

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

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| <b>Title</b>                       | Hydrogeochemie und geogene Fluorid- und Borproblematik des Emschermergels im Münsterland<br>Hydrogeochemistry and geogenic fluoride and boron groundwater problems in the Emscher Fm. (Münsterland region, Germany)  |
| <b>Author(s)</b>                   | Wisotzky, Frank; Droste, Björn; Banning, Andre   |
| <b>Publication date</b>            | 2017-01-03   |
| <b>Original citation</b>           | 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   |
| <b>Type of publication</b>         | Article (peer-reviewed)  |
| <b>Link to publisher's version</b> | <a href="https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00767-016-0345-9">https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00767-016-0345-9</a><br><a href="http://dx.doi.org/10.1007/s00767-016-0345-9">http://dx.doi.org/10.1007/s00767-016-0345-9</a><br>Access to the full text of the published version may require a subscription. |
| <b>Rights</b>                      | © 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:<br><a href="https://doi.org/10.1007/s00767-016-0345-9">https://doi.org/10.1007/s00767-016-0345-9</a>                                    |
| <b>Item downloaded from</b>        | <a href="http://hdl.handle.net/10468/12339">http://hdl.handle.net/10468/12339</a>  |

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](mailto:frank.wisotzky@rub.de); [bjorn.droste@rub.de](mailto:bjorn.droste@rub.de); [andre.banning@rub.de](mailto:andre.banning@rub.de)

17  
18 **Kurzfassung**

19 Die Sediment- und Grundwasserchemie des Emschermergels im Münsterland (NRW) wurde  
20 untersucht. Die Geochemie ( $C_{\text{anorg}}$ - und  $S_{\text{pyrit}}$ ) wurde an 160 Gesteinsproben analysiert.  
21 Unterhalb einer geogenen Verwitterungszone wurden unverwitterte, pyrithaltige 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  $S_{\text{Pyrit}}$ ,  $S_{\text{gesamt}}$ ,  $C_{\text{anorg}}$  und  $C_{\text{org}}$  untersucht.

182 Durch Verbrennung der Proben mit unterschiedlichen Temperaturen im Sauerstoffstrom  
183 konnte die Ermittlung der Gehalte an  $S_{\text{Pyrit}}$  und  $S_{\text{gesamt}}$  durchgeführt werden (Lange &  
184 Brumsack, 1977; Wisotzky, 1994). Die Bestimmung des Gesamtschwefels erfolgte durch  
185 Verbrennung der gemahlten Sedimentproben bei einer Temperatur von 1350 °C im  
186 Sauerstoffstrom und anschließender infrarotspektrometrischer Messung des freigesetzten  $\text{SO}_2$ .  
187 Zur Ermittlung des  $S_{\text{Pyrit}}$  in den Proben wird ausgenutzt, dass  $S_{\text{Pyrit}}$  und  $S_{\text{Sulfat}}$  unterschiedliche  
188 Zersetzungstemperaturen aufweisen (Wisotzky, 1994). Die Bestimmung des  $S_{\text{Pyrit}}$   
189 (Pyritschwefel-Gehalt) erfolgt bei einer Verbrennungstemperatur von bis zu 550 °C. Die  
190 Bestimmung des  $C_{\text{gesamt}}$  wird durch die Verbrennung bei 1250 °C und der  
191 infrarotspektrometrischen Absorptionmessung des freigesetzten  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Durch  
192 Zugabe warmer Perchlorsäure kann der Gehalt an  $C_{\text{anorg}}$  ebenfalls als  $\text{CO}_2$  bestimmt werden.  
193 Durch Differenzbildung der Gehalte an  $C_{\text{anorg}}$  von  $C_{\text{gesamt}}$  erhält man den Gehalt an  $C_{\text{org}}$   
194 (Wisotzky, 1994). Dargestellt werden im Ergebnisteil die  $C_{\text{anorg}}$ - und  $S_{\text{Pyrit}}$ -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  $\mu\text{m}$  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  $\text{HCO}_3^-$  durch Titration. Bor-  
219 Konzentrationen wurden UV-VIS-spektrometrisch als  $\text{BO}_3^{3-}$  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  $\text{CO}_2$ -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  $C_{\text{anorg}}$ -Gehalt von 1,00 Gew.% analysiert. Geogen  
243 verwitterte Proben weisen einen im Mittel geringeren  $C_{\text{anorg}}$ -Gehalt von 0,85 Gew.% auf  
244 (unverwittert: 1,05 Gew.%). Geht man davon aus, dass der  $C_{\text{anorg}}$ -Gehalt ausschließlich als  
245  $\text{CaCO}_3$  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)  $\text{CaCO}_3$ -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  $C_{\text{anorg}}$ -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 ( $\text{CaF}_2$ ) 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  $\text{F}^-$  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  $\text{HCO}_3^-$ -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  $\text{Ca}^{2+}$  für die Bildung von  $\text{CaF}_2$  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 Haptionengehalten: die Konzentrationen an  $\text{HCO}_3^-$  (300-400 mg/L im NE vs.  
359 500-600 mg/L im SW) und  $\text{Na}^+$  (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<sup>-</sup> mit Cl<sup>-</sup> (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<sup>-</sup>-  
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  $\text{Ca}^{2+}$  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  $\text{HCO}_3$  und  $\text{Cl}$ , wobei  $\text{HCO}_3$ -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 Steinkohlegebirges, 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 Braunkohlereviere 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)