Tertiär		
145	Kreide	Kreide		
201	Jura	Jura		
252	Trias	Trias		
299	Perm	Perm		
359	Karbon	Karbon		
419	Devon	Devon	Devon-Karbon	
444	Silur	Silur		
485	Ordovizium	Ordovizium	Proterozoikum-Kambrium-Ordovizium-Silur	Proterozoikum-Kambrium-Ordovizium
541	Kambrium	Kambrium		
> 2500	Proterozoikum	Proterozoikum		

der stratigraphischen Gliederung in der oberen Erdkruste erfolgt, so spiegelt diese die Stabilität der Elemente

wider. Ferner sind bei Radioisotopen erdgeschichtliche Veränderungen in den Konzentrationen durch deren Zer-

**Tab. 4. Normierte Elementgehalte (dimensionslos) in Brunnenwässern aus stratigraphischen Einheiten**  
*Standardized elemental contents (dimensionless) in well waters sampled in stratigraphic units*

Stratigraphische Einheit	Element											
	B	Be	Ca	Cs	Er	F	Ge	Hg	La	Lu	Mo	Nb
Devon	0,83	0,03	0,38	0,60	0,18	0,10	0,95	1,00	0,64	0,14	0,05	0,75
Devon Karbon	0,00	0,01	0,00	0,00	0,09	0,30	0,00	*	0,97	0,00	0,31	0,01
Jura	0,81	0,00	0,84	0,17	0,08	0,30	0,19	0,24	0,54	0,02	0,60	0,33
Kambrium	0,01	0,34	0,06	0,14	0,07	0,21	0,06	*	0,01	0,02	0,00	0,01
Karbon	0,21	0,02	0,42	0,08	0,07	0,22	0,43	0,00	0,08	0,01	0,92	0,03
Kreide	0,65	0,00	0,37	0,01	0,02	0,04	0,14	0,29	0,00	0,01	0,22	0,00
Ordovizium	0,04	0,26	0,19	0,37	0,01	0,44	0,38	0,15	0,07	0,00	0,13	0,02
Perm	1,00	0,02	0,75	0,44	0,38	0,41	0,25	0,49	1,00	0,33	0,73	1,00
Proterozoikum-Kambrium-Ordovizium	0,50	0,50	0,64	0,87	0,23	1,00	1,00	0,60	0,18	0,17	1,00	0,15
Proterozoikum-Kambrium-Ordovizium-Silur	0,54	0,06	0,59	1,00	1,00	0,37	0,32	0,60	0,18	1,00	0,05	0,13
Proterozoikum	0,02	1,00	0,03	0,25	0,09	0,00	0,15	*	0,73	0,00	0,04	0,01
Quartär	0,29	0,01	0,36	0,02	0,05	0,05	0,09	0,37	0,13	0,04	0,23	0,06
Tertiär	0,13	0,00	0,34	0,25	0,00	0,01	0,10	0,60	0,41	0,00	0,36	0,60
Trias	0,53	0,08	1,00	0,14	0,15	0,27	0,13	0,46	0,23	0,06	0,63	0,09

Stratigraphische Einheit	Element									
	Ni	Rb	S	Sb	Si	Tl	Tm	U	V	Yb
Devon	1,00	0,87	0,09	0,34	0,28	0,85	0,10	0,05	0,33	0,16
Devon Karbon	0,06	0,00	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00	0,05	0,69	0,06
Jura	0,28	0,43	0,58	0,53	0,02	0,18	0,03	0,13	0,23	0,05
Kambrium	0,29	0,07	0,03	0,13	0,72	0,00	0,00	0,00	0,04	0,06
Karbon	0,34	0,17	0,05	0,36	0,40	0,13	0,04	0,17	0,01	0,05
Kreide	0,08	0,05	0,11	0,31	0,09	0,01	0,20	0,13	0,02	0,00
Ordovizium	0,00	1,00	0,03	0,07	0,59	0,03	0,00	0,06	1,00	0,01
Perm	0,12	0,73	0,17	0,32	0,00	0,46	0,37	0,22	0,33	0,37
Proterozoikum-Kambrium-Ordovizium	0,46	0,90	0,31	1,00	0,41	0,81	0,16	1,00	0,07	0,22
Proterozoikum-Kambrium-Ordovizium-Silur	0,32	0,71	0,01	0,18	0,39	0,20	1,00	0,03	0,00	1,00
Proterozoikum	0,32	0,36	0,06	0,05	1,00	0,02	0,00	0,02	0,09	0,02
Quartär	0,16	0,08	0,16	0,27	0,16	0,07	0,06	0,08	0,10	0,50
Tertiär	0,04	0,40	0,02	0,23	0,17	0,60	0,01	0,15	0,65	0,01
Trias	0,42	0,27	1,00	0,33	0,02	1,00	0,09	0,55	0,24	0,09

\* nicht genug Daten

fall zu berücksichtigen. Im zeitlichen Verlauf zwischen Proterozoikum und Quartär, mithin über 2,5 Ga, ist ein messbarer Masseverlust von U aufgrund des radioaktiven Zerfalls eingetreten. Die Halbwertszeit des Uranisotops U-238 (häufigster Anteil des natürlichen Urans mit ca. 99,3%) beträgt 4,47 Ga (RÖSLER und LANGE, 1975). Entsprechend wurden in den Brunnenwasserproben aus Grundwasserleitern, die paläozoisches/proterozoisches

Alter haben, höhere U Gehalte gefunden als in den Wässern aus jüngeren Erdzeitaltern (Tertiär und Quartär). Diese Ergebnisse fügen sich soweit harmonisch in die geochemische Klassifizierung von BIRKE et al. (2010) ein. Die Tatsache, dass innerhalb der Klasse Proterozoikum-Kambrium-Ordovizium-Silur die minimalen U Gehalte in Brunnenwässern dem Kambrium und nicht dem Ordovizium zugeordnet werden konnten, deutet darauf hin,

dass das Lösungsverhalten von U aus dem Wirtsgestein verschiedenen Faktoren und Prozessen unterliegt, wie zum Beispiel dem U-Gehalt des Ausgangsgesteins, seiner Mineralform, dem Verwitterungsgrad, der Verweilzeit des Wassers am Gestein und chemischen Eigenschaften wie pH-Wert, Redoxpotential, Salzgehalt, Härte und Ionenzusammensetzung.

## Fazit

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass auch ohne umfangreiche chemische Untersuchungen bereits aus der Zugehörigkeit eines Brunnenstandortes in Deutschland zu einer stratigraphischen Klasse ein informativer Mehrwert über 22 von 67 in seinem Wasser zu erwartende Elementgehalte gezogen werden kann. In den Wässern aus Gesteinen des Tertiärs und Quartärs finden sich weder sehr hohe, noch sehr niedrige Gehalten der untersuchten Elemente. Mehr als die Hälfte der Elemente mit hohen Gehalten (Be, Cs, Er, F, Ge, Lu, Mo, Sb, Si, Tm, U, Yb) und  $\text{HCO}_3^-$  sind in den Wässern aus älteren Gesteinen zu erwarten, d.h. solche aus Brunnen von Grundwasserleitern, die geologisch paläozoischem/proterozoischem Alter zugeordnet werden können. Bei der Verwendung dieser Wässer zur Beregnung werden essentielle Nährelemente wie Mo, nützliche Elemente wie Si und Seltene Erden und auch umweltrelevante Element wie U und Sb eingetragen. Eine Berechnung der Frachten ist angeraten, um Wirkungen auf Pflanze, Boden und Wasser elementspezifisch abzuschätzen.

## Danksagung

Die Autoren danken Frau Dr. KERSTIN PANTEN vom Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius Kühn-Institutes in Braunschweig für die Bearbeitung der Daten im Geographischen Informationssystem.

## Literatur

- AD-HOC-ARBEITSGRUPPE HYDROGEOLOGIE, 2016: Regionale Hydrogeologie von Deutschland. Geol. Jb. Reihe A Heft 163, Schweizerbart, Stuttgart.
- BIRKE, M., U. RAUCH, B. HARAZIM, H. LORENZ, W. GLATTE, 2010: Major and trace elements in German bottled water, their regional distribution, and accordance with national and international standards. *Journal of Geochemical Exploration* **107**, 245-271.
- CARLÉ, W., 1975: Die Mineral- und Thermalwasser von Mitteleuropa. Geologie, Chemismus, Genese. Bücher der Zeitschrift Naturwissenschaftliche Rundschau. 2 Bd. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart.
- DIN 38406-29, 2017: German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – cations (group E) – determination of 61 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (E 29). <http://standards.globalspec.com/std/1371283/din-38406-29> (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- DIN EN ISO 10304-1, 2017: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1:2009; <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-iso-10304-1/117316025> (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- DIN EN ISO, 11885, 2017: Bestimmung von Elementgehalten in Umweltproben durch ICP-OES. [http://www.ime.fraunhofer.de/content/dam/ime/de/documents/AE/UPB\\_SOP\\_ICP-OES\\_de.pdf](http://www.ime.fraunhofer.de/content/dam/ime/de/documents/AE/UPB_SOP_ICP-OES_de.pdf) (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- ESRI, 2017: <https://www.esri.de/> (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- GERB, L., 1958: Grundwassertypen. *Vom Wasser* **25**, 16-47.
- HASSOUN, R., 2011: Eine statistische Auswertung des Beitrages von Mineral- und Leitungswasser zur Aufnahme von As, B, Cu, Li, Mo, U, und Zink in der menschlichen Ernährung. Dissertation Fakultät für Lebenswissenschaften der TU Carolo-Wilhelmina Braunschweig.
- HÖLTING, B., 1974: Die Auswertung von Wasseranalysen in der Hydrogeologie. *Zbl. Geol. Paläont.* **1** (1973) **5-6**, 305-316 (162-180).
- HÖLTING, B., W.G. COLDEWEY, 2011: Hydrogeologie – Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. 8. Aufl., Springer.
- HÖTZL, H., 1982: Statistische Methoden zur Auswertung hydrochemischer Daten. In: Statistische Auswertung von Grundwasseranalysen. Schriftenreihe Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau **54**, 1-69.
- HOLZHAUSEN, K., 2016: Zum Beitrag von Mineral- und Leitungswässern zur entwicklungsphasenabhängigen Aufnahme zahnbildender Mineralstoffe (Calcium, Phosphor, Fluor, Strontium und ausgewählten Seltenen Erden wie Lanthan und Cer) mit der Nahrung. Dissertationen aus dem Julius Kühn-Institut, Braunschweig.
- HUFELAND, C.W., 1820: Praktische Uebersicht der vorzüglichsten Heilquellen Deutschlands nach eigenen Erfahrungen. Berlin.
- KAB, W., H. KAB, 2008: Deutsches Bäderbuch Hrsg. Vereinigung für Bäder- und Klimakunde e.V., Freiburg, 2. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- KNOLLE, F., 2008: Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uran in deutschen Mineral- und Leitungswässern. Dissertation Fakultät für Lebenswissenschaften der TU Carolo-Wilhelmina Braunschweig.
- MATTHEß, G., 1994: Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie **2**, 3. Aufl., Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- MATTHEß, G., K. UBELL, 1983: Allgemeine Hydrogeologie – Grundwasserhaushalt. Lehrbuch der Hydrogeologie **1**, Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- MIN/TAPELWV, 2014: Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasser-Verordnung – Min/TafelWV. V. v. 1.8.1984 BGBl. I S. 1036; zuletzt geändert durch Artikel 1 V. v. 22.10.2014 BGBl. I S. 1633; <http://www.buzer.de/gesetz/218/> (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- MISUND, A., B. FRENGSTAD, U. SIEWERS, C. REIMANN, 1999: Variation of 66 elements in European bottled mineral waters. *Sci. Total Environ.* **243/244**, 21-41.
- REIMANN, C., M. BIRKE, 2010: Geochemistry of European Bottled Water. Gebr. Borntraeger, Stuttgart.
- RICHTS, A., H. VIERHUFF, 2002: Hydrogeologische Regionen. In: BMU (Hrsg.) Hydrologischer Atlas von Deutschland (HAD), 2. Lfg., Tafel 5.1, Bonn.
- RÖSLER, H.J., H. LANGE, 1975: Geochemische Tabellen. 2. Aufl., Edition Leipzig.
- SCHNUG, E., S. HANEKLAUS, F. KNOLLE, U. HUNDHAUSEN, F. JACOBS, M. BIRKE, 2017a: Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 2 – Bedeutung der hydrogeologischen Herkunft. *Journal für Kulturpflanzen* **69** (12), 402-409.
- SCHNUG, E., S. HANEKLAUS, F. KNOLLE, U. HUNDHAUSEN, F. JACOBS, M. BIRKE, 2017b: Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 3 – Bedeutung der hydrogeochemischen Klassifizierung. *Journal für Kulturpflanzen* **69** (12), 410-417.
- SCHNUG, E., S. HANEKLAUS, F. KNOLLE, U. HUNDHAUSEN, F. JACOBS, M. BIRKE, 2017c: Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 4 – Bedeutung der Hauptkomponenten. *Journal für Kulturpflanzen* **69** (12), 418-424.
- SELINUS, O., 2013: Essentials of Medical Geology. Revised Ed., Springer Dordrecht.
- SIROCKO, F., 2012: Typisierung deutscher Mineralwässer – Geschmacksvielfalt durch geogen bedingte Mineralstoffanreicherungen. <http://www.mineralwasserforschung.uni-mainz.de> (zuletzt besucht am 29.8.2017).
- SPSS, 2017: <https://en.wikipedia.org/wiki/SPSS> (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- SMIDT, G.A., 2012: Mobility of fertiliser-derived uranium in arable soils and its contribution to uranium concentrations in groundwater and tap water. Dissertation Jacobs University, Bremen.
- VAN DER AA, N.G.F.M., 2003: Classification of mineral water types and comparison with drinking water standards. *Envir. Geol.* **44**, 554-563.
- VAN DIJK, D., V.J.G. HOUBA, 1998: Wageningen evaluation programmes for analytical laboratories (WEPAL), in: *Arh hig rada toksikol.*, **50**, 31-36 [<http://hrcak.srce.hr/file/5154>] (zuletzt besucht am 29.3.2017).