

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

Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 3 – Bedeutung der hydrogeochemischen Klassifizierung

Elemental composition of German well waters:
Part 3 – Significance of the hydrogeochemical classification

Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurde untersucht, inwieweit eine hydrogeochemische Klassifizierung von Brunnenwässern zusätzliche Informationen über Elemente in den Wässern liefert, die nicht zur eigentlichen Klassifizierung herangezogen wurden und damit einen informativen Mehrwert darstellen. Zu diesem Zweck wurden in dieser dritten von insgesamt vier Mitteilungen die beprobten Brunnenwässer zunächst hydrogeochemisch nach Piper eingestuft. Anschließend wurden die Elementkonzentrationen in den Brunnenwässern den Piper-Hauptgruppen und Klassen zugeordnet. Die Normierung der Grunddaten war Voraussetzung für eine einheitliche Gewichtung der Analyseergebnisse, unabhängig von der Konzentration der einzelnen Elemente und ein probater Ansatz, um Klassenextreme im umfangreichen Datensatz, der 637 Standorte und 67 Elemente beinhaltet, zu identifizieren. In der Piper-Hauptgruppe „Erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt“ wurden zahlenmäßig die meisten Elemente (n = 24) mit den niedrigsten Elementgehalten bestimmt. Im Vergleich hierzu wurden in der Hauptgruppe „Alkalische Wässer“ die niedrigsten Gehalte nur für zwei Elemente, Ca und Te, bestimmt, während insgesamt 32 Elemente die höchsten Gehalte in dieser Hauptgruppe aufwiesen. Eine weitere Unterteilung der Piper-Hauptgruppen in die hydrogeochemischen Klassen A–G führte zu dem Resultat, dass diesen insgesamt 44

Elemente zugeordnet werden konnten, die entweder signifikant niedrige oder hohe Konzentrationen in den Brunnenwässern zeigten. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass auch ohne umfangreiche chemische Untersuchungen bereits aus der hydrogeochemischen Zugehörigkeit eines Brunnenstandortes ein informativer Mehrwert über 44 von 67 in seinem Wasser zu erwartenden Elementgehalten gezogen werden kann. Bei der Verwendung von Brunnenwässern zur Berechnung werden essentielle Haupt- und Spurenelemente, nützliche Elemente und auch umweltrelevante Elemente eingetragen, so dass eine elementspezifische Berechnung der Frachten angeraten ist, um mögliche positive, als auch negative Wirkungen auf Pflanze, Boden und Grundwasser abzuschätzen.

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

Summary

It was the objective of this study to analyse whether the hydrogeochemical classification according to Piper yields also information about elements which are not part of the classification and thus deliver additional value.

In the presented third out of four communications well water samples were attributed to hydrogeochemical main

Institut

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

Kontaktanschrift

Prof. mult. Dr. Ewald Schnug, Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Bundesallee 69, 38116 Braunschweig, E-Mail: ewald.schnug@julius-kuehn.de

Zur Veröffentlichung angenommen

03. November 2017

groups and classes according to Piper. The subsequent standardisation of the elemental concentrations was necessary in order to warrant a uniform loading of analytical results which is independent of the elemental concentration in the well water. This approach is suitable in order to identify extremes in the comprehensive data set which consisted of 637 locations and 69 elements. The results revealed that concentrations proved to be statistically significant between main groups according to Piper for 44 elements. In the Piper main group “earth alkaline waters with higher alkaline content” the highest number of elements ($n = 24$) with the lowest contents were found. In comparison, in the Piper main group “alkaline waters” in total 32 elements were represented in highest contents; the lowest contents were determined for Ca and Te in this main group. With respect to the Piper classes A–G a total number of 41 elements showed either significantly high or low concentrations. Essential macro- and micro-nutrients, beneficial elements and potentially detrimental elements are applied when using well water for irrigation so that the element-specific calculation of loads is recommended in order to assess effects on plants, soils and water.

Key words: Hydrogeochemical classification, well water, water quality, chemical elements in waters

Einleitung

Klassifizierungen geben ohne aufwendige chemische Analysen *a priori* Informationen über Objekteigenschaften. Im Fall von Wässern sind das insbesondere Merkmale der stratigraphischen und hydrogeologischen Herkunft sowie der hydrogeochemischen Typisierung. Wässer werden traditionell durch eine Vielzahl von Klassifikationen eingeteilt, wobei jede Klassifikation eine Zweckbestimmung verfolgt (GERB, 1958; HÖLTING, 1974; MATTHEß und UBELL, 1983; MATTHEß, 1994; VAN DER AA, 2003; SIROCKO, 2012). Die historischen Haupttypen, die auf HUFELAND (1820) zurückgehen, beschreiben Grund- und Heilwirkungen und sind auf den medizinischen Gebrauch abgestellt. Die Mineralwasser- und Tafelwasser-Verordnung (MIN/TAFELWV, 2014) kategorisiert nach Herkunft und Konsumbestimmung. Stratigraphische und hydrogeologische Kategorienbeschreibungen ordnen die Brunnenwässer nach räumlichen Herkünften, hydrogeochemische hingegen nach chemischen Gruppenmerkmalen. Dieser Einteilung folgend basierte in dieser Studie die Zuordnung der Wässer zu stratigraphischen (SCHNUG et al., 2017a), hydrogeologischen (SCHNUG et al., 2017b) und hydrogeochemischen Merkmalen; zudem erfolgte eine Gesamtauswertung mittels multivariater statistischer Verfahren (SCHNUG et al., 2017c). Allen Klassifizierungen sind ein oder mehrere Parameter als Abgrenzungsmerkmal gemeinsam, wenig bekannt ist jedoch, welche zusätzlichen Informationen über andere Parameter sich möglicherweise auch noch in einer Klassifizierung verbergen. Bei Brunnenwässern betrifft dies insbesondere Aussagen über

deren Elementzusammensetzung, so dass schon ohne weitere Analysen aus der Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe einer (nicht-chemischen) Klassifizierung dennoch Informationen über die chemische Wasserqualität und dadurch bestimmte Verwendungsmöglichkeiten verfügbar werden.

Die Interpretation der Analysenwerte vor dem Hintergrund geologischer Gegebenheiten an den beprobten Brunnenstandorten war hingegen keine Zwecksetzung der Studie und erfolgt daher nur an ausgewählten, markanten Beispielen. Die Verfügbarkeit gleichartiger Daten in der Literatur ist stark begrenzt und die Daten sind darüber hinaus nur bedingt zu vergleichen, da sie sich im Hinblick auf ausgewählte Standorte, Probenahmeverfahren und Analytik unterscheiden (BIRKE et al., 2010).

Eine verbreitete Einteilung von Brunnenwässern nach chemischen Kriterien erfolgte durch LANGGUTH (1966). Grundlage der Gliederung nach LANGGUTH ist die Darstellung von PIPER (1944) – er entwickelte die nach ihm benannte Darstellung in Anlehnung an HILL (1942) und LANGELIER und LUDWIG (1942), die zuvor eine ähnliche Darstellungsform veröffentlichten (ZAPOROZEC, 1972). Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, in wie weit die Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer bereits aus der hydrogeochemischen Klassifizierung nach Piper als informativer Mehrwert der Klassifizierung abgeleitet werden kann. Aus landwirtschaftlicher Sicht ist dies unter anderem von Bedeutung für die Abschätzung von Stofffrachten, die durch Beregnung in die Nahrungskette gelangen können, von Bedeutung.

Material und Methoden

Herkunft der Daten

Die Wasseranalysen entstammen einer Datenbank, die vom Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der ehemaligen Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL-PB), heute Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen (JKI-PB) in Braunschweig, in den Jahren 2000–2015 angelegt wurde. Analysiert wurden in Flaschen gehandelte Mineralwässer, wobei sich der Begriff „Mineralwässer“ auch auf solche Flaschenwässer bezieht, die streng genommen keine Mineralwässer im Sinne der Mineral- und Tafelwasserverordnung (MIN/TAFELWV, 2014) sind, sondern den Handelskategorien „Tafelwässer“ oder „Heilwässer“ angehören können. Diese Wässer werden in dieser Arbeit verallgemeinernd als „Brunnenwässer“ bezeichnet. Eine vergleichbare Zuordnung wurde von MISUND et al. (1999) sowie REIMANN und BIRKE (2010) durchgeführt. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit enthielt die Datenbank die Elementmuster von insgesamt 3297 Brunnenwässern (zum Teil internationaler Herkunft), davon 637 Wässer aus 95 verschiedenen Brunnenstandorten in Deutschland. Bei allen Datensätzen wurde die tatsächliche Lage des Brunnens (die oft nicht identisch mit dem Abfüllort ist) geokodiert. Hierbei wurden die Koordinaten mittels Google Earth lokalisiert und

im Luftbild verifiziert. Tiefenangaben zu den Brunnen blieben unberücksichtigt, da regelmäßig Brunnen aus verschiedenen stratigraphischen Komplexen Wasser fördern. Details zur Erstellung der Datenbank sind bei KNOLLE (2008), HASSOUN (2011), SMIDT (2012) und HOLZHAUSEN (2016) dokumentiert.

Bestimmung der Elementkonzentrationen in Wässern

Die Bestimmung der Elementkonzentrationen in Wässern erfolgte mittels ICP-AES (Inductively Coupled Plasma, Atomic Emission Spectroscopy) nach DIN EN ISO 11885, ICP-QMS (Inductively Coupled Plasma, Quadrupole Mass Spectrometry) nach DIN 38406-29 (1996) und IC (Ionenchromatographie) nach DIN EN ISO 10304-1 (2017). Die routinemäßigen Bestimmungsgrenzen ($X_{BG} = y_B + 9 s_B$; y_B = Mittelwert des Blindwertes, s_B = Standardabweichung des Blindwertes) für die verschiedenen Elemente sind in Tab. 1 dargestellt. Lagen die Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze, wurde eine fiktive Konzentration in Höhe der halben Nachweisgrenze ($0,5 * x_{NG}$ ($x_{NG} = y_B + 3 s_B$); y_B = Mittelwert des Blindwertes, s_B = Standardabweichung des Blindwertes) angenommen und für die weiteren Berechnungen herangezogen (BIRKE et al., 2010), um das Auftreten von die Statistik verfälschenden Nullwerten zu vermeiden. Die deskriptive Statistik der Daten findet sich bei SCHNUG et al. (2017a). Die Qualitätssicherung der Analytik erfolgte durch regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen des WEPAL (Wageningen Evaluation Programs for Analytical Laboratories, VAN DLK and HOUBA, 1998).

Normierung der Elementkonzentrationen in Brunnenwässern

Im Zuge der Datenaufbereitung wurden die Analyseergebnisse normiert, um Klassenextreme zu bestimmen und den gemessenen Elementen auf diese Weise eine einheitliche Gewichtung bei der Interpretation zu geben. Bei Verwendung normierter Werte ist es daher unerheblich, ob hier arithmetisch oder geometrisch gemittelte Werte, oder Medianwerte zu Grunde gelegt werden. In der vorliegenden Untersuchung wurden die arithmetischen Mittelwerte verrechnet, sofern für einen Brunnenstandort

mehrere Proben untersucht wurden. Für den Vergleich unterschiedlicher geologischer Herkünfte der Daten wurden die Variablen gemäß nachfolgender Formel normiert (HÖTZL, 1982):

$$n_{ij}^x = \frac{(x_{ij} - x_{i,min})}{(x_{i,max} - x_{i,min})}$$

wobei: x_{ij} = Konzentration des i-ten Elementes in der j-ten Probe

$x_{i,min}$ = Minimale Elementkonzentration im Datensatz

$x_{i,max}$ = Maximale Elementkonzentration im Datensatz

n_{ij}^x = Normierte Variable für die gemessenen Elemente im Datensatz

Ein Wert von 0,000 entspricht demnach dem normierten unteren Wert, da der Zähler einen Wert von 0,000 annimmt. Praktisch bedeutet dies, dass der normierten Variablen der Wert 0,000 zugeordnet wird, sofern nach Anwendung der Formel für das Messergebnis rechnerisch der Wert $< 0,00045$ ist. Der normierte Maximalwert von "1,000" wird erreicht, sobald die Variable einen Wert von $\geq 0,995$ annimmt. Diese beiden Werte kennzeichnen die jeweils unteren und oberen Elementgehalte nach der Normierung. Dem normierten Wert "0,000" kann also durchaus ein gemessener Wert zu Grunde liegen, der höher als die Nachweisgrenze ist; allein die Tatsache seines vereinzelt Vorkommens im unteren Bereich des gesamten Probenkollektivs führt hierdurch zum Wert "0,000". Ebenso können bei Anwendung des Normierungsverfahrens die Werte "0,000" und "1,000" mehrfach in verschiedenen geologischen Hauptregionen auftreten. Das Normierungsverfahren bedingt, dass die den Elementen zugeordneten Werte dimensionslos sind. Um reale Messdaten von normierten Werten zu unterscheiden, wird im ersten Fall auf Elementkonzentrationen und im zweiten Fall auf relative Elementgehalte verwiesen.

Verfahren zur mathematischen Zuordnung der Elementkonzentrationen in Brunnenwässern zu Piper-Klassen

Die Einteilung der Brunnenwässer in die Piper-Klassen A-G ist Grundlage für die spätere Zuordnung der analysierten Elementgehalte (Tab. 2). Als Grundlage für die Zuordnung der untersuchten Brunnenwässer zu den

Tab. 1. Routinemäßige Bestimmungsgrenzen ($X_{BG} = y_B + 9 s_B$; y_B = Mittelwert des Blindwertes, s_B = Standardabweichung des Blindwertes) für die verschiedenen Elemente

Practical quantification limit for various elements ($X_{BG} = y_B + 9 s_B$; y_B = mean of blank value; s_B = standard deviation of blank value)

Elemente*	Bestimmungsgrenzen in µg/L
HCO ₃ ⁻ , Na, K	4000–250
Si, P, Ca, Mg, P, S, Cl, F, Br, Sr	100–1
Rb, Al, B, Ba, Li, Zn, Mn	0,6–0,2
Fe, Ti, Cu, Ge, V, Mo, Cr, Zr, Te, Ni	0,150–0,020
Se, W, U, Be, Ga, Hg, Cs, Pb, Sn, Bi, Cd, Co, Y, Ta, Ag, As, Dy, Eu, Gd, La, Nb, Nd, Dy, Hf, Tl, Yb, Sc, Sm, Th, Er, Ho, Lu, Pr, Tb, Tm, Ce, Sb	0,005–0,002

* Elemente nach abnehmender Bestimmungsgrenze geordnet

Tab. 2. Einteilung von Wässern in Hauptgruppen und Klassen nach Piper
Classification of water in main groups and classes according to Piper

Piper-Hauptgruppe	Piper-Klasse	Beschreibung
Normal erdalkalische Wässer	A	überwiegend hydrogenkarbonatisch
	B	hydrogenkarbonatisch-sulfatisch
	C	überwiegend sulfatisch
Erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt	D	überwiegend hydrogenkarbonatisch
	E	überwiegend sulfatisch (Chlorid < 20mmol (eq) – %) überwiegend chloridisch (Chlorid > 50 mmol (eq) – %)
Alkalische Wässer	F	überwiegend (hydrogen-) karbonatisch
	G	überwiegend sulfatisch-chloridisch (Hydrogenkarbonat < 50, mmol (eq) – % Chlorid > 50 mmol (eq) – %) überwiegend chloridisch (Hydrogenkarbonat < 20, Chlorid > 70 mmol (eq) – %)

Piper-Klassen sind die Elementkonzentrationen für die Kationen K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und die Anionen Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} und HCO_3^- notwendig. Die vorliegenden Analysen wurden zunächst auf die Vollständigkeit dieser Parameter überprüft.

Zur Bestimmung der Piper-Klassen wurde das nachstehend beschriebene Verfahren angewendet:

Schritt 1: Schätzung fehlender Werte. Da nicht für alle Proben ($n = 637$) die für die Piper-Klassifizierung notwendigen Elementkonzentrationen vorhanden waren, wurden zunächst fehlende Werte aus vorhandenen Daten geschätzt. Hierzu wurde jeweils das am engsten mit dem fehlenden Element korrelierende Element herangezogen (Ausreißer wurden bei der Berechnung der Regressionen eliminiert). Die einfachen signifikanten Pearson-Korrelationskoeffizienten (r) betragen für die folgenden Elementpaare: $r = 0,906$ (K^+/Na^+); $r = 0,418$ (K^+/Mg^{2+}); $r = 0,906$ (Na^+/Mg^{2+}); $r = 0,973$ (Cl^-/Na^+); $r = 0,666$ (HCO_3^-/Mg^{2+}); $r = 0,138$ (NO_3^-/Cl^-); $r = 0,925$ (SO_4^{2-}/Mg^{2+}).

Schritt 2: Berechnung der Äquivalentkonzentrationen in mval/L.

Anionen ($SO_4^{2-}-S + Cl^- + NO_3^- - N$) = $((c_1 \cdot SO_4^{2-} - S / 32,06) / 2) + (c_2 \cdot Cl^- / 35,45) + (c_3 \cdot NO_3^- - N / 14)$

Karbonate ($CO_3^{2-} + HCO_3^-$) = $((c_4 \cdot CO_3^{2-} / 60) + (c_5 \cdot HCO_3^- / 61))$

Monovalente Kationen ($Na^+ + K^+$) = $((c_6 \cdot Na^+ / 23) + (c_7 \cdot K^+ / 39,1))$

Bivalente Kationen ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) = $((c_8 \cdot Ca^{2+} / 40,08) / 2) + ((c_9 \cdot Mg^{2+} / 24,5) / 2))$

(c_{1-9} = Elementkonzentration im Brunnenwasser)

Schritt 3: Berechnung der den Piper-Diagrammen zu Grunde liegenden relativen Äquivalentverhältnissen.

Prozentualer Anteil an Anionen (anipct) = $((\text{Anionen} / (\text{Anionen} + \text{Karbonate})) \cdot 100)$

Prozentualer Anteil an monovalenten Kationen (monpct) = $(\text{Monovalente Kationen} / (\text{Monovalente Kationen} + \text{Bivalente Kationen})) \cdot 100)$

Schritt 4: Zuordnung zu den Piper-Klassen. wenn ((anipct > 60) und (monpct < 20)), dann Zuordnung zu Piper-Klasse = 1

wenn ((anipct < 40) und (monpct < 20)), dann Zuordnung zu Piper-Klasse = 2

wenn (((anipct < 60) und (anipct > 40)) und (monpct < 20)), dann Zuordnung zu Piper-Klasse = 3

wenn ((anipct < 50) und ((monpct > 20) and (monpct < 50)), dann Zuordnung zu Piper-Klasse = 4

wenn ((anipct > 50) und ((monpct > 20) and (monpct < 50)), dann Zuordnung zu Piper-Klasse = 5

wenn ((anipct < 50) und ((monpct > 50)), dann Zuordnung zu Piper-Klasse = 6

wenn ((anipct > 50) und ((monpct > 50)), dann Zuordnung zu Piper-Klasse = 7

Ziel der Arbeit ist es, die Hypothese zu untersuchen, ob die hydrogeochemische Klassifizierung an sich bereits Informationen über den Gehalt an anderen, an der Klassifikation nicht beteiligten Elementen erlaubt. Eine Verifizierung der Ergebnisse und Quantifizierung der Unsicherheiten durch Probenahme, Analytik und Fehler in der Ionenbilanz bleiben fortsetzenden Studien vorbehalten.

Statistische Analysen erfolgten mit SPSS 17 (SPSS, 2017), die Verknüpfung von digitalisiertem Kartenmaterial und Brunnenkoordinaten mit dem Geographischen Informationssystem ArcGIS (ESRI, 2017).

Ergebnisse und Diskussion

Da die absoluten Elementkonzentrationen und deskriptive Statistiken im ersten Teil dieser Serie diskutiert wurden (SCHNUG et al., 2017a), wird hier nur noch auf solche Elemente Bezug genommen, bei denen im F-Test signifikante Unterschiede in den Konzentrationen zwischen den unterschiedlichen hydrogeochemischen Piper-Hauptgruppen und -Klassen gefunden wurden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass eine Signifikanz im F-Test nicht bedeutet, dass auch die Mittelwerte der

gemessenen Elementkonzentrationen innerhalb der verschiedenen hydrogeochemischen Hauptgruppen und Klassen statistisch signifikant verschieden sind. Vielmehr besteht lediglich ein signifikanter Einfluss der betrachteten Varianzursache „Herkunft des Brunnenwassers“ auf die Elementkonzentration in der Probe.

Zur Klassifizierung von Wässern hat sich das Piper-Diagramm durchgesetzt (PIPER, 1944), welches den Chemismus eines Wassers graphisch widerspiegelt (SRINIVASA RAO, 1998; DISSANAYAKE and CHANDRAJITH, 2009). Piper-Diagramme sind grundsätzlich nur geeignet, die Ionenkomposition von Wässern zu vergleichen, sagen aber nichts über geologische Hintergründe der Zusammensetzung aus. Von den insgesamt 637 analysierten Brunnenwässern wurden der Piper-Klasse 1 = 6; 2 = 93; 3 = 16; 4 = 222; 5 = 19; 6 = 198 und 7 = 83 Proben zugeordnet.

Zahlenmäßig am stärksten vertreten waren in den untersuchten deutschen Brunnenwässern „erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt, überwiegend hydrogencarbonatisch“ (Piper-Klasse D). Diese machten mehr als 30% des Datensatzes aus. Am seltensten kamen „normal erdalkalische Wässer, überwiegend hydrogencarbonatisch“ mit 6 Proben vor (Piper-Klasse A). Die statistische Analyse ergab, dass bei 44 Elementen die Konzentrationsunterschiede zwischen den hydrogeochemischen Klassen signifikant waren. Im Vergleich hierzu waren es lediglich 22 Elemente, sofern die Klassifizierung der Brunnenwässer

auf Unterschieden bei der stratigraphischen Typisierung basierte (SCHNUG et al., 2017a).

Die normierten Elementgehalte in den Brunnenwässern der drei Piper-Hauptgruppen sind in Tab. 3 zusammengestellt und eine Auflistung der Elemente mit den zugehörigen niedrigsten und höchsten Gehalten in Tab. 4 wurde hieraus extrahiert. Durch die einheitliche Gewichtung der Elemente lassen sich sowohl Unterschiede in den Gehalten, als auch zwischen den Elementen einfach und übersichtlich erkennen (Tab. 3). Die Elementmuster der Hauptgruppen ließen sich eindeutig unterscheiden und zudem waren die zugehörigen Elemente durchgängig verschieden (Tab. 4). In alkalischen Wässern waren insgesamt 32 Elemente mit hohen Gehalten vertreten, darunter die Seltenen Erden (Tab. 4 und 6). Hintergrund dürfte die Komplexierung von Lanthaniden mit organischen und anorganischen Liganden sein, die deren Mobilität, Löslichkeit, Reaktivität und chemische Fraktionierung in der Umwelt beeinflusst (SHAN et al., 2001; DING et al., 2005a). So dominieren denn auch Karbonate die Komplexierung in neutralen und alkalischen Wässern (TANG and JOHANNESON, 2003). Eine Beeinflussung der Ce-Konzentration bei den in Glasflaschen abgefüllten Mineralwässern scheint nicht vorzuliegen, da der Medianwert bei 0,010 µg/L Ce lag und damit 30-fach unter dem von REIMANN and BIRKE et al. (2010) bestimmten Messwert.

Umweltrelevant sind insbesondere die Elemente As und Cd, die in den Brunnenwässern Elementkonzentrationen

Tab. 3. Normierte Elementgehalte (dimensionslos) in deutschen Brunnenwässern (n = 637), den drei Piper-Hauptgruppen zugeordnet

Standardized elemental contents (dimensionless) in German well water samples (n = 637) attributed to the three Piper main groups

Piper-Hauptgruppe	Al	As	B	Be	Br	Ca	Cd	Cl	Cs	Dy	Er	F	Fe
Normal erdalkalische Wässer	0,12	0,72	0,39	0,00	0,00	1,00	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,42
Erdalkalische Wässer mit hohem Alkaligehalt	0,00	0,00	0,00	0,05	0,13	0,07	0,00	0,02	0,01	0,14	0,19	0,00	0,00
Alkalische Wässer	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Piper-Hauptgruppe	Ga	Ge	Hf	I	K	La	Li	Lu	NO ₃ -N	Na	Mo	Nb	Nd
Normal erdalkalische Wässer	0,00	0,09	0,16	0,25	0,01	0,14	0,02	0,00	0,22	0,00	1,00	0,04	0,15
Erdalkalische Wässer mit hohem Alkaligehalt	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00
Alkalische Wässer	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,05	1,00	1,00
Piper-Hauptgruppe	Pr	Rb	S	Sb	Se	Si	Te	Th	Ti	W	Yb	Zn	Zr
Normal erdalkalische Wässer	0,24	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,22	0,03	0,00	0,48	0,01
Erdalkalische Wässer mit hohem Alkaligehalt	0,00	0,01	0,00	1,00	0,00	0,52	0,09	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00
Alkalische Wässer	1,00	1,00	0,12	0,32	0,67	1,00	0,00	0,49	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tab. 4. Übersicht der Schwankungsbreite von normierten Elementgehalten (dimensionslos) in deutschen Brunnenwässern (n = 637), den drei Hauptgruppen nach Piper zugeordnet
Overview of the range of standardized elements (dimensionless) in German well water samples (n = 637) attributed to main Piper groups

Gehalte ¹	Piper-Hauptgruppe		
	Normal erdalkalische Wässer	Erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt	Alkalische Wässer
min.	Be, Br, Cl, Cs, Dy, Er, Ga, Lu, Na, Rb, Sb, Si, Yb	Al, As, B, Cd, F, Fe, Ge, Hf, I, K, La, Li, NO ₃ ⁻ N, Mo, Nb, Nd, Pr, S, Se, Th, Ti, W, Zn, Zr	Ca, Te
max.	Ca, Mo, S, Se, Te, Th	keine	Al, As, B, Be, Br, Cd, Cl, Cs, Dy, Er, F, Fe, Ga, Ge, Hf, I, K, La, Li, Lu, NO ₃ ⁻ N, Na, Nb, Nd, Pr, Rb, Si, Ti, W, Yb, Zn, Zr

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

Tab. 5. Normierte Elementgehalte (dimensionslos) in deutschen Brunnenwässern (n = 637), den Piper-Klassen zugeordnet (Beschreibung in Tab. 2)
Standardized elemental contents (dimensionless) in German well water samples (n = 637) attributed to Piper classes (description in Table 2)

Piper-Klasse	Al	As	B	Be	Br	Ca	Cd	Cl	Cs	Dy	Er	F	Fe
A	0,21	1,00	0,43	0,01	0,07	1,00	0,00	0,08	0,01	0,00	0,00	0,28	0,17
B	0,16	0,00	0,71	0,00	0,08	0,71	1,00	0,03	0,04	0,15	0,05	0,46	0,53
C	0,14	0,01	0,09	0,05	0,00	0,19	0,24	0,00	0,06	0,15	0,14	0,35	0,12
D	0,17	0,06	0,05	0,08	0,06	0,02	0,05	0,02	0,08	0,28	0,28	0,24	0,13
E	0,00	0,01	0,00	0,01	0,18	0,15	0,07	0,07	0,00	0,17	0,16	0,00	0,00
F	0,62	0,19	0,99	1,00	0,25	0,00	0,41	0,14	0,69	1,00	1,00	0,92	0,12
G	1,00	0,71	1,00	0,07	1,00	0,07	0,95	1,00	1,00	0,99	0,78	1,00	1,00

Piper-Klasse	Ga	Ge	Hf	I	K	La	Li	Lu	Na	Mo	Nb	Nd	Pr
A	0,00	0,07	0,22	0,60	0,05	0,24	0,03	0,00	0,02	0,62	0,08	0,22	0,39
B	0,32	0,19	0,09	0,12	0,03	0,21	0,05	0,03	0,02	1,00	0,08	0,20	0,30
C	0,30	0,04	0,09	0,00	0,00	0,40	0,00	0,01	0,00	0,22	0,05	0,34	0,32
D	0,14	0,06	0,08	0,06	0,03	0,35	0,03	0,26	0,02	0,02	0,10	0,27	0,29
E	0,29	0,00	0,00	0,06	0,01	0,00	0,00	0,08	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
F	0,39	0,66	1,00	0,59	0,31	1,00	0,46	1,00	0,37	0,00	1,00	0,84	0,88
G	1,00	1,00	0,19	1,00	1,00	0,89	1,00	0,57	1,00	0,08	0,19	1,00	1,00

Piper-Klasse	Rb	S	Sb	Se	Si	Te	Th	Ti	W	Yb	Zn	Zr
A	0,06	1,00	0,00	0,18	0,80	0,30	1,00	0,33	0,02	0,00	0,34	0,01
B	0,06	0,71	0,27	1,00	0,00	1,00	0,29	0,23	0,01	0,02	0,65	0,01
C	0,07	0,13	0,41	0,24	0,10	0,23	0,06	0,10	0,03	0,05	0,17	0,05
D	0,15	0,00	0,48	0,19	0,42	0,09	0,11	0,18	0,00	0,24	0,25	0,04
E	0,00	0,18	1,00	0,00	0,57	0,06	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
F	0,73	0,08	0,11	0,18	1,00	0,06	0,13	0,39	0,39	1,00	0,33	1,00
G	1,00	0,23	0,67	0,51	0,36	0,00	0,37	1,00	1,00	0,61	1,00	0,06

Tab. 6. Übersicht der Schwankungsbreite von normierten Elementgehalten (dimensionslos) in deutschen Brunnenwässern (n = 637), den Piper-Untergruppen zugeordnet (Beschreibung in Tab. 2)

Overview of the range of standardized elements (dimensionless) in German well water samples (n = 637) attributed to Piper sub-groups (description in Table 2)

Gehalte ¹	Piper-Klasse						
	A	B	C	D	E	F	G
min.	Cd, Dy, Er, Ga, Lu, Sb, Yb	As, Be, Si	Br, Cl, I, K, Li, Na	S,W	Al, B, Cs, F, Fe, Ge, Hf, La, Li, Mo, Nb, Nd, Pr, Rb, Se, Th, Ti, W, Zn, Zr	Ca, Mo	Te
max.	As, Ca, S, Th	Cd, Mo, Se, Te	Keine	Keine	Sb	Be, Dy, Er, Hf, La, Lu, Nb, Si, Yb, Zr	Al, B, Br, Cl, Cs, F, Fe, Ga, Ge, I, K, Li, Na, Nd, Pr, Rb, Ti, W, Zn

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

von bis zu 51,1 (As) und 0,440 (Cd) µg/L aufwiesen (SCHNUG et al., 2017a). Nur minimale Gehalte an Ca und Te wurden in diesen Proben ermittelt. Im Vergleich hierzu fanden sich keine höheren Gehalte der analysierten Elemente in Brunnenwässern der Hauptgruppe „erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt“, jedoch 24 Elemente mit sehr geringen Gehalten, darunter auch As, Cd und NO₃-N.

Signifikant niedrige Konzentrationen an Sb und hohe Gehalte an Ca und Te wurden in „normal alkalischen Wässern“ bestimmt (Tab. 4). Da diese drei Elemente in den anderen beiden Hauptgruppen weder signifikant hoch oder niedrig waren, könnten diese Elemente zur Typisierung normal erdalkalischer Brunnenwässer geeignet sein.

Die weitere Aufteilung der 3 Piper-Hauptgruppen erfolgt in 7 Klassen (Tab. 2). Die normierten Elementgehalten in den Klassen A–G sind in Tab. 5 zusammengestellt. Aus diesen Daten wurde eine Aufstellung der Elemente mit den zugehörigen niedrigsten und höchsten Gehalten extrahiert (Tab. 6). Klar zu erkennen ist bei einem Vergleich der Ergebnisse in den Piper-Hauptgruppen und -Klassen, dass sich die Anzahl der Elemente deutlich verringert, die in hohen oder niedrigen Konzentrationen in den jeweiligen Brunnenwässern vorkommen. Offen ist derzeit, welche Bedeutung den Elementen zukommt, die zwar in den Piper-Hauptgruppen, aber nicht in den Klassen in niedrigen und hohen Gehalten vorkamen und umgekehrt. Dies betrifft die Elemente As, Ca, Cd, Cs, K, La, Li, NO₃-N und Rb.

Insgesamt zeigen die Daten, dass die hydrogeochemische Klassifizierung auch geeignet ist, um die Elementzusammensetzung in Brunnenwässern abzuschätzen. Zwischen den hydrogeochemischen Klassen (A–G) nach Piper wurden bei insgesamt 41 Elementen statistisch signifikante Unterschiede in den niedrigsten und höchsten Gehalten in den Brunnenwässern nachgewiesen (Tab. 5). Im Detail zeigte sich, dass das Element W in „erdalkalischen Wässern mit höherem Alkaligehalt“, die überwie-

gend hydrogenkarbonatisch und sulfatisch sind, jeweils in den niedrigsten Gehalten vorkommt. Gleiches gilt für das Element Mo in „erdalkalischen Wässern mit höherem Alkaligehalt“, die überwiegend sulfatisch sind und alkalischen Wässern, die überwiegend hydrogenkarbonatisch sind. Die Mo- und W-Konzentrationen im Grundwasser stehen in engem Zusammenhang mit pH-Wert und Redoxstatus (SMEDLEY et al., 2014) und dürften dementsprechend auch in den untersuchten Proben entscheidende Faktoren für deren Löslichkeit und Mobilität sein.

Alle anderen Elemente mit den relativ geringsten und höchsten Gehalten traten jeweils spezifisch nur ein Mal in jeder Klasse auf. Auffallend war, dass die jeweils niedrigsten bzw. höchsten Gehalte an Al, B, Cs, Fe, Ge, Li, Nd, Pr, Rb, Ti, und Zn in erdalkalischen Wässern mit höherem Alkaligehalt, die überwiegend sulfatisch sind und alkalischen Wässern, die überwiegend sulfatisch-chloridisch sind, zu finden waren. Bei Betrachtung der Ergebnisse in Tab. 5 und Tab. 6 fällt auf, dass die Piper-Klassen „C“ und „D“ keine Elemente in der Gruppe mit den höchsten Gehalten in den Brunnenwässern aufweisen. Im Vergleich hierzu finden sich in alkalischen Wässern der Piper-Klassen „F“ und „G“ bei 32 von insgesamt 39 Elementen die höchsten Gehalte.

Fazit

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass auch ohne umfangreiche chemische Untersuchungen bereits aus der hydrogeochemischen Zugehörigkeit eines Brunnenstandortes ein informativer Mehrwert über insgesamt 44 von 67 in seinem Wasser zu erwartenden Elementgehalten gezogen werden kann. Dort, wo signifikant hohe Gehalte an umweltrelevanten Elementen wie As und Cd in den Piper-Klassen A und B bestimmt wurden, empfiehlt sich eine Berechnung der Frachten bei Nutzung der Brunnenwässer zur Beregnung, um Wirkungen auf Pflanze, Boden und Bodenwasser elementspezifisch abzuschätzen.

zen. Bei einem Eintrag an Seltenen Erden mit dem Beregnungswasser tritt bei maximalen Konzentrationen von 0,56 µg/L Ce und 0,230 µg/l La (SCHNUG et al., 2017a) bestenfalls ein positiver Effekt auf das Wachstum der Pflanzen auf (HANEKLAUS et al., 2015). Allerdings sind die Frachten mit < 5 g/ha sehr gering im Vergleich zu Düngungsversuchen mit positiver Ertragswirkung, bei denen zwischen 600 g und 10 kg pro Hektar an Lanthaniden ausgebracht wurden (HANEKLAUS et al., 2015).

Literatur

- BIRKE, M., U. RAUCH, B. HARAZIM, H. LORENZ, W. GLATTE, 2010: Major and trace elements in German bottled water, their regional distribution, and accordance with national and international standards. *Journal of Geochemical Exploration* **107**, 245-271.
- DIN, 38406-29, 2017: German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – cations (group E) – determination of 61 elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (E 29). <http://standards.globalspec.com/std/1371283/din-38406-29> (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- DIN EN ISO, 10304-1, 2017: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1:2009; <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-iso-10304-1/117316025> (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- DIN EN ISO, 11885, 2017: Bestimmung von Elementgehalten in Umweltproben durch ICP-OES. http://www.ime.fraunhofer.de/content/dam/ime/de/documents/AE/UPB_SOP_ICP-OES_de.pdf (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- DING, S., T. LIANG, C. ZHANG, J. YAN, Z. ZHANG, 2005: Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation. *Journal of Experimental Botany* **56**, 2765-2775.
- DISSANAYAKE, C.B., R. CHANDRAJITH, 2009: Introduction to Medical Geology. Erlangen Earth Conference Series, Springer.
- ESRI, 2017: <https://www.esri.de/> (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- GERB, L., 1958: Grundwassertypen. *Vom Wasser* **25**, 16-47.
- HANEKLAUS, S., E. SCHNUG, B. LOTTERMOSER, Z. HU, 2015: Lanthanides. In: BARKER, AV, DJ PILBEAM, eds. *Handbook of Plant Nutrition*. Boca Raton: CRC Press, 625-649.
- HASSOUN, R., 2011: Eine statistische Auswertung des Beitrages von Mineral- und Leitungswasser zur Aufnahme von As, B, Cu, Li, Mo, U, und Zink in der menschlichen Ernährung. Dissertation Fakultät für Lebenswissenschaften der TU Carolo-Wilhelmina Braunschweig.
- HILL, R.A., 1942: Salts in irrigation water. *Trans. Am. Soc. Civil Eng.* **107**, 1478-1493.
- HÖLTING, B., 1974: Die Auswertung von Wasseranalysen in der Hydrogeologie. *Zbl. Geol. Paläont.* I (1973) **5-6**, 305-316 (162-180).
- HÖTZL, H., 1982: Statistische Methoden zur Auswertung hydrochemischer Daten. In: *Statistische Auswertung von Grundwasseranalysen*. Schriftenreihe Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau **54**, 1-69.
- HOLZHAUSEN, K., 2016: Zum Beitrag von Mineral- und Leitungswässern zur entwicklungsphasenabhängigen Aufnahme zahnbildender Mineralstoffe (Calcium, Phosphor, Fluor, Strontium und ausgewählten Seltenen Erden wie Lanthan und Cer) mit der Nahrung. Dissertationen aus dem Julius Kühn-Institut, Braunschweig.
- HUFELAND, C.W., 1820: *Praktische Uebersicht der vorzüglichsten Heilquellen Deutschlands nach eigenen Erfahrungen*. Berlin.
- KNOLLE, F., 2008: Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uran in deutschen Mineral- und Leitungswässern. Dissertation Fakultät für Lebenswissenschaften der TU Carolo-Wilhelmina Braunschweig.
- LANGELIER, W.F., H.F. LUDWIG, 1942: Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *Am. Water Works Assoc. J.* **34**, 335-352.
- LANGGUTH, H.R., 1966: Die Grundwasserverhältnisse im Bereich des Velberter Sattels (Rheinisches Schiefergebirge). *Min. Ernähr., Landwirtschaft u. Forsten*, Düsseldorf.
- MATTHEß, G., 1994: Die Beschaffenheit des Grundwassers. *Lehrbuch der Hydrogeologie* **2**, 3. Aufl., Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- MATTHEß, G., K. UBELL, 1983: *Allgemeine Hydrogeologie – Grundwasserhaushalt*. Lehrbuch der Hydrogeologie **1**, Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- MIN/TAFELWV, 2014: Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasser-Verordnung – Min/TafelWV. V. v. 01.08.1984 BGBl. I S. 1036; zuletzt geändert durch Artikel 1 V. v. 22.10.2014 BGBl. I S. 1633; [http://www.buzer.de/gesetz/218/\(zuletzt besucht am 29.3.2017\)](http://www.buzer.de/gesetz/218/(zuletzt%20besucht%20am%2029.3.2017))).
- MISUND, A., B. FRENGSTAD, U. SIEWERS, C. REIMANN, 1999: Variation of 66 elements in European bottled mineral waters. *Sci. Total Environ.* **243/244**, 21-41.
- PIPER, A.M., 1944: A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *EOS, Transactions American Geophysical Union* **6**, 914-928.
- REIMANN, C., M. BIRKE, 2010: *Geochemistry of European Bottled Water*. Gebr. Borntraeger, Stuttgart.
- SCHNUG, E., S. HANEKLAUS, F. KNOLLE, U. HUNDHAUSEN, F. JACOBS, M. BIRKE, 2017a: Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 1 – Bedeutung der geologischen Herkunft. *Journal für Kulturpflanzen* **69** (12), 393-401.
- SCHNUG, E., S. HANEKLAUS, F. KNOLLE, U. HUNDHAUSEN, F. JACOBS, M. BIRKE, 2017b: Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 2 – Bedeutung der hydrogeologischen Herkunft. *Journal für Kulturpflanzen* **69** (12), 402-409.
- SCHNUG, E., S. HANEKLAUS, F. KNOLLE, U. HUNDHAUSEN, F. JACOBS, M. BIRKE, 2017c: Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 4 – Bedeutung der Hauptkomponenten. *Journal für Kulturpflanzen* **69** (12), 418-424.
- SHAN, X., J. LIAN, B. WEN, 2001: Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements. *Chemosphere* **47**, 701-710.
- SIROCKO, F., 2012: Typisierung deutscher Mineralwässer – Geschmacksvielfalt durch geogen bedingte Mineralstoffanreicherungen. <http://www.mineralwasserforschung.uni-mainz.de> (zuletzt besucht am 29.8.2017).
- SPSS, 2017: <https://en.wikipedia.org/wiki/SPSS> (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- SMEDLEY, P.L., D.M. COOPER, E.L. ANDER, C.J. MILNE, D.J. LAPWORTH, 2014: Occurrence of molybdenum in British surface water and groundwater: Distributions, controls and implications for water supply. *Appl. Geochem.* **40**, 144-154.
- SMIDT, G.A., 2012: Mobility of fertiliser-derived uranium in arable soils and its contribution to uranium concentrations in groundwater and tap water. Dissertation Jacobs-University, Bremen.
- SRINIVASA RAO, N., 1998: MHPT.BAS: a computer program for modified Hill-Piper diagram for classification of ground water. *Computers & Geosciences.* **24**, 991-1008.
- TANG, J., K.H. JOHANNESSON, 2003: Rare Earth Element Speciation Along Groundwater Flow Paths in Two Different Aquifer Types (i.e., Sand vs. Carbonate). *American Geophysical Union, Fall Meeting 2003, Abstract H11G-0955*.
- VAN DER AA, N.G.F.M., 2003: Classification of mineral water types and comparison with drinking water standards. *Envir. Geol.* **44**, 554-563.
- VAN DIJK, D., V.J.G. HOUBA, 1998: Wageningen evaluation programmes for analytical laboratories (WEPAL), in: *Arh hig rada toksikol.* **50**, 31-36. [<http://hrcak.srce.hr/file/5154>] (zuletzt besucht am 29.3.2017).
- ZAPOROZEC, A., 1972: Graphical Interpretation of Water-Quality Data. *Groundwater* **10** (2), 32-43.