

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

Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 4 – Bedeutung der Hauptkomponenten

Elemental composition of German well waters:
Part 4 – Significance of main components

Zusammenfassung

Multivariate statistische Verfahren sind bestens geeignet, um Strukturen in großen Datensätzen zu erkennen. Brunnenwässer enthalten in Abhängigkeit von ihrer stratigraphischen und hydrogeologischen Herkunft sowie hydrogeochemischen Zuordnung eine große Anzahl an chemischen Elementen in unterschiedlichsten Konzentrationen. Das Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius Kühn-Institutes in Braunschweig pflegt eine Datenbank mit Konzentrationen von 67 chemischen Elementen in Wässern aus 637 deutschen Brunnen. Diese Daten wurden einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) unterzogen, bei der aus den 67 mehr oder weniger stark korrelierten Variablen eine geringere Anzahl an theoretischen, miteinander nicht korrelierten Variablen extrahiert wurden. Diese werden als Hauptkomponenten (PC) bezeichnet und repräsentieren einen großen Anteil der insgesamt im Datensatz beobachteten Variabilität. Aus den 67 Variablen des Datensatzes konnten 19 Hauptkomponenten mit einem Eigenwert > 1 extrahiert werden, von denen die ersten drei PC bereits ein Drittel der im Datensatz insgesamt beobachteten Variabilität erklären. Diese drei Hauptkomponenten wurden am stärksten von den Elementen Cs, Dy, Er, Ge, Gd, Lu, Nd, Rb, Sm, Y und Yb geladen. Die herausgehobene Bedeutung der Seltenen Erden für die stratigraphische, hydrogeologische und hydrogeochemische Klassifikation von Brunnenwässern

wurde durch die Diskriminanzanalyse bestätigt. 16 chemische Elemente waren besonders häufig unter den ersten 10 Koeffizienten der signifikanten Diskriminanzfunktionen zur Unterscheidung von stratigraphischen, hydrogeologischen und hydrogeochemischen Klassen. Lu und Tm kamen 6 Mal vor, Er, Dy und Zr 5 Mal, Gd und Sm 4 Mal, Ca, Cs, Hf, Ho, Li und Rb 3 Mal, Mg, Pr, Y, Yb und Nd 2 Mal und schliesslich La, Na und S 1 Mal. Chemische Elemente, die üblicherweise zur Klassifizierung von Brunnenwässern herangezogen werden wie Ca, K, Mg und Na, waren als Koeffizienten nur in signifikanten Diskriminanzfunktionen zur Trennung der hydrogeochemischen Piper-Klassen vertreten.

Stichwörter: Hauptkomponentenanalyse (PCA), Diskriminanzanalyse, Brunnenwasser, Haupt- und Spurenelemente

Abstract

Multivariate statistical analysis is a powerful tool to investigate structures in large data sets. Depending on their stratigraphic and hydrogeological origin, and hydrogeochemical type well waters contain numerous elements in a wide range of concentrations. The Institute for Crop and Soil Science of the Julius Kühn-Institut in Braunschweig, Germany maintains a database with concentrations

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

03. November 2017

of 67 chemical elements in 637 German well waters. The method of choice to explore the structures of such large data set is data reduction through principal component analysis (PCA) by which a subset of uncorrelated theoretical variables is calculated. These theoretical variables are called principal components (PC) and they adequately explain the variation observed within a large number of variables in the original variable by a much lower number of PCs. From 67 variables 19 PCs with an eigenvalue > 1 were extracted. The first three PCs explained a third of the variability observed in the entire dataset. The highest loading variables of these 3 PCs were Cs, Dy, Er, Ge, Gd, Lu, Nd, Rb, Sm, Y and Yb. The significant role of rare earth elements for the stratigraphic, hydrogeological, and hydrogeochemical classification of well waters was confirmed by means of discriminant analysis. 16 elements were most abundant among the first 10 coefficients of the significant functions for discriminating between stratigraphic, hydrogeological and hydrogeochemical classes. Lu and Tm were found 6 times, Er, Dy and Zr 5 times, Gd and Sm 4 times, Ca, Cs, Hf, Ho, Li and Rb 3 times, Mg, Pr, Y, Yb and Nd 2 times and finally La, Na and S 1 time. The chemical elements commonly used to characterise well waters such as Ca, K, Mg and Na were only contributing to significantly discriminating functions between hydrogeochemical Piper classes.

Key words: Principal Component Analysis (PCA), discrimination analysis, well water, major and trace elements

Einleitung

Eine landläufige deutsche Redewendung sagt, dass man den Wald vor lauter Bäumen nicht sieht und ähnlich geht es dem Wissenschaftler mit großen Datensätzen. Groß in der Anzahl an Individuen und groß in der Anzahl an Parametern. Datensammlungen zu chemischen Elementen in Wässern sind ein typisches Beispiel hierfür. HOLZHAUSEN (2016) findet in einem Datensatz mit 67 Elementen in 621 deutscher Leitungswässern, dass 45% aller möglichen Paarungen signifikant ($p > 0,05$) korreliert waren und von diesen wiederum 6,1% mit einem $r > 0,5$ korrelierten. Korrelieren Variablen miteinander bedeutet dies nichts anderes, als dass jede der Variablen Informationen über die Variabilität der anderen enthält. Die Hauptkomponentenanalyse (PCA) reduziert nun die in einer größeren Anzahl von Variablen, in der vorliegenden Untersuchung sind es chemische Elemente, beobachtete Streuung der Messwerte auf eine geringere und überschaubarere Menge und damit meist auch leichter zu interpretierende Anzahl an Hauptkomponenten (PC). Hierdurch können Zusammenhänge und Cluster von Variablen biasfrei dargestellt werden und Kausalitäten kristallisieren sich heraus. Im Vergleich hierzu kann mit Hilfe der Diskriminanzanalyse bestimmt werden, welche Variablen in einem Datensatz am stärksten zur Trennung einzelner Gruppen beitragen. Multivariate statistische Methoden wurden zur

Erstellung von Karten der Oberflächen- (AN et al., 2016, AYENI und SONEYE, 2013, UDAYAKUMAR et al., 2009) und Grundwassergüte (SUBYANI und AL AHMADI, 2009), Kategorisierung von Mineralwässern (LOURENÇO et al., 2010) und Prozess-Identifizierung der Mineralisierung von Grundwässern (PETERSEN et al., 2001, REHMAN et al., 2016) eingesetzt. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Brunnenwässer ist sie geeignet zu untersuchen, welche Elemente in welchem Umfang bei der Zuordnung von Wässern in die Gruppen der unterschiedlichen Klassifizierungssysteme beitragen. Stratigraphische und hydrogeologische Kategorien beschreiben räumliche Herkünfte, hydrogeochemische hingegen chemische Gruppenmerkmale. Dieser Einteilung folgend basierte in dieser Studie die Zuordnung der Wässer zu stratigraphischen (SCHNUG et al., 2017a), hydrogeologischen (SCHNUG et al., 2017b) und hydrogeochemischen (SCHNUG et al., 2017c) Einheiten. In diesen ersten drei Mitteilungen erfolgte die Klassifizierung der Wässer auf der Basis normierter Werte, um den gemessenen Elementen eine einheitliche Gewichtung bei der Interpretation zu geben. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen multivariater Verfahren soll zeigen, ob die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe einer (nicht-chemischen) Klassifizierung die gleichen Ergebnisse hinsichtlich der chemischen Wasserqualität liefern, wobei die chemischen Analysendaten nicht Teil der Klassifizierung waren. Die Interpretation der Analysenwerte vor dem Hintergrund geologischer Gegebenheiten der beprobten Brunnenstandorte war hingegen keine Zwecksetzung der Studie und erfolgt daher nur an 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).

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. Natürliches Mineralwasser ist identisch mit Brunnenwasser, welches aus einem unter-

irdischen Wasservorkommen entstammt, das sich auf seinem Weg durch die Gesteinsschichten der Erde mit verschiedensten Mineralstoffen und Spurenelementen anreichert. Das Wasser wird direkt am Quellort in Flaschen abgefüllt, ohne dass seine Bestandteile verändert werden dürfen. Lediglich S, Fe und Kohlensäure dürfen entzogen oder zugesetzt werden (MIN/TAFELWV, 2014). Unterschiedliche Verpackungsmaterialien können zur Kontamination mit Sb in PET-Flaschen und Ce, P, Al und Zr in Glasflaschen führen (REIMANN et al., 2010, BACH et al., 2012). Nichtsdestotrotz spiegelt die Analyse von Brunnen- und Mineralwässern gleichermaßen stratigraphische, hydrogeologische und hydrogeochemische Unterschiede wider. Bei einer Interpretation von Ergebnissen die Elemente Al, Ce, Fe, P, S, Zr und HCO_3 betreffend müssen diese Fehlerquellen berücksichtigt werden.

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. Angaben zur Lage der Brunnen werden in SCHNUG et al. (2017a) dargestellt. Details zur Erstellung der Datenbank sind bei KNOLLE (2008), HASSOUN (2011), SMIDT (2012) und HOLZHAUSEN (2016) dokumentiert. Einzelheiten zu den angewandten Verfahren zum Nachweis der Elemente finden sich in SCHNUG et al. (2017a).

Statistische Verfahren

Statistische Analysen erfolgten mit dem Programmpaket SPSS 17 (SPSS, 2017). Hauptkomponentenanalyse (PCA) wird auch als Faktorenanalyse nach dem Hauptachsenmodell bezeichnet (SCHUCHARD-FICHER et al., 1982). Die Arbeit von GAENSSLEN und SCHUBÖ (1976) hatte zum Ziel, möglichst viele der an einer Anzahl von Untersuchungsobjekten bestimmten Varianz abhängiger Merkmale durch eine geringere Anzahl unabhängiger (orthogonaler, d.h. die Korrelation der Faktoren untereinander ist = 0) Faktoren zu erklären. Im Einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen:

- Standardisierung der Ausgangsmatrix, so dass $\bar{x} = 0$ und $s^2 = 1$
- Berechnung der Korrelationsmatrix
- Faktorenextraktion mittels PCA

Faktoren sind Linearkombinationen aller Variablen einer Datenmatrix mit der allgemeinen Form:

$$F_A = W_{1A} \times x_1 + W_{2A} \times x_2 + \dots + W_{nA} \times x_m,$$

wobei W_{nA} als das Gewicht der Variablen x_m im Faktor A bezeichnet wird.

Die Korrelation zwischen Faktor und Variablen nennt man auch die Ladung einer Variablen auf den Faktor. Die PCA stellt nun einen Algorithmus dar, mit dem die Faktorengewichte für einen Datensatz so gewählt werden, dass die durch einen Faktor erklärte Varianz maximal ist. Die verbleibende, nicht erklärte Varianz des Datensatzes ergibt eine Residual-Kovarianzmatrix erster Ordnung aus der dann nach dem oben beschriebenen Verfahren der zweite bzw. dementsprechend alle weiteren Faktoren extrahiert werden. Die Anzahl der extrahierbaren Faktoren ist maximal gleich der Anzahl Variablen eines Datensatzes. Üblicherweise beschränkt man sie auf die Faktoren mit einem Eigenwert > 1 , wobei unter dem Eigenwert die Summe der quadrierten Ladungen eines Faktors zu verstehen ist (d.h. es werden nur Faktoren mit einem höheren Erklärungswert als der zu berücksichtigenden Variablen, die auf Grund der Standardisierung eine Varianz von 1 haben, berücksichtigt). Nach GAENSSLEN und SCHUBÖ (1976) beträgt bei Verwendung der PCA die Zahl der Faktoren mit einem Eigenwert > 1 ungefähr $1/3 - 1/6$ der insgesamt in die Analyse eingebrachten Variablen.

Nach Extraktion aller Faktoren aus einem zu analysierenden Datensatz ergibt sich die Faktorenladungsmatrix, die die Beziehung der ursprünglichen Variablen zu den berechneten Faktoren darstellt. Bildlich können die aus der Vielzahl der Variablen extrahierten Faktoren auf Grund ihrer Orthogonalität als Achsensystem in einem Punkteschwarm von Messdaten verstanden werden. Entsprechend ihrer Ladung auf die Faktoren ordnen sich die Variablen in dem von den Faktoren aufgespannten Räumen, wobei Anhäufungen von Variablen (Cluster) empirische Einheiten sichtbar machen. Graphisch darstellbar und vom menschlichen Gehirn visuell zu verarbeiten sind jedoch nur Faktorenlösungen mit höchstens 3 orthogonalen Faktoren, was interessante Gedankenspiele zur realen Existenz von Hyperräumen in wissenschaftlichen Experimenten erlaubt (SCHNUG, 2007).

Da das Ziel der PCA die maximale Varianzerklärung in der Gesamtheit der Beobachtungen ist, liegen die berechneten Faktoren notwendigerweise zwischen den Variablenclustern. Mit Hilfe von Algorithmen zur Faktorenrotation werden die Faktoren in ihrer geometrischen Lage so verändert, dass sie nicht zwischen, sondern in Variablenclustern zu liegen kommen. Durch die Varimax-Rotation bleibt die mathematische Aussage der PCA unberührt, die inhaltliche Interpretation wird hierdurch jedoch wesentlich erleichtert. Kausal mit Umweltfaktoren verbundene und auf einen Faktor hochladende Variablen werden als Leitvariablen bezeichnet. Ein Beispiel hierfür wäre der Rb-Gehalt im Wasser, der wiederum vom Gehalt des Gesteines an Dreischichttonmineralen abhängt: Rb ist damit das Beispiel einer Leitvariablen, die den Umweltfaktor Bodenart bzw. Ausgangsgestein widerspiegelt (HANEKLAUS und SCHNUG, 1996).

Während die Faktorenanalyse Gemeinsamkeiten in Variablenclustern sucht, versucht die Diskriminanzanalyse die Trennung von Gruppen zu beschreiben (SCHUCHARD-FICHER et al., 1982). Der Hauptunterschied zu Methoden, die Cluster bilden wie etwa die PCA, ist,

dass bei der PCA die wirkliche Gruppenzugehörigkeit unbekannt ist, während sie bei der Diskriminanzanalyse bekannt ist. Angewendet wird die Diskriminanzanalyse in dieser Arbeit auf die Zuordnung der Wässer, die in begleitenden Publikationen mitgeteilt wurden und zwar in stratigraphische (SCHNUG et al., 2017a), hydrogeologische (SCHNUG et al., 2017b) und hydrogeochemische (SCHNUG et al., 2017c) Klassifikationen. Aus den gemessenen Elementkonzentrationen wurden dann mathematische Funktionen berechnet, die eine bestmögliche Trennung der einzelnen Klassen einer Klassifikation nach dem Elementmuster der Wässer ermöglicht. Bei der Diskriminanzanalyse werden nach TUM (2017) mehrere Variablen bei minimalem Informationsverlust durch eine Linearkombination zu einer einzigen zusammengefasst. Handelt es sich um eine lineare Funktion, spricht man von einer kanonischen Diskriminanzfunktion mit der Diskriminanzvariablen y und den Merkmalsvariablen X_i :

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_px_p$$

Die Koeffizienten b_1, b_2, \dots, b_p heißen Diskriminanzkoeffizienten, während b_0 als konstantes Glied bezeichnet wird. Die Diskriminanzfunktion ist also eine Abbildung aus dem p -dimensionalen Merkmalsraum in den eindimensionalen Raum der Diskriminanzvariablen. Im ersten Schritt der Diskriminanzanalyse werden die unbekanntenen Koeffizienten b_i so geschätzt, dass ein sog. Diskriminanzmaß maximiert wird. Im zweiten Schritt wird noch ein Schätzer für das konstante Glied b_0 und dann die kanonische Diskriminanzfunktion berechnet. Die Variablen wurden schrittweise aufgenommen, die Normalverteilung war gegeben.

Sobald die Koeffizienten und das konstante Glied bekannt sind, können die n Diskriminanzwerte der untersuchten Objekte berechnet werden:

$$y_{jk} = b_0 + b_1x_{1jk} + b_2x_{2jk} + \dots + b_px_{pjk}$$

mit $1 \leq j \leq g$ und $1 \leq k \leq n_j$. Dies sind wegen $n_1 + n_2 + \dots + n_g = n$ genau n Werte.

Standardisiert man die Koeffizienten der Diskriminanzfunktion und summiert ihre absoluten Werte, dann beschreibt der prozentuale Anteil eines standardisierten Diskriminanzkoeffizienten an dieser Summe seinen relativen Beitrag zur Trennkraft der Diskriminanzfunktion.

Ergebnisse und Diskussion

Aus dem dieser Arbeit zugrunde liegenden 500 Datensätzen mit 67 Elementen, die in jedem Datensatz vollständig vorhandenen waren, wurden 19 Hauptkomponenten mit einem Eigenwert > 1 extrahiert. Maximal wurden 17,5% und minimal 1,54% der Gesamtvarianz erklärt (Tab. 1). Kumulativ werden durch die 19 Komponenten 75,2% der Varianz erklärt, wobei die ersten drei Komponenten bereits ein Drittel der Gesamtvarianz auf sich vereinigen.

Tabelle 1 zeigt, dass die erste Hauptkomponente überwiegend von Elementen, die der Gruppe der leichten Seltenen Erden zugehören, geladen wird, die 2. Hauptkomponente dagegen ausschließlich von solchen der schweren Seltenen Erden. Die Ladung der Faktoren spiegelt hier offensichtlich die große Ähnlichkeit in den Ionenradien der von den Faktoren geladenen Elemente wider. Weiter ist anzuführen, dass die genannten Seltenen Erden die gleiche Wertigkeit (SHANNON, 1976) sowie den gleichen Aufbau der Elektronenhüllen aufweisen (HENDERSON, 1982).

Die Ursache dafür, dass die Elemente, die bei gleicher Ladung (3+) gewöhnlich gemeinsam auftreten, sich hier in den ersten beiden Hauptkomponenten als hochladend zeigen, könnte darin liegen, dass die Ionenradien der Elemente des 2. Faktors zwischen 0,085 und 0,088 nm (SHANNON, 1976) betragen und damit im Mittel um ca. 10% kleiner sind als die Radien der Elemente, die hoch auf die erste Hauptkomponente laden.

Die 3. Hauptkomponente in Tab. 1 wird insbesondere durch die für Tonminerale und Feldspäte typischen Elemente Cs und Rb geladen. Das dort ebenfalls hochladene Element Ge hat sowohl lithophile, siderophile als auch chalkophile Eigenschaften und ersetzt leicht Si in Silikatmineralien (KABATA-PENDIAS, 2011). Weitergehende Interpretationen der Hauptkomponenten werden wegen der stetigen Abnahme der Erklärungswerte immer spekulativer und deshalb an dieser Stelle nicht mehr fortgesetzt.

Insgesamt deckt sich das Ergebnis der PCA überraschend gut mit den von BIRKE et al. (2010) berichteten Faktorenladungen, insbesondere, was die prominente Rolle der Selten-Erde-Elemente anbelangt, die auch bei der graphischen Darstellung des von den ersten drei Hauptkomponenten aufgespannten Faktorenraumes deutlich wird (Abb. 1). Inwieweit der Gehalt an Seltenen

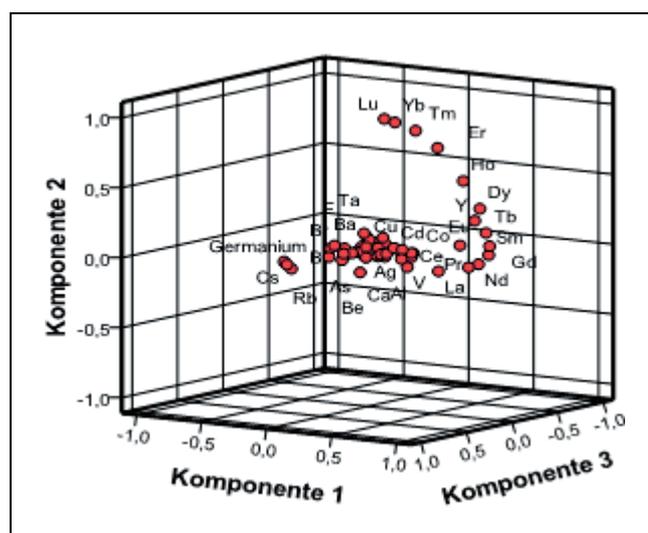


Abb. 1. 3D-Darstellung der ersten drei Hauptkomponenten (varimax rotiert) der PCA in 500 Datensätzen deutscher Mineralwässer mit insgesamt 67 Elementen.

3D-illustration of the first three main components (varimax rotated) of PCA in 500 data sets of German well water samples with in total 67 elements.

Tab. 1. Hauptkomponenten mit einem Eigenwert > 1 und hochladende ($r > 0,8$) Elemente, extrahiert aus der Analyse von 500 Datensätzen deutscher Brunnenwässer mit insgesamt 67 Elementen*Main components with an Eigenvalue of > 1 and high loading ($r > 0,8$) elements extracted from the analysis of 500 data sets of German well water samples including 67 elements*

Komponente Nr.	Eigenwert	Erklärte Varianz [%]	Kumulative erklärte Varianz [%]	Hochladende Elemente ($r > 0,800$)
1	11,5	17,5	17,5	Dy (0,887); Gd (0,959); Nd (0,880); Pr (0,832); Sm (0,948); Y (0,858)
2	5,29	8,02	25,5	Er (0,802); Lu (0,963); Yb (0,950)
3	3,67	5,57	31,2	Cs (0,886); Ge (0,862); Rb (0,892)
4	3,45	5,23	36,3	As (0,844); Fe (0,892)
5	3,33	5,04	41,3	Cl (0,915); Li (0,913); Na (0,892)
6	2,48	3,75	45,1	HCO ₃ ⁻ (0,981); Mg (0,973); S (0,914)
7	2,25	3,41	48,5	Sc (0,827); Th (0,888)
8	2,00	3,03	51,5	
9	1,89	2,86	54,4	Hf (0,955)
10	1,83	2,77	57,1	Ba (0,983); Sr (0,894)
11	1,71	2,59	59,7	
12	1,57	2,38	62,1	
13	1,46	2,21	64,3	
14	1,40	2,12	66,4	Bi (0,802)
15	1,32	2,00	68,4	
16	1,26	1,90	70,3	Ag (0,810); Te (0,819)
17	1,13	1,70	72,1	
18	1,06	1,61	73,7	
19	1,01	1,54	75,2	

Erden tatsächlich ein bedeutendes Unterscheidungskriterium für die stratigraphische, hydrogeologische und hydrogeochemische Herkunft eines Brunnenwassers ist, wurde mit Hilfe der bereits in Material und Methoden beschriebenen Diskriminanzanalyse untersucht (Tab. 2). Ausführliche Beschreibungen der drei Klassifikationssysteme finden sich bei SCHNUG et al. (2017a-c). Die Prozentzahlen in Tab. 2 geben den relativen Beitrag des jeweiligen Elementes zur Trennkraft der Funktion wieder. Für die Klassifikationen nach stratigraphischen und hydrogeologischen Regionen sowie nach Piper-Hauptgruppen wurde jeweils eine, für die komplexer strukturierten hydrogeologischen Unterregionen und Piper-Klassen wurden jeweils zwei signifikante Diskriminanzfunktionen berechnet. In Tab. 2 wurden die jeweils 10 am stärksten diskriminierenden Elemente dargestellt. Das beste Trennergebnis, gemessen an dem durch die Diskriminanzfunktion erklärten Anteil an der Gesamtvariabilität, wurde bei den Piper-Hauptgruppen mit 87,5% erzielt, das schlechteste beim stratigraphischen Alter mit lediglich 27,3%.

Interessant ist, dass in allen 7 Diskriminanzfunktionen eine relativ geringe Anzahl von 10 Elementen die am stärksten diskriminierenden Elemente darstellen. Am häufigsten finden sich unter den 16 mehrfach in den ersten 10 Koeffizienten der Diskriminanzfunktionen vorkommenden Elemente Lu und Tm (6 Mal), Er, Dy und Zr

(5 Mal), Gd und Sm (4 Mal), Ca, Cs, Hf, Ho, Li, und Rb (3 Mal) sowie Mg, Pr, Y, Yb und Nd (2 Mal) und schließlich je ein Mal La, Mg, Na und S. Die üblicherweise in höheren Konzentrationen in Brunnenwässern vorkommenden Elemente Ca, K, Mg, Na und S dagegen erscheinen nur in den Piper-Hauptgruppen und -Klassen und in der 2. Diskriminanzfunktion bei den hydrogeologischen Unterregionen unter den 10 am stärksten diskriminierenden Elementen. Ganz offensichtlich sind es die in Spuren vorkommenden Elemente, die über die Zuordnung eines Wassers innerhalb der drei Klassifikationssysteme entscheiden.

Fazit

Die hier vorgestellten Ergebnisse der multivariaten Statistik zeigen, dass auch ohne umfangreiche chemische Untersuchungen für einen Brunnenstandort ein informativer Mehrwert über zu erwartende Elementmuster gezogen werden kann. In den vorherigen Untersuchungen wurde der Einfluss der stratigraphischen, hydrogeologischen und hydrogeochemischen Herkunft eines Brunnenwassers auf dessen chemische Zusammensetzung geprüft und zusammenfassend kann festgestellt werden, dass alle vier Herangehensweisen zielführend und im

Tab. 2. Relative Diskriminanzkoeffizienten der Funktionen zur Trennung von geologischen Regionen (stratigraphisches Alter), hydrogeologischen Regionen und Unterregionen sowie Piper-Hauptgruppen und -Klassen (siehe SCHNUG et al., 2017a-c)
Relative discriminant coefficients of functions for distinguishing geological regions (geology based on stratigraphic age), hydrogeological regions and subregions, and Piper main groups and classes (see SCHNUG et al., 2017a-c)

Geologische Region (Stratigraphisches Alter)		Hydrogeologische Region		Hydrogeologische Unterregionen				Piper-Hauptgruppe		Piper-Klasse					
				Diskriminanzfunktion 1		Diskriminanzfunktion 2				Diskriminanzfunktion 1		Diskriminanzfunktion 2			
Element	[%]	Element	[%]	Element	[%]	Element	[%]	Element	[%]	Element	[%]	Element	[%]		
Tm	9,36	Tm	9,03	Gd	8,95	Yb	12,6	Dy	7,68	Dy	6,79	Hf	9,24		
Dy	8,65	Gd	8,36	Tm	8,75	Tm	8,32	Hf	6,06	Er	5,80	Zr	9,18		
Lu	7,70	Er	8,20	Lu	7,77	Lu	6,89	Lu	5,97	Sm	5,53	Ho	8,24		
Gd	7,37	Dy	7,73	Dy	6,67	S	4,31	Ho	5,34	Gd	5,07	Tm	7,34		
Er	7,25	Lu	5,98	Er	6,55	Ca	3,83	Zr	5,30	Hf	4,90	Lu	6,96		
Rb	7,10	Cs	5,67	Rb	4,90	Pr	3,52	K	3,48	Y	4,61	Mg	3,95		
Sm	6,29	Rb	5,49	Pr	4,83	Mg	3,44	Li	3,48	Zr	4,45	Pr	3,43		
Cs	5,99	Zr	3,63	Cs	4,79	Er	3,34	Na	3,34	Li	4,20	Nd	3,34		
Zr	2,75	Sm	3,37	Sm	3,73	Li	2,99	Ca	3,22	Ho	4,19	Ca	3,28		
Y	2,68	Y	3,29	Yb	2,88	La	2,88	Nd	2,97	Tm	3,86	Ho	2,99		
Erklärter Anteil an der gesamten Variabilität [%]															
27,3		54,3		22,6				14,8		87,2		49,5		21,8	

Ergebnis mit kleinen Unterschieden vergleichbar waren (SCHNUG et al., 2017a-c). Die Elemente der Seltenen Erden waren in allen Studien die Gruppe an Elementen, deren Vorkommen konsistent in allen Klassifizierungssystemen auftaucht und hierbei in ihren relativen Gehalten in sehr niedrigen, oder hohen Mengen klassenprägend vorkamen. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass auf dem Niveau der jeweils obersten Klasseneinteilung im jeweiligen Klassifikationssystem alle vier Ansätze gleichermaßen geeignet waren, um einen informativen Mehrwert in Form der chemischen Zusammensetzung der Brunnenwässer zu erhalten. Die Studien haben des Weiteren gezeigt, dass Faktoren, die die Umwandlungsprozesse der Gesteinsbildung an einem Brunnenstandort kleinräumig und nachhaltig beeinflussen, welche in den Klassifizierungssystemen in den jeweiligen Untereinheiten zum Ausdruck kommen, zu einer entsprechend größeren Variationsbreite des Auftretens der chemischen Elemente im Brunnenwasser führen können. Die vier Mitteilungen leisten einen wichtigen Beitrag zur Prognose der chemischen Zusammensetzung von Brunnenwässern auf Grundlage ihrer geologischen Merkmalsausprägungen und können zur gezielten Beprobung von Brunnenwässern und Auswahl an darin untersuchten Elementen genutzt werden. Derartige Informationen sind zum Beispiel beim Einsatz von Brunnenwässern zur Berechnung relevant, um die Einträge an essentiellen,

nützlichen und potentiell schädlichen Elementen zu berechnen und Ertragswirkungen abzuschätzen.

Literatur

- AN, Y., Z. ZOU, R. LI, 2016: Descriptive Characteristics of Surface Water Quality in Hong Kong by a Self-Organising Map. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **13**, 115-128.
- AYENI, A.O., A.S.O. SONEYE, 2013: Interpretation of surface water quality using principal components analysis and cluster analysis. *Journal of Geography and Regional Planning* **6**, 132-141.
- BACH, C., X. DAUCHY, M.-C. CHAGNON, S. ETIENNE, 2012: Chemical migration in drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy. *Water Research, IWA Publishing*, **46** (3), 571-583.
- 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.
- 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).

- GAENSSLEN, H., W. SCHUBÖ, 1976: Einfache und komplexe statistische Analyse. Verlag Ernst Reinhardt, München Basel.
- HANEKLAUS, S., E. SCHNUG, 1996: A rapid method for the indirect determination of the clay content by X-ray fluorescence spectroscopy of rubidium in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **27**, 1707-1719.
- 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.
- HENDERSON, P., 1982: *Inorganic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 353 Seiten.
- 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.
- KABATA-PENDIAS, A., 2011: *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th ed, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- KNOLLE, F., 2008: Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uran in deutschen Mineral- und Leitungswässern. Dissertation Fakultät für Lebenswissenschaften der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig. Dissertationen aus dem Julius Kühn-Institut, Quedlinburg.
- LOURENÇO, C., L. RIBEIRO, J. CRUZ, 2010: Classification of natural mineral and spring bottled waters of Portugal using Principal Component Analysis. *Journal of Geochemical Exploration* **107**, 362-372.
- MIN/TADELWV, 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.
- PETERSEN, W., L. BERTINO, U. CALLIES, E. ZORITA, 2001: Process identification by principal component analysis of river water-quality data. *Ecological Modelling* **138**, 193-213.
- REHMAN, F., T. CHEEMA, H.S.O. ABUELNAGA, H.M. HARBI, A.H. ATEF, M. LISA, 2016: Interpretation of groundwater chemistry data using multivariate statistical techniques. *Global NEST Journal* **18**, 665-673.
- REIMANN, C., M. BIRKE, 2010: *Geochemistry of European Bottled Water*. Gebr. Borntraeger, Stuttgart.
- REIMANN, C., M. BIRKE, P. FILZMOSER, 2010: Bottled drinking water: Water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), the influence of colour and acidification. *Appl. Geochem.* **25**, 1030-1046.
- SCHNUG, E., 2007: Effect of biodynamic soil additives on the uranium uptake by plants. https://www.researchgate.net/publication/283341502_Effect_of_biodynamic_soil_additives_on_the_uranium_uptake_by_plants?ev=srch_pub (zuletzt besucht am 29.4.2017).
- 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 2 – Bedeutung der hydrogeologischen Herkunft. *Journal für Kulturpflanzen* **69** (12), 402-409.
- SCHNUG, E., S. HANEKLAUS, F. KNOLLE, U. HUNDHAUSEN, F. JACOBS, M. BIRKE, 2017c: Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 3 – Bedeutung der hydrogeochemischen Klassifizierung. *Journal für Kulturpflanzen* **69** (12), 410-417.
- SCHUCHARD-FICHER, Chr., K. BACKHAUS, U. HUMME, W. LOHRBERG, W. PLINKE, W. SCHREINER, 1982: *Multivariate Analysemethoden*. Springer, Berlin.
- SHANNON, R.D., 1976: Revised effective ionic radii and systematic studies on interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A* **32**, 751-767.
- 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.
- SPSS, 2017: <https://en.wikipedia.org/wiki/SPSS> (zuletzt besucht am 29.03.2017).
- SUBYANI, A.M., M.E. AL AHMADI, 2009: Multivariate Statistical Analysis of Groundwater Quality in Wadi Ranyah, Saudi Arabia, *Earth Sci.* **21**, 29-46.
- TUM, 2017: Technische Universität München-Weihenstephan, Mathematik und Statistik Informations- und Dokumentationszentrum: Einführung in die Diskriminanzanalyse. https://web4.wzw.tum.de/dvs/mathstat/biooek98_99/disc_u.pdf (zuletzt besucht am 26.04.2017).
- UDAYAKUMAR, P., P.P. ABHILASH, P.P. OUSEPH, 2009: Assessment of water quality using principal component analysis – a case study of the Mangalore coastal region, India. *J Environ Sci Eng* **51**, 179-186.
- VAN DIJK, D., J.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).