

**UCC Library and UCC researchers have made this item openly available.
 Please [let us know](#) how this has helped you. Thanks!**

Title	Hydrogeochemie und geogene Fluorid- und Borproblematik des Emschermergels im Münsterland Hydrogeochemistry and geogenic fluoride and boron groundwater problems in the Emscher Fm. (Münsterland region, Germany)
Author(s)	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 http://dx.doi.org/10.1007/s00767-016-0345-9 Access to the full text of the published version may require a subscription.
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
Item downloaded from	http://hdl.handle.net/10468/12339

Downloaded on 2021-12-25T11:42:08Z

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

3
4 Title Hydrogeochemistry and geogenic fluoride and boron groundwater problems in the
5 Emscher Fm. (Münsterland region, Germany)

6
7 Header: Sediment- und Hydrochemie des Emschermergels
8 Header: Hydrogeochemistry of the Emscher Fm.

9
10 Frank Wisotzky, Björn Droste, Andre Banning

11
12 Prof. Dr. Frank Wisotzky, M.Sc. Björn Droste, Dr. Andre Banning
13 Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl Angewandte Geologie,
14 Universitätsstraße 150, 44801 Bochum, Deutschland
15 Tel. 0234-3223967; Fax 0234-3214120
16 E-Mail: frank.wisotzky@rub.de; bjorn.droste@rub.de; andre.banning@rub.de

17
18 **Kurzfassung**

19 Die Sediment- und Grundwasserchemie des Emschermergels im Münsterland (NRW) wurde
20 untersucht. Die Geochemie (C_{anorg} - und S_{pyrit}) wurde an 160 Gesteinsproben analysiert.
21 Unterhalb einer geogenen Verwitterungszone wurden unverwitterte, pyrit-haltige Gesteine
22 vorgefunden. Die Grundwasserchemie des Emschermergels in Ostwestfalen wurde anhand
23 von 580 Einzelanalysen aus Hausbrunnen, ergänzt durch weitere Literaturdaten,
24 zusammengetragen und ausgewertet. Die Grundwässer weisen zum Teil hohe Fluorid- und
25 Borkonzentrationen von jeweils bis zu 10 mg/l auf – regional liegen bis zu 30 % der Wässer
26 über 1,5 mg/L Fluorid, und bis zu 50 % über 1 mg/L Bor – die räumliche Verteilung scheint
27 vom Vorhandensein einer Quartärüberdeckung abzuhängen. Grundwässer mit hohen
28 Fluoridkonzentrationen zeigen geringe Ca^{2+} -Konzentrationen und umgekehrt, was auf eine
29 Gleichgewichtseinstellung mit der Mineralphase Fluorit hindeutet. Grenzwertüberschreitende
30 Gehalte treten fast ausnahmslos in Ionenaustauschwässern des Na- HCO_3 -(Cl)-Typs mit
31 $pH > 7,5$ auf. Als wahrscheinlicher Hauptmobilisierungsmechanismus beider Kontaminanten
32 erscheint die pH-gesteuerte Desorption von Mineraloberflächen. Die geologische
33 Primärquelle ist unbekannt, eine nähere geochemisch-mineralogische Untersuchung des
34 Emschermergels wäre wünschenswert.

35
36 **Abstract**

37 The hydrogeochemistry of the Cretaceous Emscher Fm. in northwest Germany was
38 investigated. Carbon and sulfur contents of 160 rock samples were analyzed. Beneath a
39 weathered zone, unweathered and pyrite containing rocks were found. Groundwater data from
40 the Emscher Fm. (580 analyses of house wells and further literature data) were collected and
41 evaluated. Groundwater partly contains high fluoride and boron concentrations of up to
42 10 mg/l. Regionally, up to 30 % of house wells show fluoride concentrations above 1.5 mg/L,
43 and up to 50 % above 1 mg/L boron. The spatial distribution depends on the presence of
44 Quaternary cover sediments. Groundwater with high fluoride concentration displays low Ca^{2+} ,
45 and vice versa, indicating equilibrium with the mineral fluorite (CaF_2). Concentrations above
46 drinking water guidelines almost exclusively occur in ion exchange waters of the Na- HCO_3 -
47 (Cl) type with $pH > 7.5$. The main mobilization mechanism of both contaminants appears to be
48 pH-triggered desorption from mineral surfaces.

49
50 **Keywords**

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

52

53 **Einleitung**

54 Im Münsterland wurde in der Oberkreide (Coniac und Santon) mit dem Emschermergel ein
55 meist grau-grün gefärbter Mergel und Mergelstein in z.T. sehr großer Mächtigkeit abgelagert.
56 So wird für den Bereich der Vorosningsenke eine Mächtigkeit des Emschermergels von über
57 1500 m angegeben (GLA, 1995; Struckmeier, 1990), was als Maximalmächtigkeit angesehen
58 werden kann. Zu den Rändern des Münsterländer Kreidebeckens nimmt seine Mächtigkeit ab,
59 so wird für den Bereich von Dortmund eine Mächtigkeit von im Mittel 120 bis 130 m (GLA,
60 1987) und für das zentrale Ruhrgebiet eine Mächtigkeit bis zu 400 m angegeben (Meßer,
61 1997). Im zentralen Ruhrgebiet streicht der Emschermergel in einem 8 bis 12 km breiten
62 Streifen zwischen Dortmund und Oberhausen aus (Coldewey, 1976). Meist wird eine
63 Wechselfolge von kalkärmeren und kalkreichen schluffigen Tonmergelsteinen beobachtet
64 (Hiss et al., 2008). In älteren Bohr- und Schachtaufschlüssen wird das Gestein auch als
65 „Grauer Mergel“, heute z.T. als Emscher-Formation bezeichnet. Der Emschermergel ist oft
66 mehrere Meter tief verwittert und entfestigt und dann gelblich-braun gefärbt (Abb. 1). Dort
67 bildet er einen Grundwassergeringleiter. Der Emschermergel kann als Tonmergelstein
68 ausgebildet sein und ist oft schluffig bis feinsandig (GLA, 1987). In der Ingenieur-
69 geologischen Karte von Herne wird für die typische Korngröße des Emschermergels ein
70 tonig-sandiger Schluff ausgewiesen (GLA, 1992). Meßer (1997) gibt für den verwitterten
71 Bereich des Emschermergels unterhalb des Castroper Höhenschotters eine vergleichbare
72 Kornverteilung an. Im Westen des Münsterlandes nimmt der Feinsandanteil zu und der
73 Emschermergel geht in die Fazies des Emscher-Grünsandes über. Weitere Details finden sich
74 in Hahne & Schmidt (1982), Coldewey (1976) und Meßer (1997).

75

76

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

80

81 Die geogen verwitterten oberen Meter bilden einen Grundwassergeringleiter. Darunter bis zu
82 einer Tiefe von 30 bis 50 m ist der Emschermergel geklüftet und bildet dann einen
83 Kluffgrundwasserleiter, der im Münsterland verbreitet für die Eigenwasserversorgung von
84 Einzelgehöften genutzt wird (Melchers, 2009). Bei Schachtabteufungen für die
85 Steinkohlegewinnung wurden maximale Wasserzuflüsse aus dem Emschermergel von
86 4650 Litern/Minute gemessen. Meist lagen die Zuflüsse unter 2000 Litern/Minute (Coldewey,
87 1976). Nach unten nimmt die Kluffhäufigkeit ab und der Emschermergel ist dann ein
88 bedeutender Grundwassernichtleiter, wobei ein k_f -Wert von 10^{-9} bis 10^{-12} m/s angegeben wird
89 (Wedewardt, 1995).

90

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

101

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

104 von Knochen und Zähnen, und wird in natürlichen Mangelgebieten häufig dem Trinkwasser
105 künstlich zugesetzt. So werden in den U.S.A. 67 % der Bevölkerung mit fluoridiertem
106 Trinkwasser versorgt, während in Europa nur wenige Länder (Irland, Großbritannien,
107 Spanien) diese Methode anwenden; in Westdeutschland kam sie nie zum Einsatz (Pizzo et al.,
108 2007). Andererseits können zu hohe Aufnahmen von Fluorid zu gegenteiligen Effekten –
109 Dental- und Skelettfluorose – führen, was in geogen belasteten Gebieten global beobachtet
110 wird (z.B. Yong & Hua, 1991). So werden Grundwässer mit Fluorkonzentrationen oberhalb
111 von 1,5 mg/l in thermalen Tiefengrundwässern in Korea (Chae et al., 2007) und in Gebieten
112 mit jungem Vulkanismus wie dem ostafrikanischen Riftsystem beobachtet. Es werden hohe
113 Fluoridkonzentrationen im Grundwasser z.B. aus Malawi und Kenia (Msonda et al., 2007)
114 und aus Äthiopien (Tekle-Heimanot et al., 2006; Wisotzky, 2011) berichtet. In einigen Seen
115 in Kenia werden extrem hohe Fluoridkonzentrationen bis oberhalb von 2000 mg/l gefunden
116 (Msonda et al., 2007) wobei der Nakuru See einen Spitzenwert von 2800 mg/l einnimmt
117 (Murray, 1986). In Malawi scheinen hohe Fluoridkonzentrationen im Grundwasser mit
118 verwitterten Grundgebirgsgesteinen, die Biotite als wahrscheinliche Fluorquelle enthalten,
119 gekoppelt zu sein. Als weitere denkbare Quellen werden dort die Verwitterung von
120 fluoridhaltiger Hornblende, Fluorit oder Amphibolit genannt (Msonda et al., 2007). In
121 Äthiopien wird das Vorkommen des Minerals Fluorit für die Fluorbelastung verantwortlich
122 gemacht (Tekle-Heimanot et al., 2006). Auch aus Indien und China sind
123 Fluoridkonzentrationen oberhalb des Trinkwassergrenzwertes bekannt (Meenakshi &
124 Maheshwari, 2006; Guo et al., 2006). Dabei wurde beobachtet, dass niedrige Calcium-
125 Konzentrationen und hohe Hydrogenkarbonat- und Natriumkonzentrationen meist mit hohen
126 Fluoridkonzentrationen gekoppelt sind. Eine Übersicht zur globalen geogenen
127 Fluoridverteilung bieten Amini et al., 2008. Diese Autoren nutzen Informationen zu Klima,
128 Geologie, Hydrogeologie, Bodentypen, Landnutzung und Geländehöhe um Gebiete mit
129 wahrscheinlich erhöhten Fluoridkonzentrationen zu identifizieren, und vergleichen diese mit
130 gemessenen Daten der betroffenen Gebiete.

131

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

144

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

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

157

158 Zu Vergleichszwecken zu den später dargestellten Daten wurden die 50./90. Perzentilwerte
159 natürlicher Grundwasserbeschaffenheitsdaten verschiedener Grundwasserleiter in
160 Deutschland aus Kunkel et al. (2004) recherchiert. Diese ergaben für Fluorid 0,1/0,3 mg/l für
161 Sande und Kiese des Norddeutschen Flachlandes, 0,12/0,36 mg/l für Sandsteine und
162 silikatische Wechselfolgen und 0,2/0,395 mg/l für karbonatische Wechselfolgen. Im Fall von
163 Bor werden für dieselben lithologischen Einheiten 0,06/0,22 mg/l, 0,03/0,192 mg/l und
164 0,03/0,2 mg/l angegeben. Diese Konzentrationen liegen deutlich unter den
165 Trinkwassergrenzwerten für Fluorid und Bor und sind als unauffällig zu bezeichnen. Daten
166 des hier untersuchten Emschermergels sind in den karbonatischen Wechselfolgen enthalten
167 und sind insgesamt an Hand dieser Parameter im Mittel nicht deutlich gegenüber den übrigen
168 dargestellten Analysewerten erhöht (vgl. Tab. 2).

169

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

175

176 **Methodik**

177 Im südlichen Ruhrgebiet zwischen der Emscher und dem südlichen Ausstrichbereich wurden
178 im Zuge der Untersuchung zur „Sulfatbelastung aus Aushubmassen des Emschermergels“
179 (Droste & Wisotzky, 2014) insgesamt 160 Gesteinsproben des oberen Bereiches des
180 Emschermergels entnommen und untersucht. Die anaerob abgefüllten und bei -18 °C
181 konservierten Proben wurden auf die Gehalte an S_{Pyrit} , S_{gesamt} , C_{anorg} und C_{org} untersucht.

182 Durch Verbrennung der Proben mit unterschiedlichen Temperaturen im Sauerstoffstrom
183 konnte die Ermittlung der Gehalte an S_{Pyrit} und S_{gesamt} durchgeführt werden (Lange &
184 Brumsack, 1977; Wisotzky, 1994). Die Bestimmung des Gesamtschwefels erfolgte durch
185 Verbrennung der gemahlene Sedimentproben bei einer Temperatur von 1350 °C im
186 Sauerstoffstrom und anschließender infrarotspektrometrischer Messung des freigesetzten SO_2 .
187 Zur Ermittlung des S_{Pyrit} in den Proben wird ausgenutzt, dass S_{Pyrit} und S_{Sulfat} unterschiedliche
188 Zersetzungstemperaturen aufweisen (Wisotzky, 1994). Die Bestimmung des S_{Pyrit}
189 (Pyritschwefel-Gehalt) erfolgt bei einer Verbrennungstemperatur von bis zu 550 °C. Die
190 Bestimmung des C_{gesamt} wird durch die Verbrennung bei 1250 °C und der
191 infrarotspektrometrischen Absorptionmessung des freigesetzten CO_2 durchgeführt. Durch
192 Zugabe warmer Perchlorsäure kann der Gehalt an C_{anorg} ebenfalls als CO_2 bestimmt werden.
193 Durch Differenzbildung der Gehalte an C_{anorg} von C_{gesamt} erhält man den Gehalt an C_{org}
194 (Wisotzky, 1994). Dargestellt werden im Ergebnisteil die C_{anorg} - und S_{Pyrit} -Gehalte der
195 Emschermergelproben.

196 Insgesamt 19 meterweise genommene Sedimentproben aus einer Bohrung im Emschermergel
197 wurden zusätzlich durch 10:1 Elutionen (S4-Versuche) nach DIN 38414-Teil 4 bzw. DIN EN
198 12457-4 untersucht, um die Auswirkungen von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen auf die
199 Hydrochemie abzuschätzen. In den 0,45 μm filtrierten Eluaten wurden
200 ionenchromatographisch die Konzentrationen der Hauptanionen und -kationen sowie von
201 Fluorid bestimmt.

202

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

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

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

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

231

232

233

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

236

237

238

239 **Ergebnisse und Diskussion**

240

241

242 Im Mittel wurde an allen 160 Proben ein C_{anorg} -Gehalt von 1,00 Gew.% analysiert. Geogen
243 verwitterte Proben weisen einen im Mittel geringeren C_{anorg} -Gehalt von 0,85 Gew.% auf
244 (unverwittert: 1,05 Gew.%). Geht man davon aus, dass der C_{anorg} -Gehalt ausschließlich als
245 CaCO_3 vorliegt, so entspricht der Mittelwert der Gesamtproben einem Kalkgehalt von ca.
246 8 Gew.% bei einem maximalen Kalkgehalt von ca. 19 Gew.%. In einer ehemaligen
247 Ziegelgrube in Castrop-Rauxel fanden Hiss et al. (2008) CaCO_3 -Gehalte von 15 bis ca.
248 50 Gew.%, wobei eine Wechselfolge von Mergelsteinen und Kalksteinen aufgeschlossen war.

249

250 Im Zuge von Untersuchungen zum möglichen Sulfataustrag aus dem Emschermergel (Droste
251 & Wisotzky, 2014) wurden die Gesteinsproben auch auf ihren Pyritschwefelgehalt analysiert.
252 Geogen verwitterte Proben weisen einen geringen Pyritschwefelgehalt von im Mittel
253 0,08 Gew.% durch Pyritoxidation in erdgeschichtlicher Zeit auf. Auf Grund der Färbung ist
254 davon auszugehen, dass der Eisendisulfidgehalt überwiegend oxidiert und das Eisen als
255 braun-gelbe Eisenhydroxidphasen ausgefällt wurde, was das Gestein im verwitterten Bereich
256 entsprechend färbt. Geogen unverwitterte Gesteinsproben sind hingegen deutlich sulfidhaltig

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

261
262 In vier Kernbohrungen wurde der Pyritschwefelgehalt über die Tiefe analysiert und wird in
263 der Abbildung 3 dargestellt. Die obersten 3 bis 4 m der Bohrungsproben sind pyritarm und
264 geogen verwittert. Darunter folgt der unverwitterte Emschermergel mit meist deutlich
265 enthaltenen Pyritschwefelgehalten. Dieser Pyritschwefel kann bei einem Zutritt von
266 Sauerstoff oxidieren und Sulfat freisetzen. Auf Grund des hohen Karbonatgehaltes werden die
267 bei der Pyritoxidation freigesetzten Protonen jedoch vollständig neutralisiert. Das Sulfat kann
268 dabei mit dem freigesetzten Calcium unter Bildung der Mineralphase Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bei
269 Überschreitung des Löslichkeitsproduktes reagieren (Droste & Wisotzky, 2014, 2015a/b). Bei
270 Säulenversuchen wurde im Gleichgewicht mit Gips eine maximale Sulfatkonzentration von
271 ca. 2200 mg/l für verwitterte Emschermergelproben bestimmt.

272
273
274 Abb. 3: Analyzierte Tiefenverteilung des Pyritschwefelgehaltes von vier Emschermergel-
275 Kernbohrungen im Raum Essen (Daten aus Droste & Wisotzky, 2014).

276
277 Die Hydrochemie des Emschermergels wurde recherchiert und zusammengetragen. Um einen
278 Überblick über typische Wasseranalysen des Emschermergels zu geben, werden in Tabelle 1
279 fünf Wasseranalysen aus einer der betrachteten Studien (vgl. Abb. 2) dargestellt, die die große
280 Spannweite der Analysen in Bezug auf die gemessenen Fluorid- und Borkonzentrationen
281 abbilden.

282
283 Tab. 1: Typische Wasserchemie von Emschermergelgrundwässern im östlichen Münsterland
284 (Analyseauswahl aus Schütte, 2003). NG: analytische Nachweisgrenze, ELF: elektrische
285 Leitfähigkeit.

286
287
288 In den Grundwässern aus dem Emschermergel wurden Fluoridkonzentrationen bis zu
289 ca. 10 mg/l bestimmt (Tab. 1). Die fluoridbelasteten Grundwässer zeichnen sich häufig durch
290 hohe elektrische Leitfähigkeiten oberhalb von 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aus. Die Wässer sind nitratfrei und
291 weisen hohe Hydrogenkarbonatkonzentrationen auf. Der Sättigungsindex für Calcit liegt wie
292 erwartet für einen kalkigen Grundwasserleiter um Null. Der Sättigungsindex für die
293 Mineralphase Fluorit (CaF_2) variiert mit Werten um Null bei hohen Fluoridkonzentrationen
294 und erreicht negative Werte bei niedrigen Fluoridkonzentrationen im Grundwasser. Bei hohen
295 Fluoridkonzentrationen werden meist nur geringe Calciumkonzentrationen und umgekehrt
296 beobachtet (Abb. 4). Dies weist auf eine Begrenzung der Fluoridkonzentrationen durch ein
297 Gleichgewicht mit der Mineralphase Fluorit hin. So wird bspw. in der Wasseranalyse
298 „Schütte 8“ in Tabelle 1 mit einem SI-Wert für Fluorit von 0,05 eine Sättigung berechnet.
299 Fluoridbelastete Grundwasserproben weisen zudem häufig hohe Natriumkonzentrationen auf
300 (Abb. 4). Lang (2004) beobachtete eine tendenzielle Zunahme der Fluoridkonzentration mit
301 zunehmender Entnahmetiefe der Brunnen, wobei Werte über 0,2 mg/l F^- erst ab etwa 30 m
302 Teufe, und damit sicher im Emschermergel, detektiert wurden. Die höchsten Konzentrationen
303 wurden bei 50 bis 60 m Entnahmetiefe gemessen. Neben Fluorid wurde auch eine Belastung
304 des Grundwassers mit Bor (bis zu ca. 11 mg/L) beobachtet (Tab. 1).

305
306 Die analysierten Fluorid-Konzentrationen aus 1:10 Elutionen von Emschermergelproben
307 zeigen im Vergleich zu Schütte (2003) insgesamt deutlich geringere Konzentrationen (Tab.
308 2). Die pyrithaltigen, unter Laborbedingungen über zwei Monate verwitternden Proben,

309 weisen im Emschermergel bei der Bohrung B36 (vgl. Abb. 3) im Mittel Konzentrationen von
310 0,4 mg/l auf, und liegen damit Bereich der geogenen Grundwasserkonzentrationen in
311 karbonatischen Wechselfolgen nach Kunkel et al. (2004). Die Maximalkonzentration liegt bei
312 1,1 mg/l und damit noch deutlich unter dem Ergebnissen von Schütte (2003). Die höchsten
313 Fluorkonzentrationen werden in oberflächennahen Proben erreicht.

314
315

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

318

319

320 Weitere durchgeführte Analysen zeigen auch mit deutlich längerer Verwitterungszeit (5
321 Monate) keine wesentliche Erhöhung der Fluoridkonzentrationen im Eluat. Hieraus lässt sich
322 schlussfolgern, dass die ab einer Teufe von etwa 9 m u. GOK genommenen Proben
323 stattfindende Pyritoxidation (hohe Sulfatkonzentrationen, höhere Calciumkonzentrationen
324 aufgrund von Pufferung der freigesetzten Protonen durch Calcitlösung, letzteres bestätigt
325 durch HCO_3^- -Konzentrationen von etwa 50 mg/l nach 5 Monaten Verwitterungszeit) keine
326 beschleunigenden Auswirkungen auf eine Fluorid-Freisetzung hat. Es kann angenommen
327 werden, dass das zusätzlich verfügbare Ca^{2+} für die Bildung von CaF_2 zur Verfügung steht,
328 und daher die Fluoridkonzentrationen in Lösung eher nach oben limitiert (vgl. Diskussion
329 unten). Durch das signifikante natürliche Karbonatpuffervermögen des Emschermergels kam
330 es auch nach längerer Verwitterungszeit nicht zu einer Versauerung.

331 Schlussfolgernd lassen sich die teilweise deutlich erhöhten Fluoridkonzentrationen des
332 Grundwassers vermutlich nicht allein durch die Einstellung eines hydrogeochemischen
333 Gleichgewichtes zwischen Sediment und Grundwasser erklären, ein zusätzlicher
334 Mobilisierungsmechanismus ist wahrscheinlich.

335

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

339

340 Tab. 3: Statistik der drei bearbeiteten Teildatensätze (Schütte, 2003; Lang, 2004; Driessen, 2004), des
341 Gesamtdatensatzes sowie der Studie Queste et al., 2001 [Konzentrationsangaben in mg/L, ELF in
342 $\mu\text{S}/\text{cm}$], und Häufigkeit der Grenzwertüberschreitung von Fluorid und Bor in den verschiedenen
343 Untersuchungsgebieten (für Queste et al. (2001) aus statistischen Angaben geschätzt). NG: analytische
344 Nachweisgrenze; ELF: elektrische Leitfähigkeit.

345

346 Die statistische Auswertung (Tab. 3) macht einerseits die hydrochemische Heterogenität in
347 der betrachteten Datenbasis deutlich. Andererseits werden regionale Unterschiede zwischen
348 den einzelnen Untersuchungsgebieten dokumentiert. Hier lassen sich die nordöstlich
349 gelegenen Studiengebiete (nördlicher Kreis Warendorf, westlicher Kreis Gütersloh; Schütte,
350 2003; Lang, 2004) von den südwestlichen Gebieten (südlicher Kreis Warendorf, südliches
351 Stadtgebiet Münster, östlicher Kreis Coesfeld; Driessen, 2004; Queste et al., 2001)
352 hydrochemisch voneinander differenzieren. Dabei liegt der Emschermergel bei ersteren in
353 großen Teilen unter Quartärbedeckung vor, während er in letzteren an der Oberfläche ansteht
354 (Abb. 2).

355 Insgesamt liegen die Grundwässer im Mittel im leicht alkalischen Bereich, wobei die
356 südwestlichen Gebiete höhere Werte (7,8) zeigen als die nordöstlichen (7,4-7,5). Während die
357 Gesamtmineralisation mit eC-Werten um 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ vergleichbar ist, unterscheiden sich die
358 Wässer in den Haptiongehalten: die Konzentrationen an HCO_3^- (300-400 mg/L im NE vs.
359 500-600 mg/L im SW) und Na^+ (ca. 100 mg/L im NE vs. ca. 200 mg/L im SW) sind unter
360 Quartärbedeckung deutlich geringer. Ein ähnliches Bild zeigt sich in der regionalen

361 Verteilung von Fluorid und Bor – deutlich höhere mittlere Konzentrationen beider Parameter
362 und damit einhergehend größere Anteile von grenzwertüberschreitenden
363 Grundwassergehalten finden sich im SW. So liegen im östlichsten Untersuchungsgebiet
364 (Lang, 2004) lediglich 2 % der Hausbrunnen über der für Trinkwasser erlaubten
365 Fluoridkonzentration und 10 % über derjenigen für Bor, während diese Anteile weiter
366 westlich mit ca. 30 % (Fluorid) bzw. 50 % (Bor) Überschreitungswahrscheinlichkeit durchaus
367 weit verbreitete Grundwasserbelastungen dokumentieren. Diese geologisch bedingten
368 regionalen Unterschiede dürften v.a. mit Verdünnungseffekten vieler Brunnenwässer durch
369 Zuflüsse aus der Quartärauflage in den nordöstlichen Gebieten (bzw. mit dem Fehlen
370 derselben im SW) zu erklären sein.

371 Es wird außerdem deutlich, dass das Vorkommen erhöhter Borkonzentrationen (bezogen auf
372 den Grenzwert) ein deutlich weiter verbreitetes Phänomen darstellt als das häufiger diskutierte
373 grenzwertüberschreitende Fluorid – im Gesamtdatensatz liegt die
374 Überschreitungswahrscheinlichkeit für Bor etwa doppelt so hoch (Tab. 3).

375 Zur Untersuchung des Verhaltens von Fluorid und Bor gegenüber anderen hydrochemischen
376 Parametern wurden Korrelationsanalysen durchgeführt und in Abb. 4 dargestellt.

377

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

380

381 Fluorid- und Borkonzentrationen im Grundwasser zeigen einen deutlichen positiven
382 Zusammenhang ($R^2=0,7-0,8$), was auf eine gemeinsame Quelle und/oder ähnliches
383 Mobilitätsverhalten hindeutet (Abb. 4a). Ab Borkonzentrationen von etwa 6 mg/L kehrt sich
384 dieser Trend jedoch um – die Bor-reichsten Grundwässer tendieren zu niedrigeren
385 Fluoridwerten. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann momentan nicht angeboten werden,
386 die betroffene Kohorte bedürfte weiterer Untersuchung. Sowohl Fluorid als auch Bor
387 erreichen ihre Maximalkonzentrationen bei alkalischen pH-Werten (8,3-8,4; Abb. 4b,c). Als
388 Grund hierfür ist die unter diesen Bedingungen stattfindende Desorption anionischer Spezies
389 von negativ geladenen Mineraloberflächen anzunehmen. Dieser Mechanismus ist für Fluorid
390 (Amini et al., 2008; Dey et al., 2012; Guo et al., 2012) und z.B. auch Arsen (Smedley &
391 Kinniburgh, 2002) bekannt. Im Falle des Bors ergaben beispielhafte PhreeqC-Modellierungen
392 der Speziesverteilung im Grundwasser eine Dominanz von $B(OH)_3^0$ (>95 % B_{ges} bei pH 7.5),
393 die bei steigenden pH-Werten zugunsten der anionischen Spezies BO_2^- abnimmt (83 %
394 $B(OH)_3^0$, 16 % BO_2^- bei pH 8.5). Für die Eingabedatei wurde dabei die
395 Grundwasserzusammensetzung von Probe 8 (s. Tab. 1) genutzt, und der pH-Wert variiert.
396 Somit ist für die pH-abhängige Desorption von Bor ein ähnlicher Mechanismus anzunehmen
397 wie beim Fluorid.

398 Beide Nebenelemente zeigen positive Zusammenhänge mit sowohl HCO_3^- als auch Na^+
399 (Pearson Korrelationskoeffizienten: 0,7-0,8), womit sich eine erste Indikation bevorzugter
400 Anreicherung in Austauschwässern des Na- HCO_3 -Typs ergibt. Derartige
401 Ionenaustauschwässer sind im Emschermergel weit verbreitet und entstehen im Kontakt
402 oberflächennaher Süßwässer mit aufsteigender Sole aus den liegenden Cenoman-
403 /Turonkalken (GLA, 1995). Insgesamt höher mineralisierte Wässer neigen zu höheren B/F-
404 Konzentrationen (Korrelation mit eC: 0,6-0,7; Abb. 4h,i), wobei nur eine schwache positive
405 Kopplung von B und F⁻ mit Cl⁻ (0,2-0,4), und eine deutlich negative (-0,5) mit Ca^{2+}
406 beobachtet (Abb. 4) wird. Im Falle von Fluorid kann letzteres mit der Kontrolle der F⁻-
407 Konzentration durch Gleichgewichtseinstellung mit dem Mineral Fluorit (CaF_2) erklärt
408 werden. Somit wird auch ein potentieller Einfluss der im oberen Bereich des Emschermergels
409 beobachteten Pyritoxidation (s.o.) auf die Fluoridmobilität deutlich: das im Zuge der
410 Karbonatpufferung der freigesetzten Protonen entstehende Ca^{2+} steht für die Fällung von CaF_2
411 zur Verfügung und beeinflusst somit den Sättigungszustand der kontrollierenden Phase.

412 Ein ähnlicher Kontrollmechanismus ist für das sich gegenüber Ca^{2+} fast identisch verhaltende
413 (Abb. 4k) Bor denkbar: die Bildung der Calcium-Bor-Phase Colemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
414 wäre hierfür ein Kandidat (Warren 2010). Allerdings werden bei der hydrogeochemischen
415 Modellierung auch mit den höchsten gemessenen Borkonzentrationen deutlich negative
416 Sättigungsindizes für dieses Mineral ermittelt. Geochemische Analysen des
417 Grundwasserleiters wären zur weiteren Aufklärung wünschenswert.

418
419 Zur grafischen Darstellung wurden die bearbeiteten Analysen regional differenziert als Piper-
420 Diagramme geplottet (Abb. 5). Im Gesamtdatensatz dominieren bei den Kationen Calcium-
421 oder Natriumhaltige Wässer. Diese Wasserproben liegen überwiegend auf einer
422 Mischungsgeraden zwischen beiden Kationen. Der Magnesiumanteil ist meist nur
423 untergeordnet auftretend. Bei den Anionen dominieren Hydrogenkarbonat-führende
424 Grundwassertypen. Einige Wasseranalysen, v.a. in den nordöstlichen Untersuchungsgebieten
425 (vgl. Abb. 2) sind jedoch neben dem hohen Natriumanteil auch durch einen hohen Anteil von
426 Chlorid geprägt (Abb. 5).

427
428 Abb. 5: Piper-Diagramme der recherchierten insgesamt 580 Wasseranalysen aus dem Emschermergel,
429 getrennt nach den verschiedenen Untersuchungsgebieten (vgl. Abb. 2) und den gemessenen
430 Fluoridkonzentrationen.

431
432 Hinsichtlich der Typisierung der Grundwässer mit grenzwertüberschreitenden
433 Fluoridkonzentrationen (Abb. 5, rechts) zeigt sich, dass diese bezüglich der Kationen mit
434 einer Ausnahme auf Na-dominierte Wässer beschränkt sind. Bei den Anionen spannt sich eine
435 Mischungsreihe zwischen HCO_3 und Cl , wobei HCO_3 -führende Wassertypen dominieren.
436 Dementsprechend fallen die fluoridreichen Wässer fast ausnahmslos in den Bereich
437 „Alkalische Wässer, überwiegend (hydrogen-)karbonatisch“ gemäß der Klassifikation nach
438 Furtak & Langguth (1967). Es bestätigt sich also, dass hohe Fluoridkonzentrationen
439 überwiegend in Ionenaustauschwässern vom Natrium-Hydrogenkarbonat-Typ vorgefunden
440 werden. Dies gilt analog für die Verteilung der Borkonzentrationen.

441
442 Die Quelle(n) der Fluorid- und Borbelastung im Emschermergel sind bisher nicht bekannt.
443 Hierzu sind geochemisch-mineralogische Studien des Grundwasserleiters notwendig, die die
444 hydrochemischen Daten sinnvoll ergänzen können. Weiterhin könnte auch die Bor-Isotopie
445 zur Unterscheidung geogener und anthropogener Quellen eingesetzt werden (z.B. Barth,
446 1998; Pennisi et al., 2006), um z.B. die oben beschriebene auffällige Kohorte hoher
447 Borkonzentrationen (Abb. 4a) näher zu untersuchen.

448 449 **Zusammenfassung**

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

461 462 **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)

- 508 GLA – Geologisches Landesamt NRW: Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen
509 1:25000, Blatt 4410 Dortmund mit Erläuterung, 159 S. (1987)
- 510 GLA – Geologisches Landesamt NRW: Ingenieurgeologische Karte von Nordrhein-Westfalen
511 1:25000, Blatt 4409 Herne (1992)
- 512 GLA – Geologisches Landesamt NRW: Geologie im Münsterland, 195 S. (1995)
- 513 Gonfiantini, R., Pennisi, M.: The behaviour of boron isotopes in natural waters and in water-
514 rock interactions. *J. Geochem. Exploration* **88**, 114-117 (2006)
- 515 Guo, Q., Wang, Y., Ma, T., Ma, R.: Geochemical processes controlling the elevated fluoride
516 concentrations in groundwater of the Taiyuan Basin, Northern China. *J. Geochem.*
517 *Explor.* **93**, 1-12 (2007)
- 518 Guo, H., Zhang, Y., Xing, L., Jia, Y.: Spatial variation in arsenic and fluoride concentrations
519 of shallow groundwater from the town of Shahai in the Hetao basin, Inner Mongolia.
520 *Appl. Geochem.* **27**, 2187-2196 (2012)
- 521 Hahne, C. & Schmidt, R.: Die Geologie des niederrheinisch-westfälischen
522 Steinkohlengebirges, 106 S. (1982)
- 523 Hiss, M., Mutterlose, J., Kaplan, U.: Die Kreide des östlichen Ruhrgebietes zwischen Unna
524 und Haltern. *Oberrheinischer Geologischer Verein* **90**, 187-222 (2008)
- 525 Kunkel, R., Voigt, H.J., Wendland, F., Hannappel, S.: Die natürliche, ubiquitär überprägte
526 Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. *Forschungszentrum Jülich, Reihe*
527 *Umwelt/Environment*, Band **47**, 204 S. (2004)
- 528 Lang, A.: Fluoridgehalte in privaten Trinkwasseranlagen im Raum Gütersloh; Inaugural-
529 Dissertation Westfälische Wilhelms-Universität Münster, (2004)
- 530 Lange, J. & H.-J. Brumsack: Total sulphur analysis in geological and biological Materials by
531 coulometric titration following combustion. *Fresenius' Zeitschrift für analytische*
532 *Chemie* **286**, 361-366 (1977)
- 533 Mather, J.D., Porteous, N.C.: The geochemistry of boron and its isotopes in groundwaters
534 from marine to non-marine sandstone aquifers. *Applied Geochemistry* **16**, 821-834
535 (2001)
- 536 Meenakshi, R, Maheshwari, R.C.: Fluoride in drinking water and its removal. – *J. Haz. Mat.*
537 **B137**, 456-463 (2006)
- 538 Msonda, K.W.M., Masamba, W.R.L., Fabiano, E.: A study of fluoride groundwater
539 occurrence in Nathenje, Lilongwe, Malawi. *Physics and Chemistry of the Earth* **32**,
540 1178-1184 (2007)
- 541 Melchers, C.: Methan im südlichen Münsterland – Genese, Migration und Gefahrenpotential.
542 Dissertation an der Universität Münster, 153 S. (2009)
- 543 Meßer J.: Auswirkung der Urbanisierung auf die Grundwasser-Neubildung im Ruhrgebiet
544 unter besonderer Berücksichtigung der Castroper Hochfläche und des Stadtgebietes
545 Herne. *DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung* **58**, 235 S. (1997)
- 546 Murray, J.: Appropriate use of fluorides for human health. World Health Organisation,
547 Geneva (1986)
- 548 Nicolli, H.B., Garcia, J.W., Falcon, C.M., Smedley, P.L.: Mobilization of arsenic and other
549 trace elements of health concern in groundwater from the Sali River Basin, Tucuman
550 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 for 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., Bortolussi, 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)