CORA Cork Open Research Archive
Cartlann Taighde Oscailte Chorcaí

Title	Hydrogeochemie und geogene Fluorid- und Borproblematik des Emschermergels im Münsterland
Authors	Wisotzky, Frank;Droste, Björn;Banning, Andre
Publication date	2017-01-03
Original Citation	Wisotzky, F., Droste, B. and Banning, A. (2017) 'Hydrogeochemie und geogene Fluorid- und Borproblematik des Emschermergels im Münsterland', Grundwasser 22, pp. 3-15. doi: 10.1007/s00767-016-0345-9
Type of publication	Article (peer-reviewed)
Link to publisher's version	https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00767-016-0345-9 - 10.1007/s00767-016-0345-9
Rights	© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016. This is a post-peer-review, pre-copyedit version of an article published in Grundwasser. The final authenticated version is available online at: https://doi.org/10.1007/s00767-016-0345-9
Download date	2026-11-02 22:55:46
Item downloaded from	https://hdl.handle.net/10468/12339



UCC
University College Cork, Ireland
Coláiste na hOllscoile Corcaigh

Titel **Hydrogeochemie und geogene Fluorid- und Borproblematik des Emschermergels im Münsterland**

Title Hydrogeochemistry and geogenic fluoride and boron groundwater problems in the Emscher Fm. (Münsterland region, Germany)

Header: Sediment- und Hydrochemie des Emschermergels
Header: Hydrogeochemistry of the Emscher Fm.

Frank Wisotzky, Björn Droste, Andre Banning

Prof. Dr. Frank Wisotzky, M.Sc. Björn Droste, Dr. Andre Banning
Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl Angewandte Geologie,
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum, Deutschland
Tel. 0234-3223967; Fax 0234-3214120
E-Mail: frank.wisotzky@rub.de; bjoern.droste@rub.de; andre.banning@rub.de

Kurzfassung

Die Sediment- und Grundwasserchemie des Emschermergels im Münsterland (NRW) wurde untersucht. Die Geochemie (C_{anorg}- und S_{pyrit}) wurde an 160 Gesteinsproben analysiert. Unterhalb einer geogenen Verwitterungszone wurden unverwitterte, pyrithaltige Gesteine vorgefunden. Die Grundwasserchemie des Emschermergels in Ostwestfalen wurde anhand von 580 Einzelanalysen aus Hausbrunnen, ergänzt durch weitere Literaturdaten, zusammengetragen und ausgewertet. Die Grundwässer weisen zum Teil hohe Fluorid- und Borkonzentrationen von jeweils bis zu 10 mg/l auf – regional liegen bis zu 30 % der Wässer über 1,5 mg/L Fluorid, und bis zu 50 % über 1 mg/L Bor – die räumliche Verteilung scheint vom Vorhandensein einer Quartärüberdeckung abzuhängen. Grundwässer mit hohen Fluoridkonzentrationen zeigen geringe Ca^{2+}-Konzentrationen und umgekehrt, was auf eine Gleichgewichtseinstellung mit der Mineralphase Fluorit hindeutet. Grenzwertüberschreitende Gehalte treten fast ausnahmslos in Ionenaustauschwässern des Na-HCO_3-(Cl)-Typs mit pH>7,5 auf. Als wahrscheinlicher Hauptmobilisierungsmechanismus beider Kontaminanten erscheint die pH-gesteuerte Desorption von Mineraloberflächen. Die geologische Primärquelle ist unbekannt, eine nähere geochemisch-mineralogische Untersuchung des Emschermergels wäre wünschenswert.

Abstract

The hydrogeochemistry of the Cretaceous Emscher Fm. in northwest Germany was investigated. Carbon and sulfur contents of 160 rock samples were analyzed. Beneath a weathered zone, unweathered and pyrite containing rocks were found. Groundwater data from the Emscher Fm. (580 analyses of house wells and further literature data) were collected and evaluated. Groundwater partly contains high fluoride and boron concentrations of up to 10 mg/l. Regionally, up to 30 % of house wells show fluoride concentrations above 1.5 mg/L, and up to 50 % above 1 mg/L boron. The spatial distribution depends on the presence of Quaternary cover sediments. Groundwater with high fluoride concentration displays low Ca^{2+}, and vice versa, indicating equilibrium with the mineral fluorite (CaF_2). Concentrations above drinking water guidelines almost exclusively occur in ion exchange waters of the Na-HCO_3-(Cl) type with pH>7.5. The main mobilization mechanism of both contaminants appears to be pH-triggered desorption from mineral surfaces.

Keywords

Emscher Fm., pyrite, groundwater chemistry, exchange waters, fluoride, boron

Einleitung

Im Münsterland wurde in der Oberkreide (Coniac und Santon) mit dem Emschermergel ein meist grau-grün gefärbter Mergel und Mergelstein in z.T. sehr großer Mächtigkeit abgelagert. So wird für den Bereich der Vorosningsenke eine Mächtigkeit des Emschermergels von über 1500 m angegeben (GLA, 1995; Struckmeier, 1990), was als Maximalmächtigkeit angesehen werden kann. Zu den Rändern des Münsterländer Kreidebeckens nimmt seine Mächtigkeit ab, so wird für den Bereich von Dortmund eine Mächtigkeit von im Mittel 120 bis 130 m (GLA, 1987) und für das zentrale Ruhrgebiet eine Mächtigkeit bis zu 400 m angegeben (Meßer, 1997). Im zentralen Ruhrgebiet streicht der Emschermergel in einem 8 bis 12 km breiten Streifen zwischen Dortmund und Oberhausen aus (Coldewey, 1976). Meist wird eine Wechselfolge von kalkärmeren und kalkreichen schluffigen Tonmergelsteinen beobachtet (Hiss et al., 2008). In älteren Bohr- und Schachtaufschlüssen wird das Gestein auch als „Grauer Mergel", heute z.T. als Emscher-Formation bezeichnet. Der Emschermergel ist oft mehrere Meter tief verwittert und entfestigt und dann gelblich-braun gefärbt (Abb. 1). Dort bildet er einen Grundwassergeringleiter. Der Emschermergel kann als Tonmergelstein ausgebildet sein und ist oft schluffig bis feinsandig (GLA, 1987). In der Ingenieur-geologischen Karte von Herne wird für die typische Korngröße des Emschermergels ein tonig-sandiger Schluff ausgewiesen (GLA, 1992). Meßer (1997) gibt für den verwitterten Bereich des Emschermergels unterhalb des Castroper Höhenschotters eine vergleichbare Kornverteilung an. Im Westen des Münsterlandes nimmt der Feinsandanteil zu und der Emschermergel geht in die Fazies des Emscher-Grünsandes über. Weitere Details finden sich in Hahne & Schmidt (1982), Coldewey (1976) und Meßer (1997).

Abb. 1: Foto des Emschermergels im Aufschluss im Bereich eines Hochwasserrückhaltebeckens in Dortmund. Im oberen gelblich gefärbten Bereich ist der Emschermergel geogen verwittert, im unteren grau gefärbten Bereich noch geogen unverwittert (Foto: B. Droste).

Die geogen verwitterten oberen Meter bilden einen Grundwassergeringleiter. Darunter bis zu einer Tiefe von 30 bis 50 m ist der Emschermergel geklüftet und bildet dann einen Kluftgrundwasserleiter, der im Münsterland verbreitet für die Eigenwasserversorgung von Einzelgehöften genutzt wird (Melchers, 2009). Bei Schachtabteufungen für die Steinkohlengewinnung wurden maximale Wasserzuflüsse aus dem Emschermergel von 4650 Litern/Minute gemessen. Meist lagen die Zuflüsse unter 2000 Litern/Minute (Coldewey, 1976). Nach unten nimmt die Klufthäufigkeit ab und der Emschermergel ist dann ein bedeutender Grundwassernichtleiter, wobei ein k_f-Wert von 10^{-9} bis 10^{-12} m/s angegeben wird (Wedewardt, 1995).

Im Grundwasser des Emschermergels sind Fluorid- und Borkonzentrationen bekannt, die teilweise deutlich über den Grenzwerten der TrinkwV liegen (1,5 mg/L Fluorid, 1 mg/L Bor; Bundesregierung, 2013) und somit die Qualität v.a. der zahlreichen Eigenwasserversorgungen negativ beeinflussen. In der Fachliteratur wurden bisher in lediglich einer (v.a. hygienemedizinisch ausgerichteten) Studie Daten zum Vorkommen der beiden Elemente im Grundwasser des zentralen Münsterlandes publiziert (Queste et al., 2001). Auslöser dafür war das Auftreten mehrerer Fälle von Dentalfluorose bei Schulkindern in der Region, was in der Folge zur Anfertigung mehrerer zahnmedizinischer Dissertationen führte (Schütte, 2003; Lang, 2004; Driessen, 2004). Dabei wurde eine breite hydrochemische Datenbasis erzeugt, die in der vorliegenden Studie hydrogeochemisch ausgewertet wird.

Neben Arsen zählt Fluorid zu den weltweit häufigsten geogenen Verunreinigungen des Grundwassers. Einerseits ist Fluor ein essentielles Element für die Entwicklung und Erhaltung

von Knochen und Zähnen, und wird in natürlichen Mangelgebieten häufig dem Trinkwasser künstlich zugesetzt. So werden in den U.S.A. 67 % der Bevölkerung mit fluoridiertem Trinkwasser versorgt, während in Europa nur wenige Länder (Irland, Großbritannien, Spanien) diese Methode anwenden; in Westdeutschland kam sie nie zum Einsatz (Pizzo et al., 2007).Andererseits können zu hohe Aufnahmen von Fluorid zu gegenteiligen Effekten – Dental- und Skelettfluorose – führen, was in geogen belasteten Gebieten global beobachtet wird (z.B. Yong & Hua, 1991). So werden Grundwässer mit Fluorkonzentrationen oberhalb von 1,5 mg/l in thermalen Tiefengrundwässern in Korea (Chae et al., 2007) und in Gebieten mit jungem Vulkanismus wie dem ostafrikanischen Riftsystem beobachtet. Es werden hohe Fluoridkonzentrationen im Grundwasser z.B. aus Malawi und Kenia (Msonda et al., 2007) und aus Äthiopien (Tekle-Heimanot et al., 2006; Wisotzky, 2011) berichtet. In einigen Seen in Kenia werden extrem hohe Fluoridkonzentrationen bis oberhalb von 2000 mg/l gefunden (Msonda et al., 2007) wobei der Nakuru See einen Spitzenwert von 2800 mg/l einnimmt (Murray, 1986). In Malawi scheinen hohe Fluoridkonzentrationen im Grundwasser mit verwitterten Grundgebirgsgesteinen, die Biotite als wahrscheinliche Fluorquelle enthalten, gekoppelt zu sein. Als weitere denkbare Quellen werden dort die Verwitterung von fluoridhaltiger Hornblende, Fluorit oder Amphibolit genannt (Msonda et al., 2007). In Äthiopien wird das Vorkommen des Minerals Fluorit für die Fluorbelastung verantwortlich gemacht (Tekle-Heimanot et al., 2006). Auch aus Indien und China sind Fluoridkonzentrationen oberhalb des Trinkwassergrenzwertes bekannt (Meenakshi & Maheshwari, 2006; Guo et al., 2006). Dabei wurde beobachtet, dass niedrige Calcium-Konzentrationen und hohe Hydrogenkarbonat- und Natriumkonzentrationen meist mit hohen Fluoridkonzentrationen gekoppelt sind. Eine Übersicht zur globalen geogenen Fluoridverteilung bieten Amini et al., 2008. Diese Autoren nutzen Informationen zu Klima, Geologie, Hydrogeologie, Bodentypen, Landnutzung und Geländehöhe um Gebiete mit wahrscheinlich erhöhten Fluoridkonzentrationen zu identifizieren, und vergleichen diese mit gemessenen Daten der betroffenen Gebiete.

Während Kontaminationen des Grundwassers mit Bor häufig auf anthropogene Quellen, v.a. Bleichmittel (z.B. Barth 1998) zurückgeführt werden, ist das geogene Vorkommen erhöhter Konzentrationen weniger gut untersucht. Nicolli et al. (2012) beschreiben für einen argentinischen Grundwasserleiter Konzentrationen bis ca. 10 mg/L und eine Überschreitung des WHO Trinkwassergrenzwertes in 35 % der untersuchten Wässer bei gleichzeitigem Auftreten hoher Arsen- und Fluoridkonzentrationen. Ravenscroft & McArthur (2004) bringen hohe Borkonzentrationen in Bangladesch sowie Michigan (USA) mit einer Desorption von Mineraloberflächen beim Süßwasser-Flushing und Ersatz für Salinarwasser in Verbindung. Das Bor wird dabei im Zuge des Ionenaustausches (Abreicherung von Calcium bei Anreicherung von Natrium im Grundwasser) mobilisiert. Eine humanessentielle Funktion des Bors wird vermutet, zu hohe Aufnahmen stehen hingegen im Verdacht, u.a. einen negativen Impakt auf das männliche Reproduktionssystem auszuüben (Queste et al., 2001).

Sehr variable Borkonzentrationen von 0,05 bis 10,46 mg/l werden im Grundwasser aus permotriadischen Gesteinen im deutsch-schweizer Grenzgebiet vorgefunden (Barth, 2000). Casanova et al. (2005) untersuchten Borkonzentrationen und Borisotopie in geklüfteten Kristallingesteinen Skandinaviens bis zu einer Entnahmetiefe von 1400 m. Dort wurden Borkonzentrationen im Grundwasser bis zu 1,8 mg/l gemessen. In einem quartären Grundwasserleiter in Italien wurden Borkonzentrationen bis ca. 8 mg/l durch Freisetzung von Tonmineralen beobachtet (Gonfiantini & Pennisi, 2006; Pennisi et al., 2006). Borkonzentrationen bis zu 0,15 mg/l wurden in einem kreidezeitlichen Sandsteingrundwasserleiter in England ermittelt (Mather & Porteous, 2001). In Israel wurden Borkonzentrationen in unbelasteten Grundwasserproben bis 0,13 mg/l gemessen. Höhere

Konzentrationen wurden in durch Abwässer oder salinare Grundwässer beeinflussten Proben ermittelt (Vengosh et al., 1994).

Zu Vergleichszwecken zu den später dargestellten Daten wurden die 50./90. Perzentilwerte natürlicher Grundwasserbeschaffenheitsdaten verschiedener Grundwasserleiter in Deutschland aus Kunkel et al. (2004) recherchiert. Diese ergaben für Fluorid 0,1/0,3 mg/l für Sande und Kiese des Norddeutschen Flachlandes, 0,12/0,36 mg/l für Sandsteine und silikatische Wechselfolgen und 0,2/0,395 mg/l für karbonatische Wechselfolgen. Im Fall von Bor werden für dieselben lithologischen Einheiten 0,06/0,22 mg/l, 0,03/0,192 mg/l und 0,03/0,2 mg/l angegeben. Diese Konzentrationen liegen deutlich unter den Trinkwassergrenzwerten für Fluorid und Bor und sind als unauffällig zu bezeichnen. Daten des hier untersuchten Emschermergels sind in den karbonatischen Wechselfolgen enthalten und sind insgesamt an Hand dieser Parameter im Mittel nicht deutlich gegenüber den übrigen dargestellten Analysewerten erhöht (vgl. Tab. 2).

Ziel dieses Beitrages ist es, sediment- und hydrochemische Daten des Emschermergels zusammenzutragen und gemeinsam darzustellen. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf dem Verständnis der beschriebenen Fluorid-/Borproblematik im Grundwasser, für die Vorkommen, regionale Verteilung und hydrogeochemische Zusammenhänge diskutiert werden.

Methodik

Im südlichen Ruhrgebiet zwischen der Emscher und dem südlichen Ausstrichbereich wurden im Zuge der Untersuchung zur „Sulfatbelastung aus Aushubmassen des Emschermergels“ (Droste & Wisotzky, 2014) insgesamt 160 Gesteinsproben des oberen Bereiches des Emschermergels entnommen und untersucht. Die anaerob abgefüllten und bei -18 °C konservierten Proben wurden auf die Gehalte an S_{Pyrit}, S_{gesamt}, C_{anorg} und C_{org} untersucht.
Durch Verbrennung der Proben mit unterschiedlichen Temperaturen im Sauerstoffstrom konnte die Ermittlung der Gehalte an S_{Pyrit} und S_{gesamt} durchgeführt werden (Lange & Brumsack, 1977; Wisotzky, 1994). Die Bestimmung des Gesamtschwefels erfolgte durch Verbrennung der gemahlenen Sedimentproben bei einer Temperatur von 1350 °C im Sauerstoffstrom und anschließender infrarotspektrometrischer Messung des freigesetzten SO_2. Zur Ermittlung des S_{Pyrit} in den Proben wird ausgenutzt, dass S_{Pyrit} und S_{Sulfat} unterschiedliche Zersetzungstemperaturen aufweisen (Wisotzky, 1994). Die Bestimmung des S_{Pyrit} (Pyritschwefel-Gehalt) erfolgt bei einer Verbrennungstemperatur von bis zu 550 °C. Die Bestimmung des C_{gesamt} wird durch die Verbrennung bei 1250 °C und der infrarotspektrometrischen Absorptionsmessung des freigesetzten CO_2 durchgeführt. Durch Zugabe warmer Perchlorsäure kann der Gehalt an C_{anorg} ebenfalls als CO_2 bestimmt werden. Durch Differenzbildung der Gehalte an C_{anorg} von C_{gesamt} erhält man den Gehalt an C_{org} (Wisotzky, 1994). Dargestellt werden im Ergebnisteil die C_{anorg}- und S_{Pyrit}-Gehalte der Emschermergelproben.
Insgesamt 19 meterweise genommene Sedimentproben aus einer Bohrung im Emschermergel wurden zusätzlich durch 10:1 Elutionen (S4-Versuche) nach DIN 38414-Teil 4 bzw. DIN EN 12457-4 untersucht, um die Auswirkungen von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen auf die Hydrochemie abzuschätzen. In den 0,45 µm filtrierten Eluaten wurden ionenchromatographisch die Konzentrationen der Hauptanionen und –kationen sowie von Fluorid bestimmt.

Die Hydrochemie des Emschermergels wurde anhand vorhandener Wasseranalysen aus zahnmedizinischen Doktorarbeiten in verschiedenen Gebieten Ostwestfalens recherchiert und zusammengetragen (Daten aus Schütte, 2003; Lang, 2004; Driessen, 2004; vgl. Abb. 2), die

die hohen Fluoridkonzentrationen bei Eigenwasserversorgern medizinisch untersuchten. Häufig entstammen die Grundwässer dem Emschermergel. Insgesamt wurden 581 Wasseranalysen recherchiert und statistisch und hydrochemisch ausgewertet. Die Proben stammen aus privaten Hausbrunnenanlagen und wurden zufällig ausgewählt. Die Filtertiefe der Bohrlöcher variierte dabei stark (ca. 5-100 m), wurde allerdings nur für einen Teil der Proben (v.a. von Lang, 2004) durch Fragebögen erfasst. Die Beprobung erfolgte am Zapfhahn der Eigenwasserversorger nach Ablauf des Standwassers. Vor Ort wurden die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert bestimmt. Die Fluoridkonzentrationen der in den genannten Dissertationen untersuchten Wässer wurden mit einer selektiv fluoridsensitiven Elektrode (Orion Typ 96-09 mit Lanthan-Fluorid-Einkristallmembran) bestimmt. Zur Vermeidung der Bildung von nicht detektierbaren H-F-Komplexen wurden die Wasserproben vor der Messung auf einen pH-Wert von 5,0-5,5 eingestellt. Die Bestimmung von Hauptanionen und –kationen erfolgte ionenchromatographisch, die Quantifizierung von HCO_3^- durch Titration. Bor-Konzentrationen wurden UV-VIS-spektrometrisch als BO_3^{3-} nach DIN-38405-D17 bestimmt (Lang, 2004).

Zum Vergleich wurden die Daten von Queste et al. (2001) aus dem zentralen Münsterland herangezogen. Abbildung 2 zeigt die Untersuchungsgebiete der vier genannten Studien und die Verbreitung des Emschermergels.

Zur Berechnung von CO_2-Partialdrücken, Mineral-Sättigungsindizes und hydrochemischer Speziesverteilung wurde der hydrogeochemische Modellierungscode PhreeqC 3 (Parkhurst & Appelo, 2013) genutzt. Für die statistische Auswertung der der vier verwendeten Datensätze (räumliche Einordnung in Abb. 2) wurden Minimal-, Maximal-, Median- und Mittelwerte sowie die Standardabweichung dargestellt, außerdem das Verhalten von Fluorid und Bor gegenüber anderen hydrochemischen Parametern in bivariaten Verteilungsplots untersucht (Abb. 4).

Abb. 2: Verbreitungsgebiet des Emschermergels (anstehend und unter Quartärbedeckung) und Lage der Untersuchungsgebiete im östlichen Münsterland

Ergebnisse und Diskussion

Im Mittel wurde an allen 160 Proben ein C_{anorg}-Gehalt von 1,00 Gew.% analysiert. Geogen verwitterte Proben weisen einen im Mittel geringeren C_{anorg}-Gehalt von 0,85 Gew.% auf (unverwittert: 1,05 Gew.%). Geht man davon aus, dass der C_{anorg}-Gehalt ausschließlich als $CaCO_3$ vorliegt, so entspricht der Mittelwert der Gesamtproben einem Kalkgehalt von ca. 8 Gew.% bei einem maximalen Kalkgehalt von ca. 19 Gew.%. In einer ehemaligen Ziegelgrube in Castrop-Rauxel fanden Hiss et al. (2008) $CaCO_3$-Gehalte von 15 bis ca. 50 Gew.%, wobei eine Wechselfolge von Mergelsteinen und Kalksteinen aufgeschlossen war.

Im Zuge von Untersuchungen zum möglichen Sulfataustrag aus dem Emschermergel (Droste & Wisotzky, 2014) wurden die Gesteinsproben auch auf ihren Pyritschwefelgehalt analysiert. Geogen verwitterte Proben weisen einen geringen Pyritschwefelgehalt von im Mittel 0,08 Gew.% durch Pyritoxidation in erdgeschichtlicher Zeit auf. Auf Grund der Färbung ist davon auszugehen, dass der Eisendisulfidgehalt überwiegend oxidiert und das Eisen als braun-gelbe Eisenhydroxidphasen ausgefällt wurde, was das Gestein im verwitterten Bereich entsprechend färbt. Geogen unverwitterte Gesteinsproben sind hingegen deutlich sulfidhaltig

und grau gefärbt und weisen einen mittleren Pyritschwefelgehalt von 0,25 Gew.% bei einem Maximum von 0,74 Gew.% auf. Die im Zuge der Pyritoxidation freigesetzten Protonen werden unter Verbrauch von Calcit gepuffert, was die geringeren C_{anorg}-Gehalte in den verwitterten Sedimenten erklärt.

In vier Kernbohrungen wurde der Pyritschwefelgehalt über die Tiefe analysiert und wird in der Abbildung 3 dargestellt. Die obersten 3 bis 4 m der Bohrungsproben sind pyritarm und geogen verwittert. Darunter folgt der unverwitterte Emschermergel mit meist deutlich enthaltenen Pyritschwefelgehalten. Dieser Pyritschwefel kann bei einem Zutritt von Sauerstoff oxidieren und Sulfat freisetzen. Auf Grund des hohen Karbonatgehaltes werden die bei der Pyritoxidation freigesetzten Protonen jedoch vollständig neutralisiert. Das Sulfat kann dabei mit dem freigesetzten Calcium unter Bildung der Mineralphase Gips ($CaSO_4*2H_2O$) bei Überschreitung des Löslichkeitsproduktes reagieren (Droste & Wisotzky, 2014, 2015a/b). Bei Säulenversuchen wurde im Gleichgewicht mit Gips eine maximale Sulfatkonzentration von ca. 2200 mg/l für verwitterte Emschermergelproben bestimmt.

Abb. 3: Analysierte Tiefenverteilung des Pyritschwefelgehaltes von vier Emschermergel-Kernbohrungen im Raum Essen (Daten aus Droste & Wisotzky, 2014).

Die Hydrochemie des Emschermergels wurde recherchiert und zusammengetragen. Um einen Überblick über typische Wasseranalysen des Emschermergels zu geben, werden in Tabelle 1 fünf Wasseranalysen aus einer der betrachteten Studien (vgl. Abb. 2) dargestellt, die die große Spannweite der Analysen in Bezug auf die gemessenen Fluorid- und Borkonzentrationen abbilden.

Tab. 1: Typische Wasserchemie von Emschermergelgrundwässern im östlichen Münsterland (Analysenauswahl aus Schütte, 2003). NG: analytische Nachweisgrenze, ELF: elektrische Leitfähigkeit.

In den Grundwässern aus dem Emschermergel wurden Fluoridkonzentrationen bis zu ca. 10 mg/l bestimmt (Tab. 1). Die fluoridbelasteten Grundwässer zeichnen sich häufig durch hohe elektrische Leitfähigkeiten oberhalb von 1000 µS/cm aus. Die Wässer sind nitratfrei und weisen hohe Hydrogenkarbonatkonzentrationen auf. Der Sättigungsindex für Calcit liegt wie erwartet für einen kalkigen Grundwasserleiter um Null. Der Sättigungsindex für die Mineralphase Fluorit (CaF_2) variiert mit Werten um Null bei hohen Fluoridkonzentrationen und erreicht negative Werte bei niedrigen Fluoridkonzentrationen im Grundwasser. Bei hohen Fluoridkonzentrationen werden meist nur geringe Calciumkonzentrationen und umgekehrt beobachtet (Abb. 4). Dies weist auf eine Begrenzung der Fluoridkonzentrationen durch ein Gleichgewicht mit der Mineralphase Fluorit hin. So wird bspw. in der Wasseranalyse „Schütte 8“ in Tabelle 1 mit einem SI-Wert für Fluorit von 0,05 eine Sättigung berechnet. Fluoridbelastete Grundwasserproben weisen zudem häufig hohe Natriumkonzentrationen auf (Abb. 4). Lang (2004) beobachtete eine tendenzielle Zunahme der Fluoridkonzentration mit zunehmender Entnahmetiefe der Brunnen, wobei Werte über 0,2 mg/l F^- erst ab etwa 30 m Teufe, und damit sicher im Emschermergel, detektiert wurden. Die höchsten Konzentrationen wurden bei 50 bis 60 m Entnahmetiefe gemessen. Neben Fluorid wurde auch eine Belastung des Grundwassers mit Bor (bis zu ca. 11 mg/L) beobachtet (Tab. 1).

Die analysierten Fluorid-Konzentrationen aus 1:10 Elutionen von Emschermergelproben zeigen im Vergleich zu Schütte (2003) insgesamt deutlich geringere Konzentrationen (Tab. 2). Die pyrithaltigen, unter Laborbedingungen über zwei Monate verwitternden Proben,

weisen im Emschermergel bei der Bohrung B36 (vgl. Abb. 3) im Mittel Konzentrationen von 0,4 mg/l auf, und liegen damit Bereich der geogenen Grundwasserkonzentrationen in karbonatischen Wechselfolgen nach Kunkel et al. (2004). Die Maximalkonzentration liegt bei 1,1 mg/l und damit noch deutlich unter dem Ergebnissen von Schütte (2003). Die höchsten Fluorkonzentrationen werden in oberflächennahen Proben erreicht.

Tab. 2: Ergebnisse aus Elutionsversuchen, Bohrung B36 (Emschermergel), unterschiedliche Teufen, Stadtgebiet Essen, 2 Monate Verwitterungszeit, n.b.: nicht bestimmbar.

Weitere durchgeführte Analysen zeigen auch mit deutlich längerer Verwitterungszeit (5 Monate) keine wesentliche Erhöhung der Fluoridkonzentrationen im Eluat. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die ab einer Teufe von etwa 9 m u. GOK genommenen Proben stattfindende Pyritoxidation (hohe Sulfatkonzentrationen, höhere Calciumkonzentrationen aufgrund von Pufferung der freigesetzten Protonen durch Calcitlösung, letzteres bestätigt durch HCO_3^--Konzentrationen von etwa 50 mg/l nach 5 Monaten Verwitterungszeit) keine beschleunigenden Auswirkungen auf eine Fluorid-Freisetzung hat. Es kann angenommen werden, dass das zusätzlich verfügbare Ca^{2+} für die Bildung von CaF_2 zur Verfügung steht, und daher die Fluoridkonzentrationen in Lösung eher nach oben limitiert (vgl. Diskussion unten). Durch das signifikante natürliche Karbonatpuffervermögen des Emschermergels kam es auch nach längerer Verwitterungszeit nicht zu einer Versauerung.
Schlussfolgernd lassen sich die teilweise deutlich erhöhten Fluoridkonzentrationen des Grundwassers vermutlich nicht allein durch die Einstellung eines hydrogeochemischen Gleichgewichtes zwischen Sediment und Grundwasser erklären, ein zusätzlicher Mobilisierungsmechanismus ist wahrscheinlich.

Tabelle 3 zeigt die statistische Auswertung der drei als Datenbasis dienenden Dissertationen (Schütte, 2003; Lang, 2004; Driessen, 2004) und einen Vergleich mit der Arbeit von Queste et al., 2001 (vgl. Abb. 2).

Tab. 3: Statistik der drei bearbeiteten Teildatensätze (Schütte, 2003; Lang, 2004; Driessen, 2004), des Gesamtdatensatzes sowie der Studie Queste et al., 2001 [Konzentrationsangaben in mg/L, ELF in µS/cm], und Häufigkeit der Grenzwertüberschreitung von Fluorid und Bor in den verschiedenen Untersuchungsgebieten (für Queste et al. (2001) aus statistischen Angaben geschätzt). NG: analytische Nachweisgrenze; ELF: elektrische Leitfähigkeit.

Die statistische Auswertung (Tab. 3) macht einerseits die hydrochemische Heterogenität in der betrachteten Datenbasis deutlich. Andererseits werden regionale Unterschiede zwischen den einzelnen Untersuchungsgebieten dokumentiert. Hier lassen sich die nordöstlich gelegenen Studiengebiete (nördlicher Kreis Warendorf, westlicher Kreis Gütersloh; Schütte, 2003; Lang, 2004) von den südwestlichen Gebieten (südlicher Kreis Warendorf, südliches Stadtgebiet Münster, östlicher Kreis Coesfeld; Driessen, 2004; Queste et al., 2001) hydrochemisch voneinander differenzieren. Dabei liegt der Emschermergel bei ersteren in großen Teilen unter Quartärbedeckung vor, während er in letzteren an der Oberfläche ansteht (Abb. 2).
Insgesamt liegen die Grundwässer im Mittel im leicht alkalischen Bereich, wobei die südwestlichen Gebiete höhere Werte (7,8) zeigen als die nordöstlichen (7,4-7,5). Während die Gesamtmineralisation mit eC-Werten um 1000 µS/cm vergleichbar ist, unterscheiden sich die Wässer in den Hauptionengehalten: die Konzentrationen an HCO_3^- (300-400 mg/L im NE vs. 500-600 mg/L im SW) und Na^+ (ca. 100 mg/L im NE vs. ca. 200 mg/L im SW) sind unter Quartärbedeckung deutlich geringer. Ein ähnliches Bild zeigt sich in der regionalen

Verteilung von Fluorid und Bor – deutlich höhere mittlere Konzentrationen beider Parameter und damit einhergehend größere Anteile von grenzwertüberschreitenden Grundwassergehalten finden sich im SW. So liegen im östlichsten Untersuchungsgebiet (Lang, 2004) lediglich 2 % der Hausbrunnen über der für Trinkwasser erlaubten Fluoridkonzentration und 10 % über derjenigen für Bor, während diese Anteile weiter westlich mit ca. 30 % (Fluorid) bzw. 50 % (Bor) Überschreitungswahrscheinlichkeit durchaus weit verbreitete Grundwasserbelastungen dokumentieren. Diese geologisch bedingten regionalen Unterschiede dürften v.a. mit Verdünnungseffekten vieler Brunnenwässer durch Zuflüsse aus der Quartärauflage in den nordöstlichen Gebieten (bzw. mit dem Fehlen derselben im SW) zu erklären sein.
Es wird außerdem deutlich, dass das Vorkommen erhöhter Borkonzentrationen (bezogen auf den Grenzwert) ein deutlich weiter verbreitetes Phänomen darstellt als das häufiger diskutierte grenzwertüberschreitende Fluorid – im Gesamtdatensatz liegt die Überschreitungswahrscheinlichkeit für Bor etwa doppelt so hoch (Tab. 3).
Zur Untersuchung des Verhaltens von Fluorid und Bor gegenüber anderen hydrochemischen Parametern wurden Korrelationsanalysen durchgeführt und in Abb. 4 dargestellt.

Abb. 4: Zusammenhang von Fluorid- und Borkonzentrationen mit verschiedenen hydrochemischen Parametern in den betrachteten Grundwässern.

Fluorid- und Borkonzentrationen im Grundwasser zeigen einen deutlichen positiven Zusammenhang (R^2=0,7-0,8), was auf eine gemeinsame Quelle und/oder ähnliches Mobilitätsverhalten hindeutet (Abb. 4a). Ab Borkonzentrationen von etwa 6 mg/L kehrt sich dieser Trend jedoch um – die Bor-reichsten Grundwässer tendieren zu niedrigeren Fluoridwerten. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann momentan nicht angeboten werden, die betroffene Kohorte bedürfte weiterer Untersuchung. Sowohl Fluorid als auch Bor erreichen ihre Maximalkonzentrationen bei alkalischen pH-Werten (8,3-8,4; Abb. 4b,c). Als Grund hierfür ist die unter diesen Bedingungen stattfindende Desorption anionischer Spezies von negativ geladenen Mineraloberflächen anzunehmen. Dieser Mechanismus ist für Fluorid (Amini et al., 2008; Dey et al., 2012; Guo et al., 2012) und z.B. auch Arsen (Smedley & Kinniburgh, 2002) bekannt. Im Falle des Bors ergaben beispielhafte PhreeqC-Modellierungen der Speziesverteilung im Grundwasser eine Dominanz von $B(OH)_3^0$ (>95 % B_{ges} bei pH 7.5), die bei steigenden pH-Werten zugunsten der anionischen Spezies BO_2^- abnimmt (83 % $B(OH)_3^0$, 16 % BO_2^- bei pH 8.5). Für die Eingabedatei wurde dabei die Grundwasserzusammensetzung von Probe 8 (s. Tab. 1) genutzt, und der pH-Wert variiert. Somit ist für die pH-abhängige Desorption von Bor ein ähnlicher Mechanismus anzunehmen wie beim Fluorid.
Beide Nebenelemente zeigen positive Zusammenhänge mit sowohl HCO_3^- als auch Na^+ (Pearson Korrelationskoeffizienten: 0,7-0,8), womit sich eine erste Indikation bevorzugter Anreicherung in Austauschwässern des Na-HCO_3-Typs ergibt. Derartige Ionenaustauschwässer sind im Emschermergel weit verbreitet und entstehen im Kontakt oberflächennaher Süßwässer mit aufsteigender Sole aus den liegenden Cenoman-/Turonkalken (GLA, 1995). Insgesamt höher mineralisierte Wässer neigen zu höheren B/F^--Konzentrationen (Korrelation mit eC: 0,6-0,7; Abb. 4h,i), wobei nur eine schwache positive Kopplung von B und F^- mit Cl^- (0,2-0,4), und eine deutlich negative (-0,5) mit Ca^{2+} beobachtet (Abb. 4) wird. Im Falle von Fluorid kann letzteres mit der Kontrolle der F^--Konzentration durch Gleichgewichtseinstellung mit dem Mineral Fluorit (CaF_2) erklärt werden. Somit wird auch ein potentieller Einfluss der im oberen Bereich des Emschermergels beobachteten Pyritoxidation (s.o.) auf die Fluoridmobilität deutlich: das im Zuge der Karbonatpufferung der freigesetzten Protonen entstehende Ca^{2+} steht für die Fällung von CaF_2 zur Verfügung und beeinflusst somit den Sättigungszustand der kontrollierenden Phase.

Ein ähnlicher Kontrollmechanismus ist für das sich gegenüber Ca^{2+} fast identisch verhaltende (Abb. 4k) Bor denkbar: die Bildung der Calcium-Bor-Phase Colemanit ($Ca_2B_5O_{11}*5H_2O$) wäre hierfür ein Kandidat (Warren 2010). Allerdings werden bei der hydrogeochemischen Modellierung auch mit den höchsten gemessenen Borkonzentrationen deutlich negative Sättigungsindizes für dieses Mineral ermittelt. Geochemische Analysen des Grundwasserleiters wären zur weiteren Aufklärung wünschenswert.

Zur grafischen Darstellung wurden die bearbeiteten Analysen regional differenziert als Piper-Diagramme geplottet (Abb. 5). Im Gesamtdatensatz dominieren bei den Kationen Calcium- oder Natriumhaltige Wässer. Diese Wasserproben liegen überwiegend auf einer Mischungsgeraden zwischen beiden Kationen. Der Magnesiumanteil ist meist nur untergeordnet auftretend. Bei den Anionen dominieren Hydrogenkarbonat-führende Grundwassertypen. Einige Wasseranalysen, v.a. in den nordöstlichen Untersuchungsgebieten (vgl. Abb. 2) sind jedoch neben dem hohen Natriumanteil auch durch einen hohen Anteil von Chlorid geprägt (Abb. 5).

Abb. 5: Piper-Diagramme der recherchierten insgesamt 580 Wasseranalysen aus dem Emschermergel, getrennt nach den verschiedenen Untersuchungsgebieten (vgl. Abb. 2) und den gemessenen Fluoridkonzentrationen.

Hinsichtlich der Typisierung der Grundwässer mit grenzwertüberschreitenden Fluoridkonzentrationen (Abb. 5, rechts) zeigt sich, dass diese bezüglich der Kationen mit einer Ausnahme auf Na-dominierte Wässer beschränkt sind. Bei den Anionen spannt sich eine Mischungsreihe zwischen HCO_3 und Cl, wobei HCO_3-führende Wassertypen dominieren. Dementsprechend fallen die fluoridreichen Wässer fast ausnahmslos in den Bereich „Alkalische Wässer, überwiegend (hydrogen-)karbonatisch“ gemäß der Klassifikation nach Furtak & Langguth (1967). Es bestätigt sich also, dass hohe Fluoridkonzentrationen überwiegend in Ionenaustauschwässern vom Natrium-Hydrogenkarbonat-Typ vorgefunden werden. Dies gilt analog für die Verteilung der Borkonzentrationen.

Die Quelle(n) der Fluorid- und Borbelastung im Emschermergel sind bisher nicht bekannt. Hierzu sind geochemisch-mineralogische Studien des Grundwasserleiters notwendig, die die hydrochemischen Daten sinnvoll ergänzen können. Weiterhin könnte auch die Bor-Isotopie zur Unterscheidung geogener und anthropogener Quellen eingesetzt werden (z.B. Barth, 1998; Pennisi et al., 2006), um z.B. die oben beschriebene auffällige Kohorte hoher Borkonzentrationen (Abb. 4a) näher zu untersuchen.

Zusammenfassung

Die Untersuchung zeigt, dass eine Fluorid- und Borbelastung des Grundwassers im Emschermergel in Ostwestfalen vorliegt. Die Wasseranalysen der Eigenwasserversorger lassen Fluorid- und Borkonzentrationen bis zu ca. 10 mg/l erkennen. Die regionale Verteilung erhöhter Konzentrationen ist abhängig von der Anwesenheit einer Quartärauflage auf dem kretazischen Mergel, und damit im Einzelfall von der Tiefe der Hausbrunnen. Da keine anthropogene Quelle bekannt ist und die Belastung weit verteilt auftritt, wird von einer geogenen Ursache ausgegangen. Gemeinsam auftretende erhöhte Fluor- und Borkonzentrationen werden besonders in Natrium- und Hydrogenkarbonatreichen Grundwässern gefunden, was auf Ionenaustauschwässer schließen lässt. Die gewonnenen Erkenntnisse deuten auf eine pH-getriggerte Desorption von Bor und Fluorid von Mineraloberflächen als wahrscheinlichstem Mobilisierungsprozess hin.

Literatur

463 Amini, M., Mueller, K., Abbaspour, K.C., Rosenberg, T., Afyuni, M., Møller, K.N., Sarr, M.,
464 Johnson, C.A.: Statistical Modeling of Global Geogenic Fluoride Contamination in
465 Groundwaters. – Environ. Sci. Technol. **42**, 3662-3668 (2008)

466 Barth, S.: Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in
467 groundwater. Water Res. **32**, 685-690 (1998)

468 Barth, S.R.: Stable isotope geochemistry of sediment-hosted groundwater from a Late
469 Paleozoic-Early Mesozoic section in central Europe. J Hydrology **235**, 72-87 (2000)

470 Bundesregierung: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
471 – Trinkwasserverordnung (2013)

472 Casanova, J., Negrel, P., Blomqvist, R.: Boron isotope fractionation in groundwaters as an
473 indicator of past permafrost conditions in the fractured crystalline bedrock of the
474 fennoscandian shield. Water Research **39**, 362-370 (2005)

475 Chae, G.-T., Yun, S.T., Mayer, B., Kim K.-H., Kim, S.-Y., Kwon, J.-S., Kim, K., Koh, Y.-K.:
476 Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. Sci. Tot. Environ. **385**,
477 S. 272-283 (2007)

478 Coldewey, W.G.: Hydrogeologie, Hydrochemie und Wasserwirtschaft im mittleren
479 Emschergebiet. Mitt. Westf. Berggewerkschaftskasse **38**, 143 S. (1976)

480 Dey, R.K., Swain, S.K., Mishra, S., Sharma, P., Patnaik, T., Singh, V.K., Dehury, B.N., Jha,
481 U., Patel, R.K.: Hydrogeochemical processes controlling the high fluoride concentration
482 in groundwater: a case study at the Boden block area, Orissa, India. Environ. Monit.
483 Assess. **184**, 3279-3291 (2012)

484 Driessen, M.: Untersuchungen über den Fluorid- und Boratgehalt des Trinkwassers aus
485 privaten Wasserversorgungsanlagen; Inaugural-Dissertation Westfälische Wilhelms-
486 Universität Münster (2004)

487 Droste, B., Wisotzky, F.: Sulfatbelastung aus Aushubmassen des Emschermergels. In:
488 Banning, A., Englert, A., Wisotzky, F., Wohnlich, S. [Hrsg.]: Bochumer
489 Grundwassertag 2014: Zukunftsfragen der Hydrogeologie. Bochumer Geowiss. Arb. **21**,
490 73-83 (2014)

491 Droste, B., Wisotzky, F.: Untersuchung des pyrithaltigen Aushubs bei der
492 Emscherrenaturierung – Vergleich von Batch- und Säulenversuchen. – Wasser und
493 Abfall **1/2-2015**, 29-36 (2015a)

494 Droste, B., Wisotzky, F.: Pyritoxidationsprozesse im cretazischen Emschermergel infolge von
495 aeroben Bedingungen durch den Emscherumbau. – Grundwasser **20,3**, 197-208 (2015b)

496 DIN EN 12457-4: Auslaugung-Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von
497 körnigen Abfällen und Schlämmen; Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem
498 Flüssigkeits/Feststoffverhältnis von 10 L/kg für Materialien mit einer Korngröße unter
499 10 mm, ohne und mit Korngrößenreduzierung (2003)

500 DIN 38414-Teil 4: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und
501 Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der
502 Eluierbarkeit mit Wasser (S4) (1984)

503 DIN 38405-17: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
504 Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Borat-Ionen (D 17)
505 (1981)

506 Furtak, H., Langguth, H.R.: Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und
507 Grundwassertypen mittels Kennzahlen. Mem. IAH Congress **7**, 86-96 (1967)

GLA – Geologisches Landesamt NRW: Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000, Blatt 4410 Dortmund mit Erläuterung, 159 S. (1987)

GLA – Geologisches Landesamt NRW: Ingenieurgeologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000, Blatt 4409 Herne (1992)

GLA – Geologisches Landesamt NRW: Geologie im Münsterland, 195 S. (1995)

Gonfiantini, R., Pennisi, M..: The behaviour of boron isotopes in natural waters and in water-rock interactions. J. Geochem. Exploration **88**, 114-117 (2006)

Guo, Q., Wang, Y., Ma, T., Ma, R.: Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwater of the Taiyuan Basin, Northern China. J. Geochem. Explor. **93**, 1-12 (2007)

Guo, H., Zhang, Y., Xing, L., Jia, Y.: Spatial variation in arsenic and fluoride concentrations of shallow groundwater from the town of Shahai in the Hetao basin, Inner Mongolia. Appl. Geochem. **27**, 2187-2196 (2012)

Hahne, C. & Schmidt, R.: Die Geologie des niederrheinisch-westfälischen Steinkohlengebirges, 106 S. (1982)

Hiss, M., Mutterlose, J., Kaplan, U.: Die Kreide des östlichen Ruhrgebietes zwischen Unna und Haltern. Oberrheinischer Geologischer Verein **90**, 187-222 (2008)

Kunkel, R., Voigt, H.J., Wendland, F., Hannappel, S.: Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. Forschungszentrum Jülich, Reihe Umwelt/Environment, Band **47**, 204 S. (2004)

Lang, A.: Fluoridgehalte in privaten Trinkwasseranlagen im Raum Gütersloh; Inaugural-Dissertation Westfälische Wilhelms-Universität Münster, (2004)

Lange, J. & H.-J. Brumsack: Total sulphur analysis in geological and biological Materials by coulometric titration following combustion. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie **286**, 361-366 (1977)

Mather, J.D., Porteous, N.C.: The geochemistry of boron and its isotopes in groundwaters from marine to non-marine sandstone aquifers. Applied Geochemistry **16**, 821-834 (2001)

Meenakshi, R, Maheshwari, R.C.: Fluoride in drinking water and its removal. – J. Haz. Mat. **B137**, 456-463 (2006)

Msonda, K.W.M., Masamba, W.R.L., Fabiano, E.: A study of fluoride groundwater occurrence in Nathenje, Lilongwe, Malawi. Physics and Chemistry of the Earth **32**, 1178-1184 (2007)

Melchers, C.: Methan im südlichen Münsterland – Genese, Migration und Gefahrenpotential. Dissertation an der Universität Münster, 153 S. (2009)

Meßer J.: Auswirkung der Urbanisierung auf die Grundwasser-Neubildung im Ruhrgebiet unter besonderer Berücksichtigung der Castroper Hochfläche und des Stadtgebietes Herne. DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung **58**, 235 S. (1997)

Murray, J.: Appropriate use of fluorides for human health. World Health Organisation, Geneva (1986)

Nicolli, H.B., Garcia, J.W., Falcon, C.M., Smedley, P.L.: Mobilization of arsenic and other trace elements of health concern in groundwater from the Sali River Basin, Tucuman Province, Argentina. Environ. Geochem. Health **34**, 251-262 (2012)

551 Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J.: Description of input and examples for PHREEQC version
552 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and
553 inverse geochemical calculations. Denver, Colorado: U.S. Geological Survey, U.S.
554 Department of the Interior, Techniques and Methods, book 6, chapter A43, 497 S.
555 (2013)

556 Pennisi, M., Gonfiantini, R., Grassi, S., Squarci, P.: The utilization of boron and strontium
557 isotopes fort the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer
558 (central-western Tuscany, Italy). Appl. Geochem. **21**, 643-655 (2006)

559 Pennisi, M., Bianchini, G., Muti, A., Kloppmann, W., Gonfiantini, R.: Behaviour of boron
560 and strontium isotopes in groundwater-aquifer interactions in the Cornia Plain
561 (Tuscany, Italy). Appl. Geochem. **21**, 1169-1183 (2006)

562 Pizzo, G., Piscopo, M.R., Pizzo, I., Giuliana, G.: Community water fluoridation and caries
563 prevention: a critical review. Clin. Oral Invest. **11**, 189-193 (2007)

564 Queste, A., Lacombe, M., Hellmeier, W., Hillermann, F., Bortulussi, B., Kaup, M., Ott, K.,
565 Mathys, W.: High concentrations of fluoride and boron in drinking water wells in the
566 Muenster region – Results of a preliminary investigation. Int. J. Hyg. Environ. Health
567 **203**, 221-224 (2001)

568 Ravenscroft, P., McArthur, J.M.: Mechanism of regional enrichment of groundwater by
569 boron: The examples of Bangladesh und Michigan (USA). Appl. Geochem. **19**, 1413-
570 1430 (2004)

571 Schütte, T.: Untersuchungen über den Fluoridgehalt des Trinkwassers aus privaten
572 Wasserversorgungsanlagen der Region östliches Münsterland; Inaugural-Dissertation
573 Westfälische Wilhelms-Universität Münster (2003)

574 Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.: A review of the source, behaviour and distribution of
575 arsenic in natural waters. Appl. Geochem. **17**, 517-568 (2002)

576 Struckmeier, W.: Wasserhaushalt und Hydrologische Systemanalyse des Münsterländer
577 Beckens. LWA Schriftenreihe **45**, 72 S. (1990)

578 Tekle-Haimanot, R., Melaku, Z., Kloos, H., Reimann, C., Fantaye, W., Zerihun, L., Bjorvatn,
579 K.: The geographic distribution of fluoride in surface and groundwater in Ethiopia with
580 an emphasis on the Rift Valley. Sc. Tot. Environ. **367**, 182-190 (2006)

581 Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S., Kasher, R.: Boron isotope application for tracing
582 sources of contamination in Groundwater. Environ. Sc. Technol. **28**, 1968-1974 (1994)

583 Warren, J.K.: Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and
584 nonmarine deposits. Earth-Sc. Rev. **98**, 217-268 (2010)

585 Wedewardt, M.: Hydrochemie und Genese der Tiefenwässer im Ruhr-Revier. DMT-Berichte
586 aus Forschung und Entwicklung **39**, 172 S. (1995)

587 Wisotzky, F.: Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen
588 Braunkohlereviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers.
589 Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Besondere Mitteilungen zum
590 Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch **58**. Essen (1994)

591 Wisotzky, F.: Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische
592 Modellierung. 449 S.; Springer, Heidelberg (2011)

593 Yong, L., Hua, Z.W.: Environmental characteristics of regional groundwater in relation to
594 fluoride poisoning in north China. Environ. Geol. Water Sci. **18**, 3-10 (1991)