

Ewald Schnug¹, Silvia Haneklaus¹, Friedhart Knolle², Ullrich Hundhausen³, Frank Jacobs^{1,4}, Manfred Birke⁵

Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 2 – Bedeutung der hydrogeologischen Herkunft

Elemental composition of German well waters:
Part 2 – Significance of the hydrogeological origin

Zusammenfassung

Klassifikationen fassen Individuen unter gemeinsamen Merkmalen zusammen. Im Fall von Wässern sind das insbesondere Merkmale der stratigraphischen und hydrogeologischen Herkunft sowie der hydrogeochemischen Typisierung. Diese zweite von insgesamt vier Mitteilungen untersucht, welche Informationen über Elementgehalte in Brunnenwässern aus der hydrogeologischen Klassifizierung gewonnen werden können, die nicht zur eigentlichen Klassifizierung herangezogen wurden und somit einen informativen Mehrwert liefern. Experimentelle Grundlage der Arbeit war eine vom Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius Kühn-Institutes in Braunschweig gepflegte Datenbank mit Elementkonzentrationen in Brunnenwässern von 637 Standorten in Deutschland. Nach Normierung der Messwerte können hohe Gehalte an I demnach in Wässern aus der hydrogeologischen Region „Flachland“ und „Regionen mit Lockergesteinen“ erwartet werden. In Brunnenwässern aus Gebieten mit überwiegend schwach diagenetisch veränderten Gesteinen des Mittelgebirges finden sich die höchsten Gehalte an As, Ca, K, Mo, S, Se, U und Y. Kommen die Brunnenwässer aus Gebieten mit stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen wie z.B. Harz und Rheinisches Schiefergebirge, ist generell mit den höchsten Gehalten an B, Cs, Er, F, Ge, Hf, Hg, La, Li, Lu, Nb, Ni, Rb, Si, Yb und Zr zu rechnen. Bei der Verwen-

dung von Brunnenwässern zur Berechnung werden essentielle Haupt- und Spurenelemente, nützliche Elemente und auch potentielle Schadstoffe eingetragen, so dass eine elementspezifische Berechnung der Frachten angeraten ist, um mögliche Gunst- und Schadwirkungen auf Pflanze, Boden und Grundwasser abzuschätzen.

Stichwörter: Hydrogeologische Klassifizierung, Brunnenwasser, Wasserqualität, Haupt- und Spurenelemente

Abstract

Classifications group items according to common characteristics. 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, to which extent hydrogeological classifications may yield additional information on the elemental composition of waters. The experimental basis of this study was a database of the elemental composition of 637 German well waters of known hydrogeological origin maintained by the Institute for Crop and Soil Science, Julius Kuehn-Institut in Braunschweig, Germany.

Results show that after standardisation of the analytical data, high concentrations of I can be expected in waters from wells of regions with unconsolidated sediments

Institut

Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Braunschweig¹
Netzwerk UNESCO Global Geopark Harz · Braunschweiger Land · Ostfalen, Goslar²
Geotechnik Hundhausen GmbH & Co. KG, Ditzingen-Schöckingen³
Geowissenschaftliche Beratungen Nordharz, Goslar⁴
Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Außenstelle Berlin⁵

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

which can be typically found in the northern lowlands of Germany. The content of As, Ca, K, Mo, S, Se, U and Y proved to be highest in water drawn from aquifers of slightly diagenetically modified bedrock found in low mountain ranges. In contrast, the highest contents of B, Cs, Er, F, Ge, Hf, Hg, La, Li, Lu, Nb, Ni, Rb, Si, Yb und Zr occur in water from wells in strongly diagenetically modified strata and crystalline bedrocks, for instance in the Harz and Rhenish Slate Mountains. The latter can be found in the middle-western and middle-eastern parts of Germany. Since essential macro- and micro-nutrients, beneficial elements as well as potentially toxic elements are introduced to soils irrigated with well water it is recommended to calculate element-specific loads for assessing possibly associated beneficial and detrimental effects on plants, soils and groundwater.

Key words: Hydrogeological classification, well water, water quality, major and trace elements

Einleitung

Klassifizierungen geben ohne aufwendige chemische Analysen *a priori* Informationen über Objekteigenschaften. Wässer werden traditionell durch eine Vielzahl von Klassifikationen eingeteilt, wobei jede Klassifikation eine Zweckbestimmung verfolgt (GERB, 1958; HÖLTING, 1974; MATTHEß und UBELL, 1983; MATTHEß, 1994; VAN DER AA, 2003; SIROCKO, 2012). Die historischen Haupttypen, die auf HUFELAND (1820) zurückgehen, beschreiben Grund- und Heilwirkungen und sind auf den gesundheitlichen Effekt abgestellt (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 (CRUZ und FRANCA, 2006; DISSANAYAKE und CHANDRAJITH, 2009). Gemäß dieser Einteilung erfolgte in dieser Studie die Zuordnung der Wässer zu stratigraphischen (SCHNUG et al., 2017a), hydrogeologischen und hydrogeochemischen (SCHNUG et al., 2017b) Einheiten; zudem erfolgte eine Gesamtauswertung mittels multivariater statistischer Verfahren (SCHNUG et al., 2017c). Allen Klassifizierungen sind ein oder mehrere Parameter als Abgrenzungsmerkmal gemeinsam, wenig bekannt ist jedoch, welche zusätzlichen Informationen über andere Parameter sich möglicherweise auch noch in einer Klassifizierung verbergen. Bei Brunnenwässern betrifft dies insbesondere Aussagen über deren Elementzusammensetzung, so dass schon ohne weitere Analysen aus der Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe einer (nicht-chemischen) Klassifizierung dennoch Informationen über die chemische Wasserqualität und dadurch bestimmte Verwendungsmöglichkeiten 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 Verfügbarkeit gleichartiger Daten in der Literatur ist stark begrenzt und darüber hinaus 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 der Gehalt an bestimmten chemischen Elementen deutscher Brunnenwässer bereits aus deren hydrogeologischer Herkunft abgeleitet werden kann. Aus landwirtschaftlicher Sicht ist dies unter anderem für die Abschätzung von Schadstofffrachten, die durch Beregnung in die Nahrungskette gelangen können, von Bedeutung.

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 gehandelte Mineralwässer, 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) 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 regelmäßig Brunnen 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

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 ₃ ⁻ , 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

Elemente sind in Tab. 1 dargestellt. Liegen die Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze, wurde eine fiktive Konzentration in Höhe der halben Nachweisgrenze ($0,5 \cdot x_{NG}$ ($x_{NG} = y_B + 3 s_B$); y_B = Mittelwert des Blindwertes, s_B = Standardabweichung des Blindwertes) angenommen und für die weiteren Berechnungen herangezogen (BIRKE et al., 2010), um das Auftreten von die Statistik verfälschenden Nullwerten zu vermeiden. Die deskriptive Statistik der Daten findet sich bei SCHNUG et al. (2017a).

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

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 hydrogeologischen 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.

Bei allen Datensätzen wurde die Lage der Brunnen geokodiert in ArcGIS erfasst und der Karte der hydrogeologischen Regionen und Unterregionen Deutschlands nach RICHTS und VIERHUFF (2002) zugeordnet (Abb. 1).

Ergebnisse und Diskussion

Die absoluten Elementkonzentrationen und deskriptiven Statistiken wurden im ersten Teil dieser Serie diskutiert (SCHNUG et al., 2017a), so dass hier nur noch auf solche Elemente Bezug genommen wird, bei denen im F-Test signifikante Unterschiede in den Konzentrationen zwischen den unterschiedlichen geologischen Herkünften gefunden wurden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass eine Signifikanz im F-Test nicht bedeutet, dass auch die Mittelwerte innerhalb der verschiedenen hydrogeologischen Regionen statistisch signifikant verschieden sind. Vielmehr besteht lediglich ein signifikanter Einfluss der betrachteten Varianzursache „Herkunft des Brunnenwassers“ auf die Elementkonzentration in der Probe. Die in den Tab. 2–5 dargestellten Ergebnisse beziehen sich sämtlich auf die normierten Elementgehalte.

Die tatsächliche Lage der Brunnen wurde geokodiert und hierüber wurden den Brunnenstandorten hydrogeologische Regionen zugeordnet. Diese sind zusammen mit den Elementgehalten, welche zuvor normiert wurden und im Zuge dessen dimensionslos sind (siehe oben), in Tab. 2 dargestellt. Von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 67 Elementen zeigten sich bei insgesamt 30 Ele-

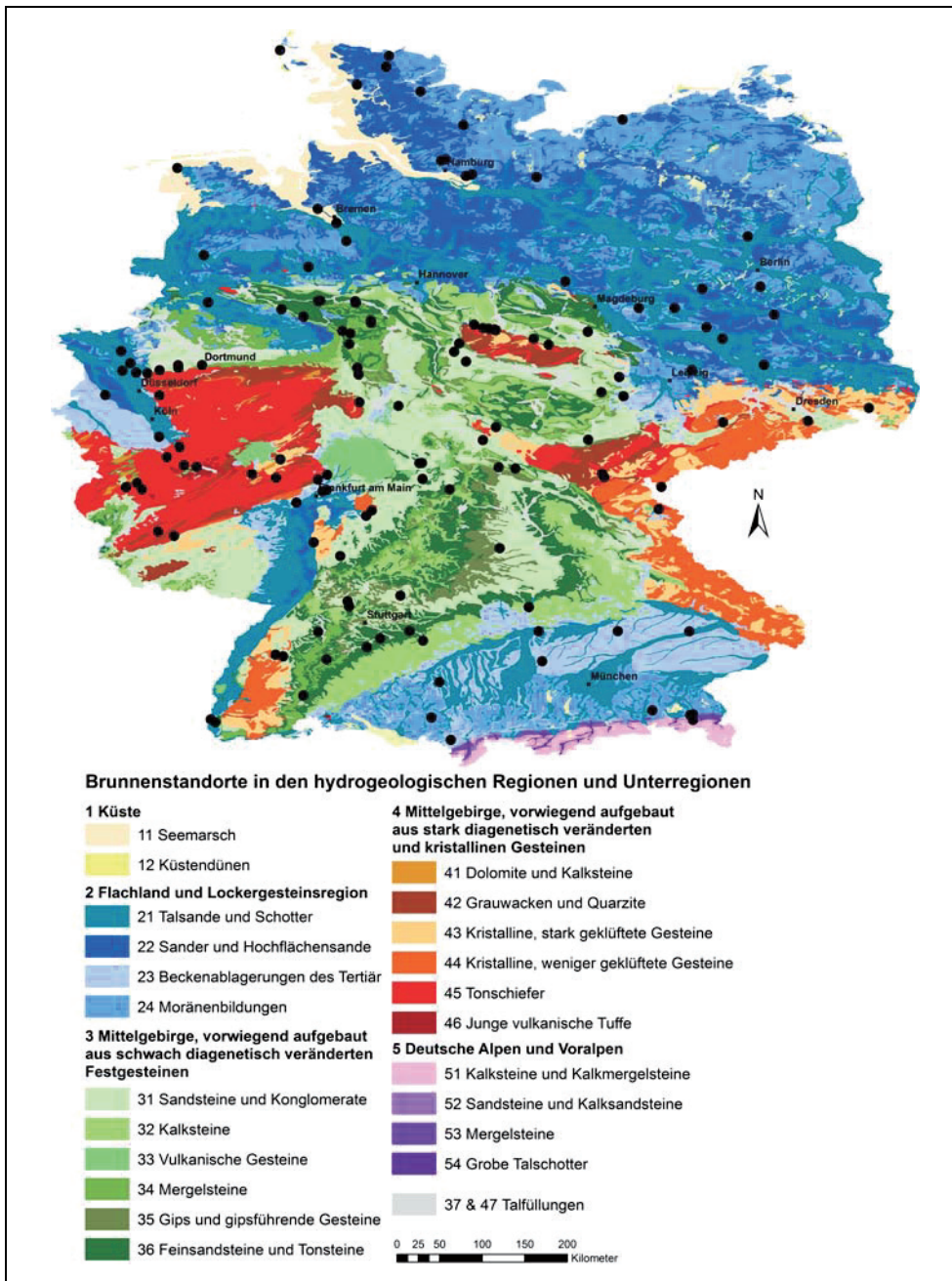


Abb. 1. Hydrogeologische Regionen und Unterregionen Deutschlands mit Brunnenstandorten, Kartengrundlage nach RICHTS und VIERHUFF (2002). Hydrogeologic regions and subregions in Germany and geocoded locations of sampled wells. Map based on RICHTS and VIERHUFF (2002).

menten statistisch signifikante Einflüsse der hydrogeologischen Regionen auf deren Gehalte.

Die hydrogeologische Region „Küste“ (n = 5) umfasst die nordfriesischen Geestinseln, die ostfriesischen Inseln und Watten sowie die nordfriesischen Watten, Marschinseln und Halligen. Ebenso wird der Küstenbereich der Ostsee zu dieser Einheit gezählt. Die hydrogeologische Region steht in Wechselwirkung mit der Nord- und Ostsee. Aus diesem Grund sind nur eng begrenzte Grundwasserkörper und Entnahmbereiche für trinkbares Wasser vorhanden, die nicht unter salinarem Einfluss stehen. Die hydrogeologische Region „Küste“ wird hier nicht weiter systematisch unterteilt. Wegen der geringen Anzahl an Brunnenstandorten für diese Region sind die nachfolgenden Aussa-

gen denn auch als indikativ zu betrachten. In diesen Wässern wurden die niedrigsten Cs-, Hg-, Se- und U-Gehalte und die höchsten Cr-, Ho-, In- und Th- Gehalte aller hydrogeologischen Hauptregionen gefunden (Tab. 2).

Im Vergleich zu Wässern aus den „Flachland und Lockergesteinsregionen“ (n = 185) weisen solche aus den beiden Mittelgebirgsregionen höhere Gehalte an As, B, Ca, Cs, Er, F, Ge, Hf, Hg, K, La, Li, Lu, Mo, Nb, Ni, Rb, S, Se, Si, U, Y, Yb und Zr auf (Tab. 2), während im Flachland und in der Lockergesteinsregion lediglich die I-Gehalte am höchsten waren. Hier lagen die Gehalte an As, Cr und In am niedrigsten.

Innerhalb der Klasse „Mittelgebirge“ (n = 306) zeigen solche mit Herkunft aus schwach diagenetisch veränder-

Tab. 2. Normierte Elementgehalte (dimensionslos) in Brunnenwässer aus den hydrogeologischen Regionen Deutschlands
Standardised elemental contents (dimensionless) in well water samples taken within the hydrogeological regions in Germany

Hydrogeologische Region/Element	As	B	Ca	Cr	Cs	Er	F	Ge	Hf	Hg	Ho	I	In	K	La
Deutsche Alpen und Voralpen (n = 5)	0,622	0,000	0,000	0,066	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	k.D.	0,000	0,382	k.D.	0,000	0,000
Flachland und Lockergesteinsregion (n = 185)	0,000	0,391	0,054	0,000	0,171	0,120	0,517	0,183	0,003	0,130	0,101	1,000	0,000	0,345	0,638
Küste (n = 5)	0,008	0,471	0,432	1,000	0,000	0,979	0,311	0,015	0,114	0,000	1,000	0,689	1,000	0,520	0,630
Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen (n = 306)	1,000	0,965	1,000	0,185	0,199	0,613	0,977	0,232	0,322	0,128	0,663	0,000	0,041	1,000	0,550
Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten, kristallinen Festgesteinen (n = 136)	0,413	1,000	0,162	0,165	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,616	0,703	0,043	0,881	1,000
Hydrogeologische Region/Element	Li	Lu	Mo	Nb	Ni	Rb	S	Se	Si	Th	U	Y	Yb	Zr	
Deutsche Alpen und Voralpen (n = 5)	0,000	0,000	0,485	0,000	0,000	0,000	0,000	0,039	0,000	0,000	0,430	0,000	0,000	0,000	
Flachland und Lockergesteinsregion (n = 185)	0,179	0,085	0,048	0,484	0,016	0,253	0,098	0,109	0,524	0,156	0,180	0,342	0,126	0,025	
Küste (n = 5)	0,015	0,463	0,255	0,013	0,072	0,076	0,495	0,000	0,661	1,000	0,000	0,789	0,597	0,042	
Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen (n = 306)	0,572	0,482	1,000	0,211	0,356	0,354	1,000	1,000	0,395	0,536	1,000	1,000	0,517	0,297	
Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten, kristallinen Festgesteinen (n = 136)	1,000	1,000	0,000	1,000	1,000	1,000	0,156	0,351	1,000	0,407	0,496	0,993	1,000	1,000	

k.D. – Keine verfügbaren Daten

ten Festgesteinen hohe Gehalte an As, Ca, K, Mo, S, Se, U und Y, entgegen solchen aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen, deren Wässer höhere Gehalte an B, Cs, Er, F, Ge, Hf, Hg, La, Li, Lu, Nb, Ni, Rb, Si, Yb und Zr aufweisen (Tab. 2).

Bei der Zuordnung der Brunnenwässer nicht nur zu hydrogeologischen Regionen, sondern auch zu stratigraphischen Merkmalen in der Region (Tab. 3–5) zeigt sich, dass sich die jeweiligen charakteristischen Elementmuster deutlich unterscheiden.

Die hydrogeologische Region „Flachland und Lockergesteinsregion“ ist eine durch das Pleistozän geprägte

Großlandschaft im norddeutschen Flachland und wird unterteilt in die Unterregionen Talsand- und Schotterflächen, die sich in Urstromtälern und Niederterrassen befinden, in Sander und Hochflächensande, Beckenablagerungen des Tertiärs und in Moränenbildungen (Tab. 3). Kennzeichnend für die hydrogeologischen Eigenschaften sind die zum Teil ergiebigen Porengrundwasserleiter, die sich über den größten Teil Norddeutschlands, aber auch über Teile Süddeutschlands erstrecken. Die Wasserbewegung findet im Porenraum von Lockergesteinen (Sande, unverfestigte Schuttdecken, fluviatile Kiese, auch Grobsande) statt. Sie ist eine dreidimensionale

Tab. 3. Übersicht der Schwankungsbreite von normierten Elementgehalten (dimensionslos) in Brunnenwässern in der hydrogeologischen Region „Flachland und Lockergesteinsregion“ nach RICHTS und VIERHUFF (2002)

Overview of the range of standardized elements (dimensionless) in well water samples of the hydrogeological region “Lowland plains and unconsolidated rock region” according to RICHTS and VIERHUFF (2002)

Hydrogeologische Region	Stratigraphische Beispiele	Regionale Beispiele	Gehalte ¹
Flachland und Lockergesteinsregion	Talsande und Schotterflächen, Urstromtäler, Niederterrassen	Präweichsel Norddeutschland Weichsel Norddeutschland Niederrheinische Bucht Oberrheingraben Alpenvorland	min.: Zr, La max.: keine Elemente
	Sander und Hochflächensande Sandige Geest	Präweichsel Norddeutschland Weichsel Norddeutschland Rhein-Main-Neckar-Gebiet	min.: S, U, Li, Na, Mg, B, Cl, Cr, Cs, F HCO ₃ ⁻ max.: keine Elemente
	Beckenablagerungen der Tertiärzeit Molasse, Sande mit Braunkohleneinlagerungen	Rheinland Nord- und Mitteldeutschland Rhein-Main-Gebiet Bayern	min.: Si max.: La, Nb
	Moränenbildungen Grund-, Stauch- und Endmoränen	Präweichsel Norddeutschland Weichsel Norddeutschland Alpenvorland	min.: Er, Ge, Hf, Ho, Mn, Rb, Si, Y max.: keine Elemente

¹Elemente mit relativ niedrigsten (min.) und höchsten (max.) Gehalten

diffuse Bewegung im Untergrund, deren Haupttrichtung durch den hydraulischen Gradienten bestimmt wird. Teil dieser hydrogeologischen Region sind auch die bis zu über 500 m tiefen pleistozänen Rinnen des norddeutschen Flachlands (ORTLAM und VIERHUFF, 1978). Tertiäre Beckenablagerungen der Hessischen Senke, des Mainzer Beckens und des Oberrheintal-Grabens gehören ebenso zu dieser Region wie Teile des Alpenvorlandes (RICHTS und VIERHUFF, 2002).

Die hydrogeologische Region „Mittelgebirge“, besteht vorwiegend aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen des Mesozoikums. Kalke, Mergel und Gipsgesteine gehören neben klastischen Sedimenten zu dieser Einheit. Insbesondere im Bereich von Gips- und Anhydritvorkommen weisen hier vorkommende Wässer erhöhte Sulfatgehalte auf. Klastische Sedimente mit Wechsellagerungen von Ton- und Sandsteinen kennzeichnen die hydrogeologische Einheit mit sehr unterschiedlichen, vor allem auch durch die Schichtung und körnungbedingten, anisotropen hydraulischen Eigenschaften. Auffallend ist, dass Wässer aus Brunnen in Sandsteinen und Konglomeraten sowie Feinsandsteinen und Tonsteinen keine Elemente mit extrem hohen oder niedrigen Gehalten aufweisen (Tab. 4).

Brunnen auf Kalksteinen und Talfüllungen zeigen für sieben Elemente (As, La, Mo, V, W, Nb und Ni) minimale Gehalte. Für Brunnen in Talfüllungen sowie Feinsandstei-

nen und Tonsteinen wurde für kein Element ein maximaler Gehalt nachgewiesen (Tab. 4). Brunnen mit Wässern aus Bereichen mit vulkanischen Gesteinen zeigen maximale Gehalte bei den Elementen Mg und Hf. Maximale Gehalte an As, B, Ca, Cl, Dy, Fe, Li und Yb charakterisieren Brunnenwässer aus Verbänden der Mergelsteine (Tab. 4).

Die hydrogeologische Region „Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen“ ist durch intensive Umwandlungsprozesse gekennzeichnet (Tab. 5).

Das Gefüge dieser Gesteine ist in der Regel dicht und die Wasserbewegung an Klüfte gebunden. Maßgeblich für die Wasserwegsamkeit sind dabei vor allem die Kluftöffnungsweiten und der räumliche Durchtrennungsgrad des Verbandes. Verwitterte Teile dieser Gesteine (z.B. Grus) können jedoch auch einen Porenraum für das Wasser bilden. Die Grundwassermenge im Gebirgsverband nimmt dabei, wie die Öffnungsweite der Klüfte und Trennflächen, in der Regel mit zunehmender Tiefe ab. Bei den aus der hydrogeologischen Region „Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen“ stammenden Proben fällt auf, dass in Wässern aus Brunnen in stark geklüfteten, kristallinen Gesteinen und Tonschiefern nur Elemente mit maximalen Gehalten vorkamen. Dort finden sich keine Elemente mit relativ zur Gesamtpopulation minimalen Gehalten (Tab. 5).

Tab. 4. Übersicht der Schwankungsbreite von normierten Elementgehalten (dimensionslos) in Brunnenwässern in der hydrogeologischen Region „Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen“ nach RICHTS und VIERHUFF (2002)

Overview of the range of standardized elements (dimensionless) in well water samples of the hydrogeological region "Low mountain range, predominately composed from diagenetically modified solid rock" according to RICHTS and VIERHUFF (2002)

Hydrogeologische Region	Stratigraphische Beispiele	Regionale Beispiele	Gehalte ¹
Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen	Sandsteine und Konglomerate, Berg- und Tafellandschaften	Überwiegend dem Buntsandstein zuzuordnende Wässer, Rotliegendwässer aus dem Saarland und dem Nordpfälzer Raum	min.: keine Elemente max.: keine Elemente
	Kalksteine, Berg- und Tafellandschaften	Harte und sehr harte Wässer	min.: As, La, Mo, V, W max.: Hf, Mg
	Vulkanische Gesteine, Vulkankegel, -schlote und -decken	In der Regel Gesteine mit sehr geringem Lösungsinhalt, Bandbreite der Härte von sehr weich bis hin zu ziemlich harten Wässern	min.: As, La, Mo, V, W max.: Hf, Mg
	Mergelsteine, Kalkmergel und Tonmergel	Gesteine mit hohen Lösungsinhalten wie z.B. Bereiche permotriassischer Sedimentfolgen	min.: Si max.: As, B, Ca, Cl, Dy, Fe, Li, Yb
	Gips, gipsführende Gesteine, Gips, Gipsmergel	Salinare Gesteine großer Verbreitung des Perm, der Trias, in Niedersachsen auch des Oberen Jura und stellenweise des Tertiär	min.: Hg, Tm max.: HCO ₃ ⁻ , Mg, S
	Feinsandsteine und Tonsteine, Schiefertone, Letten	Norddeutsche Mittelgebirge, Thüringer Becken und Süddeutschland mit schwäbisch-fränkischem Raum	min.: keine Elemente max.: keine Elemente
	Talfüllungen, Alluvionen, Niederterrasse	In der Regel ziemlich harte bis harte Wässer mit hohen Lösungsinhalten	min.: Nb, Ni max.: keine Elemente

¹Elemente mit relativ niedrigsten (min.) und höchsten (max.) Gehalten

Tab. 5. Übersicht der Schwankungsbreite von normierten Elementgehalten (dimensionslos) in Brunnenwässern in der hydrogeologischen „Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen“ nach RICHTS und VIERHUFF (2002)

Overview of the range of standardized elements (dimensionless) in well water samples of the hydrogeological region "Low mountain range, predominately composed from strongly diagenetically modified and crystalline rock" according to RICHTS and VIERHUFF (2002)

Hydrogeologische Region	Stratigraphische Beispiele	Regionale Beispiele	Gehalte ¹
Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen	Grauacke und Quarzite	Rheinisches Schiefergebirge, Harz, Thüringen	min.: Fe max.: In, P
	Kristalline, stark geklüftete Gesteine, Granit, Porphy, Orthogneis	Odenwald, Harz, oberflächen-nahe Bereiche von Plutoniten und Metamorphiten, Vergrusung vom Kluffgestein ausgehend	min.: keine Elemente max.: Ho, Lu, Er, Tm, Yb
	Kristalline, weniger geklüftete Gesteine, Paragneis, alte Vulkanite	Tieferliegende Bereiche von Plutoniten und Metamorphiten	min.: keine Elemente max.: Be, Cs, F, Mo, Si, U
	Tonschiefer, kristalline Schiefer, Phyllite	Erzgebirge, Harz, Rheinisches Schiefergebirge	min.: keine Elemente max.: Ge, Ni, Rb
	Junge, vulkanische Tuffe, Bims, Tuffit, auch mit Basaltlagen	Eifel, Schwäbische Alb, Vogelsberg, Hegau, Laacher-See-Tuff	min.: As, Lu, Mo, V, W max.: Mg, Hf

¹Elemente mit relativ niedrigsten (min.) und höchsten (max.) Gehalten

Fazit

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die hydrogeologische Klassifizierung von Brunnenwasserstandorten aufschlussreiche Angaben zum Elementmuster ohne umfangreiche chemische Untersuchungen liefert, wobei zwischen Elementen in jeweils sehr hohen und niedrigen Gehalten unterschieden wurde. Auffallend war, dass sich bei der Zuordnung der Brunnenwässer zu hydrogeologischen Regionen und weiter im Detail unter Berücksichtigung stratigraphischer Merkmale (Tab. 3–5) die jeweiligen charakteristischen Elementmuster deutlich und variabel änderten. Dies bedeutet, dass bei einer hydrogeologischen Ansprache, die möglichst kleinräumig und trefend die Gegebenheiten widerspiegelt, mit der genauesten Abschätzung von Elementen, die in sehr hohen und niedrigen Gehalten im Brunnenwasser vorkommen, gerechnet werden kann. Dies ist zum Beispiel bei der Verwendung von Wässern zur Berechnung landwirtschaftlicher Flächen von Bedeutung, da auf diesem Wege essentielle Nährelemente wie Mo, nützliche Elemente wie Si und Seltene Erden eingetragen werden, die positive Ertragswirkungen begünstigen. Im Fall von potentiellen Schadstoffen sollte der Eintrag den Entzug durch Ernteprodukte nicht überschreiten, um Akkumulationen im Boden langfristig zu vermeiden.

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

- 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.
- CRUZ, J.V., Z. FRANCA, 2006: Hydrogeochemistry of thermal and mineral springs of the Azores archipelago (Portugal). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **151**, 382-389.
- 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 (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- DISSANAYAKE, C.B., R. CHANDRAJITH, 2009: Introduction to Medical Geology. Erlangen Earth Conference Series, Springer.
- ESRI, 2017: ArcGIS. <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. I* (1973) **5-6**, 305-316 (162-180).
- 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 Seltene Erden wie Lanthan und Cer) mit der Nahrung. Dissertationen aus dem Julius Kühn-Institut, Braunschweig.
- HUFELAND, C.W., 1820: Praktische Uebersicht der vorzüglichsten Heilquellen Teutschlands nach eigenen Erfahrungen. Berlin.
- KÄß, W., KÄß, H., 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., K. UBELL, 1983: Allgemeine Hydrogeologie – Grundwasserhaushalt. Lehrbuch der Hydrogeologie 1, Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- MATTHEß, G., 1994: Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie 2, 3. Aufl., Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- MIN/TAFELWV, 2014: Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasser-Verordnung – Min/TafelWV. V. v. 01.08.1984 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.
- ORTLAM, D., H. VIERHUFF, 1978: Aspekte zur Geologie des höheren Känozoikums zwischen Elbe und Weser-Aller. *N. Jb., Geol. Paläont. Mh.* **7**, 408-426.
- 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 1 – Bedeutung der geologischen Herkunft. *Journal für Kulturpflanzen* **69** (12), 393-401.
- 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.
- 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 ground-water 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).