

**Schwermetalle in Sedimenten und Böden  
unter besonderer Berücksichtigung der Mobilität und  
deren Beeinflussung durch Sauerstoff**

*Dissertation*

**zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Katharina Zehl  
geboren am 26.09. 1976 in Dresden

## ***Abkürzungen***

AbfKlärV	Klärschlammverordnung
BBoSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BCR	Bureau Communautaire de Référence (Community Bureau of Reference)
C <sub>carb.</sub>	carbonatisch gebundener Kohlenstoff
C <sub>ges.</sub>	Gesamtkohlenstoff
C <sub>org.</sub>	organisch gebundener Kohlenstoff
CRM	zertifiziertes Referenzmaterial (certified reference material)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EXAFS	(extended) X-ray absorption fine structure
FQS	Fehlerquadratsumme
ICP-MS	Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KAK	Kationenaustauschkapazität
LDA	lineare Diskriminanzanalyse
MLR	multiple lineare Regression
<i>m/z</i>	Masse/Ladungsverhältnis
ni_Cd_1	bei nicht-inerter Arbeitsweise in Fraktion 1 extrahiertes Cadmium
NTA	Nitrilotriessigsäure
PARAFAC	Parallel-Faktoranalyse (parallel factor analysis)
PC	Hauptkomponente (principal component)
PCA	Hauptkomponentenanalyse (principal components analysis)
PLS	partielle Kleinste-Quadrate-Regression (partial least squares regression)
PP	Projektionssuche (projection pursuit)
PPF	Merkmal der Projektionssuche (projection pursuit feature)
PW	Prüfwert
RMSEC	root mean square error of calibration
RMSEP	root mean square error of prediction
RT	Raumtemperatur
Sp	Spur
TM	Trockenmasse
XAFS	X-ray absorption fine-structure spectroscopy
XANES	X-ray near edge structure

### *Probenabkürzungen*

A, B	Grumbachau (Bad Liebenstein), Bodentiefenprofil
Gr2	Grumbachau (Bad Liebenstein), Boden
Gr63	Grumbachau (Bad Liebenstein), Sediment
Mo	Moor (Hochmoor auf dem Beerberg)
Oe	Oelknitz
T	Teich (Bad Liebenstein), Sediment
Wa63	Wachsenburggraben, Sediment
Wa2	Wachsenburggraben, Boden
1_o	Mühlengraben (Bad Liebenstein), Auesediment, 0-10 cm
1_u	Mühlengraben (Bad Liebenstein), Auesediment, 40-50 cm

### *Formelzeichen*

$a$	Faktorladung
$a$	Ordinatenabschnitt
$b$	Steigung
$c$	Stoffmengenkonzentration
$d$	Abstand
$d$	Zahl der verwendeten Diskriminanzfunktionen
$E$	Fehlermatrix
$g$	Kurtosis
$g$	Zahl der Klassen
$G$	Varianz-Kovarianz-Matrix innerhalb der Klassen
$f$	Freiheitsgrad
$F$	Quantil der Fisher-Verteilung
$H$	Varianz-Kovarianz-Matrix zwischen den Klassen
$i, j, k$	Laufvariable
$k$	zusammengefasstes Objekt aus Cluster A und B
$K_L$	Löslichkeitsprodukt
$l$	Abstand zwischen zwei Punkten
$m$	Zahl der Merkmale
$n$	Zahl der Objekte
$\hat{n}$	Zahl der Parallelmessungen
$n_{A,B}$	Zahl der Objekte in den Clustern A und B

$p$	Anzahl der Stufen in einer dreidimensionalen Matrix
$Q_{xx}$	Summe der Abweichungsquadrate
$r$	Korrelationskoeffizient
$r_{\text{mult.}}$	multipler Korrelationskoeffizient
$R$	Streuradius
$r^2$	Bestimmtheitsmaß
$s$	Schätzwert der Standardabweichung der Stichprobe
$s_r$	relative Standardabweichung
$t$	Quantil der $t$ -Verteilung
$v$	Ort, Stelle
$w$	Gewichtskoeffizient
$x$	Gehalt
$x_{\text{BG}}$	Gehalt an der Bestimmungsgrenze
$x_{\text{EG}}$	Gehalt an der Erfassungsgrenze
$x_{\text{NG}}$	Gehalt an der Nachweisgrenze
$\bar{x}$	mittlerer Gehalt
$\mathbf{x}$	Vektor
$\mathbf{X}$	Matrix
$\underline{\mathbf{X}}$	Tensor
$z_{ij}$	autoskalierter Wert (Objekte $i$ für das Merkmal $j$ )
$\alpha$	kritische Irrtumswahrscheinlichkeit
$\beta$	Regressionskoeffizient
$\gamma$	Semivarianz
$\varepsilon$	Modellabweichung
$\varepsilon$	Redoxpotenzial
$\lambda$	Eigenwert
$\boldsymbol{\lambda}$	Eigenvektor
$\Lambda_{\text{Wilks}}$	Likelihood-Quotenkriterium nach Wilks
$\mu$	Lagrange-Multiplikator
$\mu$	wahrer Wert
$\omega_\alpha$	Gewichtskoeffizient

# Inhaltsverzeichnis

Seitenzahl

*Abkürzungen*

*Formelzeichen*

<b>1</b>	<b>Problemstellung</b> .....	1
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b> .....	4
2.1	Sediment und Boden.....	4
2.2	Schwermetalle in Sedimenten und Böden.....	6
2.3	Beeinflussung der Schwermetallmobilität.....	10
2.3.1	pH-Wert.....	10
2.3.2	Spezifische Oberfläche des Adsorbens.....	11
2.3.3	Redoxpotenzial.....	12
2.3.4	Konzentration an Liganden.....	13
2.4	Methoden der Speziesanalytik in festen Proben.....	15
2.4.1	Direkte Methoden.....	15
2.4.2	Indirekte Methoden.....	18
2.5	Chemometrische Methoden.....	19
2.5.1	Clusterimaging.....	20
2.5.2	Lineare Diskriminanzanalyse.....	21
2.5.3	Multiple lineare Regression.....	24
2.5.4	Partial-Least-Squares-Regression.....	25
2.5.5	Projection Pursuit.....	27
2.5.6	Parallel-Faktorenanalyse (PARAFAC).....	29
2.5.7	Kriging-Verfahren.....	32
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b> .....	34
3.1	Probennahmestellen.....	34
3.1.1	Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“.....	36
3.1.2	Hochmoor auf der Beerberg.....	41
3.1.3	Oelknitz.....	42
3.1.4	Wachsenburggraben.....	42
3.2	Probennahme.....	43
3.3	Probenvorbereitung.....	45
3.4	Königswasseraufschluss und sequenzielle Extraktion.....	47

3.5	Analytische Messungen.....	48
3.5.1	C-, N-, S-Analyse.....	48
3.5.2	Korngrößenanalyse.....	48
3.5.3	Elementanalytik.....	49
3.6	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze.....	50
3.7	Analytische Qualitätssicherung.....	52
<b>4</b>	<b>Einfluss des Sauerstoffs auf die Schwermetallmobilität in Sedimenten und Böden.....</b>	<b>56</b>
4.1	Charakterisierung der Sediment- und Bodenproben.....	56
4.2	Vergleich der Schwermetallmobilität bei inerter und nicht-inerter Arbeitsweise.....	59
4.3	Auswirkungen der durch Luftsauerstoffkontakt verursachten Überschätzung der Cadmiummobilität am Beispiel einer Cadmiumaltlast.....	65
<b>5</b>	<b>Bewertende Untersuchungen zur Schwermetallkontamination der Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“ .....</b>	<b>70</b>
5.1	C-, N-, S-Analyse, Redoxpotenzial, pH-Wert.....	70
5.2	Schwermetallkontamination des Auesedimentes.....	73
5.3	Schwermetallkontamination des Bodentiefenprofils.....	76
5.4	Schwermetallmobilität und Sauerstoffeinfluss.....	81
<b>6</b>	<b>Bewertung und Interpretation eines Bodentiefenprofils mittels multivariater Datenanalyse.....</b>	<b>88</b>
6.1	Modellbildung zur Vorhersage „inert“ Gehalte mittels MLR und PLS.....	88
6.2	Strukturierung von Bodentiefenprofilen mittels Clusterimaging und LDA.....	94
6.3	Projection Pursuit und Parallel-Faktorenanalyse zur Auswertung eines Mehr-Wege-Datensatzes.....	102
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>109</b>

## Literaturverzeichnis

## Anhang

# 1 Problemstellung

Anthropogen in die Umwelt eingetragene Schwermetalle stellen immer noch ein Problem unserer Zeit dar [1a]. Durch die Bindung der Schwermetalle an Tonteilchen und Huminstoffe, durch Fällung bzw. Mitfällung und den Einbau in andere Kristalle werden Schwermetalle in Sedimenten und Böden angereichert. Die Selbstreinigungskraft von Sedimenten und Böden in Bezug auf Schwermetalle ist gering. Ein Abbau wie er bei organischen Schadstoffen erfolgen kann, findet bei Schwermetallen naturgemäß nicht statt [1a]. Zum Schutz dieser beiden gefährdeten Kompartimente gibt es heute auf nationaler und internationaler Ebene eine Vielzahl von Gesetzen und Verordnungen, die die maximalen Schwermetallgehalte je nach Nutzungsart in Sedimenten und Böden verbindlich festlegen [2-4].

Schwermetalle können für einen Organismus sowohl essenziell als auch nicht-essenziell sein. In zu hoher Konzentration wirken auch essenzielle Schwermetalle toxisch. Vergiftungen beim Menschen gibt es seit dessen Umgang mit Schwermetallen. Seit dem Zeitalter der Industrialisierung wurde durch Produktionsabwässer und -abfälle die Umwelt auch mit Schwermetallen erheblich kontaminiert. Massenvergiftungen nahmen zu. So war in Japan seit den 40-er Jahren des 20. Jahrhunderts die „Itai-Itai-Krankheit“ in der Nähe von Zink-Hütten aufgetreten. Bei den dort lebenden Reisbauern und Fischern traten Skelettverformungen, Abwehrschwächen des Immunsystems und Nierenschäden auf, die vielfach tödlich endeten. Erst Mitte der 60-er Jahre wurde die Ursache dieser Krankheit festgestellt: die Bewässerung von Reisfeldern mit cadmiumhaltigen Abwässern eines nahe gelegenen Bergwerkes [1b].

Eine Umweltbelastung wird meist durch den Gesamtgehalt des jeweiligen Schwermetalls charakterisiert. Von Interesse sind jedoch nur die Metallspezies, die unter den gegebenen Umweltbedingungen mobil bzw. mobilisierbar sind und so durch Eintritt in das Grundwasser oder Pflanzenakkumulation in die Nahrungskette gelangen können. Das Verhalten von Schwermetallen in Sedimenten und Böden, ihre Aufnahme in Organismen und ihre ökotoxikologische Wirkungen sind grundsätzlich von der jeweiligen Bindungsform abhängig [5a].

Zur qualitativen und quantitativen Analyse der Metallspezies in festen Proben stehen direkte Verfahren wie Infrarotspektroskopie oder Röntgenabsorptions-Feinstrukturspektroskopie (XAFS) zur Verfügung. Die Speziesbestimmung im Spurenbereich und in komplizierten Matrices liefert jedoch nur unbefriedigende Ergebnisse. Indirekte Verfahren wie spezieserhaltende Extraktionen mit anschließender Charakterisierung der Spezies und sequenzielle Extraktionsverfahren sind auch im Spurenbereich anwendbar. Bei der sequenziellen Extraktion [6] wird eine operationell definierte Fraktionierung der Gesamtgehalte angestrebt. Dazu werden

verschiedene Lösungsmittel verwendet, die von Stufe zu Stufe aggressiver werden. Mit milden Extraktionsmitteln wie Wasser oder verdünnten Säuren werden die mobilen Anteile der jeweiligen Metallgesamtgehalte extrahiert. Je aggressiver die Lösungsmittel werden, desto stabiler sind die in diesen Fraktionen extrahierten Metallanteile in der Realität gebunden. Mit diesen Verfahren lässt sich keine detaillierte Charakterisierung der einzelnen Spezies erreichen. Vielmehr wird der Gesamtgehalt eines Metalls in einer Probe in leicht mobile, mäßig mobile und immobile Anteile unterteilt. Diese Gruppierung ist für Risikoabschätzungen kontaminierter Kompartimente ausreichend.

In Sedimenten und Böden liegen Metalle hauptsächlich partikulär adsorbiert, kolloidal gebunden, als anorganische und organische Komplexe, als Salze, sowie als Oxide/Hydroxide vor [5a]. Parameter wie pH-Wert und Konzentration an Komplexbildnern beeinflussen die Mobilität von Schwermetallen und damit ihre Bioverfügbarkeit [7]. Niedrige pH-Werte in Sedimenten und Böden führen zu einer verstärkten Freisetzung von Schwermetallen; ihre Mobilität wird erhöht. Je höher die Konzentration an natürlichen (Huminstoffe) und/oder synthetischen Komplexbildnern (z.B. EDTA) in Böden oder Sedimenten ist, desto niedriger ist die Zahl freier Metallkationen, die durch die entsprechenden Liganden in Komplexen fixiert werden. Die Toxizität sinkt [5a]. Zum Einfluss des Sauerstoffs auf die Schwermetallmobilität in Sedimenten und Böden gibt es nur wenige Untersuchungsergebnisse. Bekannt ist, dass der Kontakt zwischen Sauerstoff und Sediment zu Veränderungen bei einzelnen mobilen Schwermetallgehalten führen kann [8].

Es wird erstens der Einfluss des Sauerstoffs auf die Mobilität der Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Mangan und Zink an explizit ausgewählten Probennahmestellen untersucht. Dazu werden die Schritte der Probennahme und Probenvorbereitung sowohl unter Sauerstoffabwesenheit (Argon als Inertgas) als auch unter Luft- und Laboratmosphäre durchgeführt.

Ein zweites Hauptziel dieser Arbeit ist die Beantwortung der Frage, in welchem Ausmaß die Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“ durch Schwermetalle kontaminiert ist. Dazu wurden Auesedimente und zwei Bodentiefenprofile hinsichtlich ihrer Gehalte an Antimon, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Europium, Kupfer, Mangan, Nickel, Selen, Zink und Yttrium (als Leichtmetall) sowie deren räumliche Verteilung analysiert. Zur Auswertung werden univariat-statistische Verfahren angewendet.

Im Umweltbereich werden zunehmend komplexe Fragestellungen untersucht, so dass zur Analyse und Interpretation des umfangreichen Datenmaterials neue chemometrische Methoden erforderlich sind. Das daraus resultierende dritte Hauptziel dieser Arbeit ist die multivariate Datenanalyse des umfangreichen Datensatzes. Im Rahmen dieser Auswertung werden

zwei neue chemometrische Methoden zur Mehr-Wege-Analyse, Projection Pursuit und PARAFAC, angewendet, um Strukturen (Cluster, Ausreißer) bzw. Zusammenhänge im Datensatz sichtbar zu machen und interpretieren zu können. Üblicherweise werden in verschiedenen Objekten (z.B. in verschiedenen Proben) verschiedene Merkmale (z.B. Elementgehalte) mit gängigen struktursuchenden Methoden wie Clusteranalyse und Faktorenanalyse untersucht. Diese Methoden sind nicht anwendbar, wenn neben den Proben (Weg 1) und Elementgehalten (Weg 2) noch andere Wege (z.B. mehrere Probennahmekampagnen) vorliegen. Aus der Untersuchung der beiden Bodentiefenprofile resultiert ein Datensatz, der in fünf Wegen ca. 4000 Daten enthält und mit Zwei-Wege-Methoden nicht vollständig ausgewertet werden kann.

Im Rahmen der Untersuchungen wird u.a. auf die folgenden Fragestellungen näher eingegangen:

- Wird die Schwermetallmobilität durch Sauerstoff beeinflusst und lassen sich die Schwermetalle hinsichtlich der Sauerstoffeinwirkung gruppieren?
- Welche Auswirkungen hat die aus dem Sauerstoffeinfluss resultierende Fehleinschätzung mobiler Cadmiumgehalte auf eine kontaminierte Fläche der Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“?
- Können reale mobile Schwermetallgehalte (inert) aus den bei Sauerstoffanwesenheit bestimmten Gehalten berechnet oder vorhergesagt werden?
- Kann man an Hand der Kontamination in Auesediment und Boden nahe der Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“ Rückschlüsse auf verschiedene Kontaminationstypen ziehen?
- Gelingt eine Strukturierung der Bodentiefenprofile in verschiedene Tiefengruppen?

Zur Lösung der genannten Aufgabenstellungen ist es erforderlich, eine Strategie zur inertierten Probennahme und inertierten Probenvorbereitung zu entwickeln. Die Charakterisierung der Schwermetallbindungsformen wird unter Verwendung einer modifizierten Form des häufig angewendeten sequenziellen BCR-Extraktionsschemas [9] durchgeführt. Die Untersuchung des Sauerstoffeinflusses auf die Schwermetallmobilität erfolgt über den Vergleich der jeweils bei inertierten und bei nicht-inertierten Bedingungen extrahierten Schwermetallanteile einer Probe. Aussagen zur Kontamination der Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“ werden mittels univariat-statistischer Methoden getroffen. Alle Fragestellungen hinsichtlich der Vorhersage von Daten und der aus den Datensätzen zu extrahierende Information werden mit Hilfe multivariat-statistischer Verfahren beantwortet.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Sediment und Boden

Im Wasserkörper stehender und fließender Gewässer befinden sich dispergierte Teilchen, die auf Grund ihrer größeren Dichte im Vergleich zu Wasser am Grund sedimentieren. Die fein im Wasser verteilten Partikel können anorganischer (mineralische Komponenten) und organischer Natur (Detritus) sein. Nach Einwirkung der Schwerkraft bilden diese am Gewässergrund Sedimente in Form einer lockeren Bodenschicht. Tab. 2-1 zeigt eine Unterteilung der Sedimente nach ihrer Korngröße.

**Tab. 2-1** Korngrößenklassen in Lockergesteinen (nach [10a, 11])

Bezeichnung	Korngröße in mm	Bezeichnung	Korngröße in $\mu\text{m}$
Grobkies	20 - 63	Grobschluff	20 - 63
Mittelkies	6.3 - 20	Mittelschluff	6.3 - 20
Feinkies	2.0 - 6.3	Feinschluff	2.0 - 6.3
Grobsand	0.63 - 2.0	Grobton	0.63 - 2.0
Mittelsand	0.20 - 0.63	Mittelton	0.20 - 0.63
Feinsand	0.063 - 0.2	Feinton	< 0.2

Mit sinkender Korngröße steigen die spezifische Oberfläche und der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff. Die Bindungsfähigkeit für Schwermetalle wird erhöht. Aus Gründen der Vergleichbarkeit bezieht man sich bei Angaben zu Sedimentproben somit immer auf die entsprechende Korngrößenfraktion.

In natürlichen Sedimenten ist das Redoxpotenzial, das vor allem durch mikrobielle Prozesse im Verlauf des Kohlenstoffabbaus bestimmt wird, sehr unterschiedlich. Idealisiert kann eine vertikale Schichtung mit von oben nach unten abnehmendem Redoxpotenzial angenommen werden. Auf eine aerobe Zone folgt die Zone der Manganreduktion, anschließend werden Nitrate, dann Eisenhydroxide und Sulfate verwertet. Meist sind nur die obersten Millimeter eines Sediments oxisch [12].

Ein Boden ist Teil der belebten oberen Erdkruste. Er ist nach unten durch festes oder lockeres Gestein, nach oben durch eine Vegetationsdecke oder die Atmosphäre begrenzt und geht seitlich in benachbarte Böden über. Böden bestehen aus Mineralien unterschiedlicher Art und Größe sowie organischen Stoffen (Humus). Minerale und Humus sind in bestimmter Weise im Raum angeordnet und bilden das Bodengefüge mit einem Hohlraumsystem. Dieses besteht aus Poren unterschiedlicher Größe und Form, die mit Bodenlösung (Wasser mit gelösten Sal-

zen), Bodenluft und Bodenorganismen gefüllt sind. Ein Boden besitzt Horizonte, die oben streuähnlich sind und nach unten gesteinsähnlich werden. In gut durchlüfteten Böden, in deren Bodenwasser viel gelöster Sauerstoff vorliegt, die hohe Anteile an oxidierten Verbindungen (Eisen- und Manganoxide/-hydroxide, Nitrate, Sulfate) besitzen und nur geringe Gehalte an leicht umsetzbarer organischer Substanz aufweisen, treten hohe positive Redoxpotenziale (bis + 0.8 V) auf. Niedrige z.T. negative Redoxpotenziale (bis -0.35 V) sind unter anaeroben Bedingungen, bei hohen Anteilen reduzierter Verbindungen ( $\text{Fe}^{2+}$ -,  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen) sowie leicht umsetzbarer organischer Substanz messbar. Diese Charakteristika sind zumeist in Stau- und Grundwasserböden, Überflutungsböden und Mooren gegeben. In humusreichen (hoher Anteil organischer Substanz) Horizonten findet dabei auf Grund der mikrobiell ausgelösten Redoxprozesse bereits nach wenigen Stunden Wassersättigung eine deutliche Abnahme der Redoxpotenziale statt. Fakultativ und obligat anaerobe Mikroorganismen reduzieren beispielsweise  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$ . Zersetzbare organische Substanzen werden zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , niedermolekularen aliphatischen Säuren (Essig-, Butter-, Milchsäure u.a.), Polyhydroxycarbonsäuren u.a. abgebaut. Parallel zu Veränderungen des Redoxpotenzials treten Wechsel des pH-Wertes ein. In schwach bis mäßig sauren Böden steigen die pH-Werte mit zunehmender Reduktion bis zu neutraler Reaktion hin an, da für die Reduktion oxidierter Substanzen Protonen verbraucht werden. Bei der Oxidation reduzierter Stoffe sinkt folglich der pH-Wert [10b, 13].

Böden spielen eine wesentliche Rolle im Stoffhaushalt von Ökosystemen. Sie steuern u.a. durch physikalische, chemische und biologische Prozesse die Umwandlung, Verlagerung, Anreicherung und den Abbau eines breiten Stoffspektrums und beeinflussen damit entscheidend die Standorteigenschaften für Flora und Fauna.

Sedimente und Böden wirken als Puffer gegenüber verschiedenen Umwelteinflüssen. Sedimente stellen für Schadstoffe in der wässrigen Phase eine Senke dar. Böden ermöglichen durch Schadstofffilterung die Bildung sauberen Grundwassers. Beide Kompartimente werden dabei aber selbst in nicht unerheblichem Maß belastet. Dem Schutz der Sedimente und Böden aber auch deren Sanierung gelten daher vielfältige Anstrengungen [2, 14, 15].

## 2.2 Schwermetalle in Sedimenten und Böden

Neben organischen Substanzen wie Pestiziden stellen besonders Schwermetalleinträge einen anthropogenen Belastungsfaktor für Böden dar [1a]. Schwermetalle können aber auch geogenen Quellen entstammen [16]. Seit Beginn der Industrialisierung sind sie jedoch in zunehmendem Maße durch anthropogenen Einfluss in Sedimente und Böden eingetragen worden und haben dort z.T. gravierende Umweltprobleme hervorgerufen. Ihr Eintrag und ihre Anreicherung erfolgten und erfolgen unter anderem [17]:

- durch Immissionen äolisch transportierter Niederschläge und Stäube [18, 19],
- durch Akkumulation suspendierter und gelöster Stoffe aus Fließgewässern [20, 21],
- über das Ausbringen von Klärschlämmen und Siedlungsabfällen,
- über das Ausbringen von Stoffen, die im Zusammenhang mit der landwirtschaftlichen Produktion eingesetzt wurden,
- durch Ablagerung und Deponierung von gasförmigen, flüssigen oder festen Produktionsrückständen und Abfällen, hauptsächlich aus metallverarbeitenden Betrieben, der Elektroindustrie/Galvanik, der Farben herstellenden und verarbeitenden Industrie und von Zementwerken [22-26] sowie
- durch Deposition von Rückständen, die beim Bergbau und der Verhüttung anfallen.

Auf Grund der Vielzahl potenzieller Eintragungspfade sowie der Größenordnung und Dauer des Eintrages werden die geogenen Hintergrundwerte stellenweise deutlich überschritten. Dabei sind nicht nur Regionen in unmittelbarer Nähe entsprechender Emittenten betroffen, sondern auch Standorte abseits direkter Industrieinflüsse. Zur Erfassung des durch Schwermetalleintritt verursachten Gefährdungspotenzials ist das Wissen um die jeweiligen anthropogenen und geogenen Schwermetallanteile erforderlich. Dabei geht nur von den Schwermetallen Gefahr aus, die mobil bzw. mobilisierbar sind und so durch Eintritt in andere Kompartimente, wie Grundwasser, Fluss- und Seewasser oder Pflanzenakkumulation in Nahrungsketten gelangen können [27]. Schwermetalle können in interne Prozessabläufe von Lebewesen und Pflanzen eingreifen und damit zum Teil unwiderrufliche Veränderungen bei Mensch und Tier aber auch bei Pflanzen hervorrufen, die das ökologische Gleichgewicht massiv stören können.

Schwermetalle sind chemische Elemente, die zur Gruppe der Metalle gehören und eine Dichte von  $\geq 5 \text{ g/cm}^3$  aufweisen. Wie alle Metalle leiten sie den elektrischen Strom, besitzen eine hohe Wärmeleitfähigkeit, sind mit Ausnahme des Quecksilbers bei Raumtemperatur fest, lö-

sen sich nicht in Wasser und typischen organischen Lösungsmitteln, wohl aber meist in Metallschmelzen, glänzen stark und lassen sich z.B. durch Druck relativ leicht mechanisch verformen [28a]. Die ökologische Wirksamkeit der Schwermetalle hängt von den jeweiligen physikalisch-chemischen Eigenschaften und von den vorliegenden Bindungsformen ab [1a]. Schwermetalle können in Sedimenten und Böden u.a. als freie Metallkationen, als anorganische und organische Komplexe und als Chelate gebunden vorkommen sowie an hochmolekulare Huminstoffe oder an hochdispergierten Kolloiden (z.B. Tonminerale) adsorbiert vorliegen [29]. Immobilisierung und Remobilisierung der Schwermetalle zwischen fester und flüssiger Phase werden dabei durch Adsorptions-Desorptions-Prozesse und Präzipitations-Lösungs-Reaktionen bestimmt. Beeinflusst wird die Metallreaktivität auch durch Komplexbildungen und Redoxreaktionen.

In Tab. 2-2 sind neben häufig vorkommenden Bindungsformen Reaktionen angegeben, die zu einer Freisetzung der Metalle als Kationen oder lösliche Komplexe führen. Abb. 2-1 zeigt Kreisläufe und Reaktionen von Metallen in Gewässern.

**Tab. 2-2** Reaktionen, die zur Metallfreisetzung führen (modifiziert nach [1a])

Bindungsform, Vorkommen	Prinzipreaktionen		
Austauschbar gebunden (gebunden an Tonminerale wie Kaolinit oder Montmorillonit)	$\begin{array}{l} \text{---} M_1^{2+} + M_2^{2+} \\ \text{---} M^{2+} + 2 H^+ \\ \text{---} M^{2+} + n L \end{array}$	$\begin{array}{l} \circ \\ \circ \\ \circ \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{---} M_2^{2+} + M_1^{2+} \\ \text{---} (2H^+) + M^{2+} \\ \text{---} + ML_n^{2+} \end{array}$
Adsorptiv gebunden	$\begin{array}{l} \text{---} M^{2+} \\ \text{---} M^{2+} + n L \end{array}$	$\begin{array}{l} \circ \\ \oplus^+ \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{---} + M^{2+} \\ \text{---} + ML_n^{2+} \end{array}$
Schwerlösliche (anorganische) Verbindungen	$\left. \begin{array}{l} MCO_3 \\ MS \\ M(OH)_2 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} \circ \\ \oplus^L \end{array}$	$\begin{array}{l} M^{2+} + \dots \\ ML_n^{2+} + \dots \end{array}$
Komplex mit (organischen) Liganden	$ML_n$	$\circ$	$M^{2+} + \dots$

☐ Boden- oder Sedimentbestandteil; L Ligand; M Metall

Bei der Untersuchung von Schwermetallspezies in Sedimenten und Böden muss immer berücksichtigt werden, dass diese mit Wasser (z.B. Porenwasser, Regenwasser, Grundwasser) in Wechselwirkung stehen. An der Phasengrenze fest/flüssig finden Fällungs- und Lösungsvorgänge sowie Adsorptions- und Desorptionsprozesse statt. Dabei kann je nach Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Redoxpotenzial, Konzentration der Komplexbilder) ein Übergang der Schwermetallspezies von der wässrigen zur festen Phase (Immobilisierung) bzw. umgekehrt (Remobilisierung) erfolgen. Für die Lösungs- bzw. Fällungsreaktion soll dies am Beispiel der Schwermetallsulfide kurz diskutiert werden [30]. Es werden vereinfachend nur ein Schwermetall und neben dem Sulfidion kein weiterer Bindungspartner berücksichtigt. Das Löslich-

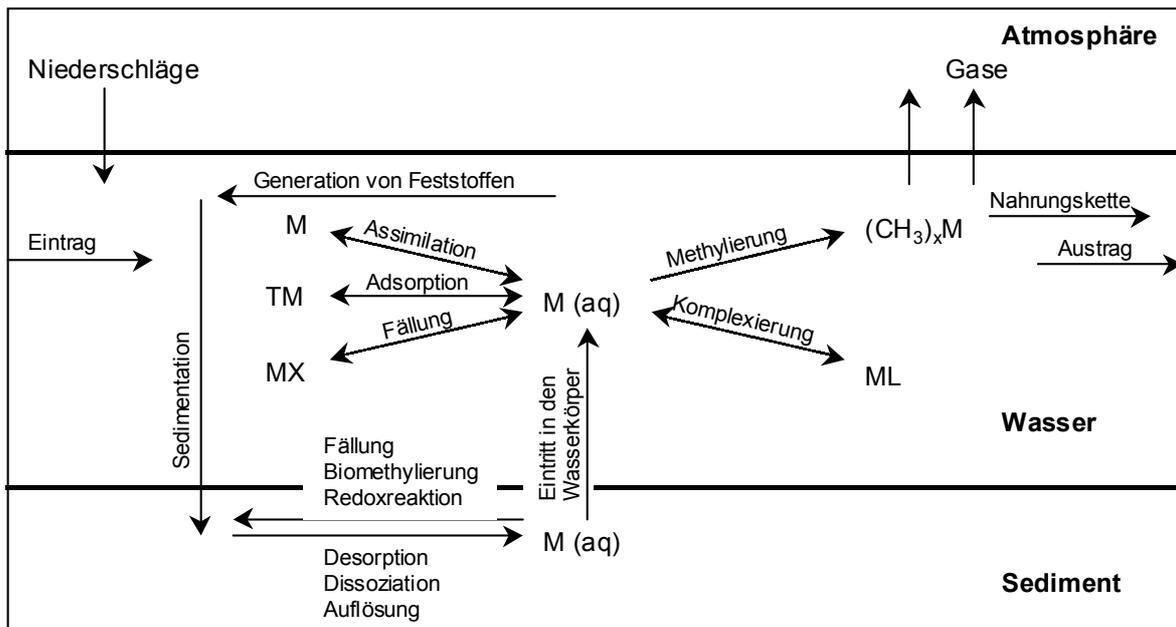
keitsprodukt  $K_L$  für ein Metallsulfid  $MeS$  und die Dissoziationsgleichgewichte für  $H_2S$  sind in den Gl. 2-1 bis 2-3 formuliert:



Durch Einsetzen der Gl. 2-1 und 2-2 in 2-3 folgt Gl. 2-4, die die Metallkonzentration in Wasser beschreibt:

$$c(Me^{2+}) = \frac{K_L \cdot c^2(H_3O^+)}{K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot c(H_2S)} \quad (2-4)$$

Aus Gl. 2-4 folgt, dass die Remobilisierung von schwerlöslichen Metallsulfiden bei niedrigem pH-Wert und geringer Schwefelwasserstoffkonzentration bevorzugt ist.



M Metall; L Ligand; T Tonmineral; X Halogenid-Anion

**Abb. 2-1** Kreisläufe und Reaktionen von Metallen in Gewässern (modifiziert nach [1a])

Die Bindung der Schwermetalle in Sedimenten und Böden erfolgt vielfach durch Adsorptionsprozesse [10c]. Die Adsorptionsvorgänge sind abhängig von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schwermetalle (Ionenradien, Größe der Hydrathülle etc.) und erfolgen hauptsächlich an Tonmineralien, Oxiden/Hydroxiden, Huminstoffen, Ton-Humus-Komplexen und Carbonaten. Im Rahmen der Sediment- und Bodenbildung erfolgt der Einbau

von Schwermetallen in Kristallgitter, die aber unter natürlichen Bedingungen kaum mobilisiert werden können.

Führen Prozesse in Sedimenten und Böden zu Lösungsvorgängen oder Komplexbildungsreaktionen, können Schwermetalle mobilisiert und in die wässrige Phase ausgewaschen und/oder von Organismen aufgenommen werden. Dabei kann Akkumulation in Pflanzen, Tieren oder Menschen eintreten. Eine Reihe von Metallen, die für den Körper als so genannte Spurenelemente essenziell sind [31], können bei zu hoher Dosis oder zu hoher Expositionsdauer irreversible Wirkungen hervorrufen und damit toxisch wirken [5b].

Da einige Schwermetalle bereits in geringen Konzentrationen stark schädigend oder sogar toxisch wirken, ist die Kenntnis deren Dosis-Wirkungs-Beziehung (Habersche Regel) [32] für die Festlegung entsprechender Grenzwerte zum Schutz von Sedimenten und Böden erforderlich. Die schädigende bzw. toxische Wirkung von Schwermetallen basiert auf der Reaktion von Schwermetallionen oder -verbindungen mit biologischen Systemen. Die toxische Wirkung beruht dabei zumeist auf der chemischen Deaktivierung von Enzymen. Zweiwertige Übergangsmetalle reagieren leicht mit den Sulfhydryl-, Amino- und Iminogruppen von Proteinen. Werden Elemente wie beispielsweise Eisen, Kupfer und Zink in Metalloenzymen durch andere Schwermetalle wie z.B. Cadmium ersetzt, wird dabei die Enzymfunktion außer Kraft gesetzt [5c, 33]. In Tab. 2-3 sind vereinfacht die konzentrationsabhängigen Wirkungen einiger Schwermetalle auf Mensch/Tier und Pflanze zusammengestellt.

**Tab. 2-3** Klassifizierung ökologisch bedeutsamer Schwermetalle [nach 1, 17, 33]

	Blei	Cadmium	Chrom	Cobalt	Eisen	Kupfer	Mangan	Nickel	Zink
<b>Mensch/Tier</b>									
Essenziell			•	•	•	•	•	•	•
Toxisch	•	•	•			•			
<b>Pflanze</b>									
Essenziell			•		•	•	•		•
Toxisch	•	•	•			•	•	•	•

Der Speziation kommt entscheidende Bedeutung für die Toxizität des einzelnen Schwermetalls zu. So sind Chrom(VI)-Verbindungen 100- bis 1000-mal gefährlicher als die häufiger vorkommenden Chrom(III)-Verbindungen. Erwähnt werden muss auch, dass zu niedrige Dosen essenzieller Schwermetalle ebenso schädigend wirken können. Zinkmangel beispielsweise hat für Pflanzen, Tiere und Menschen stärkere Auswirkungen als Zinküberdosen.

Für weitere Informationen zu natürlichen Vorkommen von Schwermetallen, deren Herstellung, Verwendung, ihrer Emissions- und Immissionssituation sowie zur Wirkung auf Pflanzen, Tiere und den Menschen wird auf entsprechende Fachliteratur verwiesen [34, 35].

## 2.3 Beeinflussung der Schwermetallmobilität

Schwermetalle können wie alle Schadstoffe nur dann toxisch wirken, wenn sie von den entsprechenden Organismen aufgenommen werden, also bioverfügbar sind. Die Bioverfügbarkeit von Schwermetallen steht in engem Zusammenhang mit deren chemischer Speziation, d.h., deren vorliegenden Bindungsformen (Tab. 2-2). Alle nicht stabilen Schwermetallbindungsformen können durch bestimmte Eigenschaften des Umweltmediums verändert werden. Die Mobilisierung bzw. Demobilisierung von Schwermetallen und damit ihre Bioverfügbarkeit wird von folgenden Hauptfaktoren beeinflusst, auf die im folgenden näher eingegangen wird:

- pH-Wert
- Spezifische Oberfläche des Adsorbens
- Redoxpotenzial
- Konzentration anorganischer Liganden (Gesamthärte bzw. Alkalinität)
- Konzentration an natürlichen organischen Liganden (Komplexbildner)
- Konzentration an Umweltchemikalien mit Komplex- bzw. Chelateigenschaften

### 2.3.1 pH-Wert

Den stärksten Einfluss auf die Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit besitzt der pH-Wert; oft wird auch von Sediment- und Bodenacidität gesprochen [36]. Höhere pH-Werte vermindern die Schwermetallverfügbarkeit. Bei steigenden pH-Werten nimmt die Schwermetallmobilität in der Reihenfolge  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$  ab [10d]. Eine zunehmende Sediment- bzw. Bodenversauerung bewirkt eine z.T. erhebliche Schwermetallmobilisierung. Cadmium- und Zinkionen als gut bewegliche Ionen werden bereits bei pH-Werten  $< 7$  verstärkt freigesetzt. Die äußerst unbeweglichen Blei-, Cobalt- und Chromionen gehen erst bei niedrigeren pH-Werten ( $< 5$ ) in die wässrige Phase über [1, 17]. In Abb. 2-2 ist die Speziation von Cadmium und Blei in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass Cadmium bereits bei einem pH-Wert von 7 zu 80 % als freies  $\text{Cd}^{2+}$ -Ion vorliegt. Die im pH-Bereich 4 bis 7 ebenfalls vorliegenden Cadmiumspezies  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CdCl}^+$ -Kation und  $\text{CdHCO}_3^+$ -Kation sind wasserlöslich und damit mobil. Für die Toxizität von Schwermetallen sind jedoch hauptsächlich die freien Metallionen bzw. deren Aquo-Komplexe verantwortlich, da diese mit den Rezeptoren der Zelle interagieren [5b]. Blei liegt erst bei einem pH-Wert von 5 bis 6 zu 80-90 % als freies und damit mobiles und bioverfügbares freies  $\text{Pb}^{2+}$ -Kation vor. Bei höheren pH-Werten dominieren  $\text{PbCO}_3$  und  $\text{Pb(OH)}_2$ .

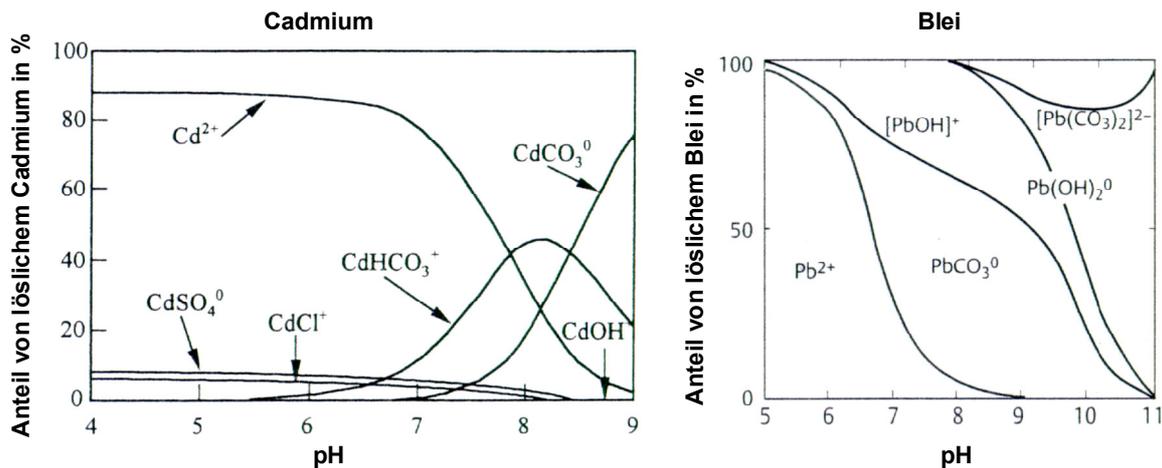


Abb. 2-2 Speziation von Cadmium [35] und Blei [5a] in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 25 °C

### 2.3.2 Spezifische Oberfläche des Adsorbens

Die wichtigsten Adsorbentien für Schwermetalle in Sedimenten und Böden sind Tonminerale, Metalloxide und -hydroxide sowie organische Substanzen.

Tonminerale sind schichtförmig aufgebaute, reaktive, quellförmige Alumosilikate mit großen spezifischen Oberflächen. Sie bilden meist blättchenförmige Kristalle und gehören daher zu den Schicht- oder Phyllosilicaten. Der wichtigste Vertreter der Tonminerale in Böden ist neben Kaolinit  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  vor allem Montmorillonit  $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , der zwischen seinen Schichten Wasser einlagern kann. Durch Gitterfehler ( $\text{Al}^{3+}$ -Kationen sind beispielsweise durch  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen ersetzt) entstehen negative Überschussladungen in den Schichten, die durch positive Ladungen von hydratisierten Nährstoffkationen wie  $\text{K}^+$ - oder  $\text{Ca}^{2+}$ -Kationen aber auch Schwermetallkationen wieder neutralisiert werden können [1, 10e]. Je höher der Anteil an Tonmineralen im Boden ist, desto mehr Adsorptionsflächen für Kationen also auch Schwermetallkationen stehen zur Verfügung.

Metalloxide und -hydroxide, hauptsächlich Aluminium-, Eisen- und Manganverbindungen, zeigen eine hohe, mit steigendem pH-Wert zunehmende Adsorptionskapazität für Schwermetalle. Die Metalle werden in der Regel an den Oxid- und Hydroxidoberflächen adsorbiert.

Auch die Konzentration an organischer Substanz in Sedimenten und Böden beeinflusst die Schwermetallmobilität und damit deren Verfügbarkeit. Die hochmolekularen Huminstoffe weisen unterschiedliche Säurestärken auf, die hauptsächlich aus der Freisetzung der Protonen aus Carboxyl- und phenolischen OH-Gruppen resultieren. Je nach Aufbau und Art der Huminstoffverbindung bilden sich dabei lösliche Komplexe oder schwerlösliche organische Schwermetallverbindungen. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Bindungsfähigkeit für Schwermetalle zu. Hohe Anteile leicht zersetzbarer organischer Substanzen in pH-neutralen

Böden führen zu einer Mobilitätserhöhung der Schwermetalle wohingegen stark zersetzte hochmolekulare feste Huminstoffe zu einer stärkeren Fixierung von Metallen führen. Die Mobilisierung der Schwermetalle ist auf die niedermolekularen, löslichen organischen Komplexbildner zurückzuführen, die in leicht zersetzbaren Substanzen vorliegen.

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) beschreibt die Gesamtheit der austauschbaren Kationen in Böden und z.T. auch Sedimenten [10c], d.h., je höher die KAK, desto mehr Schwermetalle können sorbiert werden. Die KAK steigt mit zunehmendem pH-Wert und der spezifischen Oberfläche der Sorbenzien an.

### 2.3.3 Redoxpotenzial

Bei Sauerstoffmangel bilden sich in Sedimenten und Böden mit einem nur geringen Anteil an organischer Substanz bevorzugt schwerlösliche Metallsulfide. In huminstoffreichen Böden verläuft der mikrobielle Abbau organischer Substanz unter reduzierenden Bedingungen nur unvollständig. Die sich verstärkt bildenden Stoffe zeigen eine hohe komplexierende Wirkung und erhöhen dadurch die Schwermetallmobilität. In Abb. 2-3 sind einige in Sedimenten und Böden stattfindenden Redoxreaktionen mit ihren Redoxpotenzialbereichen angegeben.

Der Einfluss des Redoxpotenzials, meist in Kombination mit dem pH-Wert, auf die Mobilisierung von Schwermetallen war und ist Untersuchungsgegenstand verschiedener Forschungsgruppen [37-41]. Dabei wurden, wie im Folgenden gezeigt wird, die Untersuchungen nahezu ausschließlich an Sedimenten durchgeführt.

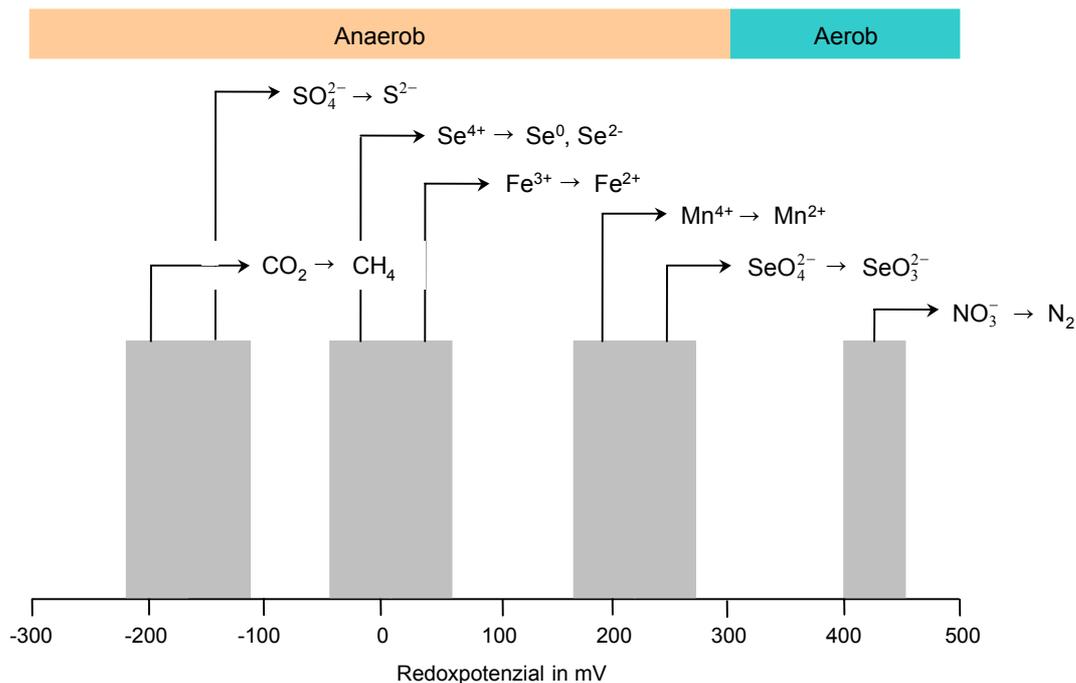


Abb. 2-3 Auswahl an Redoxsystemen in Sedimenten und Böden bei pH 7 (modifiziert nach [16, 18])

So konnten CALMANO et al. [37] in kontaminierten Sedimenten des Hamburger Hafens für Cadmium und Zink Veränderungen der Bindungsformen in aufeinanderfolgenden Redoxzyklen feststellen. Am Ende der einzelnen Oxidationszyklen war eine Zunahme der Cadmium- und Zinkkonzentrationen in der mobilen wässrigen Phase zu Lasten der organisch-sulfidischen Form feststellbar. Diese Ergebnisse wurden von ZOUMIS et al. [38] am Beispiel von Muldesedimenten bestätigt. Nach der Oxidation verschoben sich hier die organisch-sulfidischen Cadmium- und Zinkanteile hin zum carbonatisch gebundenen Teil. LORENZ [39] fand für Eisen und Mangan unter aeroben Bedingungen eine geringe bis mäßige Remobilisierung durch EDTA und NTA als Komplexbildner, bei anaeroben Bedingungen dagegen eine starke Remobilisierung aus dem Sediment- in den Wasserkörper. BUYKX et al. [40] stellten nach sequenzieller Extraktion von Flusssedimenten fest, dass Belüftung eine Freisetzung von Cadmium und Zink aus Sulfiden bewirkt. Eine Beeinflussung der Speziation von Blei, Kupfer, Mangan und Nickel durch Belüftung konnte nicht nachgewiesen werden. Bei der Analyse von mittelbelasteten Flusssedimenten konnten EINAX und NISCHWITZ [41] einen Effekt des Sauerstoffs auf die Schwermetallmobilität nachweisen. Während Eisen und Mangan unter sauerstofffreien Bedingungen eine höhere Mobilität aufweisen, sind Blei, Cadmium und Zink bei nicht-inerter Arbeitsweise mobiler. An dieser Stelle setzen die eigenen Untersuchungen ein. Es wird untersucht, welche Auswirkungen das Redoxpotenzial, das durch die Probenahme entscheidend beeinflusst werden kann, auf die Mobilität einzelner ökotoxikologisch relevanter Schwermetalle hat.

#### **2.3.4 Konzentration an Liganden**

Hohe Salzkonzentrationen können zur Remobilisierung von Schwermetallen führen. Die adsorbierten Schwermetalle werden durch entsprechende Salzkationen substituiert und liegen als freie Kationen oder Aquo-Komplexe vor. Schwermetallkationen werden durch Anionen, besonders Chloridanionen, im Wasser komplexiert. Dabei haben die verschiedenen Chlorokomplexe wie  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CoCl}_4^{2-}$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  [28b] die größte Bedeutung.

Huminstoffe werden aus dem Stoffangebot im Boden von Bodentieren und Mikroorganismen gebildet. Es handelt sich dabei um hochmolekulare organische Verbindungen, meist dunkler Farbe, mit einer großen spezifischen Oberfläche sowie einer nicht klar definierten Struktur [1c]. Eine Unterteilung der Huminstoffe nach strukturechemischen Gesichtspunkten ist auf Grund ihrer heterogenen Zusammensetzung nicht möglich. Basierend auf ihren Lösungssei-

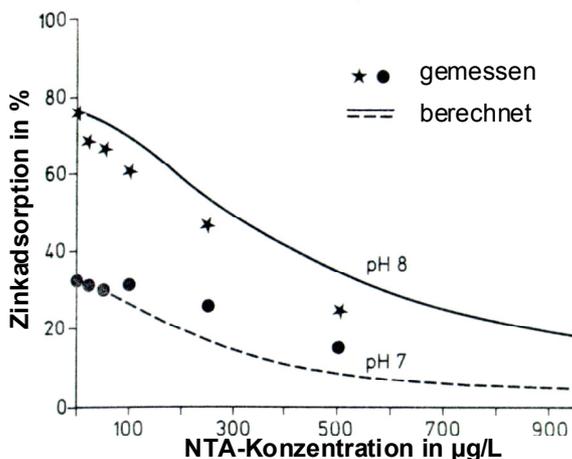
genschaften unterscheidet man jedoch zwischen Fulvinsäuren (im stark Sauren und Basischen löslich), Huminsäuren (löslich in Basen, unlöslich in starken Säuren) und Huminen (unlöslich in sauren und basischen Lösungen) [42]. Die wichtigsten funktionellen Gruppen in Huminstoffen sind in Tab. 2-4 aufgelistet.

**Tab. 2-4** Wichtige funktionelle Gruppen in Huminstoffen [aus 1]

Funktionelle Gruppe	
Carboxyl	-COOH
Carbonyl	-CO-
Amino	-NH <sub>2</sub>
Imino	-NH-
Hydroxy	-OH
Sulphydryl	-SH

Diese funktionellen Gruppen ermöglichen es den Huminstoffen als Liganden für Schwermetallkationen zu wirken und damit deren Mobilität zu beeinflussen. LINNIK [43] fand, dass Huminstoffe, besonders Fulvinsäuren, 45 bis 80 % der im untersuchten Fluss vorliegenden Schwermetalle in Form von organischen Komplexen stabilisierten. Eine hohe Affinität zu Huminstoffen besitzen Cu<sup>2+</sup>-, Fe<sup>3+</sup>- und Pb<sup>2+</sup>-Kationen [44]. Die Metallionen werden vor allem an Carboxy- und phenolische Hydroxygruppen gebunden [5a, 42].

Auch synthetische organische Stoffe mit mehreren Bindungsstellen sind starke Komplexbildner für Metalle. Die den Waschmitteln als Enthärter oder Stabilisatoren zugesetzten Stoffe wie EDTA oder NTA sind typische synthetische Komplexbildner, die über das Abwasser in die Umwelt gelangen können. Die Komplexbildungskonstanten von EDTA-Komplexen sind im Vergleich zu Halogenokomplexen höher; diese Komplexe sind also stabiler.



**Abb. 2-4** Abhängigkeit der Zinkadsorption (Sediment) von der NTA-Konzentration im Wasser (aus [36])

Grund ist der hier wirkende Chelateffekt: Komplexe mit mehrzähligen Liganden, Chelatliganden (z.B. EDTA, NTA), sind beständiger als Komplexe mit vergleichbaren einzähligen Liganden (z.B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) [28c]. In Abb. 2-4 ist deutlich die Abnahme der Zinkadsorption eines Sediments bei steigender NTA-Konzentration zu sehen.

## 2.4 Methoden der Speziesanalytik in festen Proben

In der instrumentellen Analytik gibt es praktisch keine elementspezies-spezifischen Detektoren gemäß der Definition von DANZER [45]. Danach wird Spezifität in Bezug auf eine Einzelkomponentenanalyse definiert als ungestörte Messung einer einzelnen Komponente in einer realen Matrix mittels eines bestimmten Sensors (z.B. Messung von emittierter oder absorbierter Strahlung bei einer festen Wellenlänge). Da aus Gründen der Effizienz die Bestimmung mehrerer Elementspezies mit einer Methode angestrebt wird, werden elementspezies-selektive Analysenverfahren entwickelt [46], mit denen „einzelne Analyte in Mischungen oder Matrices bestimmt werden können, ohne dass Interferenzen mit anderen Komponenten von ähnlichem (chemischem und physikalischem) Verhalten auftreten.“ [47].

Betrachtet man Speziesanalytik nach EVANS auch im Hinblick auf folgende Fragestellungen:

- Welche chemische Form liegt vor?
- Welche Struktur besitzt der Analyt?
- Wie mobil oder verfügbar ist der Analyt?
- Wie ist der Analyt in der Probe verteilt?
- Wie stabil ist der Analyt?

dann ist nicht allein die genaue Bestimmung von Konzentration und Struktur des Analyten von Interesse, sondern auch dessen chemisches, physikalisches und zeitliches Verhalten in biogeochemischen Systemen [48].

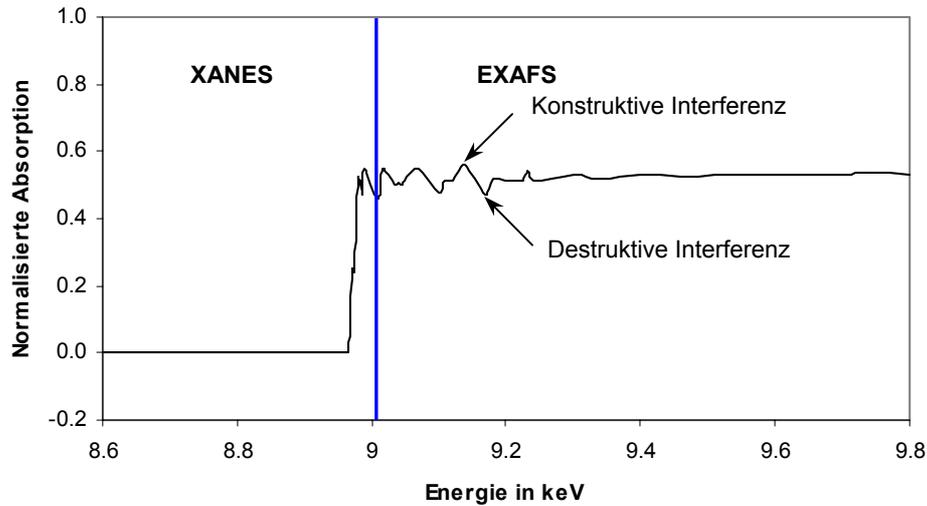
### 2.4.1 Direkte Methoden

Es existieren nur für eine geringe Zahl von Elementspezies in einfachen Matrices elementspezies-selektive Detektoren. Die polarografische Bestimmung von Metallionen in Wasser ist ein Beispiel [49]. Für feste Proben sind zur direkten Charakterisierung von Spurenelementspezies nur wenige Methoden verfügbar. Da die Proben in ihrer festen Form analysiert werden sollen, kommen nur Methoden in Betracht, die sowohl speziesselektive Information liefern als auch

für die Analyse fester Proben geeignet sind. Chemische Bindungsformen und funktionelle Gruppen in Festkörpern können z.B. mit Infrarotspektroskopie, Ramanspektroskopie oder Kernresonanzspektroskopie identifiziert werden [50, 51]. Diese Methoden eignen sich nur für einfache Matrices mit vergleichsweise hohen Analytgehalten. Zur Analyse realer Umweltproben reichen sowohl die Nachweisgrenzen als auch deren Selektivität nicht aus. Berücksichtigt werden müssen auch die speziellen Probleme der Festkörperanalytik wie Homogenität, lokale Auflösung bzw. Tiefenauflösung, Oberflächenkontamination sowie Herstellung geeigneter Kalibrationsproben. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie ist eine qualitative und ggf. halbquantitative Charakterisierung kristalliner Mischphasen z.B. in Sedimenten und Böden möglich. Zuverlässig können aber nur Hauptbestandteile (ca. > 5 Ma%) erfasst werden. Für die eindeutige Identifizierung von Kupfermineralien in Minenabraummaterial reichte die Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie bei einem Gesamtkupfergehalt von ca. 0.1 % nicht aus [52].

Eine aussichtsreichere Methode ist die Röntgenabsorptions-Feinstrukturspektroskopie (XAFS), die als X-ray near edge structure (XANES) und als extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) Anwendung findet [53]. Dabei wird eine Festprobe hochenergetischer Röntgenstrahlung ausgesetzt, durch die Photoelektronen aus inneren Elektronenschalen der Atome freigesetzt werden. Die auftretenden spezifischen elektronischen Streuphänomene werden durch das die Röntgenstrahlung absorbierende Atom und dessen Nachbaratome hervorgerufen. Entspricht die eingestrahlte monofrequente Röntgenenergie der Elektronenbindungsenergie des zu untersuchenden Atoms, tritt Energieabsorption ein. Der Prozess dieser Energieabsorption ist verbunden mit einem deutlichen Anstieg der von der Probe absorbierten Energie und wird Absorptionskante genannt. Im Spektrum wird diese Absorptionskante in der XANES-Region aufgezeichnet (Abb. 2-5). Die Lage der Absorptionskante ist damit charakteristisch für das zu untersuchende Element. Da der Oxidationszustand eines Elements die Lage der Absorptionskante entscheidend bestimmt, gibt das XANES-Spektrum Auskunft über die vorliegende Elementspezies. Die EXAFS-Region im Spektrum beginnt ab einer Energie, die etwa 50 eV über der der Absorptionskante liegt. Sie wird definiert als die Stelle, an der die Wellenlänge des emittierten Photoelektrons (Welle-Teilchen-Dualismus) dem Abstand zwischen dem absorbierenden Atom und seinen nächsten Nachbaratomen gleicht. Das vom absorbierenden Atom emittierte Photoelektron interagiert mit seinen Nachbaratomen (scatter). Gleichzeitig interferieren rückgestreute Photoelektronen der Nachbaratome mit emittierten Photoelektronen des absorbierenden Atoms (backscatter). Die Wechselwirkungen zwischen

scatter- und backscatter-Photoelektronen (Wellen) erzeugen die EXAFS-Oszillationen im Spektrum (Abb. 2-5).



**Abb. 2-5** Normalisiertes K-Absorptionskanten-XANES-Spektrum einer Kupfer(0)-Folie (modifiziert nach [53])

Die Struktur des Absorptionsspektrums gibt Information über Atomabstände, Koordinationszahl und Identität der nächsten Nachbaratome [53].

Im Idealfall unterscheiden sich die Spektren verschiedener reiner Vergleichsspezies eines Elementes ausreichend, so dass jede Substanz ihr eigenes charakteristisches Muster aufweist. Zur Identifikation dieser Vergleichsspezies in einer Realprobe wird das Absorptionsspektrum der Probe durch mathematische Modellierung als Linearkombination der Vergleichsspektren dargestellt. Im Allgemeinen steht aber kein vollständiger Satz an Referenzsubstanzen zur Verfügung, so dass nicht sichergestellt werden kann, dass die berechnete „beste Linearkombination“ eine eindeutige Lösung der Spektrenanpassung darstellt. Limitierend ist weiterhin, dass die Methode nur semiquantitative Ergebnisse liefert [54], so dass Nebenbestandteile z.T. „übersehen“ werden können [55]. So wird die Nachweisgrenze zur Bestimmung verschiedener Bleispezies in bleikontaminierten Böden mit 40 g/kg angegeben [56]. Für die Charakterisierung von Quecksilberspezies in Minenabraummaterial reichte ein Mindestquecksilbergehalt von 100 mg/kg aus. Die Präzision für die quantitative Bestimmung synthetischer Mischungen aus zwei und drei Komponenten betrug dabei aber  $\pm 25\%$  [57].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die derzeit zur Verfügung stehenden Methoden zur direkten Elementspeziescharakterisierung in festen Proben überwiegend qualitative und ggf. semiquantitative Information ermöglichen, wobei die Nachweisgrenzen und die Selektivität für die Bestimmung von Spurenelementspezies nicht ausreichen.

## 2.4.2 Indirekte Methoden

Bei indirekten Verfahren wird die Zielspezies durch Extraktion in Lösung überführt. Eine Optimierung zahlreicher Parameter im Hinblick auf die Stabilität der Zielspezies und eine hohe Extraktionseffizienz sind erforderlich. Zwischen beiden Optimierungszielen muss ein Kompromiss gefunden werden, da die Speziesstabilität meist schonende Extraktionsbedingungen erfordert, hingegen die Extraktionsausbeute durch aggressivere Bedingungen erhöht wird [58]. Sedimente und Böden werden im Unterschied zu biologischem Material (vorteilhaft für die Speziesstabilität) meist zuvor getrocknet (kein Einfluss der Wassergehalte auf das Analyseergebnis). Die Extraktionsausbeute hängt entscheidend von der Zusammensetzung des Lösungsmittels und dem Extraktionsmittel-Feststoff-Verhältnis ab. Eine gute Löslichkeit der Zielspezies wird erreicht, wenn die Polarität des Lösungsmittels deren Hydrophilie bzw. Lipophilie angepasst ist und die Matrixbestandteile im Extraktionsmittel möglichst wenig löslich sind. Der Sauerstoffgehalt in der Extraktionsatmosphäre kann bei reduzierenden Spezies zur Oxidation und damit zur Veränderung der ursprünglichen Spezies führen. Die Extraktion muss daher unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Zur Steigerung der Extraktionsausbeute wird dem Extraktionsgemisch häufig Energie z.B. in Form von Wärme oder Mikrowellenanregung [59] zugeführt. Die Extraktion wird entweder einstufig durchgeführt, d.h., als einmalige Extraktion mit nur einem Extraktionsmittel oder stufenweise mit unterschiedlichen Lösungsmitteln, deren Aggressivität von Stufe zu Stufe erhöht wird. Man spricht hierbei von sequenzieller Extraktion [6]. Bei dieser üblichen Methode ist nicht die spezieserhaltende Extraktion mit nachfolgender Analyse der Spezies in den Extrakten das Ziel, sondern eine operationell definierte Fraktionierung der Gesamtgehalte. Die Löslichkeit der Spezies im entsprechenden Lösungsmittel bestimmt die qualitative Zuordnung zu einer Fraktion. Es werden nur die Elementgesamtgehalte in den Extrakten bestimmt. Unter schonenden Extraktionsbedingungen werden alle besonders mobilen Spezies extrahiert. Je aggressiver die Lösungsmittel werden, desto höher wird die Konzentration an extrahierten Spezies, die unter realen Bedingungen nur schwer oder gar nicht mobilisierbar sind. Die sequenzielle Extraktion wird zur Abschätzung der Mobilität verschiedener Elemente in Sedimenten und Böden nahezu ausschließlich eingesetzt. Es wurden verschiedene Extraktionssequenzen entwickelt [6, 60], deren Ergebnisse immer nur unter Angabe des jeweils verwendeten Schemas vergleichbar sind [61]. Zur Harmonisierung wurde auf europäischer Ebene ein dreistufiges Modell entwickelt [62], das in modifizierter Form auch für die eigenen Untersuchungen Anwendung fand (Tab. 2-5). Ein sequenzielles Extraktionsschema mit nur vier Stufen mag im Vergleich mit anderen mehrstufigen Schemata weniger detaillierte Information zu den Metallbindungsformen lie-

fern. Jedoch nehmen mit steigender Anzahl der Extraktionsstufen die Unsicherheiten während des Gesamtprozesses und damit letztlich der Ergebnisse zu [63].

**Tab. 2-5** Modifiziertes BCR-Extraktionsschema (nach [62]) mit Angaben zu Metallbindungsformen und -mobilität

Fraktion	Extraktionsmittel und -zeit	Metallbindungsformen	Metallmobilität
1 Austauschbar und carbonatisch	0.11 M Essigsäure; 16 h	Oberflächliche Adsorption Bindung an Carbonate	Sehr leicht mobilisierbar
2 Leicht reduzierbar	0.1 M Hydroxylammoniumchloridlösung (pH 2); 16 h	Bindung an Eisen- und Manganoxide/-hydroxide	Mäßig mobilisierbar
3 Oxidierbar	35 %-ige Wasserstoffperoxidlösung, 1M Ammoniumacetatlösung (pH 2); 16 h	Bindung an organische Substanz und Sulfide	Schwer mobilisierbar
4 Königswasserlöslich (Residual)	Königswasser; 79 min	Bindung im Kristallgitter von Mineralien	Unter natürlichen Bedingungen nicht mobilisierbar

Neben der Auswahl des Extraktionsmittels ist bei der Optimierung einer Extraktionsvorschrift die Wahl des richtigen Lösungsmittel-Feststoff-Verhältnisses (Vermeidung von Extraktübersättigung) und eine ausreichende Extraktionszeit zur Gewährleistung der Gleichgewichtseinstellung von Bedeutung. Es wird im Zusammenhang mit sequenziellen Extraktionen von Mitfällung (coprecipitation), Wiederfällung (reprecipitation) und Readsorption der zuvor gelösten Metalle berichtet [64]. Zur Vermeidung einer Readsorption bereits gelöster Spezies werden insbesondere in der oxidierbaren Fraktion Acetate als komplexbildende Extraktionsmittel eingesetzt.

Die sequenzielle Extraktion ist das einzige analytische Verfahren, das qualitative und vor allem quantitative Aussagen zu Bindungsformen und Mobilität von Schwermetallen ermöglicht. Der instrumentelle Aufwand ist verhältnismäßig gering, die Schwermetallanalytik kann mit den im Routinebetrieb eingesetzten Geräten wie ICP-MS, ICP-OES und AAS durchgeführt werden.

## 2.5 Chemometrische Methoden

Im Bereich der Umweltforschung sind die Untersuchungsobjekte oftmals Mehrkomponenten- und Vielphasensysteme, gekennzeichnet durch inhomogene Stoffverteilungen sowie räumliche und zeitliche Änderungen der Schadstoffkonzentrationen. Umweltdaten sind folglich durch hohe Variabilitäten und oftmals auch durch hohe analytische Unsicherheiten gekennzeichnet. Der Einsatz moderner Multielement- bzw. Multikomponenten-Analysengeräte führt zu einer enormen Datenflut, die in ihrer Komplexität meist nicht allein mit univariat-

statistischen Methoden ausgewertet werden kann. Mit Hilfe chemometrischer Verfahren kann relevante Information extrahiert, durch Dimensionserniedrigung visualisiert und oftmals kausal interpretiert werden. Clusterimaging ermöglicht die gleichzeitige Interpretation der Objekt- und der Merkmalsordnung in einem Datensatz. Mit Klassifizierungsmethoden, z.B. der LDA, können gebildete Gruppen verifiziert werden. Methoden der Regressionsanalyse werden verwendet, um die Werte einer oder mehrerer „Zielvariablen“ mit Hilfe der Werte einer oder mehrerer „unabhängiger Variablen“ vorherzusagen. PP, PARAFAC oder PCA werden eingesetzt, um die Dimension in Datensätzen so weit zu erniedrigen, dass Beziehungen zwischen Objekten durch minimaldimensionale Displays (wenn möglich in Form zwei- oder dreidimensionaler Grafiken) in ihrer Komplexität weitgehend unverzerrt dargestellt und interpretiert werden können [65].

Durch die Anwendung der im Folgenden näher beschriebenen chemometrischen Methoden wird einerseits die Extraktion relevanter Information aus dem untersuchten Datensatz und andererseits eine Datenkompression zum Zweck der besseren Visualisierung realisiert.

Das Kriging-Verfahren als geostatistische Methode wird zur Schätzung einer kontaminierten Fläche verwendet und deshalb auch in seinen Grundlagen kurz beschrieben.

### 2.5.1 Clusterimaging

Bei der hierarchischen Clusteranalyse erfolgt entweder eine Ordnung der Objekte oder der Merkmale. Eine gleichzeitige Darstellung und damit Interpretation beider Dendrogramme ist demnach nicht möglich. Diese Einschränkung ist beim sogenannten Clusterimaging [66] nicht vorhanden. Bei dieser Methode wird die hierarchische Clusteranalyse durch eine bildliche Darstellung des Datensatzes ergänzt. Im Folgenden wird der Algorithmus des Zwei-Wege-Clusterimaging vorgestellt [66].

Ausgehend von der Matrix  $X$  ( $m \times n$ ), bestehend aus  $m$  Merkmalen und  $n$  Objekten, wird eine Autoskalierung der Originaldaten nach Gl. 2-5 vorgenommen [67a]. Die Daten der Objekte  $i$  für das Merkmal  $j$  werden autoskaliert, so dass im Ergebnis der Mittelwert aller Merkmale gleich Null und die Standardabweichung gleich Eins ist:

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m \quad (2-5)$$

Im zweiten Schritt werden das für die hierarchische Clusteranalyse zu verwendende Distanzmaß und der Fusionierungsalgorithmus festgelegt. Ein allgemeines Abstandsmaß ist die

MINKOWSKI-Distanz (Gl. 2-6), aus der sich weitere Distanzmaße als Spezialfall ableiten lassen.

$$d_{ij} = \left[ \sum_{k=1}^m |x_{ik} - x_{jk}|^p \right]^{1/p} \quad (2-6)$$

Für  $p = 2$  erhält man die EUKLIDISCHE-Distanz. Bei Verwendung der quadrierten EUKLIDISCHEN-Distanz:

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^m (x_{ik} - x_{jk})^2 \quad (2-7)$$

werden weiter auseinanderliegende Objekte stärker gewichtet als bei der einfachen EUKLIDISCHEN-Distanz. Bei dem in der Praxis häufig angewendeten Fusionierungsalgorithmus nach WARD:

$$d_{ki}^2 = \frac{n_A + n_i}{n + n_i} d_{Ai}^2 + \frac{n_B + n_i}{n + n_i} d_{Bi}^2 - \frac{n_i}{n + n_i} d_{AB}^2 \quad (2-8)$$

$$(n = n_A + n_B)$$

wird das Quadrat der Abstände verwendet. Die Cluster werden so zusammengefasst, dass die Summe der Varianzen (Abstandsquadrate) innerhalb eines Clusters nach der Fusion möglichst wenig zunimmt. Die Homogenität der Cluster bleibt somit lange erhalten [68].

Nach der Autoskalierung wird  $X$  mittels hierarchischer Clusteranalyse nach ihren Objekten und nach ihren Merkmalen (zwei Dendrogramme) geordnet. Entsprechend dieser Vorgaben wird  $X$  neu geordnet. Die so erhaltene sortierte Matrix wird visualisiert, indem dem höchsten Wert z.B. die Farbe rot, dem niedrigsten blau zugewiesen wird. Mit Hilfe von Softwarepaketen wie Excel oder Matlab kann jeder Wert des Datensatzes durch eine Farbe graphisch dargestellt werden. Mit den resultierenden Farbkarten kann simultan die Objekt- und die Merkmalsordnung interpretiert werden.

## 2.5.2 Lineare Diskriminanzanalyse

Mit Hilfe der linearen Diskriminanzanalyse (LDA) können folgende Fragestellungen untersucht werden. Einerseits ist es von Interesse, ob die Objekte des Lerndatensatzes richtig in die vorgegebenen Klassen eingeordnet werden und neue, unbekannte Objekte einer der existie-

renden Klassen zuverlässig zugeordnet werden können. Andererseits soll festgestellt werden, ob und durch welche Merkmale sich die Klassen signifikant unterscheiden.

Die Diskriminanzanalyse wird in vier Schritten ausgeführt [69a]:

- Auswahl eines Trainingsdatensatzes
- Merkmalsselektion (Eliminierung der Merkmale, die auf die Trennung keinen Einfluss haben)
- Festlegung der Klassifikationsregel mit Hilfe des Trainingsdatensatzes
- Validierung der Klassifikationsregel unter Verwendung eines unabhängigen Datensatzes

Das Zielkriterium bei der LDA ist eine möglichst gute Trennung der Klassen. Dabei soll die Diskriminanzfunktion die Streuung zwischen den Klassen maximieren und die Variation in den Klassen minimieren [67b].

Das lineare Modell lautet:

$$Y = XB + E \quad (2-9)$$

$Y$  Messwertematrix

$X$  Versuchsplanmatrix

$B$  Parametermatrix

$E$  Fehlermatrix

Die Nullhypothese zur Prüfung der Gleichheit zweier Gruppen wird verworfen, wenn gilt:

$$\hat{F} > F(m, f_2 - m + 1, \alpha) \quad (2-10)$$

Die Testgröße  $\hat{F}$  wird wie folgt berechnet [70]:

$$\hat{F} = \frac{f_2 - m + 1}{f_1 \cdot m} \cdot Sp(\mathbf{H} \cdot \mathbf{G}^{-1}) \quad (2-11)$$

mit der Schätzung der Varianz-Kovarianz-Matrix  $\mathbf{H}$  zwischen den Klassen [71]:

$$\mathbf{H} = \sum_{j=1}^g n_j (\bar{\mathbf{x}}_j - \bar{\mathbf{x}})(\bar{\mathbf{x}}_j - \bar{\mathbf{x}})^T \quad (2-12)$$

$$\bar{\mathbf{x}} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^g n_j \bar{\mathbf{x}}_j \quad (2-13)$$

und der Schätzung der Varianz-Kovarianz-Matrix  $\mathbf{G}$  innerhalb der Klassen:

$$\mathbf{G} = (n - g)\mathbf{C} = (n - g) \frac{1}{n - g} \sum_{j=1}^g (n_j - 1) \mathbf{C}_j \quad (2-14)$$

$$\mathbf{C}_j = \frac{1}{n_j - 1} \sum_{l \in g_j} (x_{li} - \bar{x}_{ji})(x_{lk} - \bar{x}_{jk}) \quad (2-15)$$

$l \in g_i$  Index  $l$  ist ein Element der  $j$ ten Klasse  $g_j$

Bestätigt der  $F$ -Test die Existenz der a-priori-Klasseneinteilung, folgt eine Überprüfung auf Überlappung der Streuradien  $R$  (Abschnitt 6.2). Übliche multivariate Trennmaße sind das Likelihood-Quotenkriterium  $\Lambda$  nach Wilks ( $\Lambda_{Wilks}$ ) (Gl. 2-16) sowie das Spurkriterium  $T^2$  nach Lawley und Hotelling [70]. Für die eigenen Rechnungen wird  $\Lambda_{Wilks}$  verwendet.

$$\Lambda_{Wilks} = \frac{|\mathbf{G}|}{|\mathbf{H} + \mathbf{G}|} \quad (2-16)$$

$\Lambda_{Wilks}$  gibt den Varianzanteil an, der nicht durch die Linearkombination der abhängigen Variablen aufgeklärt werden kann.

Ziel weiterer Rechnungen ist es, Linearkombinationen der Originalmerkmale  $\mathbf{y}$  so zu finden, dass bei Dimensionserniedrigung das multivariate Trennmaß  $\Lambda_{Wilks}$  erhalten bleibt:

$$\Lambda_{Wilks}(\lambda_1, \dots, \lambda_q) = \Lambda_{Wilks}(\mathbf{y}_1, \dots, \mathbf{y}_q) \quad \text{mit } q < m \quad (2-17)$$

Merkmale, durch die bei optimaler Dimensionserniedrigung eine ebenfalls optimale Trennung der Klassen ermöglicht wird, heißen nichtelementare Diskriminanzfunktionen  $\lambda_i$ . Der Eigenvektor  $\lambda_1$ , der auf Basis des größten Eigenwertes  $\lambda_i$  gefunden wird, liefert die erste lineare Diskriminanzfunktion  $s_1$ :

$$s_1 = \lambda_{11}x_1 + \lambda_{12}x_2 + \dots + \lambda_{1m}x_m \quad (2-18)$$

Durch Auftragen der beiden trennstärksten nichtelementaren Diskriminanzfunktionen in ein kartesisches Koordinatensystem kann die Trennung der Objekte nach der linearen Transformation der ursprünglichen Merkmale visualisiert werden. Unbekannte Objekte klassifiziert man durch Einsetzen der Merkmalswerte in die Diskriminanzfunktionen. Das unbekannte

Objekt wird jener Klasse zugeordnet, deren Schwerpunkt die kürzeste EUKLIDISCHE-Distanz zum betrachteten Objekt aufweist [71].

### 2.5.3 Multiple lineare Regression

Basis der multiplen linearen Regression (MLR) sind unabhängige Merkmale, die sogenannten Regressoren, mit deren Hilfe ein abhängiges Merkmal, der Regressand, vorhergesagt werden soll. Der Wert des Regressanden setzt sich dabei aus einem Absolutglied  $\beta_0$ , einem linearen Beitrag der Regressoren und der vom Modell nicht beschriebenen Modellabweichungen  $\varepsilon_i$  zusammen. Das Modell lautet [72]:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n + \varepsilon_i \quad (2-19)$$

Das Ziel der MLR liegt in der Schätzung der Regressionskoeffizienten  $\beta_i$ . Datenbasis sind dabei die Werte (z.B. Gehalte) für Regressoren und Regressand. Eine Stichprobe von  $n$  Objekten mit  $m$  Merkmalen liefert als Datenmaterial den Regressandenvektor  $\mathbf{y}$  sowie die Regressormatrix  $\mathbf{X}$ :

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}; \quad \mathbf{X} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{pmatrix} \quad (2-20)$$

Gl. 2-19 lässt sich in Matrixschreibweise wie folgt formulieren [72]:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2-21)$$

Anstelle des Koeffizientenvektors  $\boldsymbol{\beta}$  wird ein beliebiger Vektor  $\mathbf{b}$  mit den Komponenten  $b_0, b_1, \dots, b_n$  als Schätzung eingesetzt. Zwischen dem tatsächlich gemessenen Regressandenvektor  $\mathbf{y}$  und dem aus  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{X}$  vorhergesagten Regressandenvektor  $\hat{\mathbf{y}}$ :

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}\mathbf{b} \quad (2-22)$$

entsteht die Differenz  $\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}$ . Deren Wert ist umso kleiner, je besser die Schätzung  $\mathbf{b}$  mit  $\beta$  übereinstimmt. Ein Maß für den Fehler zur Schätzung von  $\mathbf{b}$  ist die Summe aller quadrierten Fehlerkomponenten, die sogenannte Fehlerquadratsumme  $FQS$ :

$$FQS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2-23)$$

Die Berechnung einer optimalen Schätzung von  $\mathbf{b}$  beruht auf der Minimierung der entstehenden Fehlerquadratsumme. Der Parametervektor  $\mathbf{b}$  kann wie folgt berechnet werden:

$$\mathbf{B}^{\text{opt}} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (2-24)$$

Nach Multiplikation der entsprechenden Matrizen erhält man ein lineares Gleichungssystem, für das  $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$  zu bestimmen sind [72].

Nichtsignifikante Regressoren und redundante Merkmale beeinträchtigen die Vorhersage von Testobjekten. Durch Merkmalsreduktion lässt sich diese Problematik beheben. Mit Hilfe eines Abbau- bzw. Aufbauverfahrens wird eine Merkmalsfilterung durchgeführt. Bei der Abbau- methode (Backward-Selektion [67c]) wird dabei vom Gesamtdatensatz ausgegangen und sukzessive derjenige signifikante Term gestrichen, der die kleinste zu testende Prüfgröße (Gl. 2-25) liefert.

$$PW_{t_i} = |b_i| \cdot \sqrt{\frac{n-m-1}{FQS \cdot \gamma_{i+1}}} \quad (i = 0, \dots, m) \quad (2-25)$$

$\gamma_i$  das  $i$ -te Diagonalelement der Matrix  $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$

Im Gegensatz dazu wird bei der Aufbaumethode (Forward-Selektion [67c]) mit dem „leeren“ Datensatz gestartet. Derjenige Koeffizient, der nach seiner Einbeziehung in den vorherigen Ansatz den größten  $PW_{t_i}$ -Wert realisiert wird in den Ansatz eingebracht. Der Aufbau erfolgt schrittweise so lange, wie die Prüfwerte aller im Ansatz befindlichen Koeffizienten noch signifikant sind [72].

#### 2.5.4 Partial-Least-Squares-Regression

Eine sehr effektive Methode der multivariaten Regression ist die Partial-Least-Squares-Regression (PLS). Es gilt folgende Gleichung:

$$Y = f(X) \quad (2-26)$$

Die  $X$ - und  $Y$ -Matrizen werden entsprechend dem folgenden Schema in zwei kleinere Matrizen zerlegt [71, 73]:

$$X = TP^T + E \quad (2-27)$$

$$\begin{array}{c} p \\ \boxed{X} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} \boxed{T} \end{array} + \begin{array}{c} \boxed{P^T} \end{array} + \begin{array}{c} \boxed{E_X} \end{array}$$

$$Y = UQ^T + E \quad (2-28)$$

$$\begin{array}{c} m \\ \boxed{Y} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} \boxed{U} \end{array} + \begin{array}{c} \boxed{Q^T} \end{array} + \begin{array}{c} \boxed{E_Y} \end{array}$$

- $Y$   $n \times m$  Matrix der abhängigen Variablen
- $X$   $n \times p$  Matrix der unabhängigen Variablen
- $T, U$  Matrizen der latenten Variablen
- $P, Q$  Ladungen von  $X$  bzw.  $Y$
- $E_X, E_Y$  Residuenmatrizen

Die Matrizenzerlegung nach Gl. 2-27 und Gl. 2-28 erfolgt dabei unter Maximierung der Kovarianz zwischen den beiden Matrizen  $T$  und  $U$  (Matrizen der latenten Variablen):

$$U = BT + E_U \quad (2-29)$$

Gleich den Methoden der Faktoren- und Hauptkomponentenanalyse werden mittels PLS Linearkombinationen der wesentlichen Merkmale extrahiert, mit denen die Originaldaten  $X$  und  $Y$  modelliert werden. Zusätzlich wird mit PLS aber auch der Zusammenhang zwischen  $X$  und  $Y$  modelliert. Beim PLS-Algorithmus handelt es sich im Unterschied zur PCA und Faktorenanalyse um einen iterativen Algorithmus, der es ermöglicht, auch Daten, die mehr Merkmale als Objekte haben, zu behandeln [74].

Die Anzahl der latenten Variablen wird mit Hilfe der Kreuzvalidierung nach dem Kriterium der besten Vorhersage bestimmt. Dazu werden ca. 10 % der Werte der Datenmatrix gestrichen

und eine Analyse des reduzierten Datensatzes durchgeführt. An Hand der eliminierten Objekte in  $Y$  wird der Vorhersagefehler berechnet [75].

Wie bei allen multivariaten Kalibrationsmodellen muss auch bei PLS Wert auf die Validierung des Kalibrationsmodells gelegt werden [67c]. Hierzu werden entweder Testdatensätze benutzt oder die Kreuzvalidierung als interne Validierungsmöglichkeit eingesetzt. Als Maß für die Güte eines Modells dient der *RMSEP*-Wert (root mean square error of prediction) [67c]:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{PRESS}{n}} \quad (2-30)$$

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2-31)$$

$y_i$         Referenzwert  
 $\hat{y}_i$         vorhergesagter Wert

Damit die *RMSEP*-Werte unterschiedlicher Kalibrationsmodelle miteinander verglichen werden können, wird der *RMSEP*-Wert normalisiert [67c]:

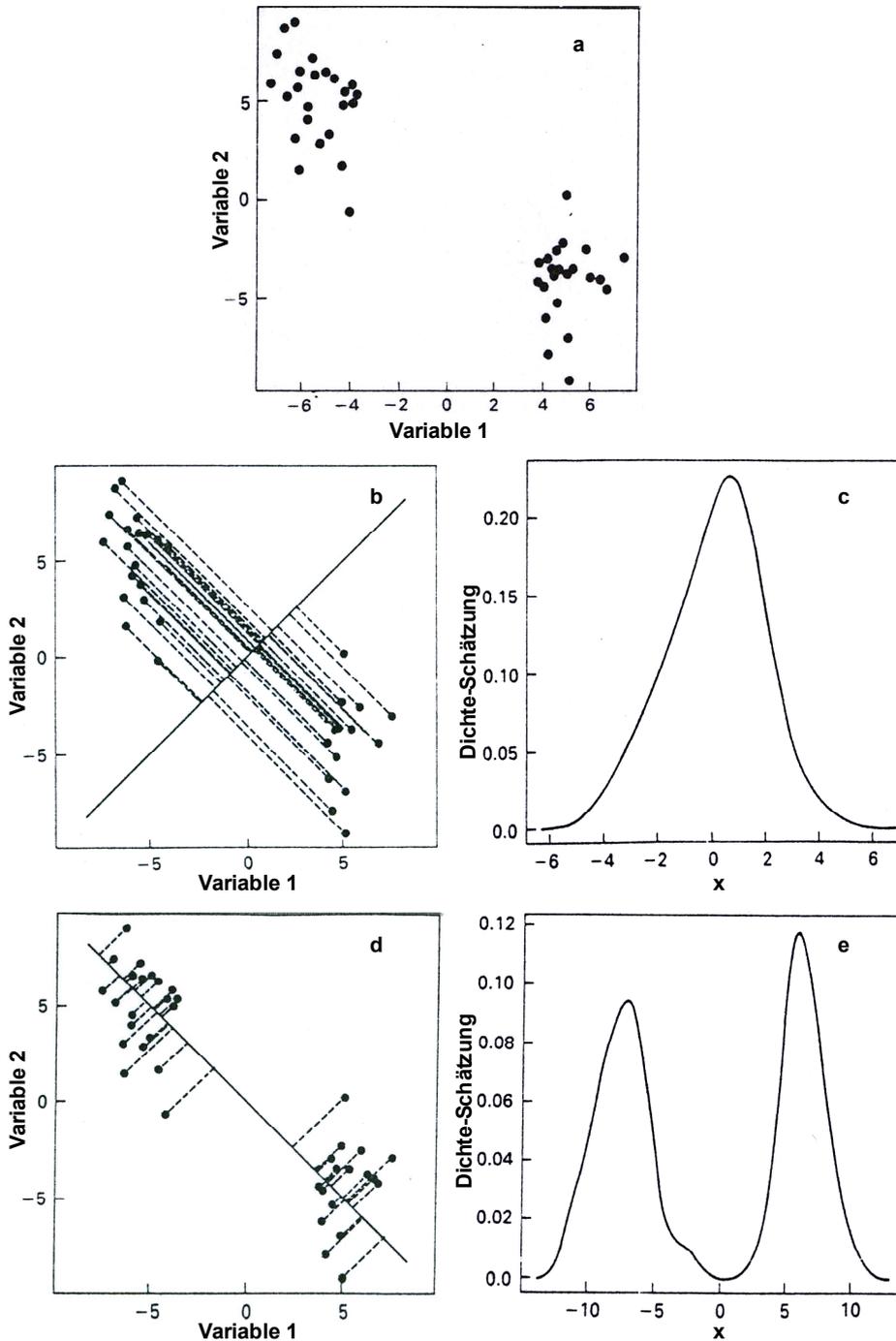
$$RMSEP_{norm.} = \frac{RMSEP}{s_c} \quad (2-32)$$

$s_c$         Standardabweichung der Referenzkonzentrationen

### 2.5.5 Projection Pursuit

Als Struktur in einem multivariaten Datensatz bezeichnet man alle Varianzquellen z.B. höhere Objektdichten (Cluster), Ausreißer und lineare Strukturen [76, 77]. Ein Ziel kann deren Visualisierung sein, um beispielsweise die einzelnen Objekte auf Grund deren Ähnlichkeit, d.h., räumlicher Nähe, (Clusterbildung) Gruppen zuordnen zu können. Es ist demzufolge erforderlich, die Ansichten oder Darstellungen des multivariaten Datensatzes zu finden, die die ungleichmäßige, also strukturenenthaltende, Datenverteilung verdeutlichen. Projection Pursuit (PP) ist eine numerische Methode, die speziell zur Erkennung von Strukturen in multivariaten Datensätzen entwickelt wurde [78]. Dabei werden ähnlich der Hauptkomponentenanalyse  $n$ -dimensionale Objekte in einen  $L$ -dimensionalen Raum projiziert ( $L \ll n$ ). Die interessanten, strukturenenthaltenden Projektionen werden durch Maximierung einer speziellen, dem Untersu-

chungsziel angepassten Funktion, des Projektionsindex, über den gesamten mehrdimensionalen Raum selektiert.



**Abb. 2-6** Prinzip von Projection Pursuit **a** Scatter-Plot eines zweidimensionalen Datensatzes, **b** Projektion der Daten auf einen 45°-Vektor (hier zweidimensional), **c** aus der Datenprojektion resultierende Kernel-Dichte-Schätzung, **d** Projektion der Daten auf einen -45°-Vektor (hier zweidimensional), **e** aus **d** resultierende Kernel-Dichte-Schätzung [77]

Dieser Projektionsindex misst, wie strukturenthaltend („interessant“) eine niederdimensionalere Projektion ist [79]. Je höher oder auch niedriger der Wert des Projektionsindex ist, desto „interessanter“, also aussagekräftiger ist die Projektion. Eine Vielzahl der Projektionsindizes wurde unter dem Gesichtspunkt entwickelt, dass normalverteilte Daten „Uninteres-

santes“ (geringere Strukturinformation) abbilden [79]. Sie variieren lediglich in ihren Annahmen hinsichtlich der Art der Normalverteilungsabweichung. Das Ziel von Projection Pursuit ist es, Ausrichtungen von Projektionen einer gegebenen Verteilung so zu finden (Projektionsuche), dass lokale Maxima des Projektionsindex entstehen. Abb. 2-6a zeigt einen zweidimensionalen Datensatz, der in zwei Gruppen unterteilt ist. Fügt man einen Projektionsvektor von ca.  $45^\circ$  bezüglich der Achsen ein und projiziert alle Datenpunkte auf diesen Vektor (Abb. 2-6b), dann stellen diese Daten einen eindimensionalen Datensatz dar. Der Projektionsindex (hier Kernel-Dichte-Schätzung [77]) wird berechnet und kann wie in Abb. 2-6c dargestellt werden. Wird die Lage des Projektionsvektors wie in Abb. 2-6d verändert, ändert sich auch der Projektionsindex (Abb. 2-6e), der nun im Vergleich zu dem in Abb. 2-6c dargestellten zwei lokale Maxima besitzt. Die Projektion der Punkte auf den  $-45^\circ$ -Vektor liefert damit die bessere Projektion.

Die Berechnung der Richtung der Projektionsvektoren (Projection Pursuit Features PPF ähnlich den Hauptkomponenten) kann unter Verwendung des Croux und Ruiz-Gazen-Algorithmus [80, 81] durchgeführt werden (es existieren verschiedene iterative Algorithmen). Auf diesen Algorithmus soll an dieser Stelle nicht detailliert eingegangen werden. Prinzipiell wird dabei jedes Objekt (bzw. dessen Lage) des Datensatzes als potenzielle Richtung eines Projektionsvektors angesehen. Ausgangspunkt ist dabei der Mittelwert der Daten. Eine Projektion ist mathematisch betrachtet eine Multiplikation, so dass sich durch die Projektion aller Objekte in alle Richtungen eine Matrix ergibt. In ihr wird der höchste Projektionsindex gesucht. Der erste Projektionsvektor PPF 1 und dessen Richtung sind bestimmt. Auf ihn werden alle Objekte projiziert. Die einzelnen Schritte werden so lange wiederholt, bis die gewünschte Anzahl der Projektionsvektoren erreicht ist.

### **2.5.6 Parallel-Faktoranalyse (PARAFAC)**

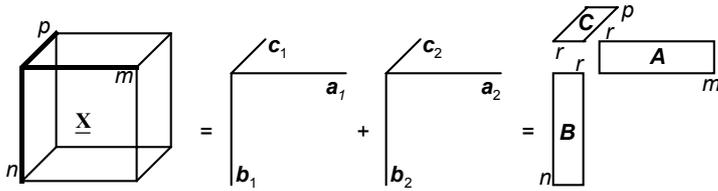
PARAFAC (parallel factor analysis) ist neben Tucker3, Zwei-Wege PCA und Faktorenanalyse eine der zerlegenden oder abbauenden Methoden für Mehr-Wege-Daten. Ziel dieser Methoden ist es, den ursprünglichen Datenbereich in mehrere Scores (Objektinformation) und Loadings (Variableninformation) zu zerlegen, die die ursprünglichen Daten verdichten und damit leichter interpretierbar machen sollen. Bei Drei-Wege-PARAFAC erfolgt die Zerlegung der Daten in trilineare Komponenten. Im Gegensatz zur bilinearen PCA, bei der jede Komponente einen Werte (score)- und einen Ladungs-(loading) Vektor besitzt, verfügt eine PARAFAC-Komponente über einen Werte- und zwei Ladungs-Vektoren.

Ein Drei-Wege-Datentensor  $\underline{\mathbf{X}}$  mit  $m$  Spalten,  $n$  Reihen und  $p$  Stufen (z.B. die Bestimmung verschiedener Elementgehalte in diversen Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten) wird bei PARAFAC in drei Zwei-Wege-Ladungs-Matrizen  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  zerlegt [69b, 82]:

$$x_{ijk} = \sum_f^r a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \quad (2-33)$$

- mit  $x_{ijk}$  Element des Drei-Wege-Datentensors  $\underline{\mathbf{X}}$   
 $e_{ijk}$  Element des Residuendatentensors  $\underline{\mathbf{E}}$   
 $a_{if}$   $i$ -tes Element des  $f$ -ten A-Ladungs-Vektors  
 $b_{jf}$   $j$ -tes Element des  $f$ -ten B-Ladungs-Vektors  
 $c_{kf}$   $k$ -tes Element des  $f$ -ten C-Ladungs-Vektors

Die  $(m \times n \times p)$ -Drei-Wege-Daten werden in die  $(m \times r)$ -,  $(n \times r)$ - und  $(p \times r)$ -Ladungs-Matrizen  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  zerlegt. Die Zerlegung einer Drei-Wege-Datenmatrix  $\underline{\mathbf{X}}$  in ein Zwei-Komponenten-Drei-Wege-PARAFAC-Modell ist in Abb. 2-7 graphisch dargestellt.



**Abb. 2-7** Zerlegung des Datentensors  $\underline{\mathbf{X}}$  in ein Zwei-Komponenten-Drei-Wege PARAFAC Modell; Die Vektoren  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{c}_1$  sind Komponentenvektoren des ersten Faktors.  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{b}_2$ ,  $\mathbf{c}_2$  sind Komponentenvektoren des zweiten Faktors. Die Matrizen  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  sind Zusammenstellungen der jeweiligen Vektoren (modifiziert nach [83]).

Besteht die Matrix  $\mathbf{X}_1$  aus zwei Faktoren

$$\mathbf{X}_1 = \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_1^T \mathbf{c}_{11} + \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_2^T \mathbf{c}_{12} \quad (2-34)$$

und  $\mathbf{X}_2$  aus genau den gleichen aber proportional verschiedenen Faktoren

$$\mathbf{X}_2 = \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_1^T \mathbf{c}_{21} + \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_2^T \mathbf{c}_{22}, \quad (2-35)$$

dann besitzen beide Matrizen das gleiche (parallele) aber proportional verschiedene Profil (wenn gilt  $c_{11} \neq c_{21}$  und  $c_{12} \neq c_{22}$ ). Beide Matrizen, die die Seiten der Box (Abb. 2-8) repräsentieren, können wie folgt entfaltet werden:

$$\mathbf{X} = [\mathbf{X}_1 \mathbf{X}_2] = [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2] \begin{bmatrix} \mathbf{b}_1 \mathbf{c}_{11} & \mathbf{b}_1 \mathbf{c}_{21} \\ \mathbf{b}_2 \mathbf{c}_{12} & \mathbf{b}_2 \mathbf{c}_{22} \end{bmatrix} \quad (2-36)$$

Das Khatri-Rao-Produkt (auch spaltenweises Kronecker-Produkt genannt) gilt für zwei Matrizen mit der gleichen Spaltenzahl  $n$  [83]:

$$\mathbf{C} \odot \mathbf{B} = [\mathbf{c}_1 \otimes \mathbf{b}_1 \quad \mathbf{c}_2 \otimes \mathbf{b}_2 \quad \dots \quad \mathbf{c}_n \otimes \mathbf{b}_n] \quad (2-37)$$

Beim Zwei-Komponenten-Drei-Wege-Modell beträgt  $n = 2$ , nämlich  $\mathbf{c}_1 = [c_{11} \quad c_{21}]^T$  und  $\mathbf{c}_2 = [c_{12} \quad c_{22}]^T$ . Unter Verwendung des Khatri-Rao-Produkt (Gl. 2-37) kann Gl. 2-36 sehr vereinfacht geschrieben werden als:

$$\mathbf{X}^{(I \times JK)} = \mathbf{A}(\mathbf{C} \odot \mathbf{B})^T \quad (2-38)$$

Der Exponent  $(I \times JK)$  spezifiziert die Richtung der Zerlegung sowie die Größe der Matrix. Der Datenmatrix kann auch in andere Richtungen zerlegt werden:

$$\mathbf{X}^{(J \times IK)} = \mathbf{B}(\mathbf{C} \odot \mathbf{A})^T \quad (2-39)$$

$$\mathbf{X}^{(K \times IJ)} = \mathbf{C}(\mathbf{B} \odot \mathbf{A})^T \quad (2-40)$$

Die simultane Lösung dieser drei Gleichungen (Gl.2-38 bis Gl. 2-40) bestimmt die Matrizen  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$ .

Die Bestimmung der Anzahl der Modell-Komponenten, also der Anzahl der Spalten in den Ladungs-Matrizen, erfolgt mit der Core-Konsistenz-Diagnostik (core consistency diagnostic CORCONDIA) [84]. Ein Drei-Wege-PARAFAC-Modell hat die Form:

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}(\mathbf{C} \odot \mathbf{B})^T + \mathbf{E} \quad (2-41)$$

Es kann aber auch als eingeschränktes Tucker3-Modell formuliert werden:

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}\mathbf{T}^{(F \times FF)}(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^T + \mathbf{E} \quad (2-42)$$

Der core Tensor  $\mathbf{T}$  ist ein binäres Array, dass mit Ausnahme der Superdiagonalen nur Nullen beinhaltet. Die Superdiagonale enthält nur Einsen. Nach der Bestimmung des PARAFAC-Modells, wird der kleinste-Quadrate-Tucker3-core-Tensor  $\mathbf{G}$  berechnet. Das Prinzip von CORCONDIA ist es, den Grad der Superdiagonalität, d.h., der Ähnlichkeit zwischen dem superdiagonalen Tensor  $\mathbf{T}$  und dem kleinste-Quadrate-Tensor  $\mathbf{G}$  zu ermitteln.  $\mathbf{G}$  wird für eine Modellserie mit unterschiedlicher Komponentenzahl (ausgehend vom Ein-Komponenten-Modell) berechnet. Am einfachsten vergleicht man  $\mathbf{G}$  mit  $\mathbf{T}$  über die Verteilung der superdiagonalen und nicht-superdiagonalen Elemente von  $\mathbf{G}$ . Wenn wie in Abb. 2-8a die superdiagonalen Elemente ungefähr Eins und die nicht-superdiagonalen Elemente nahe Null sind (wie

bei  $\underline{\mathbf{T}}$ ), dann ist das Modell für den entsprechenden Mehr-Wege-Datensatz geeignet. Wird diese Bedingung nicht erfüllt (Abb. 2-8b), dann wurden entweder zu viele Komponenten extrahiert oder grobe Ausreißer stören das Modell. Die Ähnlichkeit zwischen  $\underline{\mathbf{G}}$  und  $\underline{\mathbf{T}}$  kann mit Hilfe der Core-Konsistenz quantifiziert werden [84]:

$$\text{Core-Konsistenz} = 100 \cdot \left( 1 - \frac{\sum_{d=1}^F \sum_{e=1}^F \sum_{f=1}^F (g_{def} - t_{def})^2}{\sum_{d=1}^F \sum_{e=1}^F \sum_{f=1}^F t_{def}^2} \right) \quad (2-43)$$

Detailliertere Information zum PARAFAC-Modell, dem Algorithmus und Abbruchkriterien sowie verschiedene Anwendungsbeispiele finden sich in [85]. Die Auswertung der Analyse (z.B. Gruppenbildung) erfolgt ähnlich der PCA über Projektion der einzelnen Objekte in die entsprechenden Räume z.B. A1-A2-Raum.

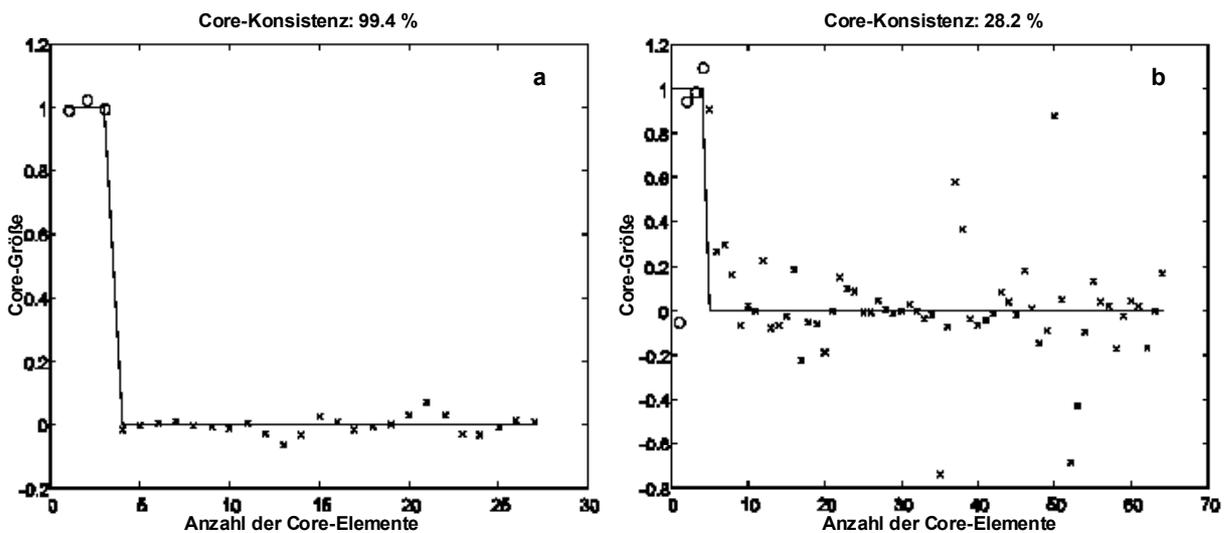


Abb. 2-8 Core-Konsistenz-Darstellung eines 3-Komponenten-PARAFAC-Modells (a) und eines 4-Komponenten-PARAFAC-Modells (b); modifiziert von [86]

### 2.5.7 Kriging-Verfahren

Das Kriging-Verfahren ist ein oft angewendetes Verfahren der Geostatistik zur Schätzung ortsabhängiger Variablen [87]. Die theoretische Basis des Kriging-Verfahrens ist die intrinsische Hypothese [88]:

- Der Erwartungswert E der Differenzen zwischen  $Z(v+1)$  und  $Z(v)$  muss Null sein:

$$E[Z(v+l) - Z(v)] = 0 \quad (2-44)$$

- Die Varianz der Differenzen zwischen den zwei Realisierungen der Zufallsvariable ist nur abhängig vom Abstand:

$$Var[z(v+l) - z(v)] = 2\gamma(l) \quad (2-45)$$

Unter diesen Annahmen ist die Anwendung linearer geostatistischer Methoden (z.B. Punkt-Kriging) auf der Basis des Semivariogramms möglich.

Es seien  $z(v_1), \dots, z(v_n)$  Werte der Beobachtungsvariable (z.B. Gehalt) an den Orten  $v_1, \dots, v_n$ . An dem unbeprobten Ort  $v_0$  soll der Wert  $z(v_0)$  geschätzt werden. Üblicherweise ist die Berechnung der Semivarianz der erste Schritt bei der geostatistischen Analyse:

$$\gamma(l) = \frac{1}{n(l)} \sum_{i=1}^{n-l} [z(v_{i+l}) - z(v_i)]^2 \quad (2-46)$$

$n(l)$  Zahl der Probenpaare zu jedem Abstand  $l$

Für die anschließend durchgeführte Schätzung des Wertes  $z(v_0)$  am unbeprobten Ort  $v_0$  wird der Kriging-Schätzwert  $z^*(v_0)$  verwendet [89]:

$$z^*(v_0) = \sum_{i=1}^n \omega_i z(v_i) \quad (2-47)$$

Unter Einführung eines Lagrange-Multiplikators  $\mu$  erhält man das sogenannte lineare Kriging-System [89]:

$$\begin{cases} \sum_{\beta=1}^n \omega_{\beta} \gamma(v_{\alpha} - v_{\beta}) + \mu = \gamma(v_{\alpha} - v_0) & \text{für } i = 1, \dots, n \\ \sum_{i=1}^n \omega_i = 1 \end{cases} \quad (2-48)$$

Die Kriging-Varianz beträgt [89]:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \omega_i \gamma(v_i, v_0) + \mu \quad (2-49)$$

Mit dem Kriging-System erhält man unter Einhaltung einer minimalen Schätzvarianz den bestmöglichen, unverzerrten linearen Schätzwert für einen Punkt [90].

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Probennahmestellen

Um die Sediment- und Bodenproben hinsichtlich ihrer Schwermetallmobilität und deren Beeinflussung durch Sauerstoff untersuchen zu können, mussten die Probennahmestellen folgende Kriterien erfüllen:

##### *- Ständig feuchtes Gebiet*

Bei sehr trockenem Probenmaterial sind Unterschiede im Mobilitätsverhalten der Schwermetalle durch Sauerstoffan- bzw. -abwesenheit nicht zu erwarten. Durch Luftsauerstoff und/oder Bodenluft ist es sehr wahrscheinlich, dass das zu untersuchende Material bereits in seiner oxidierten Form vorliegt. Eine nachträgliche Trennung im Labor (inerte/nicht-inerte Behandlung) würde keine Effekte im Mobilitätsverhalten der Schwermetalle aufzeigen.

Bodenwasser ist wegen der Bakterienatmung und -verstoffwechslung sowie der Wurzelatmung sauerstoffarm. Im feuchten Boden enthaltene Schwermetallverbindungen liegen demnach nicht in ihrer oxidierten Form vor, so dass diese Proben für die geplanten Untersuchungen verwendet werden konnten.

##### *- Redoxpotenzial*

Die Grenze zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen (kein freier und kein zu verstoffwechslender Sauerstoff vorhanden) liegt bei einem Redoxpotenzial von ca. 300 mV [91]. Es wurden nur Proben ausgewählt, deren Redoxpotenzial deutlich unterhalb der Grenze von 300 mV lag.

##### *- Probenmatrix*

Um die Unterschiede im Mobilitätsverhalten der Schwermetalle deutlich aufzuzeigen, war die Probennahme an mehreren exponierten Stellen erforderlich. So konnten Proben mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen, Kohlenstoffanteilen und Schwermetallbelastungen untersucht werden.

Es wurden folgende, in Abb. 3-1 mit ihrer geographischen Lage dargestellte, vier Probennahmestellen ausgewählt:



Abb. 3-1 Geographische Lage der Probennahmestellen (Erfurt zur Orientierung)

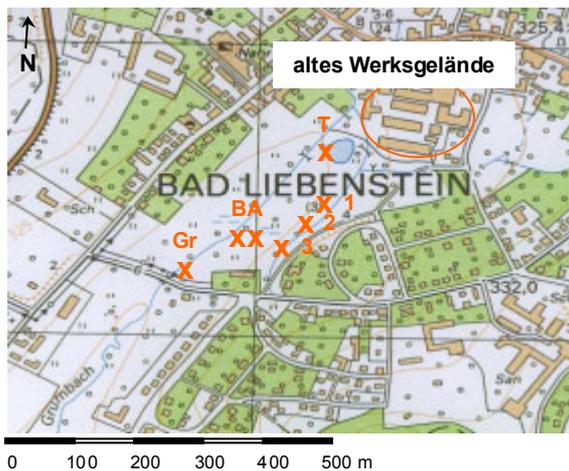
Neben der Probenbezeichnung und dem Probentyp aller Proben sind für die „Bad Liebenstein-Proben“ auch die Koordinaten der jeweiligen Probennahmestellen in Tab. 3-1 aufgelistet:

Tab. 3-1 Charakteristische Daten aller untersuchter Proben

Probenbezeichnung	Probennahmestelle	Probentyp	Koordinaten	Probennahmekampagne				
<b>Bad Liebenstein</b>								
A	Grumbachaue	Bodenprofil	N 50°48.806 EO 10°20.897	12. Mai 2003				
B	Grumbachaue	Bodenprofil	N 50°48.806 EO 10°20.892	12. Mai 2003				
Gr63 Gr2	Grumbachstraße (Brücke)	Auesediment Aueboden	N 50°48.728 EO 10°20.707	28. Mai 2002				
T	Teichanlage Höhe Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein; Mündung Erdfallwasser in Grumbach	Teichsediment	N 50°48.847 EO 10°20.895	28. Mai 2002				
1_o, 1_u	Mühlengraben, Nähe Grumbachaue	Auesediment	N 50°48.794 EO 10°20.908	31. März 2003				
2_o, 2_u	Mühlengraben, Nähe Grumbachaue	Auesediment	N 50°48.803 EO 10°20.918	31. März 2003				
3_o, 3_u	Mühlengraben, Nähe Grumbachaue	Auesediment	N 50°48.808 EO 10°20.928	31. März 2003				
Mo	Hochmoor auf dem Beerberg Nähe „Suhler Ausspanne“	Moorprobe	k.A. <sup>a)</sup>	28. Mai 2002				
Oe1 Oe2 Oe3	Oelknitz, im Schilfbereich	Auesediment	k.A.	5. Juni 2002				
Wa63 Wa2					Wachsenburggraben im Schilfbereich des ersten Sees östlich des ansässigen Betriebes (Anglerhütte)	Auesediment Aueboden	k.A.	28. Mai 2002

<sup>a)</sup> keine Angabe

Nachfolgend werden die Probennahmestellen näher beschrieben. Auf Grund der massiven Cadmiumkontamination in Bad Liebenstein (s.u.) und der darauf beruhenden hohen Probenzahl wird die Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“ im Vergleich zu den anderen Probennahmestellen ausführlicher charakterisiert. Eine Prinzipskizze des Probenahmeplans für die Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“ ist in Abb. 3-2 dargestellt.



**Abb. 3-2** Prinzipskizze des Probenahmeplans für die Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“

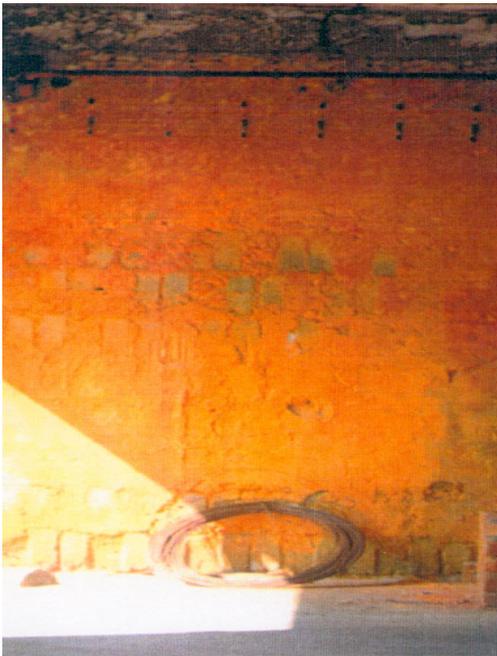
### 3.1.1 Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“

Im Zentrum der Stadt Bad Liebenstein waren zwei größere Fabriken ansässig. Im metallverarbeitenden Betrieb „Fahrradteilewerk Bad Liebenstein“ wurden im Zeitraum von 1903-1992 Teile für Zweiräder produziert und galvanisiert. Insbesondere auf Grund der Oberflächenbehandlungen ist es durch diese Fabrik zur Emission von Chrom, Nickel und Zink gekommen. Die Galvanikabwässer gelangten über den kleinen Vorfluter Erdfallwasser in die Grumbach, die während Überflutungsereignissen das angrenzende Auesediment kontaminierte [92]. Nach dem Abriss der Fabrik ist das Gelände mit einer Kurklinik bebaut worden.

In der zweiten Fabrik, dem Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein, wurden seit den 50-er Jahren bis 1988 hauptsächlich zwei verschiedene Produkte mit Cadmium als Hauptbestandteil oder Beimischung hergestellt. Hierbei handelte es sich um Cadmiumpigmente und cadmiumhaltige Leuchtstoffe. Da das Leuchtstoffwerk die Quelle für die bundesweit in ihrem Ausmaß wohl einmalige Cadmiumbelastung darstellt, wird im Folgenden näher auf die Produktionsschritte eingegangen.

Bei den von 1961 bis 1988 hergestellten Cadmiumpigmenten handelte es sich um Cadmiumsulfide bzw. Cadmiumsulfoselenide. Je nach Farbton enthielten die Pigmente zwischen 20 % bei hellgelben und bis zu 40 % Cadmium bei tiefroten Farbtönen. Basis aller Farbtöne war gelbes Cadmiumsulfid, das durch schrittweise Substitution des Schwefels durch Selen rote Farben liefert.

Das zur Produktion benötigte Cadmium wurde in metallischer Form geliefert und mit einer Schwefelsäure/Salpetersäure-Mischung als Cadmiumsulfat gelöst. Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff bildet sich Cadmiumsulfid. Nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen der Fällungsprodukte wurde das Cd-haltige Abwasser unbehandelt in die Grumbach abgegeben. Die Cadmiumkonzentration dieses Wassers betrug 3 mg/L mit Spitzenwerten um 20 mg/L [93]. Helle Gelbtöne wurden durch eine Zusammenstellung von Zinksulfid, Cadmiumsulfid, Cadmiumcarbonat und Schwefel, rote Farbtöne von Cadmiumsulfid, Cadmiumcarbonat, Selen und Schwefel erhalten. Die geglühten Pigmente wurden mit Wasser aufgeschlämmt, gemahlen und nochmals getrocknet. Abb. 3-3 zeigt eine Innenaufnahme des Werksgebäudes. An den Wänden sind deutlich die Cadmiumkontaminationen erkennbar.



**Abb. 3-3** Innenaufnahme des Werksgebäudes [93]

Hauptemissionsquellen bei der Pigmentherstellung waren die Zusammenstellung der Pigmentansätze, das Befüllen und Entleeren der Ansatzmühle sowie der Glüh- und Trocknungsprozess.

Die Leuchtstoffe enthielten zur Stabilisierung der Lichtausbeute 1 % Cadmium. Ihre Herstellung verlief ähnlich der Pigmentherstellung. Das benötigte Cadmiumammoniumphosphat entstand durch Fällung mit Diammoniumhydrogenphosphat aus der Cadmiumsulfatlösung. Nach Mahlen und Mischen der Ausgangsstoffe wurde der Leuchtstoff bei 1200 °C gegläht. Im Anschluss an einen Sekundärglähprozess wurde das Glühgut mit Wasser angemischt, nassgeseibt, die Verunreinigungen entfernt und getrocknet. Der Leuchtstoff wurde über Zyklone aus der Trocknerabluft abgeschieden.

Hauptemissionsquellen bei diesem Produktionsprozess waren die Befüll- und Entleerungsvorgänge der Mischer, das Befüllen der Tiegel sowie die Zerkleinerungs- und Siebprozesse. 1986/87 wurde eine Studie zur Cadmiumemission bei der Leuchtstoffproduktion erarbeitet. Bei einem Einkauf von 85.7 t metallischen Cadmiums und einer Produktion von 120.7 t Cadmiumpigmenten sowie 6.8 t Cadmiumammoniumphosphat wurde die in Tab. 3-2 zusammengefasste Massebilanz für die Leuchtstoffproduktion im Jahr 1986 aufgestellt.

**Tab. 3-2** Massebilanz für die Leuchtstoffproduktion im Jahr 1986 [93]

	Masse in kg
Masse des in Ansätzen vermischten Cadmiums	3600
Masse des im produzierten Leuchtstoff enthaltenen Cadmiums	3100
Cadmiumverluste	500
davon Glühverluste	370
Cadmiummasse in der Abluft der Glühhalle	60
Cadmiummasse in der Abluft des Ansatzgebäudes	60
Cadmiummasse im Abwasser	10

Die Gesamtpalette der am Standort eingesetzten und für die Altlastensituation relevanten Stoffe ist in Tab. 3-3 wiedergegeben. Obgleich in der Literatur nur von emittiertem Yttrium gesprochen wird [93], dürfte es hauptsächlich zur Emission von Ditytriumtrioxid  $Y_2O_3$  gekommen sein. So wird mit  $Eu^{3+}$  aktiviertes  $Y_2O_3$  auf Grund seiner roten Fluoreszenz für Fernsehbiröhren und Leuchtstofflampen verwendet [28].

Die Schwermetalle Blei, Chrom, Kupfer und Nickel wurden bei Metallverarbeitungsprozessen, die vor 1948 auf dem Werksgelände stattfanden, emittiert und sind noch heute mit hohem Gehalten im Sediment und Boden des angrenzenden Geländes vorhanden.

Unzureichende Reinigungsschritte während der stattfindenden Produktionsprozesse führten zu erheblichen Schadstoffemissionen, die über vier wesentliche Eintragspfade in das angrenzende Gelände gelangten (Abb.3-4) [94].

Tab. 3-3 Übersicht der am Standort eingesetzten Stoffe [93]

Eingesetzter Stoff	Verwendungsbereich	Emissionspfad
Metallisches Cadmium	Rohstoff für alle cadmiumhaltigen Verbindungen	---
Cadmiumsulfat	Zwischenprodukt für die Pigment- und Leuchtstoffproduktion	Abwasser
Silberaktiviertes Zinksulfid Silberaktiviertes Zink-Cadmiumsulfid	Produktion von Schwarz-weiß-Fernsehleuchtstoffen	Abwasser Abluft
Cadmiumsulfat Cadmiumammoniumphosphat Diantimontrioxid Arsenat Selendioxid Calciumfluorid Yttrium, Diyttriumtrioxid	Produktion von Lichtleuchtstoffen	Abwasser, Abluft
Cadmiumcarbonat Cadmiumsulfid Zinksulfid Selendioxid	Produktion von Cadmiumsulfidpigmenten	Abwasser, Abluft
Chrom(IV)oxid Chrom(III)chlorid	Produktion von Chromsalzen	Abwasser, Abluft

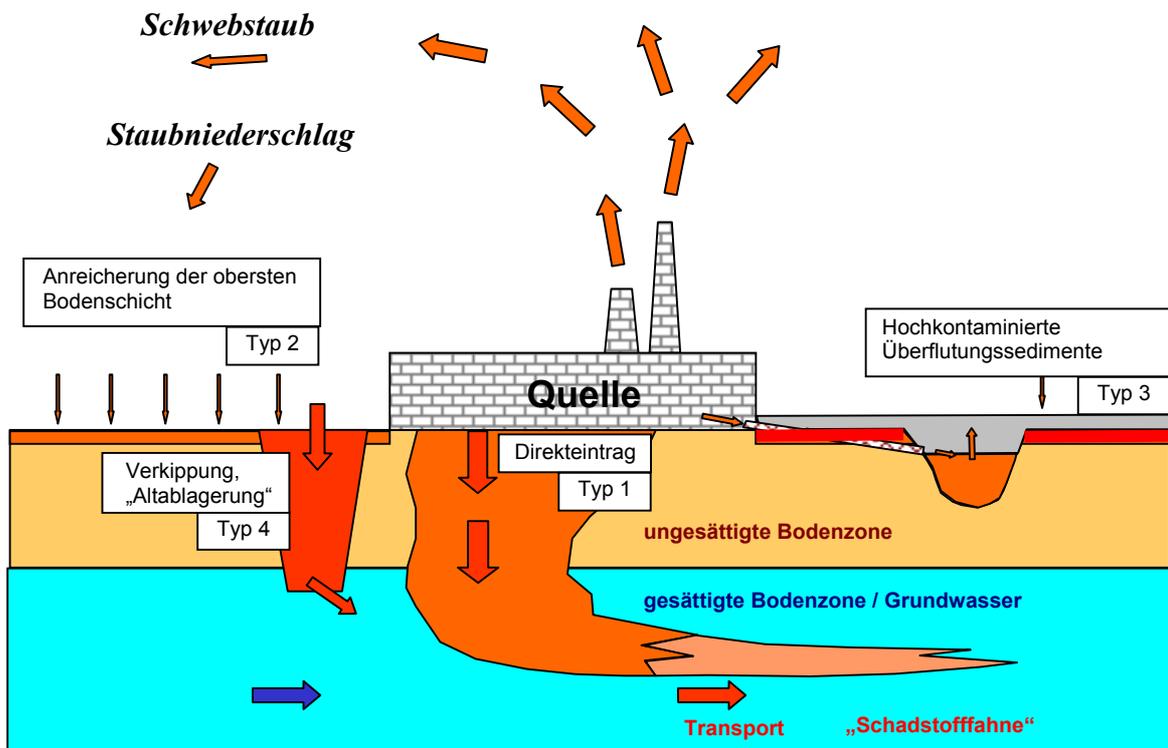
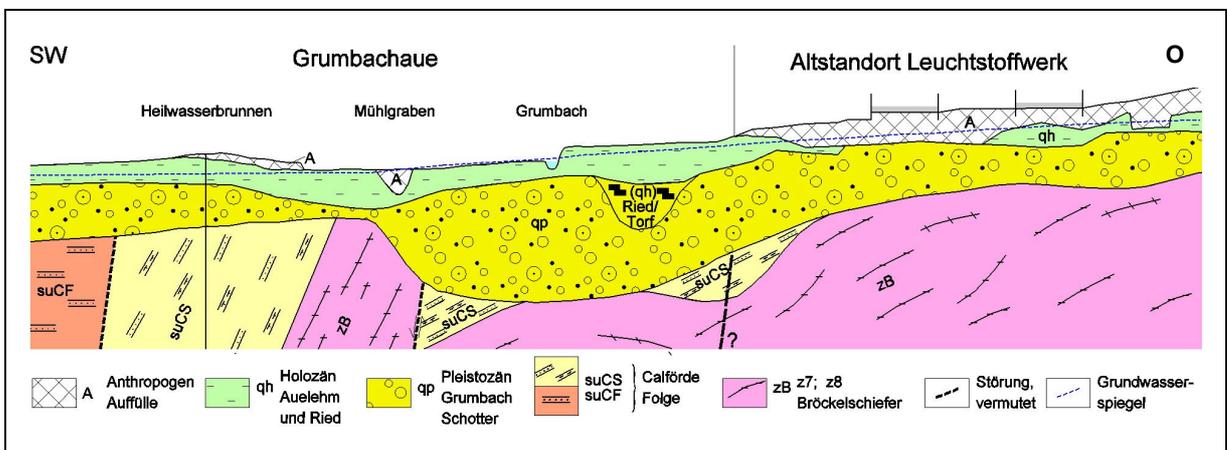


Abb. 3-4 Emissionseintragspfade des ehemaligen Leuchtstoffwerks Bad Liebenstein [94]

Neben dem Direkteintrag (Typ 1), der sicher den größten Anteil besaß, erfolgte die Emission über Staubniederschlag mit resultierender Schadstoffanreicherung in der obersten Bodenschicht (Typ 2). Die Direkteinleitung der kontaminierten Abwässer in die Grumbach führte zu

hochbelasteten Überflutungssedimenten (Typ 3). Als vierter Emissionstyp ist die Verkippung zu nennen. Sowohl beim Direkteintrag als auch bei der Altablagerung konnten die Schadstoffe in die gesättigte Bodenzone und das Grundwasser gelangen und so weitertransportiert werden.

Bei Betrachtung der geologischen Verhältnisse vor Ort (Abb. 3-5) ist erkennbar, dass das Leuchtstoffwerk direkt auf anthropogen aufgefülltem Material steht. Der geogene Untergrund besteht aus den Schichten des holozänen Auelehms (teilweise mit Ried-Bildungen), unter dem die pleistozänen grundwassererfüllten Grumbach-Schotter anstehen. Der Auelehm hemmt den vertikalen Schadstofftransport deutlich. Direkt unter dem Altstandort fehlt er (siehe Abb. 3-5), so dass die emittierten Stoffe unmittelbar in den Grundwasserhorizont gelangen und mit dem Grundwasser in dessen Fließrichtung weitertransportiert werden können.



**Abb. 3-5** Geologische Bedingungen am Altlastenstandort Bad Liebenstein [94]

Bedingt durch die vier Eintragstypen und das geologische Profil ist das Ausmaß der Kontamination, besonders durch Cadmium, unterschiedlich. In Abb. 3-6 sind die Kontaminationstypen in das geologische Profil eingetragen. Deutlich erkennbar ist die Ausbreitung der Kontamination. Durch den Direkteintrag sind Sediment und Boden auch in der Tiefe stark kontaminiert. Hier resultieren auf einer Fläche von 4500 m<sup>2</sup> Cadmiumgehalte bis in den g/kg-Bereich. Über den Luftpfad wurden Schadstoffe auch weit vom Emittenten entfernt oberflächennah in den Boden eingetragen. Cadmiumspitzenwerte liegen bei 200 mg/kg; die Eintragsfläche wird auf ca. 80 ha geschätzt. Die durch Überflutungen der ehemals belasteten Grumbach in die Auesedimente eingebrachten Cadmiumgehalte betragen bis zu 4000 mg/kg auf einer Fläche von ca. 70 ha. Aus der Altablagerung im Mühlgraben resultieren bis zu 1500 mg/kg Cadmium auf einer Fläche von 400 m<sup>2</sup> [94].

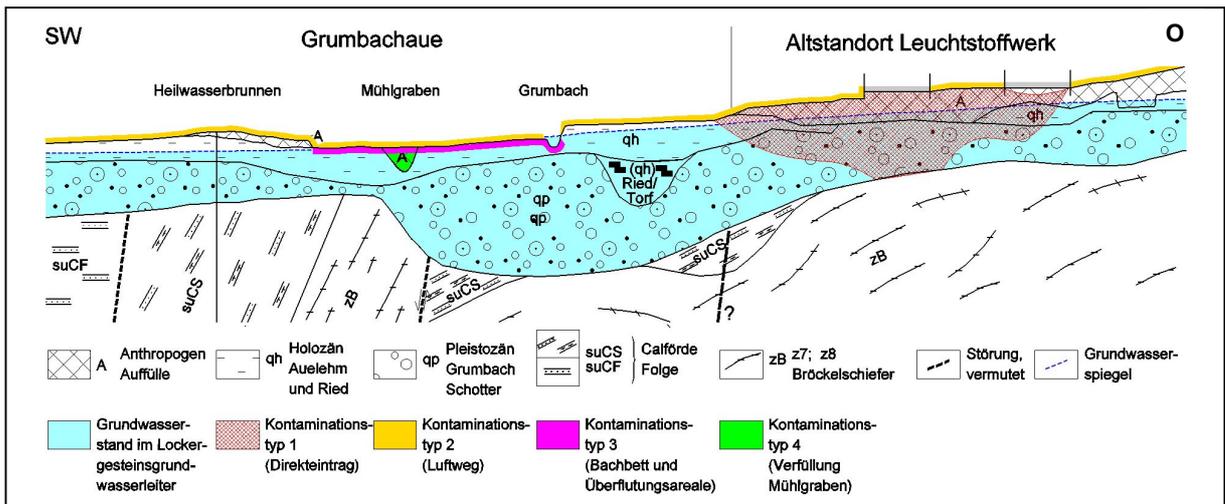


Abb. 3-6 Ausbreitung der Kontaminationen durch die vier Eintragstypen [94]

### 3.1.2 Hochmoor auf dem Beerberg

Das Hochmoor (Naturschutzgebiet) liegt in der Nähe von Oberhof (Thüringer Wald) in einer Höhe von 945-982 m. Abb. 3-7 zeigt die geologischen Verhältnisse im Thüringer Wald bei Zella-Mehlis und Suhl. Im Gebiet des Beerberges und seines Moores finden sich hauptsächlich Granit und Porphyrit.

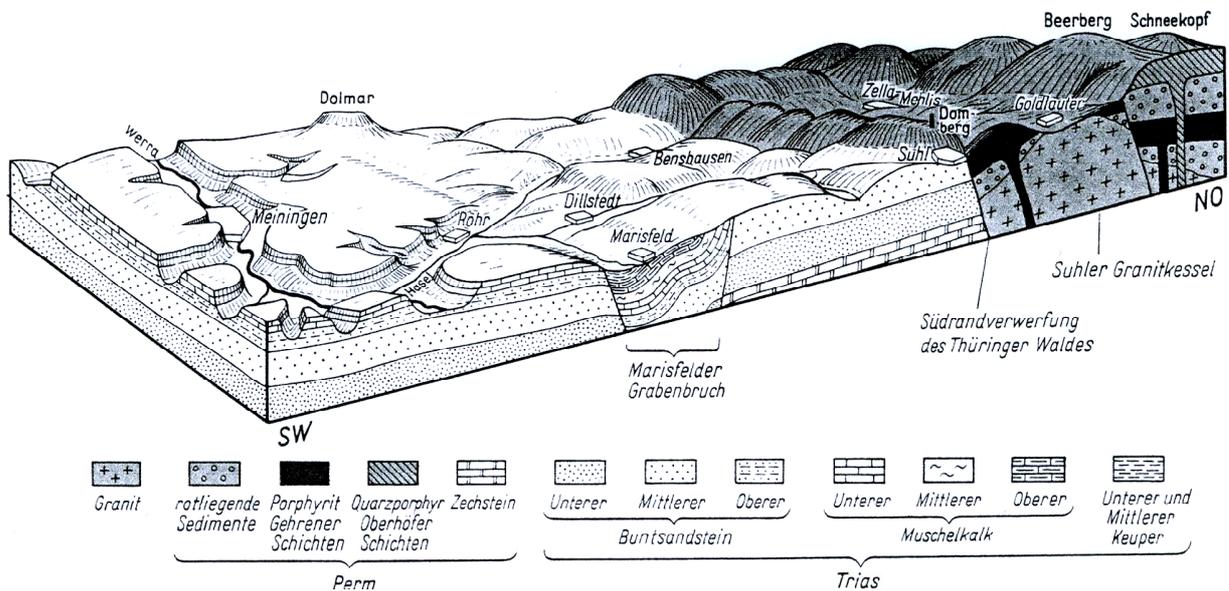


Abb. 3-7 Der Thüringer Wald und sein südwestliches Vorland [95]

Moore sind aus unterschiedlichen Torfschichten aufgebaut. Es handelt sich dabei um Anhäufungen von Pflanzenresten, die durch Sauerstoffmangel nur unvollständig abgebaut wurden [10]. Durch die vorherrschenden niedrigen Redoxpotenziale (Sauerstoffmangel) eignen sich Moorproben gut für die eigenen Untersuchungen.

In unmittelbarer Nähe befinden sich keine speziellen Emittenten, so dass Belastungen nur auf dem äolischen Pfad (in geringen Mengen) eingetragen werden können.

### 3.1.3 Oelknitz

Oelknitz ist ein kleines Dorf, ca. 10 km südlich von Jena gelegen. Das Gebiet um Jena wird durch das tief in die Triasschichten Keuper, Muschelkalk und Buntsandstein eingeschnittene Tal der Saale und ihrer Zuflüsse geprägt.

In unmittelbarer Nähe der Saale befinden sich in Oelknitz landwirtschaftlich genutzte Felder und Wiesen. Auf diesem Gebiet ist eine Fläche von ca. 25 m<sup>2</sup> nass und durch Schilfbewuchs gekennzeichnet (Abb. 3-8). Bodenmaterial dieser Stelle ist durch keine spezifisch anthropogenen Belastungen gekennzeichnet.



**Abb. 3-8** Probennahmestelle in Oelknitz

### 3.1.4 Wachsenburggraben

Der Wachsenburggraben liegt im Gebiet der „Drei Gleichen“ zwischen Arnstadt und Mühlberg (Thüringen). Geologisch gesehen ist der Wachsenburggraben Teil einer 130 km langen NW-SO-gestreckten Störungszone des Thüringer Beckens, bei der einzelne Gesteinsschichten in Vergleich zu anderen gesenkt bzw. gehoben sind (Abb. 3-9). Detaillierte Informationen gibt [95]. An der Oberfläche wird die gegenwärtige Landschaft von Mittlerem (Bunte Tonsteine, Schilfsandstein, Kalkbänke, Gipse) und Oberem Keuper (Seebergsandstein) aufgebaut.

Die Beprobung fand in einem feuchten ehemaligen Torfstich statt, so dass die Probenmatrix einen hohen organischen Anteil aufwies.

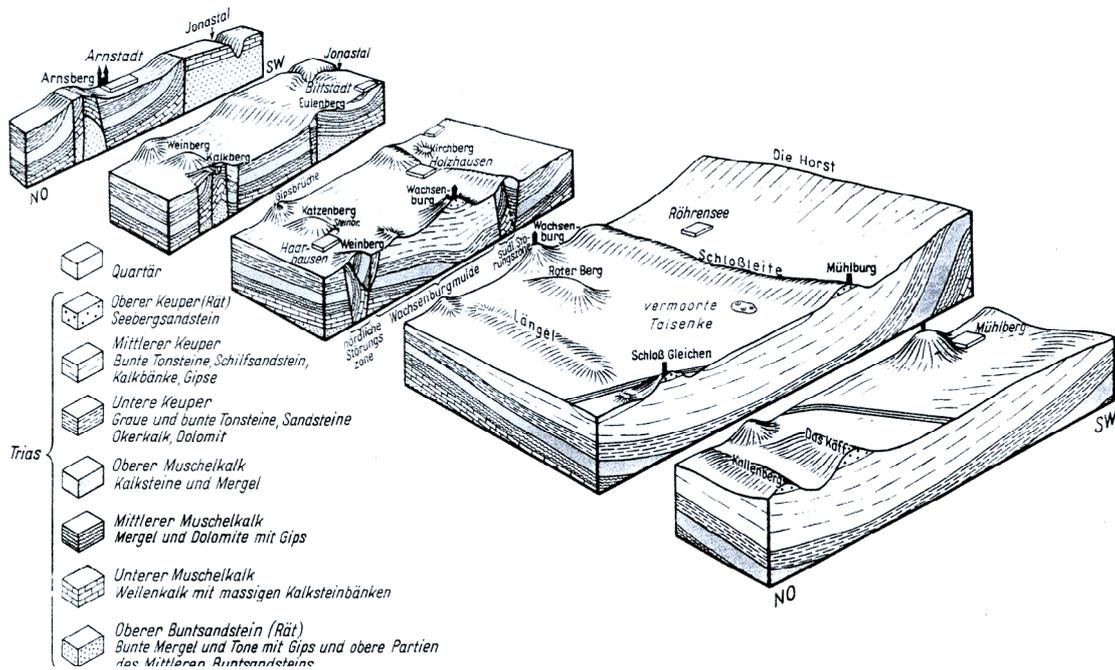


Abb. 3-9 Die Wachsenburgstörungszone im Gebiet der „Drei Gleichen“ zwischen Arnstadt und Mühlbürg [95]

### 3.2 Probennahme

Während der Probennahmekampagnen wurde an den in Tab. 3-1 angeführten Stellen Sediment- bzw. Bodenmaterial entnommen. Um den ursprünglichen Zustand der Proben zu erhalten, wurde Luftkontakt vermieden (feuchtes Probenmaterial, Überführung der Proben in Gefäße unter der schützenden Wasserschicht, Auffüllen der Probengefäße mit Wasser).

Die Probennahme der Bodentiefenprofile erfolgte auf Grund der zu gewährleistenden Sauerstofffreiheit in mehreren Schritten:

1. Niederbringen der Probenbohrung (Abb. 3-10a)
2. Nach dem Entfernen der Bohrmaschine wurde die obere Öffnung des Probenrohres verschlossen.
3. Beim nach oben beförderten Probenrohr wurde der zum Auslaufschutz am Probenrohrende installierte Bolzen entfernt und das Rohr mit einem Stopfen verschlossen.
4. Mittels Seilwinde wurde das Bodenprofil aus dem Probenrohr in zwei fest eingesetzte halbierte Plexiglasröhren (beide bilden gemeinsam eine volle Röhre) gedrückt (Abb. 3-10b).

5. Das volle Bodenprofil, das sich in der zweigeteilten aber verschlossenen Plexiglasröhre befand, wurde mit einer festen Kunststoffschnur halbiert (Abb. 3-10c) und
6. in die mit Argon gespülte Glove-Box eingebracht. Hier fanden in sauerstofffreier Atmosphäre die ersten Schritte der Probenvorbereitung statt (Abb. 3-10d) .



**Abb. 3-10** Schritte der inerten Probennahme des Bodentiefeprofils; (a) Bohren, (b) Überführen des Profils per Seilwinde in ein halbiertes aber verschlossenes Plexiglasrohr, (c) Halbieren des Profils, (d) Probenvorbereitung in der Glove-Box (Argon als Schutzgas)

In Tab. 3-4 ist die Probennahmestrategie für die einzelnen Proben aufgelistet.

**Tab. 3-4** Probennahmestrategien

Probenbezeichnung	
A, B	Es wurden Bohrkern von 0.95 m Tiefe im Abstand von 5 m entnommen (A und B). Pro Stelle erfolgten drei Bohrungen im Dreieckmuster mit anschließender Probenvereinigung zu einer Mischprobe. Beide Bohrkern wurden in 5-cm-Schritten segmentiert (A_0-5, A_5-10,..., A_90-95 und B_0-5, B_5-10,..., B_90-95)
Gr63, Gr2	Die Probe wurde halbiert. Ein Teil wurde auf eine Korngröße von $\leq 0.063$ mm (Sediment) der andere auf $\leq 2$ mm (Boden) gesiebt.
T	Die Siebung der Teichprobe erfolgte auf eine Korngröße von $\leq 0.063$ mm.
1_o, 1_u, 2_o, 2_u, 3_o, 3_u	Es wurde Probenmaterial an drei Stellen entnommen (äquidistanter Abstand von 10 m). Der Grundwasserpegel an den drei Stellen betrug 40 cm. An jeder der drei Stellen wurden zwei Beprobungen durchgeführt: - Oberflächennah: 0-10 cm $\rightarrow$ 1_o, 2_o, 3_o - Grundwasserbeeinflusst: 40-50 cm $\rightarrow$ 1_u, 2_u, 3_u
Mo	Die Siebung der Moorprobe erfolgte auf eine Korngröße von $\leq 2$ mm.
Oe1, Oe2, Oe3	Es wurde Probenmaterial an drei Stellen entnommen (äquidistanter Abstand von 1 m).
Wa	Die Probe wurde halbiert. Ein Teil wurde auf eine Korngröße von $\leq 0.063$ mm (Sediment), der andere auf $\leq 2$ mm (Boden) gesiebt.

### 3.3 Probenvorbereitung

#### *Redoxpotenzialmessungen*

Die Messung der Redoxpotenziale erfolgte mit dem pH-/Redoxmessgerät pH 330i der Firma WTW. Benutzt wurde die Redoxelektrode SenTix ORP (WTW). Um die Funktionstüchtigkeit (Richtigkeit) der Redoxelektrode zu prüfen, wurde die Redoxpufferlösung 9881 (220 mV bei pH 7) der Mettler-Toledo GmbH verwendet.

In Tab. 3-5 sind mit Ausnahme der beiden Bodentiefenprofile für alle Proben die gemessenen Redoxpotenziale dargestellt. Die Redoxpotenziale der Tiefenprofile sind in Abb. 4-9 grafisch veranschaulicht.

**Tab. 3-5** Redoxpotenziale  $\varepsilon$  (Probennahmekampagnen 28. Mai 2002, 5. Juni 2002 und 31. März 2003)

Probe	Gr	T	Mo	Oe	Wa	1_o	1_u	2_o	2_u	3_o	3_u
$\varepsilon$ in mV	93	53	103	-17	-381	-155	-265	-145	-275	-175	-235

### *Transport und Lagerung*

Die Proben wurden unter ihrer sauerstoffarmen, vor Oxidation schützenden Wasserschicht in Kunststoffflaschen überführt. Diese wurden vor der Probennahme mit 0.1 M Salpetersäure inaktiviert. Die einzelnen Proben des Bodentiefenprofils wurden in der Glove-Box in mit Argon gespülte Kunststofftüten verpackt. Nach dem Transport wurden die Proben bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt.

### *Siebung*

Von NISCHWITZ wurde gezeigt, dass bei Sedimenten die größten Effekte bezüglich der Schwermetallmobilität in der Korngrößenfraktion 0.020-0.063 mm zu erwarten sind [96]. Die untersuchten Proben wiesen hohe Anteile bis zu einer Korngröße von 0.063 mm (siehe Tab. 4-2) auf. Die Sedimentproben wurden deshalb auf eine Partikelgröße  $\leq 0.063$  mm gesiebt. Die Siebung der Bodenproben erfolgte auf eine Korngröße  $\leq 2$  mm. Die Nasssiebung fand manuell unter inerten Bedingungen (Argon als Schutzgas) in einem Glove-Bag (Aldrich Chemical), d.h., einem Kunststoffbeutel mit Handschuheingängen und Gaseinlass statt (Abb. 3-11). Anaerobenindikatoren (Oxoid<sup>®</sup>) dienten zur Kontrolle der sauerstofffreien Verhältnisse.



**Abb. 3-11** Glove-Bag mit Utensilien zur Siebung

### *Probenteilung und Trocknung*

Die gesiebten Proben wurden im Glove-Bag in Schlenkgefäße überführt. Jede Probe wurde im Schlenkgefäß unter Wärmezufuhr (Wasserbad) im Vakuum getrocknet. Die Proben wurden im Glove-Bag geteilt und mittels Achatmörser fein gemahlen. Die nicht-inerten Proben wur-

den bei 50 °C im Trockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet. Die Feintrocknung des inerten Teils erfolgte im Schlenkgefäß unter Vakuum (Wärmezufuhr). Massekonstanz war dann gewährleistet, wenn eine inert behandelte Probe unter nicht-inerten Bedingungen im Trockenschrank bei 50 °C keine Masseveränderung zeigte. Die getrockneten Proben wurden bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt.

### 3.4 Königswasseraufschluss und sequenzielle Extraktion

Alle Proben wurden zur Bestimmung ihrer Pseudototalgehalte mit Königswasser aufgeschlossen. Der Aufschluss erfolgte per Mikrowelle der Firma CEM (700 W; 2.45 GHz) mit dem in Tab. 3-6 angeführten zweistufigen Programm, dessen Adäquatheit zum Königswasseraufschluss durch Kochen unter Rückfluss (DIN 38414 Teil 7) nachgewiesen wurde [97]. Nach Beendigung des Aufschlusses wurde die Lösung in einen 100 mL Maßkolben überführt und mit verdünnter Salpetersäure aufgefüllt.

**Tab. 3.6** Mikrowellenprogramm für Königswasseraufschlüsse

	Stufe 1	Stufe 2
Mikrowellenleistung in %	100	100
Zeitdauer in min	20	59
Maximaler Druck in bar	35	70

Die sequenzielle Extraktion der Proben folgte dem BCR-Schema [62] mit anschließender königswasserlöslicher Fraktion (Tab. 2-5)

Von jeder inerten und nicht-inerten Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Zur anschließenden Blindwertkorrektur wurde je ein Zentrifugenröhrchen ohne Sediment bzw. Boden in der inerten und nicht-inerten Serie mitgeführt. Die Handhabung der inerten Teilproben erfolgte für die Fraktionsstufen 1 und 2 im Glove-Bag. Das Schütteln der verschlossenen Proben während der Extraktionszeit geschah außerhalb des Glove-Bags.

Die Proben wurden mit den entsprechenden Extraktionsmitteln versetzt. Als Schüttelmaschine wurde ein Horizontalschüttler verwendet, auf dem die Proben mit 250 U/min die vorgegebene Zeit bewegt wurden. Nach Beendigung der Extraktion wurde die Probe zentrifugiert (6000 U/min, 10 min), die flüssige Phase vorsichtig mittels Pipette abgenommen und der Rückstand mit 10 mL entionisiertem Wasser gewaschen (Schüttelmaschine, 250 U/min, 15 min). Das Waschwasser wurde gemeinsam mit der Extraktionslösung auf 50 mL aufgefüllt und in Kunststoffflaschen bei 4 °C bis zur Messung aufbewahrt.

Die Konzentrationen der Lösungen bezogen sich bei den Extraktionsstufen 1 bis 3 auf die ursprüngliche Einwaage des trockenen Probenmaterials, da ein Trocknen der inert zu behandelnden Teilproben nur mit großem Aufwand zu realisieren gewesen wäre (Überführung eines jeden Zentrifugenröhrchens in ein Schlenkgefäß und anschließende Trocknung im Vakuum). Die detaillierte Durchführung der einzelnen Schritte der sequenziellen Extraktion ist in Abschnitt A.1 (Anhang) beschrieben.

### **3.5 Analytische Messungen**

#### **3.5.1 C-, N-, S-Analyse**

Um eine Differenzierung des Kohlenstoffgehaltes der Proben in organisch und carbonatisch gebunden vornehmen zu können, wurden die Gesamtkohlenstoffgehalte bestimmt. Dies geschah durch Verbrennungsanalyse bei 1000 °C im Sauerstoffstrom mit IR-Detektion.

Im ersten Schritt wurden die getrockneten nicht-inerten Proben analysiert. Anschließend erfolgte eine Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure. Nach dem Trocknen bei 50 °C wurde der Kohlenstoffgehalt erneut bestimmt.

Neben der Kohlenstoffanalyse fand auch eine Bestimmung des Stickstoff- und Schwefelgehaltes statt (Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der FSU Jena durchgeführt.).

#### **3.5.2 Korngrößenanalyse**

Für die Untersuchung der Korngrößenverteilung wurden für die Proben Gr, Mo, Oe, T und Wa eine Korngrößenanalyse im Bereich der Partikelgröße  $\leq 2$  mm durchgeführt.

Bodenproben werden auf eine Partikelgröße  $\leq 2$  mm gesiebt [2]. Für die vorliegenden Untersuchungen war also nur eine Information über die Korngrößenverteilung unterhalb einer Korngröße von 2 mm notwendig.

Zur Zerstörung der organischen Bestandteile wurde die Probe zunächst mit Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Anschließend wurde die Sandfraktion ( $\leq 2$  mm) abgesiebt und nach weiteren Korngrößen fraktioniert. Der Schlämmanteil wurde mit einem Laser Particle Sizer gemessen. Nach Auswiegen der Fraktionen wurden die Masseprozentage der jeweiligen Fraktionen bestimmt (Die Messungen wurden im Institut für Geographie der FSU Jena durchgeführt.).

### 3.5.3 Elementanalytik

Die analytische Messung der Elemente in den Extraktionslösungen wurde mittels Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle (ICP-MS) und optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt. In Tab. 3-7 sind die untersuchten Elemente mit ihrer Massenzahl für die ICP-MS angeführt.

Die Massenspektroskopie ist am effektivsten für schwere Massen, da im Massenbereich  $m/z < 80$  auf Grund der relativ geringen Auflösung von Quadrupolgeräten häufig spektrale Interferenzen auftreten. Durch Vorversuche und Messung von zertifizierten Referenzmaterialien wurden für die Elemente mit niederen Massen die geeignetsten Isotope ausgewählt. In Tab. 3-7 sind mögliche Interferenzen angegeben.

Die Schwermetallisotope wurden mit einem Massenspektrometer ELAN 6000 der Firma Perkin Elmer analysiert. Zu Beginn eines jeden Messtages fand eine Optimierung der Linsenspannung, der Oxidrate ( $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 3.0 \%$ ), des Anteils an doppelt geladenen Ionen ( $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+ < 1.9 \%$ ) und des Zerstäubergasflusses (0.90 – 0.94 L/min) statt. Ziel dieser Optimierungen war ein interferenzfreies Messen der einzelnen Intensitäten. Die Plasmaleistung betrug 1075 W bei einer Frequenz von 27.12 MHz.

Pro Messung fand eine Dreifachmessung der Intensität statt. Nach jeder Probe wurde 3 min mit verdünnter Salpetersäure gespült. Nach jeweils sechs Proben wurde Rhodium (1 ng/mL) als externer Standard gemessen, um gerätebedingte Schwankungen ausgleichen zu können (Driftkorrektur).

**Tab. 3-7** Ausgewählte Elemente und Isotope sowie Interferenzbeispiele (Reihenfolge: Masse/Ladungsverhältnis)

Element	Isotop	Interferenzbeispiele
Chrom	$^{50}\text{Cr}$ , $^{52}\text{Cr}$ , $^{53}\text{Cr}$	$m/z = 50$ : ArC, ArH, SO $m/z = 52$ : ArO, ArH, ArN $m/z = 53$ : ArC, HSO, ClO
Mangan	$^{55}\text{Mn}$	HClO, ArN, ClO
Cobalt	$^{59}\text{Co}$	CaO
Nickel	$^{60}\text{Ni}$ , $^{61}\text{Ni}$ , $^{62}\text{Ni}$	$m/z = 60$ : CaO $m/z = 61$ : --- $m/z = 62$ : TiO
Kupfer	$^{63}\text{Cu}$ , $^{65}\text{Cu}$	$m/z = 63$ : TiO, PO <sub>2</sub> $m/z = 65$ : TiO, SO <sub>2</sub> , Ba <sup>2+</sup>
Zink	$^{66}\text{Zn}$ , $^{67}\text{Zn}$ , $^{68}\text{Zn}$	$m/z = 66$ : TiO, SO <sub>2</sub> , Ba <sup>2+</sup> $m/z = 67$ : TiO, ArP, Ba <sup>2+</sup> $m/z = 68$ : ArS, SO <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub>
Selen	$^{82}\text{Se}$	Ar <sub>2</sub> H, BrH

Yttrium	$^{89}\text{Y}$	
Cadmium	$^{111}\text{Cd}, ^{112}\text{Cd}, ^{113}\text{Cd}, ^{114}\text{Cd}$	m/z = 111: MoO m/z = 112: Sn, ZrO, MoO m/z = 113: In, MoO m/z = 114: Sn, MoO
Antimon	$^{121}\text{Sb}, ^{123}\text{Sb}$	m/z = 123: Te
Europium	$^{151}\text{Sb}, ^{153}\text{Sb}$	m/z = 151: BaO m/z = 153: BaO
Blei	$^{206}\text{Pb}, ^{207}\text{Pb}, ^{208}\text{Pb}$	---

---

Die Wellenlänge für das mit ICP-OES gemessene Eisen beträgt 259.939 nm, für Mangan 257.611 nm.

Durch Vorversuche wurde ein Matrixeinfluss der Extraktionslösungen auf die gemessenen Intensitäten nachgewiesen. In Anbetracht der Probenzahl wurde auf Standardaddition für jede Probe verzichtet. Stattdessen erfolgte eine matrixangepasste Kalibration. Dabei wurde an einer Probe einer jeden Extraktionsserie eine Standardaddition durchgeführt. Die Konzentration der unbekannt Probe stellte dann den niedrigsten Kalibrationspunkt dar. Durch Addition der jeweiligen Aufstocklösungskonzentration mit dem niedrigsten Kalibrationspunkt ergaben sich alle weiteren Punkte der nun matrixangepassten Kalibration.

### 3.6 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze

Für alle Metalle wurde in jedem Extraktionsmittel zur Absicherung des unteren Arbeitsbereiches die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32 645 bestimmt [98].

Die Nachweisgrenze berechnet sich nach der Kalibriergeradenmethode aus Gl. 3-1:

$$x_{NG} = \frac{s_{yx}}{b} \cdot t(P; f) \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{\hat{n}} + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} \quad (3-1)$$

Die Erfassungsgrenze wird nach Gl. 3-2 berechnet:

$$x_{EG} = 2 \cdot x_{NG} \quad (3-2)$$

Für die Berechnung der Bestimmungsgrenze wird die Breite des zweiseitigen Prognoseintervalls berechnet:

$$\Delta x_{BG} = \frac{s_{yx}}{b} \cdot t(P; f) \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{\hat{n}} + \frac{(x - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (3-3)$$

Nach Definition des Prognoseintervalls  $\frac{\Delta x_{BG}}{x_{BG}} = \frac{1}{k}$  ( $k > 1$ , frei wählbar) ergibt sich:

$$x_{BG} = k \cdot \Delta x_{BG} \quad (3-4)$$

Die Iterationsvorschrift für  $x_{BG}$  lautet dann:

$$x_{BG} = k \cdot \frac{s_{yx}}{b} \cdot t(P; f) \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{\hat{n}} + \frac{(x_{BG} - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} \quad (3-5)$$

Wird  $x_{BG}$  im Wurzelausdruck durch  $x_{BG} = k \cdot x_{NG}$  ersetzt, erhält man eine gute Näherung für die Bestimmungsgrenze.

Für die eigenen Untersuchungen erfolgte die Berechnung der Nachweisgrenzen nach Gl. 3-1. Die Bestimmungsgrenzen wurden nicht nach Gl. 3-5, sondern mittels Schnellschätzung berechnet [99a]:

$$x_{BG} \approx k \cdot x_{NG} \quad (3-6)$$

Es wurde  $k = 3$  gewählt, so dass die relative Fehlerunsicherheit 33.3 % bezüglich der kritischen Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % beträgt.

Die Nachweisgrenzen aller analysierten Metalle in den entsprechenden Extrakten sind in Tab. 3-8 aufgelistet. Tab. 3-9 zeigt die entsprechenden Bestimmungsgrenzen für  $k = 3$  in mg/kg (Umrechnung von Konzentrationen in Gehalte bei 0.5 g eingewogenem Probenmaterial in 50 bzw. 100 mL Lösung bei einer Verdünnung (Volumen) von 1:10).

**Tab. 3-8** Nachweisgrenzen der analysierten Metalle in ng/mL in den Fraktionen F 1 bis F 4

	Cd	Co	Cr	Cu	Eu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Y	Zn
<b>F 1</b>	0.02	0.02	0.01	0.04	0.001	4	0.04	0.25	0.03	0.09	0.07	0.001	0.7
<b>F 2</b>	0.04	0.003	1.50	0.07	0.001	4	0.12	0.17	0.08	0.01	0.05	0.004	0.4
<b>F 3</b>	0.07	0.02	2.70	0.09	0.001	4	0.03	0.05	0.04	0.04	0.20	0.001	0.2
<b>F 4</b>	0.03	0.03	0.30	0.10	0.001	4	0.03	0.08	0.02	0.01	0.10	0.003	0.2

**Tab. 3-9** Bestimmungsgrenzen der analysierten Metalle ( $k = 3$ ) in mg/kg in den Fraktionen F 1 bis F 4

<sup>b)</sup>	Cd	Co	Cr	Cu	Eu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Y	Zn
F 1	0.05	0.05	0.03	0.1	0.001	12	0.1	0.8	0.1	0.30	0.2	0.003	2.1
F 2	0.10	0.01	4.40	0.2	0.002	12	0.4	0.5	0.2	0.03	0.1	0.010	1.2
F 3	0.20	0.10	8.00	0.3	0.002	12	0.1	0.1	0.1	0.10	0.6	0.004	0.6
F 4	0.20	0.20	1.60	0.8	0.003	24	0.2	0.5	0.1	0.10	0.6	0.020	1.5

<sup>b)</sup>Ungenauigkeiten beim Berechnen der Bestimmungsgrenzen aus den Nachweisgrenzen an Hand des angegebenen Zahlenmaterials resultieren aus den bereits gerundeten Werten der Nachweisgrenzen.

Alle Analysenergebnisse, die unterhalb der entsprechenden Bestimmungsgrenze liegen, werden durch den jeweiligen Gehalt der Bestimmungsgrenze ersetzt (kursiv).  $x_{BG}$  ist eine quantitative Größe. Sie ist jener Gehalt, bei dem ein Analyt in einer Probe mit einer vorher festgelegten Ergebnisunsicherheit quantifiziert werden kann [99a].

### 3.7 Analytische Qualitätssicherung

Bei jedem Analysenverfahren können Unsicherheiten auftreten, die das Analysenergebnis verfälschen. Systematische Fehler beeinflussen die Richtigkeit eines Messergebnisses, Zufallsfehler ihre Präzision [100].

Zur Prüfung der Richtigkeit von Analysenergebnissen wurden Referenzmaterialien analysiert. An Hand von vier Referenzmaterialien, bei denen zum Teil auch die königswasserlöslichen Anteile angeführt sind, wurde die Richtigkeit der Messergebnisse überprüft. Anwendung fanden die leicht sandigen Böden 7002 (Promochem<sup>®</sup>) [101] und 142R (BCR<sup>®</sup>) [102]. Zur Prüfung der Sedimentanalytik wurden das Ästuarsediment CRM 277 (BCR<sup>®</sup>) [103] verwendet. In Tab. 3-10 und Tab. 3-11 sind die Analysenergebnisse der Referenzmaterialien ihren jeweiligen zertifizierte Referenzwerten gegenüber gestellt. ISO GUIDE 33 [104] gibt als Testkriterium für die Richtigkeit eines Messwertes

$$|\bar{x} - \mu| < 2s \quad (3-7)$$

an. Um die Anzahl der Parallelbestimmungen (die im Vergleich zu der des zertifizierten Referenzmaterials meist gering ist) zu berücksichtigen, wird die Richtigkeit des Messwertes an Hand des Mittelwert- $t$ -Tests geprüft. Das Testkriterium lautet [105]:

$$PW_t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n} \quad (3-8)$$

Voraussetzung für den Mittelwert- $t$ -Test nach STUDENT ist die Varianzenhomogenität der zu vergleichenden Mittelwerte [99c]. Mit Hilfe des Varianzen- $F$ -Tests wird überprüft, ob die zu vergleichenden Messreihen aus einer Grundgesamtheit stammen. Dazu wird der aus den

Standardabweichungen beider Messreihen berechnete Prüfwert (Gl. 3-9) mit dem entsprechenden Quantil der  $F$ -Verteilung verglichen. Die Nullhypothese der Varianzgleichheit wird nicht abgelehnt, wenn der Prüfwert kleiner als der tabellierte  $F$ -Wert ist (Freiheitsgrad  $f = n - 1$ ). Die kritische Irrtumswahrscheinlichkeit beträgt 0.05. Signifikant unterschiedliche Varianzen liegen vor, wenn der Prüfwert größer als der tabellierte  $F$ -Wert ist [99d].

$$PW_F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad \text{mit } s_1 \geq s_2 \quad (3-9)$$

Konnten mit dem Varianzen- $F$ -Test keine signifikanten Unterschiede der Varianzen nachgewiesen werden, wird der Prüfwert des Mittelwert- $t$ -Tests berechnet:

$$PW_t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_D} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (3-10)$$

$$\text{mit } s_D = \sqrt{\frac{s_1^2 \cdot (n_1 - 1) + s_2^2 \cdot (n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (3-11)$$

Der Freiheitsgrad  $f$  für den tabellierten  $t$ -Wert berechnet sich mit Gl. 3-12:

$$f = n_1 + n_2 - 2 \quad (3-12)$$

Ist der Prüfwert größer als der tabellierte  $t$ -Wert  $t(f, \alpha = 0.05)$ , ist statistisch ein Unterschied zwischen den Mittelwerten nachgewiesen. Bei einem in Bezug auf den tabellierten Wert kleineren Prüfwert wird die Nullhypothese der Mittelwertsgleichheit nicht abgelehnt.

Wurde mit dem  $F$ -Test Varianzeninhomogenität nachgewiesen, erfolgt der Mittelwertsvergleich mit Hilfe des WELCH-Tests. Die Prüfgröße berechnet sich mit Gl. 3-13 [106]:

$$PW_W = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \cdot \left( \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}} \right)^{-1} \quad (3-13)$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade  $f$  für den Tabellenwert  $t(f, \alpha)$  berechnet sich wie folgt:

$$f = \frac{\left( \frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{\frac{\left( \frac{s_1^2}{n_1} \right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left( \frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{n_2 - 1}} \quad (3-14)$$

Analog dem Mittelwert- $t$ -Test unterscheiden sich die Mittelwerte signifikant, wenn der Prüfwert größer als der tabellierte  $t$ -Wert ist. Beide Mittelwerte sind statistisch gesehen gleich bei einem gegenüber dem tabellierten Wert kleineren Prüfwert.

Für alle analysierten Elemente wurde eine Dreifach-Bestimmung durchgeführt. Das Quantil der  $t$ -Verteilung beträgt für  $t(f=2; \alpha=0.05)=4.3$  [99b]. Alle Prüfwerte werden mit 4.3 verglichen.

**Tab. 3-10** Analysenergebnisse der leicht sandigen Böden 142R (BCR<sup>®</sup>) und 7002 (Promochem<sup>®</sup>)

142R					
	$\mu$ mg/kg	$\bar{x}$ mg/kg	s mg/kg	$PW_t$	Signifikanter Unterschied zwischen $\mu$ und $\bar{x}$ ?
Cd	0.25 ± 0.04	0.16 ± 0.10	0.04	3.90	nein
Co	10.2	11.2 ± 0.7	0.26	6.66	ja
Cr	86.2	79.5 ± 17.5	7.03	1.65	nein
Cu	69.8	62.9 ± 2.7	1.10	10.9	ja
Mn	802	792 ± 106	42.7	0.41	nein
Ni	61.1 ± 1.5	63.1 ± 3.1	1.24	2.79	nein
Pb	25.7 ± 1.6	25.7 ± 1.3	0.52	0.00	nein
Zn	93.3 ± 2.7	75.8 ± 9.9	3.96	7.65	ja
7002					
Cd	0.28 ± 0.03	0.73 ± 0.04	0.06	13.0	ja
Co	11.1 ± 0.5	11.5 ± 0.1	0.17	4.08	nein
Cr	147 ± 8	140 ± 1	10.8	1.12	nein
Cu	27.3 ± 0.7	28.4 ± 0.3	0.48	3.97	nein
Mn	531 ± 19	529 ± 5	7.22	0.48	nein
Ni	40.1 ± 1.2	42.8 ± 0.6	0.69	6.78	ja
Pb	35.5 ± 0.9	32.1 ± 7.9	11.2	0.53	nein
Zn	64.0 ± 1.5	67.8 ± 4.8	6.78	0.97	nein

Die Messwerte von Blei, Chrom und Mangan unterscheiden sich bei beiden Referenzböden nicht signifikant von ihren Referenzwerten. Die Gehalte von Cadmium, Cobalt, Kupfer, Nickel und Zink wurden in jeweils einem Referenzmaterial richtig bestimmt.

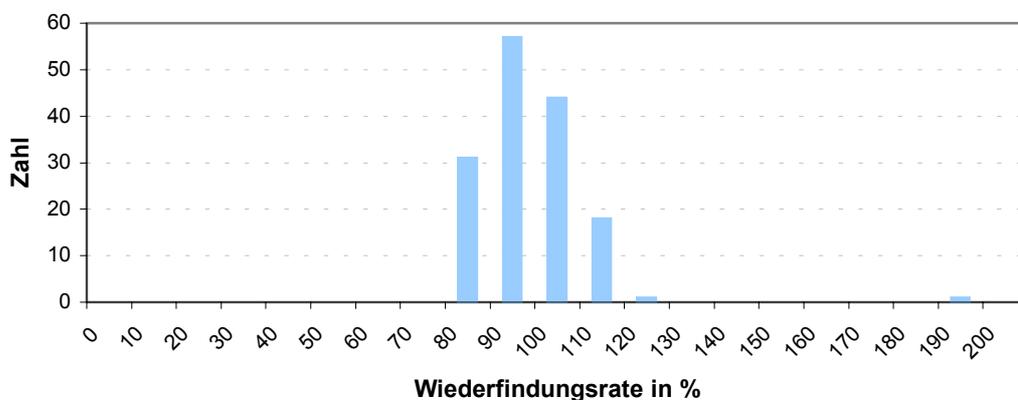
Die Schwermetallgehalte im Ästuarsediment CRM 277 wurden mit Ausnahme von Eisen, Mangan und Zink richtig analysiert. Mangan wurde in beiden Referenzböden richtig bestimmt. Sedimente und Böden wurden nach demselben Analysenprozess behandelt. Dass der Manganmesswert im Vergleich zu seinem Referenzwert zu hoch ist, könnte an geringfügig kontaminiertem Referenzmaterial liegen. Möglicherweise erfolgte der Königswasseraufschluss nicht optimal. Dies könnte auch die zu niedrigen Eisen- und Zinkgehalte erklären.

In Tab. 3-11 ist als Maß für die Präzision der Messungen die relative Standardabweichung angegeben. Diese liegt mit 2-3 % für alle analysierten Elemente recht niedrig; die Messungen erfolgen präzise. Die Ergebnisse der Analyse der Referenzmaterialien werden akzeptiert.

**Tab. 3-11** Analysenergebnisse des Ästuersediments CRM 277 (BCR®)

	$\mu$ in mg/kg	$\bar{x}$ in mg/kg	s in mg/kg	$s_{rel}$ in %	$PW_t$	Signifikanter Unterschied? zwischen $\mu$ und $\bar{x}$ ?
Cd	10.7	11.3 ± 1.0	0.40	3.54	2.60	nein
Co	17	17.0 ± 0.9	0.37	2.18	0.00	nein
Cr	146	142 ± 6	2.44	1.72	2.84	nein
Cu	97.2	91.1 ± 7.0	2.82	3.10	3.75	nein
Fe	41700	38400 ± 2000	667	1.74	8.57	ja
Mn	1620	1447 ± 73	29.3	2.02	10.2	ja
Ni	34.9	37.2 ± 2.3	1.00	2.69	3.98	nein
Pb	138	140 ± 6	2.58	1.84	1.34	nein
Zn	557	480 ± 33	13.2	2.75	10.1	ja

Eine weitere Methode zur Prüfung der Richtigkeit von Analysenergebnissen ist die Anwendung unterschiedlicher Analysenverfahren zur Bestimmung eines Analyten. Die Mangananteile in den ersten beiden Fraktionen des sequenziellen Extraktionsschemas wurden sowohl mit ICP-OES als auch mit ICP-MS bestimmt. In Abb. 3-12 ist die Mangan-Wiederfindungsrate bei Verwendung des ICP-MS im Vergleich zu ICP-OES grafisch dargestellt. 98.7 % der mit ICP-MS bestimmten Mangangehalte liegen im Bereich  $100 \pm 20$  % der durch Messung mit ICP-OES erhaltenen Werte. Dabei liegen 66.4 % dieser Gehalte im Bereich  $100 \pm 10$  %.



**Abb. 3-12** Mangan-Wiederfindungsrate (Messung mit ICP-MS im Vergleich zu ICP-OES)

## 4 Einfluss des Sauerstoffs auf die Schwermetallmobilität in Sedimenten und Böden

### 4.1 Charakterisierung der Sediment- und Bodenproben

#### *C-, N-, S- Analyse*

Mit der in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Vorgehensweise kann zwischen organisch und carbonatisch gebundenem Kohlenstoff unterschieden werden. In Tab. 4-1 sind für alle Proben die entsprechenden prozentualen Kohlenstoff- sowie Stickstoff- und Schwefelanteile angegeben.

**Tab. 4-1** Ergebnisse der Elementaranalysen (alle Angaben in %)

Probe	C <sub>ges.-</sub> Gehalt	C <sub>org.-</sub> Gehalt	C <sub>carb.-</sub> Gehalt	N-Gehalt	S-Gehalt
Auesediment Gr63	5.43	4.28	1.15	0.54	0.26
Auesediment Oe1	35.08	34.60	0.48	2.53	2.73
Auesediment Oe2	29.89	29.47	0.42	2.10	1.91
Auesediment Oe3	36.70	36.36	0.34	2.60	1.05
Auesediment Wa63	19.00	11.39	7.61	1.45	1.44
Aueboden Gr2	6.72	4.96	1.76	0.48	0.09
Boden Wa2	17.77	9.08	8.69	1.14	1.18
Moor Mo	45.64	48.24	-3.40 <sup>c)</sup>	1.62	0.32
Teichsediment T	3.41	2.86	0.55	0.35	0.01

<sup>c)</sup> Negative prozentuale Anteile wie bei der Probe Mo dürfen theoretisch nicht auftreten. Wahrscheinlich sind Messfehler die Ursache (C<sub>org.-</sub>Gehalt > C<sub>ges.-</sub>Gehalt).

Die Kohlenstoffanteile der Proben sind sehr unterschiedlich. Während bei der Probe Mo der Gesamtkohlenstoffanteil über 45 % beträgt, liegt er beim Teichsediment unter 5 %. Mit Ausnahme des Auesediments Wa beträgt der organische Kohlenstoffanteil über 80 % des Gesamtkohlenstoffanteils. Die Probe Wa weist einen carbonatischen Kohlenstoffanteil von 40-50 % auf.

Erwartungsgemäß ist der Kohlenstoffanteil der Probe Mo auf Grund des abgestorbenen Pflanzenmaterials in Mooren sehr hoch. Bei Sedimenten wie der Probe T dominiert meist der sandige Anteil (SiO<sub>2</sub>), was sich im niedrigen Kohlenstoffanteil der Probe T bemerkbar macht. Die Schwefel- und Stickstoffanteile sind relativ niedrig.

### *Korngrößenanalyse*

In Tab. 4-2 wird einen Überblick über die Korngrößenverteilung der einzelnen Proben (jeweils im Korngrößenbereich  $\leq 2$  mm) gegeben.

**Tab. 4-2** Ergebnisse der Korngrößenanalyse im Bereich  $\leq 2$  mm (alle Angaben in %)

Bezeichnung	Korngröße $\mu\text{m}$	Gr	Oe_1	Oe_2	Oe_3	Wa	Mo	T
Grobsand	630 - 2000	6.3	1.6	4.4	1.8	7.9	8.6	1.0
Mittelsand	200 - 630	13.5	7.3	25.9	16.7	14.7	19.0	4.5
Feinsand	63 - 200	41.6	6.9	13.0	12.3	17.3	25.2	26.3
Grobschluff	20 - 63	24.3	15.5	15.3	15.5	16.0	31.9	14.1
Mittelschluff	20 - 6.3	8.0	37.0	18.0	21.3	19.7	7.0	23.9
Feinschluff	2 - 6.3	2.4	24.2	15.4	21.9	15.1	0.7	20.3
Ton	$< 2$	3.9	7.5	8.0	10.5	9.3	7.6	9.9
<i>Summe</i>	Sand	61.4	15.8	42.9	30.8	39.9	52.8	31.8
	Schluff	34.7	76.7	48.7	58.7	50.8	39.6	58.3
	Ton	3.9	7.5	8.0	10.5	9.3	7.6	9.9

Mit Ausnahme von Gr und Mo ist bei allen Proben der Schluffanteil am höchsten. Dabei beträgt der Anteil des Grobschluffs (20-63  $\mu\text{m}$ ) am Gesamtschluff zwischen 20 und 80 %. Die Proben wurden im speziellen Fall auf eine Korngröße  $\leq 63$   $\mu\text{m}$  gesiebt, um auch die im Grobschluff enthaltenen Schwermetallverbindungen erfassen zu können. Der Tonanteil aller Proben ist relativ niedrig.

### *Pseudototalgehalte*

In Tab. 4-3 sind für alle untersuchten Proben die Pseudototalgehalte (Aufschluss mit Königswasser) der Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel und Zink dargestellt.

Bei Überschreitung aller in Tab. 4-4 angegebenen Grenzwerte sind die Pseudototalgehalte hervorgehoben.

Beim Vergleich der Werte mit den angegebenen Grenzwerten wird die Cadmiumkontamination der beprobten Kompartimente (Auesediment, Boden, Teichsediment) in Nähe des ehemaligen Leuchtstoffwerkes Bad Liebenstein deutlich. Der Vorsorgewert der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) von 1 mg/kg wird sowohl im Auesediment, im Boden als auch im Teichsediment erheblich überschritten. Weiterhin sind erhöhte Chromgehalte festzustellen.

**Tab. 4-3** Pseudototalgehalte in mg/kg TM

Probe	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Auesedimente									
Gr63	<b>745</b>	14.2	305	7.43	28600	1419	55.3	34.2	614
Oe1	1.91	31.3	15.5	18.7	33500	130	47.9	29.8	383
Oe2	1.95	21.5	26.2	23.6	42800	295	32.8	36.3	333
Oe3	1.97	22.8	14.6	17.3	22800	146	53.5	36.0	125
Wa	0.61	4.68	1.60	9.88	9040	226	18.4	52.6	51.6
Boden									
Gr2	<b>457</b>	10.1	246	5.84	21300	1192	39.9	15.9	395
Wa2	0.47	5.33	1.60	33.0	6800	226	24.5	33.9	56.5
Moor Mo	<b>7.35</b>	0.20	1.60	0.80	3500	46.8	0.50	122	1.50
Teichsediment T	<b>44.5</b>	12.2	302	12.1	26000	754	35.6	22.1	303

Die Blei- und Cadmiumbelastungen der Hochmoorprobe sind nicht plausibel erklärbar. Im Moor vorhandene Schwermetalle sollten hauptsächlich über den äolischen Pfad eingetragen werden. In der näheren Umgebung des Hochmoors auf dem Beerberg sind jedoch keine Blei- und Cadmiumemittenten ansässig. Möglicherweise sind bei Forstarbeiten im Moor die beiden Schwermetalle eingetragen worden.

**Tab. 4-4** Grenzwerte von Schwermetallen in Böden und Schlämmen in mg/kg TM

Richt- und Grenzwerte	Pb	Cd	Cr	Co	Fe	Cu	Mn	Ni	Zn
BBoSchV [2] Vorsorgewert (Bodenart Lehm/Schluff)	70	1	60	k.A. <sup>d)</sup>	k.A.	40	k.A.	50	150
AbfKlärV [3] (pH 5-6)	900	5	900	k.A.	k.A.	800	k.A.	200	2000
EU Richtlinie (86/278/EWG) [107]	750- 1200	1-3	k.A.	k.A.	k.A.	1000- 1750	k.A.	30-75	150- 300

<sup>d)</sup> keine Angabe

### *Schwermetallbindungsformen*

Die Anwendung eines sequenziellen Extraktionsschemas ermöglicht Aussagen zu den vorliegenden Bindungsformen der einzelnen Schwermetalle in den untersuchten Proben.

Auf Grund der verschiedenen Probenmatrices sind Unterschiede im Bindungsverhalten der einzelnen Schwermetalle zu erwarten. So ist Mangan in den Sediment- und Bodenproben der Grumbachau (Bad Liebenstein) zu 40-50 % in der austauschbaren und carbonatischen Fraktion extrahiert worden, während dieser Anteil bei den Proben des Wachsenburggrabens unter 5 % liegt. Mangan ist hier stärker oxidisch bzw. sulfidisch gebunden (3. Fraktion) (Abb. 4-1).

Verallgemeinernd kann aber festgestellt werden, dass in Anlehnung an die Ergebnisse von NISCHWITZ [96], Cobalt, Eisen, Nickel und Zink bei den untersuchten Proben hauptsächlich residual gebunden vorliegen. Blei und Cadmium sind vorwiegend organisch bzw. sulfidisch gebunden. Für Chrom, Kupfer und Mangan ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich; es dominieren jedoch ebenfalls die residualen und organisch/sulfidischen Bindungsformen.

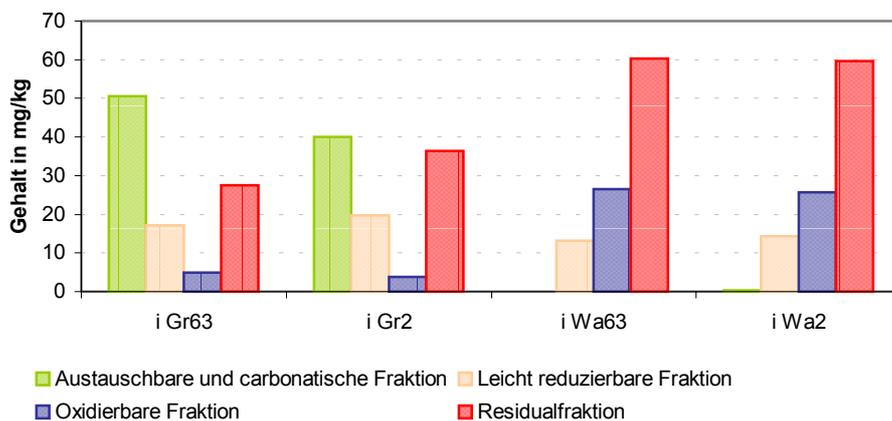


Abb.4-1 Manganbindungsformen (i: inert)

#### 4.2 Vergleich der Schwermetallmobilität bei inerter und nicht-inerter Arbeitsweise

Um den Einfluss des Luftsauerstoffs auf die Bindungsformen der einzelnen Schwermetalle oder deren Oxidationsstufe zu untersuchen, erfolgte nach anaerober Probennahme die Probenvorbereitung und sequenzielle Extraktion einer jeden Probe sowohl bei inerten (Argon) als auch nicht-inerten (Luft) Bedingungen.

Bei der Anwesenheit von Sauerstoff sind zwei Effekte zu beobachten:

1. Der bei nicht-inerten Bedingungen in einer Fraktion extrahierte Schwermetallgehalt nimmt ab (Demobilisierung) und
2. der bei nicht-inerten Bedingungen in einer Fraktion extrahierte Schwermetallgehalt nimmt zu (Mobilisierung).

Am Beispiel von Abb. 4-2 wird die graphische Darstellung des Sauerstoffeinflusses auf die Schwermetallmobilität erläutert. Die beiden hellblau gefärbten Balken zeigen den unter inerten Bedingungen extrahierten Gehalt des zu untersuchenden Schwermetalls in einer der vier Fraktionen (Mobilität). Findet bei Sauerstoffanwesenheit eine Mobilisierung statt, d.h., wird mehr extrahiert als bei inerten Bedingungen, dann wird dieser zusätzlich extrahierte Gehalt in der graphischen Darstellung kräftiger eingefärbt (Probe A). Führt Sauerstoff zu einer Demo-

bilisierung, d.h., der mobile Anteil verringert sich, wird die nicht extrahierte Menge in der Grafik durch einen leeren Teilbalken gekennzeichnet (Probe B).

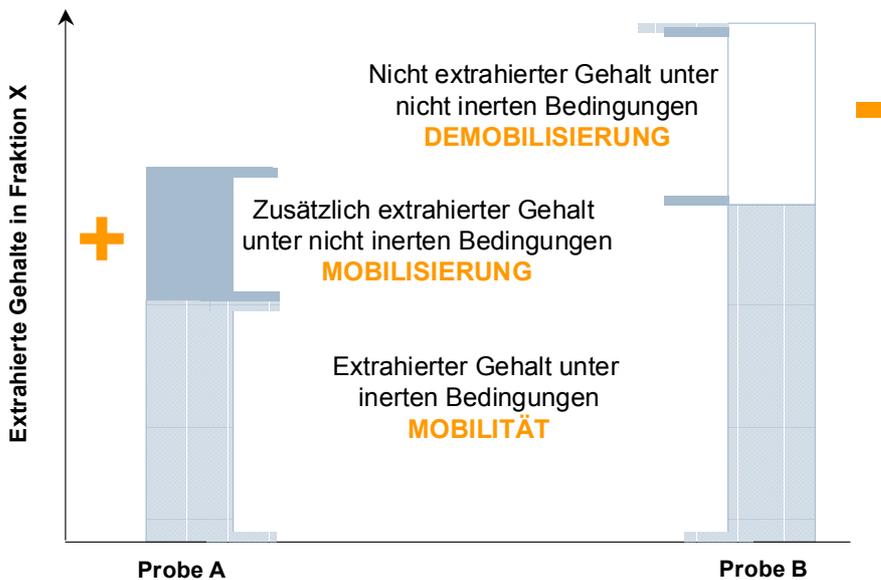


Abb. 4-2 Graphische Darstellung des Sauerstoffeinflusses auf die Schwermetallmobilität

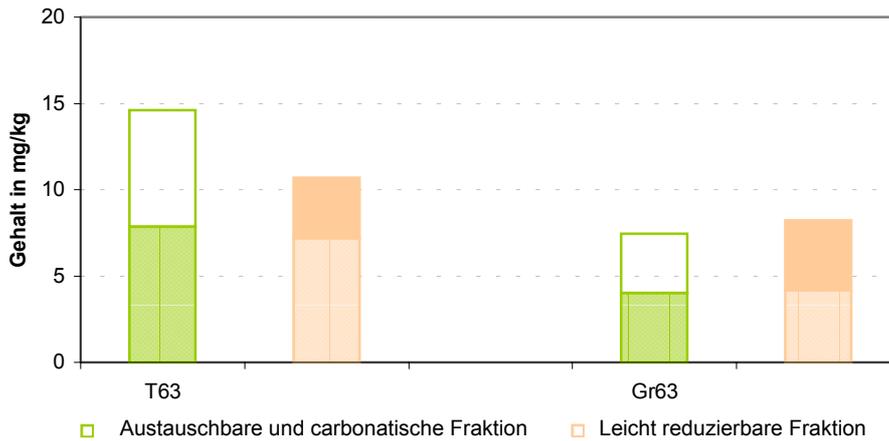
Neben der grafischen Darstellung wird untersucht, ob die Unterschiede der beiden Gehalte  $x_{\text{inert}}$  und  $x_{\text{nicht-inert}}$  statistisch signifikant sind. Es werden die auf 100 mg/kg normierten Gehalte getestet. Zur Prüfung werden der Mittelwert- $t$ -Test nach STUDENT [99c] (Gl. 3-10) und der WELCH-Test [106] (Gl. 3-13) verwendet.

Die untersuchten Schwermetalle lassen sich in drei Gruppen einteilen:

#### 1. Gruppe: Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel

Die in der ersten Fraktion extrahierten Anteile dieser Metalle sind bei Sauerstoffanwesenheit niedriger als bei inerten Bedingungen. Das heißt, die reale Mobilität (der Gehalt in der leicht mobilen ersten Fraktion) liegt höher als der bei konventionellen Bedingungen erhaltene entsprechende Wert. Sauerstoff führt bei diesen Schwermetallen zu einer Demobilisierung; ihre Mobilität wird unterschätzt.

In Abb. 4-3 werden zwei Eisen-Fraktionierungsmuster (1. und 2. Extraktionsstufe) gezeigt. Für die Probe Gr63 sind in Tab. 4-5 die Ergebnisse des Mittelwert- $t$ -Tests dargestellt. Die Unterschiede zwischen den Gehalten  $x_{\text{inert}}$  und  $x_{\text{nicht-inert}}$  sind statistisch signifikant.



**Abb. 4-3** Eisen-Fraktionierungsmuster der 1. und 2. Extraktionsstufe

**Tab. 4-5** Ergebnisse des Mittelwert-*t*-Tests für Eisen am Beispiel der Probe Gr63

	Fraktion 1	Fraktion 2
$X_{inert}$ in mg/kg	7.44	4.18
$S_{inert}$ in m/kg	0.07	0.08
$X_{nicht-inert}$ in mg/kg	4.01	8.22
$S_{nicht-inert}$ in mg/kg	0.07	0.35
Prüfwert	<b>49.6</b>	<b>15.7</b>
Tab. <i>t</i> -Wert ( $f = 2, \alpha = 0.05$ )	4.30	4.30
Signifikanter Unterschied?	ja	ja

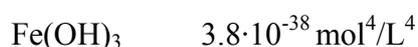
Die Ursache für den beschriebenen Effekt liegt im Wechsel der Eisenoxidationsstufe. Das Redoxpotenzial  $\varepsilon_{pH=0}$  für  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  beträgt 0.771 V. Während  $Fe^{2+}$  in luftfreiem Wasser stabil ist, wird es in Gegenwart von Luft zu  $Fe^{3+}$  oxidiert ( $\varepsilon_{pH=0}$  für  $O_2/OH^- = 1.229$  V). So wird z.B. eine  $FeSO_4$ -Lösung an Luft leicht zu  $Fe(OH)SO_4$  oxidiert,  $Fe(HCO_3)_2$  wird mit der Zeit zu  $FeO(OH)$  oxidiert. Eisenmonosulfid  $FeS$  reagiert an der Luft zu Eisen(III)-hydroxid und Schwefel [28d]:



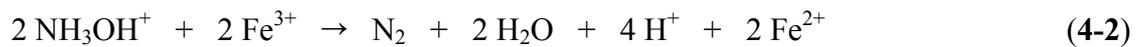
Das bei inerten Bedingungen in seinen Verbindungen stabile zweiwertige Eisen wird bei Sauerstoffanwesenheit zu dreiwertigem Eisen oxidiert.

Fe(II)- und Fe(III)-Verbindungen weisen unterschiedliche Löslichkeiten auf:

Löslichkeitsprodukt  $K_L$  (für  $T = 18$  °C) [108]

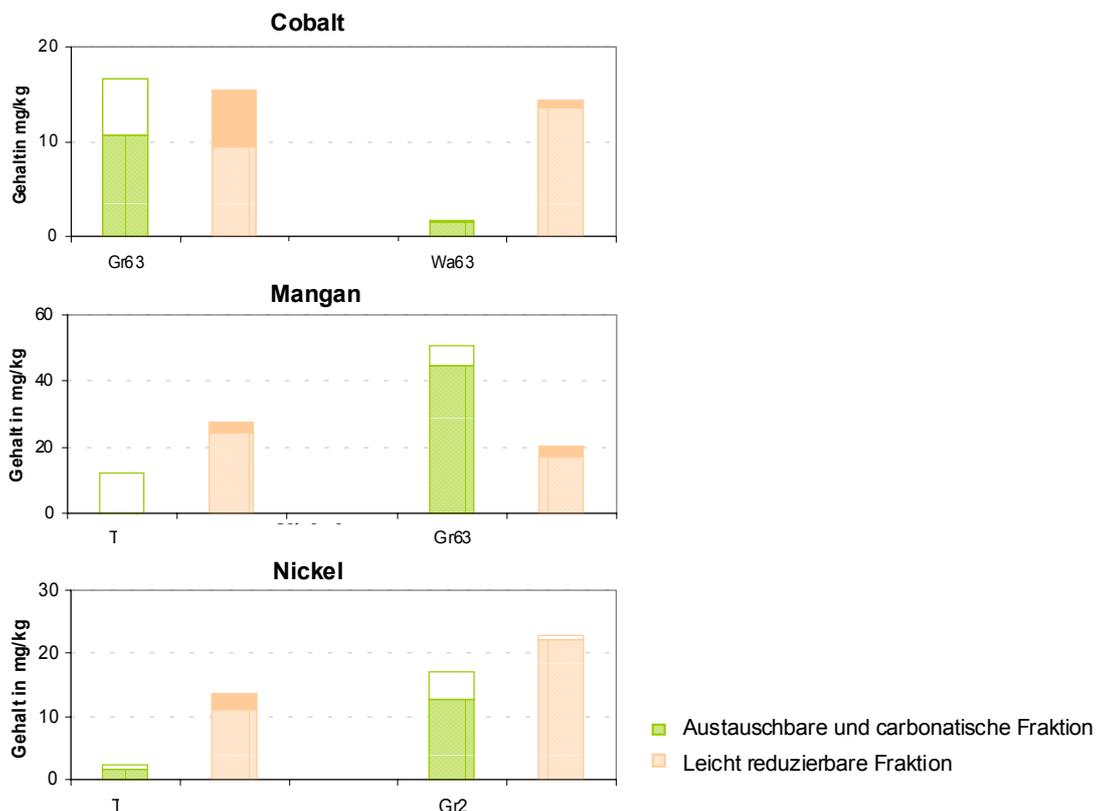


In anoxischen Sedimenten und Böden liegen Fe(II)-Verbindungen vor. Diese werden bei konventioneller Probennahme und Probenvorbereitung durch den Luftsauerstoff zu dreiwertigen Verbindungen oxidiert. Deren geringere Löslichkeit im Vergleich zu  $\text{Fe}^{2+}$  führt zu der in Abb. 4-3 dargestellten Differenz der extrahierten Gehalte bei nicht-inerten Bedingungen. Bei inerter Arbeitsweise bleiben die besser löslichen zweiwertigen Eisenverbindungen erhalten. Hydroxylammoniumchlorid als Extraktionsmittel im zweiten Extraktionsschritt wirkt als starkes Reduktionsmittel ( $\epsilon_{\text{pH}=0}$  für  $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{N}_2 = -1.87 \text{ V}$ ) [28e] und reduziert sowohl das ursprüngliche als auch das durch Luftsauerstoff gebildete dreiwertige Eisen:



Aus diesem Grund nimmt der Eisengehalt in der zweiten Extraktionsstufe bei nicht-inerten Bedingungen zu.

Cobalt, Mangan und Nickel zeigen ein dem Eisen ähnliches Fraktionierungsmuster (Abb. 4-4). Auf Grund deren ähnlicher Eigenschaften bezeichnet man Cobalt, Eisen und Nickel auch als die *Eisengruppe* [28d]. Die Metalle der VII. Nebengruppe ähneln den Nachbarmetallen der VI. und VIII. Nebengruppe, so dass z.B. das Mangan in der Natur mit dem Eisen vergesellschaftet ist [28f].



**Abb. 4-4** Fraktionierungsmuster der ersten beiden Extraktionsschritte von Cobalt, Mangan und Nickel

Da die zweiwertige Oxidationsstufe von Eisen über Cobalt nach Nickel immer stabiler wird, sind auch die beobachteten Effekt geringer.

Bei Mangan findet der Wechsel der Oxidationsstufen zwischen der zwei- und vierwertigen Form statt ( $\varepsilon_{\text{pH}=0}$  für  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2 = 1.23 \text{ V}$  [28g]).

Die bei inerte und nicht-inerte Arbeitsweise resultierenden Gehalte  $x_{\text{inert}}$  und  $x_{\text{nicht-inert}}$  sind für Cobalt, Mangan und Nickel statistisch signifikant. Die Ergebnisse des Mittelwert- $t$ -Tests sind in Tab. 4-6 zusammengefasst:

**Tab. 4-6** Ergebnisse des Mittelwert- $t$ -Tests für Cobalt und Mangan am Beispiel der Probe Gr63, für Nickel am Beispiel der Probe T

	Fraktion 1			Fraktion 2		
	Co	Mn	Ni	Co	Mn	Ni
$x_{\text{inert}}$ in mg/kg	16.7	50.6	12.0	9.52	17.1	9.94
$s_{\text{inert}}$ in mg/kg	0.29	1.16	0.02	0.40	0.32	1.01
$x_{\text{nicht-inert}}$ in mg/kg	10.7	44.5	9.83	15.5	20.3	12.4
$s_{\text{nicht-inert}}$ in mg/kg	0.08	0.94	0.15	0.54	0.67	0.29
Prüfwert	<b>27.9</b>	<b>5.80</b>	<b>11.02</b>	<b>12.5</b>	<b>6.22</b>	<b>11.5</b>
Tab. $t$ -Wert ( $f = 2, \alpha = 0.05$ )	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30
Signifikanter Unterschied?	ja	ja	ja	ja	ja	ja

## 2. Gruppe: Blei, Cadmium, Zink

Luftsauerstoff bewirkt bei diesen Schwermetallen eine Zunahme der Mobilität. Die in den ersten beiden Fraktionen extrahierten Anteile steigen, während die in der dritten oxidierbaren Fraktion abnehmen. Sauerstoff führt bei diesen Schwermetallen zu einer Mobilisierung; ihre Mobilität wird überschätzt.

In Abb. 4-5 sind die Fraktionierungsmuster von Blei, Cadmium und Zink dargestellt.

Blei kommt gebunden ausschließlich in Form von Blei(II)-Verbindungen vor. Die vierwertige Stufe wirkt stark oxidierend und geht leicht in die zweiwertige über. Auch Cadmium und Zink treten in ihren Verbindungen praktisch nur mit der Oxidationsstufe +2 auf [28b].

Die Ursache für den beobachteten Effekt kann also nicht wie im Fall der ersten Gruppe mit einem Wechsel der Metalloxidationsstufe erklärt werden. Der Grund für die Überschätzung der realen Mobilität muss in einer oxidativen Veränderung der Metallbindungspartner (Sulfide, organische Substanz) liegen. Bei diesen Reaktionen kommt es zu einer Freisetzung des Metallkations, das sich dann an carbonatische Verbindungen oder an Eisen- bzw. Mangan-

oxide/-hydroxide anlagert und so in den entsprechenden Fraktionen des sequenziellen Extraktionsschemas extrahiert werden kann. Bei Abwesenheit von Luftsauerstoff, also unter realen Bedingungen, erfolgt die Kationen-Freisetzung erst in der dritten oxidierbaren Fraktion. Unter der Annahme, dass an Luft leicht zu oxidierendes FeS Probenbestandteil ist und die Löslichkeitsprodukte von CdS, PbS und ZnS nur geringe Werte besitzen:

Löslichkeitsprodukt  $K_L$  (für  $T = RT$ ) [28h]

CdS  $1.0 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

PbS  $3.4 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

ZnS  $1.1 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ ,

ist davon auszugehen, dass die Oxidation der Sulfide zu einer Mobilisierung führt. Sehr wahrscheinlich liegen Blei, Cadmium und Zink nicht als reine Phasen vor, sondern sind in andere Strukturen eingebunden. So enthält Zinksulfid als Mineral fast immer Eisen und Cadmium als substitutionelle Verunreinigungen [28b].

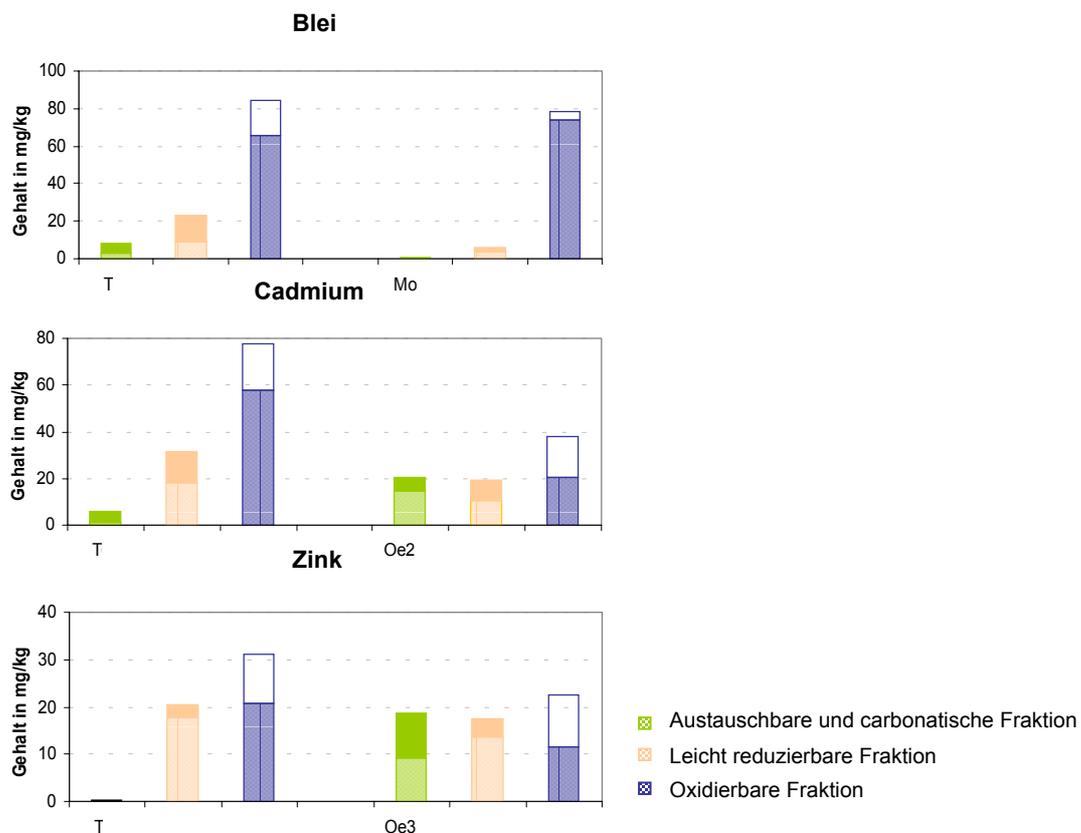


Abb. 4-5 Fraktionierungsmuster der ersten drei Extraktionsschritte von Blei, Cadmium und Zink

Für Blei und Cadmium sind die Ergebnisse des Mittelwert-*t*-Tests in Tab. 4-7 dargestellt. Die beiden Cadmiumgehalte der zweiten Fraktion unterscheiden sich nicht signifikant. Die Standardabweichung  $s_{\text{nicht-inert}}$  ist mit 9.51 mg/kg sehr hoch und beeinflusst damit erheblich den Prüfwert. Läge sie in der Größenordnung von  $s_{\text{inert}}$ , wären die beiden Cadmiumgehalte signifikant verschieden. Eine Möglichkeit, große Standardabweichungen zu vermeiden, ist die Durchführung von Mehrfachbestimmungen.

Die Zinkgehalte unterscheiden sich bei der Probe Oe2 nur in der ersten Fraktion signifikant. Zur Bestätigung wird auch hier die Durchführung von Mehrfachbestimmungen empfohlen.

**Tab. 4-7** Ergebnisse des Mittelwert-*t*-Tests für Blei und Cadmium am Beispiel der Probe T

	Fraktion 1		Fraktion 2		Fraktion 3	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
$x_{\text{inert}}$ in mg/kg	7.42	2.62	17.1	9.21	72.7	84.1
$s_{\text{inert}}$ in mg/kg	0.04	0.26	0.26	1.25	2.29	2.64
$x_{\text{nicht-inert}}$ in mg/kg	31.1	5.57	23.1	24.1	42.5	67.4
$s_{\text{nicht-inert}}$ in mg/kg	0.09	0.89	9.51	0.30	2.80	5.63
Prüfwert	<b>328</b>	<b>4.47</b>	1.26	<b>16.4</b>	<b>11.8</b>	3.79
Tab. <i>t</i> -Wert ( $f = 2, \alpha = 0.05$ )	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30
Signifikanter Unterschied?	ja	ja	nein	ja	ja	nein

### 3. Gruppe: Chrom, Kupfer

Sauerstoff hat keinen merklichen Einfluss auf die Mobilität der beiden Schwermetalle in den untersuchten Proben. Chrom und Kupfer liegen in Bindungsformen vor, die gegen Luftsauerstoffoxidation unempfindlich sind.

#### 4.3 Auswirkungen der durch Luftsauerstoffkontakt verursachten Überschätzung der Cadmiummobilität am Beispiel einer Cadmiumaltlast

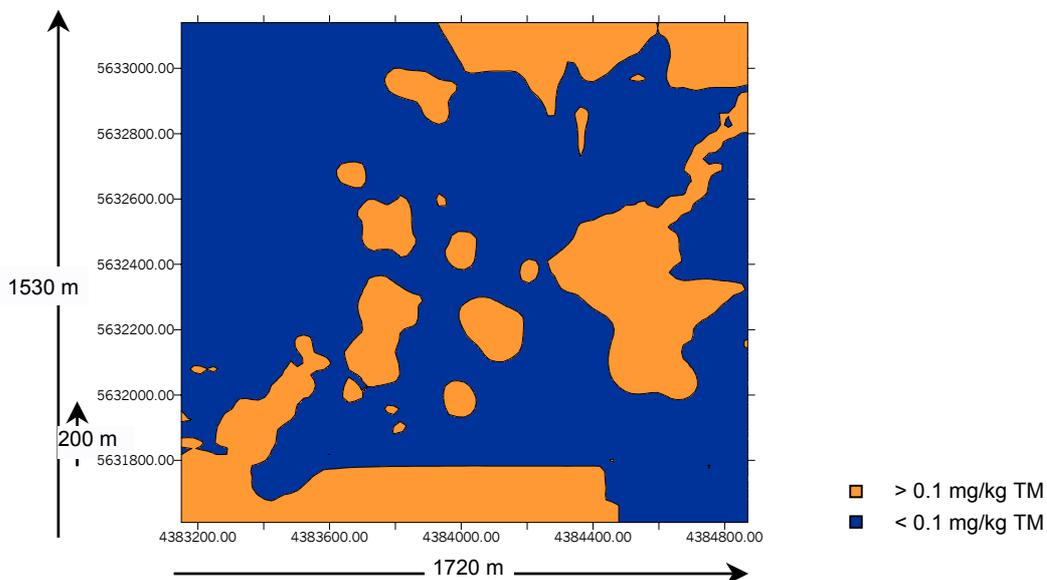
Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben und in Tab. 4-3 gezeigt wurde, ist das Einzugsgebiet des ehemaligen Leuchtstoffwerkes in Bad Liebenstein z.T. erheblich durch Cadmium kontaminiert. Cadmium als nicht essenzielles Schwermetall ist ein typisches Kumulationsgift, das den Menschen nachhaltig schädigt (Stoffwechselstörungen, Wachstumshemmungen) [109]. In Tab. 4-8 sind für Cadmium einige Prüf- und Maßnahmenwerte aus der BBodSchV angegeben. Für die folgenden Untersuchungen ist besonders der Maßnahmenwert für Ackerbau und Nutzgarten von 0.1 mg/kg TM von Interesse. Wegen der hohen Pflanzenverfügbarkeit von

Cadmium und dessen langfristiger Speicherung in den Pflanzen bezieht sich der Grenzwert nicht auf die Extraktion mit Königswasser, sondern auf die mit 1 M Ammoniumnitratlösung, um den mobilen, bioverfügbaren Cadmiumanteil bestimmen zu können.

**Tab. 4-8** Prüf- und Maßnahmenwerte der BBodSchV [2] für Cadmium

	Prüfwert in mg/kg TM Extraktionsmittel: Königswasser	Maßnahmenwert in mg/kg TM Extraktionsmittel: 1 M Ammoniumnitratlösung
Kinderspielflächen	10	---
Wohngebiete	20	---
Park- und Freizeitanlagen	50	---
Industrie- und Gewerbegrundstücke	60	---
Ackerbau, Nutzgarten		0.1
Grünland	20	---

In Bad Liebenstein wurden an 304 Probennahmestellen in der Tiefe von 0-20 cm die mobilen, bioverfügbaren Cadmiumanteile bestimmt [110] (Extraktion mit 1 M Ammoniumnitratlösung nach DIN 19 730:06.97) [111]. Mit Hilfe der Kriging-Schätzung wurden auf der Basis dieser 304 Cadmiumgehalte alle nicht analysierten Cadmiumgehalte im beprobten Areal geschätzt. Alle Rechnungen wurden mit Hilfe der Software SURFER® für Windows Version 6 durchgeführt. Die Fläche des untersuchten Gebiets beträgt 263.2 ha. In der folgenden Abb. 4-6 ist die Cadmiumbelastung der beprobten Fläche dargestellt. Die Cadmiumgehalte aller blau eingefärbten Flächen liegen unterhalb des Maßnahmenwertes von 0.1 mg/kg TM. Bei Maßnahmenwertüberschreitung sind die Flächen orange dargestellt.



**Abb. 4-6** Konturkarte für Cadmium (Kriging-Schätzung)

Die belastete Fläche beträgt 84.2 ha, das entspricht 32 % der Gesamtfläche.

Bei konventioneller Probennahme und Probenvorbereitung wird die Mobilität von Cadmium überschätzt (Abschnitt 4.1.3). Die bei inerte Arbeitsweise extrahierten mobilen Cadmiumanteile sind niedriger. In der Nähe des Altlastenstandortes Bad Liebenstein wurden sowohl Boden- als auch Sedimentproben entnommen und die jeweiligen Cadmiumgehalte bestimmt. Die Ergebnisse für zwei Boden- und drei Sedimentproben sind in Tab. 4-9 dargestellt.

Mit Hilfe dieser Daten ist es möglich, die konventionell gemessenen 304 Cadmiumgehalte zu korrigieren. Die reale Mobilität für Böden im Gebiet des Leuchtstoffwerks erhält man durch Multiplikation der bei nicht-inerten Bedingungen analysierten Gesamtmobilität mit dem Faktor 0.78. Sedimente werden mit dem Faktor 0.38 korrigiert.

Die Auesedimente 1\_u bis 3\_u (siehe Abschnitt 4.2.2) entstammen der Auesedimenttiefe 40-50 cm und werden für die Rechnungen nicht berücksichtigt, da die Probennahme der 304 gegebenen Proben (Werte) in Oberflächennähe (0-20 cm) stattfand.

Korrigiert man alle 304 Cadmiumgehalte mit dem berechneten Bodenfaktor von 0.78 und schätzt dann mit dem Kriging-Verfahren erneut die Gehalte für die nicht untersuchten Stellen im Untersuchungsareal, verringert sich die belastete Fläche auf 82.3 % des ursprünglich kontaminierten Areal. Unter der Annahme, die 304 Werte bezögen sich nicht auf Boden- sondern auf Sedimentproben, würde mit dem Sedimentfaktor von 0.38 korrigiert. Die kontaminierte Fläche reduzierte sich nach erneuter Kriging-Schätzung dann auf 50 % der „Ausgangsbelastung“. Abb.4-7 verdeutlicht wirkungsvoll diese Abnahmen.

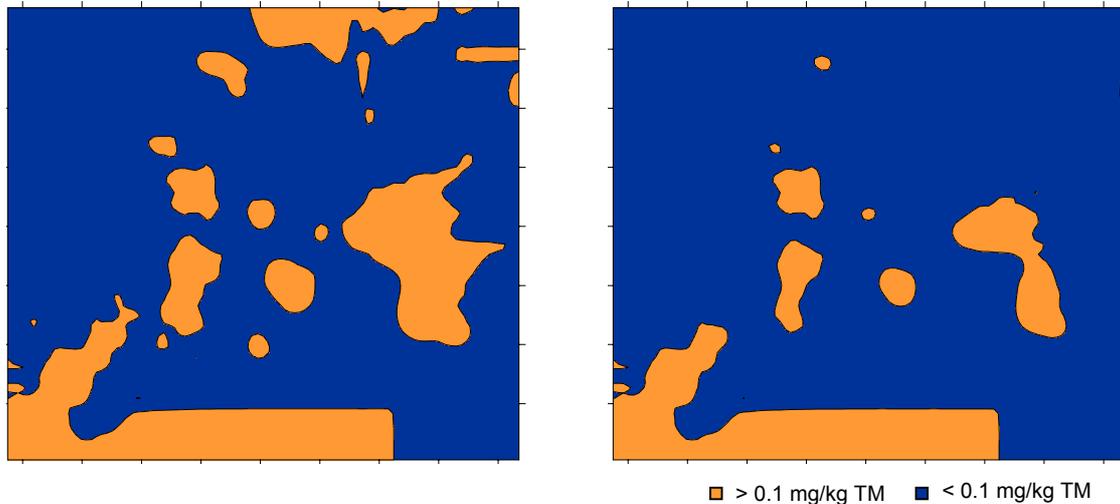
**Tab. 4-9** Cadmiummobilität und Mobilisierung

Probe	Boden		Auesediment		
	Gr2	A_0-5	2_o	Gr63	T
Gehalt in 1. Fraktion in mg/kg					
Inerte Bedingungen	79.8	3.22	738	51.3	0.84
Nicht-inerte Bedingungen	119	3.47	1590	160	2.18
Summe aller Fraktionen in mg/kg <sup>e)</sup>	457	18.3	2947	719	35.7
Mobilität in mg/kg	79.8	3.22	738	51.3	0.84
Mobilisierung in mgk/g	39.1	0.25	852	108	1.34
Gesamtmobilität in mg/kg	119	3.47	1590	160	2.18
Erhöhung der Mobilität um	49 %	7.76 %	115 %	211 %	160 %

<sup>e)</sup> Die Differenz dieser Werte im Vergleich zu den Pseudototalgehalten in Tab. 4-3 resultiert aus zwei unterschiedlichen Bestimmungsmethoden: Die Werte in Tab. 4-3 beziehen sich auf Königswasseraufschlüsse, die Daten in Tab. 4-9 resultieren aus der Summe aller Gehalte der vier Fraktionen.

**Korrektur Boden**  
Kontaminierte Fläche: 69.3 ha

**Korrektur Sediment**  
Kontaminierte Fläche: 41.8 ha



**Abb. 4-7** Angepasste Boden- und Sediment-Konturkarten für Cadmium

Die berechneten Faktoren sind jedoch nur für Böden und Sedimente geeignet, die in ihrer Zusammensetzung der von Proben aus Bad Liebenstein ähneln (Tab. 4-1 und Tab. 4-2) und die unter Verwendung des gleichen Analysenverfahrens (Probennahme, Probenvorbereitung, analytische Messungen) analysiert werden. Weiterhin müssten die vorliegenden Cadmiumverbindungen denen in Bad Liebenstein gleichen bzw. in ihrer Mobilität ähneln. Außerdem muss bedacht werden, dass der berechnete Boden- und der Sedimentfaktor fehlerbehaftet ist, was in Abb. 4-7 unberücksichtigt bleibt.

Die Berechnungen, die natürlich im Sanierungsfall o.ä. angepasst werden müssten, zeigen deutlich, welche Auswirkungen die Überschätzung der mobilen Cadmiumgehalte haben kann. Wenn sich, wie im vorliegenden Beispiel, die kontaminierte Fläche um ein Fünftel reduziert (Bodenkorrekturfaktor), dann verringern sich dementsprechend auch die aufzuwendenden Sanierungskosten. Für eine exakte Bestimmung der Faktoren sollten deutlich mehr Proben analysiert werden, um standorttypische Schadstoffverteilungen besser erfassen zu können. Im jeweils konkreten Anwendungsfall sollte dann auch das Redoxpotenzial an den einzelnen Probennamestellen berücksichtigt werden. An den Stellen, an denen bereits aerobe Bedingungen herrschen, muss der konventionell bestimmte mobile Cadmiumgehalt nicht zusätzlich korrigiert werden. Gleichzeitig wird deutlich, dass z.B. beim Auskoffern des kontaminierten Materials durch Sauerstoffkontakt die mobilen Spezies erst „erzeugt“ werden. Das Konzept der „natural remediation“ (natürliche Sanierung), das bei Kontaminationen durch organischen Substanzen nicht unüblich ist, kann auch für anorganische Schadstoffe Bedeutung haben.

Es konnte gezeigt werden, dass Luftsauerstoff einen erheblichen Einfluss auf die Schwermetallmobilität in Sedimenten und Böden hat. Die real herrschende Mobilität, insbesondere bei ökotoxikologisch relevanten Metallen, kann durch Oxidationsprozesse erheblich unter- bzw. überschätzt werden. Box 1 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

**Box 1** Schwermetallbindungsformen und Einfluss von Sauerstoff auf die Schwermetallmobilität – Zusammenfassung der Ergebnisse

#### **Schwermetallbindungsformen**

- Hauptsächlich residual gebunden: Cobalt, Eisen, Nickel, Zink.
- Hauptsächlich organisch/sulfidisch gebunden: Blei, Cadmium.
- Keine eindeutige Zuordnung, aber hauptsächlich residual und organisch/sulfidisch gebunden: Chrom, Kupfer, Mangan.

#### **Sauerstoffeinfluss auf die Schwermetallmobilität**

- 1. Gruppe: Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel; Sauerstoff führt zu Demobilisierung  
→ reale Mobilität wird unterschätzt (Grund: Wechsel der Schwermetalloxidationsstufe).
- 2. Gruppe: Blei, Cadmium, Zink; Sauerstoff führt zu einer Mobilisierung  
→ reale Mobilität wird überschätzt (Grund: Oxidation der Schwermetallbindungspartner z.B. Sulfide).
- 3. Gruppe: Chrom, Kupfer; kein signifikanter Sauerstoffeinfluss nachweisbar.

#### **Auswirkungen der Überschätzung der Cadmiummobilität**

- Berechnung eines Faktors zur Korrektur der überschätzten mobilen Cadmiumgehalte (Differenz inert/nicht-inert).
- Korrektur von 304 mobilen „nicht-inerten“ Cadmiumgehalten (am Altlastenstandort gemessen) → Boden: Reduktion der Belastung auf 82 % der ursprünglich kontaminierten Fläche  
→ Sediment: Reduktion der Belastung auf 50 % der ursprünglich kontaminierten Fläche.

## 5 Bewertende Untersuchungen zur Schwermetallkontamination der Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“

Die Ergebnisse beruhen auf der Untersuchung der Auesedimentproben 1\_u bis 3\_u und 1\_o bis 3\_o sowie den beiden Bodentiefenprofilen A und B (Tab. 3-1 und Tab. 3-3). Es wird im Folgenden immer von Schwermetallen gesprochen, auch wenn Yttrium als Leichtmetall nicht zu dieser Metallklasse gehört.

### 5.1 C-, N-, S-Analyse, Redoxpotenzial, pH-Wert

In diesem Abschnitt werden nur die Ergebnisse aus den entsprechenden Analysen und Messungen der Bodentiefenprofile diskutiert. Die Redoxpotenziale der Auesedimentproben sind in Tab. 3-4 zu finden. Die C-, N- und S-Anteile ähneln den Werten der Proben Gr63 und Gr2 (Tab. 4-1).

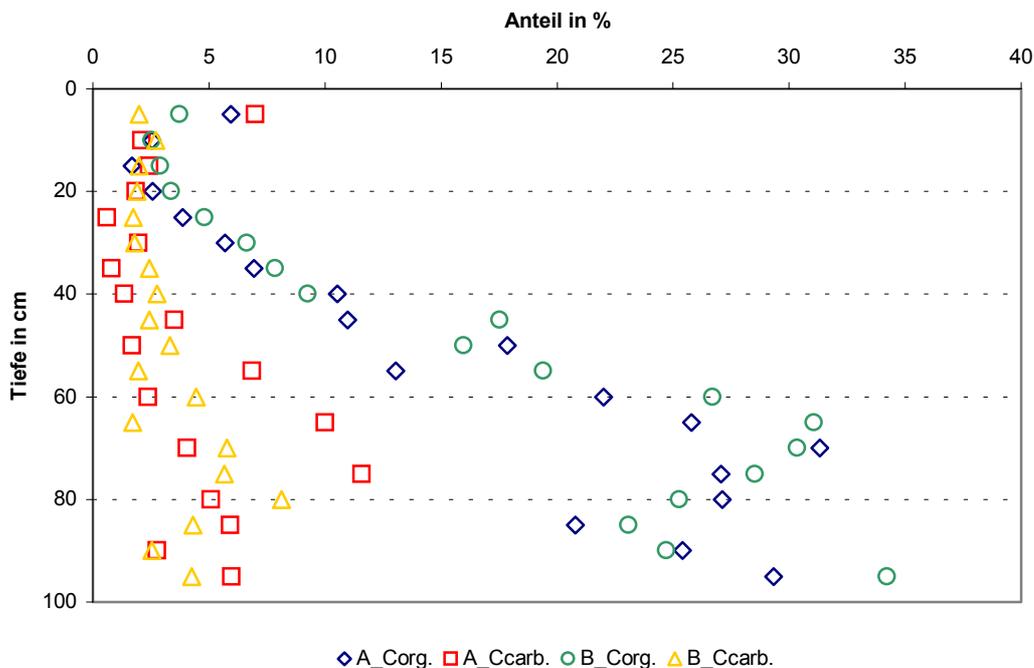
#### *C-, N-, S-Analyse*

Für das Tiefenprofil B sind die prozentualen Kohlenstoffanteile, die Stickstoff- und Schwefelanteile in Tab. 4-10 angegeben.

**Tab. 4-10** Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelanteile in den einzelnen Segmenten des Tiefenprofils B

<b>Tiefe in cm</b>	<b>C<sub>ges.</sub> in %</b>	<b>C<sub>org.</sub> in %</b>	<b>C<sub>carb.</sub> in %</b>	<b>N in %</b>	<b>S in %</b>
0- 5	5.7	3.7	2.00	0.34	0.1
5-10	5.3	2.5	2.7	0.3	0.1
10-15	4.9	2.9	2.0	0.4	0.1
15-20	5.3	3.4	1.9	0.4	0.3
20-25	6.6	4.8	1.8	0.5	0.9
25-30	8.5	6.6	1.8	0.7	1.9
30-35	10.3	7.9	2.4	0.9	2.0
35-40	12.0	9.3	2.8	0.9	2.5
40-45	20.0	17.5	2.4	1.6	2.6
45-50	19.3	16.0	3.3	1.6	1.7
50-55	21.4	19.4	2.0	1.8	2.3
55-60	31.2	26.7	4.5	2.4	2.3
60-65	32.8	31.1	1.7	2.6	2.4
65-70	36.1	30.3	5.8	2.6	3.0
70-75	34.2	28.5	5.7	2.3	2.3
75-80	33.4	25.3	8.1	2.3	2.4
80-85	27.4	23.1	4.3	1.8	1.5
85-90	27.2	24.7	2.5	1.7	1.9
90-95	38.5	34.2	4.3	2.7	4.5

Die Zunahme aller prozentualen Anteile mit steigender Tiefe ist deutlich zu erkennen. In Abb. 4-8 ist dies für den organischen und den carbonatischen Kohlenstoffanteil beider Tiefenprofile grafisch dargestellt. Im Allgemeinen sind die Auflagehorizonte (oberflächennah) sehr humusreich und besitzen dementsprechend hohe Kohlenstoffanteile. Im vorliegenden Beispiel ist dies nicht der Fall. Hier nimmt der organische Kohlenstoffanteil kontinuierlich mit der Tiefe zu. Beträgt der Anteil in der Tiefe 0-5 cm 3.7 % so steigt er bis zu einer Tiefe von 90-95 cm um das zehnfache an (34.2 %). Da Stickstoff (Proteine, Aminosucker etc.) und auch Schwefel (Cystein, Mercaptan etc.) organisch gebunden vorliegen können, steigen deren Anteile mit zunehmender organischer Substanz ebenso. Es wird beschrieben, dass der Gehalt an organischer Substanz der einzelnen Horizonte (Tiefensegmente) eines Bodens in weiten Grenzen variieren kann. Mittlere Kohlenstoffanteile unterschiedlicher Böden können ebenfalls große Differenzen aufweisen [10].



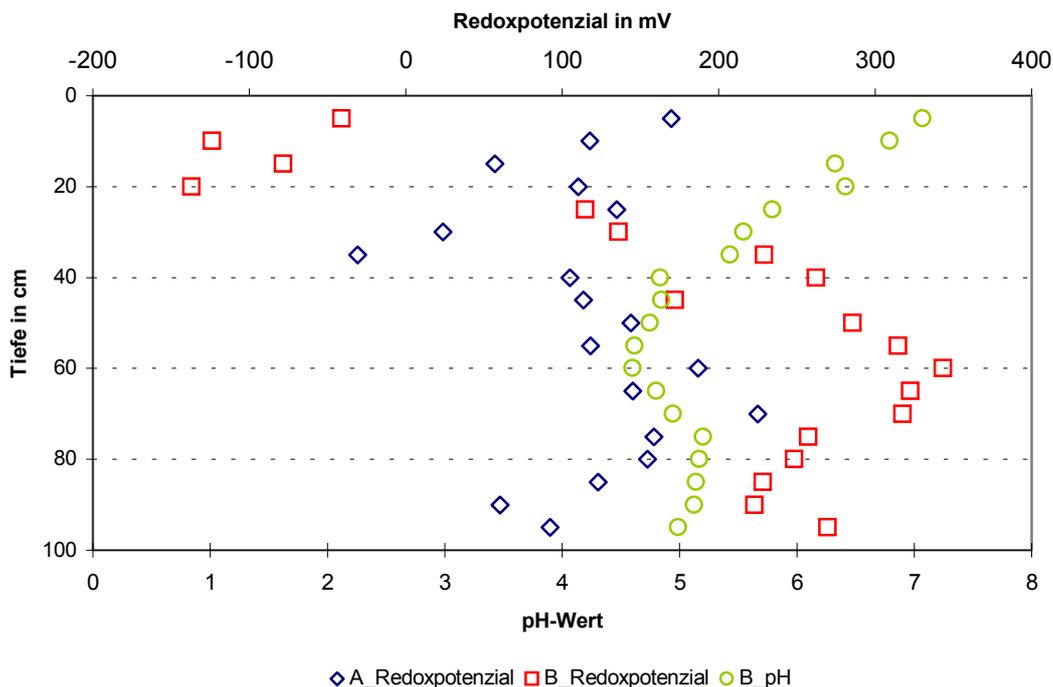
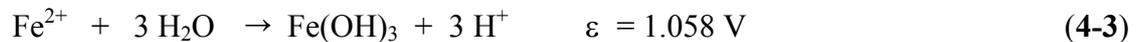
**Abb. 4-8** Organische und carbonatische Kohlenstoffanteile der Tiefenprofile A und B

Die Entwicklung von Auesedimenten und -böden (beim untersuchten Material handelt es sich um Auelehm) wird auf Grund deren Flussnähe durch Sedimentation und/oder Erosion unterbrochen. Die resultierende Bodenzusammensetzung hängt also vom abtransportierten bzw. sedimentierten Material ab [10]. Möglicherweise werden/wurden durch das Grundwasser mineralische Bestandteile aus dem Boden weggespült, was sich in den höheren Kohlenstoffanteilen in diesen Tiefen bemerkbar macht. Denkbar ist ebenso, dass die Aktivität der Mikroorganismen, die die organische Substanz zersetzen und humifizieren, mit zunehmender Tiefe steigt.

### Redoxpotenzial, pH-Wert

Für beide Tiefenprofile wurde in jedem Tiefensegment das Redoxpotenzial gemessen. Für Profil B erfolgte auch die Bestimmung des pH-Werts. Die Verläufe beider Parameter in Abhängigkeit der Tiefe sind in Abb. 4-9 dargestellt.

Während die Redoxpotenziale mit zunehmender Tiefe steigen, sinkt der pH-Wert. Die höheren Redoxpotenziale in der Tiefe lassen den Schluss zu, dass in diesen Bereichen verstärkt Oxidationsprozesse stattfinden. Sauerstoffreiches Grundwasser [10] ist dabei das Oxidationsmittel. Im beprobten Areal liegt der Grundwasserspiegel bei ca. 50 cm, so dass verstärkt ab dieser Tiefe Sauerstoff eingetragen wird. Auf Grund der hohen Wasserleitfähigkeit von Auenböden kann dieser auch in oberflächennähere Regionen transportiert werden. Durch die bei den stattfindenden Oxidationen freigesetzten Protonen sinkt der pH-Wert:



**Abb. 4-9** Redoxpotenziale der Profile A und B sowie pH-Wert des Profils B in Abhängigkeit von der Bodentiefe

Bei Reduktionsprozessen, die bei beiden Tiefenprofilen hauptsächlich im oberflächennahen Bereich stattfinden, werden demzufolge Protonen benötigt. Der pH-Wert steigt.

Dass die Redoxpotenziale beider Tiefenprofile zwar ähnliche Tendenzen zeigen, in den jeweiligen Tiefensegmenten aber doch stark streuen, liegt an der problematischen Redoxpoten-

zialmessung von Böden. Die verwendete Platin-Elektrode reagiert nicht auf alle vorhandenen Redoxpaare und ist insbesondere bei geringen Konzentrationen der oxidierten und/oder reduzierten Stufen träge. Besonders Redoxpotenzialmessungen im Gelände unterliegen großen Schwankungen. Einerseits können die Redoxbedingungen im Mikrobereich der Böden sehr unterschiedlich sein. Zum anderen können Fehler durch Verschleppung von Sauerstoffspuren beim Einstechen der Platin-Elektrode in den Boden sowie durch schlechten oder fehlenden Elektrodenkontakt (besonders bei trockenen Böden) entstehen.

## 5.2 Schwermetallkontamination des Auesedimentes

Durch unzureichende bzw. fehlende Abwasserbehandlung des ehemaligen Leuchtstoffwerkes Bad Liebenstein wurde das angrenzende Areal z.T. erheblich mit Schwermetallen kontaminiert (Abschnitt 3.1.1). Die Pseudototalgehalte der analysierten Metalle an den drei Stellen 1, 2 und 3 (Auesediment) in den beiden Tiefen 0-10 cm sowie 40-50 cm sind in Tab. 4-11 aufgelistet. Bei Vergleich mit den Grenzwerten in Tab. 4-4 sind für die Schwermetalle Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Zink z.T. erhebliche Grenzwertüberschreitungen feststellbar. Der Vorsorgewert der BBodSchV beträgt für Cadmium 1 mg/kg und wird im Auesediment der Altlast in Oberflächennähe um das bis zu 2450-fache, im grundwasserbeeinflussten Bereich um das bis zu 12400-fache überschritten. Auch durch Chrom, für das eine 15-110-fache Grenzwertüberschreitung festzustellen war, ist das untersuchte Gebiet deutlich belastet.

**Tab. 4-11** Pseudototalgehalte der Elemente in den zwei Tiefenschichten (Grenzwertüberschreitungen sind hervorgehoben; Gehalte in mg/kg)

Metall	0-10 cm			40-50 cm		
	1	2	3	1	2	3
<b>Cd</b>	<b>675</b>	<b>2460</b>	<b>1600</b>	<b>7680</b>	<b>12400</b>	<b>10500</b>
Co	18.4	16.2	29.0	16.9	13.7	13.5
<b>Cr</b>	<b>889</b>	<b>3320</b>	<b>3760</b>	<b>4860</b>	<b>4390</b>	<b>6860</b>
<b>Cu</b>	<b>203</b>	<b>248</b>	<b>283</b>	<b>348</b>	<b>350</b>	<b>359</b>
<b>Eu</b>	1.92	<b>3.22</b>	<b>2.52</b>	<b>5.06</b>	<b>10.3</b>	<b>5.87</b>
Fe	32000	28400	51100	35100	31800	31300
Mn	3580	3040	8830	3230	2060	1830
<b>Ni</b>	<b>647</b>	<b>1740</b>	<b>4350</b>	<b>1850</b>	<b>2290</b>	<b>2020</b>
<b>Pb</b>	<b>146</b>	<b>195</b>	<b>187</b>	<b>352</b>	<b>318</b>	<b>258</b>
<b>Sb</b>	<b>97.6</b>	<b>400</b>	<b>161</b>	<b>900</b>	<b>615</b>	<b>825</b>
<b>Se</b>	<b>8.74</b>	<b>24.5</b>	<b>7.47</b>	<b>48.4</b>	<b>102</b>	<b>29.1</b>
Y	28.5	45.0	36.1	74.7	173	88.4
<b>Zn</b>	<b>1300</b>	<b>3360</b>	<b>3160</b>	<b>4760</b>	<b>8100</b>	<b>5360</b>

Für Europium, Antimon, Selen und Yttrium existieren in Sedimenten und Böden keine Grenzwerte. Als Vergleich dienen hier die mittleren geogenen Hintergrundwerte der Elbauensedimente [112] (Tab. 4-12):

**Tab. 4-12** Mittlere geogene Hintergrundwerte der Elbauensedimente [112]

Metall	Eu	Sb	Se	Y
Mittlerer geogener Hintergrundwert in mg/kg	2.2	1.7	< 0.6	38

Die Gehalte von Europium, Antimon, Selen und Yttrium im Untersuchungsareal liegen gegenüber denen der Elbauensedimente um ein Vielfaches höher.

Die auffallend hohe Kontamination mit Schwermetallen vor allem durch die für Sediment- und Bodenbelastungen eher untypischen Metalle Europium, Antimon, Selen und Yttrium resultiert allein aus unzureichenden Reinigungsschritten (Abwasser, Abluft) des ehemaligen Leuchtstoffwerkes Bad Liebenstein.

Ist eine Abhängigkeit der Schwermetallgehalte im Auesediment von der Entfernung des Emittenten feststellbar? Gibt es einen Zusammenhang zwischen den Schwermetallgehalten und der Tiefe im Auesediment? Diese Hypothesen werden mit Hilfe der drei in unterschiedlicher Entfernung zum Emittenten gewonnenen Auesedimentproben und deren jeweiliger Schwermetallgehalte in zwei Tiefen untersucht. Es wurden die Gehalte der Metalle, für die in den jeweils drei Auesedimenten eine Grenzwertüberschreitung festgestellt wurde (Tab. 4-11), miteinander verglichen.

Die Elementgehalte folgen keinem einheitlichen Trend. Basierend auf der Analyse der drei Proben kann festgestellt werden, dass kein gesicherter Zusammenhang zwischen der Höhe der Schwermetallgehalte und der Entfernung zum Emittenten besteht. Ursachen für das starke Streuen der Werte können in ungleichmäßigen Emissionen und vor allem in Überflutungen der abwasserbelasteten Grumbach liegen. Zur Verdeutlichung der Inhomogenität im Auesediment sind in Tab. 4-13 neben dem mittleren Metallgehalt die jeweilige Standardabweichung und relative Standardabweichung als Streuungskenngrößen angegeben. Um die Elementinhomogenität genauer quantifizieren und den Zusammenhang „Gehalt - Entfernung zum Emittenten“ großflächiger untersuchen zu können, ist eine wesentlich umfangreichere Probennahmekampagne erforderlich.

Die Schwermetallgehalte zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Auesedimenttiefe: sie weisen im grundwasserbeeinflussten Sedimentbereich z.T. erheblich höhere Werte auf als an der Oberfläche (siehe auch Tab. 4-11). So liegt z.B. im oberflächennahen Bereich ein mittlere-

rer Cadmiumgehalt von 1580 mg/kg vor; im Tiefenbereich von 40-50 cm beträgt der Cadmiumgehalt bereits 10200 mg/kg. Grund für dieses Phänomen (im Allgemeinen nehmen die Gehalte mit der Tiefe ab) sind die am Standort auftretenden Kontaminationstypen. Neben den Belastungen über den äolischen und den wässrigen Pfad (Überschwemmungen) wurden auch Abwässer über marode Kanäle, die sich in einer Tiefe von 50-100 cm befinden [110], in das umgebende Auesediment eingetragen. Obwohl die Belastung in diesem Bereich nicht gleichmäßig vorliegen wird, sollten bei Sanierungsvorhaben die Gehalte in dieser Tiefe Berücksichtigung finden.

**Tab. 4-13** Mittlere Gehalte der Auesedimente 1\_o bis 3\_o ( $\bar{x}_{0-10}$ ) und 1\_u bis 3\_u ( $\bar{x}_{40-50}$ ) und deren Standardabweichungen

Metall	$\bar{x}_{0-10}$ <sup>f)</sup>	s	S <sub>rel</sub>	$\bar{x}_{40-50}$ <sup>f)</sup>	s	S <sub>rel</sub>
	in mg/kg	in mg/kg	in %	in mg/kg	in mg/kg	in %
Cd	1580	893	56.6	10200	2380	23.3
Co	21.2	6.84	32.3	14.7	1.91	13.0
Cr	2660	1550	58.2	5370	1310	24.4
Cu	245	40.1	16.4	352	5.86	1.66
Eu	2.55	0.65	25.5	7.08	2.82	39.9
Fe	31200	12200	32.8	32700	2070	6.31
Mn	5150	3200	62.1	2370	751	31.6
Ni	2250	1900	84.7	2050	222	10.8
Pb	176	26.3	14.9	309	47.6	15.4
Sb	220	159	72.6	780	148	18.9
Se	13.6	9.49	69.9	59.8	37.8	63.1
Y	36.5	8.26	22.6	112	53.2	47.5
Zn	2610	1140	43.6	6100	1780	29.3

Das Leuchtstoffwerk emittierte folgende Cadmiumverbindungen (Tab. 3-3): Cadmiumsulfat, silberaktiviertes Zink-Cadmiumsulfid, Cadmiumammoniumphosphat, Cadmiumsulfid und Cadmiumcarbonat.

Cadmiumsulfat ist wasserlöslich, Cadmiumcarbonat löst sich in verdünnten Säuren. Die am Probenstandort vorhandenen Gehalte dieser Cadmiumverbindungen werden in der ersten leicht mobilen Fraktion des sequenziellen Extraktionsschemas extrahiert. An der Probennahmestelle 1 sind das 317 mg/kg (Tab. 4-14). Da auch hier die Cadmiumkonzentration im Extraktionsmittel bei nicht-inerter Arbeitsweise höher als bei inerten, realen Bedingungen ist, kann davon ausgegangen werden, dass Cadmium auch in andere Strukturen, beispielsweise Eisensulfid, eingebunden ist. Die größten Cadmiumanteile werden in der dritten, der organischen und sulfidischen Fraktion, extrahiert (8230 mg/kg). Hierbei handelt es sich um das in

großen Mengen zur Pigmentherstellung benötigte Cadmiumsulfid. Auch die Cadmiummischphasen Zink-Cadmiumsulfid und Selen-Cadmiumsulfid werden in dieser Fraktion mit Wasserstoffperoxid oxidiert (Zink und Selen werden hauptsächlich in der dritten Fraktion extrahiert.). Da nur die tertiären Alkalimetallphosphate in Wasser löslich sind [28i], wird auch Cadmiumammoniumphosphat erst in der dritten Fraktion extrahiert.

**Tab. 4-14** Extrahierte Cadmiumgehalte der Probennahmestelle 1 in der Tiefe 40-50 cm

Extraktionsschritt	1	2	3	4
$x_{\text{inert}}$ in mg/kg	317	131	8230	1210
$x_{\text{nicht-inert}}$ in mg/kg	899	358	6960	1030

Metallisches Cadmium löst sich in oxidierenden Säuren [28b]. Die Salpetersäurekonzentration in den Extraktionsschritten 2 und 3 ist zu gering; metallisches Cadmium wird erst in der Residualfraktion mit Königswasser extrahiert.

Diantimontrioxid  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  löst sich in konzentrierter starker Säure unter Bildung von Antimon-salzen. Beim verwendeten Extraktionsschema kann Diantimontrioxid erst in Königswasser gelöst werden. In dieser Stufe wurden über 95 % des Gesamtantimongehaltes extrahiert.

Für Yttrium werden die höchsten Gehalte in der dritten und vierten Stufe erhalten. Yttrium liegt folglich hauptsächlich in nur schwer mobilisierbaren Verbindungen vor.

Sowohl Chrom(VI)oxid als auch Chrom(III)chlorid (bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels) sind in Wasser löslich [28j]. Da aber der Hauptteil des Chroms erst in den letzten beiden Fraktionen extrahiert wird, müssen noch andere Chromverbindungen vorliegen.

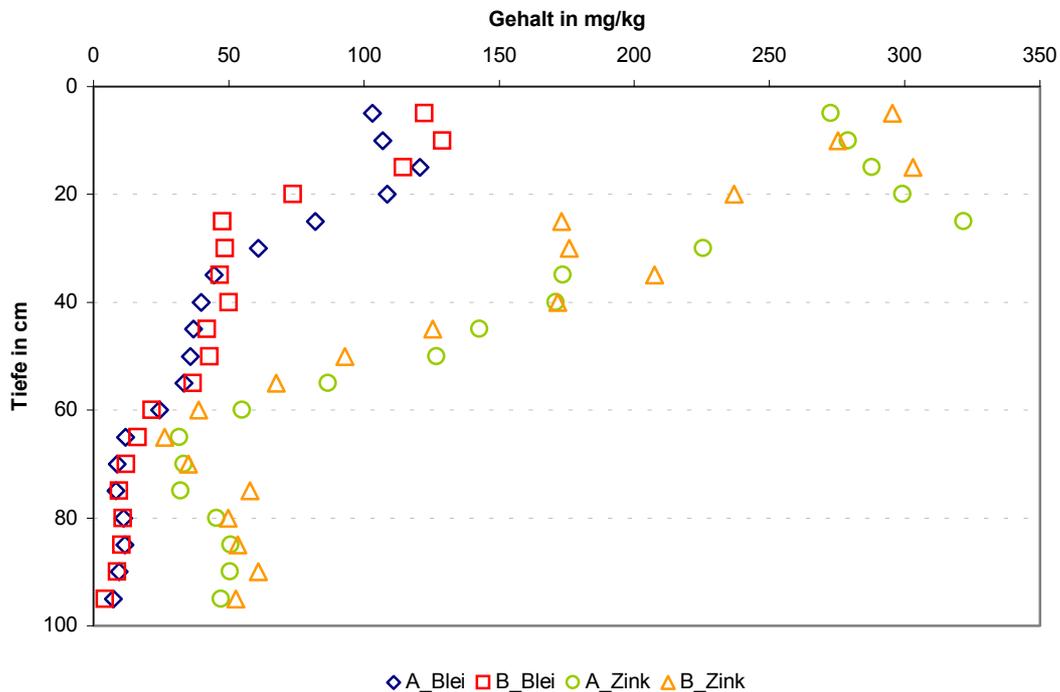
### 5.3 Schwermetallkontamination des Bodentiefenprofils

In beiden Profilen der Altlast wurden die Pseudototalgehalte aller untersuchten Metalle bestimmt. Die zwei Profile zeigen nur geringe Unterschiede hinsichtlich ihrer Metallgehalte. In den grafischen Darstellungen sind zur Verdeutlichung jeweils beide Gehalte angegeben.

Auf Grund der starken Kontamination in den angrenzenden Flächen des ehemaligen Leuchtstoffwerkes Bad Liebenstein ist davon auszugehen, dass die Elementverteilung in den untersuchten Profilen überwiegend anthropogen beeinflusst ist. Geogen vorhandene Muster sind mit großer Wahrscheinlichkeit bei den emittierten Elementen überprägt.

Da das zur Produktion benötigte silberaktivierte Zink- bzw. Zink-Cadmiumsulfid sowohl über die Abluft als auch das Abwasser emittiert wurde, sollten die höchsten Gehalte auch im oberen Tiefenbereich zu finden sein. In welcher Form Blei emittiert wurde, konnte nicht recher-

chert werden. In Abb. 4-10 sind die Blei- und Zinkgehalte beider Tiefenprofile in Abhängigkeit von der Tiefe aufgetragen.



**Abb. 4-10** Blei- und Zinkpseudototalgehalte der Profile A und B in Abhängigkeit von der Tiefe

Antimon, Europium, Kupfer, Nickel und Yttrium zeigen eine leichte kontinuierliche Abnahme mit steigender Tiefe. Für eine Vielzahl der untersuchten Metalle bietet sich eine Kohlenstoffnormierung (Gesamtkohlenstoffanteil) ihrer Pseudototalgehalte nach Gl. 4-11 an:

$$x_{i,norm.} = \frac{x_i \cdot x_{i,C}}{\bar{x}_C} \quad (4-5)$$

$x_{i,norm.}$  kohlenstoffnormierter Pseudototalgehalt in der Tiefe  $i$

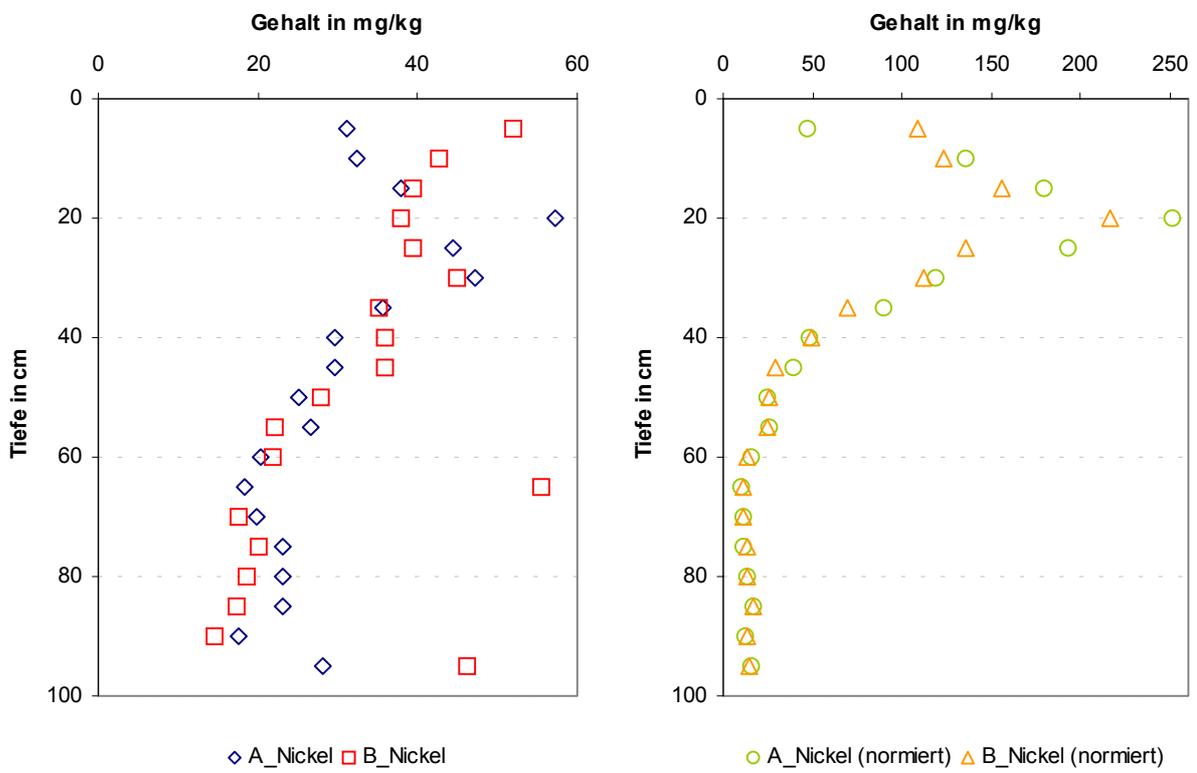
$x_i$  Pseudototalgehalt in der Tiefe  $i$

$x_{i,C}$  Kohlenstoffanteil in der Tiefe  $i$

$\bar{x}_C$  Mittelwert aller Kohlenstoffanteile eines Profils

Die normierten Pseudototalgehalte führen zu einer Glättung der resultierenden Kurve. Die Tendenz, mit der sich die einzelnen Schwermetallgehalte in Abhängigkeit der Tiefe ändern, wird verdeutlicht. Die Variation innerhalb der Kohlenstoffanteile eines Profils steht in Zusammenhang mit der der Metallgehalte. Dieser Zusammenhang ist jedoch weder direkt noch indirekt proportional. Eine Eisennormierung der Gehalte bringt im vorliegenden Fall keine

Vorteile. Für Nickel sind die Pseudototalgehalte sowie die kohlenstoffnormierten Pseudototalgehalte beider Profile in Abhängigkeit der Tiefe dargestellt:



**Abb. 4-11** Nickel-Pseudototalgehalte und kohlenstoffnormierte Nickel-Pseudototalgehalte in Abhängigkeit von der Tiefe

Während bei Chrom keine Gehaltsveränderungen in Abhängigkeit von der Tiefe feststellbar sind, nimmt der Selengehalt ab einer Tiefe von 60 cm deutlich zu. In Abb. 4-12 ist diese Zunahme grafisch dargestellt. Selen wurde in Form von Selendioxyd mit der Abluft und dem Abwasser emittiert. Bei der Reaktion mit Wasser bildet sich selenige Säure  $H_2SeO_3$  [28k]. Diese Reaktion tritt im Abwasser sofort ein. Bei der Selendioxydemission über den Luftpfad bildet sich selenige Säure während der Reaktion mit Boden- bzw. Überschwemmungswasser. Pflanzen nehmen Selen aus der Bodenlösung als Selenit (Salz der selenigen Säure) und Selenat  $SeO_4^-$  (Salz der Selensäure) auf. Da die Oxidation der selenigen zur Selensäure im Sauren nur mit starken Oxidationsmitteln gelingt [28k], ist nicht davon auszugehen, dass im untersuchten Boden Selenat vorhanden ist. Möglicherweise sind die bis zu einer Tiefe von 40 cm sehr niedrigen Selengehalte auf die Selenit Aufnahme durch die aufwachsenden Pflanzen zurückzuführen.

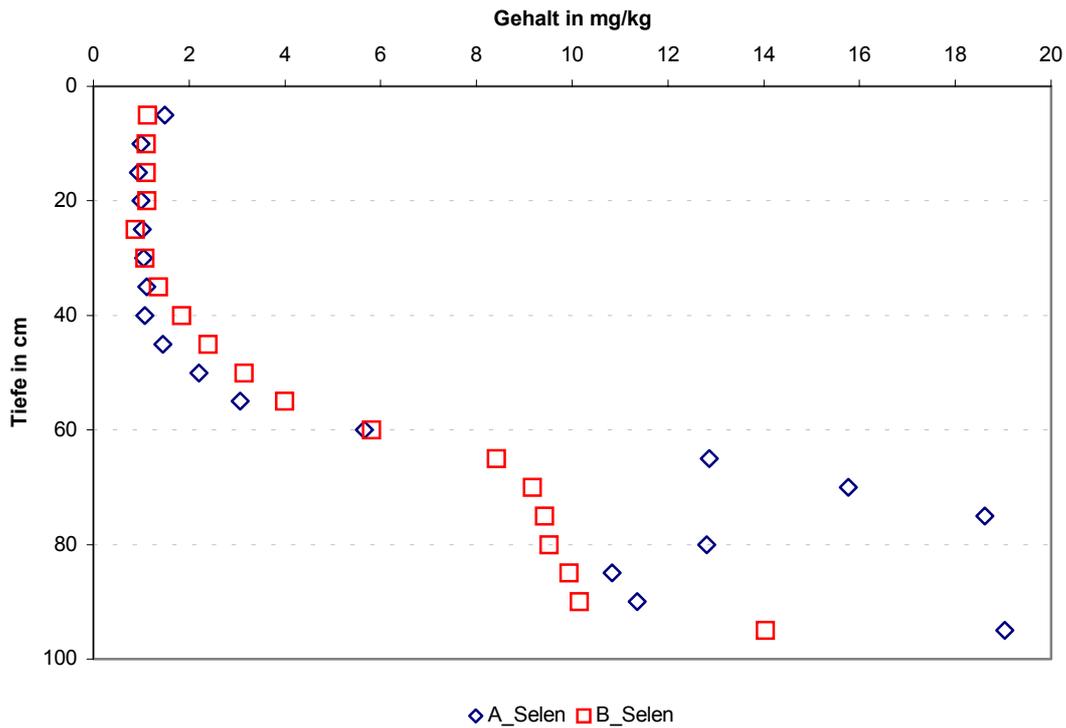


Abb. 4-12: Selenpseudototalgehalte der Profile A und B in Abhängigkeit von der Tiefe

Bei Betrachtung der einzelnen prozentualen Anteile der vier Fraktionen des sequenziellen Extraktionsschemas in den einzelnen Tiefenstufen (Abb. 4-13) fällt auf, dass Selen ab einer Tiefe von 60 cm anders gebunden vorliegt als im oberen Tiefenbereich.

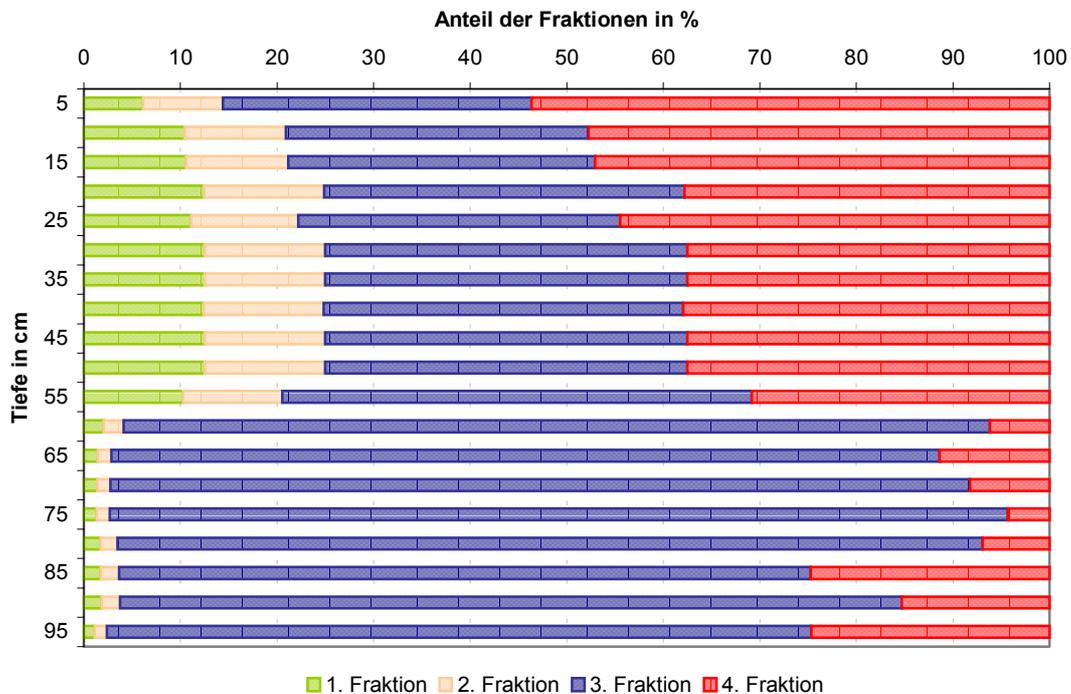


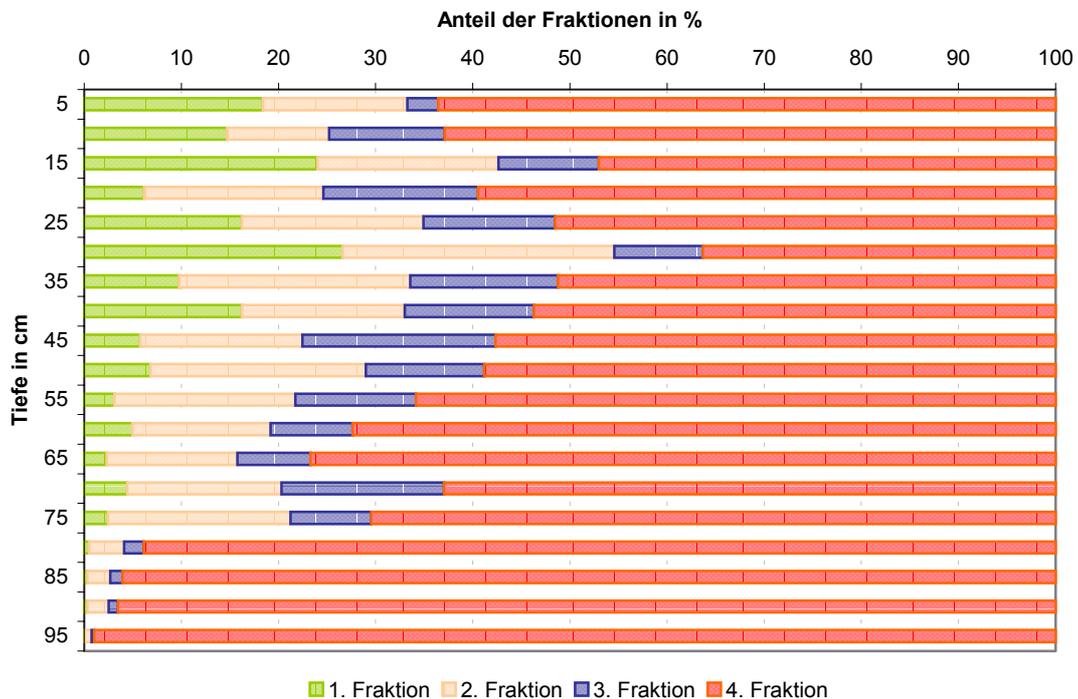
Abb. 4-13 Prozentualer Anteil der Selengehalte in den vier Extraktionsstufen in Abhängigkeit von der Tiefe (Profil A)

Die beiden ersten Fraktionen nehmen zu Gunsten der dritten ab. Da sich Selen geogen in Form von Seleniden als häufiger Begleiter von Pyrit  $\text{FeS}_2$ , Kupferkies  $\text{CuFeS}_2$  und Zinkblende  $\text{ZnS}$  [28k] findet, wird Selen ebenfalls in der dritten Fraktion extrahiert. Der Selengehalt in unbelasteten Böden beträgt in der Regel 0.02-2.00 mg/g [10]. Im untersuchten Boden lassen sich jedoch Gehalte bis ca. 20 mg/kg finden. Natürlich vorhandenes sulfidisch gebundenes Selen kann also nicht die einzige Bindungsform ab einer Tiefe von 60 cm sein. Mikroorganismen sind in der Lage, Methylselen zu bilden [10]. Organisch gebundene Metalle werden in der dritten Fraktion extrahiert. Möglicherweise geht Selenit im gesamten Tiefenprofil mit unterschiedlichen Kationen Bindungen ein. Während Selenite im Allgemeinen recht stabil sind, lösen sich Alkaliselenite (bis zu einer Tiefe von 60 cm) gut in Wasser.

Blei, Chrom, Eisen, Kupfer, Nickel und Yttrium weisen nur sehr geringe mobile Anteile (erste und zweite Fraktion) auf. Da diese Metalle überwiegend in den letzten beiden Fraktionen des sequenziellen Extraktionsschemas extrahiert werden, liegen sie in Verbindungen vor, die aktuell nicht bioverfügbar sind. Bei ca. 40 % der extrahierten Cobalt- und Zinkgehalte handelt es sich um mobile Verbindungen. Antimon und Europium liegen zu je 20-30 % in mobilen Verbindungen vor. Der Gesamt-mangengehalt setzt sich zu 10-15 % aus nur schwer mobilisierbaren und zu 85-90 % aus leicht verfügbaren Verbindungen zusammen. Bei hohen mobilen Mangengehalten können toxische Wirkungen bei Pflanzen auftreten. Im Mittel führen Mangengehalte  $> 1000$  mg/kg in den Pflanzen zu Ertragseinbußen [10]. Es existiert jedoch kein Grenzwert für Mangan in Böden.

Die Verteilung der vier Fraktionen in Abhängigkeit der Tiefe ist für Cadmium in Abb. 4-14 dargestellt. Der Hauptteil der Cadmiumgehalte liegt in aktuell nicht bioverfügbaren Verbindungen vor. Von den emittierten Substanzen ist nur metallisches Cadmium erst in der letzten Extraktionsstufe mit Königswasser extrahierbar. In den untersuchten Tiefenprofilen liegt Cadmium zum großen Teil als metallisches Cadmium vor. Es sollte aber berücksichtigt werden, dass mit Ausnahme der ersten 10 cm der Gesamtcadmiumgehalt in den restlichen Tiefenstufen „nur“ 1-2 mg/kg beträgt. Bis zu einer Tiefe von 40 cm findet man ca. 20 % aktuell bioverfügbares Cadmium (1. Fraktion). In dieser Stufe werden Cadmiumsulfat und Cadmiumcarbonat extrahiert. Der Anteil der zweiten Fraktion resultiert wahrscheinlich aus der Extraktion von Cadmiumammoniumphosphat. Cadmiumsulfid geht in der dritten Fraktion in Lösung. Da Cadmium einen hohen Transferfaktor beim Übergang aus dem Boden in die Pflanze besitzt [1a], geht besonders vom oberen Bodenbereich eine nicht unerhebliche Gefahr aus.

Der im Vergleich zum restlichen Profil recht hohe mobile Cadmiumanteil kann so in Pflanzen übergehen und letztlich in Nahrungsketten gelangen.



**Abb. 4-14:** Prozentualer Anteil der Cadmiumgehalte in den vier Extraktionsstufen in Abhängigkeit von der Tiefe (Profil B)

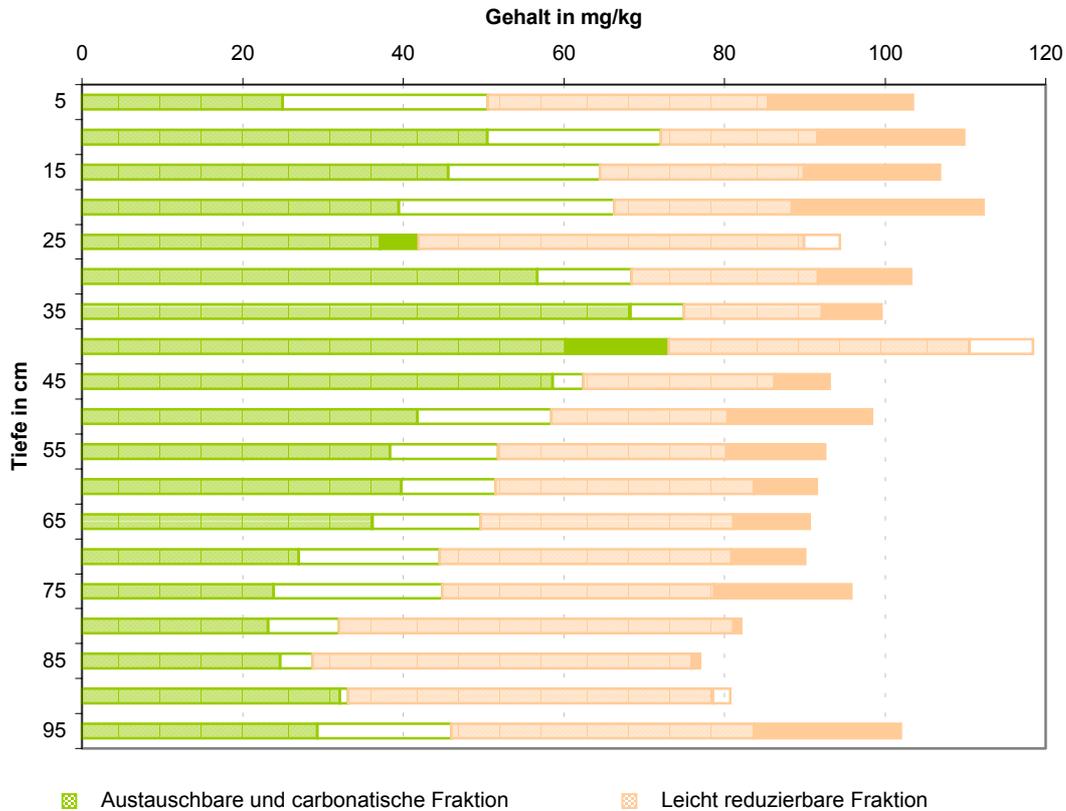
#### 5.4 Schwermetallmobilität und Sauerstoffeinfluss

Der in Abschnitt 4.2 beschriebene Einfluss des Luftsauerstoffs auf die Schwermetallbindungsformen und damit auf die Schwermetallmobilität, wird auch in den beiden Tiefenprofilen sowie den vier Auesedimentproben untersucht.

In Abb. 4-15 sind die erhaltenen Mangan-Fraktionierungsmuster bei inerten und nicht-inerten Arbeitsbedingungen der beiden ersten Fraktionen im Tiefenprofil B dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Darstellungsform so gewählt, dass der Mangengehalt in der zweiten Fraktion in Form des orangefarbenen Balkens direkt an den in der ersten Fraktion anschließt. So beträgt der normierte Gesamtgehalt in der Tiefenschicht 0-5 cm 103 mg/kg. Der in der zweiten Fraktion extrahierte Gehalt liegt dabei nicht zwischen 50 und 103 mg/kg sondern beträgt (103-50) mg/kg, also 53 mg/kg.

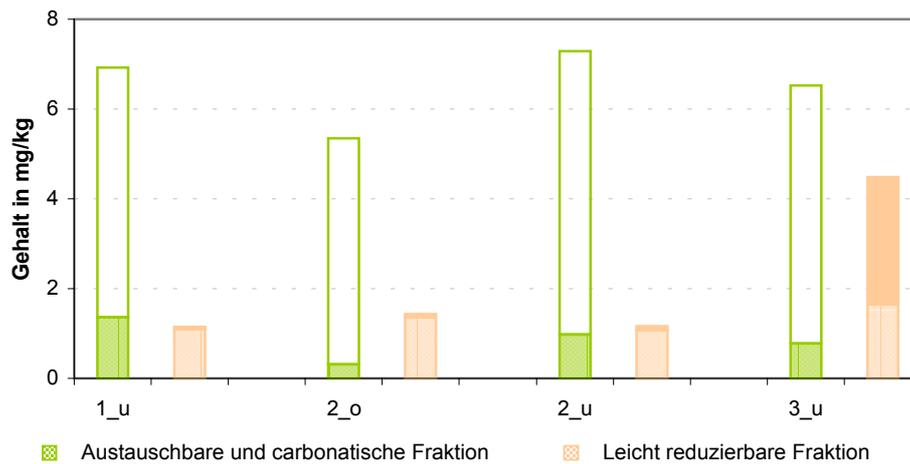
Deutlich erkennbar ist die Abnahme der Gehalte in der ersten mobilen Fraktion bei nicht-inerten Bedingungen im Vergleich zu den bei inerter Arbeitsweise bestimmten Gehalten. Wie bereits in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, liegt die Ursache in der Oxidation von  $Mn^{2+}$  zu  $Mn^{4+}$

und der geringeren Löslichkeit des vierwertigen im Vergleich zum zweiwertigen Mangankation.



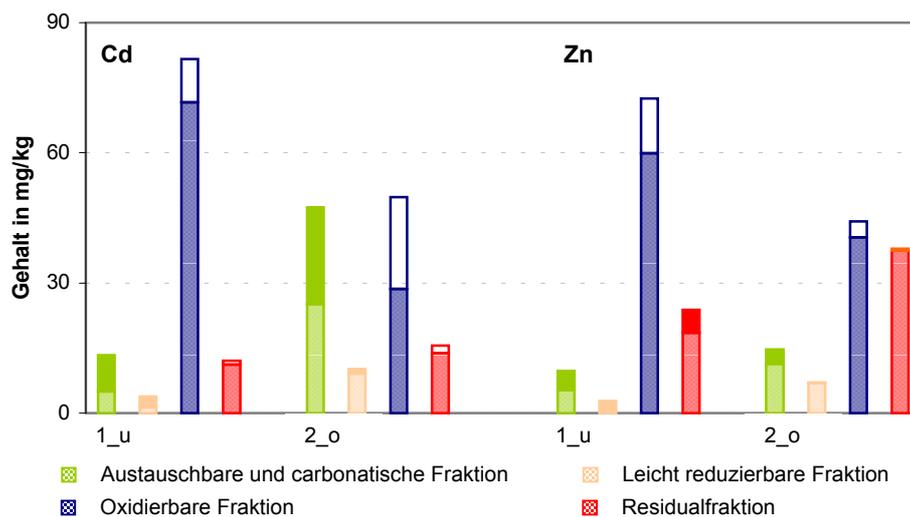
**Abb. 4-15** Mangan-Fraktionierungsmuster der ersten und zweiten Extraktionsstufe (Profil B)

In der zweiten leicht reduzierbaren Fraktion wird Mangan dann auch in Form des durch Oxidation gebildeten  $Mn^{4+}$ -Kations extrahiert. Die Gehalte nehmen bei nicht-inerten Arbeitsbedingungen zu. Cobalt, z.T. auch Nickel, zeigen ein ähnliches Verhalten: Bei nicht-inerten Bedingungen sind die extrahierten Gehalte in der ersten Fraktion niedriger als bei inerten Bedingungen. Da die in dieser Fraktion extrahierten Nickelgehalte hauptsächlich unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, ist eine verlässliche Aussage hier nicht möglich. Eisen verhält sich in beiden Tiefenprofilen nicht wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Zum Vergleich werden die vier Auesedimentproben analysiert. Abb. 4-16 zeigt deren Fraktionierungsmuster. In der ersten Fraktion ist Eisen bei inerten Bedingungen mobiler. Bei Luftsauerstoffanwesenheit sinken die in der ersten Fraktion extrahierten Gehalte. Auffällig ist, dass die in der zweiten Fraktion bei nicht-inerten Bedingungen zusätzlich extrahierten Eisengehalte viel niedriger sind (Ausnahme Probe 3\_u) als der in Fraktion 1 nicht extrahierte Anteil. Das heißt, die Eisenspezies, die bei inerten Bedingungen als mobiler Anteil extrahiert werden, liegen bei Sauerstoffanwesenheit in Verbindungen vor, die mit Hydroxylammoniumchlorid als Extraktionsmittel der zweiten Fraktion nicht in Lösung gehen.



**Abb. 4-16** Eisen-Fraktionierungsmuster der ersten und zweiten Extraktionsstufe (Auesedimente)

Dass in beiden Tiefenprofilen nur z.T. die in Abb. 4-16 gezeigten Fraktionierungsmuster vorliegen, kann ein Resultat der im untersuchten Gebiet vorherrschenden Inhomogenitäten sein (siehe Abschnitt 4.2.2). Möglich ist auch, dass zweiwertiges Eisen sowohl durch Überflutungs- als auch Grundwasser bereist zu dreiwertigem oxidiert worden ist. Oxidationsprozesse basierend auf immer wieder neu zur Verfügung stehendem Wasser sind wahrscheinlich auch der Grund für das nicht analog dem in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Verhalten von Blei, Cadmium und Zink. Nachfolgend sind für die Proben 1\_u und 2\_o die Cadmium- und Zink-Fraktionierungsmuster dargestellt (Abb. 4-17). Die Proben 1\_o und 3\_u zeigen das gleiche Muster.



**Abb. 4-17** Cadmium- und Zink-Fraktionierungsmuster für die Proben 1\_u und 2\_o

Die ursprüngliche Bindungsform, die bei inerten Bedingungen erhalten bleibt, wird bei Sauerstofffreiheit erst durch Wasserstoffperoxid zerstört. Der entsprechende Metallgehalt wird in der dritten Fraktion extrahiert. Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, erfolgt durch Sauerstoff-

kontakt eine oxidative Veränderung der Bindungspartner (Sulfide, organische Substanz) von Cadmium und Zink. Die freiwerdenden Metallkationen werden je nach neuer Bindung bereits in der ersten bzw. zweiten Fraktion extrahiert.

In den beiden Tiefenprofilen und den Auesedimenten wurden auch Antimon, Europium, Selen und Yttrium analysiert. Die Fraktionierungsmuster dieser für Sedimente und Böden in diesen Gehalten nicht typischen Metalle werden im folgenden näher untersucht.

In Tab. 4-15 sind die prozentualen Anteile der Gehalte der vier Metalle in den vier extrahierten Fraktionen angegeben. Die vier Metalle wurden anthropogen in die werksangrenzenden Kompartimente eingebracht. Das jeweilige Fraktionierungsmuster basiert also auf den emittierten Metallverbindungen.

Antimon wurde in Form von Diantimontrioxid emittiert.  $Sb_2O_3$  löst sich nicht in verdünnter, wohl aber in konzentrierter starker Säure unter Bildung von Antimonoxid-Salzen  $SbOX$  bzw. Antimonsalzen  $SbX_3$  [28l]. Eine starke Säure wird im verwendeten Extraktionsschema in Form von Königswasser erst in der vierten Fraktion eingesetzt. So wird Antimon zu über 90 % in der Residualfraktion extrahiert.

**Tab. 4-15** Prozentuale Anteile der vier Metalle in den vier Fraktionen (F: Fraktion)

	2_o				2_u			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
<b>Eu</b>	29.2	27.7	11.8	31.2	2.56	14.2	30.3	53.0
<b>Sb</b>	0.09	0.20	1.04	98.7	0.06	0.64	4.07	95.2
<b>Se</b>	0.09	0.07	92.7	7.11	0.07	0.02	82.4	17.5
<b>Y</b>	12.1	3.82	31.4	52.6	0.67	1.70	47.7	49.9

Europium und Yttrium liegen in Bindungsformen vor, die nicht ausschließlich in einer Fraktion extrahiert werden. Europium ist in  $Eu^{3+}$ -aktiviertem Dityttriumtrioxid (siehe Abschnitt 3.1.1) enthalten. Es wird dann freigesetzt, wenn  $Y_2O_3$  in Lösung geht (siehe unten). Dityttriumtrioxid ist in Wasser unlöslich [28m] Da beide Metalle aber auch in den ersten beiden Fraktionen extrahiert worden sind, kann die Quelle für Yttrium und damit auch Europium nicht ausschließlich  $Eu^{3+}$ -aktiviertes  $Y_2O_3$  sein. Entweder wurden noch andere yttrium- und europiumhaltige Substanzen emittiert oder im Boden haben „Umwandlungsprozesse“ stattgefunden.

Das freigesetzte Selendioxid liegt hauptsächlich als Selenit vor (siehe Abschnitt 4.2.3); hier erfolgt die Extraktion in der dritten Fraktion.

Die überwiegend hohen Korrelationskoeffizienten  $r$  (Tab. 4-16) zwischen Europium und Yttrium sichern die oben genannte Hypothese. Bei nicht-inerten Bedingungen sind die Korrelationskoeffizienten in der ersten Fraktion sehr niedrig. Dies könnte ein Hinweis auf unterschiedliches Verhalten beider Metalle bei Luftsauerstoffkontakt sein.

**Tab. 4-16** Korrelationskoeffizienten zwischen Europium und Yttrium

	Fraktion 1	Fraktion 2	Fraktion 3
<b>Inerte Bedingungen</b>			
$r(\text{Eu} / \text{Y})$	0.78	0.89	1.00
$r(\text{Eu}_{\text{norm.}} / \text{Y}_{\text{norm.}})$	0.98	0.66	0.99
<b>Nicht-inerte Bedingungen</b>			
$r(\text{Eu} / \text{Y})$	0.02	1.00	0.99
$r(\text{Eu}_{\text{norm.}} / \text{Y}_{\text{norm.}})$	0.29	0.92	0.50

Die Europiumfreisetzung in Folge der Yttriumextraktion lässt sich deutlich an Hand der Auesedimentproben zeigen. In Abb. 4-18 sind die bei inerter und nicht-inerter Arbeitsweise in den ersten beiden Fraktionen extrahierten Europium- und Yttriumgehalte grafisch dargestellt. Die Fraktionierungsmuster beider Metalle sind sehr ähnlich. Nimmt bei Luftsauerstoffanwesenheit der Yttriumgehalt in der ersten und zweiten Fraktion zu (Probe 1\_u), steigt unter diesen Bedingungen auch der Europiumgehalt.

Für die Probe 2\_u sind in Tab. 4-17 die Ergebnisse des Mittelwert- $t$ -Tests dargestellt. Die normierten Europium- und Yttriumgehalte der ersten Fraktion unterscheiden sich signifikant. In der zweiten Fraktion sind die aus inerter und nicht-inerter Arbeitsweise resultierenden Europiumgehalte gleich. Nur die Yttriumgehalte unterscheiden sich signifikant.

Die in Abb. 4-18 dargestellten Gehaltsunterschiede für Yttrium der Probe 2\_o können statistisch nicht gesichert werden. Laut Mittelwert- $t$ -Test sind die jeweiligen Gehalte gleich. Die Probe 2\_o wurde im Tiefenbereich 0-10 cm gewonnen. Möglicherweise führten Oxidationsprozesse in diesem oberflächennahen Bereich bereits zu Yttriumreaktionsprodukten, die dann bei nicht-inerter Arbeitsweise keine weiteren chemischen Veränderungen zuließen. Die Europiumgehalte in dieser Probe zeigen einen signifikanten Unterschied. Bei Probe 1\_u besteht für Yttrium in der ersten Fraktion ein signifikanter Unterschied, bei Probe 3\_u für Yttrium in der zweiten Fraktion.

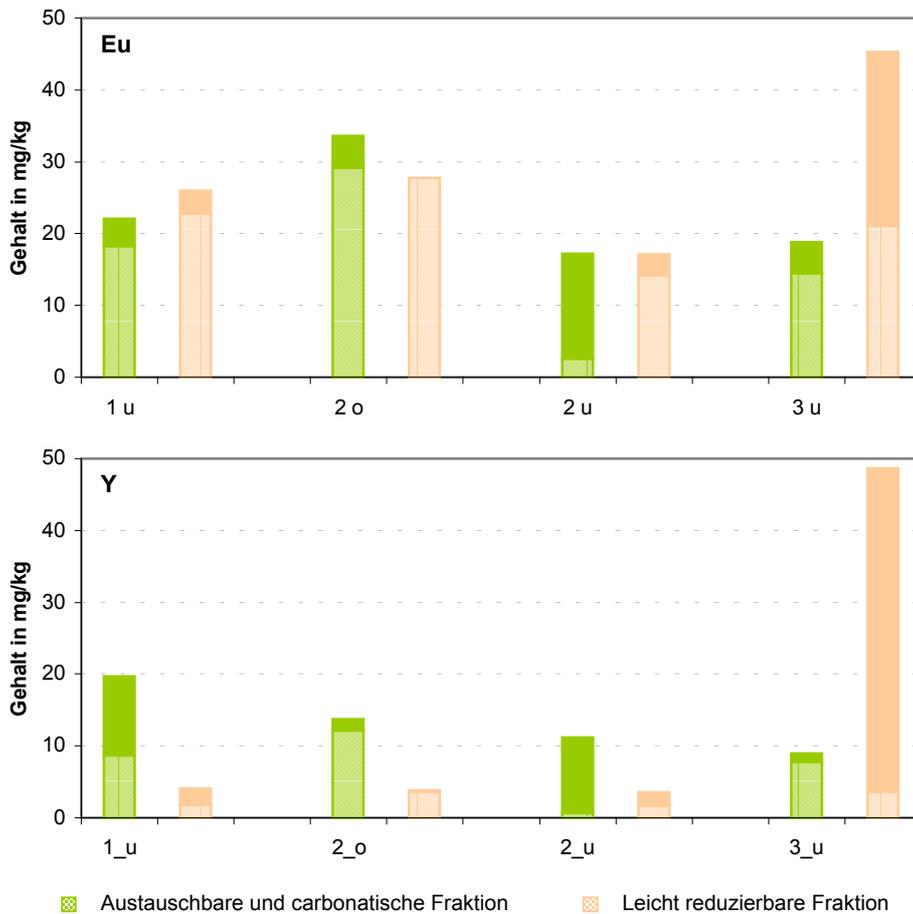


Abb. 4-18 Europium- und Yttrium-Fraktionierungsmuster der ersten und zweiten Extraktionsstufe (Auesedimente)

Tab. 4-17 Ergebnisse des Mittelwert-*t*-Tests nach STUDENT für die Europium- und Yttriumgehalte der Probe 2\_u in den ersten beiden Fraktionen

	Fraktion 1		Fraktion 2	
	Eu	Y	Eu	Y
$x_{\text{inert}}$ in mg/kg	2.56	0.67	14.18	1.70
$s_{\text{inert}}$ in mg/kg	0.35	0.11	0.69	0.28
$x_{\text{nicht-inert}}$ in mg/kg	17.21	11.14	17.14	3.51
$s_{\text{nicht-inert}}$ in mg/kg	0.06	0.51	1.21	0.53
Prüfwert	<b>58.6</b>	<b>28.4</b>	3.01	<b>4.31</b>
Tab. <i>t</i> -Wert ( $f = 2, \alpha = 0.05$ )	4.30	4.30	4.30	4.30
Signifikanter Unterschied?	ja	ja	nein	ja

Die unter univariat-statistischen Gesichtspunkten durchgeführte Untersuchung der Auesedi-  
 mente und Bodentiefenprofile der Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“  
 lieferte die in **Box 2** zusammengestellten Ergebnisse.

**Auesediment**

- Z.T. erhebliche Kontaminationen, besonders durch Cadmium.
- Kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Metallgehalt einer Probennahmestelle und ihrer Entfernung zum Emittenten → inhomogene Metallverteilung.
- Deutlich höhere Metallgehalte im grundwasserbeeinflussten Bereich als in Oberflächennähe → Einleitung von Abwässern über marode Kanäle.

**Bodentiefenprofil**

- Abnahme der Metallgehalte mit zunehmender Tiefe mit Ausnahme von Chrom (unregelmäßiges Tiefenverhalten) und Selen (Selenitaufnahme durch Pflanzen).
- Kohlenstoffnormierung der Metallgehalte verdeutlicht die Tendenz des Tiefenverhaltens.
- Metalle mit geringem mobilen Anteil (kaum bioverfügbar): Blei, Chrom, Eisen, Kupfer, Nickel, Selen, Yttrium.
- Metalle mit hohem mobilen Anteil (bioverfügbar): Antimon, Cadmium (Oberfläche), Cobalt, Europium, Mangan, Zink.

**Schwermetallmobilität**

- Sauerstoffeinfluss wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben.
- Antimon wird in den Auesedimentproben hauptsächlich in der Residualfraktion extrahiert → kein Sauerstoffeinfluss.
- Selen wird hauptsächlich in der dritten Fraktion extrahiert → kein Sauerstoffeinfluss.
- Europium und Yttrium besitzen in den Auesedimentproben auch mobile Anteile → Sauerstoffeinfluss auf die Gehalte in der mobilen ersten Fraktion.
- Hohe Korrelationskoeffizienten zwischen Yttrium und Europium → gemeinsame Genese, gemeinsamer Eintrag.

## 6 Bewertung und Interpretation eines Bodentiefenprofils mittels multivariater Datenanalyse

Sehr umfangreiche Datensätze, wie sie in der Analytischen Chemie, speziell in der Umweltanalytik, oft vorliegen, können mit univariat-statistischen Methoden nicht immer vollständig analysiert werden. Die gesamte Information kann nicht extrahiert werden, da bei univariat-statistischen Methoden die Interaktionen zwischen Objekt und Merkmal nicht erfasst werden. Mit multivariat-statistischen Verfahren ist die Bearbeitung von Fragestellungen, die sich auf die Datenstruktur und den Zusammenhang zwischen Daten beziehen, möglich.

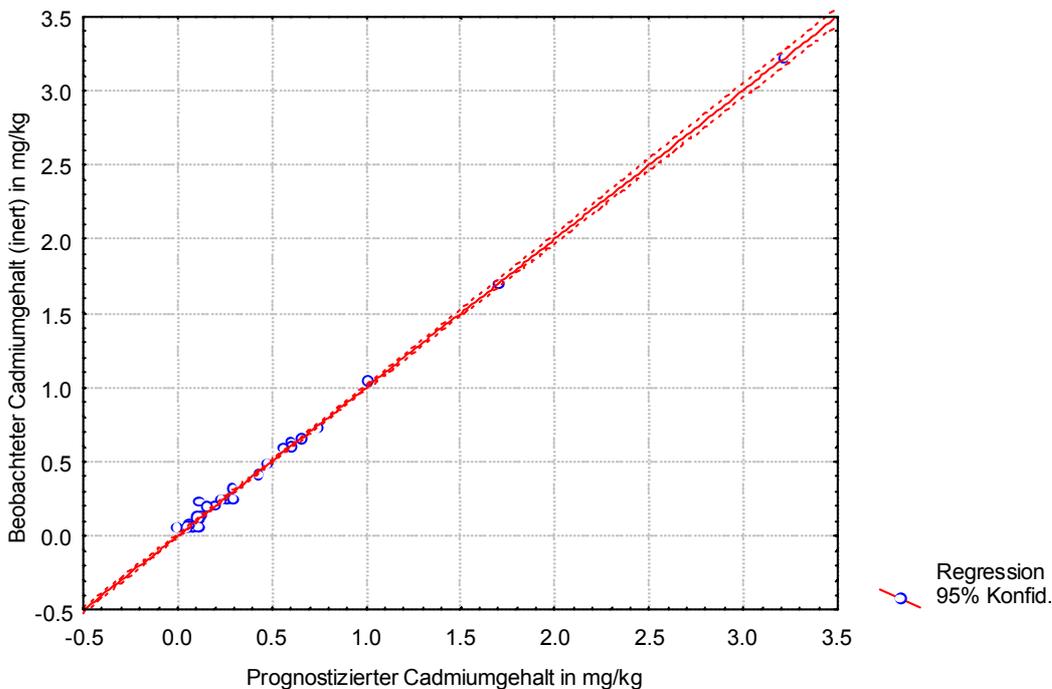
Nachfolgend wird der „Bodentiefenprofil-Datensatz“ untersucht. In zwei Bodentiefenprofilen wurden in je 19 Tiefenstufen je 13 Metallgehalte in je vier Extraktionsstufen bei zwei Arbeitsbedingungen bestimmt. Dieser Datensatz enthält ca. 4000 Daten und wird mit den in den Abschnitten 2.5.1 bis 2.5.6 vorgestellten chemometrischen Methoden analysiert.

### 6.1 Modellbildung zur Vorhersage „inert“ Gehalte mittels MLR und PLS

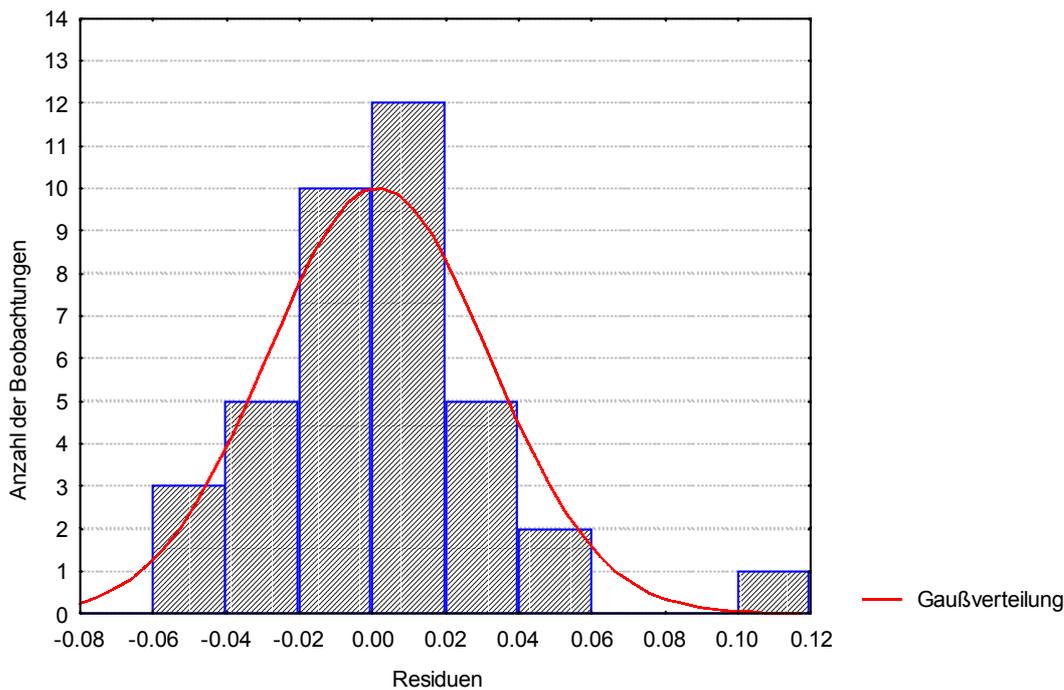
#### *Multiple lineare Regression (MLR)*

Wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt wurde, können die Schwermetallgehalte in der ersten leicht mobilisierbaren Fraktion bei der Anwesenheit von Sauerstoff sowohl über- (Blei, Cadmium, Zink) als auch unterschätzt (Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel) werden. Für eine realistische Schätzung des von mobilen Schwermetallgehalten ausgehenden Gefährdungspotenzials sollten also die bei inerter Arbeitstechnik (unter Wahrung der herrschenden Bindungsverhältnisse) erhaltenen, Elementgehalte als Datenbasis dienen. Die inerte Arbeitstechnik zur Bestimmung der realen Schwermetallgehalte in den vier Fraktionen des sequenziellen Extraktionschemas ist im Vergleich zur konventionellen Probennahme und Probenvorbereitung sowohl zeit- als auch kostenaufwändiger. Mit Hilfe der multiplen linearen Regression (MLR) ist es möglich, ein abhängiges Merkmal aus mehreren unabhängigen Merkmalen vorherzusagen (Abschnitt 2.5.3). Im vorliegenden Fall kann also jeweils ein „inert“ Schwermetallgehalt aus den „nicht-inerten“ Gehalten vorhergesagt werden. Da am Altlastenstandort Bad Liebenstein eine besonders starke Cadmiumkontamination vorliegt, werden im folgenden die realen mobilen Cadmiumgehalte (1. Fraktion) mittels MLR vorhergesagt. Die Rechnungen werden mit der Software Statistica<sup>®</sup>99 edition durchgeführt.

Das beste Modell basiert auf den Gehalten aller analysierten Elemente in den Fraktionen 1, 2 und 4. Das Bestimmtheitsmaß  $r^2$  für diese lineare Gleichung beträgt 0.997, d.h., 99.7 % der ursprünglichen Varianz werden durch die Regressionshyperfläche erklärt, es verbleiben 0.3 % Restvarianz. Der multiple Korrelationskoeffizient  $r_{\text{mult.}}$  beträgt 0.999. In Abb. 4-19 sind die Cadmiumgehalte (inert) gegen die mit Hilfe des berechneten Modells prognostizierten realen Cadmiumgehalte aufgetragen. Für die MLR wird vorausgesetzt, dass die Residuen (Prognosewerte minus beobachteter Werte) normalverteilt sind. Abb. 2-20 zeigt das Histogramm der Residuen mit eingezeichneter Gaußverteilung. Die Residuen folgen der Normalverteilung. Dieses sehr gut angepasste Modell verletzt jedoch mit 26 in die lineare Gleichung einfließenden Merkmalen bei nur 38 Objekten die Horstsche Regel. Nach dieser sollte die Anzahl der unabhängigen Merkmale maximal ein Drittel der Objektanzahl betragen [113]. Bei 38 Objekten sollte die Anzahl der unabhängigen Merkmale also nicht größer als 12 sein, um instabile Schätzungen der Regressionshyperfläche zu vermeiden. Aus diesem Grund werden nur die unter konventionellen Bedingungen analysierten Schwermetallgehalte der ersten Fraktion zu einer zweiten Modellbildung verwendet. Die Zahl der unabhängigen Merkmale reduziert sich auf sechs. Das dritte Modell beruht nur auf den „nicht-inerten“ Cadmiumgehalten der Fraktionen 1 bis 4. Bei diesem Modell beträgt die Zahl der unabhängigen Merkmale drei. Die wichtigsten Parameter dieser beiden Modelle sind in Tab. 4-18 aufgelistet.



**Abb. 4-19** Darstellung der beobachteten Cadmiumgehalte (inert) gegen die prognostizierten Cadmiumgehalte ( $r^2 = 0.997$ ,  $r_{\text{mult.}} = 0.999$ )



**Abb. 4-20** Histogramm der Residuen (prognostizierter minus beobachteter Cadmiumgehalt)

Mit nur drei unabhängigen Merkmalen wie bei Modell 3 (Tab. 4-18) lässt sich noch ein multipler Korrelationskoeffizient von 0.929 erzielen. Das heißt, die Bestimmung der Cadmiumgehalte in den vier Fraktionen bei nicht-inerten Bedingungen reicht aus, um die inerten mobilen Cadmiumgehalte mit 92.9%-iger Varianzerklärung zu prognostizieren. Analysiert man neben Cadmium zusätzlich die mobilen Gehalte von Cobalt, Eisen, Europium, Nickel und Zink, dann werden 94.4 % der ursprünglichen Varianz durch das Modell erklärt.

**Tab. 4-18** Parameter für die Modelle 2 und 3 zur Prognose der mobilen „inerten“ Cadmiumgehalte

Modell 2			Modell 3		
	$r^2 = 0.892$	$r_{mult.} = 0.944$		$r^2 = 0.862$	$r_{mult.} = 0.929$
Unabh. Merkmal	<i>b</i>	<i>Beta</i>	Unabh. Merkmal	<i>b</i>	<i>Beta</i>
ni_Cd_1	0.834	0.789	ni_Cd_1	1.48	1.40
ni_Zn_1	0.212	0.499	ni_Cd_3	-0.828	-0.561
ni_Eu_1	-34.5	-0.299	ni_Cd_4	-0.007	-0.098
ni_Co_1	0.127	0.244			
ni_Fe_1	-0.002	-0.189			
ni_Ni_1	-0.106	-1.46			
Konstante <i>a</i>	0.933		Konstante <i>a</i>	0.368	
$RMSEP_{norm.}^{1)}$	0.0619		$RMSEP_{norm.}$	0.0786	

<sup>1)</sup> Um die Vorhersagekraft des MLR- mit dem PLS 1-Modells für Cadmium vergleichen zu können, wurden für Cadmium zusätzlich die  $RMSEP_{norm.}$ -Werte berechnet. Für Modell 1:  $RMSEP_{norm.} = 0.0095$ .

In Tab. 4-19 sind für alle weiteren analysierten Schwermetalle das Bestimmtheitsmaß und der multiple Korrelationskoeffizient in den drei Modellen sowie die Anzahl der in das jeweilige Modell einfließenden unabhängigen Merkmale dargestellt.

Für die Prognose der realen mobilen Chromgehalte liefern sowohl Modell 1 als auch Modell 2 nur unbefriedigende Bestimmtheitsmaße. Beim ersten Modell verbleiben 51.6 % Restvarianz, beim zweiten werden 76.6 % der Varianz nicht erklärt. Eine Modellbildung, basierend auf den „nicht-inerten“ Chromgehalten in den vier Fraktionen, ist nicht möglich. Eine Prognose der realen mobilen Chromgehalte aus den vorliegenden Daten gelingt nicht.

Modell 3, das nur maximal vier unabhängige Merkmale hat, sollte nur für Mangan ( $r^2 = 0.933$ ) angewendet werden.

Für die anderen Schwermetalle gilt: basiert die Gleichung zur Vorhersage der Gehalte auf einer großen Anzahl von Merkmalen, gleichbedeutend mit einem hohem Messaufwand, arbeiten die Modelle zuverlässig. Wird der Arbeitsaufwand reduziert, fließen also nur wenige Merkmale in die Gleichung ein, wirkt sich diese Arbeitersparnis negativ auf das Bestimmtheitsmaß und den multiplen Korrelationskoeffizienten des entsprechenden Modells aus. Die Vorhersagekraft nimmt ab.

**Tab. 4-19** Bestimmtheitsmaß  $r^2$ , multipler Korrelationskoeffizient  $r_{\text{mult}}$  und Anzahl der unabhängigen Merkmale M für die analysierten „inerten“ mobilen Schwermetallgehalte in den Modellen 1 bis 3

	Modell 1			Modell 2			Modell 3		
	$r^2$	$r_{\text{mult}}$	M <sup>9)</sup>	$r^2$	$r_{\text{mult}}$	M	$r^2$	$r_{\text{mult}}$	M
i_Cr_1	0.484	0.695	10	0.234	0.484	5	---	---	---
i_Mn_1	0.965	0.982	8	0.958	0.979	6	0.933	0.966	2
i_Co_1	0.947	0.973	14	0.900	0.949	9	0.819	0.905	3
i_Ni_1	0.951	0.975	16	0.685	0.827	7	0.393	0.627	3
i_Cu_1	0.989	0.994	27	0.842	0.918	7	0.759	0.871	3
i_Zn_1	0.997	0.999	25	0.898	0.947	4	0.872	0.934	3
i_Pb_1	0.996	0.998	25	0.878	0.937	9	0.710	0.843	3
i_Fe_1	0.776	0.881	6	0.673	0.820	3	0.636	0.798	2

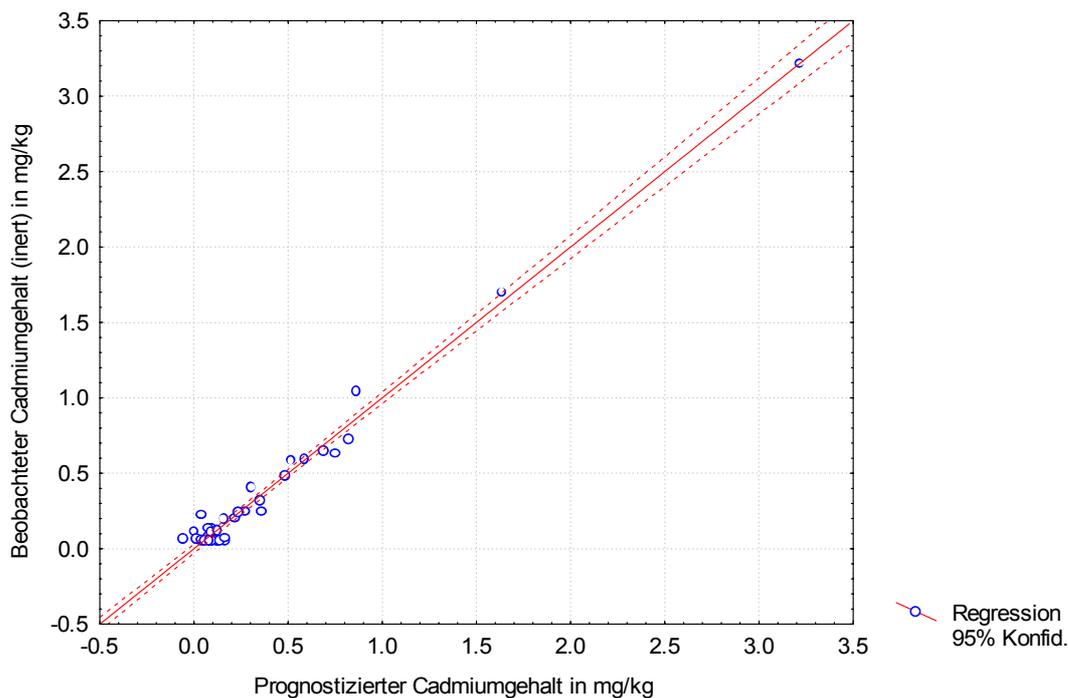
<sup>9)</sup> Anzahl der in die lineare Gleichung einfließenden Merkmale

### *Partial-Least-Squares-Regression (PLS)*

Analog der multiplen linearen Regression kann mittels PLS ein abhängiges Merkmal aus mehreren unabhängigen Merkmalen vorhergesagt werden (PLS 1). Im Unterschied zur MLR ist es mit PLS 2 möglich, mehrere unabhängige Merkmale aus mehreren abhängigen Merkmalen zu prognostizieren.

Entsprechend der Rechnungen mit MLR wird unter Verwendung von PLS 1 ein Modell zur Vorhersage der realen mobilen Cadmiumgehalte (inert, 1. Fraktion) erstellt. Alle Rechnungen

erfolgen mit dem Programm The Uncrambler<sup>®</sup>7.5. Zum besseren Vergleich mit anderen Daten werden die  $RMSEC$ - und  $RMSEP$ -Werte normalisiert. Werden als Datenbasis die nicht-inerten Gehalte der Fraktionen 1, 2 und 4 gewählt, dann ergibt sich für das Kalibrationsmodell 1 ein  $RMSEC_{norm.}$ -Wert (Anpassungsgüte) von 0.1805. Die interne Validierung des Kalibrationsmodells erfolgte mit Kreuzvalidierung (cross validation). Die Vorhersagegüte  $RMSEP_{norm.}$  beträgt 0.6164. In Abb. 4-21 sind die beobachteten Gehalte gegen die mit dem Kalibrationsmodell prognostizierten mobilen Cadmiumgehalte aufgetragen.



**Abbildung 4-21** Darstellung der beobachteten Cadmiumgehalte (inert) gegen die prognostizierten Cadmiumgehalte ( $RMSEC = 0.1089$ )

Die optimale Anzahl der PLS-Faktoren beträgt 19.

Bilden ausschließlich die nicht-inerten Schwermetallgehalte der Fraktion 1 die Datenbasis zur Vorhersage der realen mobilen Cadmiumgehalte (Modell 2) reduziert sich die Zahl der PLS-Faktoren auf sechs. In Modell 3 stellen nur die nicht-inerten Cadmiumgehalte in den Fraktionen 1 bis 4 die unabhängigen Merkmale dar. In Tab. 4-20 sind die Kenngrößen der drei Modelle dargestellt. In Modell 3 nehmen der  $RMSEC_{norm.}$ - und der  $RMSEP_{norm.}$ -Wert im Vergleich zu den beiden anderen Modellen zu. Kalibrations- und Vorhersagegüte sind deutlich schlechter. Zwischen den Modellen 1 und 2 bestehen hinsichtlich der  $RMSEC_{norm.}$ - und  $RMSEP_{norm.}$ -Werte nur geringe Differenzen, so dass bei Berücksichtigung des deutlich geringeren Zeit- und Arbeitsaufwandes Modell 2 bevorzugt werden sollte. Gleichzeitig ist erkenn-

bar, dass mit dem MLR-Modell deutlich niedrigere  $RMSEP_{\text{norm.}}$ -Werte (Tab. 4-18) erzielt werden. Die Vorhersagekraft dieses Modells ist besser.

**Tab. 4-20** Gegenüberstellung der PLS-Modellkenngrößen zur Prognose der realen mobilen Cadmiumgehalte

Modell	$RMSEC_{\text{norm.}}$	$RMSEP_{\text{norm.}}$	Anzahl der PLS-Faktoren	MLR: $RMSEP_{\text{norm.}}$
1	0.1805	0.6164	19	0.0095
2	0.2171	0.6353	6	0.0619
3	0.9370	1.0028	1	0.0786

Für Mangan, Nickel und Zink sind die PLS-Kenngrößen der Modelle 1 und 2 in Tab. 4-21 dargestellt. Für alle drei Schwermetalle, besonders für Nickel, lassen sich mit Hilfe der beiden Modelle die inerten Gehalte sehr genau prognostizieren.

**Tab. 4-21** Gegenüberstellung der PLS 1-Modellkenngrößen

	Modell 1		Modell 2	
	$RMSEC_{\text{norm.}}$	$RMSEP_{\text{norm.}}$	$RMSEC_{\text{norm.}}$	$RMSEP_{\text{norm.}}$
i_Mn_1	0.2629	0.3352	0.2613	0.3108
i_Ni_1	0.0005	0.0603	0.0006	0.0011
i_Zn_1	0.1432	0.2937	0.2001	0.2620

Mit PLS 2 sind mehrere abhängige Merkmale aus unabhängigen Merkmalen prognostizierbar. Als abhängige Merkmale werden die mobilen realen (inerten) Gehalte (1. Fraktion) der in Abschnitt 4.2.1 gebildeten Metallgruppen gewählt. Die unabhängigen Merkmale sind bei Modell 4 die nicht-inerten Gehalte der Fraktionen 1, 2 und 4, bei Modell 5 nur die der Fraktion 1. In Tab. 4-22 werden die normalisierten  $RMSEC_{\text{norm.}}$ - und  $RMSEP_{\text{norm.}}$ -Werte jeweils zweier Gruppenvertreter (Mangan und Nickel, Cadmium und Zink) gezeigt.

**Tab. 4-22** Gegenüberstellung der PLS 2-Modellkenngrößen

	Modell 4		Modell 5	
	$RMSEC_{\text{norm.}}$	$RMSEP_{\text{norm.}}$	$RMSEC_{\text{norm.}}$	$RMSEP_{\text{norm.}}$
<i>Gruppe 1</i>				
i_Mn_1	0.2625	0.3415	0.2613	0.3108
i_Ni_1	0.8445	0.9840	0.9811	0.9078
<i>Gruppe 2</i>				
i_Cd_1	0.6145	1.1981	0.8274	1.0267
i_Zn_1	0.1422	0.3053	0.2001	0.2629

Die Prognose der Cadmium- und Nickelgehalte gelingt mit PLS 2 sowohl mit Modell 4 als auch 5 weniger präzise als unter Verwendung der Modelle 1 bis 2 bzw. 3. Die Mangan- und

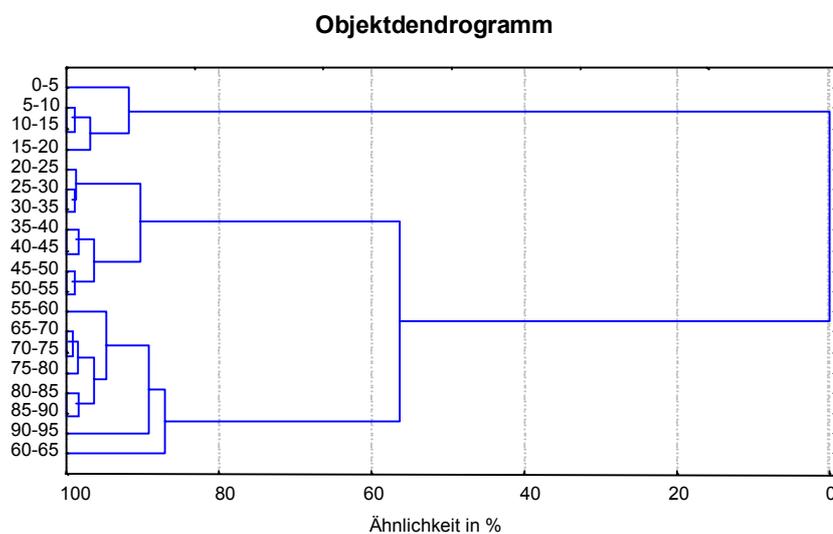
Zinkwerte werden mit den verwendeten PLS 2-Modellen genauso gut wie mit den PLS 1-Modellen vorhergesagt.

Die Ursache für die unpräzisere Prognose für Cadmium- und Nickelgehalte ist vermutlich auf die Koeffizienten, die einen Kompromiss darstellen, zurückzuführen. PLS 2 hat verglichen mit PLS 1 das deutlich allgemeinere Modell, weil bei PLS 2 mehrere abhängige aus mehreren unabhängigen Daten prognostiziert werden. Bei der Modellbildung werden die Korrelationen mehrerer Merkmale berücksichtigt. Die resultierenden Koeffizienten können aber für einzelne Merkmale, wie im vorliegenden Fall für Cadmium und Nickel, zu Anpassungseinbußen bei der Modellgüte führen. Zur Prognose dieser einzelnen Merkmale ist dann der Einsatz von Modellen zu bevorzugen, die ausschließlich die Vorhersage des einen Merkmals zum Ziel haben. Mit den Modellen aus MLR und PLS 1 lassen sich die entsprechenden realen mobilen Schwermetallgehalte sehr gut aus den nicht-inerten Gehalten prognostizieren. Für die Vorhersage der Cadmiumgehalte ist das MLR-Modell zu verwenden; die  $RMSEP_{\text{norm.}}$ -Werte sind deutlich niedriger als beim PLS 1-Modell.

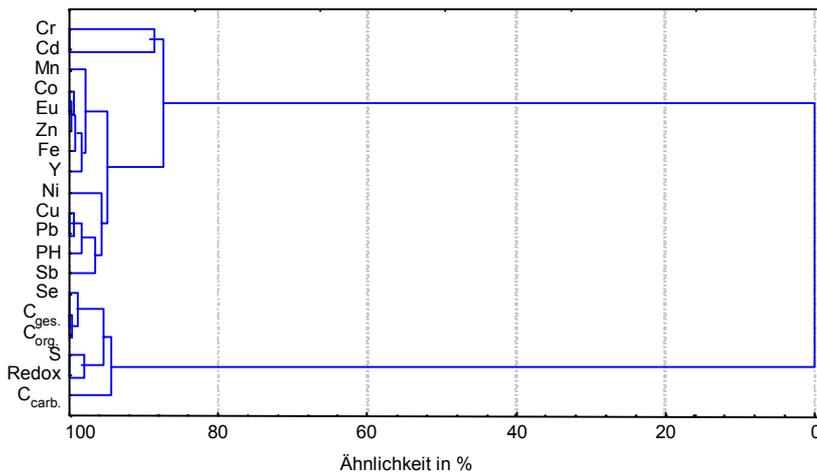
## 6.2 Strukturierung von Bodentiefenprofilen mittels Clusterimaging und LDA

### *Clusterimaging*

Das Bodentiefenprofil B hat die Datenmatrix  $\mathbf{B}$ . Sie besteht aus 19 Objekten (einzelne Tiefensegmente) und 19 Merkmalen (Pseudototalgehalte etc.). Nach Autoskalierung von  $\mathbf{B}$  wird diese mittels hierarchischer agglomerativer Clusteranalyse nach Objekten und Merkmalen geordnet (Abschnitt 2.5.1). Als Distanzmaß dient die quadrierte EUKLIDISCHE-Distanz, als Fusionierungsalgorithmus wird die Methode nach WARD gewählt.



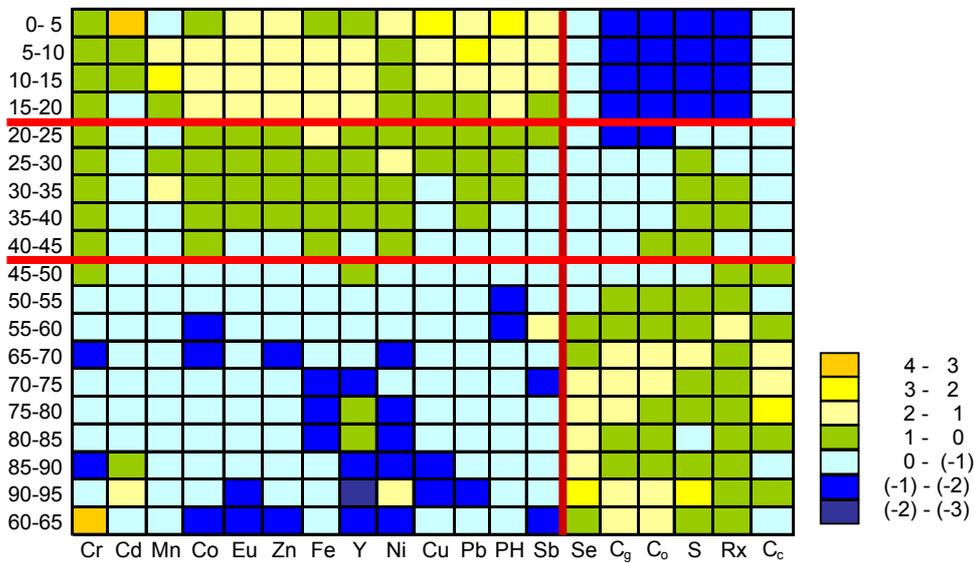
### Merkmalsdendrogramm



**Abb. 4-22** Objekt- und Merkmalsdendrogramm für das Bodentiefenprofil B (Distanzmaß: quadrierte EUKLIDISCHE-Distanz, Fusionierungsalgorithmus: Methode nach WARD)

Hinsichtlich der Tiefensegmente ist eine Trennung der Tiefenbereiche 0-20 cm, 20-55 cm und 55-95 cm erkennbar. Die Merkmale können in zwei Gruppen eingeteilt werden: In einer Gruppe sind alle Elementpseudototalgehalte (außer Selen) in der anderen die Merkmale Kohlenstoff- und Schwefelanteil sowie das Redoxpotenzial  $\epsilon$  enthalten.

Basierend auf den beiden Dendrogrammen wird die autoskalierte Datenmatrix **B** neu geordnet. Deren graphische Darstellung (Abb. 4-23) erfolgt mit Hilfe des Softwarepakets Excel<sup>®</sup>.



**Abb. 4-23** Farbkarte für den Datensatz Profil B<sub>ges</sub> (C<sub>c</sub> – C<sub>carb.</sub>, C<sub>g</sub> – C<sub>ges.</sub>, C<sub>o</sub> – C<sub>org.</sub>, Rx – Redoxpotenzial)

Auffällig sind die zwei dunkelgelben Flächen: bei Cadmium in der oberflächennahen Schicht 0-5 cm und bei Chrom in der Tiefe von 60-65 cm. Diese „Gelbfärbung“ resultiert aus den jeweils sehr hohen Pseudototalgehalten im Vergleich zu denen der übrigen Tiefensegmente.

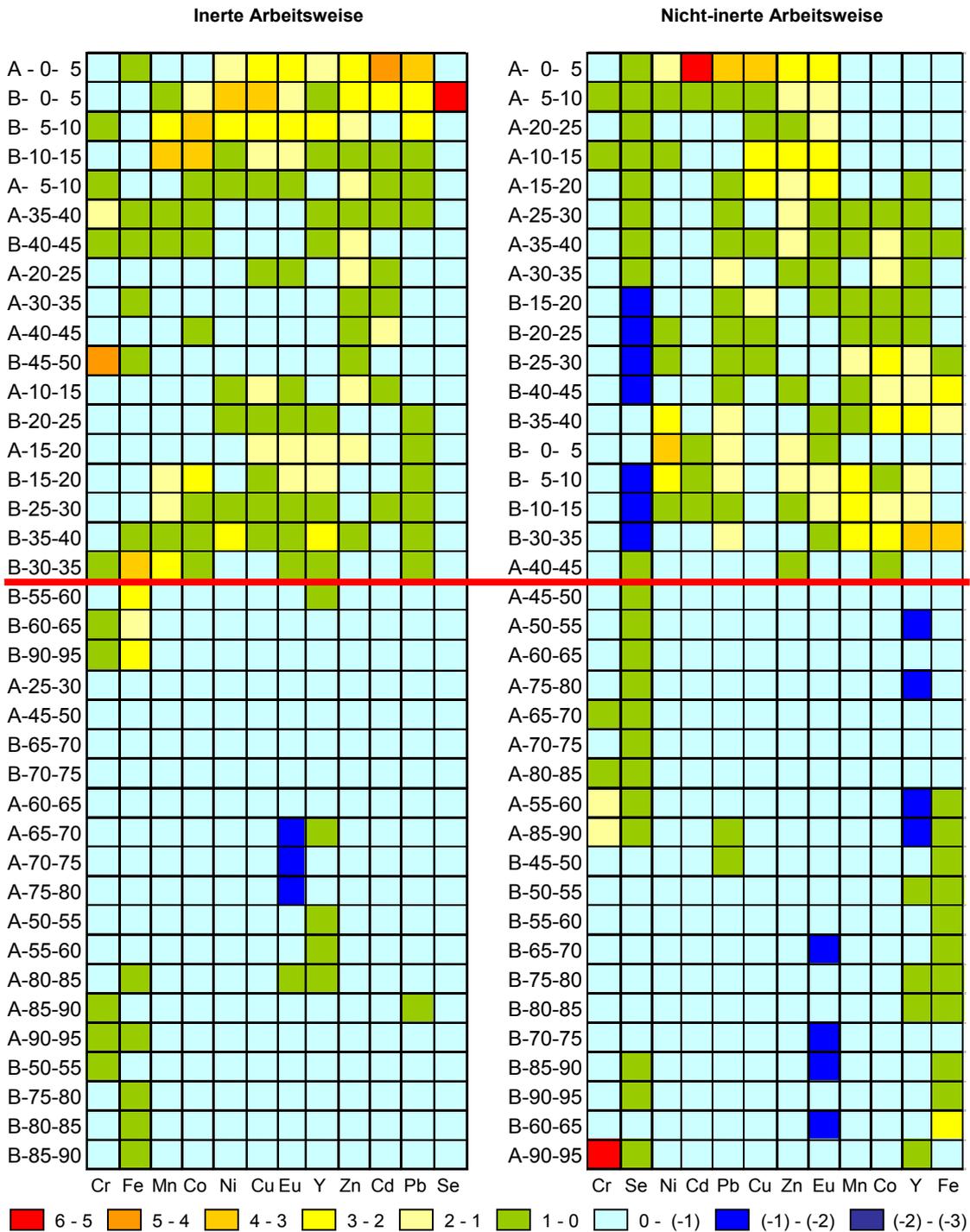
Der Cadmiumgehalt liegt in der obersten Schicht mit 2.22 mg/kg um das zwei- bis zehnfache höher als in den übrigen Tiefen. Der Chromgehalt ist in der Tiefe 60-65 cm mit 79.0 mg/kg bis zu viermal höher. Diese Resultate lassen den Schluss zu, dass Cadmium hauptsächlich über den Luftpfad und durch Überschwemmungsereignisse der Grumbach eingetragen worden sind, während Chrom vermutlich z.T. auch über marode Kanäle emittiert wurde.

Die drei roten Linien trennen die Farbkarte in je drei Gruppen. Bis auf Selen sind alle Elementgehalte bis zu einer Tiefe von 20 cm bzw. 45 cm höher als in tieferen Bereichen. Die Kohlenstoff- und Schwefelanteile sowie das Redoxpotenzial zeigen ein entgegengesetztes Verhalten. Hier sind die Werte ab einer Tiefe von 45 cm höher. Grund für Gruppierung sind sehr wahrscheinlich die unterschiedlichen Emissionseintragspfade. Bis zu einer Tiefe von 45 cm resultiert die Kontamination des Bodens aus Überschwemmungsereignissen der Grumbach und aus Staubbiederschlägen. Der äolische Eintragspfad dominiert wahrscheinlich in den ersten 20 cm. Bei Profil A ist die Trennung der Tiefen 0-20 cm und 20-45 cm nicht deutlich ausgeprägt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die in den oberen 45 cm existierenden äolischen und wässrigen Eintragsmuster durchaus vermischt vorliegen können. Ab einer Tiefe von 45 cm dominiert der Grundwassereinfluss. Wie in Abb. 3-4 dargestellt, wird die Schadstofffahne mit dem Grundwasser transportiert. Es resultieren niedrigere Gehalte im Vergleich zur Oberfläche. Möglich ist in dieser Tiefe auch der Eintrag über marode Kanäle. Die vereinzelt in diesem Tiefenbereich detektierten hohen Elementgehalte sind die Folge dieser Eintragsform.

Dass die zweite Grenze in der Farbkarte bei 45 cm, im Objektdendrogramm hingegen bei 55 cm liegt, hängt mit den Farbzuzuweisungen der autoskalierten Werte zusammen. Metrische Daten werden beim Clusterimaging zu kategorialen Daten transformiert. Dabei kann geringen Unterschieden große Bedeutung zugewiesen werden. Durch Verwendung eines kontinuierlichen Farbverlaufes an Stelle der verwendeten kategorialen Farbgebung könnte dieser Nachteil aufgehoben werden. Nur gering vorhandene Unterschiede entsprächen dann nur geringen Farbnuancen.

Führt man das Clusterimaging für die Matrizen  $I$  und  $N$  durch, so erhält man die in Abb. 4-24 dargestellten Farbkarten.  $I$  besteht aus 38 Objekten (Tiefensegmente beider Bodentiefenprofile) und 12 Merkmalen (die in Fraktion 1 bei inerten Bedingungen extrahierten Elementgehalte). Für  $N$  gilt das Gleiche, allerdings werden hier die bei nicht-inerter Arbeitsweise extrahierten Gehalte betrachtet. Bei beiden Farbkarten ist eine Trennung der Tiefenbereiche 0-45 cm und 45-95 cm deutlich erkennbar. Das heißt, auch bei den mobilen leicht verfügbaren Elementgehalten dominieren in der Tiefe bis 45 cm Staubbiederschläge und Einträge durch

Überschwemmung der Grumbach. Ab 45 cm bestimmt der Grundwassereinfluss das Elementgemahlmuster.



**Abb. 4-24** Farbkarten der bei inerter und nicht-inerter Arbeitsweise (Gehalte der leicht mobilen ersten Fraktion in den Profilen A und B) vorliegenden Datensätze

Die Cadmiumkontamination an der Oberfläche wird durch die beiden roten Flächen deutlich. Die Rotfärbung bei Selen an der Oberfläche (inerte Arbeitsweise, B-0-5) basiert nicht auf einer hohen Kontamination, sondern hat mathematische Ursachen. Die Selengehalte aller Tiefen liegen unterhalb der Selen-Bestimmungsgrenze. Für die Datenauswertung wird bei Unter-

schreitung der Nachweisgrenzen die jeweilige Bestimmungsgrenze (quantitative Größe [99a]), bei Selen 0.2 mg/kg, verwendet. Beim Objekt B-0-5 beträgt der Selengehalt 0.24 mg/kg, er liegt also nur gering über der Bestimmungsgrenze. Beim Autoskalieren der Werte wird diese geringe Differenz auf Grund der gleichen Gehalte aller anderen Tiefensegmente überbewertet.

Beim Interpretieren der Dendrogramme mit visueller Ergänzung kommt der Ausgangsmatrix entscheidende Bedeutung zu.

### *Lineare Diskriminanzanalyse*

Wenn, wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt, in verschiedenen Tiefenbereichen bestimmte Emissionseintragstypen vorherrschen, liegt der Gedanke nahe, bestehende Emissionswerte in entsprechenden Tiefenschichten multivariat zu klassifizieren. Ein geeignetes strukturprüfendes Verfahren ist die lineare Diskriminanzanalyse.

Die durch Clusteranalyse bzw. Clusterimaging bekannten a-priori-Klassen lauten: a: 0-20 cm, b: 20-45 cm, c: 45-95 cm. Diese Gruppierung wird durch Clusteranalyse zweier weiterer Datensätze überprüft. Wenn die Clusteranalyse der Elementpseudototalgehalte (in allen Tiefen) die genannte Gruppierung liefert, dann sollte dieses Ergebnis durch die Clusteranalyse der Elementgehalte aller vier Fraktionen (in allen Tiefen) bestätigt werden. Die beiden Matrizen (inerte und nicht-inerte Arbeitsweise) bestehen aus je 53 Merkmalen (Elementgehalte in den vier Fraktionen sowie Redoxpotential und Kohlenstoffanteile) und je 38 Objekten (Tiefensegmente der Bodentiefenprofile A und B). Merkmale ohne Varianz werden eliminiert. Beide Objektdendrogramme sichern die drei bekannten a-priori-Klassen.

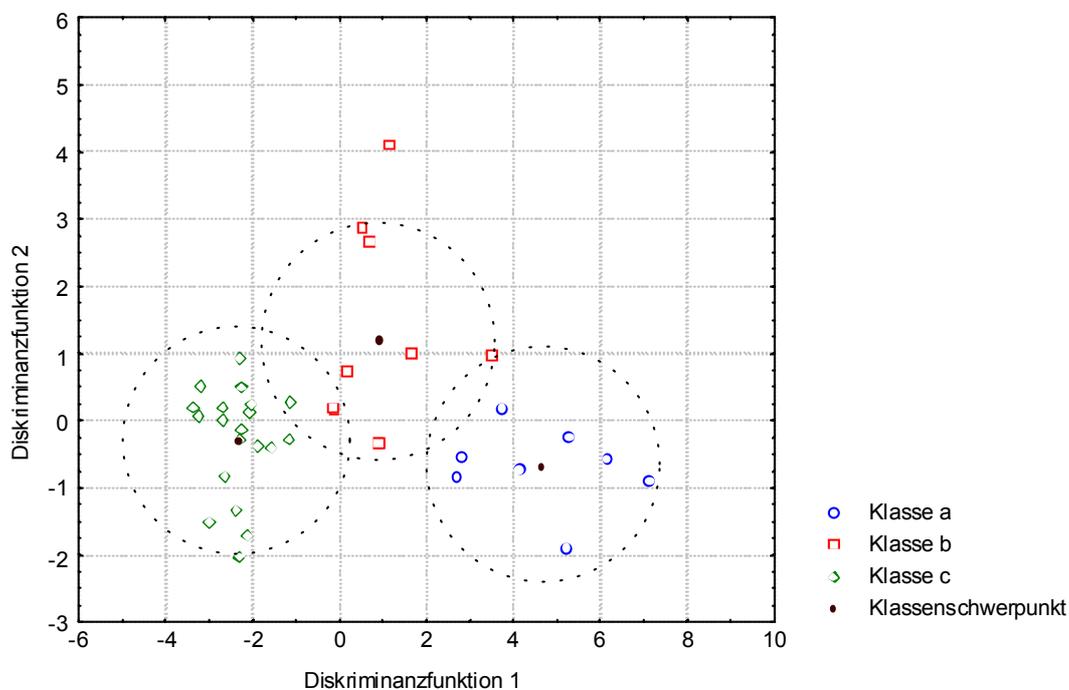
Da bei der linearen Diskriminanzanalyse die Matrix nur  $(m-1)$  Merkmale aufweisen darf, wird im zweiten Schritt eine Faktorenanalyse zur Merkmalsreduzierung von beiden Matrizen durchgeführt (Berücksichtigung aller Faktoren mit Eigenwerten  $\lambda > 1$ ). Aus den jeweils neun extrahierten Hauptfaktoren wird pro Hauptfaktor das Merkmal mit dem höchsten Faktorladungsbetrag ( $|a| > 0.7$ ) für die zwei merkmalsreduzierten Datenmatrizen ausgewählt. Die jeweiligen Merkmale sind mit ihren Faktorladungen in Tab. 4-23 aufgelistet.

**Tab. 4-23** Merkmale mit den höchsten Faktorladungsbeträgen für die zwei Datensätze (i: inert, ni: nicht-inert, 1-4: Extraktionsstufen)

Faktor	1	2	3	4	5	6	7	8	9
i	Co_4	Eu_2	Cd_2	Zn_4	Sb_3	Cr_2	Cu_3	Cr_4	Se_1
a	0.91	0.89	0.85	0.81	-0.89	0.74	-0.74	0.71	0.76
ni	Zn_1	Cu_2	Eu_4	Cr_1	Cd_3	Y_1	---	Co_3	Mn_3
a	0.86	0.87	0.84	-0.89	0.94	0.85	$ a  < 0.7$	-0.87	0.87

Für die merkmalsreduzierten Matrizen wird jeweils eine lineare Diskriminanzanalyse durchgeführt. Die vorgegebenen Klassen lauten: a: 0-20 cm, b: 20-45 cm, c: 45-95 cm. Abb. 4-25 zeigt die Darstellung der Ergebnisse der LDA verschiedener Bodentiefenbereiche in der Ebene der ermittelten Diskriminanzfunktionen für den bei inerter Arbeitsweise resultierenden Datensatz. Die eingezeichneten Streukreise entsprechen einer kritischen Irrtumswahrscheinlichkeit von  $\alpha = 0.05$  der zweidimensionalen  $F$ -Verteilung. Der Streuradius  $R$  der jeweiligen Klasse wird wie folgt berechnet [71]:

$$R = \sqrt{\frac{d(n-g)}{n-g-d+1} \cdot \frac{n_i+1}{n_i} \cdot F(d, n-g-d+1)} \quad (4-6)$$



**Abb. 4-25** Darstellung der Diskriminanzfunktion 2 gegen die Diskriminanzfunktion 1 verschiedener Bodentiefenbereiche bei inerter Arbeitsweise

Das Trennungsmaß  $A_{Wilks}$  beträgt 0.068. Der Wert von  $A_{Wilks}$  kann zwischen 0 (perfekte Trennung) und 1 (keine Trennung) variieren. Ein Wert von 0.068 entspricht einer nahezu perfekten Trennung der drei Klassen. Bei nur einer Fehlzurordnung (bei einer kritischen Irrtumswahrscheinlichkeit von 0.05 ist das entsprechende Objekt der zugehörigen Klasse sehr unähnlich) beträgt der Fehler der Diskrimination 2.6 %, d.h., für 97.4 % der Fälle (37 von 38) ist die Vorhersage richtig. Die Klassenzurordnung ist in Tab. 4-24 dargestellt:

**Tab. 4-24** Klassenzuordnung der Objekte (inerte Arbeitsweise) in die vorgegebenen Klassen a, b und c

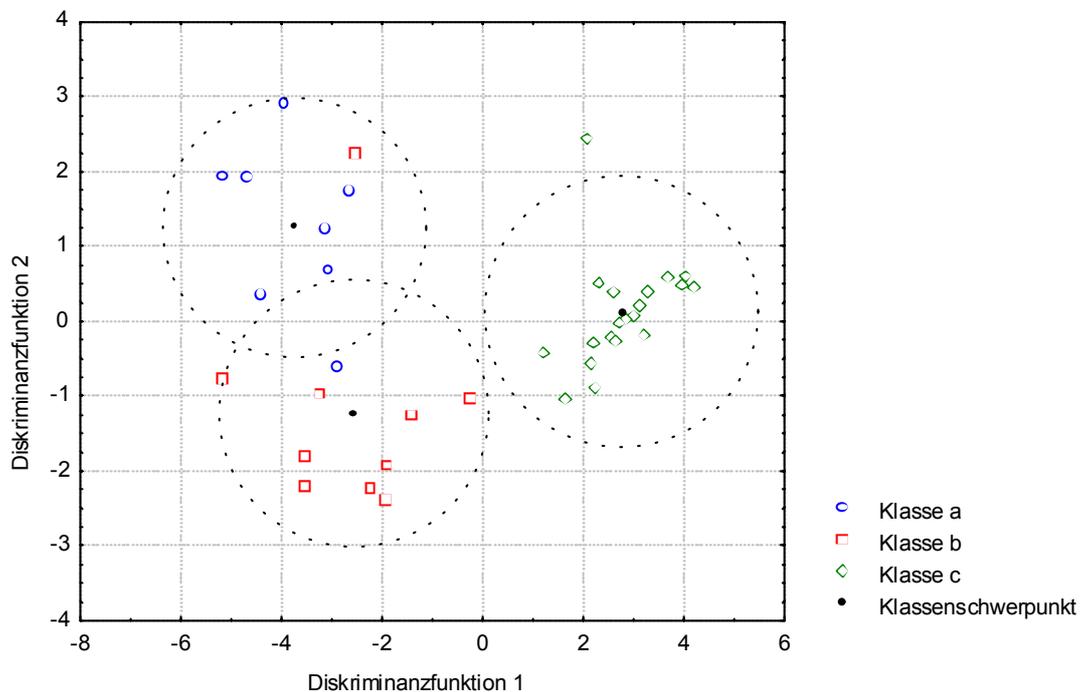
	Diskriminanzresultat zugeordnete Klasse			Zuordnung in %
	a	b	c	
a	8	0	0	100
b	1	9	0	90
c	0	0	20	100

Berechnet man nach

$$w_r = \sum_{i=1}^g \left( \frac{n_i}{n} \right)^2 \quad (4-7)$$

die zufällig richtige Wiedereinordnung, kann man mit einer Trefferquote von 39.1 % rechnen.

Die Ergebnisse der Diskriminanzanalyse für den bei nicht-inerte Arbeitsweise resultierenden Datensatz sind in Abb. 4-26 und Tab. 4-25 wiedergegeben. Das Trennungsmaß  $\Lambda_{Wilks}$  beträgt 0.052.



**Abb. 4-26** Darstellung der Diskriminanzfunktion 2 gegen die Diskriminanzfunktion 1 verschiedener Bodentiefenbereiche bei nicht-inerter Arbeitsweise

**Tab. 4-25** Klassenzuordnung der Objekte (nicht-inerte Arbeitsweise) in die vorgegebenen Klassen a, b und c

	Diskriminazresultat zugeordnete Klasse			Zuordnung in %
	a	b	c	
a	7	1	0	87.5
b	2	8	0	80
c	0	0	20	100

Die bereits durch Clusterimaging erhaltene Gruppierung der Daten wird durch LDA bestätigt. Die drei Gruppen werden multivariat klassifiziert.

Sowohl bei inerter als auch bei nicht-inerter Arbeitsweise lassen sich die Daten hinsichtlich ihrer Merkmalsmuster in verschiedenen Tiefen in drei Klassen einteilen. Obwohl die Trennkraft des nicht-inerten Modells mit  $\Lambda = 0.052$  etwas besser als die des inerten Modells ( $\Lambda = 0.068$ ) ist, liegt der Fehler der Diskrimination mit 7.9 % höher. Das mit 97.4 %iger Vorhersagerichtigkeit arbeitende inerte Modell klassifiziert zuverlässiger.

Die drei Klassen:

Klasse a: 0-20 cm

Klasse b: 20-45 cm

Klasse c: 45-95 cm

resultieren aus den verschiedenen Emissionseintragungspfaden, durch die die Schadstoffe im untersuchten Bodenprofil unterschiedlich verteilt werden. In Klasse a dominiert der äolische Eintragungspfad. So werden z.B. antimon-, cadmium- und zinkhaltige Verbindungen durch den Staubniederschlag nur oberflächlich eingetragen. Die am Altlastenstandort vorhandenen hochkontaminierten Überflutungssedimente resultieren aus Überflutungen der stark belasteten Grumbach. Dieser Eintragstyp 2 wirkt bis in eine Tiefe von 45 cm. Dabei ist nicht anzunehmen, dass ausschließlich der Bereich der Klasse b von 20-45 cm betroffen ist. Vielmehr ist davon auszugehen, dass durch den wässrigen Pfad im Tiefenbereich von 0-45 cm Schadstoffe eingetragen wurden. Die Klasse c umfasst den Tiefenbereich von 45-95 cm. Hier ist der Grundwassereinfluss vorherrschend. In dieser grundwassergesättigten Bodenzone wurden die Schadstoffe entweder mit der Schadstofffahne (Abb. 3-4) sorbiert an Bodenbestandteile eingetragen, oder aber durch Lösungsprozesse mit dem Grundwasser abtransportiert. Die zweite Variante ist wegen der in tieferen Bereichen niedrigeren Kontamination wahrscheinlicher. Dass, wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, die Schadstoffgehalte in der Tiefe 40-50 cm höher als an der Oberfläche sind, liegt an maroden Kanälen, die sich in diesen Tiefen befinden.

### 6.3 Projection Pursuit und Parallel-Faktorenanalyse zur Auswertung eines Mehr-Wege-Datensatzes

Die Datenmatrix der beiden Bodentiefenprofile stellt eine Mehr-Wege-Matrix dar. Die Gehalte von 13 Metallen (Merkmale) wurden bei zwei Profilen in je 19 Tiefen (Objekte) gemessen. Die Bestimmung der Analytgehalte erfolgte in vier Extraktionsstufen bei zwei verschiedenen Bedingungen (inert/nicht-inert). Es liegt somit eine Fünf-Wege-Matrix vor.

#### *Projection Pursuit*

Zur Strukturanalyse des eigenen Datensatzes mit PP wurden die Daten zunächst vereinfachend als Zwei-Wege-Matrix angeordnet: (19 Tiefen x 2 Bodenprofile x 4 Extraktionsschritte x 2 Bedingungen) x 13 Elementgehalte also 304 Objekte und 13 Merkmale. Die Daten wurden autoskaliert. Die Rechnungen erfolgten mit Matlab<sup>®</sup>. Die Berechnung der Richtung der Projektionsvektoren (Projection Pursuit Features PPF ähnlich den Hauptkomponenten) wurde unter Verwendung des Croux- und Ruiz-Gazen-Algorithmus [80] durchgeführt. Als Projektionsindex wurde die Kurtosis benutzt. Die Kurtosis  $g$  ist eine Maßzahl für die Wölbung einer eingipfligen Häufigkeitsverteilung. Sie wird berechnet nach [114]:

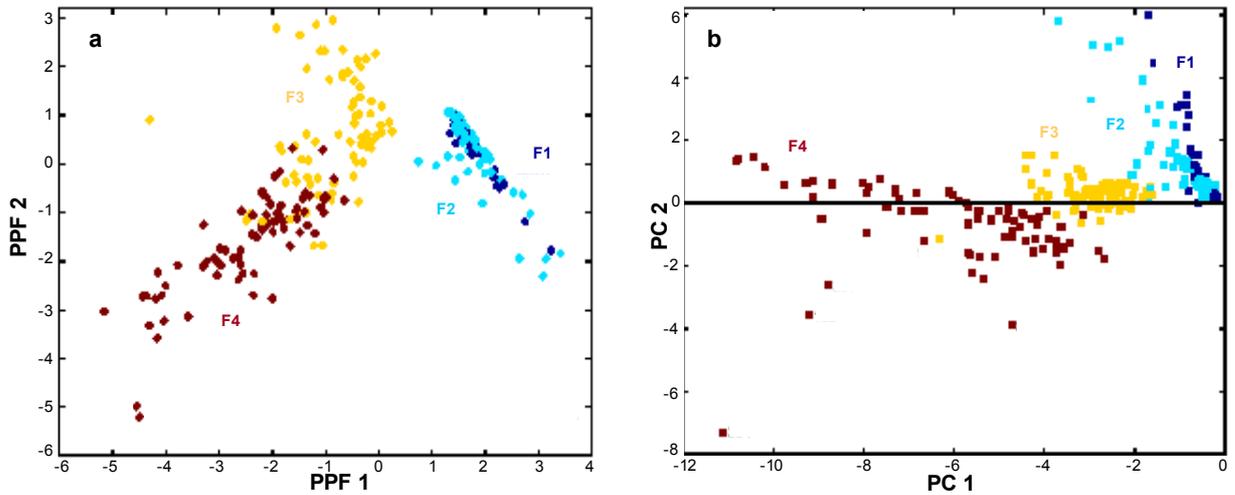
$$g = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{\left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^2} - 3 \quad (4-8)$$

Die Kurtosis nimmt für die Normalverteilung den Wert Null an. Je stärker die Werte von Null negativ oder positiv abweichen, desto flachgipfliger ( $g < 0$ ) oder steilgipfliger ( $g > 0$ ) ist die entsprechende Verteilung. Das heißt, die Kurtosis ist ein Maß für die Gruppierung von Daten um einen zentralen Punkt.

Die Projektionsrichtungen, die durch Minimierung der Kurtosis gefunden wurden, heben besonders Clusterbildung hervor, bei Maximierung werden Ausreißer kenntlich gemacht.

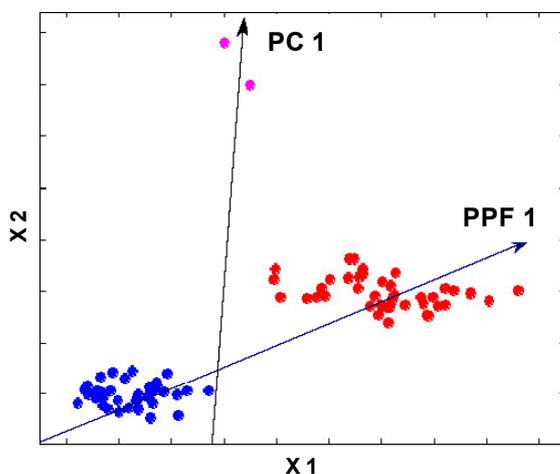
In Abb. 4-27a ist die Projektion der Objekte im PPF1-PPF2-Raum dargestellt. Die Objekte sind entsprechend den vier Extraktionsstufen eingefärbt. Man sieht eine deutliche Clusterbildung zwischen erster und zweiter Extraktionsstufe, wie sie mit der Hauptkomponentenanalyse nicht gelingt (Abb. 4-27b). Die Objekte der dritten und vierten Extraktionsstufe überlappen leicht, sind aber deutlich von der ersten Gruppe getrennt. In den beiden ersten Fraktionen des

sequenziellen Extraktionsschemas werden die mobilen Elementanteile extrahiert. Diese Gruppe wird also von den mobilen Gehalten gebildet, während die beiden anderen kaum zu trennenden Gruppen nur sehr schwer und gar nicht mobilisierbare Elementanteile beinhalten.



**Abb. 4-27** Vergleich zwischen Projection Pursuit und Hauptkomponentenanalyse **a** Projection Pursuit – Projektion der Objekte im PPF 1-PPF 2-Raum, **b** Hauptkomponentenanalyse – Scatterplot der Objekte im PC 1-PC 2-Raum (F1-F4: zu den Fraktionen 1 bis 4 des sequenziellen Extraktionsschemas zugehörige Objekte)

Die Trennung mit Projection Pursuit gelingt deutlich besser als mit der Hauptkomponentenanalyse (PCA). Bei beiden Methoden stehen die extrahierten Projection Pursuit Features bzw. die Hauptkomponenten in einem orthogonalen Zusammenhang. Bei der PCA wird die Richtung der Hauptkomponenten durch eine Maximierung der Varianz bestimmt. PP hingegen nutzt Projektionsindizes, wie z.B. die Kurtosis, die für ein bestimmtes Ziel (Detektion von Clustern und Ausreißern) entwickelt wurden und damit letztlich aussagekräftigere Ergebnisse liefern. Abb. 4-28 verdeutlicht das.

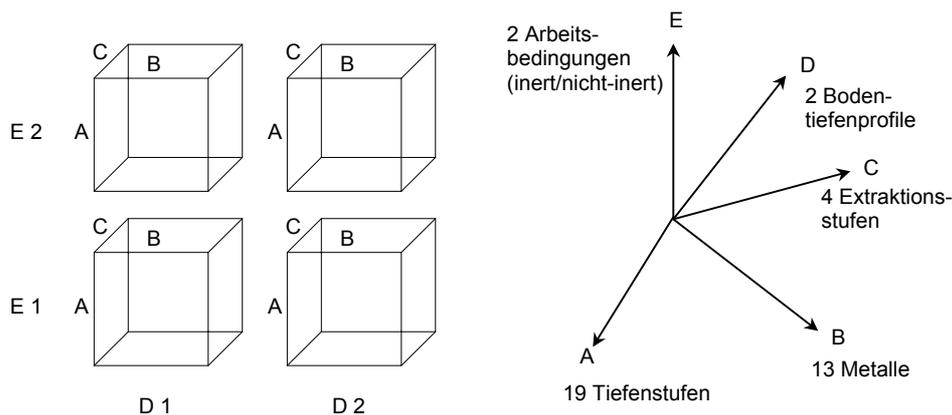


**Abb. 4-28** Richtung der ersten Hauptkomponente PC 1 (Maximierung der Varianz) und Richtung des ersten Projektionsvektors PPF 1 (Maximierung der Clusterbildung) bei gegebener Objektverteilung

Eine Trennung der Objekte in eine inerte und eine nicht-inerte Gruppe gelingt erwartungsgemäß nicht. Gleiches gilt für die Trennung der Bodentiefenprofile A und B. Die aus inerter und nicht-inerter Arbeitsweise resultierenden Metallgehalte in den mobilen Fraktionen differieren nicht um Größenordnungen. Zusätzlich sind die extrahierten prozentualen Elementanteile in der dritten und vierten Fraktion sehr viel höher als in den zwei mobilen Fraktionen. Die einzelnen Unterschiede sind nicht groß genug, um eine Trennung mit PCA oder PP zu ermöglichen. Die Bodentiefenprofile wurden im Abstand von nur 5 m entnommen. Die Elementverteilung in beiden Profilen ist demzufolge sehr ähnlich. Es liegen folglich keine detektierbaren Unterschiede zwischen Profil A und B vor. Man kann die Untersuchung der Profile A und B als Quasi-Parallelbestimmung bezeichnen.

#### *Parallel-Faktorenanalyse (PARAFAC)*

Bei den zu untersuchenden Daten handelt es sich um einen Fünf-Wege-Datensatz, der wie folgt dargestellt werden kann:



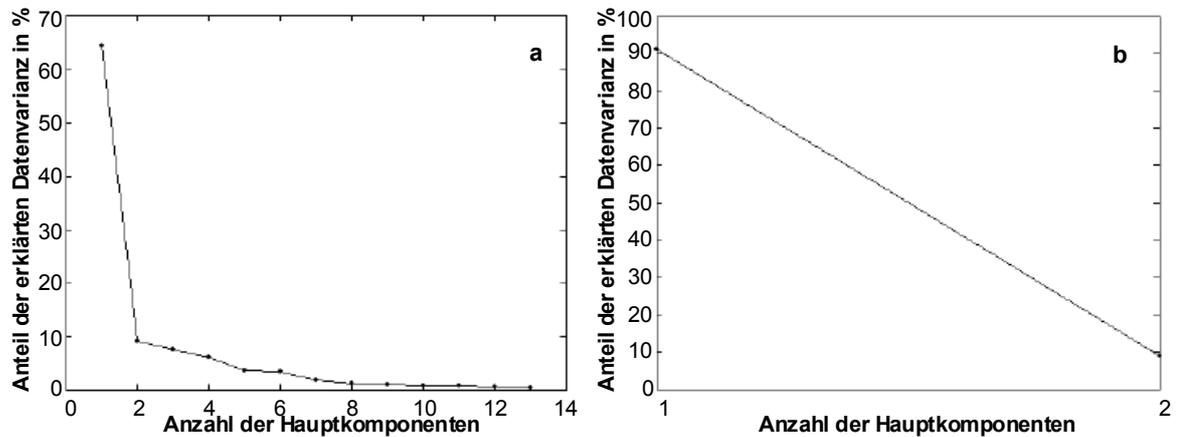
**Abb. 4-29** Darstellung der Daten als Fünf-Wege-Datensatz

Zu Beginn wird überprüft, ob der Datensatz tatsächlich fünf Wege enthält. Der Fünf-Wege-Datensatz wird dazu fünfmal in eine Zwei-Wege-Matrix entfaltet:

1. Tiefenstufen (A) x [Metalle (B) x Extraktionsstufen (C) x Bodentiefenprofile (D) x Arbeitsbedingungen (E)]
2. B x (A x C x D x E)
3. C x (A x B x D x E)
4. D x (A x B x C x E)
5. E x (A x B x C x D)

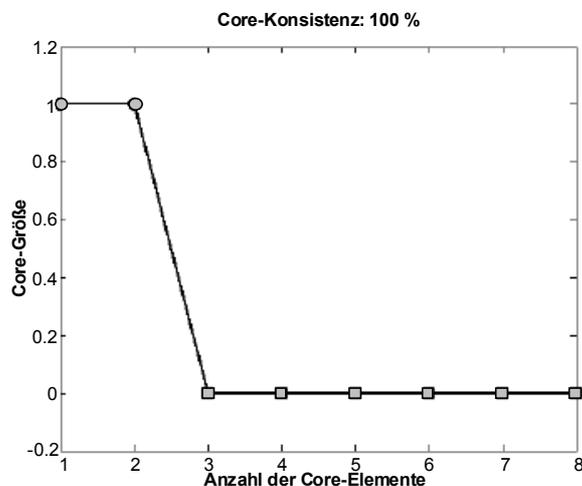
Jede dieser fünf entfalteten Zwei-Wege-Matrizen wird anschließend mit der Hauptkomponentenanalyse (PCA) untersucht. Von Interesse ist die jeweilige durch die Anzahl der selekt-

tierten Hauptkomponenten erklärte Varianz. Wenn in allen fünf Fällen die gleiche prozentuale Varianz erklärt wird, besteht der Datensatz aus fünf Wegen. In Abb. 4-30 ist die durch die Hauptkomponenten erklärte prozentuale Varianz von Matrix 1 und 5 (s.o.) grafisch dargestellt.



**Abb. 4-30** Anteil der durch die Hauptkomponenten erklärten Datenvarianz für die entfalteten Matrizen 1(a) und 5 (b)

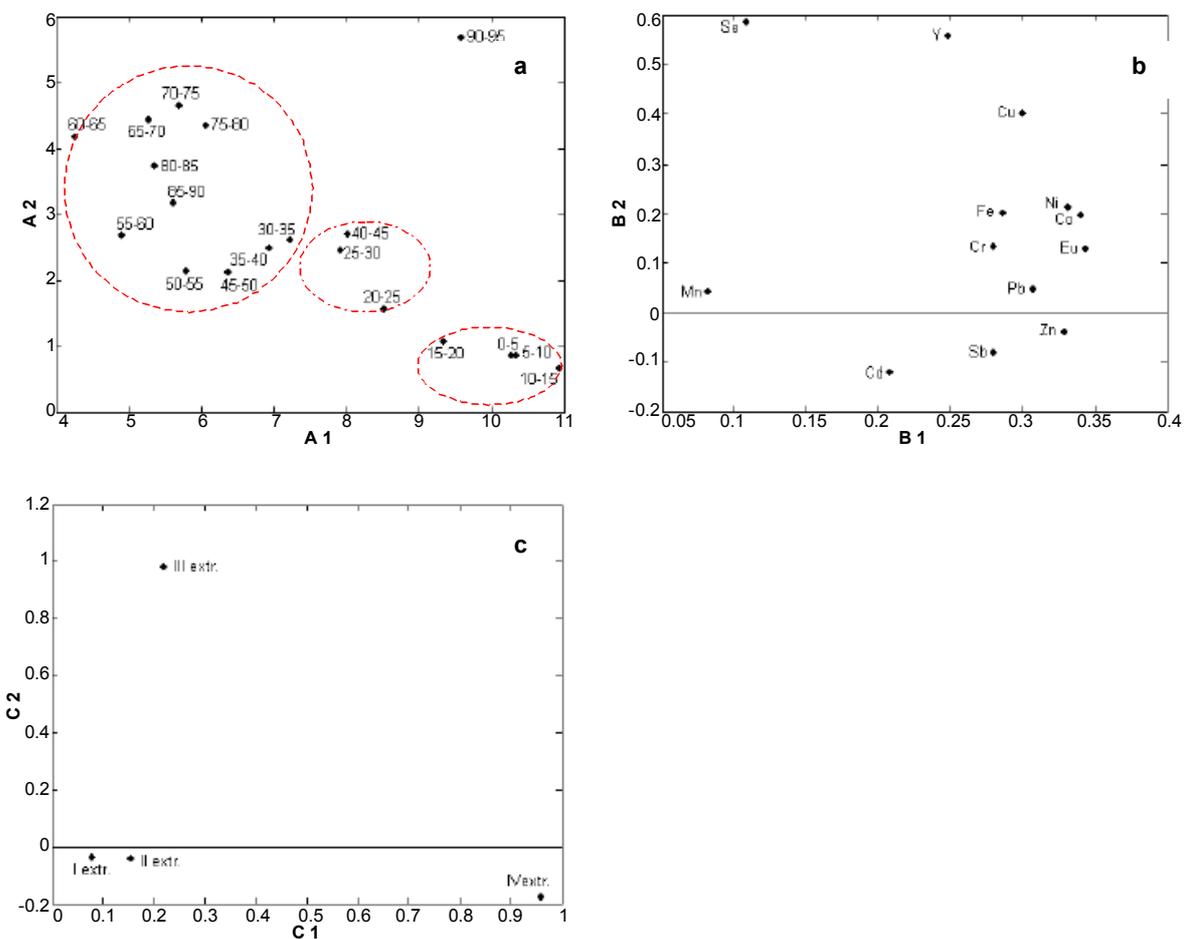
Die erste Hauptkomponente der jeweils entlang der Tiefenstufen (Matrix 1), der Elementgehalte (2) und der Extraktionsstufen (3) entfalteten Matrizen erklärt ungefähr 70 % der Gesamtvarianz. Im Gegensatz dazu wird durch die erste Hauptkomponente der entlang der Bodenprofile und der Arbeitsbedingungen entfalteten Matrizen ca. 90 % der Gesamtvarianz erklärt. Damit ist gezeigt, dass kein Fünf-Wege-Datensatz vorliegt. Durch Mittelwertbildung der Daten D und E wird eine Dimensionserniedrigung erreicht; die Daten liegen in Form einer Drei-Wege-Matrix vor, die mit PARAFAC untersucht wird. Die Rechnungen erfolgten mit Matlab unter Verwendung der N-way toolbox von BRO und ANDERSSON [115].



**Abb. 4-31** Core-Konsistenz Diagnostikplot des Zwei-Komponenten-Modells (Kreise: superdiagonale Core-Elemente, Quadrate: nicht-superdiagonale Core-Elemente)

Die Anzahl der extrahierten Komponenten basiert auf der Core-Konsistenz-Diagnostik (Abschnitt 2.5.6). An Hand des Diagnostikplots (Abb. 4-31) wurde das Zwei-Komponenten-Modell gewählt. Die Core-Konsistenz beträgt 100 %. Die superdiagonalen Core-Elemente sind Eins, die nicht-superdiagonalen Elemente Null. Das Zwei-Komponenten-Modell ist für den Datensatz geeignet.

Nach Berechnung der Loading-Matrizen  $A$ ,  $B$ ,  $C$  können die entsprechenden Objekte und Merkmale im jeweiligen Raum dargestellt werden. Die Projektion der Tiefenstufen, der Metalle und der Extraktionsstufen in die Räume A1-A2, B1-B2 bzw. C1-C2 ist in Abb. 4-32 gezeigt.



**Abb. 4-32** Darstellung der PARAFAC-Ergebnisse **a** Projektion der Tiefenstufen im A1-A2-Raum, **b** Projektion der Metalle im B1-B2-Raum, **c** Projektion der Extraktionsstufen im C1-C2-Raum

Zur Interpretation wird der Objektwert und die Richtung der Achsen betrachtet. Die Proben können entsprechend den Cobalt-, Europium- und Nickelgehalten (höchste Werte entlang B 1) in verschiedenen Extraktionsstufen geordnet werden. Die niedrigsten Konzentrationen liegen in den ersten drei Extraktionsstufen vor (niedrigste Werte entlang C 1), die höchsten in der vierten Fraktion (höchster Wert entlang C 1). Entlang A 1 lassen sich verschiedene Grup-

pen separieren (Abb. 4-32a). Die erste Gruppe enthält die Tiefenstufe 0-20 cm sowie 90-95 cm. Diese Gruppe zeichnet sich durch hohe Nickel-, Cobalt- und Europiumgehalte aus. Die Tiefenstufen 20-30 cm und 40-45 cm bilden die zweite Gruppe; hier liegen mittlere Nickel-, Cobalt- und Europiumgehalte vor. Die dritte Gruppe umfasst die Tiefenstufen 30-40 cm und 45-90 cm. Es liegen die niedrigsten Nickel-, Cobalt- und Europiumgehalte vor. Die Gruppenbildung entlang A 2 gelingt nur schlecht.

Die Proben können auch entsprechend ihren Selen- und Yttriumgehalten geordnet werden, die mit zunehmender Tiefe steigen. Die niedrigsten Selen- und Yttriumgehalte sind charakteristisch für den ersten, zweiten und vierten Extraktionsschritt. Die höchsten Gehalte dieser beiden Metalle sind in der dritten Extraktionsstufe zu finden (höchster Wert entlang C 2). Proben der Tiefenstufe 90-95 cm können auf Grund des höchsten Selen- und Yttriumgehaltes in der dritten Extraktionsstufe von den anderen Proben separiert werden.

Mit Projection Pursuit und Parallel-Faktorenanalyse erfolgten erste Strukturierungen des Datensatzes. Die Ergebnisse sind u.a. in Box 3 zusammengefasst. Die Strukturierung der Proben erfolgt durch zwei geogene (Cobalt und Nickel) und ein anthropogenes Metall (Europium). Dieses Ergebnis ist etwas überraschend, da bei diesem hochkontaminierten Standort eher anthropogen eingetragene Metalle dominieren. Dass bei diesen Metallen die höchsten Gehalte in der vierten Extraktionsstufe vorliegen, ist auf die Extraktion mit Königswasser zurückzuführen. Es werden die immobilen Anteile extrahiert. In Übereinstimmung mit Abb. 4-13 werden die höchsten Selengehalte in Fraktion 3 extrahiert.

**Box 3** Multivariat-statistische Auswertung der Metallkontamination einer Altlast – Zusammenfassung der Ergebnisse.

#### **Multiple lineare Regression**

- sehr gute Modellbildung für Blei, Cadmium, Cobalt, Mangan und Zink  
→ sehr gute Vorhersagen.

#### **Partial-Least-Squares-Regression**

- PLS 1: gute Vorhersagen für alle Metalle mit Ausnahme von Chrom.
- PLS 2: deutlich unpräzisere Vorhersagen als mit PLS 1 und MLR → Anpassungseinbußen bei der Modellgüte durch „Kompromisskoeffizienten“.

#### **Clusterimaging**

- Trennung in folgende Tiefenbereiche (Pseudototalgehalte):
  1. 0-20 cm → äolischer Eintragspfad und Überschwemmungsereignisse
  2. 20-45 cm → Überschwemmungsereignisse
  3. 45-95 cm → Grundwasserbeeinflussung.
- Hohe Cadmiumgehalte an der Oberfläche.
- Für alle Metalle außer Selen gilt:  $x_{0-20\text{ cm}} > x_{20-45\text{ cm}} > x_{45-95\text{ cm}}$ .
- Für alle Kohlenstoff- und Schwefelanteile gilt:  $x_{45-95\text{ cm}} > x_{0-45\text{ cm}}$ .
- Bei Analyse der mobilen Metallgehalte: Trennung in die Tiefenbereiche 0-45 cm und 45-95 cm.

#### **Lineare Diskriminanzanalyse**

- Bestätigung der drei Tiefenklassen.
- Inerter Teildatensatz: eine Fehlzuordnung.
- Nicht-inerter Teildatensatz: drei Fehlzuordnungen.

#### **Projection Pursuit**

- Trennung zwischen mobilen und weniger bzw. nicht mobilen Metallanteilen.
- Keine Trennung zwischen den Profilen A und B → Quasi-Parallelbestimmung.
- Keine Trennung zwischen den Arbeitsbedingungen → nur geringe Gehaltsunterschiede im Vergleich zu den in den anderen Fraktionen extrahierten Gehalten (spiegelt sich auch in den autoskalierten Daten wieder).

#### **Parallel-Faktorenanalyse (PARAFAC)**

- Gruppentrennung:
  1. Gruppe: 0-20 cm und 90-95 cm (vermutlich Ausreißer)
  2. Gruppe: 20-30 cm und 40-45 cm
  3. Gruppe: 30-40 cm und 45-90 cm.
- Ordnung der Gruppen auf Grund ihrer Cobalt-, Europium- und Nickelgehalte.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurden folgende Schwerpunkte untersucht:

- Einfluss von Sauerstoff auf die Schwermetallmobilität in Sedimenten und Böden
- Untersuchungen zur Schwermetallkontamination der Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“
- Multivariate Datenanalyse zur Untersuchung eines Bodentiefenprofils

Die Entwicklung einer Probennahmestrategie, bei der die Proben nicht dem Luftkontakt ausgesetzt werden, war Voraussetzung für die Untersuchung des Sauerstoffeinflusses auf die Schwermetallmobilität. Am Beispiel von ausgewählten Proben (Hochmoor, Boden mit hohem organischen Kohlenstoffanteil, kontaminiertes Auesediment) konnte gezeigt werden, dass Luftsauerstoff die Mobilität von Schwermetallen in Sedimenten und Böden beeinflusst. Die untersuchten Metalle Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel und Zink lassen sich hinsichtlich ihrer Mobilität unter *nicht-inerten* Bedingungen (also unter Luftsauerstoffanwesenheit) in drei Gruppen einteilen:

Bei Cobalt, Eisen, Mangan und Nickel wurden im Vergleich zu den unter inerten Bedingungen gewonnenen Ergebnissen geringere Mengen in der ersten leicht mobilisierbaren Fraktion extrahiert. Das heißt, Luftsauerstoff bewirkt hier eine Demobilisierung; die reale Mobilität ist höher einzuschätzen. Die Ursache für diesen beobachteten Effekt ist die vorliegende Oxidationsstufe des Metalls bzw. deren Wechsel. Zweiwertige Verbindungen, die unter Umweltbedingungen vorliegen und durch die inerte Arbeitsweise erhalten bleiben ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), weisen eine höhere Löslichkeit auf. Bei Eisen und Mangan ist diese Unterschätzung der realen Mobilität wesentlich ausgeprägter als bei Cobalt und Nickel. Der Grund ist die zunehmende Stabilität der zweiwertigen Oxidationsstufe bei Cobalt und Nickel.

Luftsauerstoff führt bei Blei, Cadmium und Zink zu einer Zunahme der Mobilität. Die in den ersten beiden Fraktionen extrahierten Mengen stiegen, während die in der dritten oxidierbaren Fraktion abnahmen. Da Cadmium und Zink nahezu ausschließlich zweiwertig in ihren Verbindungen vorliegen, konnte das beschriebene Fraktionierungsmuster nicht mit einem Wechsel der Oxidationsstufe erklärt werden. Der Grund für die Überschätzung der realen Mobilität muss die Oxidation bzw. Zerstörung der Metallbindungspartner (Sulfide, organische Substanz) sein. Bei diesen Reaktionen kommt es zu einer Freisetzung des Metallkations, das sich dann an carbonatische Verbindungen oder an Eisenoxide/-hydroxide anlagern und so in den entsprechenden Fraktionen des sequenziellen Extraktionsschemas extrahiert werden kann. Bei

Abwesenheit von Luftsauerstoff, also ohne Beeinflussung des ursprünglichen Bindungszustandes, erfolgt die Kationenfreisetzung erst in der dritten oxidierbaren Fraktion.

Bei Chrom und Kupfer konnte kein Einfluss von Luftsauerstoff auf die Schwermetallmobilität festgestellt werden. Es waren keine signifikanten Unterschiede in den jeweils zwei Fraktionierungsmustern (inert/nicht-inert) nachweisbar. Sehr wahrscheinlich liegen Chrom und Kupfer in Bindungsformen vor, die gegen Luftsauerstoffoxidation unempfindlich sind.

Da die Mobilität von Cadmium bei konventioneller Probennahme und Probenvorbereitung überschätzt wird, können die zu hohen Gehalte mit einem dem Untersuchungsgegenstand angepassten Faktor korrigiert werden.

An Hand von 304 mobilen Cadmiumgehalten (Einzugsgebiet ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein) wurde mit Hilfe des Kriging-Verfahrens (geostatistische Methode) die Cadmiumbelastung auf einer Fläche von ca. 260 ha geschätzt. Nach der Korrektur der 304 Gehalte mit dem angepassten Boden- und dem Auesedimentkorrekturfaktor und erneuter Kriging-Schätzung reduzierte sich die ursprünglich kontaminierte Fläche beim Boden auf ca. 82 % beim Sediment sogar auf 50 %. Dieses eindrucksvolle Ergebnis zeigt, welche Auswirkungen Sauerstoffkontakt auf die Mobilität ökotoxikologisch relevanter Schwermetalle wie Cadmium hat.

Die im Vergleich zur konventionellen Probennahme und Probenvorbereitung zeit- und kostenintensivere Arbeitstechnik zur Bestimmung der mobilen Schwermetallanteile ist immer dann erforderlich, wenn in huminstoffreichen Böden und Auesedimenten mobile ökotoxikologisch relevante Schwermetallverbindungen in hohen Gehalten vorliegen. Durch Kenntnis der realen Schwermetallmobilität können beispielsweise im Sanierungsfall sowohl die Freisetzung von ursprünglich immobilen Schwermetallverbindungen vermieden als auch finanzielle Mittel eingespart werden.

Durch unzureichende bzw. fehlende Abwasserbehandlung wurde das Einzugsgebiet des ehemaligen Leuchtstoffwerkes Bad Liebenstein z.T. massiv mit Schwermetallen belastet. Die Untersuchung der Auesedimente zeigte deren erhebliche Kontamination besonders durch Cadmium (bis zu 12400 mg/kg) und die eher untypischen, aber am Produktionsort eingesetzten Metalle Antimon, Europium, Selen und Yttrium. Zwischen den Werten der Metallgehalte und der Entfernung der Probennahmestellen zum Emittenten war an Hand des Datenmaterials kein Zusammenhang erkennbar. Eine Abhängigkeit der Metallgehalte von der Auesediment-

tiefe konnte jedoch festgestellt werden: im grundwasserbeeinflussten Bereich sind die Metallgehalte deutlich höher als in Oberflächennähe. Grund dafür sind marode Kanäle in einer Tiefe von ca. 50 cm, die das Auesediment mit austretenden Abwässern kontaminierten.

In den zwei Bodentiefenprofilen nehmen die Metallgehalte mit Ausnahme von Chrom und Selen mit steigender Tiefe ab. Durch die Normierung der Metallgehalte auf Kohlenstoff konnte vielfach die abnehmende Tendenz der Gehalte visuell verdeutlicht werden. Hinsichtlich der mobilen Gehalte konnten die Metalle in zwei Gruppen geteilt werden. Während die mobilen Anteile der Gehalte von Blei, Chrom, Eisen, Kupfer, Selen und Yttrium nur sehr gering sind, diese Metalle folglich hauptsächlich immobil gebunden vorliegen, sind größere Teile von Antimon, Cadmium (in Oberflächennähe), Cobalt, Europium, Mangan und Zink leicht mobilisierbar. Diese Schwermetalle können durch ihre Mobilität und damit Bioverfügbarkeit verstärkt in Form von Grundwassereintritt oder Pflanzenakkumulation in andere Kompartimente gelangen.

Antimon und Selen liegen hauptsächlich in wenig mobilen und immobilen Bindungsformen vor. Sauerstoff hatte keinen Einfluss auf die Mobilität der beiden Schwermetalle. Die hohen Korrelationskoeffizienten zwischen den Europium- und Yttriumgehalten weisen darauf hin, dass beide Metalle als  $\text{Eu}^{3+}$ -aktiviertes Diyttriumtrioxid emittiert wurden. Sauerstoff führt zu einer Zunahme der mobilen Europium- und Yttriumgehalte.

Zur Senkung des Zeit- und Kostenaufwandes bei der inerten Arbeitstechnik wurde geprüft, ob sich die mobilen „inerten“ Schwermetallgehalte aus den unter konventionellen Bedingungen gewonnen „nicht-inerten“ Gehalten mittels MLR, PLS 1 und PLS 2 vorhersagen lassen. PLS 2 bietet den Vorteil, mit einem Modell mehrere Gehalte vorherzusagen. Beim vorliegenden Datensatz konnten aber mit MLR und PLS 1 bessere Modelle als mit PLS 2 gebildet werden. Zur Prognose der „inerten“ mobilen Cadmiumgehalte sollte wegen der besseren Anpassungsgüte nur das MLR-Modell verwendet werden.

Mit Hilfe chemometrischer Methoden war es möglich, die Bodentiefenprofile (0-95 cm) in Tiefenbereiche zu gruppieren. Bei ausschließlicher Betrachtung der mobilen Schwermetallgehalte gelang mit Clusterimaging eine Trennung in die Tiefenbereiche 0-45 cm und 45-95 cm. Die Matrix der Pseudototalgehalte konnte in die Tiefenbereiche 0-20 cm, 20-45 cm und 45-95 cm strukturiert werden. Diese Klassifizierung wurde mit der linearen Diskriminanzanalyse verifiziert.

Die Gruppierung in die drei Tiefenbereiche resultiert aus den verschiedenen Kontaminationsstypen des ehemaligen Leuchtstoffwerkes Bad Liebenstein. Der oberflächennahe Tiefenbereich 0-20 cm wurde sowohl durch Staubbiederschläge als auch durch Überflutungsereignisse der Abwasser führenden Grumbach kontaminiert. Überflutungsereignisse sind auch für die Kontamination des mittleren Bereiches von 20-45 cm verantwortlich. Dass eine eindeutige sachlogische Trennung dieser beiden Bereiche nicht vollständig möglich war, zeigen die mobilen Schwermetallgehalte, die in zwei Tiefenbereiche gruppiert werden können. Der unterste Bereich in 45-95 cm Tiefe ist grundwasserbeeinflusst. Mit dem Grundwasser können Schwermetalle abgeführt worden sein, was die im Vergleich zu den anderen Bereichen niedrigen Schwermetallgehalte erklärt. Gleichzeitig befinden sich in dieser Tiefe Abwasser führende Kanäle, durch die Boden und Auesediment ebenfalls kontaminiert wurden.

Mittels Projection Pursuit konnte zwischen mobilen und weniger bzw. nicht mobilen Schwermetallgehalten unterschieden werden. Eine Trennung zwischen den Bodentiefenprofilen A und B war nicht zu erwarten, da die Höhe der Metallgehalte und ihre Verteilung auf einer Entfernung von 5 m nicht die dafür erforderlichen Änderungen zeigten. Die Aufspaltung des Datensatzes hinsichtlich der zwei Tiefenprofile fand nicht statt, beide Tiefenprofile können somit als Quasi-Parallelbestimmung gesehen werden. Auch zwischen den inerten und nicht-inerten Metallgehalten wurde erwartungsgemäß nicht getrennt. Die Gehalte der mobilen Metallanteile werden in den ersten beiden Fraktionen des sequenziellen Extraktionsschemas gelöst. Aus inerten und nicht-inerten Arbeitsbedingungen resultierende Unterschiede sind hauptsächlich in diesen beiden Fraktionen erkennbar. Deren Gehalte sind im Vergleich zu denen der dritten und vierten Fraktion jedoch relativ gering, so dass eine Trennung nicht erfolgen kann.

Der Fünf-Wege-Datensatz konnte auf drei Wege reduziert werden. Die Analyse mit PARAFAC führte ebenfalls zu einer Dreiteilung der Tiefenbereiche. Diese ist der aus Clusterimaging- und linearer Diskriminanzanalyse folgenden Gruppierung sehr ähnlich. Die Ordnung kann entsprechend der Cobalt-, Europium- und Nickelgehalte in den drei Gruppen erfolgen.

Projection Pursuit und PARAFAC sind sehr effektive Methoden zur Analyse von Mehr-Wege-Datensätzen. Da in der Analytischen Chemie zunehmend komplexe Fragestellungen untersucht werden, gewinnen Mehr-Wege-Methoden zur Analyse der umfangreichen Datensätze an Bedeutung. Zur Bestätigung und weiteren Interpretation der oftmals nicht immer

sachlogisch zu erklärenden Ergebnisse, kann auch in Zukunft sowohl auf univariate Statistik als auch auf übliche Zwei-Wege-Verfahren nicht verzichtet werden.

Es konnte gezeigt werden, dass Luftsauerstoff einen erheblichen Einfluss auf die Schwermetallmobilität hat. Die real herrschende Mobilität, insbesondere bei ökotoxikologisch relevanten Metallen, kann durch Oxidationsprozesse erheblich über- bzw. unterschätzt werden.

Mit univariat-statistischen Verfahren konnte die Schwermetallkontamination der Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“ quantitativ beschrieben werden. Durch Anwendung chemometrischer Methoden gelang die Extraktion relevanter Information aus dem Bodentiefenprofil-Datensatz (Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“). Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse werden bei der Sanierung der Grumbachau (Teilgebiet der Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“) Berücksichtigung finden.

## Literaturverzeichnis

- [1] Bliefert, C.: Umweltchemie, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 2002, a: 369-378, b: 386ff., c: 343ff.
- [2] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung BBodSchV. BGBl. I (1998) 502
- [3] Klärschlammverordnung AbfKlärV. BGBl. I (1992) 912
- [4] Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz KrW-/AbfG. BGBl. I (1994) 2705
- [5] Fent, K.: Ökotoxikologie, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, 2003, a: 77-90, b: 54ff., c: 187f.
- [6] Tessier, A., Campbell, P., Bisson, M.: Anal. Chem. 51 (1979) 844-851
- [7] Förstner, U., Salomons, W.: Mobilization of metals from sediments. In: Merian, E.(ed.): Metals and their compounds in the environment, VCH, Weinheim, 1991, 379-398
- [8] Calmano, W., Hong, J., Förstner, U.: Vom Wasser 78 (1992) 245-257
- [9] Quevauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., Fiedler, H.D., Griepink, B.: Fresenius J. Anal. Chem. 349 (1994) 808-814
- [10] Scheffer, F., Schachtschabel, P.: Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart, 1992, a: 21f., b: 130ff., c: 100ff., d: 311, e: 93ff.
- [11] DIN ISO 11259: Bodenbeschaffenheit Vereinfachte Bodenbeschreibung, Deutsches Institut für Normung e.V., 1998
- [12] Ahlf, W., Flemming, H.C., Götz, R., Hupfer, M., Leuchs, H., Lorch, D., Petersen, W., Remde, A., Traunspurger, W.: Sedimente als Lebensraum. In: Calmano, W. (Hrg.): Untersuchung und Bewertung von Sedimenten, Springer, Berlin, 2001, 9
- [13] Hahn, M., Könnemann, T., Mangold, S., Ouerfelli I., Preuß, V., Schöpke, R., Sonntag, B.: Literaturstudie zum Thema: Darstellung und Bewertung des Wissensstandes zum Stoffaufbau und -transport in natürlichen Böden, Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik der Brandenburgischen technischen Universität Cottbus, Cottbus, 2000, 33
- [14] Europäische Wasserrahmenrichtlinie EU-WRRL, Deutschsprachiges Amtsblatt der Europäischen Union, 2000, L327/1-76
- [15] Förstner, U.: Environ. Sci. Pollut. Res. 10 (2003) 58-68
- [16] Alloway, B.J.: The origins of heavy metals in soil. In: Alloway, B.J. (ed.): Heavy metals in soils, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1995, 38-57
- [17] Harres, H.P.: Schwermetallgehalte in Böden, Pflanzen, Fließgewässern und Sedimenten unterschiedlich belasteter Regionen Südsardiniens - Untersuchungen zur regionalen Differenzierung und zeitlichen Veränderung, sowie zur geoökologischen Relevanz von Schwermetallverlagerungen, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1999, 1ff.
- [18] Einax, J., Ludwig, W.: Staub-Reinh. Luft 51 (1991) 309-311
- [19] Einax, J., Matherny, M., Danzer, K.: Int. J. Environ. Anal. Chem. 44 (1991) 185-196

- [20] Kowalik, C., Kraft, J., Einax, J.W.: Acta Hydrochim. Hydrobiol. 31 (2003) 334-345
- [21] Einax, J.W., Kampe, O., Truckenbrodt, D.: Fresenius J. Anal. Chem. 361 (1998) 149-154
- [22] Aulinger, A., Prange, A., Niedergesäß, R., Schmolke, S., Einax, J.W.: J. Environ. Monit. 4 (2002) 942-949
- [23] Matschullat, J., Müller, G., Naumann, U., Schilling, H.: Hydro- und Sedimentgeochemie im Einzugsgebiet der Schwarzen Elster – aus dem Verbundprojekt „Elbe-Nebenflüsse“ Phase II, des BMBF, Heidelberg, 1997, 33ff.
- [24] Prange, A., Furrer, R., Einax, J.W.: Die Elbe und ihre Nebenflüsse - Belastungen, Trends, Bewertung, Perspektiven. ATW-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef, 2000, 43ff.
- [25] Hoelzmann, P., Ricking, M., Pachur, H.J.: Bestandsaufnahme der Schadstoffsituation insbesondere mit Schwermetallen in Havel/Spree und Schwarze Elster im Hinblick auf die zukünftige Gewässergüte. BMBF-Forschungsprojekt: Förderkennzeichen: 02-WT 9262/9, Berlin, 1997, 21-125
- [26] Müller, A., Hanisch, C., Zerling, L., Lohse, M., Walther, A.: Schwermetalle im Gewässersystem der Weißen Elster. Abhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse; Bd. 58, H. 6. Akademie Verlag GmbH, Berlin, 1998, 32ff.
- [27] Hornburg, V., Brümmer, G.W.: Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 156 (1993) 467-477
- [28] Holleman, A.F., Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1995, a: 145f., b: 1365ff., c: 1221f., d: 1504ff., e: 704, f: 1479, g: 1482, h: 210, i: 773, j: 1439ff., k: 613ff., l: 811ff., m: 1393ff.
- [29] Morgan, J.J., Stumm, W.: Chemical processes in the environment, Relevance of chemical speciation. In: Merian, E. (ed.): Metals and their compounds in the environment, VCH, Weinheim, 1991, 67-104
- [30] Wallmann K: Vom Wasser 78 (1992) 1
- [31] Kiefer, F.: Metals as essential trace elements for plants, animals, and humans. In: Merian, E. (ed.): Metals and their compounds in the environment, VCH, Weinheim, 1991, 481-490
- [32] Fichtl, B., Fülgraff, G., Neumann, H.G., Wollenberg, P., Forth, W., Henschler, D., Rummel, W.: Allgemeine Pharmakologie und Toxikologie. In: Forth, W.(Hrg): Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie. 7. Aufl., Spektrum, Heidelberg, 1996, 6-9
- [33] Aktories, K., Förstermann, U., Hofmann, F., Forth, W. (Hrgs.): Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie. 8. Aufl., Urban Fischer, München, 2004, 1011-1026

- [34] Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler, M. (eds): Metals and their compounds in the environment, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [35] Adriano, D.C.: Trace elements in terrestrial environments, 2nd ed., Springer, New York, 2001, 277
- [36] Förstner, U., Salomons, W.: Elements and compounds in sediments. In: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler, M. (eds): Metals and their compounds in the environment, vol. 1, 2nd. ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 149-162
- [37] Calmano, W., Hong, J., Förstner, U.: Vom Wasser 78 (1992) 245-257
- [38] Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W.: Sci. Tot. Environ. 266(2001) 195-202
- [39] Lorenz, J.: Remobilisierung von Schwermetallen aus ruhenden Gewässersedimenten durch EDTA und NTA bei aerober und anaerober Wasserphase, Dissertation, Karlsruhe, 1997, 125
- [40] Buykx, S.E.J., Bleijenberg, M., van den Hoop, M.G.T., Loch, J.P.G.: J. Environ. Monit. 2 (2000) 23-27
- [41] Einax, J.W., Nischwitz, V.: Fresenius J. Anal. Chem. 371 (2001) 643-651
- [42] Spark, K.M., Wells, J.D., Johnson, B.B.: Aust. J. Soil Res. 35 (1997) 89-101
- [43] Linnik, P.N.: Anal. Bioanal. Chem. 376 (2003) 405-412
- [44] Kowalik, C., Einax, J.W.: Vom Wasser, 94 (2000) 229-243
- [45] Danzer, K.: Fresenius J. Anal. Chem. 369 (2001) 397-402
- [46] Bettmer, J.: Anal. Bioanal. Chem. 372 (2002) 33-34
- [47] Danzer, K.: Angew. Chem. 115 (2003) 125-128
- [48] Evans, E.H.: Anal. Bioanal. Chem. 376 (2003) 311-312
- [49] Henze, G.: Polarographie und Voltammetrie, Springer, Berlin, 2001, 105f.
- [50] Skoog, D.A., Leary, J.J.: Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen, Springer, Berlin, 1996, 275-380
- [51] Camann, K.: Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum, Heidelberg, 2000, 4-6, 5-39
- [52] Jeong, J.: Bull. Korean Chem. Soc. 24 (2003) 209-218
- [53] Parsons, J.G., Aldrich, M.V., Gardea-Torresdey, J.L.: Appl. Spect. Rew. 37 (2002) 187-222
- [54] Pinzani, M.C.C., Somogyi, A., Simionovici, A.S., Ansell, S., Steenart, B-M., Lindqvist, O.: Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 3165-3169
- [55] Manceau, A., Hage, J.C., Sarret, G., Hazemann, J.L., Boisset, M.C., Mench, M., Cambier, P., Prost, R.: Environ. Geochem. 85 (1997) 99-120
- [56] Welter, E., Calmano, W., Mangold, S., Tröger, L.: Fresenius J. Anal. Chem. 364 (1999) 238-244
- [57] Kim, C.S., Brown, G.E., Rytuba, J.J.: Sci. Tot. Environ. 261 (2000) 157-168

- [58] Quevauviller, P.: *J. Chromatogr. A* 750 (1996) 25-33
- [59] Nüchter, M., Ondruschka, B., Knecht, S., Nüchter, U., Fischer, K.: *Chem. Tech.* 52 (2000) 133-138
- [60] Kersten, M., Förstner, U.: *Mar. Chem.* 22 (1987) 299-312
- [61] Brunori, C., Balzamo, S., Morabito, R.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 371 (2001) 843-848
- [62] Quevauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., Fiedler, H.D., Griepink, B.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 349 (1994) 808-814
- [63] Eichfeld, S., Einax, J.W., Knapp, G.: *Anal. Bioanal. Chem.* 372 (2002) 801-807
- [64] Calmano, W., Mangold, S., Welter, E.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 371 (2001) 823-830
- [65] Danzer, K.: *Angew. Chem.* 116 (2004) 4768-4771
- [66] Smolinski, A., Walczak, B., Einax, J.W.: *Chemomet. Intell. Lab. Syst.* 64 (2002) 45-54
- [67] Danzer, K., Hobert, H., Fischbacher, C., Jagemann, K.U.: *Chemometrik: Grundlagen und Anwendungen*, Springer, Berlin, 2001, a: 90, b: 121ff., c: 268ff.
- [68] Anwendung der Clusteranalyse für Wasseruntersuchungen (A80), Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung, Beuth, Berlin, 51. Lieferung, 2001
- [69] Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J.: *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part B*, 20B. In: *Data handling in science and technology*, Elsevier, Amsterdam, 1997, a: 207, b: 156
- [70] Ahrens, H., Läuter, J.: *Mehrdimensionale Varianzanalyse*, 2. Aufl., Akademie, Berlin, 1981, 39ff.
- [71] Otto, M.: *Chemometrie*, VCH, Weinheim, 1997, 190
- [72] Henrion, R., Henrion, G.: *Multivariate Datenanalyse*, Springer, Berlin, 1995, 103-116
- [73] Eriksson, L., Hermens, J.L.M.: A multivariate approach to quantitative structure-activity and structure-property relationships. In: Einax, J. (ed.): *Chemometrics in environmental chemistry*, Vol. 2, Part H, Springer, Berlin, 1995, 155
- [74] Geladi, P.: *J. Chemomet.* 2 (1988) 231
- [75] Brereton, R.G.: *Chemometrics - Applications of mathematics and statistics to laboratory systems*, Ellis Horwood, New York, 1990, 219ff.
- [76] Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., De Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J.: *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, 20A. In: *Data handling in science and technology*, Elsevier, Amsterdam, 1997, 569f.
- [77] Nason, G.P.: *Anal. Proceed.* 29 (1992) 430-435
- [78] Glover, D.M., Hopke, P.K.: *Chemomet. Intell. Lab. Syst.* 16 (1992) 45-59
- [79] Daszykowski, M., Walczak, B., Massart, D.L.: *Chemomet. Intell. Lab. Syst.* 65 (2003) 97-112

- [80] Stanimirova, I., Walczak, B., Massart, D.L., Simeonov, V.: Chemomet. Intell. Lab. Syst. 71 (2004) 83-95
- [81] Croux, C., Ruiz-Gazen, A.: A fast algorithm for robust principal components based on Projection Pursuit. In: Prat, A. (ed.): COMPSTAT- Proceedings in computational statistics 1996, Physica, Heidelberg, 1996, 211-217
- [82] Geladi, P., Manley, M., Lestander, T.: J. Chemomet. 17 (2003) 503-511
- [83] Malinowski, E.R.: Factor analysis in chemistry, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 2002, 213-218
- [84] Bro, R., Kiers, H.A.L.: J. Chemomet. 17 (2003) 274-286
- [85] Bro, R.: Chemomet. Intell. Lab. Syst. 38 (1997) 149-171
- [86] Bro, R.: Multi-way Analysis in the Food Industry: Models, Algorithms, and Applications, Dissertation, University of Amsterdam, 1998, 115f.
- [87] Akin, H., Siemes, H.: Praktische Geostatistik, Springer, Berlin, 1988, 112ff.
- [88] Einax, J.W., Zwanziger, H.W., Geiß, S.: Chemometrics in environmental analysis, VCH, Weinheim, 1997, 113ff.
- [89] Wackernagel, H.: Multivariate Geostatistics, Springer, Berlin, 1995, 74ff.
- [90] Brun, T., Lopez, C.: Some applications of regionalized variables theory to soil sampling problems. In: Gomez, A., Lebscher, R., L'Hermite, P. (eds.): Sampling problems for the chemical analysis of sludge, soils and plants, Elsevier, London 1986
- [91] Masscheleyn, P.H., DeLaune, R., Patrick, W.H., Jr.: Environ. Sci. Technol. 24 (1990) 91-97
- [92] Roselt, K., JENA-GEOS Ingenieurbüro GmbH, persönliche Mitteilung, Jena, 2003
- [93] Günther, R.: Erhebung zur Cd-Belastung durch die Leuchtstoffe und Feinchemikalien GmbH im Raum Bad Liebenstein, Abschlussarbeit zum postgradualen Studium im Umweltschutz, Bad Salzungen, 1990, 1-5
- [94] Roselt, K., Redlich, S., Schmidt, J., Scheibert, C., Borrmann, C., Stockmann, A.: Sanierungsplan nach § 13 BBodSchG für das ehemalige Leuchtstoffwerk in Bad Liebenstein and die angrenzende Grumbachau. Jena-GEOS-Ingenieurbüro GmbH, Jena, 2003
- [95] Wagenbreth, O., Steiner, W.: Geologische Streifzüge: Landschaft und Erdgeschichte zwischen Kap Arkona und Fichtelberg, Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990, 99, 118f.
- [96] Nischwitz, V.: Untersuchungen zur Schwermetallmobilität in partiell anaeroben Flusssedimenten, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2000, 58-60
- [97] Truckenbrodt, D., Kampe, O., Einax, J.W.: BMBF-Forschungsvorhaben 02-WT 9269/9): „Analyse und chemometrische Bewertung von Schwermetallgehalten der Saale, Ilm und Unstrut als Bestandsaufnahme und zur Abschätzung der Auswirkungen von Sanierungsmaßnahmen“, Abschlussbericht, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1997

- [98] DIN 32 645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth, Berlin, 1994
- [99] Gottwaldt, W.: Statistik für Anwender, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, a: 127ff., b: 204, c: 76ff., d: 74f.
- [100] Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G.: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH, Weinheim 1992, 121
- [101] Promochem-Information, Light sandy soil No. 7002, 1995
- [102] BCR-Information, Light sandy soil No. 142R, 1988
- [103] BCR-Information, Estuarine sediment No.277, EUR 11850, 1988
- [104] ISO GUIDE 33:2000(E) – Uses of certified reference materials, 2000
- [105] Sachs, L.: Angewandte Statistik, 11. Aufl., Springer, Berlin, 2004, 343
- [106] Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie, 5. Aufl., Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990, 117
- [107] 86/278/EWG: Richtlinie des Rates 86/278/EWG über den Schutz der Umwelt und insbesondere der Böden bei der Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft, ABl. Nr. L 181 (1986) 6
- [108] D'Ans, J., Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band III, 4. Aufl., Springer Berlin, 1998, 1059f.
- [109] Moll, W.L.H.: Taschenbuch für Umweltschutz, Band IV: Chemikalien in der Umwelt, Ernst Reinhardt, München, 1987, 93-105
- [110] Roselt, K., JENA-GEOS Ingenieurbüro GmbH, persönliche Mitteilung, Jena, 2004
- [111] DIN 19730: Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung, Deutsches Institut für Normung e.V., 1997
- [112] Prange A et al.: Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen - Teilprojekt 2: Schwermetalle - Schwermetallspezies. BMBF-Forschungsvorhaben: 02-WT 9355/4. Geesthacht, 2001, 226ff.
- [113] Weber, E.: Einführung in die Faktorenanalyse, Gustav Fischer, Jena, 1974, 15
- [114] Hartung, J.: Statistik - Lehr und Handbuch der angewandten Statistik, 9. Aufl., R. Oldenbourg, München, 1993, 49
- [115] Andersson, C.A., Bro, R.: Chemomet. Intell. Lab. Syst. 52 (2000) 1-4

## **Anhang**

### **Durchführung der sequenziellen Extraktion**

Die sequenzielle Extraktion wurde als modifiziertes BCR-Schema [86] durchgeführt. Zusätzlich wurde der Schwermetallgehalt in der Residualfraktion bestimmt.

#### *Austauschbare und carbonatische Fraktion - Fraktion 1*

0.5 g trockene Sedimentprobe wurde in ein Zentrifugenglas eingewogen und mit 20 mL 0.11 M Essigsäure versetzt. Anschließend wurde die Lösung 16 h geschüttelt.

#### *Reduzierbare Fraktion - Fraktion 2*

Der gewaschene Rückstand der ersten Fraktion wurde mit 20 mL 0.1 M Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (pH 2 mit HNO<sub>3</sub>) versetzt und 16 h geschüttelt.

#### *Oxidierbare Fraktion - Fraktion 3*

Zu dem gewaschenen Rückstand der zweiten Fraktion wurden langsam (in 1 mL-Schritten unter vorsichtigem Erwärmen auf 85 °C) insgesamt 5 mL 35 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben. Nach 60 min Schütteln (Schüttelmaschine, 100 U/min, T = 85 °C) wurden die Proben mit weiteren 5 mL 35 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Nach Abkühlung und Reaktion über Nacht wurden 20 mL 1 M Ammoniumacetat-Lösung (pH 2 mit HNO<sub>3</sub>) zugegeben. Die Proben wurden anschließend 16 h geschüttelt.

#### *Residualfraktion - Fraktion 4*

Der Rückstand von Fraktion 3 wurde im Zentrifugenglas bei 50 °C im Trockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet. Durch Differenzbildung (Brutto- minus Eigenmasse des Zentrifugenglases) ergab sich die dem Aufschluss zugeführte Probenmasse.

Die getrocknete Probe wurde in ein Mikrowellengefäß überführt und mit 21 mL 37 %-iger Salzsäure und 7 mL 65 %-iger Salpetersäure versetzt.

Antimon	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	0.30	0.19	0.14	5.82	0.30	0.14	0.13	5.01
A- 5-10	0.30	0.03	0.10	1.92	0.30	0.08	0.10	2.31
A-10-15	0.30	0.03	0.10	1.97	0.30	0.03	0.10	1.99
A-15-20	0.30	0.03	0.10	2.04	0.30	0.03	0.10	2.30
A-20-25	0.30	0.03	0.10	1.66	0.30	0.03	0.10	1.68
A-25-30	0.30	0.03	0.10	1.30	0.30	0.03	0.10	1.28
A-30-35	0.30	0.03	0.10	1.30	0.30	0.03	0.10	1.14
A-35-40	0.30	0.03	0.10	1.43	0.30	0.03	0.10	1.10
A-40-45	0.30	0.03	0.10	1.01	0.30	0.03	0.10	1.16
A-45-50	0.30	0.03	0.10	1.20	0.30	0.03	0.10	1.49
A-50-55	0.30	0.03	0.10	1.11	0.30	0.03	0.10	1.13
A-55-60	0.30	0.03	0.10	1.23	0.30	0.03	0.12	1.66
A-60-65	0.30	0.03	0.35	4.29	0.30	0.03	0.18	1.62
A-65-70	0.30	0.03	0.37	2.03	0.30	0.03	0.21	1.34
A-70-75	0.30	0.03	0.59	4.17	0.30	0.03	0.24	2.08
A-75-80	0.30	0.05	0.10	2.52	0.30	0.03	0.11	1.52
A-80-85	0.30	0.09	0.11	2.07	0.30	0.03	0.10	1.10
A-85-90	0.30	0.15	0.15	2.74	0.30	0.03	0.13	4.34
A-90-95	0.30	0.07	0.95	8.58	0.30	0.03	0.85	3.92
B- 0- 5	0.30	0.21	0.10	3.19	0.30	0.18	0.10	2.40
B- 5-10	0.30	0.08	0.10	1.88	0.30	0.14	0.10	2.26
B-10-15	0.30	0.06	0.10	2.05	0.30	0.09	0.10	2.20
B-15-20	0.30	0.05	0.10	1.36	0.30	0.03	0.10	1.43
B-20-25	0.30	0.08	0.10	1.09	0.30	0.03	0.10	1.40
B-25-30	0.30	0.07	0.10	1.96	0.30	0.06	0.10	1.54
B-30-35	0.30	0.06	0.10	0.95	0.30	0.03	0.10	1.56
B-35-40	0.30	0.09	0.10	1.17	0.30	0.03	0.10	1.15
B-40-45	0.30	0.06	0.10	2.16	0.30	0.03	0.10	2.47
B-45-50	0.30	0.06	0.10	1.07	0.30	0.03	0.10	1.21
B-50-55	0.30	0.10	0.10	1.78	0.30	0.03	0.10	1.22
B-55-60	0.30	0.06	0.10	1.14	0.30	0.03	0.10	1.08
B-60-65	0.30	0.07	0.10	0.97	0.30	0.03	0.14	1.11
B-65-70	0.30	0.08	0.10	1.21	0.30	0.03	0.13	2.68
B-70-75	0.30	0.08	0.10	0.95	0.30	0.03	0.11	1.22
B-75-80	0.30	0.07	0.11	1.88	0.30	0.03	0.10	2.43
B-80-85	0.30	0.13	0.17	3.34	0.30	0.03	0.10	1.46
B-85-90	0.30	0.08	0.11	2.55	0.30	0.06	0.13	3.72
B-90-95	0.30	0.10	0.32	6.57	0.30	0.06	0.76	2.42
Gr63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Gr2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
1_u	1.19	2.09	23.4	930	6.13	5.65	26.4	866
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.97	0.68	3.91	109
2_u	0.45	5.22	33.2	776	4.45	5.44	21.3	540
2_o	0.35	0.78	4.00	379	1.50	1.41	7.06	429
3_u	1.35	4.08	32.9	1080	5.81	4.51	68.0	616
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.55	0.60	2.37	179
Mo	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Wa63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Wa2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Blei	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	3.28	17.3	35.6	58.0	1.02	1.38	40.2	105
A- 5-10	0.79	25.2	25.4	64.2	0.41	0.80	39.3	71.3
A-10-15	0.19	28.6	26.3	62.6	0.25	1.04	41.7	82.3
A-15-20	0.71	19.6	23.7	59.8	0.53	1.11	33.0	74.3
A-20-25	0.45	13.3	18.6	45.9	0.28	1.38	20.5	69.8
A-25-30	0.25	9.34	14.5	37.6	0.37	2.85	14.4	54.6
A-30-35	0.40	8.60	6.38	43.0	0.65	2.72	4.90	50.5
A-35-40	1.19	8.13	13.5	31.4	0.53	2.03	9.60	70.2
A-40-45	0.43	6.58	17.7	22.4	0.27	1.41	28.5	30.6
A-45-50	0.26	3.42	20.1	30.0	0.21	0.66	23.5	30.0
A-50-55	0.55	0.87	15.6	38.3	0.25	0.47	25.3	57.8
A-55-60	0.24	1.15	20.5	17.2	0.10	0.20	15.7	26.9
A-60-65	0.20	0.20	9.02	14.0	0.15	0.20	6.91	30.4
A-65-70	0.10	0.20	5.44	15.2	0.16	0.20	5.29	23.1
A-70-75	0.10	0.20	5.09	12.8	0.16	0.20	4.81	19.8
A-75-80	0.10	0.20	5.84	17.0	0.10	0.20	6.06	30.8
A-80-85	0.27	8.47	6.12	12.9	0.10	0.20	4.81	25.6
A-85-90	1.09	0.20	4.13	16.1	0.48	0.20	4.13	26.4
A-90-95	0.11	0.20	4.32	13.5	0.10	0.20	3.78	36.6
B- 0- 5	2.29	1.62	46.5	76.6	0.56	1.07	45.8	84.3
B- 5-10	2.65	0.74	42.0	90.3	0.57	0.89	49.6	89.1
B-10-15	0.84	0.20	29.9	83.4	0.52	0.86	36.7	78.2
B-15-20	1.07	1.71	21.4	48.5	0.35	2.36	21.5	51.0
B-20-25	0.68	1.39	15.3	34.3	0.37	2.40	10.9	41.5
B-25-30	0.68	1.45	2.71	44.9	0.46	2.04	1.41	54.1
B-30-35	0.72	1.16	2.64	50.3	0.77	1.72	2.53	55.0
B-35-40	0.80	0.99	17.6	42.6	0.70	1.53	5.46	59.0
B-40-45	0.44	0.45	22.1	44.3	0.43	0.73	16.1	51.0
B-45-50	0.53	0.46	25.1	35.9	0.38	0.70	22.0	36.0
B-50-55	0.15	0.84	23.3	32.4	0.29	0.24	22.3	32.3
B-55-60	0.20	0.46	12.0	31.9	0.10	0.20	12.2	38.0
B-60-65	0.20	0.20	8.91	31.5	0.10	0.20	10.2	37.0
B-65-70	0.37	0.29	9.21	24.0	0.10	0.20	17.2	32.0
B-70-75	0.10	0.21	4.05	19.7	0.10	0.20	4.57	28.9
B-75-80	0.10	0.20	5.93	18.3	0.10	0.20	6.59	25.6
B-80-85	0.10	0.20	8.70	13.2	0.17	0.20	5.79	23.4
B-85-90	0.11	0.20	4.40	12.3	0.10	0.20	4.64	25.2
B-90-95	0.12	0.20	3.00	18.5	0.10	0.20	2.66	38.9
Gr63	1.41	2.23	37.6	18.7	3.06	10.6	35.5	2.28
Gr2	2.35	6.99	26.4	0.10	3.12	6.63	27.0	0.10
T	1.00	3.51	32.1	1.56	1.90	8.21	23.0	1.00
1_u	0.12	0.20	87.2	20.1	0.39	0.20	135	17.2
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.75	0.20	83.4	7.19
2_u	0.10	0.20	114	25.0	0.41	0.20	57.9	17.4
2_o	0.43	0.20	46.3	10.2	0.46	0.20	82.0	8.73
3_u	0.10	0.20	46.5	20.9	1.06	1.16	83.0	12.8
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.		0.20	26.7	10.9
Mo	1.01	2.31	1.23	1.58	0.10	0.92	0.10	4.48
Oe1	0.10	4.42	V.b.E.	V.b.E.	5.60	4.18	20.60	39.4
Oe2	0.10	2.33	12.77	61.94	1.00	4.02	12.00	109
Oe3	0.10	4.14	V.b.E.	V.b.E.	0.94	3.81	20.2	4.56
Wa63	0.10	4.61	2.22	83.96	0.10	4.97	3.53	91.9
Wa2	0.10	6.45	2.38	87.03	0.10	5.25	1.43	54.2

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Cadmium	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	3.22	8.30	0.20	11.7	3.47	4.92	2.63	7.11
A- 5-10	0.63	0.93	0.20	5.55	0.42	0.32	0.20	5.46
A-10-15	0.40	0.57	0.20	7.17	0.16	0.18	0.20	6.12
A-15-20	0.32	0.35	0.20	5.96	0.12	0.21	0.20	5.96
A-20-25	0.59	0.64	0.20	6.24	0.13	0.23	0.20	5.46
A-25-30	0.20	0.45	0.20	5.63	0.12	0.18	0.20	5.41
A-30-35	0.65	1.44	0.20	7.85	0.13	0.24	0.20	5.73
A-35-40	0.73	1.57	0.20	9.21	0.15	0.23	0.20	6.68
A-40-45	1.05	4.29	0.20	10.0	0.15	0.38	0.20	6.98
A-45-50	0.05	0.79	0.20	10.4	0.06	0.36	0.20	9.38
A-50-55	0.23	0.32	0.20	7.94	0.05	0.20	0.20	10.1
A-55-60	0.05	0.34	0.20	23.9	0.05	0.10	0.20	12.6
A-60-65	0.06	0.23	0.35	17.0	0.05	0.14	0.35	23.0
A-65-70	0.05	0.30	0.37	20.1	0.08	0.13	0.22	24.8
A-70-75	0.05	0.33	0.60	20.3	0.08	0.19	0.42	22.6
A-75-80	0.05	0.36	0.20	14.7	0.07	0.20	0.38	16.1
A-80-85	0.05	0.35	0.20	18.4	0.05	0.19	0.33	13.8
A-85-90	0.12	0.23	0.20	14.5	0.05	0.17	0.39	15.4
A-90-95	0.05	0.30	0.97	40.1	0.05	0.21	0.55	29.6
B- 0- 5	1.70	1.37	0.29	5.87	0.67	0.69	0.20	6.59
B- 5-10	0.25	0.18	0.20	1.05	0.25	0.17	0.20	7.16
B-10-15	0.48	0.37	0.21	0.94	0.26	0.14	0.20	7.54
B-15-20	0.08	0.23	0.20	0.75	0.18	0.27	0.20	6.57
B-20-25	0.24	0.28	0.20	0.76	0.13	0.18	0.20	7.48
B-25-30	0.58	0.61	0.20	0.80	0.16	0.12	0.20	7.71
B-30-35	0.13	0.31	0.20	0.67	0.19	0.15	0.20	8.19
B-35-40	0.24	0.25	0.20	0.81	0.21	0.20	0.20	8.84
B-40-45	0.14	0.39	0.47	1.35	0.21	0.39	0.20	13.9
B-45-50	0.11	0.36	0.20	0.96	0.09	0.25	0.20	12.7
B-50-55	0.05	0.30	0.20	1.06	0.05	0.15	0.20	11.6
B-55-60	0.12	0.34	0.20	1.71	0.05	0.10	0.20	19.6
B-60-65	0.06	0.36	0.20	2.04	0.05	0.10	0.20	24.3
B-65-70	0.19	0.70	0.74	2.77	0.05	0.20	0.20	26.0
B-70-75	0.06	0.45	0.20	1.70	0.05	0.20	0.20	19.3
B-75-80	0.05	0.36	0.20	9.37	0.05	0.22	0.20	19.1
B-80-85	0.05	0.37	0.20	15.1	0.05	0.20	0.20	17.7
B-85-90	0.07	0.46	0.20	20.1	0.05	0.33	0.20	20.4
B-90-95	0.05	0.59	0.20	81.8	0.07	0.72	0.20	37.0
Gr63	51.3	147	475	45.1	157	125	408	20.3
Gr2	71.2	86.4	243	6.34	119	81.0	248	9.01
T	3.19	7.35	31.3	1.20	14.4	10.7	19.7	1.53
1_u	317	131	8230	1210	1300	366	6960	1090
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	426	125	314	118
2_u	11	54	16700	1100	2530	614	11700	893
2_o	738	268	1470	474	1590	339	962	465
3_u	112	137	15340	1480	792	1190	9070	668
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	830	290	702	268
Mo	1.01	2.31	1.23	1.58	0.05	0.92	0.20	4.48
Oe1	0.05	0.51	V.b.E.	V.b.E.	0.52	1.44	0.56	0.20
Oe2	0.05	0.35	1.30	1.28	0.05	0.47	0.20	0.20
Oe3	0.05	1.15	V.b.E.	V.b.E.	0.05	1.01	0.64	0.20
Wa63	0.05	0.50	0.20	0.20	30.0	0.50	0.20	3.22
Wa2	0.05	0.39	0.20	0.20	20.1	0.10	0.20	0.20

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Chrom	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	0.18	4.40	10.4	30.7	0.03	4.40	8.31	36.8
A- 5-10	0.48	4.40	8.00	32.6	0.05	4.40	8.00	34.7
A-10-15	0.03	4.40	8.00	31.0	0.04	4.40	8.00	41.9
A-15-20	0.03	4.40	8.00	30.3	0.03	4.40	8.00	43.2
A-20-25	0.09	4.40	8.43	31.1	0.03	4.40	8.00	41.9
A-25-30	0.03	22.0	10.1	37.3	0.03	4.40	8.59	42.5
A-30-35	0.03	99.1	8.82	34.5	0.03	4.40	10.4	40.0
A-35-40	0.81	68.8	9.03	35.6	0.03	4.40	12.6	39.0
A-40-45	0.03	4.40	8.66	29.8	0.03	4.40	25.1	41.5
A-45-50	0.03	4.40	11.6	27.4	0.03	4.40	16.4	46.8
A-50-55	0.03	4.40	16.2	34.2	0.03	4.40	16.3	39.1
A-55-60	0.03	4.40	18.2	37.1	0.07	4.40	17.5	26.1
A-60-65	0.17	4.40	27.2	12.1	0.03	4.40	23.6	21.3
A-65-70	0.03	4.40	35.2	21.9	0.04	4.40	31.7	26.7
A-70-75	0.07	4.40	36.4	35.3	0.03	4.40	33.5	37.7
A-75-80	0.03	4.40	26.4	39.8	0.03	4.40	28.8	43.7
A-80-85	0.04	4.40	24.2	31.8	0.04	4.40	26.4	50.7
A-85-90	0.45	4.40	24.3	34.6	0.08	4.40	28.1	45.0
A-90-95	0.43	4.40	67.3	10.2	0.17	4.40	63.1	26.6
B- 0- 5	0.06	4.40	11.2	38.7	0.03	4.40	8.00	44.8
B- 5-10	0.19	4.40	8.68	48.9	0.03	4.40	8.00	54.0
B-10-15	0.03	4.40	8.00	43.6	0.03	4.40	8.00	51.0
B-15-20	0.03	4.40	9.23	33.4	0.03	4.40	8.00	44.7
B-20-25	0.03	4.40	10.3	38.2	0.03	4.40	8.00	57.3
B-25-30	0.03	4.40	13.0	37.9	0.03	4.40	8.56	54.2
B-30-35	0.23	4.40	14.5	35.1	0.03	4.40	10.7	53.4
B-35-40	0.08	4.40	16.5	38.8	0.03	4.40	11.9	52.9
B-40-45	0.31	4.40	19.9	479	0.03	4.40	13.0	67.9
B-45-50	1.75	4.40	19.7	119	0.03	4.40	13.2	50.9
B-50-55	0.31	4.40	20.1	46.6	0.03	4.40	12.5	34.9
B-55-60	0.17	4.40	22.2	42.2	0.03	4.40	13.7	36.9
B-60-65	0.41	4.40	24.1	23.4	0.03	4.40	14.6	21.7
B-65-70	0.03	4.40	25.3	30.4	0.03	4.40	14.3	38.7
B-70-75	0.03	4.40	22.6	57.5	0.03	4.40	11.5	68.9
B-75-80	0.06	4.40	24.0	37.3	0.03	4.40	17.3	62.6
B-80-85	0.06	4.40	21.5	27.2	0.03	4.40	18.0	42.0
B-85-90	0.09	4.40	18.3	21.0	0.03	4.40	15.6	42.1
B-90-95	0.25	4.40	18.4	77.8	0.03	4.40	15.2	95.0
Gr63	0.03	4.40	77.8	300	0.03	4.40	94.8	265
Gr2	0.30	4.40	53.5	182	0.03	4.40	61.5	202
T	0.30	4.40	53.6	219	0.03	4.40	70.5	263
1_u	9.36	4.40	3320	2640	17.41	4.40	2970	2060
1_o	n.b	n.b	n.b	n.b	7.33	4.40	683	239
2_u	4.29	4.40	3790	2200	13.7	4.40	3030	1750
2_o	10.4	3.10	2300	965	14.2	4.40	2570	905
3_u	9.02	4.40	6090	4030	29.1	42.1	4540	2310
3_o	n.b	n.b	n.b	n.b	12.9	4.40	3020	1010
Mo	4.11	4.40	8.00	9.46	3.72	4.40	8.00	1.60
Oe1	0.03	4.40	V.b.E.	V.b.E.	0.03	4.40	35.9	13.63
Oe2	0.03	4.40	44.2	48.4	0.03	4.40	25.6	46.1
Oe3	0.30	4.40	V.b.E.	V.b.E.	0.03	4.40	67.8	7.54
Wa63	0.30	4.40	8.00	1.60	0.03	4.40	8.00	1.60
Wa2	2.13	4.40	8.00	12.9	0.03	4.40	8.00	1.60

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Cobalt	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	1.88	5.72	1.72	8.95	0.58	2.78	2.21	9.79
A- 5-10	2.32	5.77	1.34	9.08	0.39	4.55	1.76	10.2
A-10-15	0.59	11.5	1.41	10.5	0.27	9.60	1.68	12.1
A-15-20	0.88	15.9	2.19	9.33	0.24	13.1	1.71	12.1
A-20-25	0.65	10.1	2.85	8.37	0.36	9.06	1.74	11.0
A-25-30	1.31	5.81	5.13	7.71	2.11	6.53	3.27	8.24
A-30-35	0.96	2.47	10.6	6.00	2.59	5.53	3.80	6.18
A-35-40	1.71	3.14	7.46	5.62	2.38	6.10	3.46	5.64
A-40-45	1.41	3.83	4.18	5.18	1.61	4.09	5.92	5.64
A-45-50	0.69	2.87	3.24	4.35	0.59	2.80	3.37	5.21
A-50-55	0.39	1.91	2.75	3.93	0.39	1.74	2.55	4.53
A-55-60	0.28	1.83	1.25	3.12	0.18	0.80	2.32	3.27
A-60-65	0.17	0.77	2.80	1.60	0.15	0.32	2.80	2.35
A-65-70	0.20	1.20	2.31	1.81	0.16	0.52	3.00	2.09
A-70-75	0.23	1.29	2.20	2.27	0.15	0.53	3.14	2.58
A-75-80	0.15	1.46	2.21	3.32	0.17	0.68	3.28	3.57
A-80-85	0.44	1.63	2.64	3.47	0.32	0.80	3.43	3.83
A-85-90	0.21	0.79	2.65	3.62	0.23	0.51	2.88	3.72
A-90-95	0.20	0.79	3.48	2.80	0.29	0.58	3.35	3.19
B- 0- 5	3.00	5.58	1.95	11.3	0.50	4.64	2.35	13.2
B- 5-10	6.39	3.80	3.82	15.0	1.77	7.08	3.45	18.1
B-10-15	7.09	4.16	4.53	15.8	2.37	9.24	3.16	18.0
B-15-20	4.60	3.29	4.90	9.93	1.80	7.48	3.38	11.3
B-20-25	1.32	6.18	4.26	7.49	2.01	6.43	3.54	9.28
B-25-30	2.56	2.95	9.46	6.14	3.88	5.36	4.22	7.79
B-30-35	1.93	1.08	9.15	5.89	3.81	3.22	3.70	7.97
B-35-40	2.37	4.84	5.04	6.06	3.36	3.92	4.46	7.50
B-40-45	2.21	1.60	7.04	4.85	3.16	2.87	3.82	5.61
B-45-50	1.31	0.85	3.02	4.45	1.07	1.52	1.99	5.54
B-50-55	0.93	1.22	1.39	4.20	0.62	1.00	1.63	4.46
B-55-60	0.71	0.91	1.45	2.53	0.44	0.63	1.43	2.86
B-60-65	0.61	0.80	1.75	1.90	0.36	0.53	1.63	2.09
B-65-70	0.50	0.98	1.73	2.90	0.25	0.50	2.06	3.16
B-70-75	0.63	1.09	3.78	2.81	0.33	0.76	2.95	3.27
B-75-80	0.48	1.39	3.69	3.42	0.38	0.92	3.38	3.92
B-80-85	0.48	1.33	3.92	3.05	0.42	0.93	3.07	3.89
B-85-90	0.55	1.36	3.30	2.68	0.54	0.98	3.19	3.99
B-90-95	0.93	1.45	2.41	2.16	0.73	2.08	2.77	2.48
Gr63	2.36	1.35	1.80	8.63	1.42	2.05	1.69	8.09
Gr2	0.93	1.19	1.41	4.26	0.80	1.70	1.37	4.90
T	0.05	1.68	3.41	5.87	0.05	1.95	3.24	6.36
1_u	1.18	0.11	6.87	10.3	2.80	0.15	3.90	11.3
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2.96	0.54	4.60	12.2
2_u	0.75	0.14	8.54	10.0	2.58	0.20	4.11	7.71
2_o	2.86	0.12	3.63	9.63	3.08	0.12	3.19	11.1
3_u	0.77	0.32	6.62	9.43	1.97	1.13	2.56	6.80
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	6.21	1.00	8.10	17.3
Mo	0.05	0.37	0.11	0.35	0.05	0.25	0.10	0.69
Oe1	0.26	3.89	V.b.E.	V.b.E.	3.52	9.27	15.0	5.60
Oe2	4.27	2.90	6.56	7.39	4.96	4.45	4.00	10.7
Oe3	1.04	5.84	V.b.E.	V.b.E.	0.52	7.88	10.2	3.99
Wa63	0.05	1.59	1.45	8.45	0.05	1.84	1.51	9.27
Wa2	0.05	1.99	1.43	8.96	0.05	1.76	1.12	8.71

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Eisen	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	344	3600	876	33200	207	875	1350	33000
A- 5-10	12.0	2900	300	32300	162	534	317	32900
A-10-15	12.0	3680	281	40800	166	1010	260	42200
A-15-20	128	3960	1120	43900	182	1420	411	48200
A-20-25	21.3	3170	1830	44200	181	1320	1060	49700
A-25-30	21.5	1800	4000	41900	195	1320	3960	45100
A-30-35	204	1300	7830	22600	202	1020	6630	25600
A-35-40	179	1280	10200	21600	218	1530	8890	22470
A-40-45	53.5	788	8200	17800	170	577	8100	19500
A-45-50	19.5	741	6170	14500	172	531	6820	17000
A-50-55	35.5	463	6000	14200	173	401	6680	12600
A-55-60	34.2	970	7040	10400	169	244	8690	9700
A-60-65	88.9	90.1	11700	4460	168	26.7	12400	6730
A-65-70	38.7	408	12100	5170	194	178	12800	5630
A-70-75	24.6	407	11300	6460	183	162	12400	8450
A-75-80	13.2	330	9280	8980	165	130	10200	9910
A-80-85	272	475	12300	10600	190	215	12600	11500
A-85-90	171	126	14900	10400	164	48.6	15300	11000
A-90-95	201	138	20700	8110	198	203	21200	11200
B- 0- 5	98.3	1450	776	26100	169	1220	1600	39900
B- 5-10	12.0	2600	201	43100	176	1740	542	44800
B-10-15	12.0	1880	292	51000	190	2310	731	47600
B-15-20	78.5	2470	1688	48600	202	2850	2110	48900
B-20-25	74.1	1870	3070	40900	190	1830	4670	41600
B-25-30	28.4	1650	5520	31800	241	2640	9960	30300
B-30-35	770	1180	7930	29000	412	3120	9810	30000
B-35-40	218	3170	7160	27800	278	2150	12300	25900
B-40-45	368	1770	13700	24000	334	2620	16800	24200
B-45-50	259	981	8600	19500	224	1820	10200	18300
B-50-55	76.8	1940	7540	18300	250	1230	10700	14900
B-55-60	721	1730	12400	15000	251	1510	15500	10500
B-60-65	525	1550	16600	11300	320	1130	20000	6460
B-65-70	105	1800	12800	13800	232	646	20000	7970
B-70-75	56	578	12900	13600	185	367	16100	9000
B-75-80	224	777	11500	12400	219	401	14700	10900
B-80-85	229	653	15100	9230	216	451	15000	11500
B-85-90	257	682	17000	9830	223	549	16300	11000
B-90-95	581	953	24300	21500	243	1400	35100	5440
Gr63	2750	1540	1130	31500	1500	3050	1510	31000
Gr2	2181	1860	1280	18500	917	2960	1650	20000
T	4570	2250	1520	22900	2500	3460	1610	24700
1_u	3140	498	1040	40800	579	487	1220	40200
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	12.0	814	2210	35500
2_u	3400	503	1530	41200	505	599	1780	48600
2_o	1760	448	1140	29700	115	538	1600	35300
3_u	2780	699	904	38200	322	1860	880	38400
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	68.2	991	4660	53300
Mo	492	1030	209	1330	164	830	830	1620
Oe1	9390	9040	V.b.E.	V.b.E.	1490	11132	1540	11800
Oe2	5730	4780	24600	20000	1230	8500	14600	51000
Oe3	2690	5460	V.b.E.	V.b.E.	298	5540	17600	12300
Wa63	61.3	12.0	1060	28500	13.6	12.0	1030	31100
Wa2	21.3	12.0	1600	32600	13.6	12.0	1130	30900

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Europium	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	0.05	0.11	0.15	0.58	0.03	0.01	0.09	0.58
A- 5-10	0.02	0.13	0.12	0.73	0.02	0.02	0.11	0.60
A-10-15	0.03	0.17	0.04	0.75	0.03	0.03	0.16	0.71
A-15-20	0.04	0.23	0.11	0.73	0.03	0.09	0.17	0.72
A-20-25	0.02	0.25	0.18	0.70	0.03	0.15	0.20	0.69
A-25-30	0.01	0.12	0.27	0.59	0.02	0.03	0.24	0.47
A-30-35	0.01	0.11	0.20	0.40	0.02	0.02	0.25	0.34
A-35-40	0.02	0.11	0.10	0.38	0.02	0.01	0.24	0.37
A-40-45	0.01	0.10	0.02	0.34	0.02	0.01	0.45	0.39
A-45-50	0.01	0.08	0.39	0.42	0.02	0.002	0.14	0.48
A-50-55	0.01	0.05	0.44	0.54	0.02	0.002	0.13	0.41
A-55-60	0.02	0.09	0.51	0.14	0.01	0.002	0.05	0.34
A-60-65	0.01	0.06	0.49	0.01	0.02	0.002	0.02	0.27
A-65-70	0.01	0.05	0.40	0.04	0.01	0.002	0.01	0.30
A-70-75	0.01	0.05	0.37	0.11	0.02	0.002	0.05	0.33
A-75-80	0.01	0.05	0.44	0.33	0.02	0.002	0.12	0.47
A-80-85	0.02	0.04	0.20	0.17	0.02	0.002	0.10	0.54
A-85-90	0.01	0.06	0.17	0.31	0.02	0.002	0.07	0.47
A-90-95	0.01	0.04	0.10	0.002	0.02	0.002	0.15	0.39
B- 0- 5	0.03	0.06	0.43	0.70	0.02	0.02	0.18	0.83
B- 5-10	0.04	0.06	0.43	0.84	0.02	0.03	0.24	0.94
B-10-15	0.03	0.09	0.45	0.95	0.02	0.06	0.21	1.02
B-15-20	0.03	0.07	0.46	0.70	0.02	0.04	0.25	0.84
B-20-25	0.02	0.06	0.57	0.49	0.02	0.02	0.30	0.66
B-25-30	0.02	0.07	0.64	0.44	0.02	0.01	0.29	0.67
B-30-35	0.02	0.06	0.61	0.63	0.02	0.01	0.31	0.86
B-35-40	0.03	0.06	0.60	0.52	0.02	0.01	0.31	0.71
B-40-45	0.02	0.05	0.46	0.44	0.02	0.002	0.18	0.63
B-45-50	0.01	0.05	0.37	0.51	0.01	0.002	0.11	0.57
B-50-55	0.01	0.06	0.29	0.57	0.01	0.002	0.09	0.52
B-55-60	0.01	0.06	0.24	0.43	0.01	0.002	0.002	0.46
B-60-65	0.01	0.06	0.25	0.32	0.01	0.002	0.002	0.32
B-65-70	0.02	0.07	0.28	0.44	0.01	0.002	0.06	0.55
B-70-75	0.01	0.06	0.26	0.28	0.01	0.002	0.06	0.49
B-75-80	0.02	0.04	0.25	0.43	0.01	0.002	0.17	0.62
B-80-85	0.01	0.03	0.08	0.26	0.01	0.002	0.11	0.53
B-85-90	0.01	0.03	0.002	0.24	0.01	0.002	0.06	0.70
B-90-95	0.02	0.04	0.002	0.25	0.01	0.002	0.002	1.95
Gr63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Gr2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
1_u	2.44	3.03	2.45	5.41	3.00	3.52	2.29	4.75
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2.94	2.57	1.04	2.04
2_u	0.61	3.40	7.26	12.7	3.72	3.70	5.39	8.79
2_o	2.77	2.63	1.12	2.96	3.72	3.07	1.49	2.79
3_u	2.48	3.62	3.62	7.44	3.72	8.93	3.13	3.96
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3.69	3.93	252	2.38
Mo	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Wa63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Wa2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Kupfer	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	2.84	3.80	59.0	80.8	2.84	0.33	52.6	83.0
A- 5-10	1.04	12.3	42.3	84.5	1.04	0.20	40.9	98.2
A-10-15	2.46	19.3	31.9	94.9	2.46	0.71	44.3	118
A-15-20	2.31	12.7	39.1	71.4	2.31	0.71	32.8	104
A-20-25	0.85	9.77	47.4	60.6	0.85	0.63	33.1	94.9
A-25-30	0.41	6.23	63.5	53.5	0.41	1.49	50.3	64.6
A-30-35	0.12	2.43	73.0	39.4	0.12	1.02	56.9	46.5
A-35-40	0.61	1.62	63.7	38.0	0.61	0.50	55.6	45.0
A-40-45	0.28	1.11	50.4	41.0	0.28	0.20	72.9	47.6
A-45-50	0.41	0.20	52.3	51.9	0.41	0.20	51.7	59.9
A-50-55	0.36	0.20	53.1	49.0	0.36	0.20	50.8	57.2
A-55-60	0.21	0.20	55.2	49.4	0.21	0.20	55.6	47.5
A-60-65	0.30	0.20	75.5	29.6	0.30	0.20	66.5	32.8
A-65-70	0.13	0.20	75.3	33.6	0.13	0.20	73.3	30.7
A-70-75	0.20	0.20	73.2	44.1	0.20	0.20	75.7	39.9
A-75-80	0.10	0.20	53.8	65.2	0.10	0.20	58.4	54.7
A-80-85	0.24	0.43	35.7	59.6	0.24	0.20	39.8	53.4
A-85-90	0.10	0.20	25.1	39.7	0.10	0.20	25.9	44.0
A-90-95	0.10	0.20	62.9	41.8	0.10	0.20	59.6	41.0
B- 0- 5	3.75	1.57	63.1	127	0.42	0.42	60.6	121
B- 5-10	3.46	0.20	64.4	119	0.46	0.46	58.0	123
B-10-15	1.84	0.20	50.7	109	0.36	0.36	44.0	119
B-15-20	1.48	0.20	46.3	85.2	1.74	1.74	48.3	74.5
B-20-25	1.41	0.20	55.3	64.2	0.92	0.92	54.5	61.8
B-25-30	0.90	0.20	73.6	43.5	0.66	0.66	64.0	48.1
B-30-35	0.51	0.20	60.1	39.1	0.32	0.32	54.8	44.6
B-35-40	1.54	0.20	62.4	50.8	0.10	0.20	57.9	47.7
B-40-45	0.48	0.20	64.6	45.4	0.10	0.20	55.8	45.0
B-45-50	0.46	0.20	55.8	55.6	0.10	0.20	47.5	59.3
B-50-55	0.27	0.20	49.9	61.2	0.10	0.20	44.5	55.7
B-55-60	0.48	0.20	59.4	44.6	0.10	0.20	51.0	39.3
B-60-65	0.26	0.20	67.5	34.9	0.10	0.20	56.5	28.7
B-65-70	0.36	0.20	66.2	56.7	0.10	0.20	57.5	56.4
B-70-75	0.25	0.20	71.4	55.8	0.10	0.20	49.7	59.4
B-75-80	0.16	0.20	58.0	68.8	0.10	0.20	56.8	62.2
B-80-85	0.15	0.20	49.2	50.7	0.10	0.20	41.5	61.8
B-85-90	0.12	0.20	31.0	39.6	0.10	0.20	31.9	43.9
B-90-95	0.29	0.20	41.2	41.7	0.10	0.20	38.6	19.6
Gr63	0.10	1.11	70.9	0.80	0.10	2.74	71.0	0.80
Gr2	0.10	1.49	58.5	0.80	0.10	1.71	60.4	0.80
T	0.10	0.93	146	2.8	0.10	4.12	125	0.80
1_u	0.16	0.20	354	64.9	0.58	0.20	306	55.7
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2.03	0.20	147	81.1
2_u	0.05	0.20	437	56.7	0.27	0.20	327	46.7
2_o	0.33	0.20	192	66.0	1.17	0.20	190	65.9
3_u	0.10	0.20	544	65.7	0.92	0.21	315	44.6
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1.59	0.20	201	1.61
Mo	0.10	2.19	5.77	9.79	0.10	0.20	5.76	534
Oe1	1.07	1.29	V.b.E.	V.b.E.	0.42	0.78	16.3	0.80
Oe2	0.10	0.98	14.2	11.1	0.10	0.64	13.2	23.8
Oe3	1.02	0.72	V.b.E.	V.b.E.	0.10	1.05	13.1	0.80
Wa63	0.10	2.12	4.43	8.16	0.10	2.16	5.07	24.4
Wa2	0.10	2.38	5.53	5.15	0.10	2.74	2.68	18.9

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Mangan	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	978	1540	106	464	571	1380	172	456
A- 5-10	1550	1400	108	425	659	1850	195	517
A-10-15	1430	4210	224	559	1120	4120	356	737
A-15-20	1710	8740	520	622	776	7750	652	914
A-20-25	1360	8880	573	557	1120	9500	947	810
A-25-30	1830	2490	290	457	2330	2800	315	531
A-30-35	1650	786	175	174	1390	1170	200	185
A-35-40	2190	1200	197	152	2350	2020	299	161
A-40-45	825	679	145	129	543	723	283	152
A-45-50	632	735	134	108	349	945	215	147
A-50-55	566	802	160	102	353	963	229	98.4
A-55-60	558	1040	138	94.6	327	1130	382	84.3
A-60-65	520	1350	388	50.9	425	1250	693	74.3
A-65-70	613	1450	365	60.5	382	1340	669	72.4
A-70-75	620	1360	309	74.6	362	1240	652	70.4
A-75-80	445	1200	257	81.4	356	1168	551	87.5
A-80-85	783	1320	296	81.7	571	924	446	78.8
A-85-90	591	1040	423	87.1	622	871	418	74.5
A-90-95	730	1290	688	90.4	853	1150	632	92.6
B- 0- 5	2370	1630	184	497	1070	2270	304	643
B- 5-10	8730	2360	398	619	7050	5270	701	954
B-10-15	12100	4760	910	976	6940	6450	763	1080
B-15-20	5900	1960	428	605	3220	3750	488	701
B-20-25	1450	2160	470	421	1540	1810	282	523
B-25-30	6110	2070	531	217	4720	2900	498	203
B-30-35	7730	1780	617	193	6360	2290	475	191
B-35-40	2410	1900	587	188	3170	1550	369	174
B-40-45	3110	1180	539	146	2890	1510	392	137
B-45-50	1300	487	302	134	809	773	224	132
B-50-55	699	383	144	123	488	518	169	98.2
B-55-60	793	495	173	78.9	546	549	208	69.2
B-60-65	822	519	249	63.2	514	582	276	50.0
B-65-70	751	612	238	83.8	413	697	350	70.6
B-70-75	783	591	306	65.6	367	783	320	66.7
B-75-80	669	1020	320	74.7	364	789	349	74.2
B-80-85	447	733	309	65.1	317	619	276	72.1
B-85-90	465	657	267	58.5	420	585	275	72.2
B-90-95	621	508	169	51.6	578	1100	238	51.9
Gr63	804	271	77.9	436	639	292	56.6	449
Gr2	490	241	46.6	446	554	312	54.7	438
T	61.2	122	42.2	278	0.10	127	38.8	293
1_u	1500	194	225	1220	1380	161	281	1220
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2200	419	176	533
2_u	912	155	140	989	870	142	159	817
2_o	1670	211	143	712	1790	180	117	870
3_u	761	141	177	1220	693	184	262	681
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5110	1060	534	1020
Mo	12.7	22.6	10.6	13.4	11.8	21.7	6	53.9
Oe1	14.2	62.0	V.b.E.	V.b.E.	14.8	46.3	23.8	90.8
Oe2	36.0	29.5	34.0	462	34.5	26.1	30.4	649
Oe3	13.4	66.0	V.b.E.	V.b.E.	11.4	63.9	24.2	0.20
Wa63	0.10	34.9	70.3	160	6.69	41.4	59.6	81.6
Wa2	1.09	40.8	73.1	170	5.85	39.1	70.2	104

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Nickel	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	1.40	3.92	3.84	17.4	1.02	1.09	4.44	25.2
A- 5-10	1.15	3.30	2.01	17.9	1.35	1.30	2.67	24.7
A-10-15	0.95	4.13	2.11	18.0	1.28	3.27	3.92	32.8
A-15-20	0.91	4.45	2.90	17.0	1.08	3.76	1.98	28.9
A-20-25	0.80	3.82	5.36	17.5	1.04	3.01	3.35	33.3
A-25-30	0.80	3.71	8.59	19.8	3.71	11.8	26.0	55.4
A-30-35	0.80	3.44	10.7	18.0	1.29	3.75	7.24	37.0
A-35-40	0.80	3.72	9.04	17.1	1.47	3.70	9.96	24.7
A-40-45	0.80	3.83	8.01	15.8	0.80	2.76	17.4	24.1
A-45-50	0.80	2.60	10.2	13.6	0.80	1.60	13.1	24.5
A-50-55	0.80	1.33	11.5	16.2	0.80	1.12	12.0	22.7
A-55-60	0.80	2.08	10.0	10.9	0.80	0.70	12.6	14.4
A-60-65	0.80	0.75	15.8	4.78	0.80	0.60	15.1	11.8
A-65-70	0.80	0.80	14.6	19.0	0.80	0.62	15.6	13.5
A-70-75	0.80	0.91	15.2	14.4	0.80	0.62	16.7	17.3
A-75-80	0.80	1.05	13.4	14.2	0.80	0.72	18.2	25.1
A-80-85	0.80	1.12	11.5	13.0	0.80	0.64	12.7	19.2
A-85-90	0.80	0.76	10.9	12.0	0.80	0.60	12.0	21.5
A-90-95	0.80	0.75	16.1	4.04	0.80	1.44	65.7	30.3
B- 0- 5	2.24	3.60	3.95	30.0	2.71	2.40	5.80	35.7
B- 5-10	1.83	1.11	3.68	38.9	3.66	2.32	3.54	36.5
B-10-15	1.23	0.74	3.63	32.1	2.73	2.33	3.12	35.1
B-15-20	0.80	1.37	6.05	26.1	2.12	3.62	4.71	27.5
B-20-25	1.13	1.70	6.83	27.8	2.43	3.33	5.65	31.2
B-25-30	0.96	1.30	9.67	26.0	3.26	3.28	8.87	32.7
B-30-35	0.80	0.95	11.0	24.5	3.12	2.44	7.05	29.3
B-35-40	1.63	1.33	8.24	25.8	2.68	2.59	8.61	33.2
B-40-45	0.80	0.66	14.1	39.1	2.12	1.86	10.3	33.9
B-45-50	0.80	0.60	11.3	24.6	1.68	1.75	10.4	26.3
B-50-55	0.80	1.28	9.56	18.5	1.02	1.18	9.50	18.4
B-55-60	0.80	0.91	12.3	21.4	0.90	0.90	10.4	20.1
B-60-65	0.80	0.67	13.3	13.9	0.92	0.65	10.9	14.9
B-65-70	0.80	0.64	12.7	18.1	0.80	0.64	13.7	50.0
B-70-75	0.80	0.60	14.0	26.9	0.80	0.60	10.8	39.0
B-75-80	0.80	0.50	11.4	19.1	0.80	0.60	10.1	28.6
B-80-85	0.80	0.74	10.6	15.0	0.80	0.60	8.88	19.8
B-85-90	0.80	0.80	10.5	10.4	0.80	0.95	11.3	18.2
B-90-95	0.80	1.18	14.7	54.8	0.94	2.13	15.9	68.3
Gr63	6.46	5.46	17.0	33.2	5.93	11.1	13.5	28.8
Gr2	4.39	7.62	8.80	13.7	3.85	9.89	11.5	21.1
T	4.90	4.07	10.1	21.9	3.95	4.99	8.33	22.9
1_u	81.3	22.4	898	331	184	46.1	459	316
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	37.8	13.9	177	191
2_u	77.6	50.3	1351	282	226	66.7	656	274
2_o	96.5	22.8	479	506	105	26.8	412	558
3_u	108	64.0	1290	404	182	164	485	208
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	261	98.1	1120	1080
Mo	0.80	1.71	1.02	0.33	0.80	1.22	0.80	384
Oe1	1.91	4.09	V.b.E.	V.b.E.	2.66	9.76	32.4	6.2
Oe2	1.59	1.66	26.4	28.0	1.46	3.35	10.4	39.7
Oe3	1.07	5.00	V.b.E.	V.b.E.	0.80	6.53	38.4	3.9
Wa63	0.80	1.19	7.06	39.4	0.80	1.56	8.51	56.4
Wa2	0.80	1.66	6.41	33.1	0.69	1.90	5.72	33.8

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Selen	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	0.20	0.21	0.82	1.37	0.20	0.10	1.19	1.03
A- 5-10	0.20	0.10	0.60	0.91	0.20	0.10	0.71	0.78
A-10-15	0.20	0.10	0.60	0.89	0.20	0.10	0.70	0.76
A-15-20	0.20	0.10	0.60	0.61	0.20	0.10	0.67	0.68
A-20-25	0.20	0.10	0.60	0.80	0.20	0.10	0.78	0.71
A-25-30	0.20	0.10	0.60	0.60	0.20	0.10	0.77	0.73
A-30-35	0.20	0.10	0.60	0.60	0.20	0.10	0.93	0.72
A-35-40	0.20	0.10	0.60	0.61	0.20	0.10	1.30	0.67
A-40-45	0.20	0.10	0.60	0.60	0.20	0.10	2.48	0.60
A-45-50	0.20	0.10	0.60	0.60	0.20	0.10	2.35	0.97
A-50-55	0.20	0.10	0.60	0.60	0.20	0.10	3.34	0.60
A-55-60	0.20	0.10	0.60	0.60	0.20	0.10	5.93	0.60
A-60-65	0.20	0.10	12.7	1.59	0.20	0.10	12.8	0.60
A-65-70	0.20	0.10	3.78	1.19	0.20	0.10	16.2	0.60
A-70-75	0.20	0.10	4.87	0.64	0.20	0.10	19.6	0.60
A-75-80	0.20	0.10	7.00	0.80	0.20	0.10	13.8	0.60
A-80-85	0.20	0.21	10.4	1.83	0.20	0.10	11.4	0.60
A-85-90	0.20	0.10	10.7	1.63	0.20	0.10	12.2	0.60
A-90-95	0.20	0.23	15.5	4.42	0.20	0.21	19.1	0.60
B- 0- 5	0.24	0.50	0.82	1.06	0.20	0.10	0.91	0.60
B- 5-10	0.20	0.79	0.60	0.60	0.20	0.10	0.82	0.81
B-10-15	0.20	1.02	0.60	0.60	0.20	0.10	0.74	0.60
B-15-20	0.20	1.49	0.60	0.60	0.20	0.10	0.69	0.61
B-20-25	0.20	1.58	0.60	0.60	0.20	0.10	0.68	1.12
B-25-30	0.20	2.07	0.60	0.66	0.20	0.10	0.84	1.12
B-30-35	0.20	1.69	0.60	0.77	0.20	0.10	1.22	0.87
B-35-40	0.20	1.82	0.60	1.60	0.20	0.10	1.36	0.60
B-40-45	0.20	1.84	0.60	1.67	0.20	0.10	2.47	1.55
B-45-50	0.20	1.72	0.60	1.89	0.20	0.10	2.80	1.31
B-50-55	0.20	1.65	0.60	1.33	0.20	0.10	3.65	0.60
B-55-60	0.20	1.66	0.60	2.41	0.20	0.10	6.41	0.60
B-60-65	0.20	1.63	3.55	2.16	0.20	0.10	8.17	0.60
B-65-70	0.20	1.85	3.78	4.65	0.20	0.10	9.52	0.60
B-70-75	0.20	1.96	4.87	5.02	0.20	0.10	8.25	2.02
B-75-80	0.20	1.29	7.00	3.30	0.20	0.10	9.99	0.92
B-80-85	0.20	1.13	10.4	2.61	0.20	0.10	10.3	1.23
B-85-90	0.20	1.02	10.7	3.80	0.20	0.10	11.0	0.60
B-90-95	0.20	1.38	15.5	18.7	0.20	0.31	15.8	3.20
Gr63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Gr2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
1_u	0.20	0.10	161	13.91	0.20	0.10	175	20.7
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.20	0.10	138	3.13
2_u	0.21	0.10	237	50.4	0.20	0.13	209	32.7
2_o	0.20	0.10	121	9.28	0.20	0.11	156	12.4
3_u	0.20	0.10	132	12.9	0.20	0.10	151	4.47
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0.20	0.10	126	4.00
Mo	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Wa63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Wa2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Yttrium	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	0.25	1.13	5.97	5.84	0.04	0.01	0.07	5.97
A- 5-10	0.04	1.86	5.37	7.01	0.02	0.01	0.78	5.96
A-10-15	0.06	2.60	5.14	6.82	0.04	0.01	1.40	7.25
A-15-20	0.24	2.25	6.48	6.60	0.04	0.01	1.53	7.84
A-20-25	0.05	1.82	8.12	6.37	0.02	0.01	2.36	6.67
A-25-30	0.04	1.54	10.3	4.51	0.04	0.15	3.26	4.05
A-30-35	0.05	1.40	10.5	3.84	0.06	0.14	3.30	3.36
A-35-40	0.17	1.15	9.41	4.01	0.06	0.06	3.21	3.97
A-40-45	0.06	0.82	8.78	3.24	0.01	0.03	8.01	4.19
A-45-50	0.03	0.35	9.37	3.97	0.01	0.01	1.96	5.31
A-50-55	0.17	0.12	9.92	5.09	0.002	0.01	1.86	4.29
A-55-60	0.13	0.20	10.8	2.76	0.002	0.01	1.19	3.55
A-60-65	0.08	0.05	14.7	0.67	0.01	0.01	2.97	2.39
A-65-70	0.11	0.07	15.7	1.70	0.02	0.01	3.90	5.12
A-70-75	0.09	0.09	16.4	2.90	0.02	0.01	5.69	5.53
A-75-80	0.04	0.10	15.1	4.72	0.002	0.01	5.28	5.61
A-80-85	0.12	0.12	13.1	3.09	0.04	0.01	3.78	5.47
A-85-90	0.05	0.06	6.27	4.13	0.002	0.01	3.51	4.56
A-90-95	0.06	0.11	14.8	0.02	0.06	0.01	15.0	3.33
B- 0- 5	0.11	0.09	4.94	8.06	0.04	0.01	1.23	8.03
B- 5-10	0.32	0.04	9.66	8.86	0.08	0.01	2.26	8.01
B-10-15	0.17	0.03	10.0	8.34	0.08	0.01	1.47	8.15
B-15-20	0.21	0.10	10.9	5.37	0.05	0.08	2.75	5.31
B-20-25	0.16	0.09	12.8	3.67	0.04	0.12	3.41	5.08
B-25-30	0.15	0.11	14.0	3.15	0.10	0.10	3.23	4.56
B-30-35	0.16	0.07	13.5	3.25	0.18	0.12	3.68	4.56
B-35-40	0.33	0.08	13.3	3.66	0.11	0.07	3.44	4.41
B-40-45	0.11	0.06	11.5	3.66	0.08	0.01	1.67	4.01
B-45-50	0.07	0.05	10.7	5.25	0.03	0.01	1.07	5.04
B-50-55	0.04	0.09	9.20	6.81	0.05	0.01	0.82	4.56
B-55-60	0.11	0.07	9.62	5.63	0.02	0.01	0.004	3.29
B-60-65	0.04	0.06	10.3	2.85	0.01	0.01	0.12	1.05
B-65-70	0.03	0.08	10.6	5.39	0.03	0.01	1.08	2.38
B-70-75	0.03	0.07	9.79	2.47	0.01	0.01	0.85	2.73
B-75-80	0.03	0.08	9.10	5.04	0.06	0.01	3.91	4.10
B-80-85	0.04	0.07	3.01	3.38	0.05	0.01	2.81	4.39
B-85-90	0.04	0.05	0.004	2.40	0.02	0.01	0.84	4.49
B-90-95	0.03	0.04	0.004	0.02	0.03	0.01	0.004	0.02
Gr63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Gr2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
1_u	10.0	2.08	41.0	62.1	19.2	3.95	37.3	60.3
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4.03	1.40	14.2	24.7
2_u	1.86	4.69	132	138	27.6	8.71	105	107
2_o	7.58	2.38	19.6	32.8	9.51	2.54	24.8	32.3
3_u	14.2	6.67	68.8	92.4	21.5	116	46.7	54.5
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5.21	1.73	20.2	25.4
Mo	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Oe3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Wa63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Wa2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

Zink	Inerte Arbeitsweise				Nicht- inerte Arbeitsweise			
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 1	F 2	F 3	F 4
A- 0- 5	45.7	89.6	35.6	163	46.1	46.6	35.2	211
A- 5-10	35.6	71.5	29.9	167	38.6	38.8	36.1	210
A-10-15	29.1	72.3	31.9	180	44.9	49.2	40.8	213
A-15-20	35.1	102	28.8	152	38.4	88.6	37.2	201
A-20-25	26.3	104	23.1	163	27.4	105	22.0	198
A-25-30	12.1	53.3	25.3	121	30.3	53.9	24.8	137
A-30-35	15.0	51.7	27.2	89.7	23.7	45.7	27.9	93.9
A-35-40	22.2	65.2	27.7	74.4	28.6	45.8	33.9	106
A-40-45	23.5	75.9	26.6	68.0	20.1	44.2	49.3	99.4
A-45-50	12.0	52.5	20.4	60.8	12.3	38.1	28.2	94.0
A-50-55	3.77	27.3	19.7	68.3	6.98	22.6	22.5	55.4
A-55-60	2.10	14.5	9.42	44.9	2.27	10.2	23.1	21.9
A-60-65	2.10	7.03	12.7	16.3	2.10	3.79	13.6	85.5
A-65-70	2.10	6.66	10.2	1.50	2.94	4.85	12.7	98.8
A-70-75	2.10	7.89	10.5	15.2	3.59	5.23	13.4	84.6
A-75-80	2.10	8.26	11.3	51.6	2.78	6.43	16.0	49.2
A-80-85	2.10	10.7	15.2	41.8	2.10	5.61	15.5	52.2
A-85-90	2.10	7.11	13.9	54.5	2.10	5.44	16.8	63.0
A-90-95	2.10	6.98	22.9	50.7	2.10	6.25	20.1	62.8
B- 0- 5	39.4	61.0	44.3	238	33.2	40.2	33.1	207
B- 5-10	34.1	24.7	41.6	238	28.0	35.0	32.0	217
B-10-15	22.5	31.5	31.5	287	21.8	40.6	27.1	231
B-15-20	11.7	23.0	24.6	217	11.4	33.8	20.1	180
B-20-25	10.3	19.2	21.4	161	7.65	23.4	17.6	162
B-25-30	10.1	17.3	24.7	163	9.23	18.7	18.8	179
B-30-35	11.1	16.7	27.0	229	13.0	18.1	21.4	216
B-35-40	14.0	14.8	24.1	183	12.8	19.3	24.1	162
B-40-45	31.5	29.9	51.9	142	15.0	18.0	27.6	149
B-45-50	13.8	17.0	26.6	95.6	8.70	15.0	17.9	131
B-50-55	2.33	11.0	11.6	76.1	3.71	9.36	13.6	80.7
B-55-60	2.14	9.44	10.4	47.6	2.10	5.62	11.1	98.4
B-60-65	2.10	7.17	9.54	50.1	2.10	4.10	9.6	79.8
B-65-70	2.28	6.77	11.1	89.5	2.10	4.21	12.3	26.3
B-70-75	2.10	6.54	11.1	95.2	2.10	3.70	11.0	156
B-75-80	2.41	8.39	13.4	98.9	2.10	5.23	13.1	111
B-80-85	2.10	8.09	17.3	61.2	2.10	5.46	14.7	101
B-85-90	2.10	9.54	19.3	94.7	2.10	6.75	16.9	104
B-90-95	2.13	12.7	16.0	647	2.10	11.8	14.1	294
Gr63	51.4	107	148	359	38.4	129	129	334
Gr2	9.57	72.1	88.0	240	8.49	86.3	109	194
T	2.10	52.9	109	188	2.10	54.8	64.1	189
1_u	287	204	3930	1002	488	327	3020	1300
1_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	190	145	509	653
2_u	46.7	435	9440	827	726	521	6580	683
2_o	363	228	1420	1200	506	237	1390	1300
3_u	310	492	5490	850	605	1160	2430	340
3_o	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	414	259	1230	1380
Mo	2.10	45.4	6.03	24.5	2.10	14.2	5.9	6.00
Oe1	2.10	139	V.b.E.	V.b.E.	84.7	178	95.6	82.4
Oe2	42.0	81.1	104	237.02	114	82.9	71.5	343
Oe3	2.10	32.2	V.b.E.	V.b.E.	3.39	47.3	53.4	124
Wa63	8.16	9.71	17.4	221	8.82	1.22	25.2	88.0
Wa2	2.10	25.9	15.3	212	2.10	8.18	16.0	107

F 1 Fraktion 1; kursiv Bestimmungsgrenze; n.b. nicht bestimmt; V.b.E. Verlust bei Extraktion

## **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jürgen W. Einax ganz herzlich für die hervorragende Betreuung bedanken. Er stand mir sowohl bei den Probennahmekampagnen als auch bei allen fachlichen Fragestellungen immer mit Rat und Tat zur Seite und hat in zahlreichen Diskussionsrunden stets interessiert den Fortgang der Arbeit verfolgt.

Herrn Prof. Dr. Klaus Danzer und Herrn Prof. Dr. Bernd Ondruschka danke ich für die freundliche Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit.

Vielen Dank auch an alle ehemaligen und jetzigen Mitarbeiter des Lehrbereiches Umweltanalytik der Universität Jena für die freundliche und kollegiale Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt dabei Frau Ingeborg Tunger und Frau Brunhilde Dreßler, die mich beide bei vielen Labor- und Messarbeiten unterstützt haben.

Frau Beate Lentvogt und Frau Heidrun Schönfeld vom Institut für Organische und Makromolekulare Chemie haben die Elementaranalyse zahlreicher Proben und Herr Dr. Gerhard Daut vom Institut für Geographie die Korngrößenbestimmung durchgeführt. Allen dreien möchte ich herzlich danken.

Vielen Dank auch an Ivana Stanimirova vom Pharmazeutischen Institut der Vrije Universität Brüssel für die Durchführung der Projection Pursuit- und PARAFAC-Rechnungen sowie ihrer Hilfe bei der Datenauswertung.

Ohne Herrn Prof. Dr. Burkhard Scharf und Herrn Dr. Wolf von Tümpling wäre die Probenahme der Bodentiefenprofile nicht möglich gewesen. Herzlichen Dank.

Vielen Dank auch an Herrn Dipl.-Geol. Kersten Roselt von JENA-GEOS Ingenieurbüro GmbH für seine Hilfe bei der Auswahl der Probennahmestellen und seine hilfreichen Informationen und Hinweise zur Altlast „Ehemaliges Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein“.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für deren finanzielle Unterstützung, die es mir u.a. ermöglicht hat, auf Tagungen und Konferenzen meine eigenen Ergebnisse vorstellen zu können.

## **Selbstständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 5. Januar 2005

Katharina Zehl

## **Lebenslauf**

	Katharina Zehl
26. Sept. 1976	Dresden
	ledig
Sept. 1983 - Aug. 1991	Willy-Kluge-Oberschule Schmiedeberg
Sept. 1991 - Juni 1996	Städtisches Gymnasium Bad Laasphe
Juni 1996	Abitur
Okt. 1996 - Sept. 2001	Studium der Chemie (Umweltchemie), Friedrich Schiller-Universität Jena
Sept. 2001	Abschluss mit Diplom
seit Okt. 2001	Promotionsstipendiatin am Institut für Anorganische und Analytische Chemie / Lehrbereich Umweltanalytik der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Okt. 2001 - Febr. 2002	Graduiertenstipendiatin, Friedrich-Schiller-Universität Jena
seit März 2002	Stipendiatin der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Friedrich-Schiller-Universität Jena
Jena, 5. Januar 2005	Katharina Zehl