

Fluorid in Grundwässern der Mittleren und Oberen Trias im Jura der Nordwestschweiz

Autor(en): **Matousek, Federico / Hoehn, Eduardo**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Eclogae Geologicae Helvetiae**

Band (Jahr): **79 (1986)**

Heft 1

PDF erstellt am: **26.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-165823>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Eclogae geol. Helv.	Vol. 79	Nr. 1	Seiten 19–32	Basel, April 1986
---------------------	---------	-------	--------------	-------------------

Fluorid in Grundwässern der Mittleren und Oberen Trias im Jura der Nordwestschweiz

Von FEDERICO MATOUSEK¹⁾ und EDUARD HOEHN²⁾

ZUSAMMENFASSUNG

Im Jura des Waldenburger Tals (Kanton Basel-Landschaft) und des mittleren Fricktals (Kanton Aargau) weist das Grundwasser des Oberen Muschelkalks hohe Fluoridkonzentrationen von bis zu etwa 1,2 mg/l auf. In Sedimentproben aus der Dolomitzone des Mittleren Muschelkalks im Waldenburger Tal werden hohe Fluorgehalte dem Mineral Fluorit (etwa 2 Gewichtsprozente) zugeordnet. Aufgrund thermodynamischer Abschätzungen ist die Auflösung von Fluorit der wesentliche Prozess für das Vorhandensein von Fluorid in diesem Grundwasser. Für Grundwässer in der Nordwestschweiz ist Fluorid eine Leitkomponente. Wenn die Konzentration an Fluorid mehr als etwa 0,5 mg/l beträgt, ist das Grundwasser ziemlich sicher durch den Oberen Muschelkalk geflossen. Offenbar kommunizieren diese Grundwässer mit jenen aus der weniger gut durchlässigen Dolomitzone des Mittleren Muschelkalks, z.B. in Störungszonen, obwohl Quellen meist an der Basis des Oberen Muschelkalks austreten.

RÉSUMÉ

La présence de fluorures dans les nappes du Trias moyen et supérieur, nord-ouest de la Suisse. – Des concentrations supérieures à la moyenne suisse ont été rapportées pour les nappes du Trias. La nappe des roches calcaires et dolomitiques du «Oberer Muschelkalk» peut contenir une concentration de fluorures de 1,2 mg/l. La couche dolomitique inférieure qui est beaucoup moins perméable et dont la teneur en fluorine est de 2% indique qu'il y a un échange vertical à la suite du gradient de concentration. Les lois de la thermodynamique nous permettent de conclure que la présence de fluor et le transport de fluorures dans les nappes sont dus à la dissolution de la fluorine. Une teneur supérieure à 0,5 mg/l dans la nappe phréatique indique le passage à travers les couches aquifères du «Oberer Muschelkalk».

ABSTRACT

The occurrence of fluoride in groundwaters of Middle and Upper Triassic aquifers in northwestern Switzerland. – Fluoride ion concentrations above the Swiss average are reported from Triassic aquifers. Maximum concentrations of up to 1.2 mg/l have been detected in groundwaters of a fractured limestone and dolomite aquifer ("Oberer Muschelkalk"). Fluorite contents of about two weight per cents in a dolomitic lower confining aquitard indicate a vertical maybe diffusional exchange of dissolved compounds. From thermodynamic considerations we conclude that the dissolution of fluorite (CaF_2) is the predominant process controlling the supply and the transport of fluoride in the groundwater of this aquifer. Concentrations of more than about 0.5 mg/l in these regional ground waters indicate flow through the formation of the "Oberer Muschelkalk".

¹⁾ Vorderfeldstrasse 7, CH-8706 Feldmeilen.

²⁾ Rheingasse 8, CH-8434 Kaiserstuhl.

Einleitung

Das Fluorid, ein Nebenbestandteil vieler als Trinkwässer genutzter Grundwässer, erlangte Bedeutung für Lebensmittelchemiker und Zahnmediziner, weil es zwar in niedrigen Konzentrationen als Karieshemmer wirkt, in hohen Konzentrationen aber Fluorose verursacht (z.B. HÜRNY 1967; ZIEGELBECKER 1981). VON FELLEBERG (1948) und MARTHALER & SCHAIT (1967) fassten viele Fluoridanalysen schweizerischer Trinkwässer zusammen. HARTMANN (in VON FELLEBERG 1948) fiel auf, dass Wässer aus triadischen Grundwasserleitern im Jura der Nordwestschweiz überdurchschnittlich hohe Fluoridgehalte aufweisen. Während die in der Schweiz zur Trinkwasserversorgung genutzten Grundwasservorkommen meist niedrige Gehalte zwischen 0,02 und 0,4 mg Fluorid pro Liter enthalten, wurden in Wässern aus dem Oberen Muschelkalk des Tafel- und des Kettenjuras Konzentrationen bis über 1 mg/l gemessen (SCHMASSMANN 1980). Tiefer gelegene Grundwässer und Formationswässer dieser Gegend weisen oft für Trinkwasser nicht tolerierbare Konzentrationen von über 1,5 mg/l auf.

In regionalen hydrogeologischen Untersuchungen im Waldenburger Tal (Baselbieter Jura) und im mittleren Fricktal (Aargauer Tafeljura) wurden Fluoridkonzentrationen in Grund- und Oberflächenwässern gemessen. Tiefengrundwässer wurden dabei nicht miteinbezogen. Zusätzlich wurden Fluorgehalte von Sedimentproben aus dem Waldenburger Tal bestimmt (MATOUSEK 1985; HOEHN 1979; vgl. Fig. 1). Die beiden Gebiete liegen etwa 20 km auseinander. In früheren Untersuchungen blieb offen, woher das Fluorid im Grundwasser stammen könnte. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Messkampagnen zusammengefasst und interpretiert. Wir versuchen dabei, einen Beitrag zur Bestimmung der Herkunft des Fluorids zu leisten.

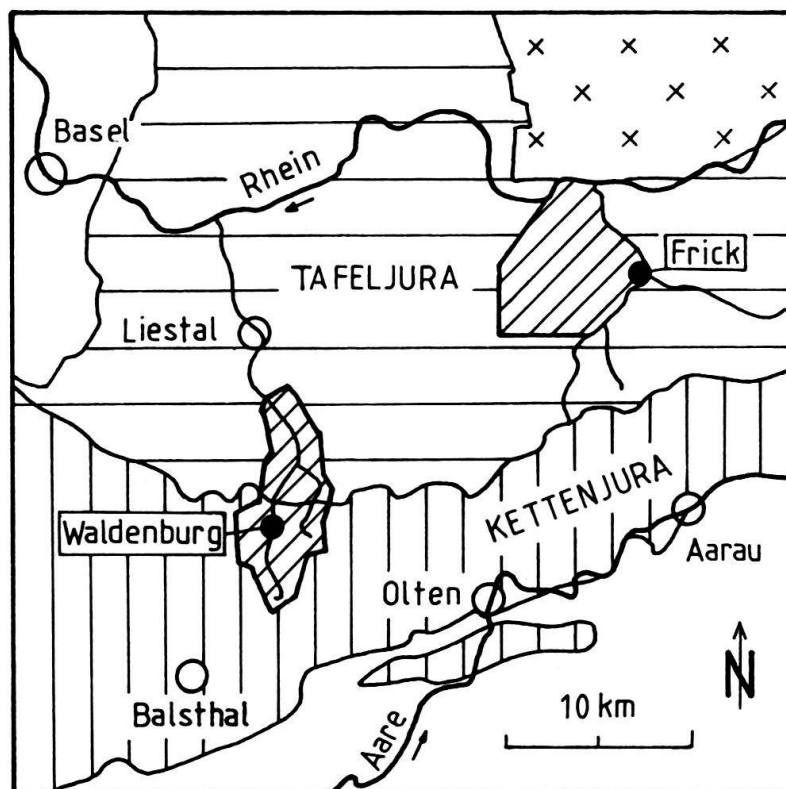


Fig. 1. Lage der Untersuchungsgebiete.

Mögliche Ursachen der Fluoridgehalte in Grundwässern aus der Trias in der Nordwestschweiz

Neben der Löslichkeit von Fluorit und dem Verdrängen des Hydroxyl-Ions im Fluorapatit können Schichtsilikate und Turmaline zum Fluoridgehalt im Grundwasser beitragen. Örtlich spielt die Anreicherung des Grundwassers mit fluoridhaltigem Formationswasser eine Rolle. Weiter gelangt seit Anfang dieses Jahrhunderts bei der Aluminiumherstellung Flußsäure in die Atmosphäre. Im Regen gelöst, kann Fluorid ins Grundwasser durchbrechen (z.B. LECKIE & PARKS 1978; FLÜHLER et al. 1983).

Fluorit. – In der mittleren Trias der Préalpes Médiannes (Briançonnais) wurden bei der Entstehung von Dolomiten aus hyperhalinen Lösungen frühdiagenetisch Fluoritkristalle gebildet (BAUD 1975). In triadischen Dolomiten der Zentralalpen weisen Quarzknuern eine primäre Anreicherung an Fluorit auf (MERCOLLI 1979). Im Zechstein-Dolomit (Perm) von Hessen ist ein spätdiagenetisches synsedimentäres Fluoritvorkommen bekannt (ZIEHR et al. 1980). Aber auch ohne diesen Zusammenhang mit Dolomitgesteinen wurde Fluorit in der Trias der Nordwestschweiz nachgewiesen: CADISCH (1956) erwähnt dieses Mineral im klastischen und grundwasserführenden Buntsandstein einer Bohrung bei Zurzach. Dabei könnte es sich um Detritus hydrothermaler fluoridhaltiger Schwespatgänge aus dem Schwarzwaldmassiv handeln, wie sie OTTO (1967) beschrieb. MÖLLER et al. (1976) unterscheiden sedimentäre, hydrothermale und pegmatitische Fluorite anhand ihrer Tb/Ca- und Tb/La-Verhältnisse (Neutronenaktivierungsanalyse). Im Hauptrogenstein des Baselbieter Tafeljuras wurden Fluoritvorkommen festgestellt und u.a. von HOLENWEG (1967) beschrieben. Analoge Bildungen sind weder im Fricktal noch im Waldenburger Tal entdeckt worden.

Apatite sind akzessorische Bestandteile vieler Sedimente. Fluorhaltiger Hydroxylapatit und Fluorapatit sind Bausteine zoogener Hartteile, z.B. von Zähnen und Knochen. In der Trias der Nordwestschweiz bestehen die Estherien-Schiefer z.T. aus einem Bonebed. Rostren von Belemniten enthalten neben radialstrahligem Calcit z.T. kryptokristallinen Apatit (Phosphorit, DEER et al. 1976, S. 98).

Turmaline sind Borsilikate mit ringartigen Strukturen, in welchen, ähnlich wie bei den Apatiten, Hydroxylgruppen durch Fluorid ersetzt werden (DEER et al. 1976, S. 511). In der Schwermineralfraktion von Sedimentproben des Nordwestschweizer Juras wurden Turmaline in geringen Spuren nachgewiesen (VON MOOS 1944).

In *Schichtsilikaten*, und zwar vorwiegend in Muskowiten und Illiten, findet nach KORITNIG (1963) ein geringer Austausch der Hydroxylgruppe durch Fluorid statt. In einer Mergelzwischenlage im Ceratitenkalk von Göttingen (Oberer Muschelkalk) z.B. enthielt Illit 0,16% Fluor.

Formationswässer. – Die Thermalquellen von Baden und Schinznach, welche ihre Mineralisation weitgehend aus triadischen Grundwasserleitern beziehen, geben mit ihrem Chemismus Hinweise auf mögliche Anteile mariner Formationswässer, die der Mittelländischen Oberen Meeresmolasse entstammen könnten (SCHNEIDER & MATOUSEK 1982).

Zur Hydrochemie von Fluorit und Fluorapatit

Als Ursachen der Fluoridgehalte in natürlichen Gewässern werden v.a. Fluorit und Fluorapatit genannt (z.B. STUMM & MORGAN 1981, S.283). Aufgrund der Aufenthaltszeiten in der Grössenordnung von Monaten erwarten wir Gleichgewichte zwischen den untersuchten Grundwässern und den sich in den Grundwasserleitern der Trias vor allem anbietenden Mineralien Calcit, Dolomit, Gips und Steinsalz. Daher sind in der Tabelle 1 die Löslichkeitsprodukte von Fluorit und Fluorapatit als chemische Gleichgewichtsreaktionen aufgeschrieben. Fluorapatit als reine Phase ist eine überstarke Vereinfachung der Zusammensetzung fluorhaltiger Phosphate. Zudem wird zur Charakterisierung der Löslichkeit von Fluorapatit eine weitere Gleichung (3 in Tab. 1) benötigt, welche die Beziehung zwischen dem pH und der Form des Phosphats angibt. Phosphate sind im Licht der Protonierung der relativ schwachen dreiprotonigen Phosphorsäure zu betrachten. Der gelöste anorganische Phosphor, analytisch als «Orthophosphat» (P_t) gemessen, besteht aus (STUMM & MORGAN 1981, Tab. 5.1):

$$P_t = (PO_4^{3-}) + (HPO_4^{2-}) + (H_2PO_4^-) + (H_3PO_4). \quad (4)$$

Der prozentuale Beitrag dieser Ionen zu P_t hängt vom pH des Wassers ab. Beispielsweise herrschen bei pH $\sim 7,3$ die folgenden beiden Orthophosphat-Spezies vor (z. B. FREEZE & CHERRY 1979, Fig. 3.5b):

$$P_t \sim 1/2 (H_2PO_4^-) + 1/2 (HPO_4^{2-}). \quad (5)$$

Die Kombination der Reaktionen 2 und 3 in Tabelle 1 ist zwar eine zu starke Vereinfachung der ablaufenden Reaktionen, aber charakterisiert die Löslichkeit von Fluorapatit in natürlichen Wässern mittels messbarer Parameter.

Analysenwerte einer Grundwasserprobe werden in die Reaktionsgleichungen der Tabelle 1 eingesetzt. Dabei ist es gleichgültig, ob das Mineral des entsprechenden Löslichkeitsproduktes (LP; Reaktionen 1 und 2 in Tab. 1) wirklich im Grundwasserleiter vor-

Tabelle 1: Chemische Gleichgewichtsreaktionen mit Fluorit und Fluorapatit.

CHEMISCHE REAKTION	LOESLICHKEITS-PRODUKT	GLEICHGEWICHTS - BEDINGUNG
1 $(CaF_2) \xrightleftharpoons{H_2O} [Ca^{2+}] + 2 [F^-]$	$LP = 4 \cdot 10^{-11}$	$LP = (Ca^{2+}) \cdot (F^-)^2$
2 $(Ca_5(PO_4)_3F) \xrightleftharpoons{H_2O} 5 [Ca^{2+}] + 3 [PO_4^{3-}] + [F^-]$	$LP \sim 10^{-61}$	$LP = (Ca^{2+})^5 \cdot (PO_4^{3-})^3 \cdot (F^-)$
3 $[HPO_4^{2-}] \xrightleftharpoons{H_2O} [H^+] + [PO_4^{3-}]$	$K_3 = 10^{-12}$	$K_3 = (PO_4^{3-}) \cdot (H^+) / (HPO_4^{2-})$

Löslichkeitsprodukte bei $p_{tot} = 1 \text{ atm.}$, $T = 10^\circ\text{C}$ und reinem Wasser ($I = 0$)

() = Ionen - Aktivitäten: Bei $I = 10^{-2}$ gilt: $\gamma_{F^-} \sim 0.9$; $\gamma_{Ca^{2+}} \sim 0.7$; $\gamma_{P_t} \sim 0.8$

Bei $I = 5 \cdot 10^{-2}$ gilt: $\gamma_{F^-} \sim 0.8$; $\gamma_{Ca^{2+}} \sim 0.5$; $\gamma_{P_t} \sim 0.4$

Referenzen: Reaktion 1: NORDSTROM & JENNE 1977

Reaktion 2: ATLAS & PYTKOWICZ 1977; SHYU 1982

Reaktion 3: STUMM & MORGAN 1981; Tabelle 5.1

handen ist. Die gemessenen Konzentrationen der Wasserprobe werden um den für jedes Ion individuellen Aktivitätskoeffizienten γ korrigiert:

$$(\text{Ion}) = \gamma \cdot [\text{Ion}],$$

wobei (Ion) = chemische Aktivität eines Ions

und $[\text{Ion}]$ = analytisch gemessene Konzentration eines Ions.

Der Wert von γ hängt von der ionalen Stärke (I) des Grundwassers ab; je grösser I, desto kleiner γ (STUMM & MORGAN 1981, Tab. 3.4). Das Resultat der in die Reaktionsgleichungen 1 und 2 der Tabelle 1 eingesetzten Aktivitäten heisst Ionenaktivitäts-Produkt (IAP). Der Quotient (IAP/LP) heisst Sättigungsindex (SI). Dieser ist ein Mass für die Abweichung einer Wasserprobe vom chemischen Gleichgewicht mit dem Mineral des entsprechenden LP. Wenn das zu untersuchende Mineral unter den gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen stabil ist, gilt:

SI < 1: Die Reaktion läuft von links nach rechts ab; das Wasser ist bezüglich des Minerals der entsprechenden Reaktion untersättigt; das Mineral wird gelöst.

SI = 1: Das Wasser ist bezüglich des Minerals der entsprechenden Reaktion gesättigt und mit dem Mineral im Gleichgewicht.

SI > 1: Die Reaktion läuft von rechts nach links ab; das Wasser ist bezüglich des Minerals der entsprechenden Reaktion übersättigt; das Mineral wird ausgefällt.

Im Grundwasser überlagern sich Lösungsreaktionen verschiedener Mineralien. In karbonatischen Grundwässern sind die Konzentrationen an Calcium-, Magnesium- und Hydrogenkarbonat-Ionen vor allem eine Folge der Löslichkeit der vorherrschenden Mineralien Calcit und Dolomit. Die Abschätzung chemischer Gleichgewichte für die höchstens untergeordnet vorhandenen fluorhaltigen Mineralien Fluorit und Fluorapatit ist wegen der gleichzeitigen Anwesenheit der Hauptmineralien sehr ungenau. Die Löslichkeit von Fluorit z. B. hängt von den Magnesium- und Hydrogenkarbonat-Konzentrationen ab (LECKIE & STUMM 1970), während die Phosphatkonzentration von der Löslichkeit von Hydroxylapatit gesteuert wird (STUMM & MORGAN 1981, S. 284).

Trotzdem versuchten wir im Appendix, anhand der Sättigungsindices abzuschätzen, welches der beiden Fluormineralien als Lieferant von Fluoridionen in Betracht kommt. Als Beispiele wählten wir zwei Grundwässer mit hohen Fluoridgehalten und bekannter chemischer Beschaffenheit. Das erste Grundwasser stammt aus dem Oberen Muschelkalk im Fricktal, das zweite aus dem Mittleren Muschelkalk des Waldenburger Tals.

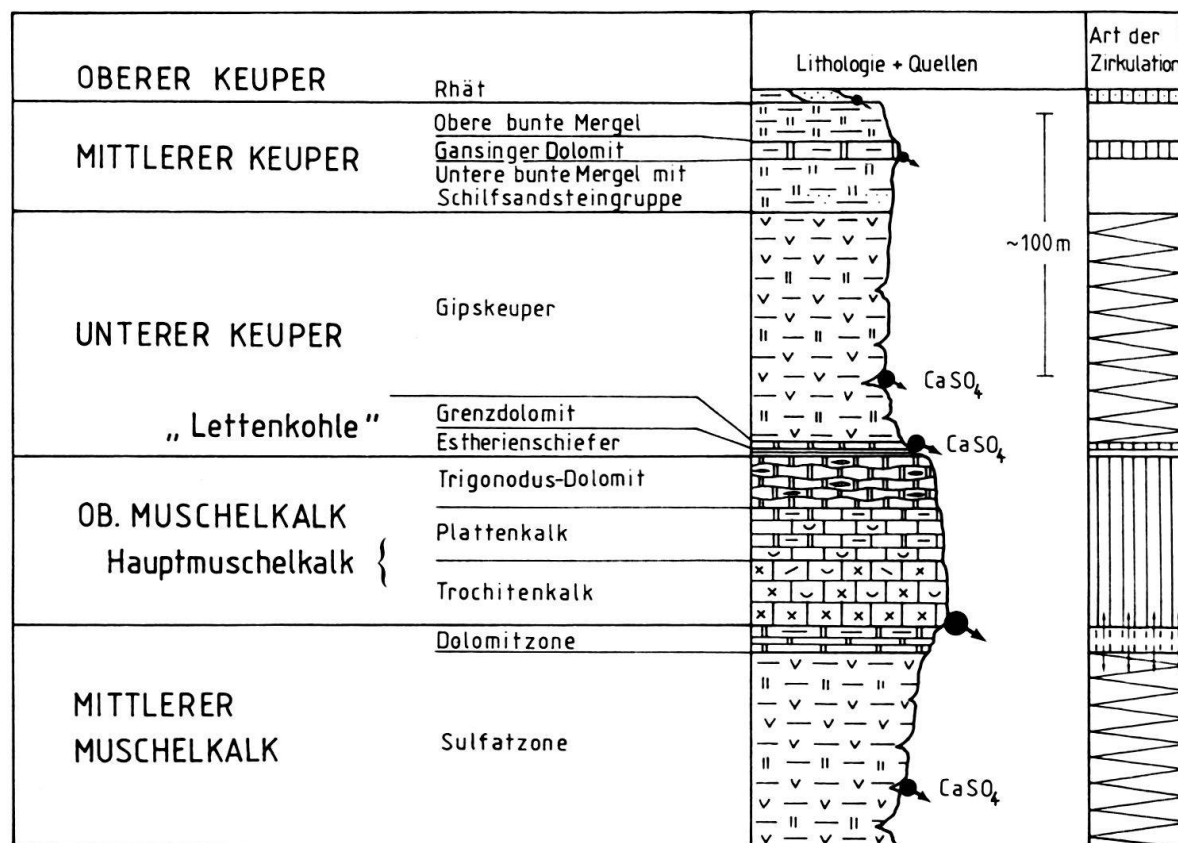
Hydrogeologischer Rahmen

In der Trias des Waldenburger Tals und des mittleren Fricktals führt die Abfolge von Karbonat-, Sulfat- und Pelitgesteinen zu vier bis fünf Grundwasserstockwerken, nämlich (siehe Fig. 2):

- Sulfat- und Dolomitzone des Mittleren Muschelkalks (hier nur aus dem Waldenburger Tal beschrieben);
- Oberer Muschelkalk;
- Gipskeuper, evtl. mit dem Grenzdolomit der Lettenkohle;
- Gansinger Dolomit (hier nur aus dem mittleren Fricktal als grundwasserführend beschrieben);
- Rhätsandstein; dieser bildet im Waldenburger Tal zusammen mit dem Arietenkalk des Lias einen einzigen Grundwasserleiter; im Fricktal fehlt er primär (BUSER 1952).

In diesen Grundwasserleitern zirkulieren Grundwässer verschiedener hydrochemischer Typen (MICHEL 1963), und zwar vor allem in Klüften und Karsthohlräumen (HOEHN 1979; MATOUSEK 1985). Die tektonische Beanspruchung der Gesteine zeichnet örtlich eine Verkarstung vor und begünstigt dort ihre Entwicklung. Im «seichten Karst» (JÄCKLI 1970) sind Quellen mit stark schwankendem Ertrag typisch. «Tiefer Karst» tritt auf a) in der Schuppenzone des Waldenburger Tals, mit grossen Aufstössen und Quellen, und b) im Tafeljura des mittleren Fricktals dort, wo der Obere Muschelkalk unter die Vorfluter absinkt. In Verwerfungen bestehen vielerorts hydraulische Verbindungen zwischen verschiedenen Grundwasserstockwerken, was sich in Mischwässern manifestiert. In der Schuppenzone des Kettenjuras sind Grundwässer einzelner Stockwerke oft schwer voneinander unterscheidbar, was die Zuordnung eines Grundwassertyps zu einem bestimmten Grundwasserleiter erschwert. Ausser in Schichten des Rhätsandsteins spielt in den Festgesteinen die Zirkulation in Poren praktisch keine Rolle.

Die fünf Grundwasserstockwerke lassen sich übersichtsmässig wie folgt charakterisieren:



[Symbol: vertikale Linien] vorwiegend Klüftzirkulation [Symbol: horizontale Linien] vorwiegend Porenzirkulation [Symbol: diagonale Linien] vorwiegend Gipskarst
 [Symbol: horizontale Linien] praktisch undurchlässig | | hydraulische Verbindung möglich (entlang tekton. Störg.)

Fig. 2. Schematische stratigraphische Gliederung und Art der Zirkulation in den grundwasserführenden Schichten der Trias im Waldenburger Tal (Baselbieter Jura) und im mittleren Fricktal (Aargauer Tafeljura). Die Basis wird im Waldenburger Tal durch den Hauptabscherungshorizont des Faltenjuras gebildet. Das Rhät ist im Fricktal nicht entwickelt (BUSER 1952).

Der *Mittlere Muschelkalk* umfasst im Waldenburger Tal abgescherte Elemente der Oberen Sulfatzone und Dolomitzone. In der Sulfatzone herrscht Gipskarst vor; die Dolomitzone ist entlang von Störungszonen in bescheidenem Mass durchlässig. Quellwässer verweilen in der Grössenordnung von $\frac{1}{2}$ bis 1 Jahr im Boden. Sie sind stark mineralisiert (35–55 mval/l; 1250–1850 mg/l). In Oberdorf BL entspringt eine Mineralquelle dem Kern einer Muschelkalk-Antiklinale. Sie liefert eine mittlere Schüttung von gegen 300 l/min bei einem Schüttungsquotienten unter 2 und einer konstanten Temperatur von $14,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Sie ist mit 52,6 mval/l (1820 mg/l) mineralisiert und vom Typ $\text{Ca}-(\text{Mg})-\text{SO}_4-(\text{HCO}_3)$.

Der *Obere Muschelkalk* ist im Nordschweizer Jura der bedeutendste Felsgrundwasserleiter. Die 60–70 m mächtige Folge karbonatischer Gesteine ist in ihrem obersten Drittel dolomitisch entwickelt. Im mittleren Fricktal bildet der Obere Muschelkalk charakteristische Tafelberge, an deren Fuss Schichtquellen austreten. Die mittleren theoretischen Aufenthaltszeiten von Quellwässern, berechnet aus Retentionskoeffizienten (HOEHN 1983), betragen etwa 2–6 Monate, abhängig von der Struktur des Grundwasserleiters und der Grösse des Einzugsgebiets. Quellerträge von mehr als 100 l/min mit Schüttungsquotienten von mehr als 10 sind häufig. Die Temperaturschwankungen sind oft kleiner als 3°C . Im Waldenburger Tal liegen die Schüttungsquotienten von Quellen unter 3 und die Temperaturamplituden unter $\frac{1}{2}^\circ\text{C}$. Die Gesamtmineralisation des Grundwassers liegt zwischen 13 und 22 mval/l (500–800 mg/l). Es handelt sich um einen $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{HCO}_3-\text{SO}_4$ -Grundwassertyp, manifestiert durch Ca:Mg-Verhältnisse von meist unter 4:1 und einen Sulfat-Anteil von maximal 40 mval-%. Die Wasserversorgung vieler Gemeinden in den beiden untersuchten Gebieten stützt sich auf Quellen des Oberen Muschelkalks (z. B. Obermumpf AG, Oberdorf BL, Niederdorf BL). Reserven an Felsgrundwasser aus dem «tiefen Karst» wurden z. B. in Wegenstetten AG und Oberdorf BL erbohrt (SCHMASSMANN 1970, 1972).

Im *Gipskeuper* herrscht Gipskarst-Zirkulation vor. Die Mächtigkeit der Formation beträgt bis über 100 m. Quellwässer im Waldenburger Tal verweilen 4–10 Monate im Boden (ebenfalls über Retentionskoeffizienten berechnet). Die Quellschüttungen schwanken in beiden Gebieten wenig mit einem Quotienten von nur 2–3. Auch die Wassertemperaturen und die Mineralisation des Wassers variieren meist wenig. Die Gesamtmineralisation ist durchschnittlich höher als im Grundwasser der Sulfatzone des Mittleren Muschelkalks, nämlich 60–76 mval/l (2000–2600 mg/l). Dem Gipskeuper entspringen zahlreiche, als Mineralwässer genutzte Quellen, z. B. Sissach und Wintersingen. Der Chemismus ist ähnlich, jedoch weisen die Gipskeuper-Wässer deutlich höhere Gehalte an Sr^{2+} auf als jene der Sulfatzone. Die Quellen werden nur an wenigen Orten genutzt. Beispielsweise wird in Bennwil BL eine Gipskeuperquelle der öffentlichen Wasserversorgung zugeführt.

Der *Gansinger Dolomit* besteht aus 3–5 m mächtigen, im Fricktal eher harten, im Waldenburger Tal eher mergeligen Dolomiten. Im Tafeljura entspringen ihnen kleine Quellen, die in ihrem Chemismus jenen des Oberen Muschelkalks ähnlich sind. Solche Quellen werden in einigen höher gelegenen Einzelhöfen genutzt.

Rhätsandstein. Im Südwestteil des Waldenburger Tals bildet die Rinnenfazies des Rhät, der Rhätsandstein, mit dem direkt darüber liegenden Arietenkalk (hier dolomi-

tische Arenite) lokal einen etwa 8 m mächtigen Grundwasserleiter mit Poren – bzw. Kluftzirkulation, dem kleine Quellen entspringen.

Untersuchungsergebnisse und ihre Diskussion

Mineralogische und nasschemische Untersuchungen an Gesteinspulvern

Methodik. – Die Schwermineralfraktion wurde mit Bromoform aus Pulverproben abgetrennt. Die Gesamtprobe und die Schwermineralfraktion wurden mikroskopisch und röntgendiffraktometrisch auf die fluorhaltigen Schwerminerale Fluorit, Apatit und Turmalin hin untersucht. Im weiteren wurden Pulverproben einerseits in entsalztem Wasser und andererseits in 0,02 N Essigsäure angelöst und die Lösung auf die Hauptbestandteile sowie Fluorid und Strontium hin untersucht (MATOUSEK 1985).

Befunde. – Unter den fluorhaltigen Mineralien der Schwermineralfraktion herrscht Fluorit aus Dolomitgesteinen vor (Tab.2). Die grössten Kristalle und die höchsten Gewichtsanteile entstammen der Dolomitzone des Mittleren Muschelkalks. In der Schwermineralfraktion des Rhätsandsteins wurden Spuren von Turmalin festgestellt. Die höchsten Fluoridkonzentrationen angelöster Pulverproben wurden aus der Dolomitzone des Mittleren Muschelkalks bestimmt. Demgegenüber enthalten der Trigonodus-Dolomit und der Gansinger Dolomit wesentlich weniger Fluor. Ebenfalls ein hoher Anteil

Tabelle 2: Ergebnisse geochemischer und mineralogischer Untersuchungen an triadischen Gesteinsproben aus dem Waldenburger Tal.

Lithostratigraphische Einheit	Lithologische Beschaffenheit	Ort der Probenahme	Lösungsinhalt ¹⁾ Mg/Ca Fluorid % mg F ⁻ / l		Fluorhaltige Minerale der Schwermineralfraktion Gewichts - % ²⁾
Arietenkalk	Fossilreicher (v.a. Belemniten) Kalkarenit	Mittl. Bilstein, NE Langenbruck	1.8	0.34	Phosphorit ca. 0.03
Rhätsandstein	Quarzsandstein	Mittl. Bilstein NE Langenbruck	-	0.05	Turmalin < 0.001
Gipskeuper	Mergeliger Dolomit	S Dilleten, Dielenberg, E Oberdorf	53.9	0.09	Fluorit < 0.001
Gipskeuper	Mergeliger Gips	Mittl. Serzach, W Niederdorf	10.5	0.05	-
Trigonodus - Dolomit	Dolomit	S Liedertswil	93.9	0.10	Fluorit ca. 0.005 (Korn-Ø: 0.02 - 0.08 mm)
Plattenkalk	Kalk	Chuenigraben, N Langenbruck	1.6	0.05	-
Trochitenkalk	Trochitenkalk (glaukonitführend)	S Liedertswil	4.0	0.07	Fluorit ca. 0.001
Dolomitzone ³⁾	mergeliger Dolomit	Gipsgrube Edlisberg, Oberdorf	79.3	0.21	Fluorit < 0.001 Apatit < 0.0005
Dolomitzone ⁴⁾	Dolomit mit Silexlagen	Gipsgrube Edlisberg, Oberdorf	100	0.62	Fluorit 2.02 (Korn-Ø: 0.1 - 0.4 mm)
Sulfatzone ⁵⁾	Gips	Gipsgrube Edlisberg, Oberdorf	1.2	0.07	-

1) Pulverisierte Gesteinsprobe gelöst in 0.02 N Essigsäure 2) Bezogen auf pulver. Gesteinsprobe
3) ca. 0.5 m unterhalb Obergrenze 4) ca. 1 m unterhalb Obergrenze 5) ca. 10 m unterhalb Obergrenze

wurde in einer Probe aus dem Arietenkalk gemessen; dort entstammt das Fluor dem nachgewiesenen Phosphorit.

Fluoridmessungen an Wässern

Untersuchungsprogramm und Methodik. – Zwischen 1975 und 1978 wurden Wasserproben von Niederschlägen, Bächen und Grundwässern untersucht. Einige Quellen aus der Trias des Waldenburger Tals und die Vordere Frenke wurden periodisch untersucht, um Konzentrationsschwankungen zu erfassen. Die Wasserproben wurden nach den Vorschriften des Schweizerischen Lebensmittelbuchs (1972, Kap. 27) entnommen und im Labor mit einer fluoridspezifischen Elektrode analysiert (Orion, Typ 94-098; Nachweisgrenze 0,02 mg/l).

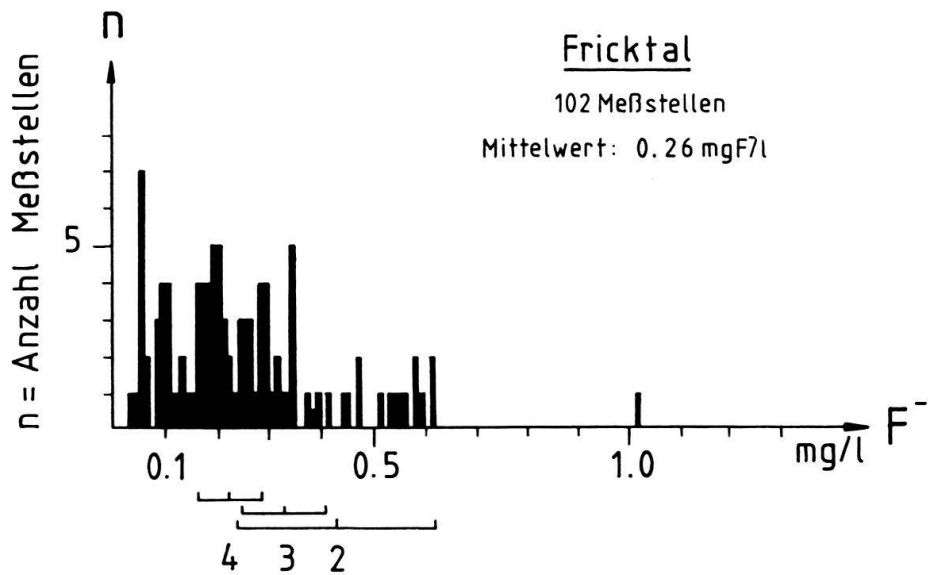
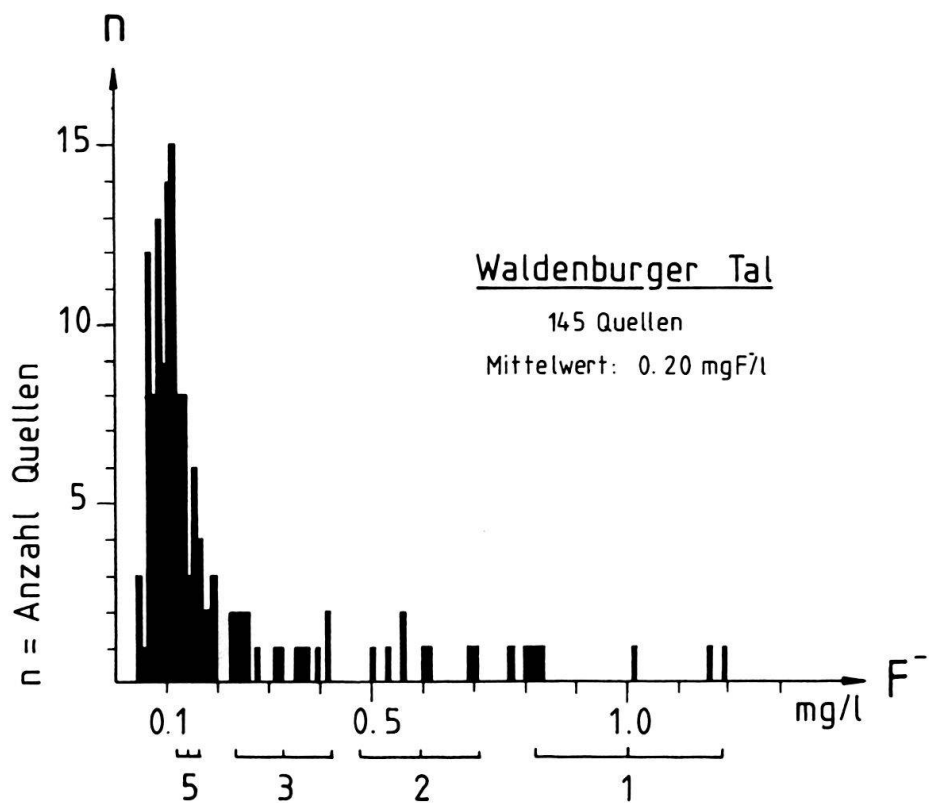
Niederschläge. – Die Fluoridkonzentrationen in den Niederschlägen lagen in den beiden Gebieten zwischen 0,01 und 0,12 mg/l, mit Ausnahme einer Stelle im Fricktal, wo 0,52 mg/l gemessen worden waren. Vergleichsweise wurden 1975 im industrialisierten Glattal im Kanton Zürich zwischen 0,03 und 0,13 mg/l gemessen, also Werte, die etwa im gleichen Rahmen liegen wie jene aus den beiden untersuchten Juratälern (Schweizerisches Hydrographisches Jahrbuch 1975).

Die *Bäche* beider Gebiete werden bei Niedrigwasser praktisch ausschliesslich von Quellen aus Felsgrundwasserleitern gespeist. Deshalb bewegen sich die Fluoridgehalte der Bäche in ähnlichen Bereichen wie die der Grundwässer. Die Fluoridkonzentrationen der Vorderen Frenke z. B. schwankten zwischen 0,15 und 0,43 mg/l, wobei der Minimalwert bei Hochwasser gemessen wurde. Offenbar ist auch bei Hochwasser der Grundwasseranteil immer noch hoch. Die mittlere jährliche Fluorfracht 1975–1978 bei Bubendorf (Einzugsgebiet 45 km²), berechnet als Fluorit, betrug 5,4 t/Jahr, was 0,03 % der Gesamtlösungsfracht entsprach.

Grundwasser. – Die Figur 3 zeigt die Verteilungsmuster der Fluoridkonzentrationen aller Grundwässer aus den beiden Teilgebieten in Histogrammen. Hohe bis sehr hohe Konzentrationen entstammen den triadischen Grundwasserleitern. Die Gehalte liegen in der gleichen Grössenordnung wie die von VON FELLEBERG (1948). Im Verteilungsmuster des Waldenburger Tals wirken sich die zahlreichen kleinen und mittelgrossen Quellen aus Grundwasserleitern aus, welche im stratigraphischen Profil höher als die Trias liegen (z. B. Hauptrogenstein, Malmkalke, Juranagelfluh). Diese weisen Gehalte an Fluorid von weniger als 0,1 mg/l auf. Im Fricktal bestimmen die vielen Analysenwerte aus dem Oberen Muschelkalk die Verteilung.

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, dass in beiden Gebieten die einander entsprechenden Quell- bzw. Grundwässer ähnlich hohe Fluoridgehalte aufweisen. Maximalkonzentrationen treten im Oberen und im Mittleren Muschelkalk auf. Die verschiedenen Grundwasserleiter sind in beiden Gebieten voneinander unterscheidbar. Alle Mittelwerte liegen über dem von HÖGL (1980) angegebenen schweizerischen Mittelwert von 0,07 mg/l. Die Schwankungsbereiche der Messwerte für die einzelnen Grundwasserleiter, charakterisiert durch die Standardabweichung, überlappen im Waldenburger Tal nicht, im Fricktal wenig.

Wie stehen die hohen Fluoridkonzentrationen in den Felsgrundwässern des Oberen Muschelkalks mit dem hohen Fluoritgehalt der Dolomitzone des Mittleren Muschel-



LEGENDE: — Mittelwert und Standardabweichung

1	Mittlerer Muschelkalk	} Grundwasserleiter der mittleren und oberen Trias
2	Oberer Muschelkalk	
3	Gipskeuper	
4	Gansinger Dolomit	
5	Rhätsandstein	

Fig. 3. Verteilungsmuster der Fluoridkonzentrationen in den Grundwässern des Waldenburger Tals (oben) und des mittleren Fricktals (unten).

Tabelle 3: *Fluorid-Analysenwerte von Grundwässern aus Schichten der Mittleren und Oberen Trias (Waldenburger Tal und mittleres Fricktal).*

Untersuchungsgebiet	Grundwasserleiter	Bandbreite der Analysenwerte mg F ⁻ / l	Mittelwert mg F ⁻ / l	Standard-abweichung mg F ⁻ / l	Anzahl Messwerte
Mittleres Fricktal (HOEHN 1979)	Gansinger Dolomit	0.13 - 0.28	0.22	0.06	9
	Gipskeuper	0.25 - 0.48	0.32	0.08	6
	Oberer Muschelkalk	0.14 - 1.02	0.43	0.19	27
Waldenburger Tal (MATOUSEK 1985)	Rhätsandstein	0.11 - 0.17	0.14	0.03	3
	Gipskeuper	0.23 - 0.57	0.33	0.10	11
	Oberer Muschelkalk	0.36 - 0.70	0.59	0.12	7
	Mittlerer Muschelkalk	0.81 - 1.19	1.00	0.18	5

kalks in Beziehung? Quellen entspringen kaum der Dolomitzone, sondern sind einerseits an der Basis des besser durchlässigen Oberen Muschelkalks (Grenze Dolomitzone/Trochitenkalk), anderseits in der Sulfatzone des Mittleren Muschelkalks zu beobachten. Angesichts der intensiven tektonischen Beanspruchung der Gesteine im Waldenburger Tal (Schuppenzone) postulieren wir hydraulische Verbindungen innerhalb des von der Abscherung erfassten Teils des Muschelkalks, die lokal mehr oder weniger entwickelt sind. Einen allgemeinen Hinweis auf solche Verbindungen entlang von Klüften und Karsthohlräumen gab SCHMASSMANN (1972). Die zahlreichen stark zerrütteten Zonen ermöglichen eventuell eine Diffusion von gelösten Substanzen oder gar eine Strömung entlang tektonischen Störungen. Dies ist nicht nur aufgrund der Fluoridgehalte, sondern auch aufgrund der Magnesium-, Strontium- und Sulfatkonzentrationen nachweisbar (MATOUSEK 1985). Daher variiert die chemische Beschaffenheit der Muschelkalk-Grundwässer stark. Offenbar übernehmen im Fricktaler Tafeljura die rheintalischen Bruchsysteme eine ähnliche Rolle.

Die hohen Fluoridgehalte rühren zum grossen Teil von der Auflösung von Fluorit her. Dies schliessen wir a) aus den Fluoritspuren, welche bei der Untersuchung von Gesteinsproben aus dem Waldenburger Tal vor allem in der Dolomitzone des Mittleren Muschelkalks festgestellt worden waren, und b) aus dem durchschnittlichen Chemismus des Grundwassers im Oberen Muschelkalk. Weiter sind die beiden im Appendix beschriebenen Grundwässer bezüglich Fluorit nahezu gesättigt. An Fluorapatit sind sie hingegen theoretisch stark übersättigt. Praktisch ist aber der gegenüber Fluorit und reinem Hydroxylapatit schlechter lösliche reine Fluorapatit als feste Phase in den betrachteten Gesteinen wahrscheinlich nicht oder nur akzessorisch vorhanden. Anderseits weist das Wasser der Mineralquelle Bad Oberdorf (Analyse Nr. 2, vgl. Appendix) einen gewissen Phosphatgehalt auf, was auf die Existenz eines phosphathaltigen Minerals hinweisen könnte.

Folgerungen

Die Fluoridkonzentrationen in den untersuchten Grundwässern können im Waldenburger Tal gut und im mittleren Fricktal recht gut den entsprechenden Grundwasserlei-

tern, besonders denen triadischen Alters, zugeordnet werden. Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Hauptbestandteile in den Grundwässern ist diese Zuordnung praktisch immer eindeutig. Die höchsten Fluoridkonzentrationen treten in Wässern aus Muschelkalk-Formationen auf. In Wässern aus anderen Trias-Formationen liegen sie tiefer, aber immer noch markant höher als in stratigraphisch jüngeren Grundwasserleitern. Wir erachten das Fluorid als eine hydrogeochemische Leitkomponente, denn das Verteilungsmuster kann möglicherweise auf grössere Gebiete des Nordschweizer Juras ausgedehnt werden.

Für Grundwässer aus dem Hauptrogenstein kann das Fluorid ebenfalls eine Leitkomponente sein, wie SCHMASSMANN et al. (1984, S. 147f.) und MATOUSEK (1985, Abschnitt 5.3) feststellen. Dabei sind die Fluoridgehalte der Wässer aus dem Hauptrogenstein gegenüber denen aus den Malmkalken (von denen sie sich sonst kaum unterscheiden lassen) geringfügig erhöht. Die entsprechenden Mittelwerte im Waldenburger Tal (MATOUSEK 1985) betragen $0,095 \text{ mg/l F}^-$ (Wässer aus Hauptrogenstein) gegenüber $0,07 \text{ mg/l F}^-$ (Wässer aus Malmkalken). Diese Erhöhung ist aber weniger markant als die der Wässer aus Grundwasserleitern triadischen Alters, deren Mittelwerte von $0,14 \text{ mg/l F}^-$ (Wässer aus Rhätsandstein) bis zu $1,0 \text{ mg/l F}^-$ (Wässer aus Mittlerem Muschelkalk) betragen.

Die höchsten Fluorgehalte von Sedimentproben aus dem Waldenburger Tal in der Dolomitzone des Mittleren Muschelkalks rühren von Fluoritkristallen her. Die nichtdolomitischen Proben, auch diejenigen triadischen Alters, enthalten demgegenüber weniger Fluor. Vergleiche der Löslichkeit von Fluorit und reinem Fluorapatit mit gemessenen Fluoridkonzentrationen zeigten, dass Grundwässer aus Muschelkalk-Formationen in den untersuchten Gebieten bezüglich Fluorit praktisch gesättigt, in bezug auf Fluorapatit jedoch stark übersättigt sind. Dies entspricht auch unseren mineralogischen Befunden und bestätigt die Annahme, dass der grösste Teil des Fluoridgehaltes in Grundwässern aus Muschelkalk-Formationen der Lösung von Fluoritkristallen zuzuschreiben ist. Die Anwesenheit von Phosphat-Ionen in Grundwasser ist allein kein Beweis für das Vorhandensein von Fluorapatit im Grundwasserleiter.

Bei Trinkwasserversorgungen, die Quell- oder Grundwasser aus Muschelkalk-Formationen nutzen, ist eine künstliche Fluoridierung des Wassers nicht angebracht, weil die natürlichen Konzentrationen in der für Trinkwasser als optimal erwiesenen Höhe liegen.

Appendix

Die Sättigungsindizes (SI) von Fluorit und Fluorapatit werden für zwei Grundwässer abgeschätzt. Vereinfachend nehmen wir an, dass neben jenen aus Tabelle 1 keine weiteren Reaktionen ablaufen, welche die Löslichkeit der beiden Mineralien wesentlich beeinflussen. Die beiden Grundwässer sind: 1 aus der Grundwasserfassung «Thalmatt» der Gemeinde Wegenstetten AG, im Oberen Muschelkalk des Tafeljuras im mittleren Fricktal (HOEHN 1979); und 2 aus der Mineralquelle Bad Oberdorf (BL; MATOUSEK 1985). Beide Grundwässer haben relativ hohe Fluoridgehalte. Während in 1 kein Phosphat nachgewiesen worden war, enthielt 2 Spuren. Die Phosphat-Aktivität (PO_4^{3-}) leitet sich aus der Gleichung 3 in Tabelle 1 her.

*1. Beispiel**Konzentrationen:*

$[\text{Ca}^{2+}] = 104,8 \text{ mg/l}$
 $[\text{F}^-] = 1,02 \text{ mg/l}$
 $P_t \leq 0,01 \text{ mg/l}$
 $\text{pH} = 7,2$
 $I \sim 0,01$

Aktivitäten:

$(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-2,8} \text{ M/l}$
 $(\text{F}^-) = 10^{-4,3} \text{ M/l}$
 $(\text{PO}_4^{3-}) \sim 10^{-12} \text{ M/l (Annahme)}$

Fluorit:

$\text{IAP} = (10^{-2,8}) \cdot (10^{-4,3})^2 = 10^{-11,4} = 4 \times 10^{-12}$
 $\text{SI} = 4 \times 10^{-12} / 4 \times 10^{-11} = \mathbf{0,1}$

Fluorapatit:

$\text{IAP} \sim (10^{-2,8})^5 \cdot (10^{-12})^3 \cdot (10^{-4,3}) \sim 10^{-54}$
 $\text{SI} = 10^{-54} / 10^{-61} \sim \mathbf{10^7}$

Das Grundwasser ist bezüglich Fluorit leicht untersättigt, aber bezüglich Fluorapatit stark übersättigt.

*2. Beispiel**Konzentrationen:*

$[\text{Ca}^{2+}] = 414 \text{ mg/l}$
 $[\text{F}^-] = 1,27 \text{ mg/l}$
 $P_t = 0,1 \text{ mg/l}$
 $\text{pH} = 7,1$
 $I \sim 0,05$

Aktivitäten:

$(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-2,3} \text{ M/l}$
 $(\text{F}^-) = 10^{-4,3} \text{ M/l}$
 $(\text{PO}_4^{3-}) \sim 10^{-12} \text{ M/l}$

Fluorit:

$\text{IAP} = (10^{-2,3}) \cdot (10^{-4,3})^2 = 10^{-10,9} = 1,3 \times 10^{-11}$
 $\text{SI} = 1,3 \times 10^{-11} / 4 \times 10^{-11} = \mathbf{0,3}$

Fluorapatit:

$\text{IAP} = (10^{-2,3})^5 \cdot (10^{-12})^3 \cdot (10^{-4,3}) \sim 10^{-52}$
 $\text{SI} = 10^{-52} / 10^{-61} = \mathbf{10^9}$

Das Grundwasser ist bezüglich Fluorit praktisch im Gleichgewicht, aber bezüglich Fluorapatit stark übersättigt.

Verdankungen

Wir danken den Herren dipl. Geol. ETH Andrea Baumann, Dr. Herbert Hohl, Dr. Hansjörg Schmassmann und Dr. Walter Wildi für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

LITERATURVERZEICHNIS

- ATLAS, E., & PYTKOWICZ, R. M. (1977): Solubility behavior of apatites in seawater. – *Limnol. and Oceanogr.* 22, 290–300.
- BAUD, A. (1975): Diagenèse de sédiments carbonatés sous des conditions «hypersalines»: quartzine, célestine, fluorine dans les calcaires du Trias moyen des Préalpes médianes (domaine Briançonnais, Suisse occidentale). – 9^e Congr. int. Sédimentologie, Nice 1975, thème 3, S. 19–25.
- BUSER, H. (1952): Beiträge zur Geologie von Blatt Bözen (Nr. 33) im Schweizerischen Tafeljura. – Diss. Univ. Zürich.
- CADISCH, J. (1956): Über die Wiedererbohrung der Therme von Zurzach (Kt. Aargau). – *Eclogae geol. Helv.* 49/2, 313–316.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., & ZUSSMAN, J. (1976): An introduction to the rock-forming minerals. – Longmans, Green & Co., London.
- FLÜHLER, H., POLOMSKI, J., & BLASER, P. (1982): Retention and movement of fluoride in soils. – *J. environ. Qual.* 11/3, 461–468.

- FREEZE, R. A., & CHERRY, J. A. (1979): Groundwater. – Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs.
- HÖGL, O. (1980): Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz. – P. Haupt, Bern.
- HOEHN, E. (1979): Hydrogeologische Untersuchungen im Gebiet westlich von Frick (Aargauer Tafeljura). – Beitr. Geol. Schweiz, Hydrol. 26.
- (1983): Das Felsgrundwasser des Oberen Muschelkalks im Tafeljura des mittleren Fricktals. – Mitt. aargau. natf. Ges. 30, 65–80.
- HOLENWEIG, H. (1967): Mineralparagenesen im Schweizer Jura. – Tätber. natf. Ges. Basell. 25, 135–159.
- HÜRN, Th. (1967): Fluor und Zahnkaries in der Schweiz. – Schweiz. Mschr. Zahnheilkd. 77/6, 455–460.
- KORITNIG, S. (1963): Zur Geochemie des Fluors in den Sedimenten. – Fortschr. Geol. Rheinl. Westfal. 10, 231–238.
- LECKIE, J. O., & PARKS, G. A. (1978): Geochemistry and environmental impact. In: HOWARD, A. D., & REMSON, I. (Ed.): Geology in environmental planning. – McGraw-Hill, San Francisco.
- LECKIE, J. O., & STUMM, W. (1970): Phosphate precipitation. – In: GLOYNA, E. F., & ECKENFELDER, W. W., Jr. (Ed.): Water quality improvement by physical and chemical processes. – Water Resour. Symp. no. 3, Univ. Texas Press, S. 237–249.
- MARTHALER, T. M., & SCHAIT, A. (1967): Zum Fluorgehalt von Trinkwässern und Mineralwässern. – Schweiz. Mschr. Zahnheilkd. 77/6, 521–527.
- MATOUSEK, F. (1985): Hydrogeologie und Hydrogeochemie des Waldenburger Tales (Baselbieter Jura). – Diss. ETH Nr. 7829.
- MERCOLLI, I. (1979): Fluor-Verteilung in Tremolit und Kalk in den metamorphen Dolomiten des Campolungo (Tessin) und ihre phasenpetrologische Bedeutung. – Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 60, 31–44.
- MICHEL, G. (1963): Untersuchungen über die Tiefenlage der Grenze Süsswasser–Salzwasser im nördlichen Rheinland und anschliessenden Teilen Westfalens, zugleich ein Beitrag zur Hydrogeologie und Chemie des tiefen Grundwassers. – Forschber. des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1239, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen.
- MÖLLER, P., PAREKH, P. P., & SIMON, P. (1976): Seltene Erden als geochemische Indikatoren für die Genese von Fluorit und Calcit auf Gang- und Kluftlagerstätten im Weserbergland (Nordwest-Deutschland) und benachbarten Gebieten. – Geol. Jb. (D) 20, 77–112.
- NORDSTROM, D. K., & JENNE, E. A. (1977): Fluorite solubility equilibria in selected geothermal waters. – Geochim. cosmochim. Acta 41, 175–188.
- OTTO, J. (1967): Der Fluoritgang der Grube Gottesehre bei Urberg/Kr. Säckingen (Südschwarzwald). – Jh. geol. Landesamt Bad.-Württemb. 9, 25–50.
- SCHMASSMANN, H. (1970): Die Grundwasservorkommen im oberen Muschelkalk des Kantons Basellandschaft. – Gas, Wasser, Abwasser 50/4, 98–104.
- (1972): Baselbieter und westlicher Aargauer Tafeljura. In: JÄCKLI, H., & KEMPF, Th.: Erläuterungen zur Hydrogeologischen Karte 1:100 000, Blatt Bözberg–Beromünster, S. 93–100. – Schweiz. geotech. Komm., Schweiz. geol. Komm.
- (1980): Geologie und Genese der schweizerischen Mineral- und Thermalwässer. In: HÖGL, O.: Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz (S. 47–100). – P. Haupt, Bern.
- SCHMASSMANN, H., BALDERER, W., KANZ, W., & PEKDEGER, A. (1984): Beschaffenheit der Tiefengrundwässer in der zentralen Nordschweiz und angrenzenden Gebieten. – Tech. Ber. Nagra 84–21, Baden.
- SCHNEIDER, J. F., & MATOUSEK, F. (1982): Zur Mineraltherme von Bad Schinznach (Aargau). – Unveröff. Ber. Geologiebüro Dr. Jean F. Schneider, 8439 Mellstorf, Dezember 1982.
- SHYU, L.-Y. (1982): The solid-solution interface – a kinetic study of the crystallization of calcium fluoride and phosphate salts. – PhD thesis, New York State Univ., Buffalo.
- STUMM, W., & MORGAN, J. J. (1981): Aquatic Chemistry, 2. Aufl. – Wiley Interscience, New York.
- VON FELLEBERG, T. (1948): Zur Frage der Bedeutung des Fluors für die Zähne. – Mitt. Geb. Lebensmittelunters. u. Hygiene 39/1–3.
- VON MOOS, A. (1944): Kristallsandsteine der Rhät-Formation im schweizerischen Juragebirge. – Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 24/1–2, 1–18.
- ZIEHR, H., MATZKE, K., OTT, G., & VOUTSIDIS, V. (1980): Ein stratiformes Fluoritvorkommen im Zechstein-Dolomit bei Eschwege und Sontra in Hessen. – Geol. Rdsch. 69/2, 325–348.
- ZIEGLBECKER, R. (1981): Natürlicher Fluoridgehalt des Trinkwassers und Karies. – gwf/wasser-abwasser 122/11, 495–497.

Manuskript eingegangen am 26. September 1985

Revision angenommen am 5. November 1985