

**Untersuchungen zur Belastungssituation
und zu Bindungsformen von Schadelementen
in industriell geprägten Fließgewässern**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Thomas Kinzel

aus Bremerhaven

Hamburg 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Knöchel

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Rehder

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 20.07.2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1999 bis April 2004 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. A. Knöchel angefertigt.

Herrn Prof. Dr. A. Knöchel danke ich für die Stellung des Themas und die freundliche Förderung der Arbeit.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und die sehr angenehme und persönliche Arbeitsatmosphäre.

Den Mitarbeitern des Internationalen Oderprojekts (IOP) und besonders Herrn Prof. Dr. Lech Poprawski (Institute of Geological Sciences, Wrocław University, Poland) sowie Frau Dr. Birgit Runge, Herrn Dipl.-Chem. Frank Miller und Herrn Dipl.-Chem. Dirk Eifler danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei den Probennahmekampagnen entlang der Warthe, die für mich besondere Erlebnisse darstellen.

Herrn Dr. E. Welter und Herrn Dr. K. Klementiev danke ich für die freundliche Unterstützung, die Tipps und die hilfreichen Hinweise bei den Arbeiten im HASYLAB des DESY. Ein besonderer Dank geht dabei an Herrn Dipl.-Chem. Joachim Feuerborn für die Unterstützung während der Messzeiten sowie für die zahlreichen und anregenden fachlichen Diskussionen auf diesem Gebiet.

Herrn Prof. Dr. W. Klemm sowie den Mitarbeitern der TU-Bergakademie Freiberg danke ich für die Hilfsbereitschaft und die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Probennahmen „unter Tage“ im Bergwerk.

Weiter danke ich Herrn Dr. J. Schlüter aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Hamburg, der mir freundlicherweise die für die XAFS-Messungen benötigten Referenzmineralien aus der Mineralogischen Sammlung der Universität Hamburg zur Verfügung gestellt hat.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern und alle Mitglieder der Familie, die mein Studium stets mit viel Interesse verfolgten und mich moralisch unterstützt haben sowie an meine Patentanten für die zusätzliche finanzielle Unterstützung.

Abschließend gilt mein besonderer Dank meiner Freundin Susanne Eick, die mich stets mit viel Geduld und großem Verständnis unterstützte und mich in schwierigen Zeiten immer wieder aufzubauen wusste.

Kurzzusammenfassung

Sowohl die Warthe als bedeutendster Nebenfluss der Oder als auch die Mulde als wichtiger Nebenfluss der Elbe sind aufgrund ihrer komplexen Belastung mit Schadstoffen von besonderem Interesse.

Da es bislang für die Warthe noch keine umfassende Bestandsaufnahme der Schadstoffsituation gab, wie sie u.a. die EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) fordert, wurde dieser Fluss hinsichtlich der Schwermetallsituation und verschiedener Basisparameter umfassend charakterisiert, wobei die regionalen Unterschiede herausgearbeitet wurden und die Belastungssituation vergleichend bewertet wurde.

Zusätzlich wurde das Mobilisierungsverhalten verschiedener Schwermetallionen und Arsen aus stark belasteten Sedimenten der Warthe (anoxisch und oxisch), der Mulde sowie aus Krusten des Freiberger Grubenreviers mit Hilfe eines sechsstufigen sequentiellen Extraktionsverfahrens bestimmt.

Des Weiteren wurden mit Hilfe der „X-ray Absorption Near Edge Structure“ (XANES) und der „Extended X-ray Absorption Fine Structure“ (EXAFS) Arsen- und Eisen-Speziationsuntersuchungen an ausgesuchten Krusten und Muldesedimenten durchgeführt.

Während für die Warthe vor allem Cadmium, Zink und Blei als Problemelemente identifiziert wurden, deren Gehalte sich aber lokal erheblich unterscheiden, ist die Mulde neben etlichen anderen Schwermetallen vor allem mit Arsen, Cadmium und Uran stark belastet. In beiden Fällen stellen die Sedimente den Schadstoffpool dar.

Die Extraktionsuntersuchungen ergaben erwartungsgemäß, dass sich neben Zn auch Cd leicht aus den Sedimenten mobilisieren ließ. Darüber hinaus war Cd unter oxischen Bedingungen schon bei sehr schwach sauren pH-Werten in deutlich stärkerem Maße aus den Warthesedimenten mobilisierbar als unter anoxischen Bedingungen. Dies führt in Verbindung mit den alljährlich wiederkehrenden Hochwässern zu einer nachgewiesenen Verschmierung der Cd-Belastung von Pozan über die verbleibende Warthe bis in die Oder.

Außerdem zeigten die Extraktionsuntersuchungen, dass Eisen und Arsen in allen untersuchten Proben gemeinsam und reduzierbar gebunden sind. Die röntgenabsorptionspektroskopischen Analysen bestätigten die Ergebnisse der verwendeten Extraktionsfolge. Die XANES-Untersuchungen belegten, dass Eisen in den untersuchten Proben in der Oxidationsstufe +III und Arsen in der Stufe +V vorlagen.

Die EXAFS-Untersuchungen wiesen dabei auf komplexe Mischungsverhältnisse hin, deren Hauptkomponenten sich über eine an der Eisen-XANES durchgeführte „Principal Component Analysis“ (PCA) mit anschließenden linearkombinierten XANES-Fits auf unterschiedliche Mischungen aus Skorodit, Hämatit, Brauneisenstein (mit Goethitphasen) und Jarosit reduzieren ließen.

Die EXAFS-Ergebnisse deuteten weiter darauf hin, dass bei der Bindung von Eisen und Arsen in den untersuchten Proben im Mittel vor allem zweizähnige Kantenverknüpfungen von tetraedrisch koordiniertem Arsenat mit oktaedrischem Eisenoxidhydrat eine Rolle spielen.

Abstract

Both the Warta River as the largest tributary of the Odra River and the Mulde River as an important tributary of the Elbe River are of special concern because of their complex pollution by heavy metals and other harmful elements such as arsenic.

For the first time, the pollution state of the Warta River was fully investigated regarding the state of heavy metals and different basic parameters, as demanded e.g. by the European Water Framework Directive 2000. The investigations were mainly focused on the regional differences and the comparative classification of the pollution state.

In addition the behaviour of mobilization of different heavy metal ions and arsenic from highly polluted sediments of the Warta River (anoxic and oxic) and the Mulde River as well as from crusts of the Saxonian Erzgebirge was determined by a sequential six-stage chemical extraction.

Furthermore, studies of the speciation of arsenic and iron in selected crusts and Mulde River sediments were carried out by "X-ray Absorption Near Edge Structure" (XANES) and "Extended X-ray Absorption Fine Structure" (EXAFS) measurements.

For the Warta River especially cadmium, zinc and lead were identified as problematic elements, but the local contents of these elements differ considerably. In comparison, the Mulde River is mainly polluted by arsenic, cadmium, uranium and other heavy metals. In both cases the sediments represent the pool for the harmful elements.

As expected the extraction studies showed the result that zinc and especially cadmium were easily mobilized out of the sediments. Under oxic conditions cadmium was mobilized out of the sediments of the Warta River already by slightly acid pH values to a greater extent than under anoxic conditions. In connection with annual floods this fact leads to the proven highly spreading Cd pollution of the Warta River from Poznań until the mouth into the Odra River.

In addition the extraction studies showed that in all investigated samples arsenic and iron are bound together in a reducible way. The X-ray absorption spectroscopic analysis confirmed the results of the used extraction sequence. The XANES studies showed the oxidation states of +III (iron) and +V (arsenic) for the examined samples.

The EXAFS studies indicated complex proportions in the mixtures. A "Principal Component Analysis" (PCA) carried out at the iron-XANES and followed by linear combined XANES-fits showed that the principal components are reducible to different mixtures of scorodite, haematite, goethite and jarosite.

Furthermore, the EXAFS results suggested for the real sediments and crusts medial bidentate edge-associated complexes of arsenate tetrahedrons and octahedral iron oxide hydrates.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	3
2.1	BEURTEILUNG VON SCHWERMETALLBELASTUNGEN IN SEDIMENTEN VON FLIESSGEWÄSSERN	5
2.1.1	Die Kompartimente Wasser, Schwebstoff und Sediment	5
2.1.2	Herkunft von Schwer- und Halbmetallen	6
2.1.3	Die Rolle von Sedimenten im hydrologischen Kreislauf der Schwermetalle	8
2.1.4	Toxikologie ausgewählter Schwer- und Halbmetalle	11
2.1.5	Basisparameter bei Fließgewässern	18
2.1.5.1	Physikalische und chemische Basisparameter	18
2.1.5.2	Nährstoffe und Eutrophierung	19
2.1.6	Ansätze zur Bewertung von Schwer- und Halbmetallbelastungen in Fließgewässern	20
2.2	SCHWER- UND HALBMETALLANALYTIK IM UMWELTBEREICH	27
2.2.1	Probenarten und Probennahme	28
2.2.2	Probenlagerung und –vorbereitung	29
2.2.2.1	Flusswasser- und Schwebstoffproben	29
2.2.2.2	Sedimentproben	30
2.2.3	Probenaufbereitung	30
2.2.4	Spurenanalytik von Schwer- und Halbmetallen	32
2.2.4.1	TRFA oder TXRF	32
2.2.4.1.1	Aufbau und Analysenprinzip der TRFA	33
2.2.4.1.2	Vor- und Nachteile sowie Grenzen der TRFA	35
2.2.4.2	ICP-MS	37
2.2.4.2.1	Aufbau und Analysenprinzip der ICP-MS	37
2.2.4.2.2	Vor- und Nachteile sowie Grenzen bei Verwendung der ICP-MS	40

2.2.4.3	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	43
2.2.4.3.1	Analysenprinzip	43
2.2.4.3.2	AAS-Techniken	44
2.2.4.3.3	Vor- und Nachteile sowie Grenzen bei der AAS	44
2.3	BESTIMMUNG VON BINDUNGSFORMEN DER SCHWER- UND HALBMETALLE IN SEDIMENTEN	45
2.3.1	Sequentielle chemische Extraktionen zur Speziationsuntersuchung.....	46
2.3.1.1	Verschiedene Ansätze.....	46
2.3.2	Physikalische Verfahren zur Speziationsuntersuchung.....	50
2.3.2.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung	51
2.3.2.2	Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie	53
2.3.2.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie	55
2.3.2.3.1	Grundlagen.....	55
2.3.2.3.2	XANES- oder NEXAFS-Spektroskopie	58
2.3.2.3.3	EXAFS-Spektroskopie.....	59
2.3.2.3.4	Aufnahme von XAFS-Spektren.....	61
2.3.2.3.5	Auswertung von XAFS-Spektren	62
2.3.2.3.5.1	Primäre Spektrenbearbeitung für den XANES- und den EXAFS-Bereich	63
2.3.2.3.5.2	Zusätzliche Spektrenbearbeitung für den EXAFS-Bereich	65
2.3.2.3.5.3	Informationsgewinnung aus dem XANES- bzw. NEXAFS-Bereich	67
2.3.2.3.5.4	Informationsgewinnung aus dem EXAFS-Bereich	69
2.4	UNTERSUCHTE SYSTEME.....	72
2.4.1	Das Flusssystem der Warthe	72
2.4.1.1	Der Siedlungsraum entlang der Warthe.....	73
2.4.2	Das Flusssystem der Mulde und das Freiberger Grubenrevier	78
2.4.2.1	Der Bergbau und die damit verbundenen Probleme	79
2.4.2.2	Das Freiberger Grubenrevier und das Lehrbergwerk „ <i>Himmelfahrt Fundgrube</i> “ ...	81
2.4.2.3	Entstehung und Problematik von Grubenwässern.....	83

3 UNTERSUCHUNGEN ZU GEHALTEN UND BINDUNGSFORMEN VON SCHWER- UND HALBMETALLEN IN SEDIMENTEN.....	86
3.1 DIE SCHWERMETALLSITUATION IN DER WARTHE	87
3.1.1 Beprobungsplan	87
3.1.2 Untersuchte Parameter	90
3.1.3 Physikalische und chemische Basisparameter	91
3.1.3.1 Die Wasserphase	91
3.1.3.1.1 Güteparameter der Wasserphase	92
3.1.3.1.2 Wasserabflussdaten	96
3.1.3.1.3 Der Schwebstoff	99
3.1.3.1.3.1 Schwebstoffgehalt	99
3.1.3.1.3.2 Glühverlust	100
3.1.3.2 Das Sediment	101
3.1.3.2.1 pH-Wert und Redoxpotential im Sediment	101
3.1.3.2.2 Korngrößenbestimmung	103
3.1.3.2.3 Glühverlust (Feinkornfraktion < 20 µm)	105
3.1.3.2.4 C-, H-, N- und S-Gehalte im Sediment (Feinkornfraktion < 20 µm)	105
3.1.3.3 Zusammenfassung der Parameterbestimmungen.....	108
3.1.4 Schwermetallanalytik.....	109
3.1.4.1 Verwendete Analysenmethoden.....	109
3.1.4.2 Schwermetallgehalte in den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff und Sediment	112
3.1.4.2.1 Das Wasser der Warthe	112
3.1.4.2.2 Der Schwebstoff der Warthe	116
3.1.4.2.3 Sedimente	121
3.1.4.3 Detaillierte Betrachtung der Schwermetallgehalte im Sediment	127
3.1.4.3.1 Chrom	127
3.1.4.3.2 Mangan	128
3.1.4.3.3 Eisen	129
3.1.4.3.4 Cobalt	130
3.1.4.3.5 Nickel	131
3.1.4.3.6 Kupfer.....	132

3.1.4.3.7	Zink	133
3.1.4.3.8	Blei	134
3.1.4.3.9	Cadmium	135
3.1.4.3.10	Arsen	136
3.1.4.3.11	Quecksilber	137
3.1.4.4	Die Schwermetallsituation im Mündungsbereich der Warthe	138
3.1.4.5	Zusammenfassung der Schwermetallsituation in der Warthe	140
3.1.5	Remobilisierungsverhalten und Bindungsformen der Schwermetallionen in Sedimenten der Warthe	141
3.1.5.1	Verwendete Extraktionsfolge	141
3.1.5.2	Anwendung der Extraktionsfolge auf ein Standardreferenzsediment	142
3.1.5.3	Anwendung der Extraktionsfolge auf ausgesuchte Warthesedimente	144
3.1.5.3.1	Bilanzierung	145
3.1.5.3.2	Extraktionsergebnisse	150
3.1.5.3.2.1	Chrom	151
3.1.5.3.2.2	Mangan	152
3.1.5.3.2.3	Eisen	153
3.1.5.3.2.4	Cobalt	154
3.1.5.3.2.5	Nickel	155
3.1.5.3.2.6	Kupfer	156
3.1.5.3.2.7	Zink	157
3.1.5.3.2.8	Blei	158
3.1.5.3.2.9	Cadmium	159
3.1.5.3.2.10	Arsen	160
3.1.5.4	Zusammenfassung des Extraktionsverhaltens verschiedener Schadstoffe ...	161
3.2	UNTERSUCHUNGEN AN SEDIMENTEN DER MULDE SOWIE KRUSTEN DES FREIBERGER GRUBENREVIERs.....	162
3.2.1	Untersuchte Proben aus der Mulde und dem Freiberger Grubenrevier	162
3.2.2	Glühverluste der Muldesedimente und Krusten des Freiberger Grubenreviers	164
3.2.3	Elementgehalte der Muldesedimente und Krusten des Freiberger Grubenreviers ..	164
3.2.3.1	C-, H-, N-, und S-Gehalte	164
3.2.3.2	Gehalte an Schwermetallen und Arsen	166

3.2.4	Untersuchungen zu Mobilisierungsverhalten und Bindungsformen von Schwermetallen und Arsen in Sedimenten der Mulde und Krusten des Freiberger Grubenreviers mittels sequentieller chemischer Extraktion	169
3.2.4.1	Verwendete Extraktionsfolge	169
3.2.4.2	Untersuchte Proben	170
3.2.4.3	Remobilisierung verschiedener Elemente aus den Muldesedimenten	170
3.2.4.4	Remobilisierung verschiedener Elemente aus den Krusten des Freiberger Grubenreviers	180
3.2.5	Bestimmung der Bindungsformen von Arsen und Eisen in Sedimenten der Mulde und Krusten der Freiberger Minenregion durch XAFS-Untersuchungen..	186
3.2.5.1	Eisen- und Arsen-Mineralien im Freiberger Grubenrevier	186
3.2.5.2	Untersuchte Proben und verwendete Referenzmaterialien	189
3.2.5.3	Probenpräparation	190
3.2.5.4	Messung der XAFS-Spektren	190
3.2.5.5	Auswertung der aufgenommenen XAFS-Spektren	191
3.2.5.6	XAFS-Untersuchungen von realen Krusten der Freiberger Minenregion und Sedimenten aus der Mulde	192
3.2.5.6.1	Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“	193
3.2.5.6.2	Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“	195
3.2.5.6.3	Probe „PN-11 (braun)“	197
3.2.5.6.4	Probe „PN-7“	199
3.2.5.6.5	Probe „PN-3 (Stalaktit)“	201
3.2.5.6.6	Probe „Freiberger Mulde (< 20 µm)“	203
3.2.5.6.7	Fazit der EXAFS-Untersuchungen	205
3.2.5.6.8	Bestimmung der Oxidationszahlen von As und Fe und der Hauptkomponenten	207
4	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	213
4.1	DAS WARTHE-FLUSSSYSTEM UND DIE MULDE	213
4.1.1	Die Schadstoffsituation in der Warthe	213
4.1.1.1	Die Schwermetallsituation	215
4.1.1.2	Regionale Betrachtung	216

4.1.1.3	Elementverteilungsmuster in den Sedimenten der Warthe.....	224
4.1.2	Die Schwermetallbelastung der Warthe im Vergleich mit der Mulde und anderen Flusssystemen	227
4.2	ELEMENT-SPEZIESANALYSEN	230
4.2.1	Beurteilung des Mobilisierungsverhaltens von Schwermetallen und Arsen aus ausgesuchten Sedimenten.....	230
4.2.1.1	Generelle Erkenntnisse	230
4.2.1.2	Detaillierte Betrachtung.....	232
4.2.2	Charakterisierung der Bindungsformen von Arsen und Eisen in Sedimenten der Mulde und Krusten des Freiberger Grubenreviers mit Hilfe von XAFS-Methoden...	237
4.2.2.1	Strukturanalytik mit Hilfe von EXAFS-Messungen	238
4.2.2.2	Bestimmung der Oxidationsstufen und der Hauptkomponenten mit Hilfe der XANES	241
4.3	AUSBLICK	245
5	EXPERIMENTELLES.....	247
5.1	LABORAUSRÜSTUNG UND VERBRAUCHSMATERIALIEN.....	247
5.1.1	Ausrüstung für die Elementbestimmungen und Extraktionen	247
5.1.2	Zusätzliches für die EXAFS- und XANES-Untersuchungen.....	248
5.2	MESSGERÄTE.....	248
5.3	MESSAUFBAU FÜR DIE XAFS-MESSUNGEN	250
5.4	VERWENDETE REFERENZPROBEN, STANDARDS UND WEITERE CHEMIKALIEN ..	251
5.4.1	Substanzen für die Elementbestimmungen und Extraktionen.....	251
5.4.2	Substanzen für die XAFS-Messungen	252
5.4.3	Gefahrenhinweise für verwendete Chemikalien	252

5.5 ARBEITSVORSCHRIFTEN	257
5.5.1 Reinigungs- und Konditionierungsmaßnahmen	257
5.5.2 Probennahme und Konservierung	258
5.5.3 Mikrowellenaufschlüsse der Schwebstoff- und Sedimentproben	259
5.5.4 Sequentielle chemische Extraktion	260
5.5.5 TRFA-Messungen	261
5.5.6 ICP-MS-Messungen	262
5.5.7 XAFS-Messungen	263
6 ZUSAMMENFASSUNG	264
7 LITERATUR	268
8 ANHANG	282

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Herkunft von Schadstoffen in Gewässersedimenten	7
Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der exogenen Metallionenkreisläufe	9
Abbildung 3: Kreisläufe und Transformationen der Metallionen in Gewässern.....	10
Abbildung 4: Wechselwirkungen zwischen festen und gelösten Metallspezies in Fließgewässern....	10
Abbildung 5: Beziehung zwischen Umweltchemie, Human- und Ökotoxikologie.....	13
Abbildung 6: Arsenkreislauf in der Biosphäre	16
Abbildung 7: Der Analytische Prozess.....	27
Abbildung 8: Prinzip der Fluoreszenzanregung unter Totalreflexion des Primärstrahls.....	34
Abbildung 9: Relative Fluoreszenzintensität als Funktion der Ordnungszahl	35
Abbildung 10: Schematischer Aufbau der Plasmatorch eines ICP-MS	39
Abbildung 11: Sampler und Skimmer im Querschnitt	39
Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6000).....	40
Abbildung 13: Schematische Darstellung relativer Absorptionsquerschnitte für reine photo- elektrische Absorption, elastische (Rayleigh) und inelastische (Compton) Streuung	56
Abbildung 14: Reines Absorptionsspektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante.....	57
Abbildung 15: Konstruktive und destruktive Interferenzen bei der EXAFS.....	59
Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines Röntgenabsorptionsexperiments	61
Abbildung 17: Schematische Darstellung der XANES- und der EXAFS-Region	62
Abbildung 18: Energiekalibriertes, untergrundkorrigiertes und normiertes Absorptionsspektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante	64
Abbildung 19: k^3 -gewichtetes EXAFS-Spektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante	66
Abbildung 20: k^3 -gewichtetes mRDF-Spektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante.....	67
Abbildung 21: Fit an das $\chi(k)k^3$ -Spektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante	70
Abbildung 22: Fit an das mRDF-Spektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante.....	70
Abbildung 23: Rücktransformation des Peaks bei etwa 130 pm (As-O-Schale) in den k^3 -Raum und Fit an Skorodit	71
Abbildung 24: Rücktransformation des Peaks bei etwa 300 pm (As-Fe-Schale) in den k^3 -Raum und Fit an Skorodit	71
Abbildung 25: Übersichtskarte über die Oder und die Warthe	74
Abbildung 26: Quellgebiet der Warthe bei Zawiercie (5/00).....	74
Abbildung 27: Die Warthe im Mittellauf bei Sieradz (5/00).....	75
Abbildung 28: Hochwasser im Warthemittellauf (11/98)	75
Abbildung 29: Die Warthe im Mittellauf bei Srem (5/00)	75
Abbildung 30: Die Warthe vor den Toren von Poznań (11/98)	76
Abbildung 31: Das Industriegebiet von Poznań (11/98)	76
Abbildung 32: Die Warthe hinter Poznań bei Biedrusko (11/98)	76
Abbildung 33: Buhnenfeld im Wartheunterlauf (5/00)	77

Abbildung 34: Eingedeichtes Wohngebiet im Wartheunterlauf bei Międzychód (5/00)	77
Abbildung 35: Überschwemmungsgebiet im Warthemündungsbereich vor Kostrzyn (11/98)	77
Abbildung 36: a) Geographische Lage des Muldeeinzugsgebiets und b) bedeutende Städte entlang der Mulde sowie die Schwermetallvererzungen im Muldesystem	78
Abbildung 37: a) Arsenfracht und b) Arsengehalte von Sedimenten der Mulde und ihrer Nebenflüsse vom Herbst 1992	79
Abbildung 38: Unterschiedliche Erzlagerstätten im Einzugsgebiet der Mulde	80
Abbildung 39: Schematischer Querschnitt durch einen Teil des gefluteten Freiberger Grubensystems	81
Abbildung 40: Das Grubenfeld des Lehrbergwerks „ <i>Himmelfahrt Fundgrube</i> “	82
Abbildung 41: Sinterterrasse (Lehrbergwerk „ <i>Himmelfahrt Fundgrube</i> “)	84
Abbildung 42: Mundloch des Rothschorberger Stolln	85
Abbildung 43: Probennahmepunkte entlang der Warthe	88
Abbildung 44: Für die Warthe-Untersuchungen verwendetes analytisches Verbundverfahren	90
Abbildung 45: Wasserabflussraten der Warthe	97
Abbildung 46: Probennahmepunkte entlang der Warthemündung	98
Abbildung 47: Wasserabflussraten der Oder und der Warthe im Mündungsgebiet	98
Abbildung 48: Schwebstoffgehalte in der Warthe	99
Abbildung 49: Glühverlust im Schwebstoff der Warthe)	100
Abbildung 50: Prozentualer Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtsediment (< 2 mm) (Sedimente aus der Probennahme 05/98)	103
Abbildung 51: Prozentualer Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtsediment (< 2 mm) (Sedimente aus der Probennahme 11/98)	103
Abbildung 52: Prozentualer Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtsediment (< 2 mm) (Sedimente aus der Probennahme 6/99)	104
Abbildung 53: Prozentualer Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtsediment (< 2 mm) (Sedimente aus der Probennahme 5/00)	104
Abbildung 54: Glühverlust im Sediment der Warthe (Fraktion < 20 µm)	105
Abbildung 55: Kohlenstoffgehalt im Sediment der Warthe (Fraktion < 20 µm)	106
Abbildung 56: Wasserstoffgehalt im Sediment der Warthe (Fraktion < 20 µm)	106
Abbildung 57: Stickstoffgehalt im Sediment der Warthe (Fraktion < 20 µm)	106
Abbildung 58: Schwefelgehalt im Sediment der Warthe (Fraktion < 20 µm)	107
Abbildung 59: Kohlenstoffgehalt, normiert auf den Sedimentglühverlust (Fraktion < 20 µm)	108
Abbildung 60: Typische TRFA-Spektren (Mo-Anregung) verschiedener Kompartimente aus der Warthe ...	109
Abbildung 61: Chromgehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm)	127
Abbildung 62: Mangangehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm)	128
Abbildung 63: Eisengehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm)	129
Abbildung 64: Cobaltgehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm)	130
Abbildung 65: Nickelgehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm)	131
Abbildung 66: Kupfergehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm)	132

Abbildung 67: Zinkgehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm)	133
Abbildung 68: Bleigehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm)	134
Abbildung 69: Cadmiumgehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm)	135
Abbildung 70: Arsengehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm)	136
Abbildung 71: Quecksilbergehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm).....	137
Abbildung 72: Cadmiumgehalte im Mündungsgebiet der Warthe in die Oder a) Schwebstoff, b) Sediment (Fraktion < 20 µm).....	138
Abbildung 73: Bleigehalte im Mündungsgebiet der Warthe in die Oder a) Schwebstoff, b) Sediment (Fraktion < 20 µm).....	138
Abbildung 74: Zinkgehalte im Mündungsgebiet der Warthe in die Oder a) Schwebstoff, b) Sediment (Fraktion < 20 µm).....	139
Abbildung 75: Kupfergehalte im Mündungsgebiet der Warthe in die Oder a) Schwebstoff, b) Sediment (Fraktion < 20 µm).....	139
Abbildung 76: Nickelgehalte im Mündungsgebiet der Warthe in die Oder a) Schwebstoff, b) Sediment (Fraktion < 20 µm).....	139
Abbildung 77: Prozentuale Verteilung der Schwermetallionen auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für das Standardreferenzsediment LKSD-4	144
Abbildung 78: Prozentualer Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtsediment (< 2 mm) der für die sequentielle Extraktion ausgewählten Warthesproben.....	145
Abbildung 79: Prozentuale Verteilung von Chrom auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)	151
Abbildung 80: Prozentuale Verteilung von Mangan auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)	152
Abbildung 81: Prozentuale Verteilung von Eisen auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)	153
Abbildung 82: Prozentuale Verteilung von Cobalt auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)	154
Abbildung 83: Prozentuale Verteilung von Nickel auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)	155
Abbildung 84: Prozentuale Verteilung von Kupfer auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)	156
Abbildung 85: Prozentuale Verteilung von Zink auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)	157
Abbildung 86: Prozentuale Verteilung von Blei auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)	158
Abbildung 87: Prozentuale Verteilung von Cadmium auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)	159
Abbildung 88: Prozentuale Verteilung von Arsen auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)	160
Abbildung 89: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Sedimentprobe „Freiberger Mulde (Gesamtsediment < 2 mm)“	174
Abbildung 90: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Sedimentprobe „Freiberger Mulde (Feinkornfraktion < 20 µm)“	174

Abbildung 91: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Sedimentprobe „Zwickauer Mulde (Gesamtsediment < 2 mm)“	176
Abbildung 92: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Sedimentprobe „Zwickauer Mulde (Feinkornfraktion < 20 μm)“.....	176
Abbildung 93: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Sedimentprobe „Vereinigte Mulde (Feinkornfraktion < 20 μm)“.....	178
Abbildung 94: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“.....	182
Abbildung 95: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“.....	183
Abbildung 96: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-7“	184
Abbildung 97: Mögliche Koordination von AsO_4^{3-} -Tetraedern an $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3+}$ -Oktaeder.....	188
Abbildung 98: RDF-Darstellung der Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ an der As-K-Kante und FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale	193
Abbildung 99: RDF-Darstellung der Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ an der Fe-K-Kante..	194
Abbildung 100: RDF-Darstellung der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ an der As-K-Kante und FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale	195
Abbildung 101: RDF-Darstellung der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ an der Fe-K-Kante....	196
Abbildung 102: RDF-Darstellung der Probe „PN-11 (braun)“ an der As-K-Kante und FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale	197
Abbildung 103: RDF-Darstellung der Probe „PN-11 (braun)“ an der Fe-K-Kante	198
Abbildung 104: RDF-Darstellung der Probe „PN-7“ an der As-K-Kante und FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale	199
Abbildung 105: RDF-Darstellung der Probe „PN-7“ an der Fe-K-Kante.....	200
Abbildung 106: RDF-Darstellung der Probe „PN-3 (Stalaktit)“ an der As-K-Kante und FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale	201
Abbildung 107: RDF-Darstellung der Probe „PN-3 (Stalaktit)“ an der Fe-K-Kante.....	202
Abbildung 108: RDF-Darstellung der Probe „Freiberger Mulde (< 20 μm)“ der As-K-Kante und versuchter FT-Fit an die As-O-Schale	203
Abbildung 109: RDF-Darstellung der Probe „Freiberger Mulde (< 20 μm)“ an der Fe-K-Kante.....	204
Abbildung 110: Zusammenfassung der nach Fourier-Transformation erhaltenen, nicht phasen-korrigierten RD-Funktionen der untersuchten Proben an der As-K-Kante	205
Abbildung 111: Zusammenfassung der nach Fourier-Transformation erhaltenen, nicht phasen-korrigierten RD-Funktionen der untersuchten Proben an der Fe-K-Kante	206
Abbildung 112: XANES-Spektren an der Arsen-K-Kante: a) Standards und Referenzproben, b) Untersuchte Proben.....	207
Abbildung 113: XANES-Spektren an der Eisen-K-Kante: a) Standards und Referenzproben, b) Untersuchte Proben.....	208
Abbildung 114: PCA: Rekonstruktion der XANES-Spektren an der Eisen-K-Kante für die Proben „PN-1“, „PN-12“ und „PN-11 (braun)“	209
Abbildung 115: PCA: Rekonstruktion der XANES-Spektren an der Eisen-K-Kante für die Proben „PN-7“, „PN-3 (Stalaktit)“ und „Freiberger Mulde (< 20 μm)“.....	210

Abbildung 116: PCA: XANES-Spektren an der Eisen-K-Kante für die Referenzproben Pyrit, Arsenopyrit und Magnetit sowie deren Target-Transformierte	210
Abbildung 117: PCA: XANES-Spektren an der Eisen-K-Kante für die Referenzproben Hämatit, Brauneisenstein, Jarosit und Skorodit sowie ihre Target-Transformierte ...	211
Abbildung 118: LC-XANES-Fit an die Fe-XANES-Spektren für die Proben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“, „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ und „Freiberger Mulde (< 20µm)“	212
Abbildung 119: Verteilung der Schwermetalle Cr und Ni in den Sedimenten der Warthe.....	216
Abbildung 120: Verteilung der Schwermetalle Cu und Zn in den Sedimenten der Warthe.....	217
Abbildung 121: Verteilung der Schwermetalle Pb und Cd in den Sedimenten der Warthe.....	217
Abbildung 122: Verteilung der Schwermetalle Cr und Ni in den Sedimenten der Warthe.....	218
Abbildung 123: Verteilung der Schwermetalle Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg sowie As in den Warthe-Sedimenten (Gesamtbeprobung 5/00).....	218
Abbildung 124: Beprobung 5/00: Aluminiumgehalte im Sediment (< 20 µm)	224
Abbildung 125: Gesamtbeprobung 5/00: Relative Elementgehalte in den Sedimenten (< 20 µm), normiert auf den jeweiligen Aluminiumgehalt	226
Abbildung 126: Gesamtbeprobung 5/00: Relative Elementgehalte in den Sedimenten (< 20 µm), normiert auf den jeweiligen Aluminiumgehalt (weiter)	226
Abbildung 127: Eisen und Arsen: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion aller Proben	236
Abbildung 128: Messplatzaufbau für die XAFS-Messungen (schematisch).....	250
Abbildung 129: Messplatzaufbau an der A1 mit Ge-Detektor im Winkel von 90° zur Probenhalterung ..	251
Abbildung 130: Probenkammer und Probenwechsler an der A1	251
Abbildung 131: Probennahmeausrüstung.....	259
Abbildung 132: Probennahme - Warthe (5/00)	259

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typische Schadstoffemissionen aus verschiedenen Industriezweigen.....	8
Tabelle 2: Einige Funktionen von ausgewählten Spurenelementen.....	12
Tabelle 3: LD ₅₀ -Werte für einige Arsenverbindungen.....	17
Tabelle 4: Güteklassifizierung der LAWA für einige Nährstoffe, Salze und Summenkenngrößen im Wasser sowie für verschiedene Schwermetalle und Arsen im Schwebstoff	24
Tabelle 5: Klassifizierung der Oberflächenwässer in Polen für ausgewählte Parameter und Elemente (Gesamtgehalte).....	25
Tabelle 6: Phasenspezifische Extraktionsmethoden für Schwermetallionen in kontaminierten Feststoffen.....	47
Tabelle 7: Aufschlüsselung der Probenbezeichnungen für die Warthebeprobungen.....	89
Tabelle 8: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte einiger physikalischer und chemischer Parameter der Wasserphase bei der Warthebeprobung 5/98	92
Tabelle 9: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte einiger physikalischer und chemischer Parameter der Wasserphase bei den Warthebeprobungen 11/98, 6/99 und 5/00	93
Tabelle 10: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte einiger photometrisch bestimmter Nährstoffe in der Wasserphase bei der Warthebeprobung 5/98	94
Tabelle 11: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte einiger photometrisch bestimmter Nährstoffe in der Wasserphase bei den Warthebeprobungen 11/98, 6/99 und 5/00	95
Tabelle 12: Aufschlüsselung der Probenbezeichnungen für die Beprobungen der Warthemündung (5/98, 11/98, 6/99 und 5/00) und des Oderabschnitts um deren Mündungsbereich	98
Tabelle 13: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte von vor Ort gemessenem pH-Wert und Redoxpotential im Sediment bei den Warthebeprobungen 5/98, 11/98, 6/99 und 5/00	102
Tabelle 14: Nach DIN 32645 errechnete TRFA- und ICP-MS-Nachweisgrenzen für einige Elemente in Wasser- und Sedimentproben.....	111
Tabelle 15: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cr, Fe, Mn, Co und Ni im Wasser der Warthe	113
Tabelle 16: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cu, Zn, Pb, Cd und As im Wasser der Warthe	114
Tabelle 17: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Al, K, Ca, Sr und Ba im Wasser der Warthe	115
Tabelle 18: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cr, Fe, Mn, Co und Ni in den Schwebstoffen der Warthe.....	117
Tabelle 19: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cu, Zn, Pb, Cd und As in den Schwebstoffen der Warthe.....	118
Tabelle 20: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Al, K, Ca, Sr und Ba in den Schwebstoffen der Warthe.....	119
Tabelle 21: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cr, Fe, Mn, Co und Ni in den Sedimenten der Warthe.....	122
Tabelle 22: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cu, Zn, Pb, Cd und As in den Sedimenten der Warthe.....	123
Tabelle 23: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Al, K, Ca, Sr und Ba in den Sedimenten der Warthe.....	124

Tabelle 24: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für das Element Hg in den Sedimenten der Warthe.....	125
Tabelle 25: Verwendete sequentielle chemische Extraktionsfolge	141
Tabelle 26: Gesamtanalyse des Standardreferenzsediments LKSD-4.....	142
Tabelle 27: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des unbehandelten Warthesediments „WA01ZA-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)	146
Tabelle 28: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des oxidierten Warthesediments „WA01ZA-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)	146
Tabelle 29: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des unbehandelten Warthesediments „WA08ABD-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm) ..	147
Tabelle 30: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des oxidierten Warthesediments „WA08ABD-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)	147
Tabelle 31: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des unbehandelten Warthesediments „WA10GW-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)...	148
Tabelle 32: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des oxidierten Warthesediments „WA10GW-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)	148
Tabelle 33: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des unbehandelten Warthesediments „WA2CZ-6/99“; Gesamtsediment (< 2 mm)	149
Tabelle 34: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des oxidierten Warthesediments „WA2CZ-6/99“; Gesamtsediment (< 2 mm)	149
Tabelle 35: Im Rahmen der Speziesanalytik verwendete Sedimentproben aus der Mulde sowie Proben aus dem Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“	163
Tabelle 36: Glühverluste in den verwendeten Feststoffproben	164
Tabelle 37: C-, H-, N- und S-Gehalte der verwendeten Feststoffproben	165
Tabelle 38: Elementgehalte in den untersuchten Flusssedimenten aus der Mulde vom April 2001; Totalaufschlüsse der Feinkornfraktion (< 20 µm)	166
Tabelle 39: Elementgehalte sowie Elementverhältnisse in den untersuchten Flusssedimenten aus der Mulde vom April 2001; Totalaufschlüsse des Gesamtsedimentes (< 2 mm)	167
Tabelle 40: Elementgehalte in den untersuchten Bergwerksproben „PN-1“, „PN-12“ und „PN-11 (braun)“ vom Juli 2001; Totalaufschlüsse	168
Tabelle 41: Elementgehalte in den untersuchten Bergwerksproben „PN-7“ und „PN-3 (Stalaktit)“ vom Juli 2001; Totalaufschlüsse	168
Tabelle 42: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des Flusssediments aus der „Freiberger Mulde“ bei Erln; (Gesamtfraktion < 2 mm)	171
Tabelle 43: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des Flusssediments aus der „Freiberger Mulde“ bei Erln (Feinkornfraktion < 20 µm).....	171
Tabelle 44: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des Flusssediments aus der „Zwickauer Mulde“ bei Sermuth (Gesamtfraktion < 2 mm)	172
Tabelle 45: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des Flusssediments aus der „Zwickauer Mulde“ bei Sermuth (Feinkornfraktion < 20 µm).....	172
Tabelle 46: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des Flusssediments aus der „Vereinigte Mulde“ bei Bad Düben (Feinkornfraktion < 20 µm)	173

Tabelle 47: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ aus der „ <i>Himmelfahrt Fundgrube</i> “	180
Tabelle 48: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ aus der „ <i>Himmelfahrt Fundgrube</i> “	181
Tabelle 49: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-7“ aus der „ <i>Himmelfahrt Fundgrube</i> “	181
Tabelle 50: Zusammenfassung der EXAFS-Fitergebnisse an der As-K-Kante	205
Tabelle 51: Mittlere Schwermetallkonzentrationen und deren Standardabweichungen in Sedimenten von Warthe, Oder, Elbe Rhein und Neckar sowie Güteklassen nach LAWA	227
Tabelle 52: Vergleich der Minima, Maxima und Medianen ausgewählter Schwermetalle in den Sedimenten der Warthe und der Mulde	229
Tabelle 53: Aufschlüsse: Verwendete Chemikalien und Programme (Milestone MLS 1200)	260
Tabelle 54: Geräte- und Messparameter für die Zerstäuber-ICP-MS PE/Selex Elan 6000 bei der Analyse von Umweltproben	263

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
ARGE Elbe	Arbeitsgemeinschaft Elbe
AOX	Absorbierbares organisch gebundenes Halogen
BCR	Community Bureau of Reference (EU, Brüssel)
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
DMA	Dimethylarsinsäure
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
GF-AAS	Graphitrohrofen-Atomabsorptionsspektrometrie
HELCOM	Helsinki-Kommission
HSAB	Empirisches Konzept der harten Säuren und Basen
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
I_{Geo}	Geoakkumulationsindex
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz des Elbe
IKSO	Internationale Kommission zum Schutz des Oder
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
IOP	Internationales Oderprojekt
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LD ₅₀ -Wert	Letale Dosis (50 %)
MMA	Monomethylarsonsäure
MIP	Mikrowellenplasma
NEXAFS	Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure
NOEC	No observed effect concentration
PCA	Principal Component Analysis
SQI	Sediment-Qualitätsindex
TOC	Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff
TS	Trockensediment
TRFA	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence
UBA	Umweltbundesamt
WHO	World Health Organization
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
XAFS	X-Ray Absorption Fine Structure
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy

1 Einleitung und Problemstellung

Die rasante Industrialisierung in den letzten 100 Jahren sowie die damit einhergehende effektive Ausbeutung natürlicher Ressourcen findet ihren positiven Ausdruck in der Zunahme des allgemeinen Lebensstandards. Als eine Schattenseite dieser Entwicklung ist jedoch ein erhöhter Eintrag von Schadstoffen in die Umwelt und damit in die aquatischen Systeme (Oberflächen- und Grundwässer) zu verzeichnen.

Da Wasser einerseits lebensnotwendig und andererseits ein fundamentaler Bestandteil vieler industrieller Prozesse ist, gilt es die natürlichen Wasserressourcen zu schützen. Während im Westen Europas bereits in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts damit begonnen wurde, als Voraussetzung für die Beseitigung der Kontaminationen Schadstofffrachten in aquatischen Systemen aufzuzeigen, zu klassifizieren und hinsichtlich ihrer Toxizität auf den Menschen und die ihn umgebenden Ökosysteme zu untersuchen, gab es in den ehemaligen Ostblockstaaten entweder keine derartige systematische Schadstofferfassung oder aber deren Ergebnisse waren nicht öffentlich zugänglich.

Nach dem Zusammenbruch des sozialistischen Systems und dem Zerfall des Ostblocks in den 90er Jahren sind endlich auch die Fließgewässer Osteuropas sowie die alten Ost-West-Grenzflüsse Oder und Elbe für eine vollständige und unabhängige Schadstofferfassung und Bewertung zugänglich geworden. Die Untersuchung dieser Flusssysteme, die aufgrund veralteter Produktionstechniken sowie fehlender bzw. unzureichender Kläranlagen zum Teil hochkontaminiert sind, ist gerade auch im Hinblick auf die Osterweiterung der Europäischen Union von besonderem Interesse.

Um eine vollständige und vereinheitlichte Bewertung von europäischen Gewässersystemen zu forcieren und die jeweiligen nationalen Bestimmungen [1] zu harmonisieren, wurde in den letzten Jahren auf europäischer Ebene eine Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) [2] erarbeitet und in Kraft gesetzt, die unter anderem eine umfassende Charakterisierung der Flusssysteme Europas fordert. Voraussetzungen hierfür sind umfangreiche und detaillierte Bestandsaufnahmen zur Schadstoffsituation in den jeweiligen Fließgewässern.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur vollständigen Charakterisierung wichtiger europäischer Flüsse hinsichtlich der Schadstoffsituation leisten sowie Erkenntnisse zum Bindungsverhalten von Schadstoffen in und zum Remobilisierungsverhalten aus Sedimenten bringen. Dabei soll über einen Zeitraum von mehreren Jahren die Belastungssituation der Warthe hinsichtlich umweltrelevanter Schwermetallgehalte und anderer Schadstoffe untersucht werden, wobei ein Ziel die Herausarbeitung regionaler Unterschiede darstellt. Da vergleichbare Studien für die Warthe als wichtigstem Nebenfluss der Oder bislang noch nicht existierten, sollen hier sowohl die Kompartimente Wasser und Schwebstoff als auch die Sedimente berücksichtigt werden. Die Schwermetallbelastung soll dabei bewertet und mit Ergebnissen aus Untersuchungen anderer mitteleuropäischen Flusssysteme verglichen werden.

Gleichzeitig soll über Extraktionsversuche gezeigt werden, ob und inwieweit sich das Mobilisierungsverhalten von Schadstoffen aus stark belasteten Warthesedimenten

verschiebt, wenn sich die Redoxverhältnisse im Sediment z.B. infolge von Sauerstoffzutritt durch Sedimentverfrachtungen im Zuge von regelmäßig wiederkehrenden Hochwasser-Ereignissen ändern.

Weiterhin sollen unterschiedliche Sedimente der Mulde und Krusten des Freiberger Grubenreviers mit chemischen und physikalischen Methoden charakterisiert werden, um vergleichende Aussagen über das Bindungsverhalten der Schadstoffe in diesen natürlichen Proben möglich zu machen. Dies ist von besonderem Interesse, da die Gruben- und Haldenwässer in den verschiedenen Bergbaurevieren des Sächsischen Erzgebirges sowie die diesem Gebiet entspringende Mulde in Bezug auf verschiedene Schwermetalle und Arsen als stark belastet gelten.

Ziel soll u.a. sein, mögliche Parallelen bzw. Unterschiede zwischen dem Bindungsverhalten von Arsen und Eisen in Krusten aus dem Freiberger Grubenraum und Sedimenten der Mulde herauszuarbeiten, um die Entstehung sowie das Umweltverhalten von hoch kontaminierten Sedimenten besser zu verstehen. Dabei soll auch ein Vergleich der gewählten Untersuchungsmethoden erfolgen, wobei Vor- und Nachteile aufgezeigt werden sollen.

2 Allgemeine Grundlagen

Zu den Schadstoffen, die in Fließgewässern eine wichtige Rolle im ökologischen Haushalt spielen, zählen neben organischen Verbindungen und Nährstoffen auch Schwer- und Halbmetalle [3]. Sie werden aus ihrer natürlichen, geochemisch stabilen Umgebung durch verschiedene Prozesse freigesetzt. Hierbei sind anthropogene Einflüsse (Bergbau und Erzverarbeitung, Güterproduktion, Abfalldeponierung oder –verbrennung) aber auch natürliche Quellen (Verwitterungsprozesse, Auswaschung u.a.) beteiligt. Die Schadstoffe können sich in Sedimenten, aber auch in Tieren und Pflanzen anreichern und dort ihre gegebenenfalls toxischen Wirkungen entfalten. Zudem besteht die Gefahr, dass sie über die Nahrungskette letztendlich den Menschen gesundheitlich beeinträchtigen [4].

Aus diesen Gründen ist eine detaillierte Bestandsaufnahme der Schadstoffsituation in Fließgewässern sowie eine systematische Überwachung dieser Gewässer von besonderem Interesse. Es gibt zahlreiche nationale und internationale Anstrengungen, um die Datenerhebung in Bezug auf Schadstoffbelastungen in den Fließgewässern Europas voranzutreiben und eine Basis für Sanierungskonzepte zu schaffen. Zu ihnen gehören die vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekte „Die Schadstoffsituation im Odersystem“ [5], [6] und die „Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung im Muldesystem“ [7], [8], deren Initiierungen, Absichten und Zielsetzungen im folgenden kurz skizziert werden sollen.

Im Rahmen der Vorgaben der Helsinki-Kommission (HELCOM) und der Internationalen Kommission zum Schutz der Oder (IKSO) kommt der Sanierung der Oder und ihrer Nebenflüsse eine große Bedeutung zu, um den Schadstoffeintrag in die Ostsee maßgeblich zu senken [9]. Für die Festlegung von Sanierungsmaßnahmen ist die Charakterisierung der Schadstoffsituation der Oder und ihrer Nebenflüsse eine wesentliche Voraussetzung. Dies war Ziel des von Mai 1997 bis Juli 2001 laufenden Internationalen Oderprojekts (IOP), einem deutsch-polnischen Verbundprojekt, an dem zwölf wissenschaftliche Institutionen aus den Bereichen Analytische Chemie, Gewässerkunde, Landwirtschaft, Mineralogie und Geologie mitwirkten. Es wurde finanziell vom BMBF und der Stiftung für Deutsch-Polnische Zusammenarbeit unterstützt. Die genaue Aufgabe bestand darin, über einen Zeitraum von vier Jahren detaillierte Untersuchungen über die Art der Schadstoffe und ihre Verteilung in der Oder und deren wichtigsten Nebenflüssen durchzuführen, um so Kenntnisse über die Schadstoffbelastung, die Dynamik der Schadstoffverteilung sowie das Schadstoffverhalten in der Oder und dem Stettiner Haff zu erhalten [10].

Zu den wichtigsten Nebenflüssen der Oder gehört die Warthe. Sie mündet Höhe Kostrzyn in den Oderunterlauf und beeinflusst mit einem Wassereinzugsgebiet, das etwa halb so groß ist wie das der gesamten Oder, die Wasserqualität der unteren Oder und des Stettiner Haffs maßgeblich [11].

Ein weiterer europäischer Fluss von großer Bedeutung für die Wasser- und Landwirtschaft, Schifffahrt und Industrie aber auch im Hinblick auf die ökologische Relevanz ist die Elbe. Um den Vorgaben der Internationalen Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE) in Bezug auf eine naturverträgliche Nutzung dieses Gewässersystems Rechnung zu tragen, wurde vom BMBF der Projektverbund Elbe 2000 initiiert [12]. Um innerhalb dieses Projektes den Einfluss der Nebenflüsse der Elbe auf deren Schadstoffbelastung mitzuberücksichtigen, wurde ein zweiphasiges Verbundprojekt etabliert, das sich unter anderem mit der Schadstoffbelastung der Mulde beschäftigte [13]. Ein wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass die Mulde und ihre Nebenflüsse als Haupteinträger für Schwer- und Halbmetalle in die Elbe einzustufen sind.

Die Mulde entwässert die Metall- und Bergbauprovinz des Erzgebirges sowie die dicht besiedelten Industrieregionen um Chemnitz, Zwickau und Bitterfeld [14]. Die durch den Bergbau hervorgerufenen Einflüsse sind nach Aufgabe der Bergbauaktivitäten von besonderer Bedeutung. Infolge von Oxidationsprozessen durch Sauerstoffzutritt kommt es in den offenen und häufig gefluteten Grubenbauten zur teilweise drastischen Senkung des pH-Wertes der Grubenwässer. Dies führt zur Mobilisierung der toxischen Elemente Arsen und Uran, welche zusammen mit Fe, Mn, Ni, Cu, Cd, Zn, Pb und anderen Schwermetallen in starkem Maße durch die sauren Wässer aus dem Stoffengestein herausgewaschen werden, wobei es schließlich durch Verdünnungs- und weitere Oxidationsprozesse zur Fällungen von Eisen- und Manganoxidhydraten kommt. Diese Spezies binden durch Copräzipitation (Mitfällung) wiederum eine Vielzahl von umweltrelevanten Elementen. Ein Teil der aus den Bergwerken ausgewaschenen Schwermetallionen findet sich später in den Sedimenten der Mulde und Elbe wieder.

Im Rahmen des Verbund-Projektes „Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung im Muldesystem“, das auf den Ergebnissen der Untersuchungen zur Belastung der Mulde aufbaut, wurden verschiedene Analysenmethoden zur Charakterisierung von Fällungs- bzw. Rückhalteprodukten etabliert [7], [15]. Dabei standen insbesondere die Mulde als Entwässerungssystem des sächsischen Erzgebirges sowie die stillgelegten Grubenbauten im Raum Freiberg im Mittelpunkt der Untersuchungen.

2.1 Beurteilung von Schwermetallbelastungen in Sedimenten von Fließgewässern

Wenn von einem Gewässer die Rede ist, so beinhaltet dies weit mehr als die eigentliche Wasserphase. Nach DIN 4049, Teil 1 [16] gilt als Gewässer das in der Natur fließende oder stehende Wasser einschließlich Gewässerbett und Grundwasserleiter. Demzufolge ist zur Bestimmung der Gewässerbeschaffenheit nicht nur die Wasserphase zu betrachten.

Im Unterschied zu stehenden Gewässern spielt bei den Fließgewässern in weit stärkerem Maße der hydrodynamische Einfluss (über Niederschlagsmengen sowie daraus resultierende Abflussraten) eine Rolle in bezug auf Schadstofftransport und –verfrachtung und die damit einhergehende Remobilisierung von „gebundenen“ Schadstoffen.

2.1.1 Die Kompartimente Wasser, Schwebstoff und Sediment

In einem Fließgewässer ist, wie auch bei einem stehenden Gewässer, generell zwischen den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff und Sediment zu unterscheiden.

Während sich in der Wasserphase gelöste und suspendierte Stoffe befinden, stellt der Schwebstoff, der in der Wasserphase mittransportiert wird, ein hoch komplexes System von Stoffen unterschiedlicher Struktur und Eigenschaften dar.

Die Schwebstoffpartikel besitzen eine große spezifische Oberfläche und bestehen in der Regel aus mineralischen und z.T. hoch komplexen organischen Anteilen wie Plankton, Bakterien, Detritus, Eiweißflocken, Huminstoffen u.a. [17]. Daher spielen Schwebstoffe in Fließgewässern als Adsorptionspartner für Schwermetallionen und andere Schadstoffe eine große Rolle. Verschiedene Untersuchungen [18] zeigen, dass suspendierte partikuläre Substanz im Oderästuar hauptsächlich aus organischer Substanz (29 % - 76 %), biologischem Opal (18 % - 33 %), Quarz sowie biogenem und autogenem Calcit besteht. Der Schwebstoff ist Teil der Wasserphase eines aquatischen Systems und wird somit in ihr transportiert. Er stellt das Bindeglied dar zwischen dem Wasser selbst, in dem sich gelöste Mineral- und Schadstoffe befinden und dem Sediment.

Dieses befindet sich auf dem Gewässerbett oder bildet es teilweise sogar. Auch das Sediment ist nicht einfach zu beschreiben. Während der mineralische Anteil in aller Regel höher und der organische Anteil geringer ist als im Schwebstoff, ist die Chemie nicht minder komplex. Es ist zu unterscheiden zwischen den ersten Zentimetern der Sedimentschicht, in denen oxische Bedingungen vorherrschen und den tiefer liegenden Sedimentschichten, in denen durch mikrobielle Aktivität (Fäulnis- und andere Abbauprozesse) ein Sauerstoffmangel existiert, der teilweise zu anoxischen Bedingungen führt.

Zwischen diesen Phasen gibt es Wechselwirkungen, die zum Austausch von Schadstoffen führen. Während der Schwebstoff direkt in Wechselwirkung mit dem Wasser tritt, erfolgt die

Wechselwirkung des Sediments mit der Wasserphase über häufig senkrecht verlaufende kleine Poren im Sediment, die mit Porenwasser gefüllt sind. Schwebstoff und Sediment interagieren wiederum an der oberen Grenzschicht zum Sediment. Diese Interaktion wird maßgeblich durch hydrodynamische Einflüsse (über die Strömung) bestimmt.

2.1.2 Herkunft von Schwer- und Halbmetallen

Bei der Herkunft von Schwermetallen wird, wie bei anderen Schadstoffen auch, grundsätzlich zwischen *geogenen* und *anthropogenen Quellen* unterschieden.

Geogene Quellen sind natürliche Quellen; die Schwermetalle stammen aus Kohlen, Erdölen und Erzen, die über Grund- und Tiefenwasserquellen ausgewaschen werden. Wenn diese Quellen in Verbindung mit dem Oberflächenwasser stehen, können höhere Schwermetallkonzentrationen auch an die Oberfläche gelangen.

Die größere und für die industrialisierten Staaten maßgeblichere Gruppe von Schwermetallquellen sind die anthropogenen, die durch das Einwirken des Menschen entstanden oder zugänglich gemacht wurden. Hier sind vor allem zu nennen:

- *Aufbereitungsanlagen von Erzen und Metallen*
- *Industrielle und gewerbliche Quellen*
- *Landwirtschaftliche Quellen*
- *Kommunale Klär- und Abwasseranlagen*
- *Sickerwässer von Abraum- und Müllhalden*
- *Quellen aus Straßenverkehr und Haushalten*

Die Einträge von Schwer- und Halbmetallen in die Umwelt erfolgen vor allem durch mittelbare oder unmittelbare Einleitungen. Jedoch sind auch über den Luftweg oder durch Bodenauftrag bzw. Deponierung diffuse Einträge von Schadelementen in die Gewässer möglich, z.B. durch Düngemittel, Klärschlämme sowie Flugaschen aus Verbrennungsanlagen oder durch Baggerschlämme aus Wasserstraßenausbau und Instandsetzung bzw. Uferbefestigung und Bebauung (siehe Abbildung 1).

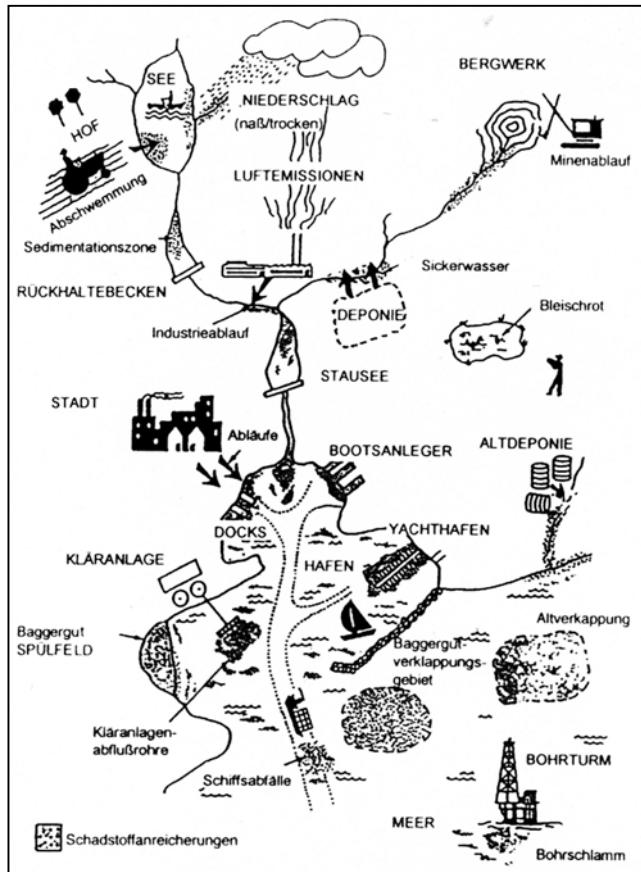


Abbildung 1: Herkunft von Schadstoffen in Gewässersedimenten nach Shea [19], [22]

Im folgenden ist eine Reihe weiterer anthropogener Quellen für einige Elemente aufgeführt [20]. So stammt u.a. Arsen aus Bergbau und Metallverarbeitung bzw. der Öl- und Kohlegewinnung sowie -aufbereitung.

Blei kann über Bergbau und Metallverarbeitung sowie durch Aktivitäten der chemischen Industrie und im Zuge von Batterieherstellung in die Umwelt gelangen.

Cadmium wird diffus emittiert über den Bergbau und die anschließende Metallverarbeitung bzw. während der Batterieherstellung sowie teilweise bei der Müllverbrennung bzw. -deponierung. Außerdem kann es durch kleine und mittelständische Betriebe (z.B. Kfz-Verzinkereien) zu einer diffusen, lokal sehr hohen Cadmiumbelastung kommen.

Chrom gelangt wiederum aus Bergbau und Metallverarbeitung, durch Reinigungsbetriebe sowie die chemische Industrie und insbesondere über Textil- und Lederverarbeitung in die Flüsse.

Kupfer und Zink schließlich stammen u.a. aus dem Bergbau und der Metallverarbeitung, aus Reinigungsbetrieben, chemischer Industrie und Elektronik-Industrie sowie der Gummi- und Plastikproduktion.

In Tabelle 1 ist eine Darstellung der möglichen Herkunft einiger Schwer- und Halbmetalle angegeben.

Tabelle 1: Typische Schadstoffemissionen aus verschiedenen Industriezweigen [20]

Industriezweig	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Se	Zn
Batterieherstellung		•			•	•		•
Bergbau/Metallverarbeitung	•	•	•	•	•	•	•	•
Chemische Industrie			•	•		•		
Chloralkaliproduktion		•	•		•	•		•
Elektronische Instrumente				•	•	•	•	
Farbenherstellung		•	•	•	•	•	•	
Gummi- und Plastikproduktion				•		•		•
Lederherstellung			•					
Oberflächenbearbeitung			•	•				•
Öl- und Kohleverarbeitung	•				•			
Papierherstellung						•		
Pestizidproduktion	•				•	•		•
Pharmazeutische Produktion	•					•		
Reinigungsbetriebe	•		•	•		•		•
Sprengstoffherstellung	•					•	•	
Textilien			•					

2.1.3 Die Rolle von Sedimenten im hydrologischen Kreislauf der Schwermetalle

Für die analytische Bewertung des Zustands eines Gewässers ist es wichtig zu wissen, dass es dabei generelle Unterschiede zwischen dem Verhalten der Kompartimente Wasser, Schwebstoff und Sediment gibt. Während die Kompartimente Wasser und Schwebstoff Auskunft über die momentane Belastungssituation zum Zeitpunkt der Probennahme geben, können die Sedimente als „*Langzeitgedächtnis*“ eines Flusssystems bezeichnet werden, d.h. sie geben mehr als nur die momentane Situation wieder.

Für die Einstufung der ökologischen Relevanz von Schwermetallen ist es notwendig, zu wissen, wie sich die Schwermetalle auf die einzelnen Kompartimente verteilen und in welcher Form die Schwermetallionen im aquatischen System vorkommen. Dies ist keineswegs trivial, da die chemischen Zusammenhänge, die die Verteilung von Schwermetallen beeinflussen, systemabhängig sind und dynamischen Veränderungen unterliegen. So sind häufig hoch komplexe Kreisläufe für die Verbreitung von Schadstoffen in der Umwelt verantwortlich [21], bei denen Metallionen z.B. über Verbrennung oder Verwitterung freigesetzt werden, dann über Staub bzw. Aerosole oder in gasförmigem Zustand gebunden über längere Strecken transportiert werden können, schließlich über Niederschläge in die Flüsse bzw. Ozeane gelangen, wo sie an Schwebstoffe gebunden teilweise absedimentieren und am Ende beim

Trockenfallen dieser Landstriche durch Verwitterungsprozesse z.T. wieder freigesetzt werden können (siehe Abbildung 2).

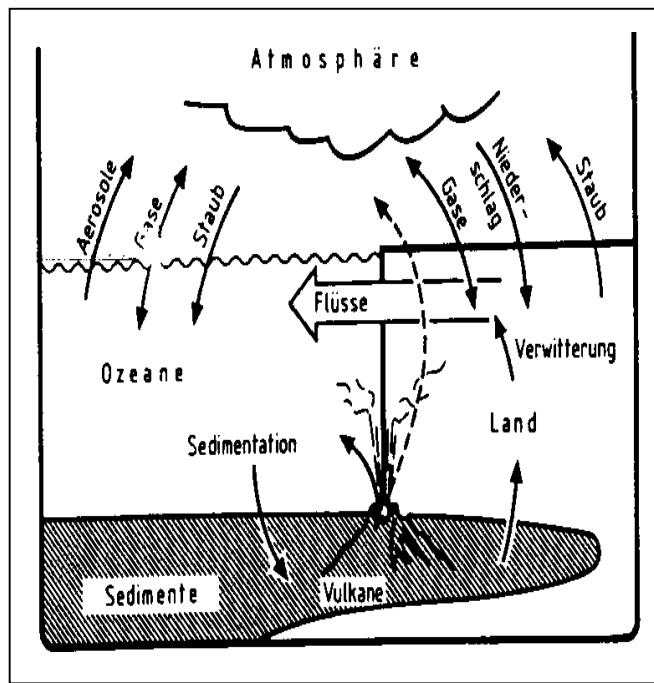
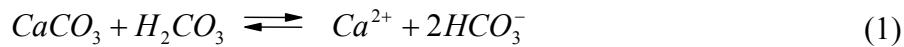


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der exogenen Metallionenkreisläufe [21]

Innerhalb eines solchen Kreislaufsystems spielt das aquatische System wiederum eine besondere Rolle. Auch dieses System ist in sich hoch komplex. In ihm werden Prozesse, die die Konzentrationen, Reaktivität und Bioverfügbarkeit der Metallionen bestimmen, durch *Sorption und Desorption, Fällung und Auflösung, Flockung, Agglomeration (Zusammenballung) und Komplexbildung* beeinflusst [3]. Auch spielen mikrobielle Ab- und Umbauprozesse wie z.B. die *Biomethylierung* oder andere biologische „Entgiftungsmechanismen“ eine Rolle. All diese Einflussfaktoren sind in einem Gewässer abhängig von Parametern wie z.B.:

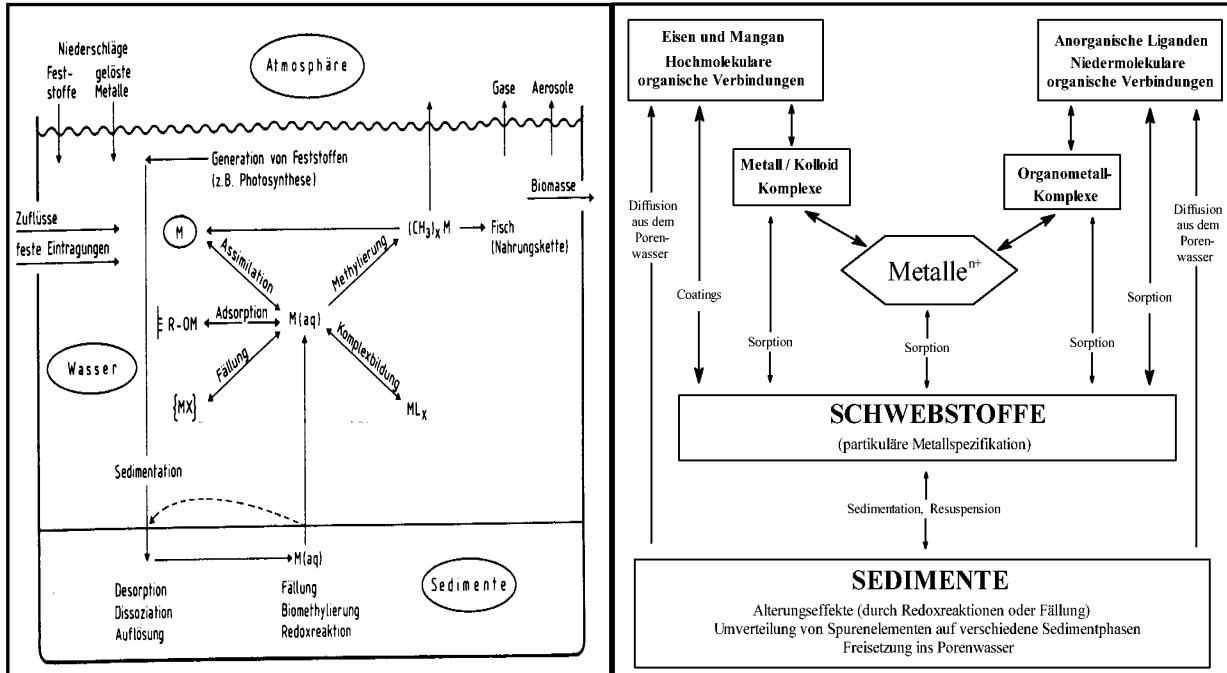
- *der Wassertemperatur und damit verbunden*
- *der biologischen Aktivität*
- *dem Schwebstoffangebot*
- *der Strömungsgeschwindigkeit und der Gewässerstruktur, die das Sedimentationsverhalten bestimmen*
- *der chemischen Beschaffenheit von Schwebstoff und Sedimenten sowie von Stoffen, die in der Wasserphase gelöst sind*
- *dem Sauerstoffangebot in der Wasserphase*
- *den Redoxverhältnissen*
- *dem pH-Wert*

Die Faktoren können untereinander abhängig sein oder sie unterliegen weiteren Einflüssen. So wird z.B. der pH-Wert in der Wasserphase häufig durch die Geomorphologie bestimmt. Sind z.B. kalkhaltige Gesteine oder Sedimente vorhanden, so wird es einen großen Anteil an gelöstem Calciumcarbonat geben. In einem solchem Fall kann es zur Pufferwirkung über das *Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht* kommen [22].



Diese Pufferkapazität des Wassers entfällt z.B., wenn das Fließsystem über Gesteinsformationen verläuft, die aus Granit gebildet werden. Lokal können auch Einleitungen von sauren oder stark alkalischen Abwässern (z.B. ungeklärte Abwässer aus Industrien oder Kommunen) zur Veränderung des pH-Wertes führen. Über größere Entfernung nivelliert sich dieser Effekt bei Fließgewässern jedoch schnell.

Schwermetalle liegen aus den genannten Gründen in aquatischen Systemen nicht als freie Ionen vor, sondern gebunden an Wassermoleküle, organische und anorganische Komplexliganden, kolloide Substanzen, mineralische und amorphe Feststoffe sowie Organismen. Abbildungen 3 und 4 geben einen Überblick über dieses komplexe Geschehen.



Während man die Stabilität von Schwermetall-Komplexverbindungen mit kleinen organischen oder anorganischen Liganden in der Literatur umfassend kennt, ist es nicht einfach, Stabilität und Bindungseigenschaften hochmolekularer Verbindungen wie z.B. die von Humin- oder Fulvinsäuren (sie entstehen durch die Zersetzung organischer Substanzen in der Natur) zu charakterisieren.

Es gibt im Wesentlichen zwei Grenzfälle, die Bindungen zwischen Metallionen und Liganden theoretisch beschreiben. Dies ist einerseits die elektrostatische Wechselwirkung und andererseits die kovalente Bindung. In der Natur liegen jedoch häufig Mischformen vor [23]. Unter Berücksichtigung elektrostatischer Wechselwirkungen und sterischer Effekte kann die Bindung der Schwermetallionen an bestimmte Feststoffe oder Kolloide auf ähnliche Weise beschrieben werden wie die Bindung der gelösten Liganden [24]. Schwermetallionen werden hier in der Regel über funktionelle Gruppen, in denen Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel als Donoratome wirken, gebunden [25]. In mineralischen Feststoffen sind Schwermetalle häufig über Ionengitter gebunden.

Auf der Basis des empirischen Konzepts der harten Säuren und Basen (HSAB) [24], [26], [27], [28] lassen sich etliche Bindungsformen von Schwermetallionen erklären. So gehören hier z.B. Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} und Co^{3+} zu den harten Säuren und bevorzugen daher „elektrostatische“ Bindungsformen mit harten Lewis-Basen (z.B.: F^- bzw. Cl^- oder Liganden mit Sauerstoffatom, wie OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), während weiche Säuren, wie z.B. Cu^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} oder Cd^{2+} bevorzugt mit weichen Basen (z.B.: S^{2-} , I^- oder SCN^-) eher „kovalent“ reagieren.

2.1.4 Toxikologie ausgewählter Schwer- und Halbmetalle

Die Eigenschaften und Wirkungen eines Elements auf die Umwelt hängen nicht nur von seiner Konzentration, sondern insbesondere auch von der chemischen Form (Spezies) ab, in der es vorliegt [29], [30]. Sie kann sich z.B. hinsichtlich der Oxidationsstufe, der organischen Substituenten oder der Komplexierung durch niedrig- oder makromolekulare Liganden unterscheiden.

Halb- und Schwermetalle sind ubiquitäre Bestandteile der Erdkruste und werden mit Nahrung, Wasser und Luft ständig in kleinen Mengen aufgenommen. Trotz der lebensnotwendigen Bedeutung einiger Metallionen als Spurenelemente sind die meisten Metallionen in höheren Dosen toxisch. Dies liegt nicht selten an der Veränderung ihrer Spezies. Viele Metallionen werden nach ihrer Aufnahme in den Organismus durch metabolische Prozesse, wie z.B. Oxidation, Reduktion oder Methylierung umgewandelt. Daher kann sich die eigentliche Wirkform des aufgenommenen und ausgeschiedenen Metallions deutlich unterscheiden. Sowohl die essentielle als auch die toxische Wirkform von Metallionen im Körper ist längst nicht für alle Metallionen bekannt. In Tabelle 2 sind einige Spurenelemente und ihre Funktion in biochemischen Stoffwechselprozessen dargestellt.

Tabelle 2: Einige Funktionen von ausgewählten Spurenelementen [31]

Element	Bestandteil von
Cobalt	Cobalamin (Vitamin B12)
Eisen	Cytochrome a,b,c,f; Cytochrom-c-Reduktase; Katalase; Peroxidasen; Hämoglobin; Ferritin u.a.
Kupfer	Cytochrom-Oxidase; Coeruloplasmin = Laccase; Uricase; Monoaminoxidase; Tyrosinase; Ascorbinsäureoxidase
Mangan	Arginase; Pyruvatcarboxylase; Malatenzym
Molybdän	Aldehydoxidase; Xanthinoxidase
Nickel	Urease
Selen	Glutathionperoxidase
Zink	Alkalischer Phosphatase; Alkoholdehydrogenase; Carboanhydrase; Carboxypeptidase; Glutamatdehydrogenase; Lactatdehydrogenase; Malatdehydrogenase
Zinn	Gastrin

Ob ein Schwermetall toxische Wirkung zeigt oder nicht, hängt somit neben der Konzentration insbesondere auch von der Spezies ab, in der es vorliegt [32]. Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, liegt die Gemeinsamkeit etlicher Metallionen in ihrer starken Affinität zu Thiol-Gruppen (z.B. in Proteinen) und ihrer Bereitschaft zur Bildung von Komplexen. Diese Eigenschaften spielen z.B. bei den Mechanismen, die Metallionenvergiftungen zugrunde liegen eine wichtige Rolle. Die komplexen biochemischen Mechanismen werden aber noch nicht bei allen Metallionen vollständig verstanden.

Neben den toxischen Wirkungen von Metallionen auf den Menschen (Humantoxikologie) gewinnen die ökotoxikologischen Bewertungen von Schadstoffen, auch von Metallionen, immer mehr an Bedeutung. Sowohl die Human- als auch die Ökotoxikologie sind äußerst wichtige Disziplinen für die Umweltchemie, die sich mit der Verteilung und dem Wirken von Chemikalien in der Umwelt beschäftigt. Zur Bewertung von Schadstoffen bezüglich ihrer umweltgefährdenden Potentiale werden Informationen zu deren Exposition und Wirkung benötigt. Faktoren für die Umweltexposition sind Art, Menge und zeitlicher Verlauf des Eintrags in die Umwelt, Ausbreitungsverhalten in Luft, Wasser und Boden, Akkumulation, Persistenz sowie Umwandlung bzw. Abbau [33]. Die Wirkung eines Schadstoffs kann sich beziehen auf Organismen (Menschen, Tiere, Pflanzen, Mikroorganismen), Ökosysteme, die natürliche Beschaffenheit von Luft, Wasser und Boden sowie deren Beziehungen untereinander [33]. Abbildung 5 gibt darüber einen systematischen Überblick.

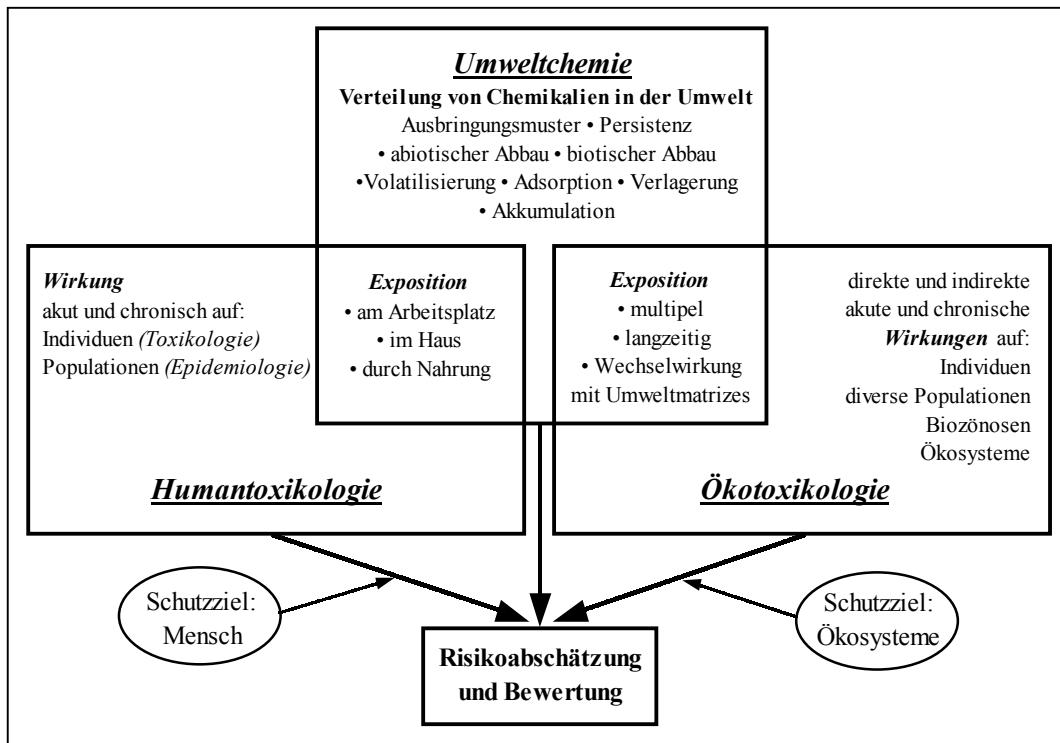


Abbildung 5: Beziehung zwischen Umweltchemie, Human- und Ökotoxikologie am Beispiel von Chemikalien nach Steinberg et. al. [22], [34]

Die human- bzw. ökotoxikologische Wirkung der unterschiedlichen Schwer- und Halbmetallionen sind in der Fachliteratur [3], [33], [35], [36], [37], [38], [39], [40] ausführlich beschrieben. An dieser Stelle soll deshalb nur auf die Toxikologie der für die vorliegende Arbeit maßgeblichen Elemente Cadmium und Arsen eingegangen werden. Beide Elemente wirken in der Regel toxisch.

• Cadmium (Cd)

Allgemeine und ökotoxikologische Aspekte [40]:

Cadmium kommt mineralisch gebunden als Cd^{2+} vergesellschaftet mit Zink vor. Es gelangt in erster Linie über anthropogene Einflüsse in die Umwelt und kann z.B. in Form von CdO-Partikeln (LD50-Wert (Ratte): 72 mg/kg [41]) durch Zinkerzverhüttung bzw. Zinkverarbeitung oder nach Verbrennung von Cd-haltigem Müll über große Flächen verteilt werden.

Cadmium zeigt in seiner ionischen Form aufgrund des Ionenradius (95 pm) große chemische Ähnlichkeit mit den biologisch sehr wichtigen Metallionen Zn^{2+} (Ionenradius: 74 pm) und Ca^{2+} (Ionenradius: 100 pm). Da es jedoch weicher (siehe auch Kapitel 2.1.3) und somit thiophiler ist als Zn^{2+} , kann es unter Umständen cysteinat-koordiniertes Zink aus bestimmten Enzymen verdrängen. In besonderen Fällen kann Cadmium sogar Calcium substituieren (z.B. in Knochengewebe). Aus diesen Gründen sind Schädigungen durch

Cadmiuminkorporation nicht nur beim Menschen, sondern auch bei anderen Säugetieren bekannt. Dabei kann die Aufnahme z.B. über hochbelastete wilde Pilze erfolgen, die Cadmium akkumulieren. Auch Krustentiere, verschiedene Mikroorganismen und sogar einige Pflanzen können über Metallothioneine bzw. cysteinreiche Peptide (Phytochelatine) Cadmium binden.

Metallothioneine haben je nach Organismus und Proteinvariante vermutlich unterschiedliche Aufgaben. Zum einen können sie Speicher- und „Pufferfunktionen“ für essentielle Elemente wie Zink und Kupfer übernehmen und sind somit wichtig für die Homöostase und den Transport dieser Metallionen. Zum anderen dienen sie möglicherweise der Detoxifikation von thiophilen Schadstoffen wie Cd(II), Silber(I) und Quecksilber(II). Schließlich können sehr thiolatreiche Proteine als Radikalfallen wirken und somit oxidierende freie Radikale wie $\cdot\text{OH}$ deaktivieren [40].

Im Gegensatz zu einigen anderen toxischen Elementen gelangt Cd^{2+} nur schwer in das zentrale Nervensystem von hochentwickelten Säugetieren, da es unter physiologischen Bedingungen nur schwer bioalkylierbar ist und die Entstehung von potentiell membrangängigen Organocadmiumverbindungen erschwert wird. Die Instabilität alkylierter Cadmiumspezies in aquatischen Medien hängt mit dem elektropositiven Charakter von Cadmium zusammen, der sich im relativ niedrigen Redoxpotential von $E = -0,40$ V widerspiegelt. (Im Vergleich [40]: entsprechende Verbindungen mit Hg (+0,85 V), mit Se (+0,20 V), mit Pb (-0,13 V), mit Sn (-0,15 V) oder mit As (-0,22 V); angegeben sind die Potentiale für die jeweils niedrigste stabile Oxidationsstufe bei pH 7).

Humantoxikologische Aspekte:

Durch den Gastrointestinaltrakt ist die Resorptionsquote von Cd-Verbindungen gering (< 10 %), wesentlich höher ist ihre Aufnahme über die Lunge in Form von Stäuben bzw. sehr fein verteilten Oxiden. Die Resorptionsquote liegt dabei bei bis zu 30 % der aufgenommenen Menge. Das resorbierte Cd^{2+} akkumuliert vor allem in der Leber und in der Niere. Dort wird es hauptsächlich an *Metallothioneine* gebunden. Die akut-toxische Wirkung von Cd-Verbindungen bei Aufnahme hoher Dosen ist durch lokale Reizungen, wie z.B. Brechdurchfälle oder Lungenödeme charakterisiert. Die chronische Einwirkung von Cd-Stäuben zeigt sich neben der Entzündung der Schleimhäute der Nase und des Rachens hauptsächlich durch Schädigungen der Lunge in Form von chronischer Bronchitis, Lungenfibrose und Lungenemphysem. Die orale Aufnahme von Cd-Verbindungen führt zu irreversiblen Nierenschäden und Knochenveränderungen in Form von Knochenerweichung (Osteomalazie) und Osteoporose. Chronische Cadmium-einwirkung führt zusätzlich zu Schädigungen der männlichen Keimzellen, der Herzkranzgefäße sowie zu Bluthochdruck. Im Tierversuch zeigten sich Cadmium-verbindungen als krebserzeugend.

- **Arsen (As)**

Allgemeine, ökotoxikologische sowie humantoxikologische Aspekte:

Arsen ist in der Natur in der Regel mineralisch als As(III) oder As(V) gebunden (siehe auch Kapitel 3.2.5.1). In wässrigen Umweltkompartimenten liegt gelöstes anorganisches Arsen anionisch gebunden als Arsenit (AsO_3^{3-}) bzw. als Arsenat (AsO_4^{3-}) vor. Aufgrund seines thiophilen Charakters können in stark schwefelreichen Böden und Sedimenten zudem die schwefelanalogen Anionen Thioarsenit und Thioarsenat sowie Oxo-thioarsenite auftreten. Im Schwebstaub der Luft werden vor allem letztere nachgewiesen [42].

Im Gegensatz zu Cadmium lässt sich Arsen gut biomethylieren. Dieser Prozess ist maßgebend für die Verbreitung von Arsenorganylen in der Umwelt [43]. Neben Bakterien und Pilzen sind auch Säugetiere und der menschliche Organismus dazu fähig, Arsenverbindungen zu methylieren, die Mechanismen sind jedoch verschieden. Schon in den 40er und 50er Jahren des 20. Jahrhunderts gab es von Challenger [44] Untersuchungen zur Arsenmethylierung im Schimmelpilz *S. brevicaulis*, wobei er für diesen Prozess eine alternierende Abfolge von Oxidations- und Reduktionsschritten annahm, bei dem „aktives Methionin“ (genauer: S-Adenosylmethionin (SAM) [45]) die Methylgruppe übertragen sollte. Diese These stützte sich u.a. auf Versuche mit $^{14}\text{CH}_3$ -markierten Methylierungsreagenzien [46]. SAM ist ein Sulfoniumsalz und überträgt die Methylgruppe als Carbokation-Intermediat. Deshalb muss sein Akzeptor ein nucleophiles Zentrum sein. Dieser von Challenger postulierte Mechanismus mit S-Adenosylmethionin als Methylgruppendonator wurde durch neuere Untersuchungen bestätigt [47]. Als mögliche Reduktionsmittel nach der oxidativen Addition der Methylgruppe sind vor allem Glutathion bzw. Dithiole bekannt geworden [48].

Neuere Untersuchungen an methanogenen und nichtmethanogenen Bakterien zeigten, dass auch etliche Bakterienarten arsenmethylierende Fähigkeiten besitzen [49]. Unter anaeroben Bedingungen ist dabei vermutlich Methylcobalamin der Methyl-Donor [50], wobei die Methylierung jedoch nicht direkt erfolgt, sondern über Coenzym M ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$) [51]. Die Mechanismen der Übertragung sind noch nicht vollständig geklärt, denkbar wären sowohl nucleophile als auch elektrophile Mechanismen unter Beteiligung von Methylcobalamin und Coenzym M. Einige Autoren vermuten auch eine Zwischenstufe mit einer Kobalt-Arsen-Bindung [52].

Grundsätzlich führt die Biomethylierung von Arsen durch Organismen letztendlich zu einem geochemischen Kreislauf des Arsens [53], welcher schematisch in der Abbildung 6 dargestellt ist.

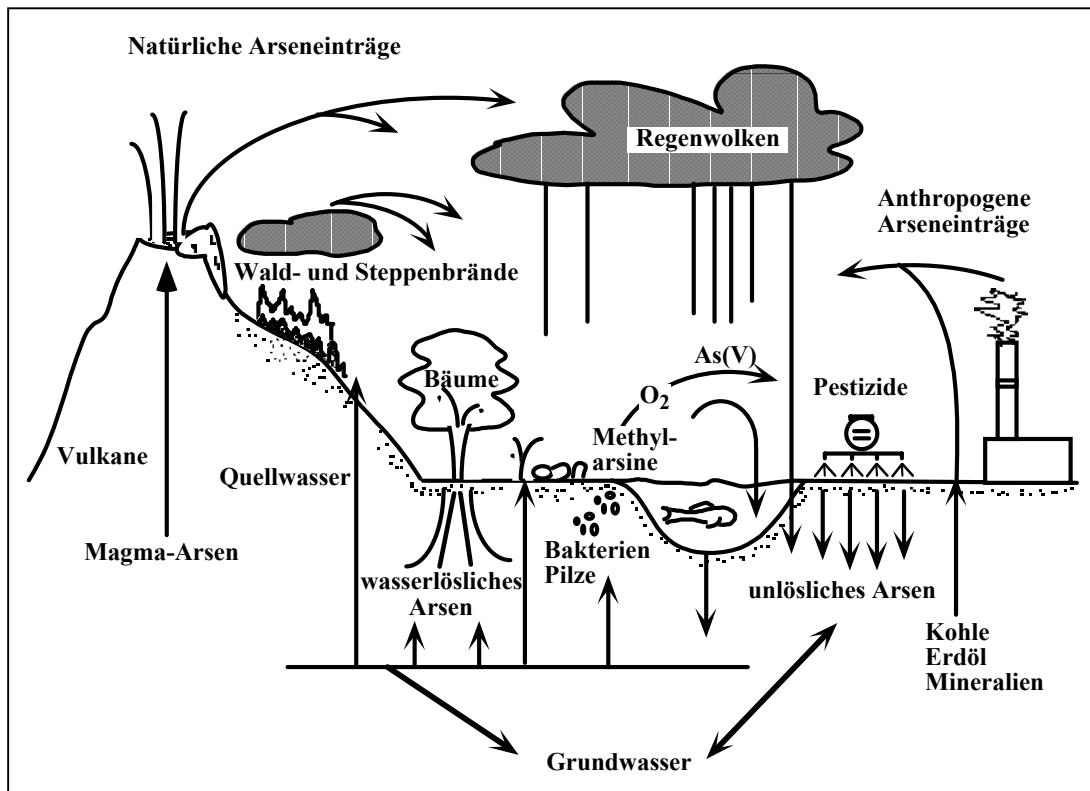


Abbildung 6: Arsenkreislauf in der Biosphäre [53]

Die Prozesse, die zur Verteilung von Arsen in der Umwelt führen, sind komplex. Von Interesse sind bei den Arsenorganylen vor allem die Mono- und Dimethyllderivate, die sowohl durch Biomethylierung entstehen, als auch industriell genutzt werden. Gelangen Arsenorganyle (z.B. durch den Austrag von Herbiziden) über das Oberflächenwasser in Flüsse und Meere, stellt sich zwischen den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff und Sediment ein dynamisches Adsorptions- bzw. Desorptionsgleichgewicht ein. In den Sedimenten können sie dann teilweise von Mikroorganismen über den Prozess der Biomethylierung erneut mobilisiert werden. Durch Verflüchtigung gelangen die methylierten Arsenverbindungen in die Atmosphäre, wo sie durch den Luftsauerstoff zu wasserlöslichen Verbindungen wie Monomethylarsinsäure (MMA: $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$) oder Dimethylarsinsäure (DMA: $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$) oxidiert werden können [54], [55]. Von dort gelangen sie z.B. über Niederschläge wieder in die Gewässer und Böden.

Obgleich sich MMA und DMA unter Laborbedingungen zu den entsprechenden Arsenen reduzieren lassen [56], werden sie in der Natur aufgrund ihrer relativen Stabilität nur in sehr geringem Maße abiotisch abgebaut. Auch die Demethylierung über Tiere und Pflanzen ist kaum wahrscheinlich [57], [58]. Lediglich von bestimmten Bakterien, z. B. bei *Pseudomonas sp.* ist bis heute bekannt, dass sie die Fähigkeit besitzen, Organoarsenverbindungen zu Arsenat abzubauen [59], [60], [61].

Damit gehört der biotische Abbau über diese Bakterien zu den wichtigsten Prozessen bei der Verringerung der Arsenorganylkonzentration in Böden.

Die Arsen-Toxizität hängt stark von der ArsenSpezies ab. So sind elementares Arsen und verschiedene schwer lösliche Arsenverbindungen erst dann toxisch, wenn sie nach oraler Aufnahme in Kontakt mit Speichel treten [62]. Generell gelten leicht lösliche anorganische ArsenSpezies, die gut resorbierbar sind, wie die meisten Arsenite (As III) und Arsenate (As) als toxisch und krebserregend [63]. Demgegenüber sind organische Arsenverbindungen, wie Monomethylarsonsäure (MMA) oder Dimethylarsinsäure (DMA) längst nicht so giftig (Tabelle 3), da sich wie im Folgenden skizziert, die Wirkpfade unterscheiden [64]. Die Giftigkeit organischer Arsenverbindungen nimmt mit zunehmender Methylierung weiter ab [65].

Tabelle 3: LD₅₀-Werte für einige Arsenverbindungen

Verbindung	LD ₅₀ -Wert (Ratte) [mg/kg]
Na ₃ AsO ₃	14
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	20
MeAsO(OH) ₂	1800
Me ₂ AsOOH	2600

Arsenite sind wegen der Inaktivierung von Enzymen durch die Bindung an Schwefelatome der Proteinthiolgruppen der Enzyme [66] und die Unterdrückung der Adenosintriphosphat-Bildung (ATP) [67] noch toxischer als Arsenate [68], [69], [70], [71]. Arsenate wiederum können aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zwischen Arsen und Phosphor in Organismen denselben metabolischen Wegen folgen wie Phosphat [72], [73], [74] und wirken in der Atmungskette daher bei der oxidativen Phosphorylierung als Entkoppler [75]. Diese Wege sind bei den organischen Arsenverbindungen aus sterischen Gründen kaum möglich. Aufgrund der geringeren Toxizität der Arsenorganyle könnte es sich bei der Biomethylierung von Arsenverbindungen somit um einen Entgiftungsmechanismus handeln [76]. Geringere Mengen des Methylierungsprodukts werden bei höher entwickelten Säugetieren relativ schnell über die Nieren ausgeschieden [77], [78], daher ist z.B. Säugetiermuskelfleisch nur sehr gering mit Arsen belastet. Im Gegensatz dazu gibt es z.B. bei Fischen keinen so effizienten Entgiftungsmechanismus. In ihrem Gewebe kann es zur Anreicherung in Form von Arsenobetain [(CH₃)₃As⁺CH₂COO⁻] kommen, wobei bis zu 188 µg Arsen pro g Muskelfleisch gemessen wurden [39], [79].

2.1.5 Basisparameter bei Fließgewässern

Bei der ökologischen Bewertung eines Gewässers spielen verschiedene Basisparameter eine wichtige Rolle. Zu ihnen gehören Luft- und Wassertemperaturen zum Zeitpunkt der Probennahme, die elektrische Leitfähigkeit des Wassers, die pH-Werte und Redoxpotentiale von Wasser und Sediment, Wasserabflussdaten, verschiedene Nährstoffgehalte, das Schwebstoffangebot, der Schwebstoff- sowie der Sedimentglühverlust, der Anteil $< 20 \mu\text{m}$ im Sediment sowie C-, H-, N- oder S-Gehalte in dieser Sedimentfraktion.

2.1.5.1 Physikalische und chemische Basisparameter [22]

Wassertemperaturen, pH-Werte sowie Nährstoffgehalte haben einen unmittelbaren Einfluss auf die Entwicklung von Kleinstlebewesen im Wasser. Diese wiederum sind maßgeblich bestimmt für Faktoren wie Schwebstoffangebot, Sauerstoffgehalt sowie Redoxverhältnisse, welche ihrerseits direkten Einfluss auf die Verteilung sowie die Spezies und damit die Bioverfügbarkeit relevanter Schadstoffe wie Schwer- und Halbmetallverbindungen haben.

So ist z.B. das Redoxpotential ein Maß für die relative chemische Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Komponenten innerhalb eines aquatischen Systems. Ein negativer Wert kennzeichnet ein chemisch reduzierendes Milieu. Bezugssystem ist die Normalwasserstoffelektrode: H_2/Pt . Ursachen für ein reduzierendes Milieu, wie es in tieferen Sedimentschichten vorgefunden wird, sind biologische Aktivitäten, die Sauerstoff verbrauchen (z.B. Fäulnis- und Zersetzungsprozesse). Der Sauerstoffmangel als Folge des Wirkens bestimmter Mikroorganismen ist die entscheidende Ursache für die am Ende anoxischen Bedingungen. Unter diesen Bedingungen liegen bestimmte Ionen in ihren tiefsten Oxidationsstufen vor (z.B. Eisen als Fe^{2+} , Mangan als Mn^{2+} oder Stickstoff in Form von NH_4^+). Die reduzierenden Bedingungen im Sediment sind vor allem dort sehr ausgeprägt, wo viel Laub und andere organische Bestandteile (wie Fäkalien aus ungeklärten Abwässern) durch niedrige Strömungsverhältnisse zu Boden sinken konnten.

Der pH-Wert im Sediment ist mitentscheidend dafür, welche Formen von Mikroorganismen dort vorhanden sind. Somit beeinflusst er indirekt aber auch auf ganz direkte Weise den Chemismus im Sediment, da unter stark sauren oder alkalischen Bedingungen andere Redoxreaktionen ablaufen können, als unter neutralen Bedingungen.

Die Glühverlustbestimmung als Summenparameter gibt bei Schwebstoffen und Sedimenten indirekt Auskunft über den organischen Anteil. Bei Temperaturen von 500-600 °C wird dieser Anteil zerstört, während der mineralische Anteil größtenteils noch nicht verglüht.

Hohe Kohlenstoffgehalte können z.B. durch die Zersetzung von pflanzlichen Materialien entstehen, während niedrige C-Gehalte (1 % bis 3 % Kohlenstoff in der Trockensubstanz) eher auf mineralische Sedimente hindeuten. In Gegenwart hoher Kohlenstoffgehalte ist es wahrscheinlich, dass auch der Wasserstoff überwiegend organisch gebunden ist. Ist der Wasserstoffgehalt jedoch trotz niedrigem Kohlenstoffgehalt relativ hoch, so deutet dies eher auf das Vorhandensein von Wasser in Form von Kristallwasser aus Mineralien hin.

Gründe für hohe N-Gehalte sind häufig stärkere biologische Aktivität, Einleitung kommunaler und industrieller Abwässer sowie Einflüsse aus der Landwirtschaft. Jedoch gibt es auch stickstoffhaltige Mineralien.

Beim Schwefel ist über eine reine Verbrennungsanalyse keine eindeutige Zuordnung in Bezug auf die Herkunft möglich. Der Schwefel kann sowohl organisch gebunden sein (z.B. in Form von SH-Gruppen bzw. Disulfidbrücken in Proteinen) als auch mineralisch vorkommen (z.B. als Sulfide oder Sulfate). Einen gewissen Anhaltspunkt bei der Zuordnung kann wiederum der Kohlenstoffanteil geben. Ist dieser sehr gering, während der Schwefelanteil hoch ist, deutet dies eher auf einen mineralischen Ursprung hin.

2.1.5.2 Nährstoffe und Eutrophierung

Als Nährstoffe bezeichnet man ganz allgemein Substanzen, die Grundlagen für den Stoffwechsel von Lebewesen darstellen. Diese Grundelemente sind für den Aufbau von Biomasse notwendig und werden bei dessen Abbau durch Mineralisation wieder freigesetzt. In Fließgewässern bilden Kohlenstoff (als HCO_3^-), Stickstoff (als Ammoniumsalze, Nitrite und Nitrate), Phosphor (als Phosphate) sowie Silicium (als Silikate) die Hauptmenge der Nährstoffe. Sie sind nicht nur natürlichen Ursprungs, sondern können in Form von Düngemitteln über Auswaschungseffekte durch Regenabfluss- bzw. Grundwasser in die Flüsse gelangen oder über kommunale Abwässer in Form von Waschmittelrückständen oder Fäkalien direkt in das Flusssystem gelangen. Geschieht dies im Übermaß, kann es zur Eutrophierung des Gewässers kommen. Daher ist eine Überwachung dieser Parameter wichtig für die Bestimmung der Wassergüte.

Bei den Quellen für die Stickstoffverbindungen gibt es einige Unterschiede. So ist das Vorhandensein von Nitrat entweder zurückzuführen auf einen Düngemitteleintrag (in mineralischer Form) oder auf die Biomineralisation organischer Stickstoffverbindungen. Ammoniumsalze und Amine werden häufig im oxischen Milieu durch die Tätigkeit nitrifizierender Bakterien über Nitrit bis zum Nitrat oxidiert. Jedoch kann es im anaeroben Milieu ebenfalls durch mikrobielle Reduktionsvorgänge zur Bildung von NH_3 bzw. NH_4^+ kommen. In Flussabschnitten mit ungeklärten kommunalen Einleitungen ist Ammoniumstickstoff in besonders hohen Konzentrationen zu finden. Ursachen hierfür sind

vor allem Einleitungen von Fäkalien. Diese sind in der Regel menschlichen Ursprungs, und fallen daher gehäuft in der Nähe größerer Siedlungen an. In ländlichen Gebieten mit Massentierhaltung kommt es zu ähnlichen Effekten.

Phosphate sind im natürlichen Oberflächenwasser und im schwach alkalischen Milieu meist als Hydrogenphosphat vorzufinden. Quellbäche, die anthropogen nicht beeinflusst sind, weisen eine Gesamtphosphatkonzentration $< 0,001 \text{ mg/L}$ auf. Höhere Werte lassen häufig auf Verunreinigungen durch kommunale Abwässer (z.B. über Waschmittel) und Landwirtschaft (über Dünger und Pflanzenschutzmittel) schließen.

Silikate werden sehr häufig in Waschmitteln zur Wasserenthärtung verwendet (z.B. über Alkalizeolithe wie Permutit) Die Na^+ -Ionen des Zeoliths werden dabei gegen Ca^{2+} -Ionen des harten Wassers ausgetauscht. Als Bestandteile der Waschmittel haben sie in der letzten Zeit immer mehr die Polyphosphate ersetzt [26]. Da sie als Kationen-Austauscher auch im aquatischen System eines Fließgewässers durchaus aktiv sein können, ist es sinnvoll, diese Kategorie von Stoffen ebenfalls zu erfassen.

2.1.6 Ansätze zur Bewertung von Schwer- und Halbmetallbelastungen in Fließgewässern

Der Gradmesser für die Bewertung des Zustands eines Gewässers ist die Gewässergüte. Nach DIN 4049, Teil 2 (1989) [80] wird als Gewässergüte die nach vorgegebenen Kriterien bewertete Gewässerbeschaffenheit bezeichnet.

Die Gewässerbeschaffenheit wiederum wird wiedergegeben durch zu bestimmende physikalische, chemische bzw. biologische Kenngrößen sowie Begriffe, die die Eigenschaften eines Gewässers zunächst wertfrei beschreiben sollen [22]. Für die Gewässergütebestimmung muss eine Bewertung der aufgeführten Kenngrößen erfolgen. Dies geschieht in der Regel unter Beachtung verschiedener Schutzziele (*Schutzgüter*) sowie Nutzungsansprüche an die Gewässer.

Es gibt eine Fülle von Kenngrößen, die die Gewässerbeschaffenheit wiedergeben sollen und eine Vielzahl von Kriterien, die zur Festlegung einer Gewässergüte dienen. Je nach Ansatz liegt der Schwerpunkt der Betrachtung mehr auf der Wasser- bzw. Schwebstoffphase oder aber es wird versucht, die Belastungssituation über die Sedimente zu charakterisieren [1].

Während Wasser und Schwebstoff Auskunft über die momentane Gewässersituation geben, lassen sich aus dem Sediment Informationen über die Schadstoffbelastung innerhalb eines gewissen zurückliegenden Zeitraums gewinnen. Es wird daher auch als das „*Gedächtnis eines Flusses*“ bezeichnet.

Historisch gesehen ist in Deutschland die Entwicklung des Saprobiensystems zur Bewertung der Gewässergüte von Bedeutung. In ihm wurden zunächst vier Zonen der Verunreinigung

durch organische Substanz unterschieden. Dies geschah durch die Beobachtung von Organismengemeinschaften in einem Fließgewässer nach Abwassereinleitung. Schutzgut war hier vorerst nur die Trinkwasserversorgung der umliegenden Bevölkerung. Dieses System wurde im Laufe der Zeit immer wieder verändert.

Die heute nach DIN 38410, Teil 1 (1988) [81] und 2 (1991) [82] geltende Bestimmung des Saprobiensindex geht auf Arbeiten von Zelinka und Marvan [83] sowie Buck [84] zurück. Die Norm beinhaltet eine neuere Überarbeitung des Saprobiensystems [85]. In ihr wurde eine saubere Trennung von Saprobiens- und Trophienindikatoren vorgenommen.

- *Saprobie*: Intensität des biologischen Abbaus (von organischen Stoffen). Zur Bewertung werden nur Organismen als Indikatorarten herangezogen, die vom Abbau organischer Stoffe und den dazugehörigen Begleitkriterien (z.B. Sauerstoffgehalt im Wasser) abhängen. Sie bezeichnet man als heterotrophe Organismen.
- *Trophie*: Intensität der Primärproduktion, d.h. Art und Menge von autotrophen Organismen (z.B. Algen und andere Pflanzen).

Das Saprobiensystem gehört zur Gruppe der biologisch ausgerichteten Gewässerbewertungssysteme. Es beschreibt den momentanen ökologischen Zustand eines Gewässers, lässt aber nur indirekt Aussagen über den physikalischen sowie chemischen Zustand zu. Dies kann bei bestimmten Fragestellungen problematisch sein, z.B. dann, wenn eine Zuordnung von Schadstoffen zu möglichen Quellen erfolgen soll oder das zukünftige Gefährdungspotential über Remobilisierung von Schadstoffen eingeschätzt werden muss.

Es gibt darüber hinaus eine ganze Anzahl von physikalisch sowie chemisch ausgerichtete Gewässer-Bewertungssysteme. In Deutschland sind zusätzlich zum Saprobiensystem Bewertungssysteme auf der Basis des I_{geo} -Index Müller bzw. Einstufungen über die chemische Gewässergüteklassifikation der Länderarbeitgemeinschaft Wasser (LAWA) üblich.

Bei dem *Klassifizierungssystem über den I_{geo} -Index* nach Müller et.al. [86], [87], [88] erfolgt die Festlegung der Bewertungsklassen über das Sediment auf geochemischer Basis unter Bezugnahme auf global bzw. regional gültige Hintergrunddaten.

Während synthetische organische Schadstoffe in der Umwelt eindeutig auf menschliches Wirken zurückzuführen sind, sind Schadstoffe wie Schwer- und Halbmetalle in chemisch gebundener Form Bestandteile der Geosphäre und der in ihr ablaufenden Prozesse. Das macht die Bewertung von Schwermetallkonzentrationen schwieriger, da natürliche Belastungen (Background [89]) mitberücksichtigt werden müssen.

Um in Bezug auf die Schwermetallgehalte von Sedimenten den geochemischen Background von anthropogenen Einflüssen unterscheiden zu können, sind aufwändige Untersuchungen notwendig, die Rückschlüsse auf den jeweils vorhandenen lokalen Background zulassen. Sie sind z.B. für den Einzugsbereich der Elbe im Rahmen der Ausarbeitung eines Bewertungssystems der Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe (ARGE/UBA) [90] durchgeführt worden. Wenn jedoch keine Daten über den Background vorliegen, wird häufig der Tongesteinstandard nach Turekian [91] und Wedepohl [92] für die Differenzierung zwischen geogenem Background und anthropogenen Einflüssen herangezogen.

Auf der Basis des Tonstandards werden nach Müller verschiedene Geoakkumulationsklassen definiert. Sie berechnen sich nach:

$$I_{Geo} = \log_2(C_n / 1,5 \cdot B_n)$$

C_n : gemessene Konzentration des Elements in der Korngrößenfraktion $< 20 \mu\text{m}$

B_n : Geochemischer Background des Elements im Tonstandard

Die Zuordnung der sich ergebenden Geoakkumulationsindices zu den Belastungsklassen erfolgt über ein siebenstufiges System. Es beginnt mit dem Index $I_{Geo} < 0$ (entspricht der I_{Geo} -Klasse 0, d.h. unbelastetes Sediment) und endet mit dem Index $I_{Geo} > 5$ (entspricht der I_{Geo} -Klasse 6, d.h. übermäßig belastetes Sediment).

Ein Vorteil dieser Art der Beurteilung der Sedimente im Hinblick auf eine Schwermetallbelastung ist die relativ einfache Gewinnung der Geoakkumulationsindices und die daraus erfolgende Zuordnung zu den Belastungsklassen.

Die Beurteilung eines bestimmten Schwermetallgehalts über die Aufteilung in natürliche und anthropogene Einflüsse ist aber durch die breite Streuung der Werte in unbelasteten Naturregionen infolge unterschiedlicher Geologie nicht immer sinnvoll. Außerdem bleiben human- oder ökotoxikologische Gesichtspunkte bei dieser Art der Einstufung unberücksichtigt.

In neueren Ansätzen wurde versucht, bei der Beurteilung der Sedimente ökotoxikologische Aspekte mit zu berücksichtigen [93], [94]. Hakanson [24] schlug einen „ecological risk index“ vor, der neben den Anreicherungsfaktoren auch einen „toxic response factor“ für jedes Element berücksichtigte. Hellmann [95] vereinigte die Ansätze von Müller und Hakanson. Er definierte einen Sediment-Qualitätsindex (SQI). Er wird durch das Aufsummieren der Schwermetallindices in elementabhängiger Gewichtung ermittelt. Dieser Ansatz ist wesentlich differenzierter als der Ansatz von Müller, weil mehrere Schwermetallgehalte berücksichtigt werden. Die Annahme des geogenen Backgrounds als pauschale Größe ist jedoch ein Nachteil, da die natürlichen Gehalte in den einzelnen Regionen stark schwanken können. Ein weiterer Nachteil solcher Einstufungen ist die Abschätzung von Faktoren, die ein Maß für die ökotoxischen Wirkungen eines Elements sein sollen.

Die Angaben des „toxic response factors“, eines Spreizungsfaktors a und eines Wichtungsfaktors B sind willkürlich, solange biologische Tests zur Abschätzung des ökotoxischen Potentials der Schwermetall-anreicherungen im Sediment fehlen. An der Etablierung solcher Testverfahren im Rahmen der „wirkungsbezogenen Analytik“ wird gearbeitet [96].

Einen anderen Ansatz stellen sequentielle chemische Extraktionsfolgen dar. Solange die biologischen Testverfahren noch nicht anerkannt sind, können auf diese Weise Aussagen über das Mobilisierungsverhalten von Schwermetallionen aus Sedimenten erhalten werden, die gewisse Rückschlüsse auf das ökotoxische Potential von kontaminierten Sedimenten erlauben.

Beim Klassifizierungssystem der Länderarbeitgemeinschaft Wasser (LAWA) erfolgt die Festlegung der Bewertungsklassen auf der Basis von sogenannten Referenz- bzw. Leitbildern. Als Referenzwerte für alle in der Natur vorkommenden Stoffe ergeben sich für das Leitbild des natürlichen oder potentiell natürlichen Zustandes mittlere geogene Hintergrundwerte. Naturfremde Stoffe dürfen nicht vorkommen bzw. nicht nachweisbar sein.

Eine weitere Säule dieser Klassifikation bilden die sogenannten Zielvorgaben, Orientierungswerte, die ein hohes Schutzniveau für die hier definierten Schutzgüter garantieren. Die wichtigsten Schutzgüter sind nach der BLAK-QZ-Konzeption der LAWA [97]:

- *Aquatische Lebensgemeinschaften*
- *Trinkwasserversorgung*
- *Berufs- und Angelfischerei*
- *Erholungsnutzung*
- *Landwirtschaft* (z.B. bezüglich Bewässerung, Viehtränke)
- *Schwebstoffe und Sedimente* (z.B. bezüglich Aufbringung auf landwirtschaftliche Nutzflächen)

Für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ wurden die Orientierungswerte auf der Grundlage ökotoxikologischer Untersuchungen über die NOEC-Werte (NOEC: no observed effect concentration) ermittelt. Dies geschah anhand von Organismen der vier trophischen Hauptebenen: Destruenten (Bakterien), Primärproduzenten (Algen), Primärkonsumenten (Wasserflöhe) und Sekundärkonsumenten (Fische). Die Werte für die anderen Schutzgüter orientieren sich teilweise an weiteren gesetzlichen Vorgaben, wie sie z.B. in der Trinkwasserverordnung [98] oder der Klärschlammverordnung [99] angegeben sind.

Auf dieser Basis wurde von der LAWA in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt (UBA) ein Klassifizierungssystem für 28 Industriechemikalien sowie verschiedene Nährstoffe, Salze und Summenparameter erarbeitet, das auszugsweise in Tabelle 4 dargestellt ist [100], [101]. Aufgeführt sind in dieser Tabelle für das Wasser die Grenzkonzentrationen für die Nährstoffe Nitrat, Nitrit, Ammoniumstickstoff und Ortho-Phosphat, für den Sauerstoffgehalt, die Kationen Chlorid und Sulfat, sowie die Summenparameter TOC (gesamter organisch gebundener Kohlenstoff) und AOX (absorbierbares organisch gebundenes Halogen). Für den Schwebstoff sind die Grenzkonzentrationen für sieben Schwermetalle sowie Arsen angegeben.

Die Gütekasse I dieser siebenstufigen Skala charakterisiert den Zustand ohne anthropogene Beeinträchtigung. Zielvorgabe ist die Obergrenze der Klasse II für das Schutzgut mit den strengsten Anforderungen an die Wasserqualität. Die nachfolgenden Klassen ergeben sich durch Multiplikation mit dem Faktor 2.

Tabelle 4: Güteklassifizierung der LAWA für einige Nährstoffe, Salze und Summenkenngrößen im Wasser sowie für verschiedene Schwermetalle und Arsen im Schwebstoff [101]

		I	I-II	II	II-III	III	III-IV	IV
Wasser								
NO ₃ -N	mg/L	≤1	≤1,5	≤2,5	≤5	≤10	≤20	>20
NO ₂ -N	mg/L	≤0,01	≤0,05	≤0,1	≤0,2	≤0,4	≤0,8	>0,8
NH ₄ -N	mg/L	≤0,04	≤0,1	≤0,3	≤0,6	≤1,2	≤2,4	>2,4
oPO ₄ -P	mg/L	≤0,02	≤0,04	≤0,1	≤0,2	≤0,4	≤0,8	>0,8
Sauerstoff	mg/L	>8	>7	>6	>5	>4	>2	≤2
Chlorid	mg/L	≤25	≤50	≤100	≤200	≤400	≤800	>800
Sulfat	mg/L	≤25	≤50	≤100	≤200	≤400	≤800	>800
TOC	mg/L	≤2	≤3	≤5	≤10	≤20	≤40	>40
AOX	µg/L	≤1	≤10	≤25	≤50	≤100	≤200	>200
Schwebstoff								
As	µg/g	≤5	≤15	≤30	≤60	≤120	≤240	>240
Pb	µg/g	≤25	≤50	≤100	≤200	≤400	≤800	>800
Cd	µg/g	≤0,3	≤0,6	≤1,2	≤2,4	≤4,8	≤9,6	>9,6
Cr	µg/g	≤80	≤90	≤100	≤200	≤400	≤800	>800
Cu	µg/g	≤20	≤40	≤60	≤120	≤240	≤480	>480
Ni	µg/g	≤30	≤40	≤50	≤100	≤200	≤400	>400
Hg	µg/g	≤0,2	≤0,4	≤0,8	≤1,6	≤3,2	≤6,4	>6,4
Zn	µg/g	≤100	≤150	≤200	≤400	≤800	≤1.600	>1.600

In anderen Ländern sind häufig andere Schutzziele definiert. Es werden daher gegebenenfalls auch andere Gewässergüteparameter bestimmt. Auch die Einstufungen bei der Bewertung einer Gewässergüte können daher verschieden sein. Dies gilt insbesondere für Nicht-EU-Länder. Sowohl die Oder als auch die Warthe sind in erster Linie polnische Flüsse. Daher ist es sinnvoll, einen Blick auf die bestehende Klassifizierung der Gewässergüte in Polen zu werfen.

In Polen erfolgt die Klassifizierung Fließgewässerqualität nutzungsbezogen anhand der Gesamtgehalte von 57 Kenngrößen in der Wasserphase, wie sie auszugsweise in Tabelle 5 angegeben sind. Es gibt vier Qualitätsklassen, die sich über die nachfolgend genannten Nutzungszwecke definieren [1], [102]:

- *Qualitätsklasse I*: Trinkwassergewinnung, saubere Industrien, schafft günstige Bedingungen für Salmonidenhabitare.
- *Qualitätsklasse II*: Geeignet für landwirtschaftliche Zwecke, Erholungsbedarf, schafft günstige Bedingungen für Nicht-Salmonidenhabitare.
- *Qualitätsklasse III*: Geeignet für industrielle Zwecke, Acker- und Gartenbau.
- *Qualitätsklasse IV*: Nicht nutzbare Wasserqualität.

Tabelle 5: Klassifizierung der Oberflächenwässer in Polen für ausgewählte Parameter und Elemente (Gesamtgehalte) [102]

	Einheit	Klasse I	Klasse II	Klasse III
pH-Wert		6,5 - 8,5	6,5 - 9,0	6,0 - 9,0
Leitfähigkeit	µS/cm	≤ 800	≤ 900	≤ 1200
Schwebmenge	mg/L	≤ 20	≤ 30	≤ 50
Sauerstoff	mg/L	≥ 6	≥ 5	≥ 4
NO₃-N	mg/L	≤ 5	≤ 7	≤ 15
NO₂-N	mg/L	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,06
NH₄⁺-N	mg/L	≤ 1,0	≤ 3,0	≤ 6,0
Phosphat	mg/L	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 1,0
Chlorid	mg/L	≤ 250	≤ 300	≤ 400
Sulfat	mg/L	≤ 150	≤ 200	≤ 250
Na	mg/L	≤ 100	≤ 120	≤ 150
K	mg/L	≤ 10	≤ 12	≤ 15
As	mg/L	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,2
Cd	mg/L	≤ 0,005	≤ 0,03	≤ 0,1
Cr ^{+3/+6}	mg/L	≤ 0,05 / ≤ 0,05	≤ 0,1 / ≤ 0,05	≤ 0,1 / ≤ 0,05
Cu	mg/L	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
Fe-total	mg/L	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 2,0
Mn	mg/L	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,8
Ni	mg/L	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 1,0
Pb	mg/L	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
Zn	mg/L	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2

Die Klasse IV der polnischen Klassifizierung für die Fließgewässerqualität ist erreicht, wenn die Grenzwerte der Klasse III überschritten werden.

Darüber hinaus wird in Polen für die Bewertung der organischen Belastung häufig die Hollandliste [103] verwendet.

Wie bei den vorangegangenen Ausführungen deutlich geworden ist, sind einheitliche Bewertungskriterien in Bezug auf die Gewässerqualität in vielen Fällen durchaus erstrebenswert. Auf EU-Ebene ist in dieser Richtung einiges geschehen.

So enthält der Anhang I des Kommissionsentwurfs zur EU-Richtlinie über die ökologische Qualität von Gewässern (8600/94 ENV 186, KOM(93) 680 endg. 94/0152 SYN) [1] eine allgemeine Aufstellung von Kriterien zur Beschreibung der Gewässerökologie, jedoch noch keine differenzierten und präzisen Vorgaben für die Schutzziele und Schutzniveaus. Dieser Entwurf ging schließlich in einem Vorschlag für eine Gewässerrahmenrichtlinie auf. Daraufhin wurde eine neue und präzisere Gewässerrahmenrichtlinie der EU (9710/98 ENV 300 PRO-COOP 104, Juni 1998) erarbeitet [1]. Die aus diesen Bemühungen hervorgegangene und im Jahr 2001 in Kraft getretene Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) [2] strebt eine integrierende und vereinheitlichende Bewertung von Gewässersystemen an.

Die Bewertung erfolgt auf der Grundlage von Gewässertypen, die über geologische, morphologische, chemische und biologische Charakteristika definiert werden. Dabei soll u.a. der einzugsgebietsspezifischen Bewirtschaftung Rechnung getragen werden.

Die nun notwendige Anpassung des jeweils geltenden nationalen Rechts an die Europäische Wasserrahmenrichtlinie wird einige Zeit in Anspruch nehmen. Dies gilt auch für Polen.

2.2 Schwer- und Halbmetallanalytik im Umweltbereich

Im Umweltbereich spielt neben der Luft- und Bodenüberwachung die Gewässeranalytik eine wichtige Rolle. Sie hat zum Ziel, eventuelle Belastungen durch human- bzw. ökotoxische Schadstoffe aufzudecken und Reaktions- bzw. Transportvorgänge aufzuklären.

Zu diesem Zweck ist es notwendig, aus einer übergeordneten Problemstellung eine analytische Fragestellung zu formulieren. Aus ihr muss dann eine Analysenstrategie erarbeitet werden, die das gesamte Analysenverfahren einschließt.

In einem Analysenverfahren sind Probennahme, Probenvorbereitung, Messung und Auswertung zusammengefasst. Die damit erhaltenen Ergebnisse führen schließlich zur analytischen Information. Diese muss im Rahmen der analytischen Fragestellung betrachtet werden und am Ende auf die übergeordnete Problemstellung projiziert werden [104], [105]. Abbildung 7 stellt die Einzelschritte des „Analytischen Prozesses“ dar.

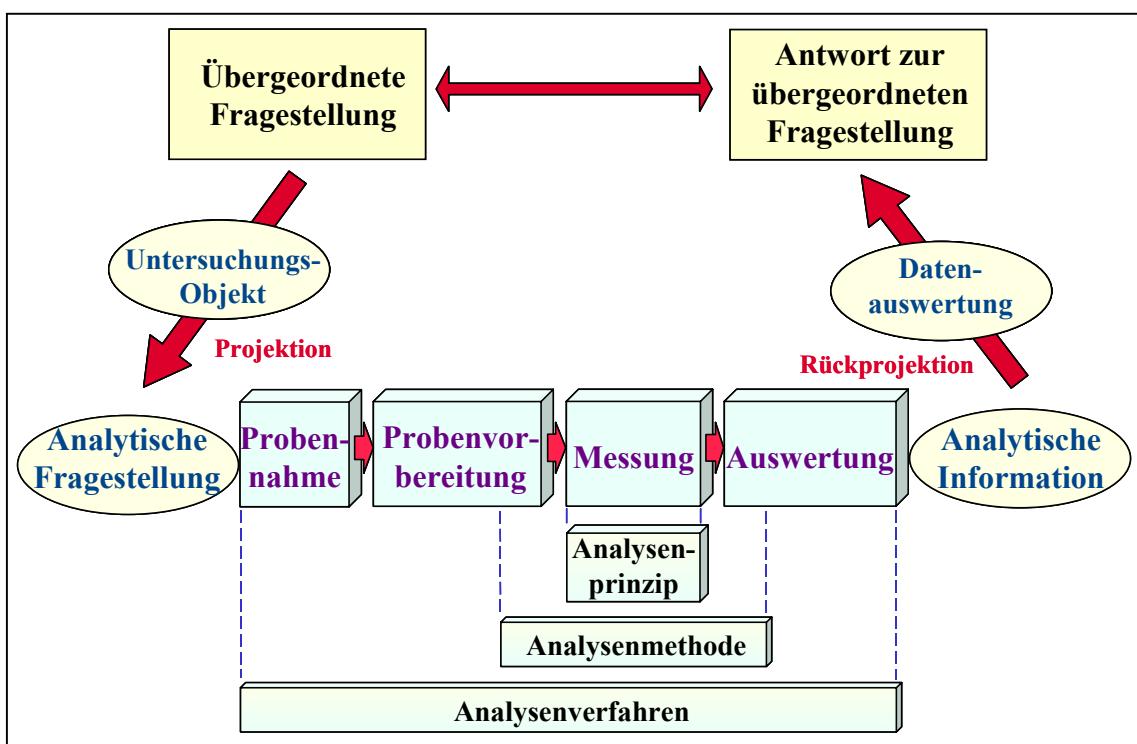


Abbildung 7: Der Analytische Prozess [104], [105]

Für die Gewässeranalytik bedeutet dies, dass überlegt werden muss, zu welchem Zweck an welchen Orten welche Proben genommen werden und wie sie konserviert, transportiert, aufbereitet und schließlich gemessen werden sollen.

Neben biologischen Parametern und physikalischen Parametern werden in der Gewässeranalytik üblicherweise (je nach analytischer Fragestellung) auch und vor allem chemische Parameter bestimmt. Dies können Summenparameter sein (z.B. Gesamtstickstoff-

oder Gesamtphosphorgehalt, TOC, DOC u.a.) oder einzelne organische Schadstoffe bzw. Schadstoffklassen. Darüber hinaus spielt die Elementanalytik, insbesondere die Analytik zur Bestimmung von Schwermetallen und Arsen eine wichtige Rolle. Die Qualifizierung und Quantifizierung ist schon wegen der Toxizität dieser Elemente und der damit verbundenen Notwendigkeit der Einhaltung von eventuell vorhandenen Grenzwerten von besonderer Bedeutung.

2.2.1 Probenarten und Probennahme

Nach Klärung der analytischen Fragestellung müssen die Modalitäten der Probennahme festgelegt werden, falls eine solche erforderlich ist. Da das Analysenergebnis stark von den Bedingungen abhängig ist, unter denen eine Probennahme erfolgt, ist im Vorfeld große Sorgfalt bei der Planung nötig. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Beprobung repräsentativ erfolgt und die Proben an den richtigen Orten genommen werden. Außerdem darf weder bei der Probennahme selbst, noch beim Transport oder bei der Lagerung der Proben eine Kontamination von außen erfolgen (z.B. durch falsch gewählte Probennahmegeräte oder Behälter). Auch muss gewährleistet sein, dass sich die Proben bis zur Probenaufbereitung nicht verändern (z.B. durch mikrobiologische Aktivitäten) [106], [107].

Will man Aussagen über Schwermetallbelastungen eines Flusses treffen, muss überlegt werden, ob eine Beprobung entlang des Flusslaufes ausreicht, um ein repräsentatives Bild zu erhalten oder ob auch Querprofile erstellt werden müssen. In jedem Fall ist zu klären, wo und in welchem Abstand die einzelnen Probennahmepunkte zu setzen sind. Dabei ist es sinnvoll vorab zu klären, ob und inwieweit die gewählten Probennahmepunkte überhaupt zugänglich sind. Des Weiteren muss festgelegt werden, welche Arten von Proben genommen werden sollen. Im Falle der Flussbeprobung gibt es zwei Medien, aus denen sich Proben gewinnen lassen: das Flusswasser und das Sediment (siehe Kapitel 2.1.1 und 2.1.3). Das Flusswasser lässt sich schon vor Ort über Filtration in eine reine Wasserprobe und eine Schwebstoffprobe aufteilen.

Wie schon beschrieben, stellt die Schwebstoffprobe das Bindeglied zwischen Wasser- und Sedimentphase dar. Zum Einen wird sie aus der Wasserphase gewonnen und gibt bei repräsentativer Entnahme zusammen mit der Wasserprobe Auskunft über die momentane Belastung des jeweiligen Probenabschnitts. Zum Anderen ist Schwebstoff die Grundlage für das Sediment.

Die Sedimentprobe lässt Rückschlüsse auf die langzeitliche Belastung des Flussabschnitts zu, da sich das Sediment im Flussbett über längere Zeit hinweg angesammelt hat. Soll hier ein zeitlicher Verlauf von Kontaminationen detailliert beschrieben werden, müssen Sedimentkerne untersucht werden. Sie werden mit speziellen Sedimentkernbohrern genommen und geben das jeweilige Tiefenprofil des Sediments wieder.

2.2.2 Probenlagerung und –vorbereitung

Es gibt eine ganze Reihe von Möglichkeiten, Umweltproben vor Ort zu nehmen. Dazu wird je nach Anforderung und finanziellen Möglichkeiten diverses Probennahme-Equipment angeboten. Zum Teil können Proben vor Ort aufgearbeitet werden. Einige chemische und physikalische Parameter müssen durch transportable Analysegeräte vor Ort bestimmt werden (z.B. mit pH-Metern, Messinstrumenten für Redoxpotentiale bzw. Sauerstoffgehalt sowie Photometern und dergleichen mehr).

Darüber hinaus ist die sorgfältige Behandlung und Konservierung von Proben, die später in einem stationären Labor weiter untersucht werden sollen, von großer Wichtigkeit. Dies gilt um so mehr, wenn die chemische Form von Elementen oder ihr Verteilungszustand zu bestimmen sind [108], denn die Änderung in den Bindungsformen kann signifikante Ausmaße annehmen und damit das Untersuchungsergebnis maßgeblich verfälschen [109], [110]. Es gibt eine ganze Reihe unterschiedlicher, auf die jeweilige Problematik abgestimmter Konservierungsverfahren von Umweltproben [111], [112], [113]. Für die einzelnen Bestimmungen ist eine umfassende Zusammenstellung der heute üblichen Konservierungs-techniken in DIN EN ISO 5667-3 (1996) [114] angegeben. Im Folgenden sollen nur einige Möglichkeiten der Probenbehandlung, Konservierung und Aufbereitung Erwähnung finden, die bei der Bestimmung von Schwermetallen in den aquatischen Kompartimenten Wasser, Schwebstoff und Sediment von Bedeutung sind.

2.2.2.1 Flusswasser- und Schwebstoffproben

Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Entnahme von Wasserproben aus Fließgewässern. Will man z.B. Tiefenprofile entlang einer Wassersäule im Gewässer erstellen (z.B. im Rahmen einer Cross-Section), so empfiehlt es sich, geschlossene Wasserschöpfapparaturen zu verwenden, die sich in einer bestimmten Wassertiefe öffnen und wieder schließen lassen. Die Beprobung erfolgt üblicherweise aus einem Boot heraus. Spielt die Wassertiefe keine tragende Rolle, so können für die Schwermetalluntersuchung die zu untersuchenden Wasserproben z.B. mit Hilfe einer Teleskopstange, an der sich eine gereinigte Polyethylenflasche befindet, aus dem Strömungsbereich des Flussabschnitts genommen werden.

Da die Schwermetallionen nicht nur gelöst vorliegen, sondern auch an Schwebstoffe adsorbiert sind und so weitertransportiert werden, kann je nach analytischer Fragestellung die Wasserprobe durch eine Druckfiltration (z.B. nach DIN 38409, Teil 2) vom Schwebstoff getrennt werden [112].

Das Filtrat wird in Polypropylen-Flaschen je nach Aufgabenstellung mit Salpetersäure oder Salzsäure angesäuert ($\text{pH} < 2$), um Adsorption an den Behälterinnenwänden zu unterbinden und anschließend bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ dunkel bis zur Analyse zwischengelagert.

Je nach Verwendungszweck kann für die Filtration z.B. ein Zelluloseacetatfilter (sinnvoll bei nachfolgenden Säureaufschlüssen) oder ein Glasfaserfilter (geeignet für die Glühverlustbestimmung) benutzt werden. Die Porenweite der Filter beträgt in der Regel 0,45 µm. Der Filterrückstand sollte mitsamt dem Filter bis zur weiteren Aufbereitung bei -20°C zwischengelagert werden.

2.2.2.2 Sedimentproben

Auch bei der Entnahme von Sedimentproben aus Fließgewässern gibt es unterschiedliche Ansätze. Je nachdem, ob Sedimentkerne genommen oder nur generell Oberflächensediment gesammelt werden soll, unterscheidet sich der Aufwand der Probengewinnung erheblich.

Es gibt verschiedene Stechvorrichtungen, um Sedimentkerne zu gewinnen. Der Kern kann dann vor Ort entweder komplett eingefroren werden oder er wird nach vorhergehender gründlicher Dokumentation zerteilt und die Abschnitte anschließend tiefgefroren.

Sollen nur Oberflächensedimente genommen werden, hängt es davon ab, aus welcher Tiefe diese Proben gewonnen werden müssen. Bei sehr tiefen Gewässern bedient man sich in der Regel eines Greifers, der an einem Seil hängend aus einem Boot heraus über den Grund gezogen wird und mit einer Schnappvorrichtung geschlossen werden kann. Ist das Gewässer nicht sehr tief, können für die nachfolgende Schwermetallanalyse die Sedimentproben mit einer Teleskopstange, an der sich ein Polyethylen-Behälter befindet, an die Oberfläche gefördert werden. Im Anschluss können die Oberflächensedimente in einem Polyethylen-Eimer gesammelt und mit einem Polypropylen-Löffel vorsichtig homogenisiert werden, um eine repräsentative Probe vom jeweiligen Probenpunkt zu erhalten. Dabei können auch der pH-Wert und das Redoxpotential des Sedimentes bestimmt werden. Je nach Aufgabenstellung kann das Sediment durch ein Polyethylen-Sieb (z.B. Maschenweite 2mm) in zuvor gereinigte Polyethylen-Behälter hineingesiebt werden, um Grobinhalt (z.B. Steine, Laub, Äste, Muscheln, etc.) zu entfernen. Diese Prozedur darf nicht sehr lange dauern, da sonst eventuell vorhandenes anoxisches Sediment in die oxische Phase überführt wird und sich damit die chemische Umgebung ändert. Die Polyethylen-Behälter müssen sofort eingefroren und bis zur weiteren Aufbereitung bei -20°C zwischengelagert werden.

2.2.3 Probenaufbereitung

Während die filtrierten und angesäuerten Wasserproben für die Elementanalytik in der Regel nicht oder nur mit verhältnismäßig wenig Aufwand aufgearbeitet werden müssen, ist dies für die Sedimente meist anders. Zwar gibt es Analysenprinzipien, bei denen der Aufwand für die Probenaufbereitung nicht sehr groß ist (wie z.B. bei der Slurry-ETV-ICP-MS [115]), jedoch haben diese Methoden einen begrenzten Einsatzbereich. In der Regel müssen die Sedimente getrocknet und anschließend aufgeschlossen werden.

Vor der Trocknung erfolgt häufig eine fraktionierte Nasssiebung des Rohsediments. Dabei wird meist unterteilt in die Sedimentfraktionen $< 2 \text{ mm}$, $< 200 \text{ } \mu\text{m}$, $< 63 \text{ } \mu\text{m}$ und $< 20 \text{ } \mu\text{m}$. Dies bietet die Möglichkeit, dass eine Elementverteilung auf die verschiedenen Korngrößen untersucht werden kann, denn bei Sedimenten nehmen die Schwermetallkonzentrationen in der Regel mit abnehmender Korngröße zu. Ursache für diesen Korngrößeneffekt ist die zu beobachtende Zunahme der physikochemisch aktiveren Oberfläche relativ zur Körpergröße bei kleiner werdendem Radius. Daher ist es aus Vergleichbarkeitsgründen sinnvoll, eine *granulometrische Normierung* durchzuführen. Üblicherweise wird dafür die Korngrößenfraktion $< 20 \text{ } \mu\text{m}$ herangezogen [116].

• Aufschlussverfahren

Sowohl das Sediment als auch der Schwebstoff mitsamt Filter müssen bei den meisten, für quantitative Schwermetalluntersuchungen herangezogenen Analysenmethoden in eine gelöste Form überführt werden. Um dies zu bewerkstelligen, gibt es verschiedene Aufschlussverfahren. Dabei soll immer eine Überführung der vielfach undefiniert gebundenen Elemente in definierte lösliche Verbindungen erfolgen, wobei es zu einer Eliminierung von organischer und anorganischer Matrix kommt, die Analysenstörungen verursachen könnte. Der Aufschluss hat zur Folge, dass es zu einer Isoformierung von Proben- und Kalibermaterialien kommt [117].

Man unterscheidet generell zwischen dem offenen, drucklosen Aufschluss und dem Druckaufschluss im geschlossenen Behälter. In der Analytik wird heute verstärkt der geschlossene Mikrowellendruckaufschluss in Anlehnung an den Tölg-Aufschluss verwendet [118], [119], [120]. Die Vorteile gegenüber dem offenen Aufschluss liegen in dem geringeren Säureverbrauch, dem geringeren Elementverlust und der schnelleren und effektiveren Aufschlusswirkung sowie der geringeren Kontaminationsgefahr der Proben. Die Technik stellt jedoch höhere Anforderungen an die verwendeten Materialien. Die Druckbehälter für den Mikrowellendruckaufschluss bestehen daher meist aus PTFE oder ähnlichen Materialien [121], [122].

Die Sediment- und Schwebstoffproben werden zur Bestimmung der Trockenmasse zunächst getrocknet. Dies erfolgt häufig über eine Gefriertrocknungsanlage. Anschließend werden die Trockensedimente mittels Mikrowellendruckaufschluss sauer aufgeschlossen. Als Aufschlussäure wird bei Sedimenten je nach Fragestellung entweder Königswasser (z.B. nach DIN 38414, Teil 7 [123]) verwendet oder es erfolgt ein Totalaufschluss (z.B. mit HCl, HNO₃ und HF oder anderen Säuren) [124], [125], [126], [127], [128].

2.2.4 Spurenanalytik von Schwer- und Halbmetallen

Die quantitative Bestimmung von Elementen in Umweltproben bis in den Spurenbereich ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Das liegt nicht zuletzt daran, dass die Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Elementen innerhalb der Probe sehr groß sein können und von Probe zu Probe starke Variationen möglich sind. Die Unterschiede können mehrere Größenordnungen betragen und gehen bei Schwermetallen in Sedimenten aus unbelasteten Gewässern hinunter bis auf Konzentrationen von wenigen ng/kg. Des Weiteren können Probenmatrices, wie z.B. hohe Salzfrachten bei Wasserproben, zu erheblichen Schwierigkeiten bei der quantitativen Bestimmung von Nicht-Matrixelementen führen.

Ziel von klassischen Umweltuntersuchungen ist eine möglichst lückenlose qualitative und quantitative Erfassung von Schadstoffen, die in der Umwelt gegenwärtig sind. Dabei sollen alle maßgeblich einflussnehmenden Parameter mitberücksichtigt werden. Des Weiteren sollen über die bloße Datenerhebung hinaus Aussagen über Belastungstrends möglich werden.

Daher ist es häufig erforderlich, in einer großen Menge an Proben eine Vielzahl an Elementen mit hinreichender Nachweisstärke in möglichst wenigen Analysen zu bestimmen. Zu diesem Zweck stehen verschiedene Analysenmethoden zur Verfügung [129]. Es sind dies u.a.

- *die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)* als Einzelementmethode

und als Multielementmethoden:

- *die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-AES)*
- *die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA)*
- *die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)*
- *die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)*

Wegen der Möglichkeit der gleichzeitigen Messung verschiedener Elemente werden die Multielementmethoden gegenüber Einzelementmethoden in der analytischen Praxis in der Regel bevorzugt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die TRFA, die ICP-MS und die AAS eingesetzt, die im folgenden kurz beschrieben werden.

2.2.4.1 TRFA oder TXRF

Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) bzw. Totalreflexion X-Ray Fluorescence Analysis (TXRF) ist eine spezielle Form der Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA bzw. XRF). Sie besitzt gegenüber der RFA ein stark erhöhtes Nachweisvermögen und kommt mit wesentlich weniger Probensubstanz aus [130].

2.2.4.1.1 Aufbau und Analysenprinzip der TRFA

Die TRFA ist als energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse eine zerstörungsfreie Multielementanalyse. Die Proben werden auf einem Probenträger als *dünner amorpher Film* präpariert und können im Prinzip mehrfach vermessen werden.

Basis der Röntgenfluoreszenzanalyse ist die Anregung von Atomen einer Probe durch primäre Röntgenstrahlung und die dadurch induzierte Emission von sekundärer Röntgenstrahlung, die für die einzelnen Atome bzw. Elemente der Probe charakteristisch ist [131].

Das anregende Röntgenquant trifft dabei auf ein kernnahes Elektron. Ist die Energie des Röntgenquants größer als die Bindungsenergie dieses Elektrons, wird das Atom tiefenionisiert. Die erzeugte Leerstelle wird jedoch nach sehr kurzer Zeit durch ein Elektron aus einem der höheren Zustände des Atoms aufgefüllt, wobei die Energiedifferenz entweder durch Emission eines Auger-Elektrons oder als charakteristisches Röntgenquant freigesetzt wird [132]. Im letzteren Fall entsteht ein Linienspektrum, wobei die entstehenden Spektrallinien als K-, L- oder M-Linien bezeichnet werden, je nachdem, ob sich die aufgefüllte Lücke in der K-, L- oder M-Schale der Atomhülle befindet. Weitere Unterscheidungen sind hier: K_{α} , K_{β} , K_{γ} , ..., wobei α die stärkste Linie der jeweiligen Schale angibt. Aufgrund der Aufspaltung der Energieniveaus ab der L-Schale ergibt sich außerdem eine Feinstruktur, die mit Zahlen (1, 2, ...) als Indices gekennzeichnet wird. Je größer der Energieunterschied der betroffenen Schalen bei einem Übergang ist, desto geringer wird die Intensität der verschiedenen Linien, da die Übergänge aus nahen Schalen bevorzugt sind [133], [134].

Die Energie der einzelnen Linien ist nach dem *Moseley'schen Gesetz* von der Ordnungszahl Z abhängig, da die Bindungsenergie der inneren Elektronen mit der Kernladung zunimmt [131], [133].

$$h \cdot v = \Delta E \sim Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{Gleichung 1}$$

Mit: h = Plancksches Wirkungsquantum, v = Frequenz der emittierten Röntgenstrahlung,

ΔE = Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand, Z = Ordnungszahl des Elements,

n = Hauptquantenzahl, mit $n_2 > n_1$

Das Moseley'sche Gesetz ist ein empirisches Gesetz, das von H. G. J. Moseley 1913 aufgestellt wurde und auf der Vorstellung des Bohrschen Atommodells beruht. Es konnte jedoch über gewisse Näherungen später quantenmechanisch gerechtfertigt werden [134], [135].

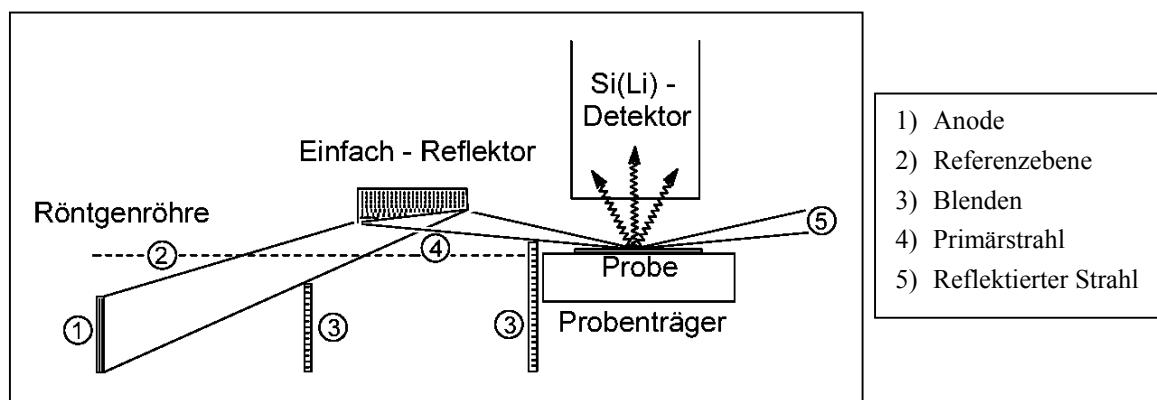
Bei der TRFA wird der Röntgenstrahl unter einem sehr kleinen Winkel auf den hochpolierten Probenträger (meist Quarz) gelenkt und dort totalreflektiert. Der Primärstrahl dringt kaum in den Probenträger ein, so dass dieser nur geringfügig angeregt wird. Dadurch wird der Primärstrahl hinsichtlich der Rayleigh- und der Compton-Streuung nur wenig gestreut und es resultiert ein sehr niedriger spektraler Untergrund. Die als *dünner amorpher Film*

aufgetragene Probe hingegen wird durch den einfallenden Primärstahl *und* den reflektierten Stahl angeregt, so dass die Fluoreszenz- oder Linienintensität verdoppelt wird. Beide Effekte zusammen ergeben ein stark verbessertes Signal/Untergrundverhältnis und damit sehr niedrige Nachweigrenzen (weniger als 10 pg absolut im Fall von Einzelementbestimmungen) [136].

Mit der TRFA können prinzipiell jedoch nur Elemente mit der Masse Z *größer 9 bis 15* (je nach Art des Anodenmaterials und Wahl der Filter) untersucht werden. Dies liegt an der Tatsache, dass bei leichten Elementen in erster Linie der *Auger-Effekt* [134] zum Tragen kommt, d.h. leichte Elemente emittieren beim Übergang von Elektronen aus der kernferneren Region in das durch Tiefenionisation entstandene Loch vor allem Auger-Elektronen, was die Röntgenquantausbeute erheblich reduziert.

Der Brennfleck des Primärstahls weist in der Regel einen Strichfokus von wenigen 10 μm Höhe und fast 10 mm Breite auf. Er wird durch eine Röntgenröhre (Feinfokusröhre) erzeugt, in der üblicherweise Wolfram und/oder Molybdän als Anodenmaterial verwendet werden. Durch inelastische Rutherford-Streuung entsteht neben dem für Mo bzw. W typischen Linienspektrum auch ein kontinuierliches Bremsspektrum, da die in der Röhre beschleunigten Elektronen beim Eintritt in das Anodenmaterial im Coulomb-Feld der Atomkerne schrittweise abgebremst werden [131].

Der Glanz- oder Grenzwinkel für Totalreflexion hängt von der Energie der Röntgenstrahlung ab [135] und beträgt für Photonen mit Energien bis zu 60 keV 1 bis 2 Bogenminuten. Da diese Winkel schwer zu realisieren sind, filtert man mit Metallfilterfolien oder besser mit Reflektoren (Tiefpassfiltern) die hohen Röntgenenergien heraus und arbeitet so mit Glanzwinkeln von 4-10 Bogenminuten. Die Strahlung wird am Tiefpassfilter totalreflektiert, sofern die Photonenenergie kleiner ist, als es dem jeweiligen Grenzwinkel entspricht; höher energetische Strahlung dringt in das Reflektormaterial ein und wird dort absorbiert. Bei Anregung mit einer Mo-Röhre wird das Tiefpassfilter gewöhnlich auf 20 keV eingestellt [131]. Abbildung 8 beschreibt den prinzipiellen Aufbau der TRFA-Apparatur.



- 1) Anode
- 2) Referenzebene
- 3) Blenden
- 4) Primärstrahl
- 5) Reflektierter Strahl

Abbildung 8: Prinzip der Fluoreszenzanregung unter Totalreflexion des Primärstrahls

Der Detektor der TRFA besteht meist aus einem Si(Li)-Kristall, der - wie auch der nachgeschaltete Feldeffekt-Transistor (FET) - ständig mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden muss, um den Zustand der Lithiumbesetzung einzufrieren bzw. das thermische Rauschen des FET zu reduzieren. Für hohe Photonenergien kann auch ein HP-Ge-Detektor (High Purity Germanium) verwendet werden.

Der Detektor hat je nach Gerät eine aktive Fläche etwa 8 mm Durchmesser. Er steht sehr dicht über der Probe (ca. 1 mm Abstand), um Strahlung in einem möglichst großen Raumwinkel zu erfassen und senkrecht zur der Probe (Abnahmewinkel von 90°), damit unerwünschte Streureflexion minimiert wird.

2.2.4.1.2 Vor- und Nachteile sowie Grenzen der TRFA

Ein *Vorteil* der TRFA ergibt sich aus der Matrixunabhängigkeit der Kalibrierung. Da die relative Fluoreszenzausbeute vom jeweiligen Nachweiselement, nicht aber von der Matrixart der Probe abhängt, ist auch die relative Empfindlichkeit der TRFA in Bezug auf einzelne Elemente matrixunabhängig [133] (siehe Abbildung 9).

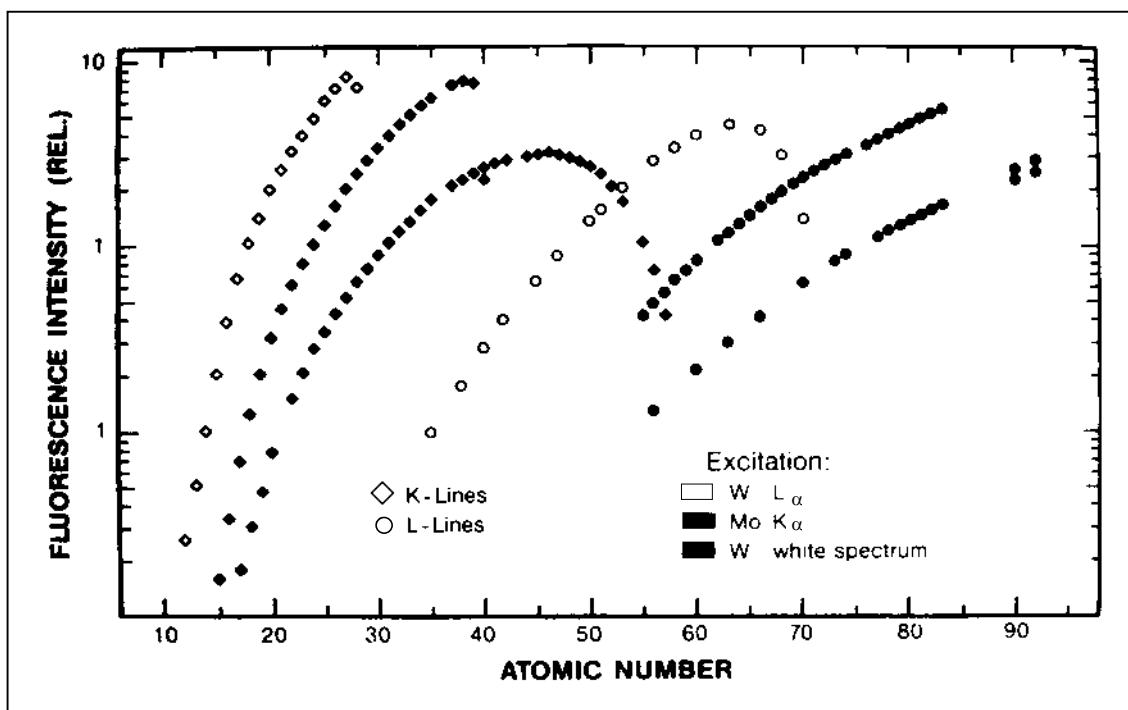


Abbildung 9: Relative Fluoreszenzintensität als Funktion der Ordnungszahl [137]

Zur Quantifizierung verschiedener Elemente müssen daher lediglich bei der erstmaligen Installation einer TRFA Profilspektren aufgenommen werden, um durch die Aufnahme einer gerätespezifischen Funktion eine einmalige Anpassung vorzunehmen. Danach sind nur noch die Efficiency-Faktoren zu bestimmen bzw. regelmäßig zu überprüfen, die das Verhältnis der

Fluoreszenz-Ausbeuten relativ zu einem Bezugselement festlegen. Ist dieses geschehen, lassen sich durch die Verwendung eines Einelement-Standards sämtliche weiteren Elemente quantifizieren. Die Faktoren dürfen sich im Laufe vieler Messungen nicht ändern. Ist dies doch der Fall, so kann die Lebensdauer der TRFA-Röntgen-Röhre erschöpft sein.

Weitere *Vorteile* der TRFA sind vor allem in der zerstörungsfreien Probenmessung bei gleichzeitig sehr geringer erforderlicher Probensubstanzmenge zu sehen.

Nachteile entstehen dadurch, dass die Probenvorbereitung durch die Forderung nach dem dünnen amorphen Probenfilm relativ aufwendig ist. Dadurch erhöht sich die Gefahr der Probenkontamination. Außerdem ist die benötigte Messzeit für jede Probe sehr hoch. Dies gilt insbesondere für gering belastete Proben. Weitere Einflüsse, die zur Einschränkung der TRFA-Nutzung führen sind:

- *Hohe Konzentrationen an Matrixelementen (z.B. Natrium, Kalium und Calcium)*

Die oben beschriebenen Vorteile gelten nicht mehr, wenn der amorphe Film kristalline Anteile beinhaltet, wie sie z.B. bei sehr salzhaltigen Proben entstehen können. Hierdurch kommt es zu Veränderungen der relativen Fluoreszenzintensitäten. Letztendlich wird somit ein systematischer Fehler etabliert. Bei weniger stark matrixbelasteten Proben wird die Totzeit erhöht, was zur Verringerung der Impulsrate, zur Ausdehnung der Messzeit und im Weiteren durch Reduktion des Signal/Untergrundverhältnisses zu einer Verschlechterung der Nachweigrenze führt. Bei dieser Art der Proben muss entweder stark verdünnt werden oder es muss die Matrix abgetrennt werden. Ersteres führt zur Verringerung der Absolutmenge der Schwermetalle und damit zu einer Verschlechterung der Nachweigrenzen, Letzteres birgt die Gefahr der Kontamination der Proben oder der Verschleppung von Probensubstanz.

- *Linienüberlagerungen von Analytelementen*

Sie treten in erster Linie bei schwereren Elementen auf. So liegt die $L_{\alpha 1}$ -Linie von Blei (10,55 keV) im Bereich der sehr viel intensiveren $K_{\alpha 1}$ -Linie des Arsens (10,54 keV) [138]. Dies kann bei hohen Arsenbelastungen und niedrigen Bleikonzentrationen (oder umgekehrt) zu Unsicherheiten in der Auswertung führen.

Bei Verwendung der Si(Li)-Detektoren kann es darüber hinaus zu Störungen durch Escape- bzw. Summen-Peaks kommen, was bei der qualitativen Analyse zu berücksichtigen ist [131]. Escape-Peaks entstehen, wenn Photonen eines Elements in den Detektor eintreten und den Siliciumdetektor zu der für ihn charakteristischen Strahlung anregen. Summen-Peaks entstehen, wenn zwei Photonen annähernd gleichzeitig eintreffen, so dass der Detektor nur ein Photon registriert, dieses aber mit der Summe der Energien der Einzelphotonen.

Beim energiedispersiven Spektrometer können Si(Li)-Detektoren zwar im Allgemeinen die K_{α} -Peaks der verschiedenen Elemente voneinander trennen, nicht aber das einzelne

K_{α} -Dublett auflösen. Daher wird für *quantitative Angaben* [131] die Netto-Intensität der einzelnen Spektrallinien bestimmt. Sie ist bei dünnen Schichten dem Gehalt eines Analysenelements direkt proportional, d.h. es besteht ein *linearer Zusammenhang*. Vergleicht man die Netto-Intensität des Analysenelementes mit der eines zur Probe hinzugegeben Standards (Co, Ga, Ge oder Se, die jeweils in der Probe nicht vorkommen dürfen) und kennt man die relative Empfindlichkeit (*Fluoreszenzausbeute*) des Analysenelementes in Bezug auf ein bestimmtes Element (häufig Eisen), so lässt sich - über den jeweiligen Efficiency factor - die Konzentration des Analysenelements berechnen.

2.2.4.2 ICP-MS

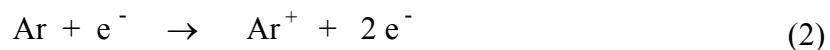
Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) stellt ebenso, wie die TRFA eine Multielementmethode dar. Die Ionisierung durch das induktiv gekoppelte Plasma ist im Vergleich zur Flammenionisation weniger störanfällig gegenüber nichtspektralen Matrixeffekten. Außerdem werden bessere Ionisierungsgrade im Probenmaterial erreicht [139], [140], [141].

2.2.4.2.1 Aufbau und Analysenprinzip der ICP-MS

Das Grundprinzip der Massenspektrometrie ist die Auftrennung von elektrisch geladenen Teilchen verschiedener Massen in einem Magnetfeld [142]. Ein normales ICP-MS lässt sich in drei Geräteabschnitte einteilen:

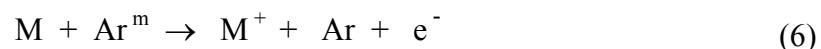
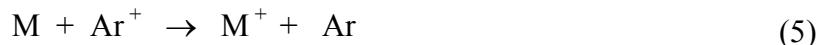
- *Die Ionenerzeugungsquelle (ICP)*
- *Der Interfacebereich (Übergang von Normaldruck auf Hochvakuum)*
- *Das Massenspektrometer (MS)*

Herzstück eines ICP-MS ist die Plasma-Flamme. Sie entsteht dadurch, dass sich ein Plasma (meist Argon-Plasma) ausbildet, wenn der Träger-Gasstrom durch ein über zwei bis drei Ringspulen hergestelltes Hochfrequenzfeld (27 bzw. 40 MHz) geleitet wird. In ihm können die Elektronen sehr viel Energie in Form von Schwingung aufnehmen. Das Plasma entsteht vorwiegend durch Stöße zwischen Argon-Atomen und Elektronen:



Ar^m ist ein metastabiles, thermisch angeregtes Argonatom mit einer relativ langen Lebensdauer. Die so erzeugten Plasmatemperaturen liegen bei 6.000 bis 10.000 K [143], [144]. In dem ICP-MS wird die Probenlösung über eine peristaltische Pumpe in einen

pneumatischen Zerstäuber geleitet. In ihm befindet sich ein Argon-Trägergasstrom, der je nach Geschwindigkeit des Argon-Gases und der einströmenden Probenlösung mehr oder minder große Tröpfchen der Probenlösung mitreißt. Diese Tropfen gelangen in die Plasmaflamme. Hier wird die mitgerissene Probenlösung atomisiert und teilweise ionisiert. Die Ionisierung der Probenlösung wird dabei vor allem durch Zusammenstöße zwischen Analytatomen (M) und hochenergetischen Elektronen, Argonionen sowie Argonmetastabilen verursacht:



Der Ionisationsgrad ist neben den Ionisierungsenergien der Elemente und der Plasmatemperatur vor allem von dem Verhältnis Oberfläche zu Größe der mitgerissenen Tröpfchen, also der Menge an eingepumpter Probenlösung pro Zeiteinheit und der Größe des Träger-Gasstroms abhängig [141], [143].

Ein großes technisches Problem stellte lange Zeit die Extraktion der Ionen dar. Das häufig benutzte Quadrupol-Massenspektrometer benötigt ein Hochvakuum, damit die in der Plasmafackel entstandenen Ionen nicht mit anderen Gasatomen oder -molekülen zusammenstoßen und dabei ihre aufgenommene Energie wieder abgeben, wodurch sie im Analysator des ICP-MS nicht mehr zu detektieren wären.

Um vom erhöhten Druck der Plasmafackel auf ein Hochvakuum zu kommen und einen Teil der entstandenen Ionen in dieses Vakuum überführen zu können, werden zwei Lochblenden mit einem Lochdurchmesser von 0,3 bis 1 mm (*Sampler* und *Skimmer*) verwendet, die jeweils einen bestimmten konischen Winkel zur Plasmaflamme hin aufweisen. Das Interface zwischen Fackel und Massenspektrometer sowie das MS selbst werden dabei mittels mehrerer starker Pumpen (in der Regel einer Diffusionspumpe und verschiedener Rotationspumpen) differenziell bepumpt.

Die Form der Plasmafackel wird durch die Bauart des Zerstäubers mitbestimmt. Am Ende des Zerstäubers, der für einen gleichmäßigen Eintrag der Probenlösung in das Plasma sorgen soll, befindet sich die Hochfrequenzspule, die das Plasma erzeugt. Durch den Aerosol-Gasstrom wird das Plasma in eine Fackelform gedrückt. Dabei sorgt der äußere Hilfsgasstrom dafür, dass es an den Rändern des Zerstäubers nicht zu einer Überhitzung kommt. Der mittlere Hilfsgasstrom ist maßgeblich für die grobe Form der Plasmafackel verantwortlich.

In der „analytischen Zone“ inmitten der Plasmafackel entstehen die meisten Ionen. In diese Zone ragt der Sampler. Er und der darauffolgende Skimmer sorgen dafür, dass ein definiertes Leck hin zum Massenspektrometer (MS) entsteht, durch das die entstandenen Ionen hindurchgesaugt werden, ohne dass das Vakuum im MS zusammenbricht. Hinter dem Skimmer befindet sich ein sogenannter Beamstop, der dafür sorgt, dass Neutralteilchen, die mit in das MS gelangt sind, ausgebremst werden. Die geladenen Ionen werden über die

Ionenlinsen, an denen eine Spannung angelegt wird, auf einer Omega-Flugbahn um diesen Beamstop herumgeleitet und anschließend in Richtung Detektor fokussiert. Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau der Plasmatorch eines ICP-MS.

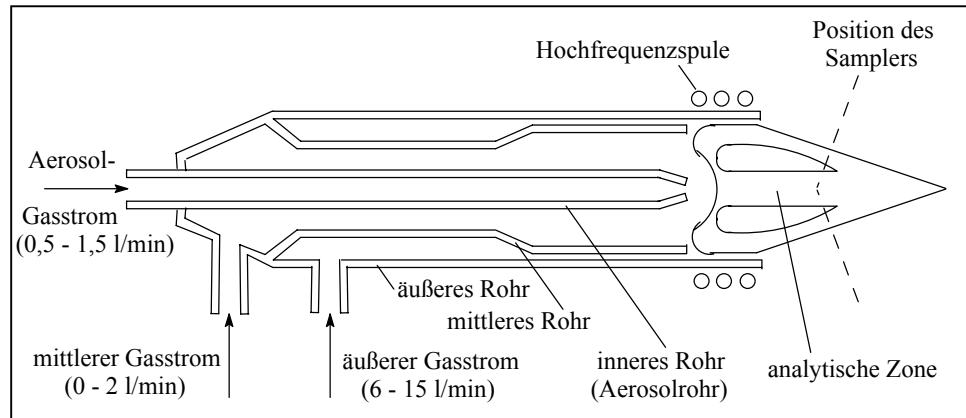


Abbildung 10: Schematischer Aufbau der Plasmatorch eines ICP-MS

Der in die Plasmafackel ragende Sampler und der Skimmer sind in Abbildung 11 wiedergegeben.

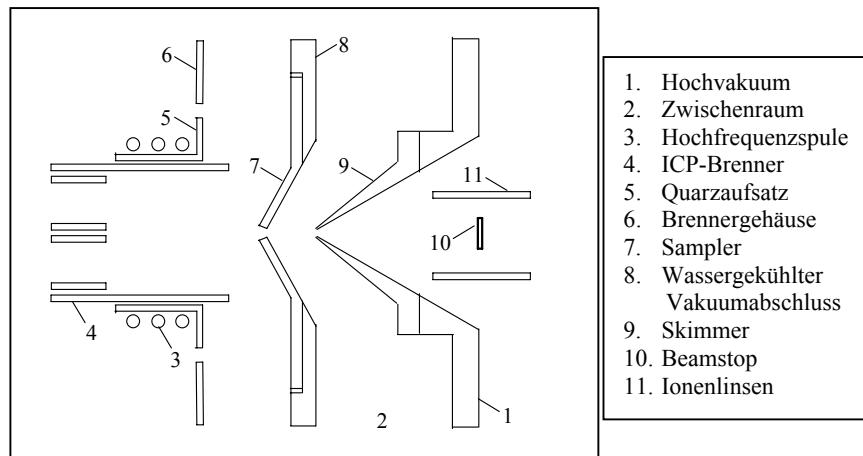


Abbildung 11: Sampler und Skimmer im Querschnitt

Abbildung 12 zeigt den schematischen Aufbau eines ICP-MS mit dem Bereich der Plasmatorch auf der einen Seite und dem Quadrupol-MS auf der anderen Seite.

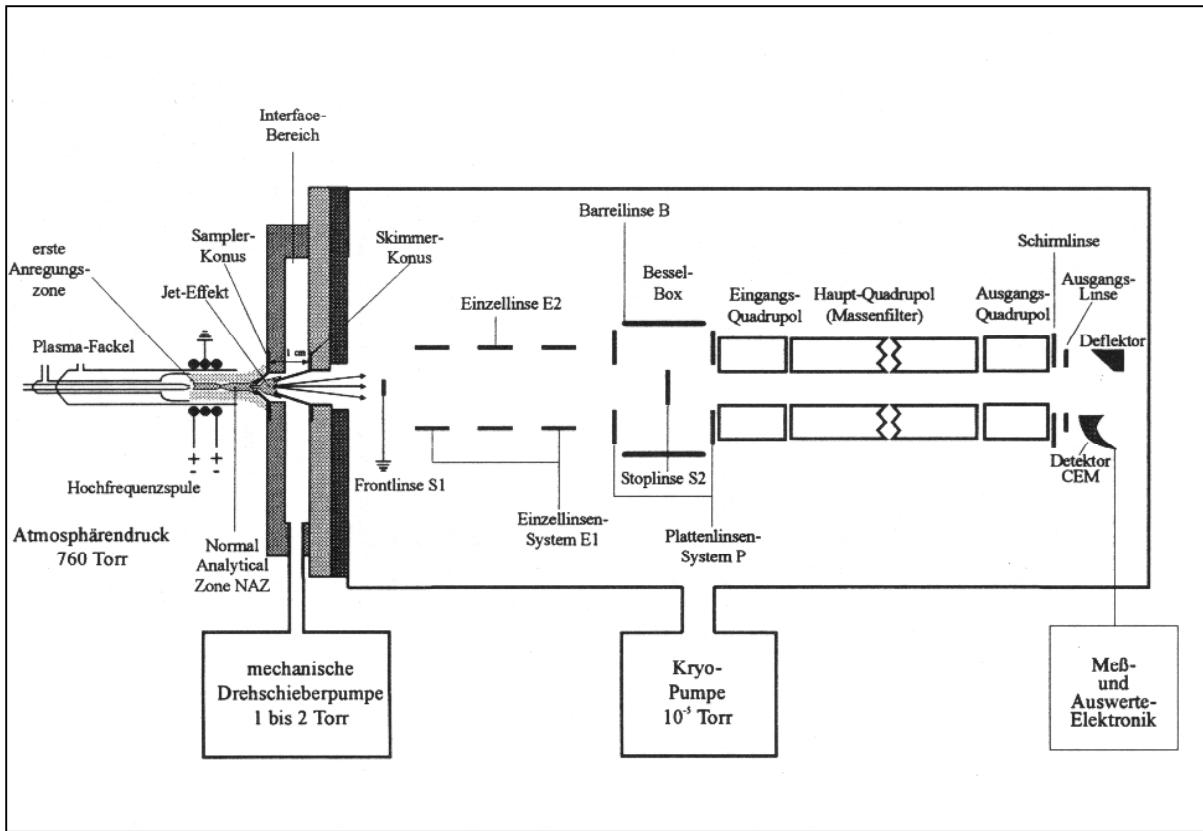


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6000)

2.2.4.2.2 Vor- und Nachteile sowie Grenzen bei Verwendung der ICP-MS

Die *Vorteile* bei der ICP-MS liegen, verglichen mit der TRFA, in dem etwas geringeren Probenpräparationsaufwand, wodurch Kontaminationsrisiken verringert werden, sowie in dem schnelleren Messverfahren, das einen höheren Probendurchsatz erlaubt. Im Gegensatz zur TRFA werden bei der ICP-MS Konzentrationen gemessen. Der sehr große dynamische Arbeitsbereich (Linearität über mehrere Größenordnungen in Bezug auf die Konzentration) ermöglicht eine sehr flexible Einsetzbarkeit. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass mit der ICP-MS in einem Messdurchgang grundsätzlich bis zu 70 Elemente bestimmt werden können. Dazu muss jedoch für jede Messreihe von neuem eine Kalibrierung mit Multielement-standardlösungen im Konzentrationsbereich der zu erwartenden Gehalte der Proben erfolgen [145], [146].

Nachteile sind der hohe Probenverbrauch und vor allem die höheren Betriebskosten durch die Nutzung von Argon als Träger- und Plasmagas. Da es bei der Messung zu unterschiedlichen Störungen kommen kann, müssen neben der eigentlichen Analytlösung noch weitere Proben mitlaufen. So ist es zwingend notwendig, dass bei jeder Messreihe mindestens eine Blindwertprobe (Blank) mitgemessen wird, die ein ähnliches Medium besitzt, wie die zu vermessenden Proben (z.B. gleiches Wasser, wie das zum Verdünnen der Proben verwendete, mit gleicher Säure in gleichen Mengenverhältnissen angesäuert). Bei der quantitativen

Auswertung wird dann automatisch eine Blanksubtraktion durchgeführt, um einen systematischen Fehler durch eventuell vorhandene Blindwertbelastungen zu unterbinden. Zusätzlich wird zur Eliminierung von Intensitätsverlusten durch hohe Matrixfrachten in der Probe im Vergleich zum Standard und zum Blindwert ein interner Standard (häufig Rhodium) verwendet. Außerdem wird zur Quantifizierung des im Detektor registrierten Analytisotops bei jedem Messdurchlauf mindestens eine Kalibriergerade erstellt. Dies geschieht durch die Analyse von unterschiedlich verdünnten Multielementstandard-Lösungen, die unter den gleichen Bedingungen erfolgt, wie sie bei den eigentlichen Proben vorliegen.

Das ICP-MS ist, verglichen mit der TRFA, weniger schnell betriebsbereit, da einige Geräteparameter jedes Mal von neuem vor der eigentlichen Messung für die jeweils vorliegende Probenmatrix optimiert werden müssen. Dies sind u.a. die Flussgeschwindigkeit des Plasmagases und des Hilfsgases, die Zerstäubergasflussrate sowie die Generatorleistung. Die Geräteoptimierungen sind notwendig, da es ansonsten zu großen spektralen und nichtspektralen Interferenzen kommen kann, die zur Einschränkung der ICP-MS-Nutzbarkeit führen würden [141], [144].

Ursache hierfür sind vor allem eine Reihe von Reaktionen, die im Zwischenraum des Massenspektrometers aufgrund der Fokussierung des Ionenstrahls durch Stöße zwischen hochenergetischen Ionen zustande kommen. Die Bildung sogenannter „Cluster-Ionen“ verursacht dabei insbesondere in dem Massengebiet unterhalb von 80 amu spektrale Interferenzen.

Bei einem Quadrupol-Massenspektrometer beträgt die Auflösung nicht mehr als 1 amu, daher können spektrale Interferenzen nicht aufgelöst werden. Eine neuartige Entwicklung im Bereich der ICP-MS stellt die Kollisionszelle dar [147], [148]. Hier wird durch das Einführen einer definierten Menge eines Kollisionsgases (z.B. NH₃ oder H₂) in den Bereich des Interfaces die Bildung bestimmter, störender Cluster unterbunden, indem die Energie durch Kollision der Elemente mit hoher Tendenz zur Clusterbildung mit dem Kollisionsgas abgefangen wird, wobei wiederum Cluster mit anderen als den ursprünglichen Massen entstehen. Dies eröffnet im Falle der wahlweisen Nutzung des ICP-MS mit und ohne Kollisionszelle die Möglichkeit der fehlerfreien Quantifizierung auch von Isotopen, die ansonsten durch spektrale Interferenzen gestört werden (wie z.B. ⁷⁵As).

Über die Spannung an den Ionenlinsen, an der Blende und eventuell auch am Gehäuse des Quadrupols können die Auflösung und die Transmission sowie deren Abhängigkeit von der Masse bei herkömmlichen ICP-MS-Geräten optimiert werden, obgleich die eigentliche Auftrennung nach Masse/Ladungsverhältnis letztendlich durch das Quadrupol im Massenspektrometer erfolgt. Hier wird der Massenbereich abgescannt, was abhängig von der gewählten Anzahl der zu scannenden Massen bzw. der Replicates (Wiederholungsscans) relativ viel Zeit benötigt. Die Stärke der Interferenzen durch Bildung von Clustern und damit die Signalintensität auf der zu messenden Masse lässt sich durch verschiedene Parameter (Zerstäubergasflussrate, Plasmaleistung, Argongasflussrate, etc.) beeinflussen.

Die Clusterbildung kann für bestimmte Elemente zu Schwierigkeiten bezüglich der Quantifizierung führen. Wo es möglich ist, bestimmt man bei Elementen mit hoher Tendenz zur Clusterbildung unter Berücksichtigung der natürlichen Isotopenverhältnisse das betrachtete Element bei verschiedenen Massen. Jedoch ist es in jedem Fall ratsam, die verschiedenen Parameter zu optimieren, um Interferenzen möglichst klein zu halten. Hierzu existieren bei neueren Geräten in der jeweiligen Gerätesoftware Programme, die bei Einzelementbestimmung optimale Intensitätsverhältnisse für das jeweils zu bestimmende Element liefern. Da die Parameter sich jedoch gegenseitig beeinflussen, ist man bei einer Multielementbestimmung auf Kompromisse angewiesen.

Zu den spektralen Interferenzen, die zu Störungen auf verschiedenen Massen führen, gehören [149]:

- *Interferenzen durch Hintergrundspezies*

Sie stammen in erster Linie aus dem Wasser sowie dem Plasmagas; z.B. O_2^+ , Ar^+ , Ar_2^+ , ArO^+ oder $ArOH^+$. So stört z.B. ^{40}Ar auf ^{40}Ca ; $^{40}Ar^{16}O$ auf ^{56}Fe oder $^{40}Ar^{40}Ar$ auf ^{80}Se .

- *Isobare Interferenzen*

Sie treten als Folge der natürlichen Isotopenverteilung der Elemente auf. So gibt es Überlappungen bei ^{48}Ti und ^{48}Ca , hier kann das Ergebnis für Titan durch Auswertung von ^{44}Ca korrigiert werden. Weitere Interferenzen: ^{58}Fe und ^{58}Ni , Nickel kann hier korrigiert werden durch Auswertung von ^{57}Fe ; ^{64}Ni und ^{64}Zn , hier erfolgt die Korrektur für Zink durch ^{60}Ni . Weitere isobare Interferenzen ergeben sich bei ^{50}V , ^{50}Ti und ^{50}Cr .

- *Interferenzen durch Matrix-Elemente*

Sie entstehen z.B. durch Verwendung von Säuren, die aus den Aufschläßen stammen oder den Proben in geringen Mengen zugesetzt wurden, um adsorptive Einflüsse an Gefäßwänden zu minimieren. Hier ist neben der Salpetersäure vor allem die Salzsäure zu erwähnen, deren Zersetzung- und Reaktionsprodukte N_2^+ , NO^+ , ArN^+ , Cl^+ , ClO^+ , ClN^+ , Cl_2^+ und $ArCl^+$ auf etlichen Massen stören können. So stört $^{35}Cl^{16}O$ auf ^{51}V ; $^{36}Ar^{14}N$ und $^{35}Cl^{15}N$ auf ^{50}Cr ; $^{40}Ar^{14}N$ und $^{37}Cl^{16}OH$ auf ^{54}Fe oder $^{40}Ar^{35}Cl$ auf ^{75}As .

Des Weiteren kann es zu Störungen durch doppelt geladene Ionen und durch weitere Oxide kommen, weshalb eine Geräteoptimierung in der Regel unumgänglich ist.

Bei den nichtspektralen Interferenzen handelt es sich im Wesentlichen um Störungen, die durch Matrixelemente hervorgerufen werden. Dabei können Matrix-Effekte auftreten, die eine quantitative Analyse schwierig machen. Derartige Elemente dürfen nicht in zu großer Konzentration vorhanden sein (wie z.B. NaCl bei Meerwasserproben) da sonst Sampler und Skimmer des ICP-MS sehr stark verkrusten würden und dann eventuell verstopfen könnten.

2.2.4.3 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die Atomabsorptionsspektrometrie als eine Einzelementmethode ist in der Umweltanalytik weit verbreitet. Mit ihr können z.B. die Elemente Chrom, Arsen, Antimon, Zinn, Blei, Cadmium sowie Quecksilber und Selen bestimmt werden. Je nach Atomisierungstechnik unterscheidet man zwischen Flammen-AAS, Graphitrohr-AAS, Hydrid-AAS und Kaltdampf-AAS.

2.2.4.3.1 Analysenprinzip

Das Prinzip der AAS beruht darauf, freie Atome eines Elements durch Aufnahme von Energiequanten aus dem Grundzustand in einen höher energetischen, angeregten Zustand anzuheben und dabei aus einer bekannten Menge Licht den der Atomanzahl entsprechenden Photonenanteil der dazu nötigen Wellenlänge zu absorbieren.

Die optische Anregung bei der AAS erfolgt also elementspezifisch bei der jeweiligen Resonanzfrequenz. Dazu wird eine auf das jeweils zu bestimmende Element abgestimmte Hohlkatodenlampe verwendet. Der absorbierte Strahlungsanteil ist proportional der Anzahl freier Atome, d.h. unter definierten Messbedingungen proportional zur jeweiligen Elementkonzentration in der Messlösung [143].

Als Grundlage für die Konzentrationsbestimmung gilt bei der AAS das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$c = \frac{E}{\varepsilon \cdot l} \quad \text{Gleichung 2}$$

Mit: E = Extinktion, ε_A = Elementspezifischer Extinktionskoeffizient, l = Länge der absorbierenden Schicht

Wegen der systematischen Fehler (inhomogene Verteilung des atomaren Dampfes über den Querschnitt des Absorptionsvolumens, Instabilität der Brennerflamme, Messstrahlung nicht hinreichend monochromatisch, Matrixeffekte u.a.) erfolgt die weitere Auswertung der Analysenfunktion dann häufig über die Standardadditionsmethode. Dabei wird zunächst ein Aliquot der Probenlösung vermessen. Anschließend erfolgen nach stufenweiser Zugabe definierter Mengen einer Elementstandardlösung neue Messungen. Abschließend wird eine Blanklösung allein vermessen. Die Elementkonzentration kann nach Auftragung der gemessenen Absorption gegen die jeweilige Aufstockungskonzentration abgelesen werden. Der Schnittpunkt der Geraden aus einer linearen Regression über die so ermittelten Punkte mit der Abszisse ergibt die Konzentration der Probenlösung.

Die einzelnen Varianten der AAS unterscheiden sich in der Art der Atomisierung des Analyten.

2.2.4.3.2 AAS-Techniken

Eine häufig verwendete Variante ist die Flammen-AAS. Bei ihr erfolgt die Atomisierung des Analyten thermisch, indem die Probenlösung über spezielle Zerstäuber als Aerosol in eine stabile, laminare Flamme (z.B. Verbrennung eines Ethin/Luft-Gemisches) eingebracht wird.

Bei der Graphitrohr-Technik erfolgt die Atomisierung in einer elektrisch bis maximal 3000 °C aufgeheizten Graphitrohr-Küvette. Sie ist in einem wassergekühlten Gehäuse untergebracht und wird von innen und außen mit Argon/Wasserstoff gespült, um ein Verbrennen des Graphits zu vermeiden. Nach Eingabe der Probe durch das Dosierloch wird das Rohr stufenweise programmiert aufgeheizt. Dabei wird die eingebrachte Probe zunächst getrocknet (Entfernen des Lösungsmittels), dann die Matrix zerstört und schließlich atomisiert.

Mit der Hydrid-AAS-Technik können Elemente bestimmt werden, die gut flüchtige, gasförmige Hydride bilden wie z.B. Arsen, Selen und Zinn [150], [151]. Die Hydride werden in einer Reaktionsschleife durch Reaktion mit Natriumborhydrid gebildet und anschließend mit Hilfe eines Gasstroms in eine elektrisch beheizbare Quarzküvette überführt. Dort erfolgt die Atomisierung und Anregung. Mit dieser Technik werden sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht, da es automatisch zu einer Matrixabtrennung kommt.

Die Kaltdampftechnik kommt vor allem bei der Bestimmung von thermisch leicht flüchtigem Quecksilber zum Einsatz. Es wird durch Reduktion mit SnCl_2 elementar als Hg ausgefällt, an Goldwolle aufkonzentriert, dann durch thermische Behandlung wieder freigesetzt und schließlich das mit Quecksilberdampf angereicherte Trägergas direkt in den Strahlengang der Hohlkatodenlampe eingebracht [104], [152].

2.2.4.3.3 Vor- und Nachteile sowie Grenzen bei der AAS

Die Vorteile der Atomabsorptionsspektrometrie liegen in der großen Selektivität und der hohen Nachweisempfindlichkeit sowie in dem geringen Probenbedarf. Bei der GF-AAS gibt es darüber hinaus die Möglichkeit der direkten Eingabe fester Proben in das Graphitrohr.

Ein Nachteil ist der große Zeitaufwand für die Messungen. Da die AAS eine Einzelementmethode ist, bei der im Gegensatz zur TRFA wiederum Konzentrationen gemessen werden, ist der Zeitaufwand groß, wenn z.B. bei Gemischen diverse Messungen mit entsprechenden Hohlkathodenlampen für verschiedene Elemente durchgeführt werden müssen.

Zu den Nachteilen gehören außerdem Störungen durch verschiedene Interferenzen [153], [154], [155]. Dies sind bei der AAS vor allem spektrale Interferenzen durch unspezifische Lichtverluste sowie chemische und physikalische Interferenzen durch nicht reproduzierbare Verluste bei der Atomisierung (Bildung schwer flüchtiger Verbindungen), die zur Veränderung der Messsignale führen. Erstere können z.B. durch eine Zeeman-Untergrundkorrektur kompensiert werden [156]. Letztere können durch ein optimiertes Temperatur/Zeit-Programm, den Einsatz von Modifern und die Standardaddition minimiert werden [157].

2.3 Bestimmung von Bindungsformen der Schwer- und Halbmetalle in Sedimenten

Die verlässliche qualitative und quantitative Elementgehaltsbestimmung im Bereich der chemischen Umweltanalytik ist ein entscheidendes Kriterium, um unterschiedliche Proben eines Systems miteinander vergleichen zu können. Sollen z.B. Fließgewässer auf potentiell toxische Elemente, wie Schwermetalle untersucht werden, ist eine umfassende und systematische Elementanalytik notwendig, die die drei Kompartimente Wasser, Schwebstoff und Sediment umfasst.

Durch die Wechselwirkungen der Kompartimente untereinander kann es in den Sedimenten zur Schwermetallfixierung und Anreicherung von Schwermetallen kommen. Die sehr komplexen und häufig reversiblen Prozesse sind durch die reine Elementgehaltsbestimmung nicht zu erfassen. Zur Festlegung (Bestimmung) des Gefährdungspotentials müssen vielmehr die Remobilisierungseigenschaften und Bindungssituationen mitberücksichtigt werden.

Für eine genauere Klassifizierung von Schwermetallionen hinsichtlich ihrer Bindungsformen wurde im Zuge von Untersuchungen an Böden, Sedimenten und Klärschlammern der Begriff Speziation eingeführt [158]. Als Speziation wird danach sowohl der Prozess der Identifizierung und Beschreibung verschiedener definierter Spezies, Formen oder Phasen eines Elements, als auch die Quantifizierung der verschiedenen Arten bezeichnet. Zur Beschreibung verschiedener Spezies gibt es unterschiedliche Ansätze:

- Chemische Extraktions- oder Leaching-Methoden führen zu Speziesunterscheidungen, die operationell definiert sind. Dabei werden allgemeine funktionelle Eigenschaften unterschieden (wie z.B. austauschbar gebundene Kationen).
- Durch physikalisch ausgerichtete Methoden (wie z.B. Röntgen-Pulverdiffraktometrie oder Röntgenabsorption) können u.a. spezifische kristalline oder amorphe Strukturen (z.B. Eisen- oder Arsenminerale) hinsichtlich ihrer Struktur oder Oxidationszustände beschrieben werden.
- Analytische Methoden, die Trennungstechniken und Elementanalytik vereinen (z.B. GC-AAS, CE-ICP-MS und andere) sind besonders gut geeignet, um einzelne, z.B. metallorganische Spezies zu bestimmen.

Für die experimentelle Bestimmung der Spezies eines Schwer- oder Halbmetallions in seiner natürlichen Umgebung (z.B. in Sedimenten) eignen sich sowohl chemische als auch physikalische Methoden.

2.3.1 Sequentielle chemische Extraktionen zur Speziesuntersuchung

Die nasschemischen Ansätze des Leachings, also der Methoden der Auslaugung von Feststoffen, wie Mineralien, Böden oder Sedimenten sind Ausgangspunkt und Grundlage gewesen für die Entwicklung der Verfahren der „Sequentiellen Chemischen Extraktion“. In diesen Verfahren werden verschiedene Extraktions- bzw. Leachingschritte, die unterschiedlich gebundene Elemente (in der Regel Schwermetallionen) selektiv aus einer natürlichen Matrix herauslösen, in genau festgelegten Reihenfolgen zusammengefasst. Die einzelnen Extraktionsschritte sind dabei je nach Zielsetzung genau aufeinander abgestimmt.

Da diese Verfahren operationell definiert sind, führen sie (wie im vorherigen Kapitel beschrieben) nur zu Speziesunterscheidungen, die allgemeine funktionelle Eigenschaften beschreiben. Die Differenziertheit dieser Unterscheidungen, d.h. die Güte der Selektivität ist dabei sowohl von der Art und dem Umfang der jeweils verwendeten Extraktionsfolge als auch von der Komplexität der Zusammensetzung der jeweils untersuchten Probe abhängig.

2.3.1.1 Verschiedene Ansätze

Die Entwicklung der Verfahren der sequentiellen chemischen Extraktion geht auf die späten 70er bzw. frühen 80er Jahre des letzten Jahrhunderts zurück [159], [160], [161], [162]. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen dabei zunächst Bagger- und Klärschlämme, die z.B. infolge von Vertiefungsmaßnahmen im Rahmen des Ausbaus der Schifffahrtswege anfielen oder aus Kläranlagen entfernt werden mussten. Diese Schlämme, die teilweise sehr stark mit Schwermetallen kontaminiert waren, wurden damals größtenteils offen deponiert oder gar auf landwirtschaftlich genutzte Flächen aufgebracht. Im politischen wie im wissenschaftlichen Interesse stand schnell die Frage nach dem Gefahrenpotential, das von diesen hochkontaminierten Schlämmen für den Menschen und die Umwelt ausging.

Zur seiner Abschätzung wurde die Entwicklung von Extraktionsverfahren forciert, wobei auch die Frage geklärt werden sollte, ob es bei der offenen Deponierung und der daraus resultierenden möglichen Oxidation der Schlämme und Sedimente zu Veränderungen im Remobilisierungsverhalten einzelner Elemente kommen kann [160], [163], [164]. Im Einzelnen wurden Extraktionsverfahren mit definierten Abfolgen von Behandlungsschritten entwickelt, bei denen jeweils der pH-Wert variiert wird bzw. Reagenzien mit unterschiedlichen reduzierenden oder oxidierenden Eigenschaften zum Einsatz kommen, wobei es der Reihe nach zu einer Verschärfung der chemischen Bedingungen kommt.

Die Verfahren der sequentiellen Extraktion wurden nach und nach auch auf andere Proben ausgedehnt, die, wie im Falle von Flusswassersedimenten, häufig geringere Schwermetallgehalte aufweisen als dies bei hochbelasteten Klärschlämmen der Fall ist. Neben der Optimierung der einzelnen Extraktionsverfahren haben dies auch neuere Entwicklungen in der Elementanalytik, insbesondere die Multielementspurenanalytik ermöglicht.

Aus den anfänglichen Ansätzen haben sich in den letzten zehn Jahren einige Extraktionsfolgen mit Varianten ergeben, die sich hinsichtlich der Anzahl der Schritte, der eingesetzten Chemikalien und der Extraktionsdauer unterscheiden [163], [165], [166], [167], [168], [169], [170], [171], [172], [173]. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die gängigsten Verfahren.

Tabelle 6: Phasenspezifische Extraktionsmethoden für Schwermetallionen in kontaminierten Feststoffen, modifiziert nach [163], [174]

Chemische Fraktion	Extraktions- oder Leaching-Methode	Literatur
Lösliche Fraktion	H ₂ O-Schütteltest	[96] [175]
Austauschbare Kationen	Ammoniumacetat (pH 7)	[159]
	MgCl ₂	[176]
	BaCl ₂ / Triethanolamin pH 8,1	[177]
Carbonatische Phasen	Natriumacetat / Essigsäure (pH 5)	[159]
	Saurer Kationentauscher	[178]
	HCl (0,3 M)	[179]
Leicht reduzierbare Anteile	Hydroxylaminhydrochlorid (0,1 M, pH 2)	[96] [161]
Mäßig reduzierbare Anteile	Ammoniumoxalat (0,2 M) / Oxalsäure (0,1 M)	[160]
	Natriumdithionit / Citrat	[180]
	Hydroxylaminhydrochlorid (1 M) / Essigsäure (25 %)	[181]
Oxidierbare Phasen	H ₂ O ₂ / HNO ₃	[162]
	H ₂ O ₂ (8,8 M) + Ammoniumacetat / Essigsäure (pH 5)	[96]
Huminsäuren	NaOH (0,1 M)	[182]
	NaOH (0,5 M)	[183]
Lipide	Benzen / Dichlormethan	[184]
Organische Reste	Natriumhypochlorit, Citrat / Dithionit	[185]

Bei gängigen Extraktionssequenzen wird unter anderem zwischen kationenaustauschbaren Anteilen, carbonatisch gebundene Phasen, leicht bzw. mäßig reduzierbaren Anteilen sowie oxidierbaren Phasen unterschieden.

Bei dem Extraktionsschritt auf kationenaustauschbar gebundene Schwermetallanteile werden vor allem Schwermetallionen erfasst, die nicht sehr fest an Bestandteile der Sedimente

gebunden sind, also größtenteils adsorptiv an Oberflächen (wie organische Partikel oder Coatings aus Eisen- und Manganoxiden) gebunden sind. Die Freisetzung dieser Anteile basiert in erster Linie auf dem Prinzip der Verdrängungsreaktion. Dafür wird häufig eine pH-neutrale Ammoniumacetat-Lösung mit relativ hoher Konzentration verwendet.

Beim Extraktionsschritt auf carbonatisch gebundene Anteile werden in erster Linie Schwermetallionen erfasst, die in oder an Carbonate gebunden sind, indem Carbonate durch schwach saure Extraktionslösungen zerstört werden, ohne dass die meisten anderen Mineralien gelöst werden. Auch zeigten Untersuchungen mit schwach sauren Acetat-Puffern, dass innerhalb von 5 Stunden die Schwermetallanteile aus Calciumcarbonaten und Dolomit vollständig erfasst werden [186] [187], ohne dass organische Substanzen signifikant angegriffen werden.

Bei den Extraktionsschritten auf reduzierbar gebundene Anteile werden je nach den gewählten Bedingungen in erster Linie Schwermetallionen erfasst, die in irgendeiner Weise an Eisen(III)- und Mangan(IV)oxidhydrate gebunden sind, was im Einzelfall nicht bedeutet, dass alle hier erfassten Schwermetallionen unbedingt selber reduzierbar sind.

Eisen- und Manganoxidhydrate kommen in der Natur als amorphe Coatings oder auch kristallin vor und können daher recht unterschiedliche Bindungseigenschaften aufweisen. Aufgrund ihrer großen aktiven Oberfläche bestimmen sie die Schwermetallverteilung im Sediment wesentlich mit. An solche Oxide gebundene Schwermetallionen werden mit reduzierenden sauren Lösungen extrahiert. Für die Extraktion von eher amorphen Oxidhydraten hat sich Hydroxylaminhydrochlorid (Hydroxylammoniumchlorid) bewährt, für die eher kristallinen Anteile Oxalat-Lösungen. Eine saubere Trennung der amorphen und kristallinen Anteile ist aber bei diesem Verfahren kaum zu realisieren. Dennoch ist eine grobe Unterscheidung möglich. Bei diesen Extraktionsstufen ist ein zu großer pH-Wert-Anstieg durch den Verbrauch von Wasserstoffionen während der Reduktionsreaktionen zu vermeiden, da sonst bestimmte Schwermetallionen wieder ausgefällt werden (z.B. Pb^{2+} und Fe^{2+}).

Bei dem Extraktionsschritt auf oxidierbar gebundene Schwermetallanteile werden vor allem Schwermetallionen erfasst, die sulfidisch gebunden sind, wobei nicht nur mineralisch sulfidische Anteile über das verwendete H_2O_2 oxidiert werden, sondern auch stabilere organische Substanzen zerstört werden. Daher ist eine Unterscheidung zwischen sulfidischer und sonstiger verbliebener organischer Bindungen nicht möglich. Erstere sind jedoch aufgrund der Genese und der starken Affinität bestimmter Metallionen (wie z.B. Nickel und Kupfer) zu ihnen von größerer Bedeutung. Bei der oxidativen Zerstörung dieser Bestandteile wird ein erheblicher Anteil der aus ihnen freigesetzten Schwermetallionen wieder an den Rückstand resorbiert, daher muss anschließend noch einmal mit Ammoniumacetat-Lösung extrahiert werden.

Schließlich bleibt am Ende aller Extraktionsphasen in der Regel ein Rückstand übrig, der z.B. aus Silikaten oder resistenten organischen Substanzen bestehen kann. Zur Bestimmung der bis dorthin nicht erfassten Anteile wird am Ende ein Totalaufschluss durchgeführt. Die hierbei gelösten Metallionen haben zwar Bedeutung für die Bilanzierung und geben u.a. indirekt einen Hinweis auf eine mögliche mineralische Bindungsform, jedoch spielen sie für die Bioverfügbarkeit dieser Elemente keine Rolle.

Je nach Ansatz und Zielsetzung kommen drei- bis sechs- oder siebenstufige sequentielle chemische Extraktionsfolgen zum Einsatz, die prinzipiell mehr oder minder genau eine Zuordnung der Herkunft von remobilisierten Schwermetallionen in die oben angegebenen Kategorien erlauben. Da alle Extraktionsfolgen letztendlich jedoch nur operationell definierte Unterscheidungen zulassen, sind die Übergänge bei komplex zusammengesetzten Mischsedimenten i.a. fließend, d.h. im Einzelfall kann nicht immer sichergestellt werden, dass z.B. ein bestimmtes Element tatsächlich ausschließlich carbonatisch gebunden vorlag, nur weil es in dieser Fraktion nachgewiesen wird. Dies gilt umso mehr, je unspezifischer die Extraktionsfolge ist.

Im allgemeinen lassen sich mit den fünf bzw. sechsstufigen Extraktionsverfahren, die u.a. von Tessier, Campbell, Förstner, Calmano und Kersten [159], [160], [161], [162], [163], [164] entwickelt wurden, bei den meisten Sedimenten relativ gute und differenzierte Zuordnungen der Schwermetalle zu den oben aufgeführten Bindungsformen erhalten.

Kurze Extraktionsfolgen, die sich z.B. an dem BCR Standard Sequential Leaching Test (BCR: Community Bureau of Reference (EU, Brüssel)) [170] [96] orientieren, lassen zwar generelle Aussagen über die Bioverfügbarkeit von Schwermetallionen zu, erlauben aber keine differenzierte Zuordnung der einzelnen Elemente zu den verschiedenen Spezies.

So erfasst das Verfahren der BCR im ersten Extraktionsschritt (Essigsäureextraktion) sowohl die austauschbar gebundenen, als auch die carbonatisch gebundenen Schwermetallionen, im zweiten Schritt (Hydroxylaminhydrochlorid, 0,1 M, pH 2) werden zwar grundsätzlich die an Eisen(III)oxidmineralien gebundenen Schwermetallionen erfasst, eine weitere Differenzierung dieser oxidischen Phasen ist aber nicht möglich. Der dritte Extraktionsschritt (H_2O_2 + Ammoniumacetat / Essigsäure (pH 5)) liefert, ähnlich wie bei den mehrstufigen Verfahren von Tessier u.a., Informationen über die sulfidisch bzw. an organische Bestandteile gebundenen Schwermetallionen [96].

Zu den verschiedenen Extraktionsvarianten gibt es eine Vielzahl von Publikationen, die sich mit deren Vorzügen bzw. Nachteilen beschäftigen, die Vollständigkeit der Mobilisierung verschiedener chemischer Substanzen (wie z.B. mineralische oder organische Bestandteile) in den einzelnen Extraktionsphasen experimentell untersuchen oder sich diesen Verfahren auf mathematischem Wege theoretisch nähern, indem z.B. thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen für einzelne Extraktionsschritte durchgespielt werden. Darüber hinaus gibt es

etliche Doktorarbeiten, die die Vergleiche dieser Methoden untereinander thematisieren, wie z.B. die von F. J. Peula-López [188].

Trotz der Nachteile, die sich im Einzelfall aus den operativen Verfahren ergeben, stellen die sequentiellen chemischen Extraktionsfolgen praktikable Lösungen zur Untersuchung des Remobilisierungsverhaltens aus Sedimenten sowie je nach Extraktionsfolge auch der Spezies von Schwermetallionen in Sedimenten dar.

2.3.2 Physikalische Verfahren zur Speziesuntersuchung

Im Gegensatz zu den chemischen sequentiellen Extraktionsverfahren lassen sich mit physikalischen Verfahren sehr genaue Aussagen über die Spezies von Schwer- und Halbmetallionen gewinnen. Dabei sind je nach verwendeter Methode Aussagen über die Oxidationsstufen, die Bindungspartner, die Bindungsabstände und sogar über die Geometrien möglich.

Kommen bei der Analyse ortsauflösende physikalische Methoden zum Einsatz, können jedoch nur kleine, begrenzte Bereiche eines Systems beschrieben werden. Diese Informationen lassen sich nur für chemisch genau definierte Festkörper auf das gesamte System übertragen. Sind bei den zu untersuchenden Objekten Mischstrukturen zu erwarten, müssen bei der Verwendung ortsauflösender Methoden eine Vielzahl von Messungen durchgeführt und die Verallgemeinerung mit Hilfe statistischer Methoden vorgenommen werden. Alternativ bieten sich je nach Fragestellung die Homogenisierung der Proben und die anschließende Verwendung nicht ortsauflösender Methoden an. Diese führen aber nur zu Durschnittsaussagen.

Bei der Mehrzahl der physikalischen Verfahren zur Speziesanalyse wird entweder der Primärprozess der Röntgen- oder Partikelabsorption oder einer der dabei auftretenden sekundären Relaxationsprozesse genutzt. Zu den sekundären Prozessen zählen die Röntgenfluoreszenz und der Auger-Effekt. Jedoch gibt es auch Verfahren, die auf dem Beschuss der Proben mit Elektronen, Protonen oder Ionen basieren.

Zu den ortsauflösenden Verfahren zählt die Elektronenmikrosondenanalyse (EMA), die in den Geowissenschaften häufig in Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur Anwendung kommt. Dabei wird die durch den primären Elektronenstrahl angeregte Röntgenfluoreszenz zur elementspezifischen Analyse genutzt, während das bildgebenden Verfahren durch die ebenfalls auftretenden energieärmeren Sekundärelektronen zustande kommt. Jedoch ist das Nachweisvermögen dieser Methode für viele Fragestellungen nicht ausreichend [189], so dass auf andere Verfahren ausgewichen werden muss.

Weitere Verfahren, die sich für gut ortauflösende Analysen eignen, sind die protonenangeregte Röntgenfluoreszenz (PIXE) [190] und die Synchrotronstrahlen-Röntgenfluoreszenz (SYRFA) [191]. Bei der SYRFA lassen sich durch die Nutzung von Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle Ortsauflösungen im μm -Bereich bei gleichzeitig sehr geringen Nachweissgrenzen erzielen.

Um Bindungsformen von Metallionen auf Materialoberflächen bestimmen zu können, gibt es ebenfalls eine Reihe von physikalischen Verfahren. Hierzu zählen u.a. die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) sowie die Rastertunnelmikroskopie (RTM).

Ein in der Mineralogie weit verbreitetes Verfahren ist die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) [192]. Dabei lassen sich direkte Strukturdaten des zu untersuchenden kristallinen Festkörpers gewinnen. Die Auswertung der Ergebnisse bei komplex aufgebauten Kristallen oder Mischkristallstrukturen ist jedoch schwierig.

Zur Untersuchung der Koordinationssphäre und der Valenzzustände eignen sich vor allem Verfahren der Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse [193], [194]. Diese lassen sich mit geeigneten Detektoren auch für die Speziesbestimmung von Elementen einsetzen, deren Gehalte in der zu untersuchenden Probe gering sind. Bei diesen Verfahren wird jeweils der Effekt der Röntgenabsorption von Materie und die dabei auftretende Feinstruktur in den Absorptionsspektren genutzt.

2.3.2.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Für viele der oben vorgestellten physikalischen Methoden wird Röntgenstrahlung benötigt. Sie kann grundsätzlich auf verschiedenen Wegen erzeugt werden.

Auf dem klassischen Weg kommen Röntgenröhren zum Einsatz [192], [195], [196]. Bei ihnen werden aus einer Glühkathode Elektronen emittiert und durch eine Beschleunigungsspannung von 20 kV – 250 kV auf eine Anode beschleunigt. Beim Auftreffen der Elektronen auf das Anodenmaterial kommt es zur Aussendung von elektromagnetischer Strahlung in Form eines kontinuierlichen Bremsspektrums und zu einer von der Ordnungszahl des Anodenmaterials abhängigen Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung, dem Fluoreszenzspektrum (siehe Kapitel 2.2.4.1). Ein Röntgenröhrenspektrum besteht daher aus dem Bremsspektrum und aufgesetzten Linien, wobei die Intensitäten der Linien das Bremsspektrum um zwei bis drei Größenordnungen überragen.

Eine zweite, für die physikalisch ausgerichtete Elementspeziesanalytik am häufigsten verwendete Methode ist die Erzeugung von Synchrotronstrahlung durch Elektronen- bzw. Positronenspeicherringe, Wiggler oder Undulatoren. Als Synchrotronstrahlung [195], [197]

wird elektromagnetische Strahlung bezeichnet, die bei der Ablenkung von hoch energetischen, nahezu mit Lichtgeschwindigkeit bewegten geladenen Leptonen durch Magnetstrukturen entsteht. Die mit hoch energetischen Elektronen oder Positronen erzeugte Synchrotronstrahlung hat gegenüber der Röntgenstrahlung aus Röntgenröhren etliche Vorteile. Zu den herausstechenden Eigenschaften von Synchrotronstrahlung zählen:

- *das kontinuierliche Spektrum (weißes Licht bis in den harten Röntgenbereich),*
- *die starke Kollimation der Primärstrahlung,*
- *die lineare Polarisation in der Orbit-Ebene,*
- *die zirkulare Polarisation ober- und unterhalb der Orbit-Ebene,*
- *stabile reproduzierbare Bedingungen des Speicherrings,*
- *die Möglichkeit zur quantitativen Charakterisierung der Quelle.*

Die über diese Verfahren erreichbaren Strahlungsintensitäten sind um Größenordnungen höher als die bei konventionellen Quellen. Besonders hohe Intensitäten lassen sich durch die Verwendung von Wigglern und Undulatoren erreichen. Hier werden die Positronen- bzw. Elektronenpakete durch Magnetfelder in Schwingung versetzt und somit zu weiterer Emission von Strahlung angeregt. Bei Undulatoren sind die Schwingungs- und die Strahlfrequenz sorgsam aufeinander abgestimmt. Dies führt im Vergleich zu den Wigglern zu noch höheren Strahlungsintensitäten. Diese Verfahren gehen jedoch einher mit dem Verlust des über weite Wellenlängenbereiche kontinuierlichen Spektrums.

Es gibt weltweit diverse Speicherringe unterschiedlicher Größe, die die Nutzung von Synchrotronstrahlung für analytische Zwecke im Bereich der Materialwissenschaften, Umweltforschung und Life Science zulassen. Zu ihnen zählt der DORIS III Speicherring des *Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY)* in Hamburg. Der Kreisumfang dieses Speicherrings (Double Ring Storage) beträgt 289,2 m. Er wird mit einer Positronenenergie von 4,45 GeV betrieben. Der Ring dient heute ausschließlich zur Versorgung des *Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB)* mit Synchrotronstrahlung.

Im Falle von DORIS III verlieren die kreisenden Elektronen bzw. Positronen mit einer Halbwertszeit von etwa acht Stunden kontinuierlich Energie in Form der Synchrotron-Strahlung. Sie ist in der Ringebene polarisiert und wird tangential zum Speicherring abgestrahlt. Die Synchrotronstrahlung des Speicherrings DORIS III überstreicht den gesamten Strahlungsbereich vom fernen Infrarot bis zur Röntgenstrahlung. Die erreichbaren Intensitäten liegen ohne zusätzlichen Einbau von Wigglern bzw. Undulatoren um den Faktor 10^5 bis 10^6 höher als bei konventionellen Quellen.

2.3.2.2 Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie [132], [135], [192], [198], [199]

Beim Durchgang von Röntgenstrahlung durch Materie treten verschiedene Effekte auf:

- *Photoelektrischer Effekt*

Beim Photoeffekt werden durch die in die Materie einfallenden Photonen bzw. Partikel Elektronen aus dem Atomverband herausgelöst. Dabei wird die gesamte Strahlungsenergie in die Austrittsarbeit (Ionisierung) und in die kinetische Energie des ausgelösten Elektrons umgesetzt.

Oftmals kommt es zur Herausschlagung kernnaher Elektronen. Das entstandene leere Orbital wird dann durch ein Elektron von einem höheren Orbital aufgefüllt. Dabei wird ein charakteristisches Röntgen-Photoelektron emittiert. Auf diese Weise kommen die Röntgenfluoreszenz- und die PIXE-Analyse zustande.

Als Konkurrenzeffekt tritt der Auger-Effekt auf. Das nach der Tiefenionisation entstandene „Loch“ wird dabei zwar ebenfalls durch ein Elektron von einem höheren Orbital aufgefüllt, es kommt hierbei jedoch nicht zur Röntgenfluoreszenz, sondern die Energie wird auf ein anderes Elektron übertragen, das dann als Auger-Elektron emittiert wird. Der Auger-Effekt, der bei Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen überwiegt, führt somit zur Herabsetzung der Fluoreszenzausbeute. Daher können Elemente, die Ordnungszahlen ≤ 13 besitzen, mit Methoden, die auf der Röntgenfluoreszenz beruhen, (z.B. RFA und TRFA) schlecht nachgewiesen werden.

- *Compton-Effekt*

Beim Compton-Effekt kommt es zur Streuung von Röntgenstrahlung an Elektronen. Es handelt sich dabei um eine inelastische Streuung, d.h. das jeweilige Elektron nimmt einen Teil der Energie des Anregungsquants in Form von kinetischer Energie auf. Das Quant wird bei diesem Streuprozess mit einer geringeren Energie unter anderem Winkel wieder abgegeben. Dieses Verhalten lässt sich mit der Photonentheorie gut erklären, wenn angenommen wird, dass das Photon nicht nur Energie, sondern auch einen Impuls besitzt. Der Prozess dieser Streuung kann dann als Kollision des Photons mit einem Elektron der Masse m_e aufgefasst werden, bei dem das Gesetz der Impulserhaltung gilt. Der Compton-Effekt steht damit in Konkurrenz zur Röntgenfluoreszenz. Er ist abhängig von der eingestrahlten Photonenenergie und von der Ordnungszahl.

- *Paarbildung*

Bei der Paarbildung kommt es, ausgelöst durch energiereiche Röntgen- oder γ -Strahlung im Nahbereich eines Atomkerns des Absorbermaterials zur Bildung von je einem Positron und Elektron. Dabei wird die gesamte Strahlungsenergie in die Ruhemasse (gemäß der

Einstinschen Masse-Energie-Äquivalenz) und zusätzlich in kinetische Energie der beiden Teilchen umgewandelt. Dieser Prozess ist mit zunehmender Photonenenergien größer 1 MeV der dominierende Mechanismus der Schwächung der Strahlung.

- *Rayleigh-Streuung*

Die Rayleigh-Streuung ist eine elastische Streuung von Photonen. Durch die einfallende elektromagnetische Strahlung, die auf Materie trifft, kommt es zur Anregung der Elektronen des Systems. Die angeregten Elektronen strahlen ihrerseits Quanten mit gleicher Frequenz ab. Handelt es sich bei der Materie um völlig homogene Körper (z.B. einen perfekten Kristall), so interferieren die gestreuten Wellen in alle Richtungen, bis auf die Richtung des Primärstrahls destruktiv. Wenn der Körper jedoch inhomogen ist, wird die Strahlung in unterschiedliche Richtungen gestreut, d. h. die Rayleigh-Streuung erscheint diffus. Sind die streuenden Teile viel kleiner als die Wellenlänge des Lichtes, spricht man von Rayleigh-Streuung. Dabei hängt die Intensität des Streulichtes von $1/\lambda^4$ ab, d.h. kurzwelliges Licht wird stärker gestreut als langwelliges. Da die Rayleigh-Streuung ebenfalls abhängig von der Ordnungszahl ist, beeinflusst die Probenmatrix diese Streuung erheblich.

Die Summe dieser Effekte beim Durchgang von Röntgenstrahlung durch Materie ergibt die Schwächung der Strahlung. Sie kann durch ein Gesetz, ähnlich dem des Lambert-Beer'schen Gesetzes für die Absorption von sichtbarem Licht beschrieben werden:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}$$

Gleichung 3

mit: I = Intensität der Strahlung nach dem Durchgang;

I_0 = Intensität der Strahlung vor dem Durchgang;

μ = Schwächungskoeffizient ($\mu_{\text{Photo}} + \mu_{\text{elastisch}} + \mu_{\text{inelastisch}} + \mu_{\text{Paar}}$);

x = Schichtdicke

Alle Effekte sind wichtig bei physikalisch ausgerichteten Verfahren der Element- und Speziesanalytik. In Bezug auf die Fluoreszenzanalyse ist jedoch der Photoeffekt der entscheidende Prozess, während elastische und inelastische Streueffekte eher unerwünscht sind, da sie durch Verschlechterung des Signal/Untergrundverhältnis die Nachweisgrenzen verschlechtern.

2.3.2.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie lässt sich mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie *X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS)* oder genauer der dabei auftretenden Feinstruktur *X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS)* untersuchen. Obgleich Röntgenstrahlung in der Medizin seit vielen Jahren verwendet wird, haben sich Röntgen-Absorption nutzende Methoden in der Strukturanalytik erst seit rund 25 Jahren etabliert. Dies ist vor allem auf die Entwicklung der Synchrotronstrahlungsquellen und auf den Fortschritt in der Halbleitertechnik zurückzuführen.

2.3.2.3.1 Grundlagen [200]

Bei Durchgang von Röntgenstrahlung durch Materie wird diese absorbiert und verliert gemäß Gleichung 3 an Intensität [201]. Mit zunehmender Energie nimmt die Absorption von Röntgenstrahlung in der Probe ab. Für den Massenabsorptionskoeffizient μ/ρ ergibt sich nach Victoreen [202] bei Elementen mit der Ordnungszahl $Z = 1 - 83$:

$$\mu / \rho = C\lambda^3 - D\lambda^4 + \sigma_{K-N} N_L Z / A \quad \text{Gleichung 4}$$

mit: μ/ρ = Massenabsorptionskoeffizient; λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung;
 N_L = Avogadro-Konstante; A = Atommasse; Z = Ordnungszahl;
 C und D = von Z abhängige Konstanten; σ_{K-N} = Klein-Nishina Koeffizient [203]

Der jeweilige Absorptionsquerschnitt ergibt sich aus den atomaren Absorptionskoeffizienten μ_a über [200]:

$$(\mu_a)_j = \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_j \cdot \left(\frac{A_j}{N_L} \right) \quad \text{Gleichung 5}$$

mit: $(\mu/\rho)_j$ = Massenabsorptionskoeffizient des Elements j ;
 A_j = Atommasse des Elements j ; N_L = Avogadro-Konstante

Wird die Absorption gegen die Photonenergie aufgetragen, zeigt sich grundsätzlich ein abfallender Verlauf. Er wird jedoch durch sprunghafte charakteristische Anstiege des Absorptionskoeffizienten überlagert. Diese „Absorptionskanten“ treten immer dann auf, wenn die Energie der in die Probe eintretenden Röntgenstrahlung ausreicht, um ein Elektron aus einer inneren Schale herauszulösen und eine innere Ionisation auszulösen. Die Absorptionskante wird dabei je nach der Hauptquantenzahl der herausgelösten Elektronen als K-, L-, oder M-Kante bezeichnet (siehe Abbildung 13).

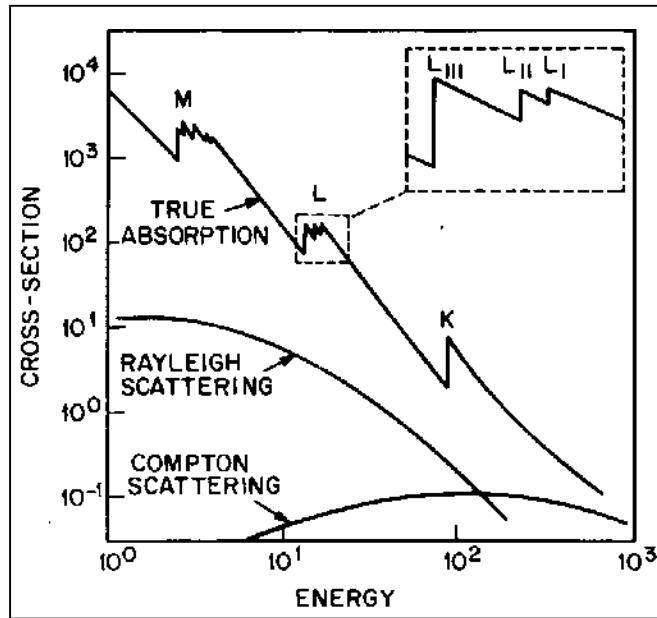


Abbildung 13: Schematische Darstellung relativer Absorptionsquerschnitte für reine photoelektrische Absorption, elastische (Rayleigh) und inelastische (Compton) Streuung als Funktion der Photonenergie [200]

Somit entspricht die Lage einer Absorptionskante genau der Bindungsenergie des entsprechenden Elektrons in der betreffenden Schale. Die kinetische Energie E_{kin} des herausgelösten Photoelektron kann nach Gleichung 6 berechnet werden:

$$E_{kin} = E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{Gleichung 6}$$

mit: E = Energie der eintretenden Röntgenstrahlung;
 E_0 = Bindungsenergie des Elektrons; \hbar = Planksches Wirkungsquantum;
 k = Wellenvektor ($\lambda = 2\pi / k$); m_e = Ruhemasse des Elektrons

Wird das emittierte Photoelektron als eine Welle angesehen (de Broglie), folgt für deren Wellenvektor k durch Auflösen der Gleichung 6 nach k :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad \text{Gleichung 7}$$

Die Einheit des Wellenvektors k ist Meter⁻¹. (Oft wird er auch in Å⁻¹ angegeben, wobei 1 Å = $1 \cdot 10^{-10}$ m ist). In Abbildung 14 ist das unbearbeitete Absorptionsspektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante dargestellt.

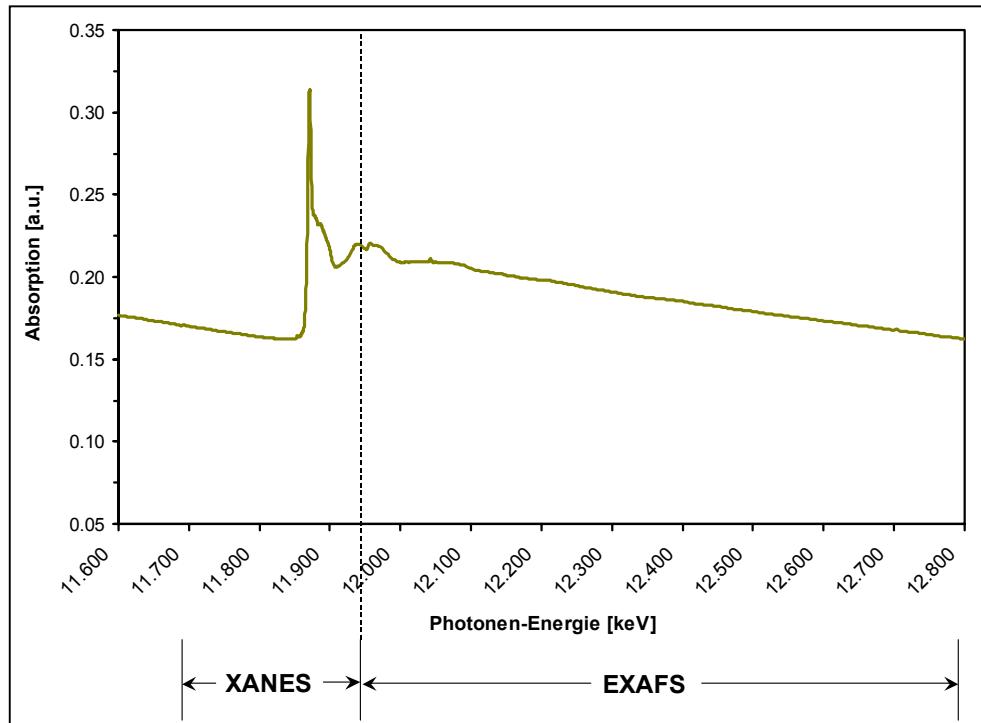


Abbildung 14: Reines Absorptionsspektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante

Es lässt sich eine deutliche Feinstrukturierung in Absorptionskantennähe erkennen. Sie kommt durch Wechselwirkungen von Valenzelektronen bzw. durch Wechselwirkungen der Absorberatome (hier Arsen) mit den Nachbaratomen zustande. Grundsätzlich werden zwei Bereiche unterschieden:

- Der Nahkantenbereich, die sogenannte *X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES)* oder *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS)*.
- Der Bereich von ca. 20-50 eV bis etwa 1000 eV hinter der Absorptionskante, die sogenannte *Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)*.

Es gibt theoretische Beschreibungen für die Grenze zwischen der NEXAFS- und der EXAFS-Region, bei denen die Wellenlänge des Photoelektrons bzw. des Wellenvektors \mathbf{k} relativ zur Distanz des Absorbers zum Rückstreuatom eine wichtige Rolle spielt [194]. Für einfache Absorber-Rückstreu-Systeme kann danach eine Schwellenenergie (Minimumenergie) E_s für die EXAFS-Region ermittelt werden.

Bei komplex aufgebauten Proben ist eine solch scharfe Trennung von NEXAFS- und EXAFS-Bereich allerdings nur schwer möglich.

2.3.2.3.2 XANES- oder NEXAFS-Spektroskopie

Im Bereich der XANES oder NEXAFS, der vor der jeweiligen Absorptionskante beginnt und kurz hinter der Absorptionskante endet, treten je nach untersuchtem System Vorkantenpeaks und/oder „weiße Linien“ auf. Sie liegen jeweils knapp unterhalb bzw. an der eigentlichen Absorptionskante. Die Energie der eintretenden Röntgenstrahlung reicht dort noch nicht zur vollständigen Ionisation eines inneren Elektrons aus, so dass diese nur in unbesetzte Orbitalzustände übergehen. Die XANES-Region gibt somit Aufschlüsse über den elektronischen Zustand des Absorberatoms. Neben der Intensität der „weißen Linie“ bestimmt auch die exakte Lage der Absorptionskante auf der Energieachse die Besetzung der Valenz-Orbitale und somit die Oxidationszahl des betrachteten Elements. Ursache für die mögliche Verschiebung der Absorptionskante (der „valence shift“) ist die mehr oder weniger starke partielle Abschirmung der Kernladung durch die Valenzelektronen. Durch eine höhere Oxidationszahl kommt es zu einer geringeren Abschirmung und dadurch zu einer erhöhten effektiven Kernladung. Dementsprechend liegen die Energieniveaus der inneren Schalen tiefer und die Absorptionskanten treten bei höheren Energien auf.

Direkt oberhalb der Absorptionskante haben die emittierten Photoelektronen nur geringe kinetische Energien und besitzen große freie Weglängen. Dadurch treten in dieser Region Mehrfachstreuungen auf, die als kurzwellige Oszillationen des Absorptionskoeffizienten im Spektrum zu sehen sind. Die genaue Auswertung der XANES-Region kann daher bei sehr reinen und einfach aufgebauten, kristallinen Festkörpern sowohl Informationen über den Besetzungszustand der Valenzorbitale als auch bis zum gewissen Grad Informationen über die Koordinationsgeometrie liefern. Bei nicht vollständig kristallinen Mischproben können über die Auswertung der Lage und Form der Absorptionskante im Vergleich zu mitgemessenen Referenzproben immerhin noch Informationen über die Oxidationszahlen der Absorberatome erhalten werden.

Zusätzlich eröffnet der XANES-Bereich bei Mischproben über verschiedene Verfahren [204], [205], [206], [207] die Möglichkeit, eine Art „*Fingerprintvergleich*“ durchzuführen, durch den die Hauptkomponenten der untersuchten Proben bestimmt werden können. Im Idealfall lassen sich auch die Mischungsverhältnisse dieser Komponenten in den jeweiligen Proben angeben. Für diese Verfahren müssen jedoch die Spektren einer Vielzahl ähnlicher Proben aufgenommen werden. Es eignet sich aber nicht jedes XANES-Spektrum für Untersuchungen dieser Art. Zusätzlich ist es notwendig, unterschiedliche Referenzmaterialien mitzumessen, die als Hauptkomponenten in Frage kommen könnten. Liegen keine weiteren Informationen zur Struktur und Zusammensetzung dieser Proben z.B. durch EXAFS-Untersuchungen vor, so ist es bei der Methode des *Fingerprintvergleichs* über die XANES-Region zwingend erforderlich, auch Spektren von verschiedenen Mischungen der möglichen Hauptkomponenten aufzunehmen und diese mit den Ergebnissen der theoretischen Fits zu vergleichen.

2.3.2.3.3 EXAFS-Spektristik [200]

Der EXAFS-Bereich schließt sich nach der Absorptionskante an den NEXAFS-Bereich an und geht bis etwa 1000 eV hinter die jeweilige Absorptionskante. Für diesen Bereich sind langwellige Oszillationen des Absorptionskoeffizienten charakteristisch. Diese entstehen durch die Wechselwirkungen zwischen dem Absorberatom und seinen Nachbaratomen. Die von dem Absorberatom ausgehenden Photoelektronenwellen, die durch die Absorption von Röntgenstrahlung in Materie entstehen, können dabei als Kugelwellen betrachtet werden. Die einzelne emittierte Welle wird an dem jeweiligen Nachbaratom teilweise zurückgestreut, so dass die ausgehende und reflektierte Welle abhängig von der Wellenlänge und der Distanz konstruktiv bzw. destruktiv interferieren können. Die möglichen Rückstreueffekte sind in Abbildung 15 dargestellt.

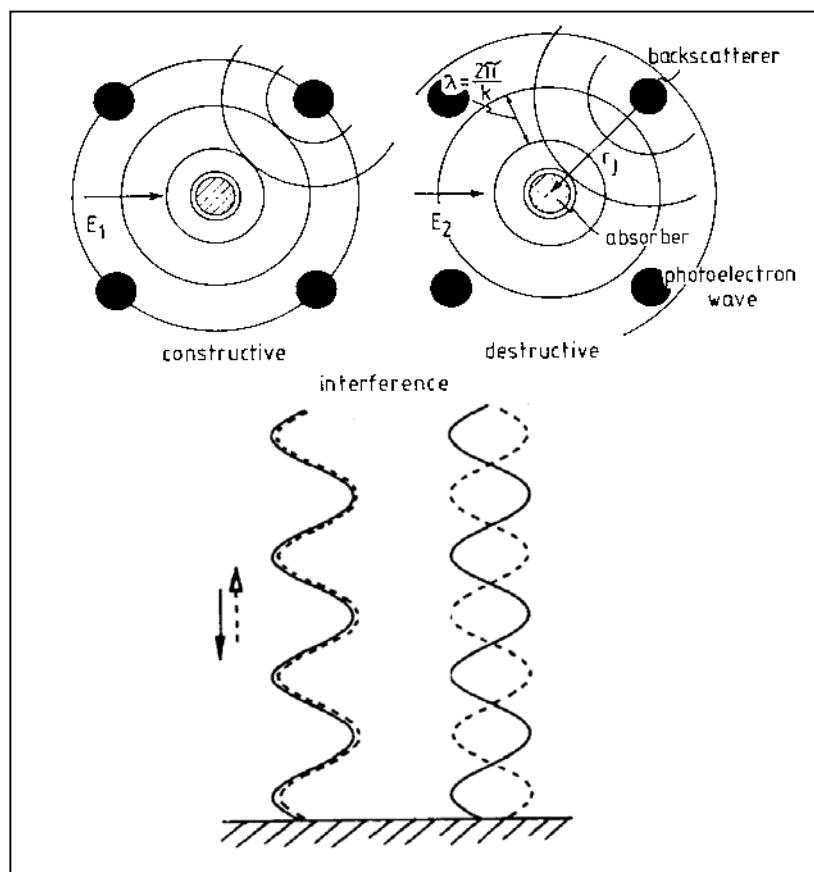


Abbildung 15: Konstruktive und destruktive Interferenzen bei der EXAFS

Die aus diesen Interferenzen resultierenden periodischen Schwankungen des Absorptionskoeffizienten enthalten Informationen über die Art, die Anzahl, den Abstand und über die Geometrie der benachbarten Atome.

Die durch die Wechselwirkungen auftretenden Oszillationen des Absorptionskoeffizienten lassen sich generell durch die Funktion $\chi(k)$ beschreiben:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad \text{Gleichung 8}$$

mit: k = Wellenvektor; $\mu(k)$ = Gemessener Absorptionskoeffizient;
 $\mu_0(k)$ = „Atomarer Absorptionshintergrund“ (Theoretischer Wert für isoliertes Absorberatom, wie z.B. bei verdünnten idealen Gasen)

Geht man von einem vereinfachten System aus, in der die Photoelektronen als ebene Welle betrachtet und nur Einfachstreuungen angenommen werden, lassen sich nach Lee [208] die Oszillationen in der EXAFS-Region durch folgende Formel beschreiben:

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \cdot N_j \cdot |F_j(k)| \cdot \frac{\sin(2kR_j + \phi_{ij}(k))}{kR_j^2} \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot e^{-2R_j/\lambda_j(k)} \quad \text{Gleichung 9}$$

mit: S_0^2 = Amplitudenreduktionsfaktor;
 N_j = Anzahl der Rückstreuatome in der Koordinationsschale j ;
 R_j = Abstand der j -ten Koordinationsschale vom Absorberatom;
 $|F_j(k)|$ = Betrag der Streuamplitude eines Rückstreuatoms (abhängig von k und vom Rückstreuwinkel);
 σ_j^2 = Mittlere quadratische Auslenkung des Rückstreuatoms;
 λ = Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons;
 $\phi_{ij}(k)$ = Phasenverschiebung, die das Photoelektron an den Absorber- und Rückstreuatomen erfährt

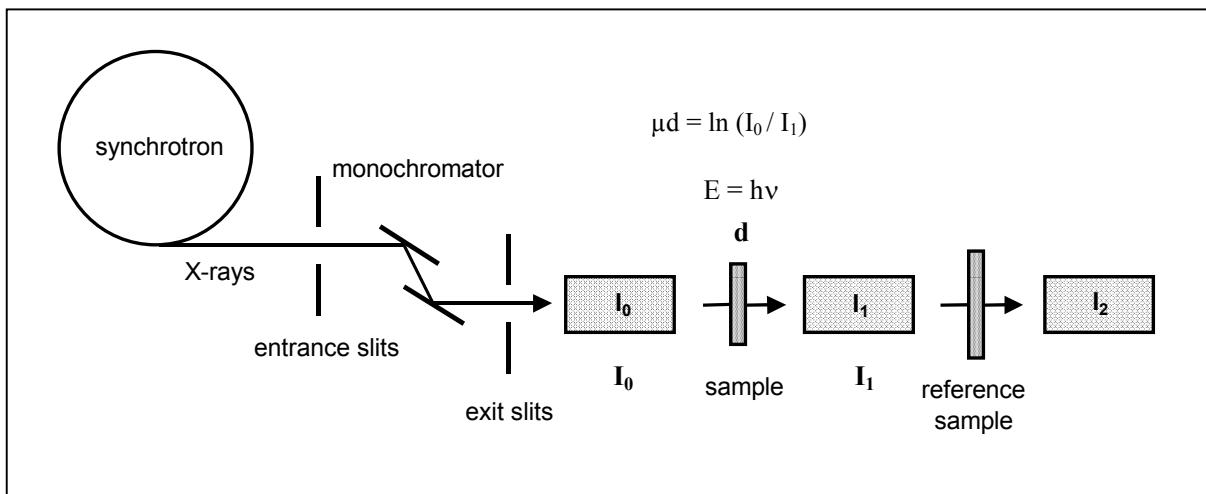
Da das Photoelektron während der beschriebenen Prozesse zweimal dem Potential des Absorberatoms i (Austritt und Eintritt) und einmal dem des streuenden Atoms j ausgesetzt ist, gilt für die Phasenverschiebung $\phi_{ij}(k)$:

$$\phi_{ij}(k) = 2 \cdot \phi_j(k) + \phi_i(k) \quad \text{Gleichung 10}$$

Tatsächlich zeigen sich aber in der EXAFS auch Mehrfachstreueffekte, die jedoch häufig nur geringe Beiträge zum Spektrum leisten und daher früher auch aus Gründen der Rechenleistung der Computer vernachlässigt wurden. Sollen jedoch genaue und vollständige Geometrien der zu untersuchenden Probe ermittelt werden, müssen die Mehrfachstreuupfade bei den EXAFS-Fits mitberücksichtigt werden.

2.3.2.3.4 Aufnahme von XAFS-Spektren

Für die Aufnahme von XANES- bzw. EXAFS-Spektren wird neben der Synchrotronstrahlungsquelle ein Messaufbau benötigt, der es ermöglicht, monochromatische Röntgenstrahlung durchstimmbar zu nutzen und sie dabei außerdem zu fokussieren. Dies wird in der Regel durch einen aus beweglichen Einkristallen bestehenden Monochromator und verschiedene Blenden realisiert. Des Weiteren werden drei Ionisationskammern benötigt, die die Strahlungsintensität vor bzw. hinter der Probe sowie hinter der Referenzprobe messen. Abbildung 16 zeigt den klassischen Aufbau eines EXAFS-Experiments im Transmissionsmodus.



I_0 , I_1 und I_2 : Ionisationskammern

Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines Röntgenabsorptionsexperiments

Neben dem klassischen Aufbau für die Transmissionsmessung gibt es je nach Messplatzausstattung häufig auch noch die Möglichkeit der Messung im Fluoreszenzmodus. Er wird immer dann notwendig, wenn der Gehalt des zu untersuchenden Absorberelements in der Probe gering ist. Hier reicht die Transmissionsmessung nicht aus, um ein verwertbares Spektrum zu liefern. Bei der Messung im Fluoreszenzmodus wird die Probe im Winkel von 45° zum Strahlengang montiert, so dass eine Transmissionsmessung weiterhin möglich ist. Im Winkel von 90° zum Strahlengang des Transmissionsaufbaus und wiederum im Winkel von 45° zur Probe steht der Fluoreszenzdetektor.

Die Aufnahme der XANES- und der EXAFS-Spektren kann in der Regel in einem Messdurchgang erfolgen. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass der gesamte relevante Bereich vor und hinter der jeweiligen Absorptionskante miterfasst wird. Außerdem darf der Energieabstand zwischen den einzelnen Messschritten innerhalb eines Scans nicht zu groß sein, da dies zu Lasten der Auflösung gehen würde. Dies ist besonders im Nahkantenbereich von entscheidender Bedeutung. Auf der anderen Seite erhöhen sehr kleine Energieintervalle die Messzeit für die einzelne Probe beträchtlich. Häufig sind außerdem Mehrfachmessungen

zur Verbesserung der Zählstatistik nötig. Sollen die Spektren verschiedener Proben miteinander verglichen werden, ist es darüber hinaus notwendig, dass alle Messungen auf dieselbe Weise mit denselben Energieintervallen und effektiven Messzeiten durchgeführt werden.

2.3.2.3.5 Auswertung von XAFS-Spektren

Zusammenfassend lassen sich mit Hilfe der XANES- und der EXAFS-Spektroskopie folgende Informationen gewinnen:

Informationen aus der XANES oder NEXAFS:

- *Valenz*
- *Koordinationsgeometrie*
- *Qualifizierung (PCA) und Quantifizierung (LC-XANES-Fit) von Phasengemischen über Referenzmaterialien*

Informationen aus der EXAFS:

- *Art der nächsten Nachbarn*
- *Abstand der nächsten Nachbarschalen*
- *Koordinationszahl (und Geometrie – über Bindungswinkel)*

Abbildung 17 stellt dies schematisch dar.

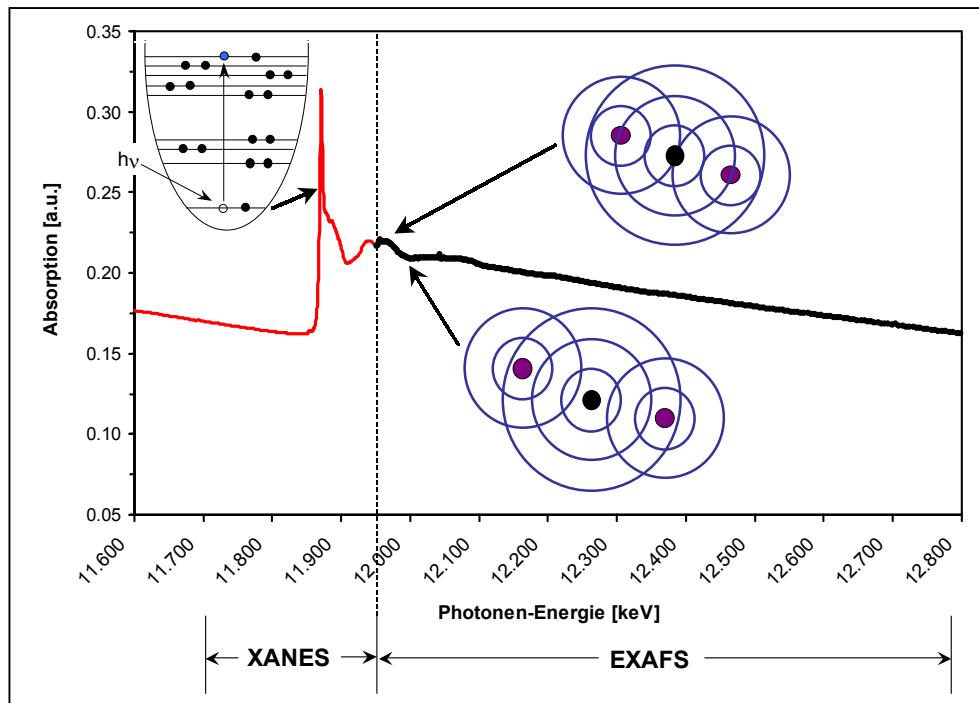


Abbildung 17: Schematische Darstellung der XANES- und der EXAFS-Region

Während für die XANES-Spektroskopie zur Zeit noch keine zuverlässige Methode für theoretische Kalkulationen von Mischphasen ohne den Vergleich über mitgemessene Referenzmaterialien existieren, sind für die EXAFS-Spektroskopie zuverlässige theoretische Kalkulationen möglich. Sie sind aber bei Phasengemischen kompliziert und führen bei komplexen Mischungsverhältnissen bislang häufig zu keinem eindeutigen Ergebnis.

2.3.2.3.5.1 Primäre Spektrenbearbeitung für den XANES- und den EXAFS-Bereich

Zur Bearbeitung der Rohspektren und zur nachfolgenden Auswertung gibt es verschiedene Programme, wie z.B. WinXAS [209]. Die Datenanalyse gliedert sich in folgende Schritte [200], [205]:

- **Energiekalibrierung**

Eine genaue Energiekalibrierung ist insbesondere für die Auswertung der XANES von entscheidender Bedeutung. Grundsätzlich ist es möglich, die jeweilige Energie nachträglich über die mitgespeicherten HHE-Winkel zu errechnen. Es empfiehlt sich aber immer, eine Energiekalibrierung durch die Abstimmung mit einer parallel zur eigentlichen Probenmessung mitlaufenden Referenzprobe (Reinstelementprobe) durchzuführen, bei der die genaue Kantenlage bekannt ist. Für Eisen kann dies durch eine Reinstseisenfolie erfolgen, bei Arsen z.B. durch die Berücksichtigung der L-Kanten von Gold oder Wolfram.

- **Spektrenzusammenfassung**

Zur Verbesserung des Signal-/Rauschverhältnisses werden die energiekalibrierten Spektren, die keine Energieschwankungen aufgrund von Strahlunregelmäßigkeiten aufweisen, zusammengezählt und gemittelt.

- **Untergrundkorrektur**

Zur Untergrundkorrektur kann der abfallende, monotone Verlauf des Absorptionskoeffizienten im Spektrum vor der Absorptionskante z.B. mit einer „*Victoreen-Funktion*“ wie sie in Gleichung 11 angegeben ist angefittet werden.

$$\mu(E) = A + B \cdot E^{-3} + C \cdot E^{-4} \quad \text{Gleichung 11}$$

mit: A, B und C = Fit-Parameter

Anschließend wird die Fitfunktion über das gesamte Spektrum extrapoliert und von diesem subtrahiert.

- **Normierung**

Da die Änderung des Absorptionskoeffizienten von der Probendicke und vom Gehalt der absorbierenden Atomsorte stark beeinflusst wird, muss der Kantenhub in allen gemessenen Spektren normiert werden. Dazu wird der gemittelte Absorptionskoeffizient in einem definierten Bereich gleich 1 gesetzt. Die Auswahl dieses Normierungsbereichs ist in eingeschränktem Maße willkürlich, jedoch ist darauf zu achten, dass alle Proben über denselben Bereich normiert werden.

Wird zur Untergrundkorrektur ein sogenannter „*Two Polynomial Fit*“ [205] verwendet, so ist je nach den bei dem Fit gewählten Parametern die Normierung gegebenenfalls schon in diesem Schritt vollzogen.

Beispielhaft für ein Absorptionsspektrum, das sich aus den vorangegangenen Schritten ergibt, ist in Abbildung 24 ein energiekalibriertes, untergrundkorrigiertes und normiertes Spektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante gezeigt.

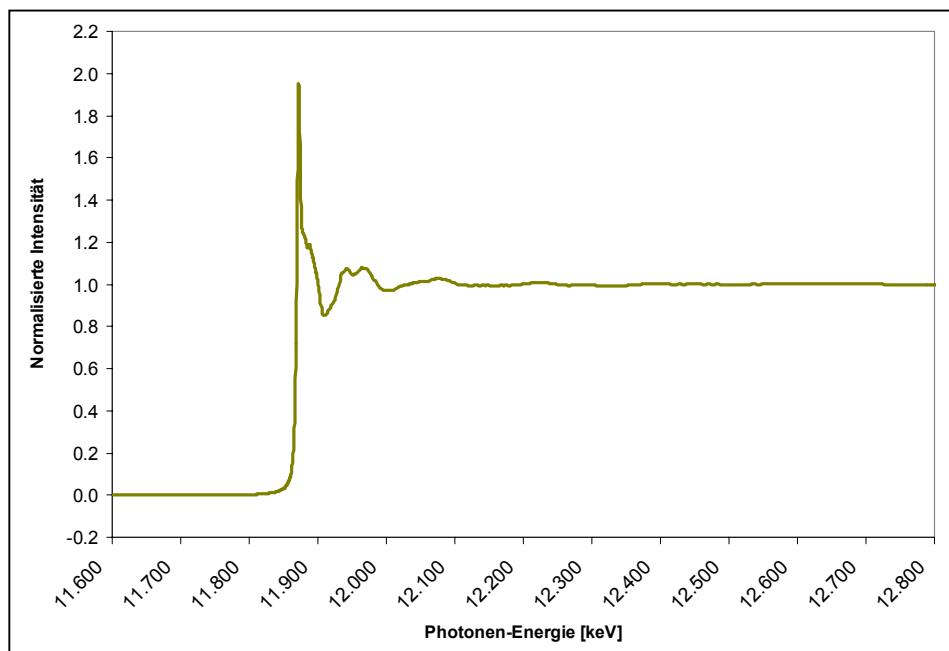


Abbildung 18: Energiekalibriertes, untergrundkorrigiertes und normiertes Absorptionsspektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante

Bis zu diesem Arbeitsschritt ist die Spektrenbearbeitung der Absorptionsspektren im Bereich der XANES und der EXAFS gleich. Zur weiteren Auswertung müssen die EXAFS-Spektren weiterbearbeitet werden.

2.3.2.3.5.2 Zusätzliche Spektrenbearbeitung für den EXAFS-Bereich

Nachdem die Rohspektren bis zur Normierung aufgearbeitet worden sind, müssen sie für die Auswertung des EXAFS-Bereichs folgendermaßen weiterbearbeitet werden:

- **Konvertierung**

Nach der Kantennormierung wird das Absorptionsspektrum von E in den k-Raum (also vom Energie- in den Wellenvektorraum) transformiert. Dies erfolgt analog der Gleichung 7, Seite 56. Dabei kann der erste oder zweite Wendepunkt der Absorptionskante für die Bestimmung des E_0 -Wertes verwendet werden. Die weiteren Größen (Planksches Wirkungsquantum \hbar , Ruhemasse des Elektrons m_e , Energie der eintretenden Röntgenstrahlung E) sind jeweils bekannt.

- **μ_0 -Fit**

Anschließend muss noch durch einen sogenannten μ_0 -Fit der „atomare Absorptionshintergrund“ μ_0 , also der hypothetische Verlauf des Absorptionskoeffizienten oberhalb der Absorptionskante, der sich für ein isoliertes Absorberatom ergeben würde, festgelegt werden. Dazu wird in der Regel ein „*Cubic Spline Fit*“ 5. bis 7. Grades verwendet, dessen Grenzen je nach der jeweils untersuchten Absorptionskante unterschiedlich festgelegt werden. Ein guter Fit ist dann erreicht, wenn das Ergebnis des Fits hinreichend monoton ist und die EXAFS-Oszillationen eine möglichst symmetrische Verteilung um die μ_0 -Linie aufweisen. Das eigentliche EXAFS-Spektrum bezogen auf $\chi(k)$ ergibt sich dann analog der Gleichung 8 Kapitel 2.3.2.3.3.

- **k^n -Wichtung**

Wird bei der theoretischen Beschreibung der EXAFS-Funktion $\chi(k)$ von Gleichungen wie der unter Kapitel 2.3.2.3.3 angegebenen Gleichung 9 ausgegangen, so ergibt sich aufgrund der k-Abhängigkeit der Streuamplitude des Rückstreuatoms $|F_j|$, den Dämpfungsgliedern $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ und $e^{-2R_j/\lambda(k)}$ sowie dem Term $1/k$, dass die Amplitude der EXAFS-Oszillationen bei höheren k-Werten stark abnimmt. Um dem beschriebenen Effekt entgegenzuwirken, müssen die Oszillationen in diesem Bereich durch eine Multiplikation mit k^n stärker gewichtet werden. Je nach System wird dabei in der Regel ein Wichtungsfaktor von $n = 2$ bzw. $n = 3$ gewählt.

Abbildung 19 zeigt exemplarisch das Spektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante nach der Konvertierung in den k-Raum und anschließendem μ_0 -Fit sowie einer k^3 -Wichtung.

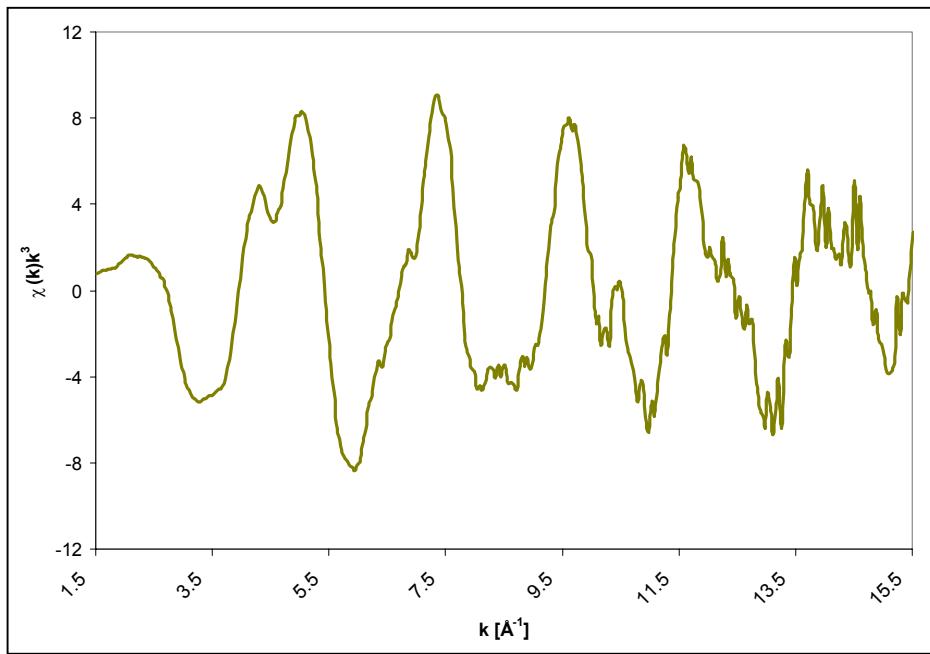


Abbildung 19: k^3 -gewichtetes EXAFS-Spektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante

- **Fourier Transformation**

Die Schwingungen in der erhaltenen EXAFS-Funktion $\chi(k)$ stellen Überlagerungen verschiedener Frequenzen dar. Sie lassen sich mit Hilfe einer Fourier Transformation (FT), wie sie in Gleichung 12 angegeben ist, trennen.

$$mRDF = FT(\chi(k) \cdot k^n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \cdot \chi(k) \cdot w(k) \cdot e^{i2k\tilde{R}} dk \quad \text{Gleichung 12}$$

mit: $\chi(k)$ = EXAFS-Funktion; $w(k)$ = Fensterfunktion;
 \tilde{R} = Nicht phasenkorrigierter radialer Abstand

Durch die Fensterfunktion $W(k)$ wird dabei ein kontinuierlicher Übergang des Transformationsbereichs an den Integrationsgrenzen erreicht. Dadurch können eventuell auftretende Satelliten-Peaks unterdrückt werden. Häufig wird hierfür eine Bessel-Funktion mit einem β -Parameter von 4 verwendet. Über die in Gleichung 12 beschriebene Fourier-Transformation ergibt sich die modifizierte radiale Verteilungsfunktion (*modified Radial Distribution Function (mRDF)*). Sie gibt den Abstand und die Elektronendichte der Nachbaratome in Form von Koordinationsschalen wieder. Jede einzelne dieser Schalen beschreibt eine gaußförmige Verteilung von N Rückstreuatomen im mittleren Abstand \tilde{R} und einer Abstandsvarianz von σ^2 . Ein größerer Abstand entspricht dabei einer größeren Frequenz der entsprechenden $\chi(k)$ -Oszillation. Die aus der mRDF ermittelten Abstände \tilde{R} sind nicht mit den wirklichen Bindungsabständen R identisch, da die Phasenverschiebung $\phi_{ij}(k)$ von k abhängig ist. Die auf diese Weise

ermittelten Abstände \tilde{R} differieren etwa um 20 pm bis 50 pm von dem wahren Abstand R [200]. Der reale Abstand R lässt sich aber z.B. durch eine Phasenkorrektur im Rahmen eines noch durchzuführenden EXAFS-Fits bestimmen.

Abbildung 20 zeigt exemplarisch ein Fourier-transformiertes, nicht phasenkorrigiertes EXAFS-Spektrum (mRDF-Spektrum) einer Skoroditprobe an der As-K-Kante.

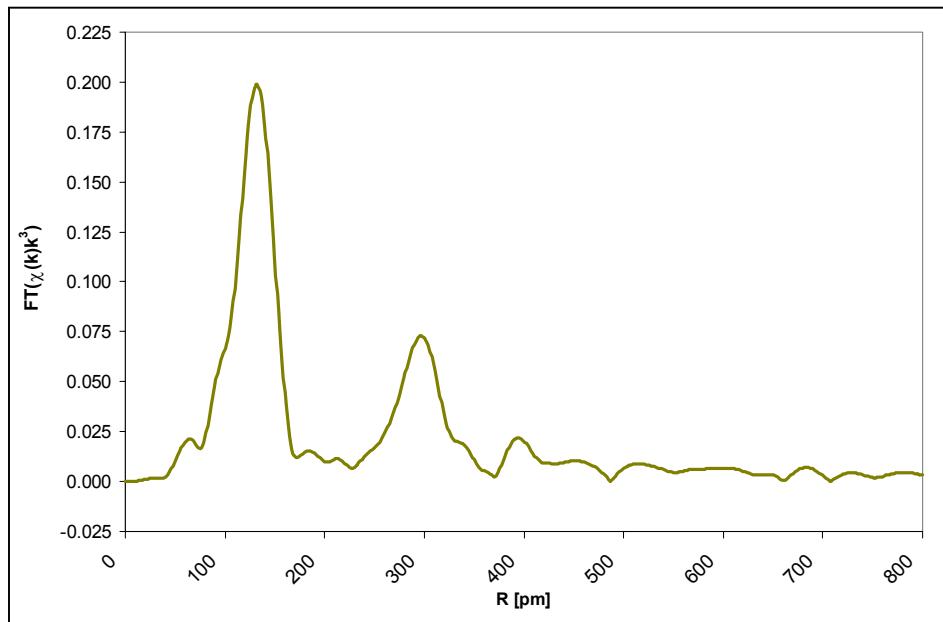


Abbildung 20: k^3 -gewichtetes mRDF-Spektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante

2.3.2.3.5.3 Informationsgewinnung aus dem XANES- bzw. NEXAFS-Bereich

Mit Hilfe der Untersuchungen im XANES-Bereich lassen sich Informationen über den Valenzzustand gewinnen. Dazu muss das aufgenommene XANES-Spektrum zunächst, wie unter Kapitel 2.3.2.3.5.1 beschrieben, aufgearbeitet werden. Für die Bestimmung des Oxidationszustands ist dann die genaue Energielage der Absorptionskante von entscheidender Bedeutung. Dabei lässt die „valence shift“ der Absorptionskante der jeweiligen Probe im Vergleich zu mitgemessenen Referenzmaterialien mit bekannten Oxidationsstufen Rückschlüsse auf den Oxidationszustand der jeweiligen Probe zu. Als Anhaltspunkt können je nach System der Wendepunkt der jeweiligen Absorptionskante bzw. die Lage des Maximums dienen.

Darüber hinaus stellt die Feinstruktur des Nahkantenbereichs einer Probe eine Art Fingerprint der Probe dar. Zwar gibt es insbesondere bei Mischproben eine Vielzahl sehr ähnlicher Nahkantenstrukturen, jedoch ist es unter bestimmten Umständen möglich, anhand einer Vielzahl von ähnlichen Proben die Anzahl und gegebenenfalls auch die Art der

Hauptkomponenten zu bestimmen. Dazu dienen mathematische Verfahren, wie die „*Principal Component Analysis*“ (PCA) [204]. Voraussetzung hierfür ist zunächst das Vorhandensein einer ganzen Reihe von XANES-Spektren ähnlicher Proben, die alle auf dieselbe Weise aufgenommen und aufbereitet wurden. Allerdings eignet sich nicht jedes XANES-Spektrum für die Untersuchungen mit der PCA. Wie viele Spektren benötigt werden, ist nicht zuletzt von der Anzahl möglicher Hauptkomponenten abhängig. Grundsätzlich werden mindestens doppelt so viele Spektren benötigt wie insgesamt primäre Verbindungen vorhanden sind [205]. Die PCA basiert auf einer Faktorenanalyse, bei der zunächst über eine sogenannte „*Singular Value Decomposition*“ (SVD) die primären „abstrakten“ Eigenvektoren und Eigenwerte der aus allen Spektren bestehenden Matrix bestimmt werden. Gelingt dies, d.h. lässt sich die Matrix auf eine bestimmte Weise reduzieren, so kann damit die Anzahl der möglichen Hauptkomponenten des Spektrenpools bestimmt werden. Programme, wie WinXAS 2.3 [205] ermöglichen dabei die graphische Darstellung der Rekonstruktion der Originalspektren mit den gefundenen primären „abstrakten“ Faktoren.

Sollen die Hauptkomponenten anschließend noch identifiziert werden, so müssen zunächst die XANES-Spektren sämtlicher infrage kommender Hauptkomponenten in gleicher Weise wie die Spektren der Proben gemessen und aufbereitet werden. Danach erfolgt die Identifikation der „realen“ Faktoren, d.h. der Hauptkomponenten durch eine sogenannte „*Target Transformation*“. Auch hier erlaubt z.B. WinXAS die graphische Darstellung.

Im Idealfall sind jetzt die Hauptkomponenten aller untersuchten Proben zusammengenommen identifiziert. Damit ist aber noch nichts über die quantitative Zusammensetzung der einzelnen Proben gesagt. Um die Hauptkomponentenzusammensetzung der jeweiligen Probe zu ermitteln, lässt sich das Verfahren der Linearkombination von Spektren verschiedener Referenzproben verwenden. Bei dem sogenannten „*LC XANES Fit*“ wird unter WinXAS ein Algorithmus benutzt, der auf einer „least-squares“ Prozedur basiert, um die Summe einer gegebenen Anzahl von Referenzspektren an das experimentelle Spektrum der jeweiligen Probe optimal anzupassen [205]. Die Anpassung kann sich aber im Detail bei komplexen Mischproben als sehr schwierig erweisen, da wie oben ausgeführt, die Nahkantenstruktur nur eine Art Fingerprint der Probe darstellt [206]. Deshalb ist es ratsam, die über die LC XANES Fits bestimmten Mischungsverhältnisse noch einmal durch die Aufnahme von XANES-Spektren der Mischungen, die aus den realen Hauptkomponenten, d.h. aus den entsprechenden Referenzproben, zusammengesetzt wurden zu überprüfen.

2.3.2.3.5.4 Informationsgewinnung aus dem EXAFS-Bereich

Sollen aus dem EXAFS-Spektrum für die untersuchte Probe die realen Bindungsabstände R zwischen den Absorberatomen und deren Nachbaratomen sowie die Koordinationszahlen CN bestimmt werden, muss ein theoretisches Koordinationsmodell an die experimentellen Daten angepasst werden. Dazu kommen grundsätzlich folgende drei Möglichkeiten in Betracht:

- *der direkte Fit an die EXAFS-Funktion $\chi(k)k^n$*
- *der Fit an die Fourier-transformierte Funktion $FT(\chi(k)k^n)$.*
- *der Fit an eine einzelne Koordinationsschale*

Ist es das Ziel, ein vollständiges Modell der Probe zu erhalten oder eine geometrische Struktur im Detail aufzuklären, so sollten die ersten beiden Methoden zum Einsatz kommen. Aufgrund der vielen möglichen Kombinationen freilaufender Fit-Parameter führen sie jedoch bei komplizierten Phasengemischen häufig nicht zu befriedigenden Fit-Ergebnissen. Eine vollständige Anpassung des jeweiligen Fits an die $\chi(k)k^n$ - oder $FT(\chi(k)k^n)$ -Funktion ist bei komplexen Proben daher nur schwer zu erreichen. In diesen Fällen gibt es jedoch abhängig vom Modell die Möglichkeit des Fits an einzelne Abschnitte der Fouriertransformierten Funktion bzw. den Fit an eine einzelne Koordinationsschale. Mit der Methode ist zwar keine vollständige Strukturaufklärung der gesamten Probe möglich, sie erlaubt aber zumindest je nach Fit-Modell eine Phasenkorrektur der Bindungsabstände sowie die Bestimmung der mittleren Koordinationszahl der jeweiligen Schale. Zum Fit an eine einzelne Koordinationsschale wird aus dem $FT(\chi(k)k^n)$ -Spektrum eine Koordinationsschale mit einer Fensterfunktion herausgeschnitten und in den $\chi(k)k^n$ -Raum zurücktransformiert. Die hierbei durchgeführten Hin- und Rücktransformationen stellen eine effektive Fourier-Filterung dar, die zur Rauschunterdrückung dient.

Ebenso wie für die Bearbeitung der EXAFS-Rohspektren gibt es verschiedene Programme, die das Fitten an die EXAFS-Spektren durch mathematisch gestützte Programmroutine ermöglichen. So wird z.B. in der XAS-Fitroutine von WinXAS [209] zur Fit-Simulation und Fit-Anpassung die folgende Formel [205] benutzt:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j \cdot S_0^2 \cdot F_j}{kR_j^2} \cdot e^{(-2k^2\sigma_j^2)} \cdot e^{\left(\frac{-2R_j}{\lambda}\right)} \cdot e^{\left(\frac{2}{3}\sigma_j''k^4\right)} \cdot \sin\left[2kR_j + \delta_j(k) + \frac{4}{3}\sigma_j'k^3\right] \quad \text{Gleichung 13}$$

mit: N_j = Koordinationszahl der Koordinationsschale j ; S_0^2 = Amplitudenreduktionsfaktor;

$F_j(k)$ = Streuamplitude; R_j = Radialer Abstand; σ_j^2 = Unordnungsparameter;

λ = Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons; $\delta_j(k)$ = Phase

Die Werte für die Rückstreuamplitude $F_j(k)$, die freie Weglänge λ und die Phasenverschiebung $\delta_j(k)$ lassen sich durch einen Fit an ein theoretisches Koordinationsmodell

jedoch nicht alle gleichzeitig erhalten. Diese Werte müssen im Vorfeld durch Modellrechnungen über Programme wie z.B. FEFF 7 [210] und Atoms [211] ermittelt werden.

Die Abbildungen 21 bis 24 zeigen beispielhaft die unterschiedlichen Varianten des EXAFS-Fits an einer im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Skoroditprobe. Gemessen wurde an der As-K-Kante. Benutzt wurden jeweils die Fit-Routinen von WinXAS 2.0. Die für die Fits benötigten Phasen und Amplituden für Skorodit wurden zuvor mit Hilfe von FEFF 7 theoretisch bestimmt.

In Abbildung 21 ist ein Fit an das $\chi(k)k^3$ -Spektrum gezeigt, Abbildung 22 zeigt einen Fit an das Fourier-transformierte $\text{FT}(\chi(k)k^3)$ -Spektrum. Die Fits (jeweils gepunktete Linie) stellen jeweils die Anpassung, d.h. die theoretisch berechneten Oszillationen an die experimentell bestimmten sowie Fourier-transfomierten Oszillationen (jeweils durchgezogene Linie) dar.

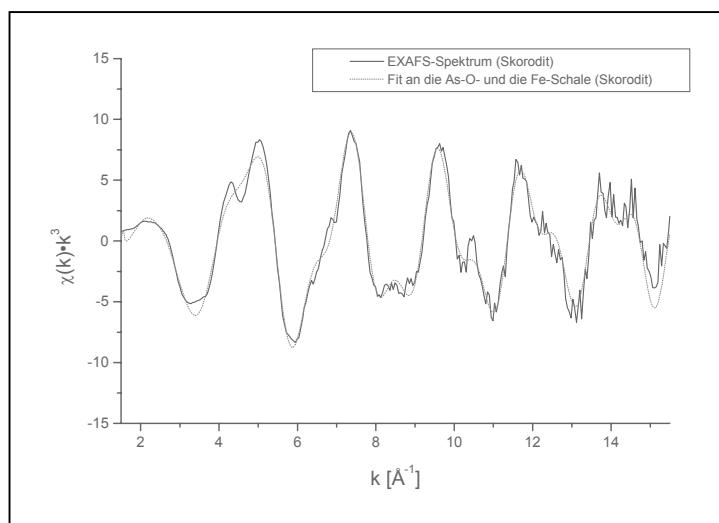


Abbildung 21: Fit an das $\chi(k)k^3$ -Spektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante

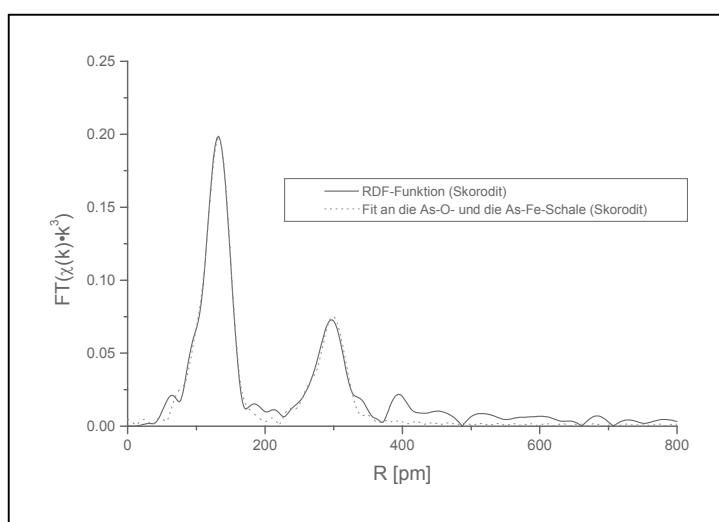


Abbildung 22: Fit an das mRDF-Spektrum einer Skoroditprobe an der As-K-Kante

In Abbildung 23 und 24 sind die Fits der theoretisch berechneten Oszillationen der As-O-Schale und der As-Fe-Schale an die experimentell gemessenen Oszillationen der Peaks bei ca. 130 pm bzw. ca. 300 pm in einer Skoroditprobe nach deren jeweiliger Rücktransformation dargestellt.

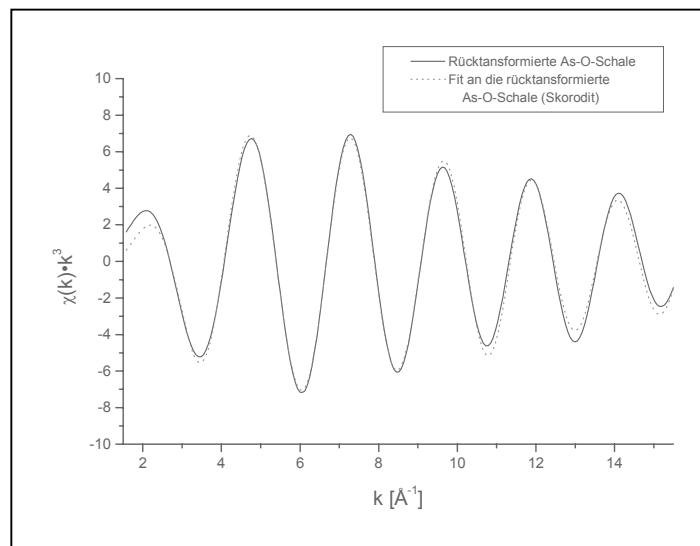


Abbildung 23: Rücktransformation des Peaks bei etwa 130 pm (As-O-Schale) in den k^3 -Raum und Fit an Skorodit

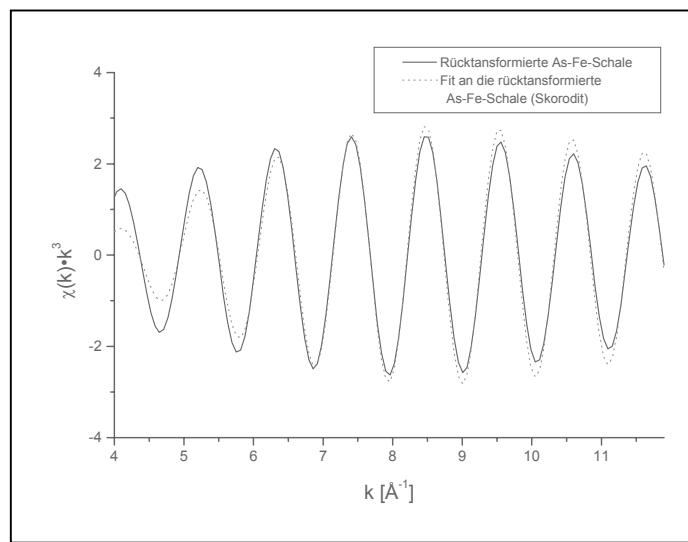


Abbildung 24: Rücktransformation des Peaks bei etwa 300 pm (As-Fe-Schale) in den k^3 -Raum und Fit an Skorodit

Alle Fits zeigen visualisiert die iterative Anpassung des jeweils verwendeten theoretischen Koordinationsmodells an die experimentellen Spektren und dienen letztendlich zur Bestimmung der realen Bindungsabstände R zwischen den Absorberatomen und deren Nachbaratomen sowie der Koordinationszahlen CN . Die Werte lassen sich über die jeweilige Fitanzahlung aus Gleichung 13 ermitteln. Der Unterschied bei den dargestellten Fitvarianten

besteht in der Komplexität des jeweils verwendeten Fitsystems. Während sich über die Fits in den Abbildungen 21 und 22 jeweils R und CN sowohl für die As-O-Schale, als auch für die As-Fe-Schale bestimmen lassen, können R und CN über die Fits in den Abbildungen 23 und 24 nur für jeweils eine der beiden Schalen errechnet werden, da nur jeweils ein Ausschnitt aus dem gesamten Spektrum betrachtet wird. Auf diese Weise wird das ursprünglich sehr komplexe Fit-System reduziert und damit vereinfacht.

2.4 Untersuchte Systeme

In der vorliegenden Arbeit geht es einerseits um die detaillierte Charakterisierung und Einstufung der Schwermetallbelastung der Warthe sowie die Abschätzung des Gefährdungspotentials über Remobilisierungsversuche. Zum anderen sollen unterschiedliche Sedimente der Mulde und Krusten des Freiberger Grubenreviers mit chemischen und physikalischen Methoden charakterisiert werden.

2.4.1 Das Flusssystem der Warthe [11]

Zu den wichtigsten Nebenflüssen der Oder gehört die Warthe. Sie wird von polnischer wie auch internationaler Seite als mittelgroßer Fluss eingestuft. Ihre Länge beträgt von der Quelle (bei Zawiercie), bis zur Mündung 808 km. Ihr Wassereinzugsgebiet beträgt 54529 km^2 und ist damit etwa halb wie groß wie das der Oder selbst. Die Warthe mündet auf polnischer Seite bei Kostrzyn (Oderkilometer 616) in den Oderunterlauf und beeinflusst mit einem Wassereintrag von etwa $224 \text{ m}^3/\text{s}$ (Pegel Landsberg) die Wasserqualität der unteren Oder und des Stettiner Haffs deutlich.

Das Wasseraufkommen der Warthe und damit ihr Abflussverhalten wird vor allem durch die Winter- und Frühjahrshochwässer bestimmt [10]. Da das Wassereinzugsgebiet durch einen großen Anteil an Forstgebieten charakterisiert ist und insbesondere im Mündungsbereich etliche Überschwemmungsgebiete hinzukommen (wie z.B. das Rezerwat ptaków Słońsk vor Kostrzyn), wirken diese ausgleichend auf die Speisung der Wasserläufe. Außerdem stabilisieren viele Seen, die in ihrem Einzugsgebiet liegen, die Wasserdurchflussmengen, wie z.B. der an der Stadt Warta gelegene Jeziorsko-See, der ca. 16 km lang ist und durch den die Warthe in ganzer Länge fließt.

Die Warthe selbst besitzt ebenfalls eine ganze Reihe von Nebenflüssen, die ihren Beitrag zum Wassereintrag leisten. Zu den wichtigsten gehören die Flüsse *Widawka, Ner und Prosna sowie Obra und Noteć*.

Die Widawka mündet vor Sieradz in den oberen Wartheabschnitt ein, in dessen Gebiet ein Landschaftsschutzpark (Park Krajobrazowy Miedzyrzecza Warty i Wdawki) liegt. Der Ner entwässert das Industriegebiet im Großraum um Łódź und mündet vor Konin in den

Warthemittellauf. Die Prosna fließt durch Kalisz und dessen Gewerbegebiete. Sie mündet hinter Konin in die Warthe. Das Mündungsgebiet der Obra und des Noteć liegt im Wartheunterlauf vor Gorzów Wlkp. In deren Nähe, sowie im Warthemündungsbereich befinden sich einige wichtige Schutzgebiete wie z.B. der Landschaftsschutzpark Zehden (Cedynski Park Krajobrazowy, 30.000 ha) und der Landschaftsschutzpark Unteres Odertal (Park Krajobrazowy Dolina Dolnej Odry, 6.000 ha) auf polnischer Seite, sowie der Nationalpark und das Landschaftsschutzgebiet „Unteres Odertal“ (zusammen: 28.274 ha) auf deutscher Seite [212]. Neben ihrer ökologischen Relevanz sind sie für die Wasserregeneration wichtig. Dies gilt sowohl im Hinblick auf Wasserqualität als auch als Überschwemmungsgebiete während eines Hochwassers.

2.4.1.1 Der Siedlungsraum entlang der Warthe

Als größere Städte entlang der Warthe sind *Częstochowa, Sieradz, Konin, Poznań und Gorzów Wlkp.* zu nennen [213]. Sie alle tragen durch kommunale Abwassereinleitungen zur Belastung der Warthe bei. Zwar gibt es kommunale Kläranlagen, sie sind aber bis jetzt noch nicht überall flächendeckend eingeführt. Außerdem verfügen einige ältere Kläranlagen bis heute nur über mechanische Reinigungsschritte. Dies ist besonders im Raum um Poznań zu spüren, obgleich hier in jüngster Zeit ein neues, großes Klärwerk seinen Dienst aufgenommen hat. Weitere diffuse Eintragsquellen, vor allem von Nährstoffen, stammen aus der Land- und Viehwirtschaft, die zum Teil bis an den Uferrand durchgeführt wird.

Für den Eintrag an Schwermetallionen sind neben den kommunalen Abwässern vor allem Abwässer aus Industrie und Bergbau verantwortlich. Da es um Częstochowa Bodenschätze wie Blei und Zink sowie Kali- und Steinsalzvorkommen gibt, sind hier einerseits die natürlichen Hintergrundbelastungen höher, andererseits die anthropogenen Einträge beträchtlich.

Zusätzlich gibt es chemische Industrien bei Gorzów Wlkp. und Poznań, Textilindustrie vor allem bei Łódź sowie Eisen- und Stahlindustrie bei Zawiercie und Maschinenbau bzw. weitere metallverarbeitende Industrien bei Poznań, Widawa, Częstochowa und Zawiercie [11]. Viele dieser Industrien besitzen noch keine oder nur unzureichende Kläranlagen. Sie leiten ihre Abwässer zum Teil ungeklärt in die Warthe oder ihre Nebenflüsse. Dies gilt auch für etliche kommunale Einrichtungen. Jedoch ist es gerade auf diesem Sektor entsprechend den Empfehlungen der Internationalen Kommission zum Schutz der Oder (IKSO) in den letzten Jahren landesweit zu einer regen Bautätigkeit gekommen, so dass in den nächsten Jahren in dieser Hinsicht eine Verbesserung zu erwarten ist. Abbildung 25 zeigt eine Übersicht über die Lage einiger großer Städte entlang der Warthe. Abbildung 26 bis Abbildung 35 sollen einen Einblick in das Erscheinungsbild entlang dieses Flusses ermöglichen.

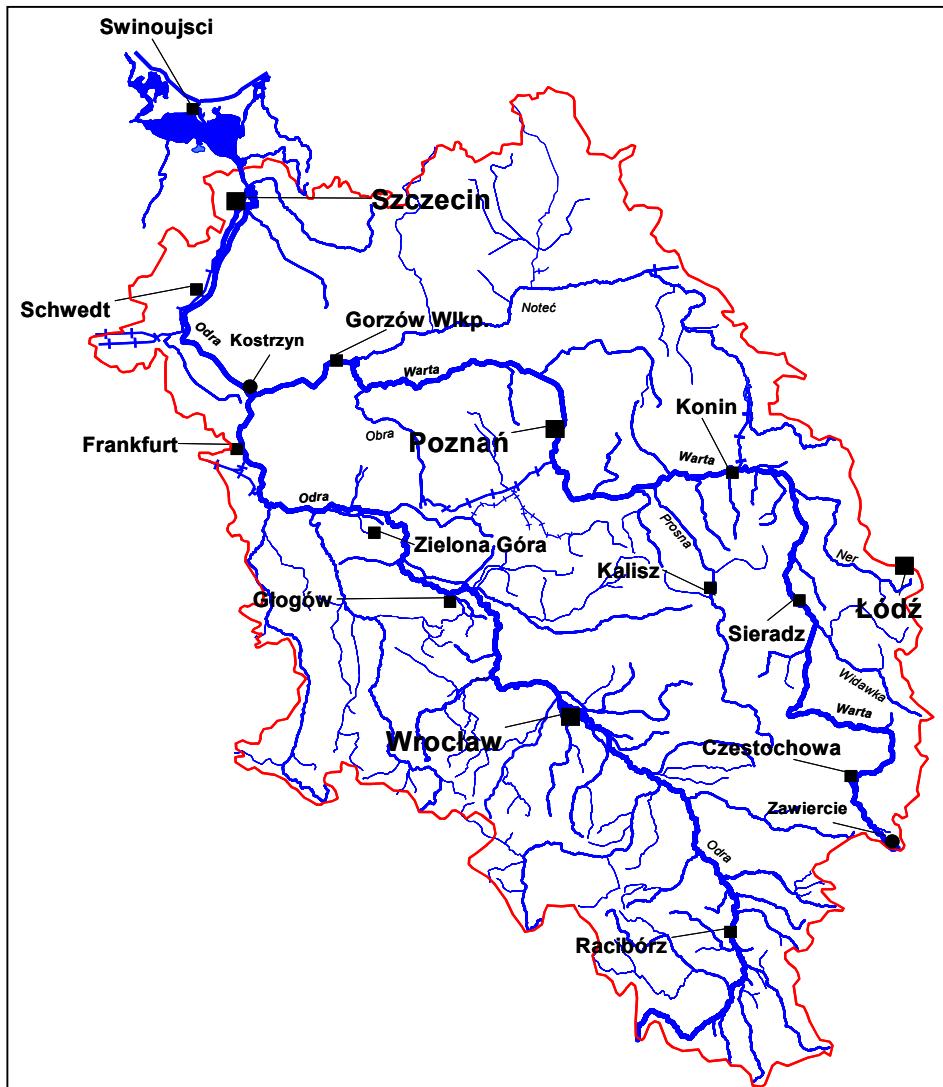


Abbildung 25: Übersichtskarte über die Oder und die Warthe



Abbildung 26: Quellgebiet der Warthe bei Zawiercie (5/00)



Abbildung 27: Die Warthe im Mittellauf bei Sieradz (5/00)



Abbildung 28: Hochwasser im Warthemittellauf (11/98)



Abbildung 29: Die Warthe im Mittellauf bei Srem (5/00)



Abbildung 30: Die Warthe vor den Toren von Poznań (11/98)



Abbildung 31: Das Industriegebiet von Poznań (11/98)



Abbildung 32: Die Warthe hinter Poznań bei Biedrusko (11/98)



Abbildung 33: Buhnenfeld im Wartheunterlauf (5/00)



Abbildung 34: Eingedeichertes Wohngebiet im Wartheunterlauf bei Międzychód (5/00)



Abbildung 35: Überschwemmungsgebiet im Warthemündungsbereich vor Kostrzyn (11/98)

2.4.2 Das Flusssystem der Mulde und das Freiberger Grubenrevier

Die Mulde und ihre Nebenflüsse sind das Hauptentwässerungssystem des Sächsischen Erzgebirges nach Norden. Sie entwässern ein Gebiet von ca. 7500 km², darunter die Metall- und Bergbauprovinz des Erzgebirges sowie die stark besiedelten Industrieregionen um Chemnitz, Zwickau und Bitterfeld [214]. Im Quellgebiet und im Oberlauf ist der Fluss zweigeteilt. Im westlichen Abschnitt verläuft die Zwickauer Mulde, im östlichen Teil die Freiberger Mulde. Sie treffen kurz vor Grimma bei Leipzig zusammen und bilden die Vereinigte Mulde. Diese fließt dann bei Dessau in die Elbe. Abbildung 36 gibt einen Überblick über die Lage einiger Erzverarbeitungszentren entlang der Mulde und der Lage der Erzvorkommen.

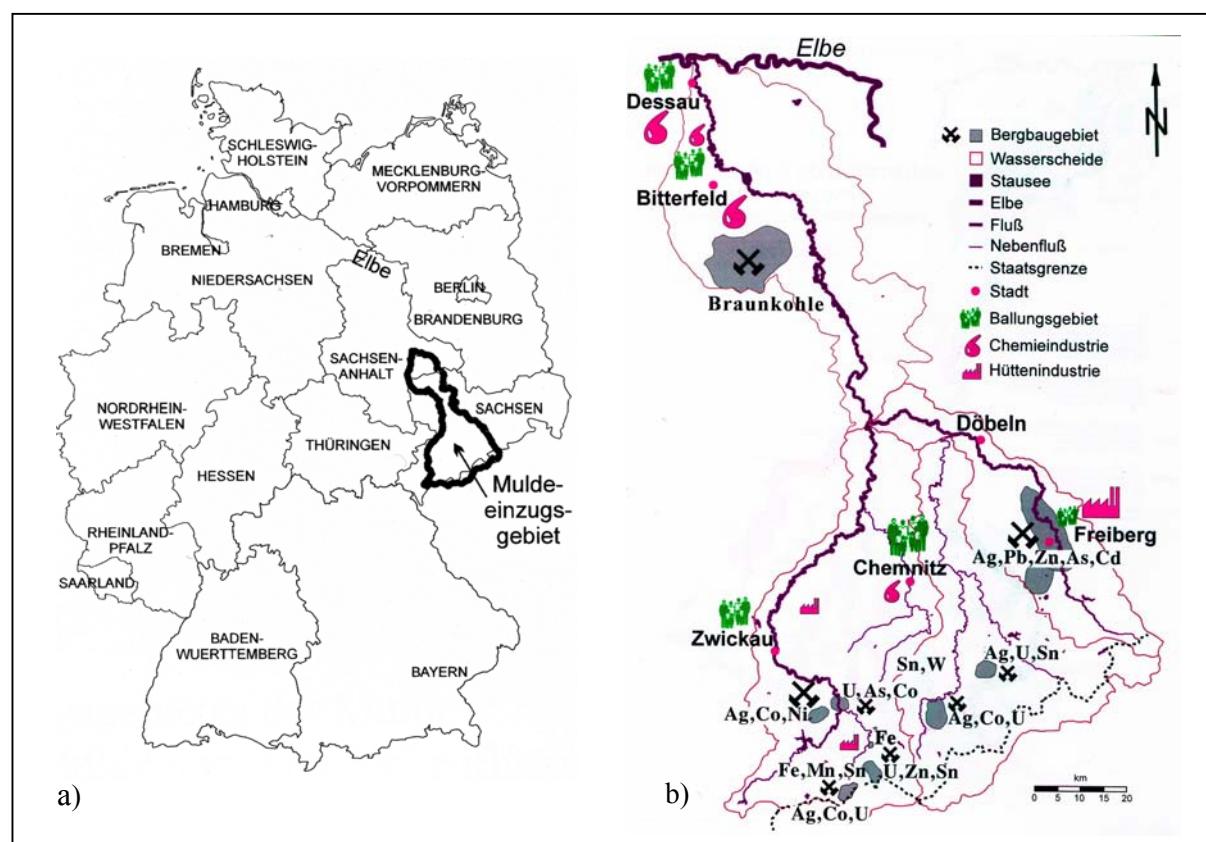


Abbildung 36: a) Geographische Lage des Mulde-einzugsgebiets und b) bedeutende Städte entlang der Mulde sowie die Schwermetallvererzungen und Industrieaktivitäten im Muldesystem,
P. Beuge et.al. und A. Knöchel et.al. [14]

Die Mulde und ihre Nebenflüsse gelten als bedeutende Schadstoffeinträger in die Elbe. Die Belastung dieser Gewässer mit Halb- und Schwermetallen ist besonders hoch. Dies gilt u.a. für Schwermetalle wie Blei, Zink und Cadmium, aber vor allem auch für das Halbmetall Arsen [14]. Dies verdeutlicht die Abbildung 37, die exemplarisch die Arsenfracht der Mulde und ihrer Nebenflüsse sowie die Arsengehalte im Muldesediment (aufgeschlüsselt nach I_{geo}-Klassen nach Müller [86], [87], [88]) vom Herbst 1992 zeigt. Die Arsenfracht wurde aus

den bestimmten Arsengehalten von Wasser und Schwebstoff, den Schwebstoffgehalten der Wasserphase sowie den Wasserabflussraten errechnet. Nachfolgende Untersuchungen haben keine maßgebliche Verbesserung der Arsenbelastung von Muldesedimenten ergeben [8].

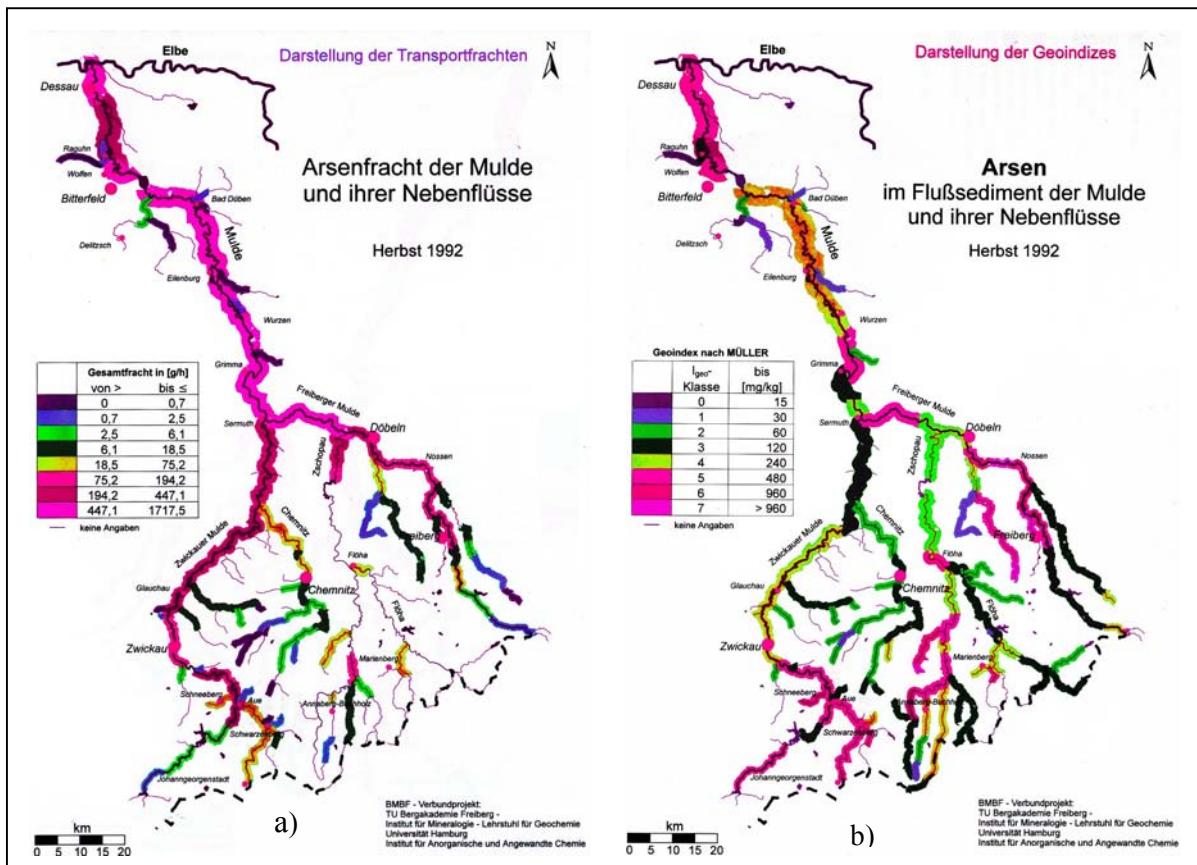


Abbildung 37: a) Arsenfracht und b) Arsengehalte von Sedimenten der Mulde und ihrer Nebenflüsse vom Herbst 1992, P. Beuge et.al. und A. Knöchel et.al. [14]

Maßgeblich für die starke Belastung der Mulde und ihrer Nebenflüsse mit Schwermetallen und Arsen sind die Einflüsse, die auf den Bergbau in dieser Region zurückzuführen sind. Dies gilt es vor allem für die Minenwässer aus den gefluteten Gruben und die Sickerwässer der Halden.

2.4.2.1 Der Bergbau und die damit verbundenen Probleme

Die intensive Förderung und Nutzung von Erzen und mineralischen Rohstoffen hat seit jeher Auswirkungen auf die Natur. Seit der Industrialisierung ist dabei die Beeinträchtigung der Umwelt stark angestiegen.

Bei der Förderung von Erzen und Rohstoffen (wie z.B. Kohle) sind Landschaft verändernde Abraumhalden sowie Absetzbecken nur einige sichtbare Zeichen des Eingriffs. Im Gegensatz dazu fallen die Einflüsse von Untertageaktivitäten auf den ersten Blick kaum auf.

Untertägige Hohlräume, geflutete Stollen oder aber Austritte von Grubenwässern aus diesen gefluteten Stollensystemen fallen weniger ins Auge. Trotzdem können die Auswirkungen auf die Umwelt gravierend sein. Die Hinterlassenschaften des Bergbaus sind jedoch permanente Emittenten von Umwelt beeinträchtigenden Elementen und Schadstoffen, wie z.B. Schwermetallionen (je nach Mineralisationstyp), sauren Wässern und Gasen (Radon).

Im Einzugsgebiet der Mulde wurde seit dem 12. Jahrhundert bis in die Gegenwart mit wechselnder Intensität Bergbau betrieben. Nach Einstellung des Bergbaus blieben Grubenhohlräume unterschiedlichen Ausmaßes zurück, die aus ökonomischen Gründen geflutet wurden. Diese Flutungsphase kann oftmals mehrere Jahre andauern. Abbildung 38 gibt noch einmal eine Übersicht über die Bergbaureviere im sächsischen Erzgebirge und welche Erze dort vorkommen. Dargestellt sind die Erzgänge der verschiedenen Gangformationen durch unterschiedliche Farben. Die schraffierten Flächen stellen die wichtigsten Bergbaureviere dar. Die unterschiedliche Erzführung ist durch die Hauptelemente der Lagerstätten kenntlich gemacht [214].

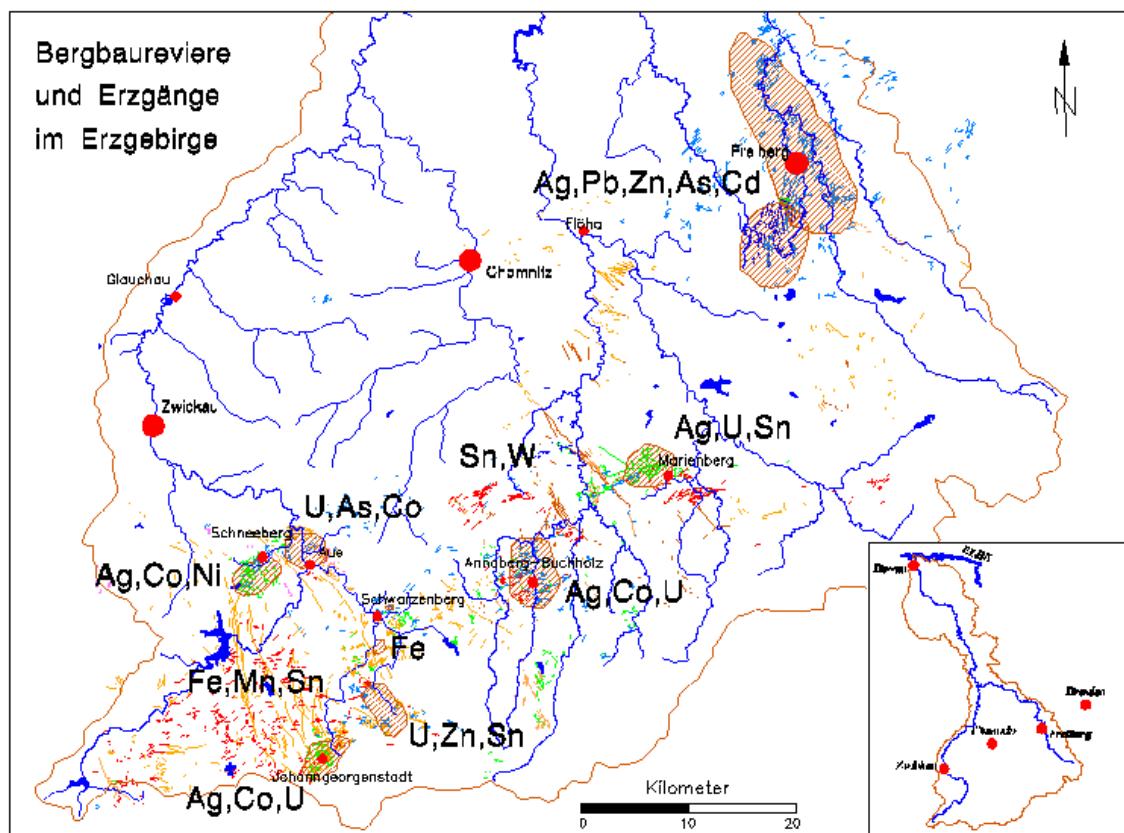


Abbildung 38: Unterschiedliche Erzlagerstätten im Einzugsgebiet der Mulde, P. Beuge [214]

2.4.2.2 Das Freiberger Grubenrevier und das Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“

Historisch gesehen war im Freiberger Raum vor allem der Abbau von Silber und verschiedenen Buntmetallen (Blei, Zink und Kupfer) von besonderer Bedeutung. Die ersten Bergbauaktivitäten in dieser Region reichen über 800 Jahre zurück. Im Laufe der Zeit sind Hunderte von Erzgängen entstanden [215].

Das Freiberger Bergbaurevier hatte am Ende Ausschachtungen von etwa 5 Mio. m³ bei einer Tiefe (Teufe) von ca. 800 m unter der Geländeoberfläche. Die Flutung erfolgte nach Einstellung des Bergbaus 1969 und erreichte 1971 das Niveau des Rothschilder Stolln in 240 m Tiefe, über den die Hauptmenge des Grubenwassers in den Fluss Triebisch abfließt. Mit dem Überlaufen der Gruben erfolgte in den ersten Jahren ein Extremeschub an Metallausträgen, die über viele Jahre asymptotisch abfallen und sich schließlich auf einem relativ hohen „Gleichgewichtsniveau“ einpendeln werden, das Jahrzehnte nahezu konstant bleibt [216]. In Abbildung 39 ist ein modellhafter Querschnitt durch einen Teil des gefluteten Freiberger Grubensystems zu sehen.

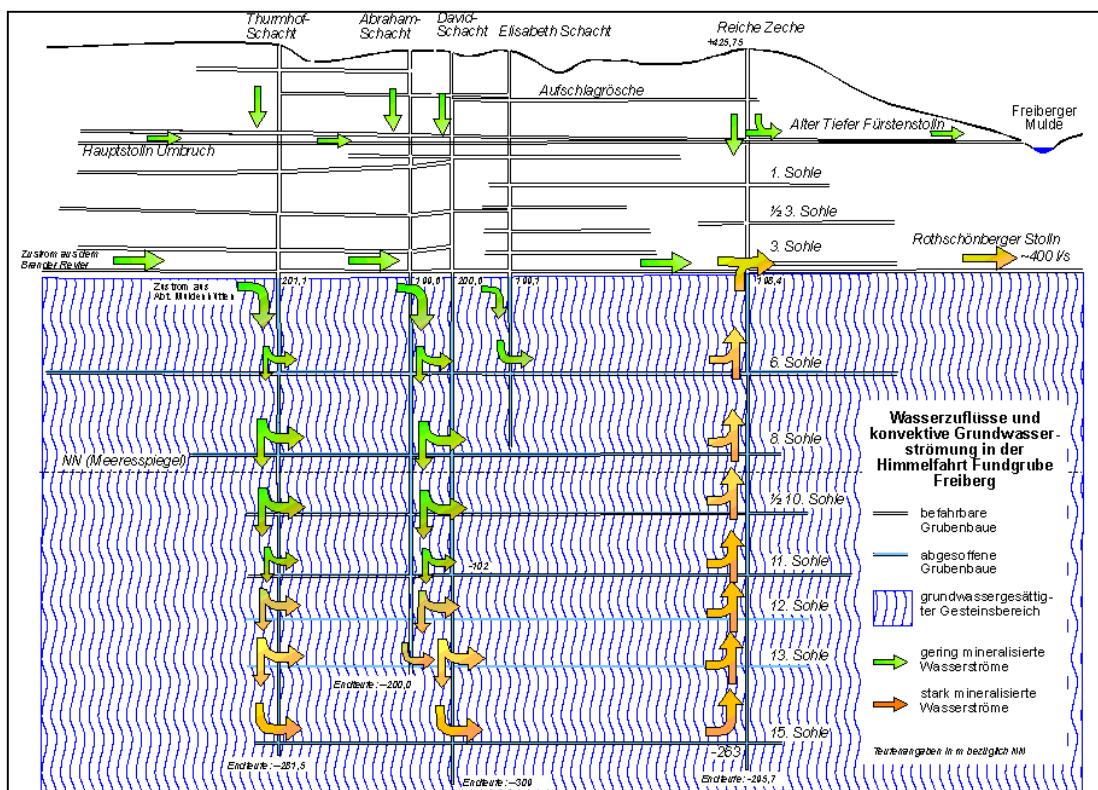


Abbildung 39: Schematischer Querschnitt durch einen Teil des gefluteten Freiberger Grubensystems (Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“) [217]

Das Lehr- und Besucherbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“ ist Teil des Freiberger Grubenreviers. Die Blütezeit dieses Grubensystems begann 1828 mit einem großen Silberfund. Es folgten umfangreiche Erweiterungen des Grubensystems, neue Schächte

wurden angelegt wie z.B. der „Reiche Zeche Schacht“, der den heutigen Hauptschacht des Lehrbergwerks darstellt. Fallende Silberpreise führten dann Ende des 19. Jahrhunderts zur Stilllegung weiter Teile des Systems, doch schon Anfang des 20. Jahrhunderts wurde beschlossen, einige Stollen für die wissenschaftliche Nutzung zu erhalten. Nach Einstellung des Bergbaus 1969 blieb der TU Bergakademie Freiberg das einzigartige Lehrbergwerk zu Forschungs- und Bildungszwecken erhalten [215]. Das Gebiet der „Himmelfahrt Fundgrube“ ist in Abbildung 40 wiedergegeben. Zu dem Lehrbergwerk gehören auch die seit Jahrhunderten bekannten Silbergruben „Reiche Zeche“ und „Alte Elisabeth“, die in heutiger Zeit über Seilfahrtschächte und gesicherte Grubengänge zu erreichen sind.

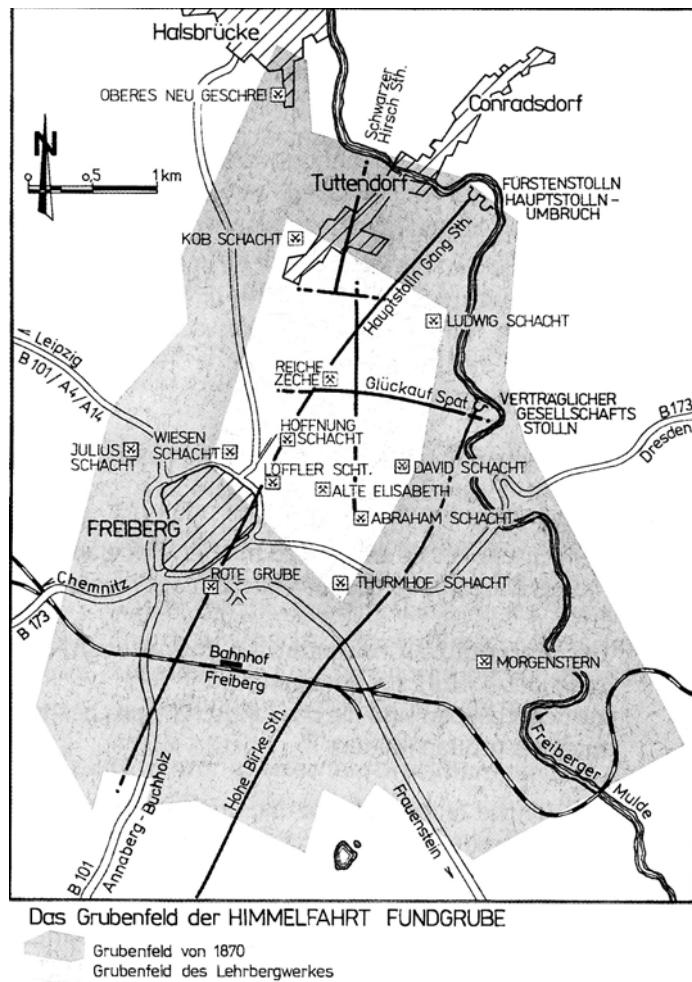


Abbildung 40: Das Grubenfeld des Lehrbergwerks „Himmelfahrt Fundgrube“ [215]

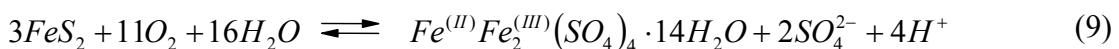
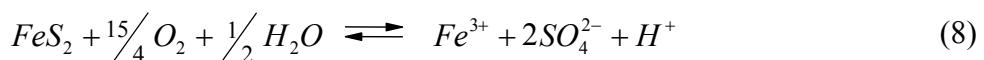
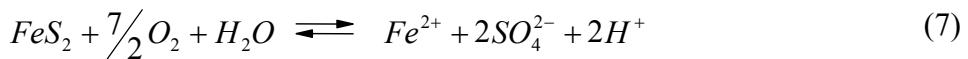
Während des Augusthochwassers des Jahres 2002 kam es zum Einbruch des Münzbachs in das Stollensystem, in dessen Verlauf ein Großteil des Areals geflutet und teilweise zerstört wurde [218].

2.4.2.3 Entstehung und Problematik von Grubenwässern

Unterirdische Erzlagerstätten werden durch Schächte und Stollen erschlossen. Mit der Teufenzunahme der Bergwerke wird die oberflächennahe natürliche Oxidationszone bis in große Tiefen ausgedehnt, womit dort lagernde Erze ebenfalls unterschiedlichen Oxidationsprozessen unterworfen werden, was in Verbindung mit Wasser zu ihrer Mobilisierung führen kann.

Durch die in der Regel technisch (über Pumpen) herbeigeführte Absenkung des Wasserspiegels mit dem in die Tiefe fortschreitenden Bergbau werden die natürlichen Grundwasserfließrichtungen umgekehrt. Durch vertikal versickernde Niederschläge und horizontal eintretendes Grundwasser entstehen dann die Grubenwässer [14]. Nach Flutung der Grube (meist aus wirtschaftlichen Gründen durch Einstellen der Pumparbeiten) fließen die Grubenwässer auf dem tiefsten Stollenniveau ab und gelangen z.T. in Entfernungen von mehreren Kilometern durch ein oder mehrere Austrittslöcher (Mundlöcher) an die Oberfläche [217]. Diese teilweise stark sauren Minenwässer können große Mengen an Schadelementen (sowohl in gelöster Form als auch partikelgebunden als Schwebstoff) mit sich führen.

Ursache hierfür sind Verwitterungs- und Lösungsprozesse, die auch in großer Tiefe in den Stollensystemen erfolgen, solange nur genug Sauerstoff und Wasser vorhanden ist. Einer der wesentlichen Prozesse unter solchen Bedingungen ist die *Pyritverwitterung* oder Pyritoxidation, vorausgesetzt das umliegende Gestein enthält größere Mengen von Eisen in Form von Pyrit. In der Literatur lassen sich verschiedene Gleichungen finden, die diese Prozesse summarisch beschreiben, wie z.B.:



Bei den beschriebenen summarischen Reaktionsgleichungen erfolgen 14 (Gleichung (7) [219]), 15 (Gleichung (8) [96], [220]) bzw. 44 Elektronenübergänge (Gleichung (9) [219]). Tatsächlich sind die bei der Pyritoxidation ablaufenden Reaktionen wesentlich komplexer, als es die oben angegebenen Reaktionsgleichungen beschreiben. Der Sulfatsauerstoff stammt möglicherweise überwiegend aus Wassermolekülen und nicht aus dem im Wasser gelösten Sauerstoff [221]. Es ist außerdem nicht auszuschließen, dass mikrobielle Prozesse bei der Pyritoxidation eine Rolle spielen. In jedem Fall sind die Reaktionsprodukte mannigfaltig. Es entstehen eine ganze Reihe von verschiedenen neuen Eisenmineralien, die mehr oder minder stabil sind (vgl. Kapitel 3.2.5.1).

Derartige Prozesse finden auch bei Oberflächenwässern statt. Dabei spielt das Porenwasser im Bereich zwischen den oberflächlichen oxischen Sedimenten und den eher anoxischen Tiefensedimenten eine große Rolle (siehe Kapitel 2.1.3). Dort sind sie neben vielen anderen biologischen und chemischen Prozessen mitverantwortlich für die Selbstreinigungskraft eines Gewässers.

In den unterirdischen Stollensystemen des Zwickauer und des Freiberger Grubenreviers, die reich sind an Eisen- und Manganmineralien und darüber hinaus auch noch große Mengen schwermetall- und arsenhaltiges Gestein führen, hat dieser Prozess fatale Folgen, da es bei der Pyritverwitterung neben der Entstehung von sulfathaltigen Eisen(III)mineralien vor allem zur pH-Wert-Absenkung des umgebenden Wassers kommt (teilweise bis in den Bereich pH 2-3 und kleiner).

Die sauren Stollen- und Sickerwässer führen dann zusammen mit den veränderten Redoxverhältnissen zur Auswaschung von weiterem Eisen und Mangan, sowie anderen im Gestein vorkommenden Schwermetallionen (z.B. von Ag, Pb, Sn, Co, Ni, Zn, Cd, und U) und Arsen. Als natürlicher Prozess schließt sich dann in Gegenwart von Luftsauerstoff bei pH-Werterhöhung infolge von Verdünnung der Minenwässer die Fällung von Eisen(III) und Mangan(IV) als Oxidhydrate und sulfathaltige Produkte an. Dabei können große Mengen an zuvor ausgewaschenen Schadelementen adsorbiert und mitgefällt werden. In offenen Grubenbauten kann die Fällung untertage erfolgen, wobei sich im Laufe von Jahren bis Jahrhunderten aus den Grubenwässern große Krusten, Sinterterrassen und Tropfsteine abscheiden, wie sie in Abbildung 41 zu sehen sind. Die Fällung kann bei Erhalt von reduktivem Medium aber auch erst beim Austritt der Minenwässer aus den Mundlöchern infolge Zutritts von Luftsauerstoff und starker Verdünnung mit Oberflächenwasser erfolgen, wie in der Abbildung 42 am Beispiel des Mundlochs vom „Rothschönberger Stolln“ zu sehen ist. Auch können Fällungsprodukte aus den Gruben selbst über die Strömung des Grubenwassers mitgerissen werden.

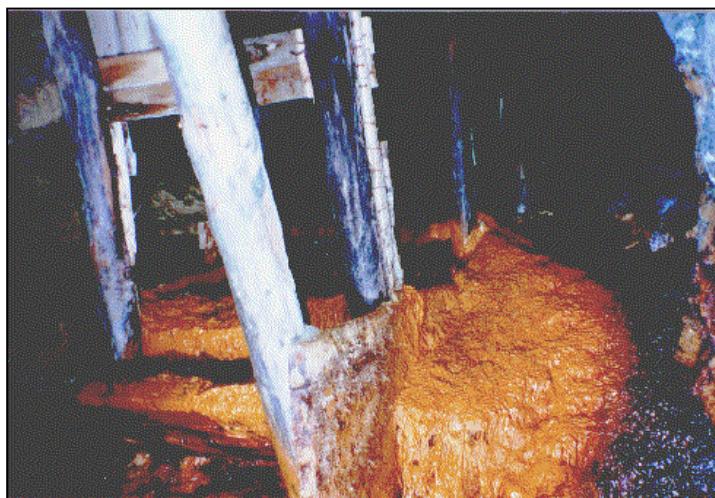


Abbildung 41: Sinterterrasse (Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“) [217]

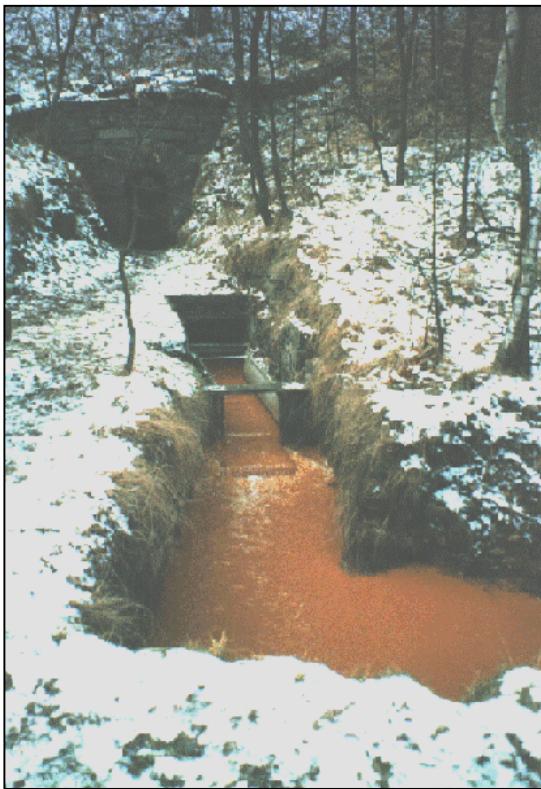


Abbildung 42: Mundloch des Rothschoenberger Stolln [7]

Nun könnte man zunächst annehmen, dass mit Fällung der Schadelemente die Umweltproblematik stark vermindert wird. So sind Eisen- und Manganniederschläge z.B. in Form von Krusten und Sinter als „geochemische Barrieren“ bedeutende Senken für verschiedene umweltrelevante Elemente, ein Umstand, den man für Sanierungsansätze ausnutzen kann [8].

Jedoch sind längst nicht alle Schadelemente quasi quantitativ gefällt. Größere Mengen bestimmter Schadelemente liegen entweder von vornherein auch gelöst vor oder werden nach zunächst erfolgter Mitfällung im Fließsystem der Mulde wieder remobilisiert. Daher ist es evident, zu wissen, welches Gefährdungspotential von den stark belasteten Schwebstoffen und Sedimenten ausgeht. Dies schließt die Kenntnis gewisser strukturanalytischer Informationen über die Kompartimente ein.

Darüber hinaus hat nicht zuletzt das extreme Elbehochwasser vom Juli 2002, bei dem in besonders starkem Maße die Mulde und ihre Nebenflüsse betroffen waren, verdeutlicht, dass ein bloßes Absedimentierenlassen der stark belasteten Fällungsprodukte in Senken und strömungsarmen Zonen des Fließsystems mittelfristig zu keiner Problemlösung führt. Es ist daher vielmehr notwendig, neben der Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung auch die vergleichende Charakterisierung von demobilisierten Schadstoffen und natürlichen Sedimenten bzw. Krusten sowie die Untersuchung der Wechselwirkungen von demobilisierten Schadstoffen mit dem Fließsystem voranzutreiben, um zu einer Verbesserung der Wasserqualität zu gelangen.

3 Untersuchungen zu Gehalten und Bindungsformen von Schwer- und Halbmetallen in Sedimenten

Sauberer Wasser stellt eines der wichtigsten Güter unseres industrialisierten Lebens dar [22]. Die Wasserqualität kann jedoch stark beeinträchtigt werden, sei es durch geogene Quellen oder durch anthropogene Verschmutzung unterschiedlichster Art. Letzteres spielt vor allem in industrialisierten Gegenden eine wesentliche Rolle.

Aus den genannten Gründen ist es notwendig, eine dauernde Kontrolle der Wasserqualität durchzuführen. Dies gilt nicht nur in bezug auf das Trinkwasser, sondern auch für das Abwasser. Da dieses letztendlich in geklärter oder auch ungeklärter Form wieder dem Wasserkreislauf der Flüsse hinzugefügt wird, müssen auch die Gewässer als Lebensader unserer Zivilisation mit in die Kontrolle aufgenommen werden.

Um einheitliche Bewertungsgrundlagen zu schaffen und national geltende Bestimmungen zu harmonisieren, wurde auf EU-Ebene eine Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) erarbeitet und in Kraft gesetzt. Ziel ist u. a. eine integrierte und vereinheitlichte Bewertung aller wichtigen Flusssysteme in Europa, um sowohl dem Umweltschutz als auch den Nutzungsansprüchen EU-weit auf gleicher Basis gerecht zu werden. Daher ist es notwendig, wichtige Fließgewässer, bei denen noch keine ausreichenden Daten zur Belastungssituation vorliegen, systematisch zu untersuchen und so zu charakterisieren, dass gegebenenfalls notwendige Sanierungsmaßnahmen begründbar werden. Diese Untersuchungen müssen sowohl biologische als auch physikalische und chemische Kenngrößen beinhalten.

Zu den Basisparametern, die bei einer Bestandsaufnahme eines Flusssystems eine wichtige Rolle spielen, zählen neben physikalischen Parametern wie z.B. Wassertemperatur bzw. unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten und Strömungsverhältnisse auch eine Reihe von chemischen Parametern wie z.B. elektrische Leitfähigkeit, Redoxverhalten sowie Nährstoffgehalte. Dies sind Parameter, die zumeist aus der Wasserphase gewonnen werden und den Ist-Zustand eines Gewässers widerspiegeln.

Bei Untersuchungen zur Schwermetallbelastung von Flusssystemen sind neben der Wasser- und der in ihr enthaltenen, stark mobilen Schwebstoffphase vor allem die Sedimente bedeutungsvoll, da sie Aussagen über Langzeitbelastungen und Wechselwirkungen mit der Wasserphase zulassen.

Für längerfristige Prognosen in Bezug auf die Schwermetallbelastung eines Fließgewässers ist es darüber hinaus wichtig, das Schwermetall-Remobilisierungspotential der Sedimente innerhalb des Fließsystems zu kennen. Um etwas über dieses Potential zu erfahren, müssen Aussagen über die Bindungsverhältnisse innerhalb der Sedimente gemacht werden. Für diese Zwecke stehen sowohl chemische Methoden, wie z.B. die sequentielle chemische Extraktion als auch physikalische Verfahren wie XAFS-Untersuchungen (X-Ray Absorption Fine Structure) zur Verfügung.

Entsprechende Untersuchungen wurden im Warthe- und im Muldesystem durchgeführt.

3.1 Die Schwermetallsituation in der Warthe

Die Untersuchungen zur Schwermetallsituation in der Warthe arbeiteten dem Internationalen Oderprojekt (IOP) zu. Vor seinem Beginn gab es zwar einige Veröffentlichungen zur Gewässergüteklassifizierung der Warthe [11]. Sie beschränkten sich aber vor allem auf Untersuchungen über organische Schadstoffe und einige Milieufaktoren (wie z.B. Stickstoffgehalt im Wasser). Vergleichbare Daten zur Schwermetallsituation lagen nicht vor. Dies gilt insbesondere für die Schwermetallgehalte der Sedimente. Auch gab es bis dahin keine flächendeckenden Untersuchungen zur Schwermetallbelastung, die regional differenzierte Betrachtungen zuließen. Daher wurde im Rahmen der Oderprobennahmekampagne vom Mai 1998 erstmals auch dieser wichtige Nebenfluss beprobt. Im Zeitraum von drei Jahren wurden dann bei insgesamt vier Probennahmekampagnen jeweils Wasser- Schwebstoff- und Sedimentproben entlang des gesamten Flusslaufs genommen.

Ziel war eine längerfristige Erfassung der Belastungssituation der Warthe. Die Informationen sollten auch dazu beitragen, die Herkunft der Schwermetallkonzentrationen der unteren Oder offen zu legen.

3.1.1 Beprobungsplan

Abbildung 43 auf der nächsten Seite zeigt die Lage der Probennahmepunkte von der Warthe. Zu den 14 Probennahmepunkten vom Mai 1998 kam bei der Novemberbeprobung 1998 und der Junibeprobung 1999 ein neuer Probenpunkt unterhalb von Poznań (bei Biedrusko) hinzu. Alle anderen Probenpunkte wurden beibehalten. Die Mündungen einiger wichtiger Nebenflüsse der Warthe wurden ebenfalls beprobt, um die Herkunft eventueller Schwermetallbelastungen genauer zuordnen zu können. Bei der letzten Probennahmekampagne im Mai 2000 erfolgte dann eine Ausweitung der Beprobung. Es kamen sieben neue Probenpunkte direkt an der Warthe und ein weiterer am Nebenfluss Ner hinzu. Die Ausweitung sollte einerseits dazu beitragen, den Belastungsverlauf detaillierter aufzeigen zu können und andererseits Klarheit darüber zu liefern, ob wesentliche Belastungsschwerpunkte bei den Beprobungen der Vorjahre nicht erfasst worden waren.

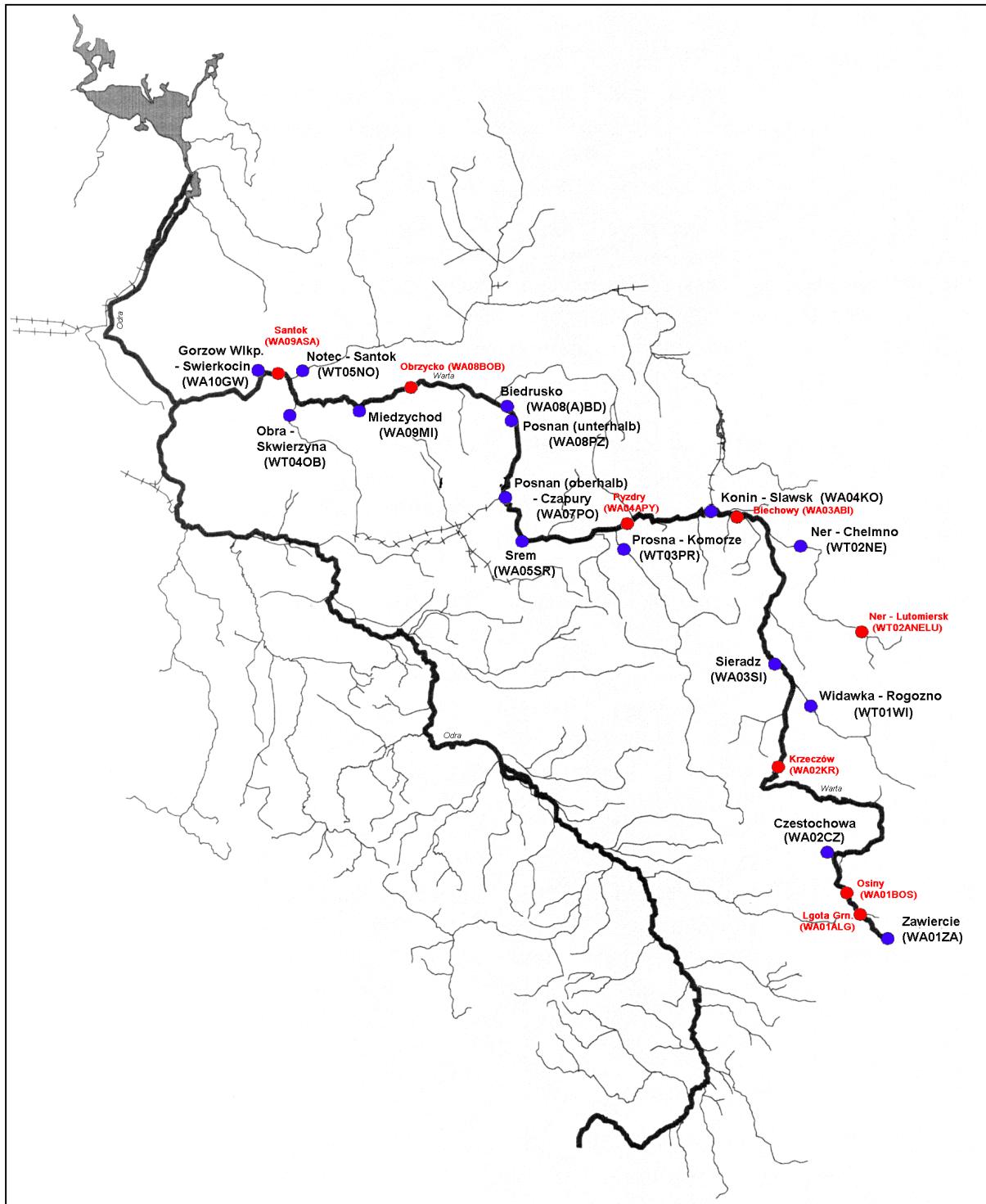


Abbildung 43: Probennahmepunkte entlang der Warthe

Die Probenpunkte der regulären Beprobungen sind blau dargestellt, rot unterlegt sind die neuen Probenpunkte der erweiterten Beprobung vom Mai 2000.

Die Probenbezeichnungen und der Ort, an dem die Proben jeweils genommen wurden, sind in Tabelle 7 angegeben. Die Kürzel „WA“ stehen dabei für Probenpunkte, die direkt an der Warthe liegen, während Nebenflusseinmündungen durch „WT“ gekennzeichnet sind. Bei den Nebenflussproben gibt das erste Wort den Flussnamen wieder, während das zweite für den

Ort steht. Die Wiederfindung der Probenpunkte erfolgte über topographische Karten und GPS-Satelliten-Navigation. Etliche Probenpunkte lagen in der Nähe markanter Stellen (wie Brücken oder Kirchen), so dass die Wiederfindung trotz jahreszeitlich bedingter Veränderung des Landschaftsbilds ohne größere Probleme möglich war.

Tabelle 7: Aufschlüsselung der Probenbezeichnungen für die Warthebeprobungen

Ort der Probennahme	Proben- bezeichnung	Geographische Koordinaten	
		DGPS (N)	DGPS (E)
Zawiercie	WA01ZA	50 32 04.54	19 22 25.67
<i>Lgota Grn. (Nähe Myszków)</i>	<i>WA01ALG-5/00</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
<i>Osiny (Nähe Poczesna)</i>	<i>WA01BOS-5/00</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
Częstochowa	WA02CZ	50 49 06.89	19 08 29.97
<i>Krzeczów (Nähe Kraszkowice)</i>	<i>WA02KR-5/00</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
Widawka (Rogóżno bei Widawa) *	WT01WI	51 26 08.75	18 58 27.80
Sieradz	WA03SI	51 36 02.26	18 46 08.39
<i>Ner (Lutomiersk) * (Nähe Aleksandrów Łódzki)</i>	<i>WT02LU-5/00</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
Ner (Chełmno) *	WT02NE	52 06 35.89	18 45 13.85
<i>Biechowy (oberhalb Konin)</i>	<i>WA03ABI-5/00</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
Konin - Sławsk	WA04KO	52 11 53.27	18 08 00.37
<i>Pyzdry</i>	<i>WA04APY-5/00</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
Prosna (Komorze) *	WT03PR	52 07 16.3	17 39 55.3
Srem	WA05SR	52 05 36.0	17 00 58.6
Poznań (oberhalb) - Czapury	WA07PO	52 18 46.1	16 54 29.1
Poznań (unterhalb)	WA08PZ	52 27 27.0	16 58 46.9
Biedrusko	WA08ABD	52 32 29.0	16 57 31.2
<i>Obrzycko (oberhalb Wronki)</i>	<i>WA08BOB-5/00</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
Miedzychód	WA09MI	52 36 18.1	15 53 04.9
Obra (Skwierzyna) *	WT04OB	52 35 16.0	15 28 37.7
Noteć (Santok) *	WT05NO	52 44 14.7	15 24 36.5
<i>Santok</i>	<i>WA09ASA-5/00</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>
Gorzów Wielkopolski - Swierkocin	WA10GW	52 35 59.5	14 59 49.5

n.b. nicht bestimmt

Die mit einem * versehenen Proben stammen aus Nebenflüssen und wurden jeweils kurz vor der Mündung in die Warthe genommen. Fett gedruckt sind Probenpunkte der regulären Beprobungen, rot unterlegt (kursiv) sind die neuen Probenpunkte der erweiterten Beprobung vom Mai 2000.

3.1.2 Untersuchte Parameter

Um differenzierte Aussagen über die Schwermetallbelastung und deren Herkunft machen zu können, wurden bei den jeweiligen Beprobungsfahrten nicht nur Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben genommen, sondern es wurden auch verschiedene andere Wassergüteparameter, wie Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Redox-Verhalten und einige Nährstoffparameter mitbestimmt.

Des Weiteren erfolgte die Bestimmung von Summenparametern wie Glühverlust sowie C-, H-, N- und S-Gehalte. Die aus den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff und Sediment gewonnenen Proben wurden nach der jeweiligen Probenaufbereitung mit Hilfe der TRFA, ICP-MS und AAS auf relevante Schwermetalle hin untersucht.

Schließlich wurden einige ausgewählte Sedimente einer sequentiellen Extraktion unterzogen, um Abschätzungen über das Mobilisierungsverhalten der Schwermetalle aus diesen Sedimenten machen zu können. Die Extraktionen fanden sowohl an den nicht weiter behandelten Originalsedimenten statt, als auch an den oxidierten Sedimenten. Dies sollte der Klärung dienen, inwieweit sich bei eventueller Oxidation der Warthesedimente die Bioverfügbarkeit von Schadelementen durch mögliche Änderung des Remobilisierungsverhaltens verschiebt. Abbildung 44 zeigt als Blockdiagramm das für die Warthebeprobungen verwendete analytische Verbundverfahren.

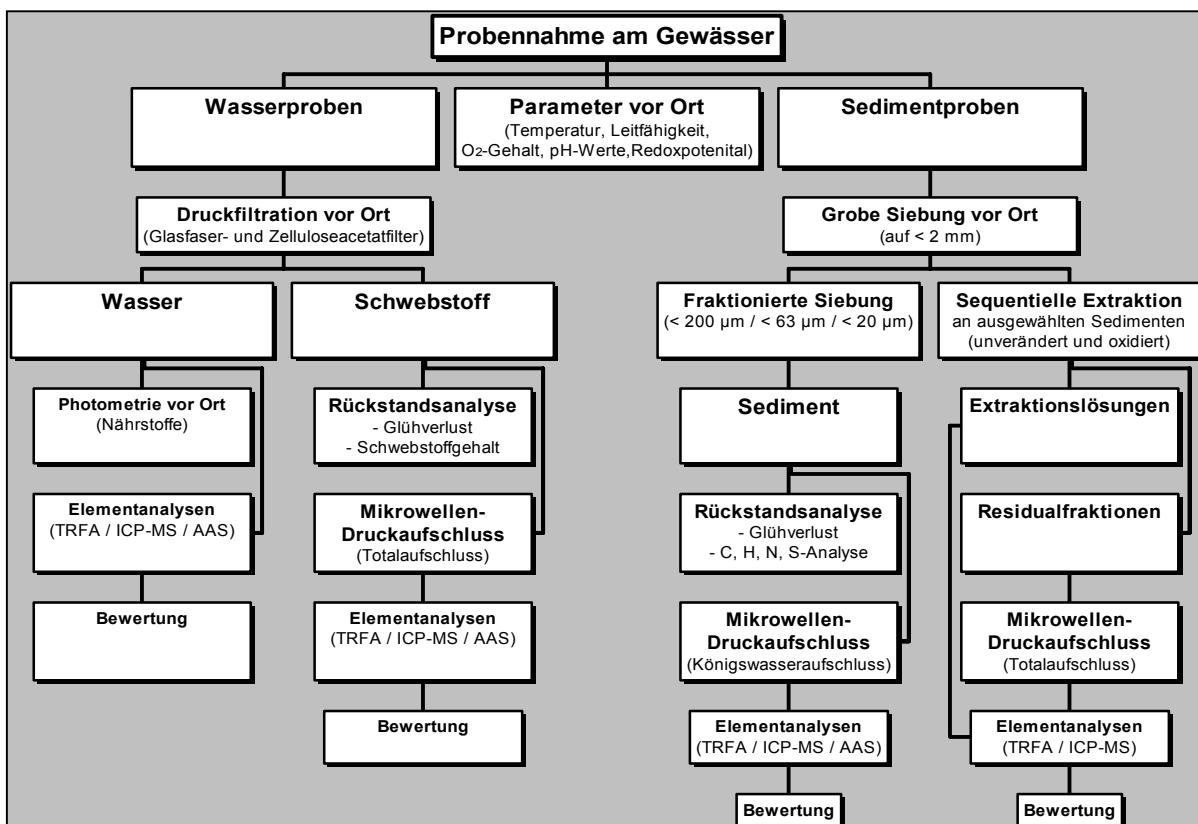


Abbildung 44: Für die Warthe-Untersuchungen verwendetes analytisches Verbundverfahren

Alle den Probennahmekampagnen 5/98, 11/98, 6/99 und 5/00 entlang der Warthe zugeordneten Werte sind im Anhang zu finden. Die Werte für die ersten beiden Warthe-Kampagnen sind im Rahmen zweier Diplomarbeiten [222], [223] erhoben worden, die der letzten beiden Kampagnen sind Teil der vorliegenden Arbeit.

Bei den in den folgenden Kapiteln abgebildeten Graphiken handelt es sich um Flusslängsprofile. Entgegen der geographischen Lage ist auf ihrer linken Seite jeweils das Quellgebiet, in der Mitte der Mittellauf und rechts das Mündungsgebiet der Warthe dargestellt. Angegeben sind alle untersuchten Probenpunkte jeweils mit Ortsnamen. Im Falle von Nebenfluss-Probenpunkten sind die entsprechenden Flussnamen vorangestellt. Sofern alle Beprobungen in einer Graphik dargestellt wurden, sind auch die bei der Beprobung vom Mai 2000 neu hinzugekommenen Probenpunkte mit aufgeführt. Sie sind durch die Zusatzbezeichnung „5/00“ gekennzeichnet. Für diese neuen Punkte gibt es folglich keine Messwerte bei den Beprobungen 5/98, 11/98 und 6/99. Des Weiteren ließ sich 6/99 für die Probenpunkte WA03SI (Sieradz) und WT03PO (Prosna bei Komorze) kein verwertbares Sediment finden, daher fehlen hierfür ebenfalls einige Parameter.

3.1.3 Physikalische und chemische Basisparameter [22]

Die Verteilung von Schwer- und Halbmetallverbindungen auf die aquatischen Kompartimente eines Flusssystems sowie ihre Spezies und damit ihre Bioverfügbarkeit wird direkt bzw. indirekt durch verschiedene Faktoren wie Temperatur, pH-Werte, Redoxverhältnisse, Nährstoffgehalte und das Schwebstoffangebot mitbestimmt. Um die Ergebnisse der Schwermetalluntersuchungen richtig interpretieren zu können, müssen daher bei jeder Beprobung diese Basisparameter miterfasst werden.

3.1.3.1 Die Wasserphase

Die Wasserphase besteht aus dem Wasser selbst (inklusive aller darin gelösten Stoffe) und dem Schwebstoffanteil, der mittransportiert wird. Die Güte der Wasserphase gibt Auskunft über die momentane Situation im Flusssystem.

Die Trennung von Wasser und Schwebstoff wurde durch eine Druckfiltration der Wasserphase vor Ort erreicht. Dabei sind unterschiedliche Filter mit einem jeweiligen Porendurchmesser von 0,45 µm verwendet worden. Die eingesetzten Zelluloseacetatfilter dienten zur Bestimmung des Schwebstoffanteils in der Wasserphase und wurden anschließend mitsamt dem Filterrückstand aufgeschlossen, um die Schwermetallgehalte im Schwebstoff zu bestimmen. Die zusätzlich verwendeten Glasfaserfilter wurden zur Glühverlustbestimmung des Schwebstoffs verwandt. Im Filtrat der Membranfiltration wurden verschiedene Wassergüte-Parameter bestimmt und die Schwermetallanalytik durchgeführt.

3.1.3.1.1 Güteparameter der Wasserphase

Wassertemperaturen und pH-Werte haben direkten Einfluss auf die biologische Aktivität in der Wasserphase. Diese hat wiederum starken Einfluss auf verschiedene chemische Parameter wie z.B. Sauerstoffgehalt und Redoxpotential. Die Salinität spiegelt sich in der elektrischen Leitfähigkeit wider und ist in starkem Maße mitbestimmend für die Zusammensetzung von Organismengemeinschaften. Im Wasser gelöste Nährstoffe wiederum haben direkten Einfluss auf die Trophie.

Die Parameter Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert und Redoxpotential sind bei jeder Probennahmekampagne direkt im Fließsystem der Warthe bestimmt worden. Die Bestimmung verschiedener Nährstoffparameter erfolgte jeweils vor Ort photometrisch nach Standardverfahren [5], [22], [224] aus dem Filtrat der Membranfiltration. Um einen Überblick zu geben, werden in Tabelle 8 und Tabelle 9 für die jeweils bestimmten Parameter der Wasserphase die ermittelten Minima bzw. Maxima und deren Lokalitäten sowie die Mediane und die Mittelwerte angegeben.

Tabelle 8: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte einiger physikalischer und chemischer Parameter der Wasserphase bei der Warthebeprobung 5/98

<i>Werte, gemessen in der Wasserphase</i>					
Parameter	Temperatur	Sauerstoffgehalt	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Werte	Redoxpotential**
Einheit	[°C]	[mg/L]	[µS/cm]		[mV]
<i>Warthe 5/98</i>					
Minimum	9,9	2,3	417	7,0	274
Probenpunkt	WA01ZA	WT02NE*	WT01WI*	WT05NO*	WA08PZ
Lokalität	Zawiercie	Ner (Chełmno)*	Widawka (Widawa)*	Noteć (Santok)*	Poznań (unterhalb)
Maximum	17,0	14,6	840	8,4	399
Probenpunkt	WT05NO*	WT05NO*	WT02NE*	WA03SI	WA10GW
Lokalität	Noteć (Santok)*	Noteć (Santok)*	Ner (Chełmno)*	Sieradz	Gorzów Wlkp. - Swierkocin
Median	13,2	8,4	585	7,8	383
Arithmetisches Mittel	13,1	8,4	580	7,8	358
Anzahl der Messpunkte	14	14	14	14	6

* Nebenfluss ** bezogen auf Standardwasserstoffelektrode

Tabelle 9: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte einiger physikalischer und chemischer Parameter der Wasserphase bei den Warthebeprobungen 11/98, 6/99 und 5/00

<i>Werte, gemessen in der Wasserphase</i>					
Parameter	Temperatur	Sauerstoff-gehalt	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Werte	Redox-potential**
Einheit	[°C]	[mg/L]	[μS/cm]		[mV]
<i>Warthe 11/98</i>					
Minimum	4,0	5,5	433	7,3	307
Probenpunkt	WA03SI	WA08PZ	WT01WI*	WA02CZ	WT02NE*
Lokalität	Sieradz	Poznań (unterhalb)	Widawka (Widawa)*	Częstochowa	Ner (Chełmno)*
Maximum	7,4	12,1	783	8,1	443
Probenpunkt	WA01ZA	WA03SI	WT02NE*	WT04OB*	WT04OB*
Lokalität	Zawiercie	Sieradz	Ner (Chełmno)*	Obra (Skwierzyna)*	Obra (Skwierzyna)*
Median	4,7	9,8	611	7,8	391
Arithmetisches Mittel	4,9	9,4	601	7,8	381
Anzahl der Messpunkte	15	12	15	15	15
<i>Warthe 6/99</i>					
Minimum	16,6	1,7	398	6,5	232
Probenpunkt	WA01ZA	WT02NE*	WA03SI	WA09MI	WA08PZ
Lokalität	Zawiercie	Ner (Chełmno)*	Sieradz	Międzychód	Poznań (unterhalb)
Maximum	18,7	7,8	719	8,1	338
Probenpunkt	WA03SI	WA10GW	WA01ZA	WA10GW	WA01ZA
Lokalität	Sieradz	Gorzów Wlkp. - Swierkocin	Zawiercie	Gorzów Wlkp. - Swierkocin	Zawiercie
Median	17,6	6,2	536	7,6	300
Arithmetisches Mittel	17,6	5,8	538	7,7	299
Anzahl der Messpunkte	15	14	15	15	15
<i>Warthe 5/00</i>					
Minimum	14,0	0,2	403	6,4	136
Probenpunkt	WA01ZA	WT02NE*	WA03SI	WA01BOS	WT02NE*
Lokalität	Zawiercie	Ner (Chełmno)*	Sieradz	Osiny - 5/00	Ner (Chełmno)*
Maximum	18,8	30,4	919	9,0	480
Probenpunkt	WT02NE*	WT03PR*	WT02LU*	WA05SR	WA02CZ
Lokalität	Ner (Chełmno)*	Prosna (Komorze)*	Ner (Lutomiersk)*	Srem	Częstochowa
Median	17,6	9,1	505	8,0	308
Arithmetisches Mittel	17,3	9,4	527	7,9	308
Anzahl der Messpunkte	23	23	23	23	23

* Nebenfluss

** bezogen auf Standardwasserstoffelektrode

Die durchschnittlichen Wassertemperaturen der Novemberbeprobung von 1998 lagen bei etwa 5° C, während die Durchschnittstemperaturen bei den Frühjahrsbeprobungen deutlich höher lagen (5/98: 13° C; 6/99 und 5/00: 17° C). Bis auf 5/98 waren während der jeweiligen Beprobungsphasen keine wesentlichen Änderungen der Wassertemperaturen zu verzeichnen.

Die pH-Wert-Spanne des Wassers lag bei den Beprobungen maximal zwischen 6,4 und 9,0. Dies sind Werte, die im mittleren Bereich der polnischen Gewässergüteklassifizierung liegen. Die meisten Probenpunkte wiesen jedoch pH-Werte zwischen 7 und 8 auf.

Die elektrische Leitfähigkeit lag zwischen 400 µS/cm und 900 µS/cm. Die höchsten Werte wurden jeweils in der Ner gemessen. Sie entsprechen der Einstufung in die Klassen II bis III der polnischen Gewässergüteklassifizierung.

In der Warthe schwankten die Gehalte an gelöstem Sauerstoff bei den jeweiligen Beprobungen erheblich. Während einige Nebenflüsse wie die Noteć sehr sauerstoffreiches Wasser mit sich führten (Polnische Gewässergüteklassifizierung I), waren die Gehalte in der Warthe bei Poznań und in der Ner, die das Gewerbegebiet um Łódź entwässert, deutlich niedriger (bis hin zu den Klassen III und IV). Ein ähnliches Bild zeigte sich bei den Redoxpotentialen der Wasserphase. Auch hier waren die Werte bei Poznań und in der Ner am geringsten.

Tabelle 10 und Tabelle 11 geben einen Überblick über die Konzentrationen der im Wasser gelösten Nährstoffe Nitrit und Nitrat, Phosphat und Silikat.

Tabelle 10: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte einiger photometrisch bestimmter Nährstoffe in der Wasserphase bei der Warthebeprobung 5/98

<i>Werte, gemessen in der Wasserphase</i>					
Parameter	Nitrit-Stickstoff	Nitrat-Stickstoff	Ammonium-Stickstoff	Ortho-Phosphat	Kieselsäure
Einheit	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
<i>Warthe 5/98</i>					
Minimum	0,017	0,1	0,01	0,04	3,0
Probenpunkt	WA07PO	WA09MI	WA10GW	WT03PR*	WA10GW
Lokalität	Poznań (oberhalb)	Miedzychód	Gorzów Wlkp. - Swierkocin	Prosna (Komorze)*	Gorzów Wlkp. - Swierkocin
Maximum	0,192	3,4	4,50	1,81	15,1
Probenpunkt	WA08PZ	WA01ZA	WA04KO	WA08PZ	WT02NE*
Lokalität	Poznań (unterhalb)	Zawiercie	Konin - Sławsk	Poznań (unterhalb)	Ner (Chełmno)*
Median	0,051	1,5	0,23	0,28	5,6
Arithmetisches Mittel	0,072	1,4	1,19	0,48	7,1
Anzahl der Messpunkte	12	13	10	14	14

* Nebenfluss

Tabelle 11: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte einiger photometrisch bestimmter Nährstoffe in der Wasserphase bei den Warthebeprobungen 11/98, 6/99 und 5/00

<i>Werte, gemessen in der Wasserphase</i>					
Parameter	Nitrit-Stickstoff	Nitrat-Stickstoff	Ammonium-Stickstoff	Ortho-Phosphat	Kieselsäure
Einheit	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
<i>Warthe 11/98</i>					
Minimum	0,007	1,2	0,03	0,04	6,2
Probenpunkt	WT04OB*	WT01WI*	WT04OB*	WA02CZ	WA04KO
Lokalität	Obra (Skwierzyna)*	Widawka (Widawa)*	Obra (Skwierzyna)*	Częstochowa	Konin - Sławk
Maximum	0,107	4,2	5,80	1,62	13,9
Probenpunkt	WT02NE*	WA01ZA	WT02NE*	WA08PZ	WA07PO
Lokalität	Ner (Chełmno)*	Zawiercie	Ner (Chełmno)*	Poznań (unterhalb)	Poznań (oberhalb)
Median	0,047	2,7	0,35	0,55	10,8
Arithmetisches Mittel	0,046	2,8	0,89	0,63	10,7
Anzahl der Messpunkte	15	14	15	15	15
<i>Warthe 6/99</i>					
Minimum	0,002	0,6	0,01	0,01	5,8
Probenpunkt	WA02CZ	WT04OB*	WT05NO*	WA07PO	WT03PR*
Lokalität	Częstochowa	Obra (Skwierzyna)*	Noteć (Santok)*	Poznań (oberhalb)	Prosna (Komorze)*
Maximum	0,040	5,7	4,10	2,55	19,5
Probenpunkt	WT02NE*	WA01ZA	WT02NE*	WA09MI	WT02NE*
Lokalität	Ner (Chełmno)*	Zawiercie	Ner (Chełmno)*	Międzychód	Ner (Chełmno)*
Median	0,022	2,8	0,17	0,83	10,0
Arithmetisches Mittel	0,016	2,4	0,69	1,01	10,9
Anzahl der Messpunkte	9	15	13	12	15
<i>Warthe 5/00</i>					
Minimum	0,004	0,4	0,01	0,02	4,3
Probenpunkt	WT02NE*	WT05NO*	WA05SR	WA01BOS	WA10GW
Lokalität	Ner (Chełmno)*	Noteć (Santok)*	Srem	Osiny - 5/00	Gorzów Wlkp.
Maximum	0,628	5,6	4,72	2,26	16,8
Probenpunkt	WT02LU*	WT02LU*	WT02NE*	WT02NE*	WT02LU*
Lokalität	Ner (Lutomiersk)*	Ner (Lutomiersk)*	Ner (Chełmno)*	Ner (Chełmno)*	Ner (Lutomiersk)*
Median	0,021	1,8	0,21	0,50	8,2
Arithmetisches Mittel	0,068	1,9	0,62	0,59	8,6
Anzahl der Messpunkte	23	23	19	23	23

* Nebenfluss

Die Konzentration an Nitrat-Stickstoff war mit Ausnahme von 5/00 bei allen Beprobungen im Quellgebiet der Warthe bei Zawiercie am größten (LAWA-Stufe III bzw. Polnische Gewässergüteklassifizierung II). Diese Region südöstlich von Częstochowa ist stark landwirtschaftlich geprägt. Die geringsten Konzentrationen an Nitrat-Stickstoff sind vor allem in den Nebenflüssen der Warthe vor der Mündung in die Oder (Obra und Noteć) zu finden, in deren Nähe sich einige Schutzgebiete befinden. Die Nitrit-Stickstoffwerte ergaben keinen einheitlichen Trend. Dies mag nicht zuletzt daran liegen, dass sich Nitrite unter Einwirkung von Luft und Sonne relativ schnell in andere Stickstoffverbindungen umwandeln.

Beim Ammoniumstickstoff ergab sich ein einheitlicheres Bild. Hier zeigte dauerhaft die Ner die höchsten Werte, die der LAWA-Stufe IV bzw. polnischen Gewässergüteklassifizierung III entsprechen. Dies deutet darauf hin, dass die Ner, die durch den Großraum Łódź fließt, einen großen Anteil ungeklärter kommunaler Abwässer mit sich führt. Geringe Gehalte waren wieder bei der Obra und der Noteć zu finden. Beim Ammoniumstickstoff ist auffällig, dass die mittleren Werte weit unter den Spitzen lagen, was sich auch im starken Unterschied zwischen Median und arithmetischem Mittel bemerkbar machte.

In Bezug auf Phosphat und Kieselsäure waren es vor allem die großen Städte, wie Poznań und Łódź, die dazu beitrugen, dass die Warthe und die Ner stark belastet waren. Für Phosphat ergaben sich polnische Gewässergüteklassifizierungen von III und schlechter bzw. LAWA-Stufe IV.

3.1.3.1.2 Wasserabflussdaten

Ein weiterer wichtiger Parameter, der erforderlich ist, um die einzelnen Probennahmen untereinander hinsichtlich der Wasserphase vergleichen zu können, ist die Wasserabflussmenge. Aus ihr lassen sich bei genauer lokaler Kenntnis grobe Rückschlüsse auf die Strömungsverhältnisse ableiten.

Die Daten ermöglichen ebenso eine grobe Einschätzung der Menge der pro Zeiteinheit transportierten Schadstoffe, die sich gelöst oder an Schwebstoff gebunden in der Wasserphase befinden. Außerdem lassen sich mit Hilfe des Wasserabflusses die Wassermengen an den einzelnen Probenpunkten relativ zueinander besser einordnen und das Anwachsen des Flusses von der Quelle bis zur Mündung wird besser begreiflich. Des weiteren verdeutlichen die Wasserabflussdaten den Einfluss der Warthe auf die Wasserqualität des unteren Oderabschnitts.

In Abbildung 45 sind die Wasserabflüsse dargestellt. Die Abbildungen zeigen die Wasserabflussraten, gemittelt für den jeweiligen Probennahmetag. Die auf den jeweiligen Monat gemittelten Abflussraten wichen von diesen nicht wesentlich ab und zeigten annähernd das gleiche Bild.

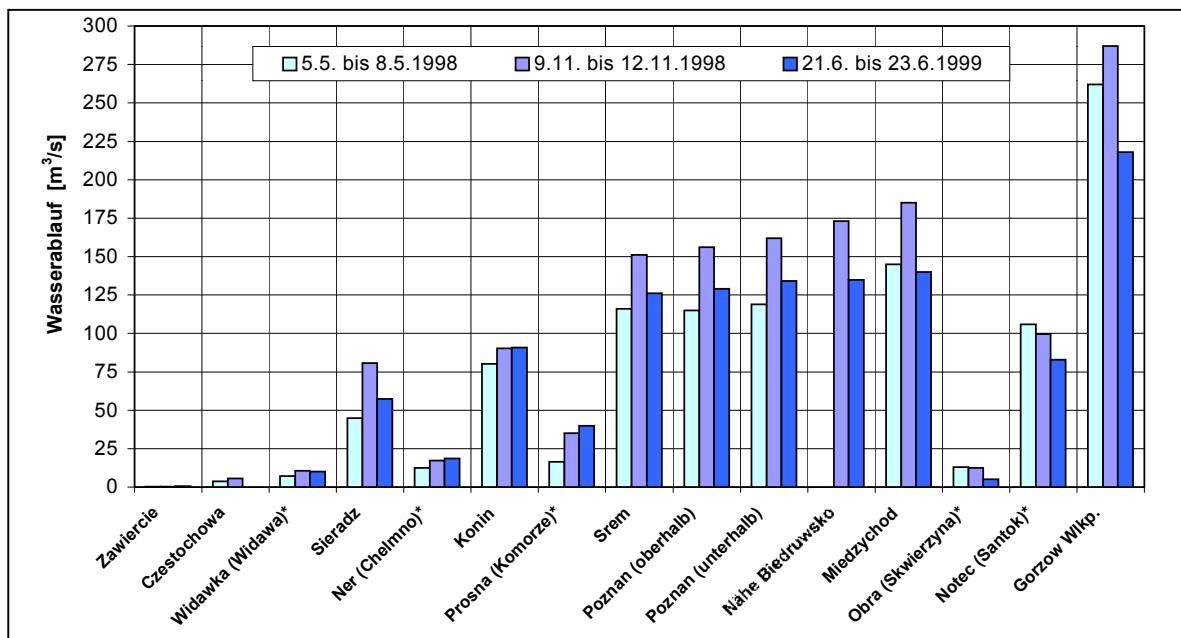


Abbildung 45: Wasserabflussraten der Warthe;
Tagesmittel zum Zeitpunkt der jeweiligen Beprobungen (* Nebenfluss)
(Daten vom Institut für Meteorologie und Wassermanagement (IMGW) Gdańsk und IMGW-Wroclaw)

Das Anwachsen der Wasserabflussraten von der Quelle bis zur Mündung ist deutlich zu sehen. Auffällig ist, dass der Wasserabfluss zum Zeitpunkt der Beprobung 11/98 relativ zu den übrigen Beprobungen bei nahezu allen Probenpunkten deutlich erhöht war. Bei den hier nicht angegebenen jeweiligen Monatsmitteln war dieser Trend noch eindeutiger. Dies lag in erster Linie an den hohen Niederschlägen im November 1998.

Im Bereich der Warthe zwischen Sieradz bis Konin waren die Wasserabläufe mit $50 \text{ m}^3/\text{s}$ bis $80 \text{ m}^3/\text{s}$ etwa halb so groß wie die Abläufe im Mittellauf der Warthe zwischen Srem und Międzychód ($120 \text{ m}^3/\text{s}$ bis $180 \text{ m}^3/\text{s}$). Bei Gorzów Wlkp. waren es dann noch einmal knapp doppelt so hoch ($220 \text{ m}^3/\text{s}$ bis $280 \text{ m}^3/\text{s}$). Bei den Nebenflüssen Ner, Prosna und Noteć war der Wasserabfluss im jeweiligen Mündungsbereich jeweils etwa ein drittel bis halb so groß, wie der der Warthe. Die Nebenflüsse Widawka und Obra besaßen ähnlich kleine Abflussraten (um $10 \text{ m}^3/\text{s}$), jedoch wird der jeweilige Einfluss auf die Wasserqualität unterschiedlich sein, da Erstere in den oberen Wartheabschnitt mündet und Letztere in den unteren Abschnitt. Für die Beprobung vom Mai 2000 lagen noch keine detaillierten Abflussdaten der Warthe vor. Die Wasserabflussraten waren zu diesem Zeitpunkt aber insgesamt deutlich geringer als im November 1998.

Der Vergleich der Wasserabflussraten der Warthemündung und der unteren Oder zum jeweiligen Zeitpunkt der Beprobungen ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Lokalitäten dieser Probenpunkte sind in Abbildung 46 skizziert. Die genaue Aufschlüsselung der Probennahmeorte ist in Tabelle 12 aufgeführt.

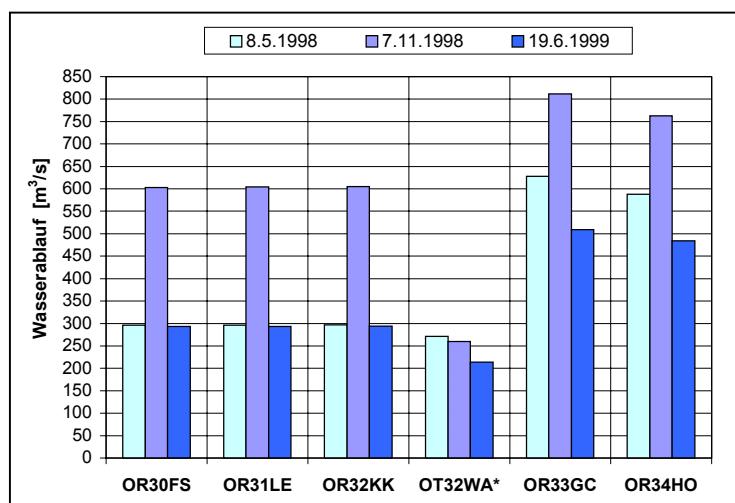


Abbildung 46: Probennahmepunkte entlang der Warthemündung

Tabelle 12: Aufschlüsselung der Probenbezeichnungen für die Beprobungen der Warthemündung (5/98, 11/98, 6/99 und 5/00) und des Oderabschnitts um deren Mündungsbereich

Ort der Probennahme	Probenbezeichnung
Frankfurt / Ślubice	OR30FS
Lebus / Lazy	OR31LE
Kietz/Kostrzyn	OR32KK
Warthe (Swierkocin)	OT32WA*
Gross-Neuendorf / Czelin	OR33GC
Hohenwutzen / Osinów Dln.	OR34HO

(* Warthe: Nebenfluss der Oder)



(* Warthe: Nebenfluss der Oder)

Abbildung 47: Wasserabflussraten der Oder und der Warthe im Mündungsgebiet; Tagesmittel zum Zeitpunkt der jeweiligen Beprobungen (IMGW-Gdansk und IMGW-Wroclaw)

Die Warthe führte an der Mündung zumindest bei den Frühjahrsbeprobungen beinahe soviel Wasser mit sich wie die Oder in diesem Abschnitt selbst (jeweils knapp $300 \text{ m}^3/\text{s}$), was ihren starken Einfluss auf die Wasserqualität der Oder verdeutlicht.

Die Wasserabflussraten der Oder im Bereich der Warthemündung waren zum Zeitpunkt der Beprobung 11/98 relativ zu den übrigen Beprobungen wiederum stark erhöht. Bei der Warthe ist der Effekt am Probenpunkt OT32WA in Bezug auf die Tagesmittel nicht zu erkennen. Trotz des Oder-Hochwassers im November 1998 war der Wasserabfluss der Warthe immerhin noch ein Drittel so groß wie der der Oder unmittelbar vor der Warthemündung.

3.1.3.1.3 Der Schwebstoff

Da Schwebstoffpartikel eine große spezifische Oberfläche besitzen und in der Regel aus mineralischen und organischen Anteilen bestehen, spielen sie als Adsorptionspartner für Schwermetallionen und andere Schadstoffe eine wichtige Rolle. Zur Klärung, warum und in welchem Maße sich Schadstoffe auf die einzelnen Kompartimente verteilen, müssen daher Schwebstoffangebot und -zusammensetzung mitberücksichtigt werden.

3.1.3.1.3.1 Schwebstoffgehalt

Um den Schwebstoff von der Wasserphase zu trennen, wurde jeweils am Ort der Beprobung standardmäßig eine Druckfiltration (Porendurchmesser: $0,45 \text{ } \mu\text{m}$) durchgeführt. Bei der Berechnung des Schwebstoffgehalts wird von seiner Trockenmasse ausgegangen. In Abbildung 48 sind die ermittelten Schwebstoffgehalte der einzelnen Kampagnen dargestellt.

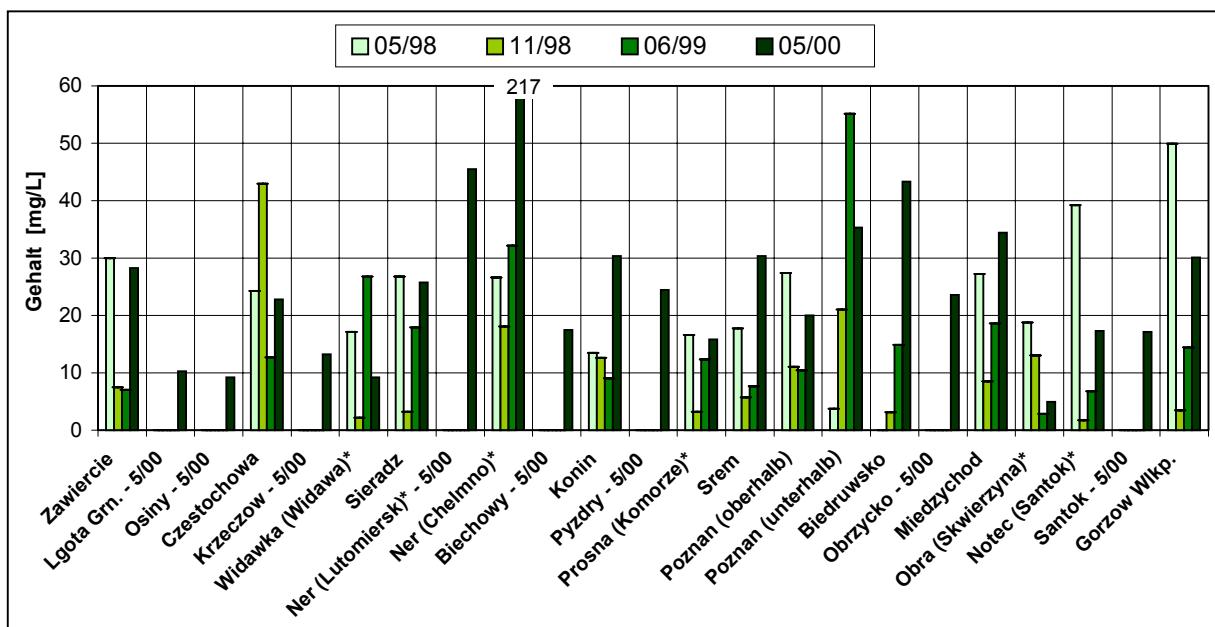


Abbildung 48: Schwebstoffgehalte in der Warthe (* Nebenfluss)

Das Schwebstoffangebot variierte bei den Warthe-Beprobungen von Probenpunkt zu Probenpunkt erheblich. Mehrfachbestimmungen, die an einigen Probenpunkten durchgeführt wurden, ergaben Schwankungen von etwa 5 %. Somit ist eine eventuell fehlerhaft ausgeführte Probennahme nicht für diese starken Schwankungen verantwortlich. Der Schwebstoffgehalt lag im mittleren Bereich zwischen 10 mg/L und 40 mg/L. Dies sind Werte, wie sie für anthropogen beeinflusste Fließgewässer üblich sind. Sie decken die Stufen I bis III der polnische Gewässergüteklassifizierung ab. Einen Ausreißer mit über 200 mg/L gab es im Mai 2000 bei der Ner nahe Chełmno (polnische Gewässergütekasse IV). Im November 1998 lag der Gehalt an Schwebstoff bei vielen Probennahmepunkten unter dem der übrigen Beprobungen, was möglicherweise auf die höheren Temperaturen im späten Frühjahr und frühen Sommer im Vergleich zu denen im Spätherbst zurückzuführen ist. Weitere eindeutige Tendenzen ließen sich hier aber nicht erkennen.

3.1.3.1.3.2 Glühverlust

Bei der Berechnung des Glühverlusts des Schwebstoffs als Summenparameter für den organischen Anteil wird wie bei der Gehaltsbestimmung von seiner Trockenmasse ausgegangen. Abbildung 49 zeigt die Ergebnisse.

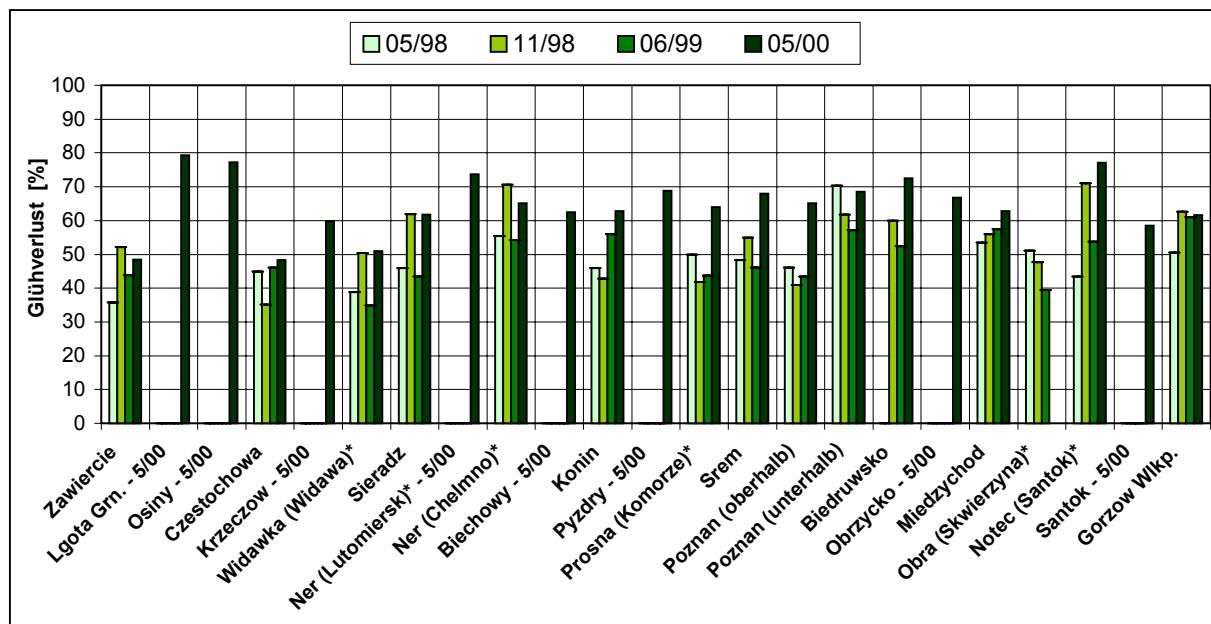


Abbildung 49: Glühverlust im Schwebstoff der Warthe (* Nebenfluss)

Der Schwebstoffglühverlust variierte ebenfalls erheblich, wenn auch nicht ganz so stark, wie der Schwebstoffgehalt. Er lag im mittleren Bereich zwischen 40 % und 60 %. Hier ist jedoch im Gegensatz zum Schwebstoffgehalt keine Jahreszeitliche Tendenz erkennbar. Dies liegt möglicherweise daran, dass zwar im späten Frühjahr die biologische Aktivität im Wasser höher ist als im Herbst. Im Herbst aber ist das Angebot an organischem Material über den

Laubeintrag ins Gewässer höher. Festzuhalten gilt, dass *etwa die Hälfte* der Schwebstofftrockenmasse *aus organischem Material* bestand.

3.1.3.2 Das Sediment

Anders als die Wasserphase gibt das Sediment nicht nur Auskunft über die momentane Situation in einem Flusssystem, sondern spiegelt meist einen längeren Zeitraum wider. Die Zusammensetzung des Sediments ist in der Regel nicht minder komplex als die des Schwebstoffs. Jedoch wird der organische Anteil gegenüber dem Schwebstoff geringer und der mineralische Anteil entsprechend höher sein. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass das Sediment je nach Bedingungen sowohl oxisch als auch anoxisch vorliegen kann. Das bedeutet, dass je nach den vorherrschenden Bedingungen Schwermetallionen sehr unterschiedlich gebunden sein können. Ein Maß dafür ist das Redoxpotential.

3.1.3.2.1 pH-Wert und Redoxpotential im Sediment

Das Redoxpotential ist ein Maß für die relative chemische Aktivität der oxidierten bzw. reduzierten Komponenten innerhalb eines aquatischen Systems. Wird als Bezugssystem die Normalwasserstoffelektrode herangezogen, so kennzeichnet ein negativer Wert ein chemisch reduzierendes Milieu.

Der pH-Wert wiederum ist mitentscheidend dafür, welche Formen von Mikroorganismen im Sediment vorhanden sind. Damit beeinflusst er ebenso den Chemismus in diesem Kompartiment.

In Tabelle 13 sind die Minima und Maxima sowie die Mittelwerte der vor Ort im Gesamtsediment gemessenen pH-Werte und Redoxpotentiale angegeben.

Tabelle 13: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte von vor Ort gemessenem pH-Wert und Redoxpotential im Sediment bei den Warthebeprobungen 5/98, 11/98, 6/99 und 5/00

Werte, gemessen im Sediment			Werte, gemessen im Sediment		
Parameter	pH-Werte	Redox-potential	Parameter	pH-Werte	Redox-potential**
Einheit		[mV]	Einheit		[mV]
Warthe 05/98					
Minimum	7,3	-12	Minimum	7,1	-99
Probenpunkt	WA08PZ	WT05NO*	Probenpunkt	WA08PZ	WA07PO
Lokalität	Poznań (unterhalb)	Noteć (Santok)*	Lokalität	Poznań (unterhalb)	Poznań (oberhalb)
Maximum	7,8	60	Maximum	8,0	328
Probenpunkt	WA01ZA	WA08PZ	Probenpunkt	WA10GW	WT03PR*
Lokalität	Zawiercie	Poznań (unterhalb)	Lokalität	Gorzów Wlkp. - Swierkocin	Prosna (Komorze)*
Median	7,5	12	Median	7,6	23
Arithmetisches Mittel	7,5	19	Arithmetisches Mittel	7,6	47
Anzahl der Messpunkte	14	6	Anzahl der Messpunkte	15	15
Warthe 06/99					
Minimum	6,7	-49	Minimum	5,9	-10
Probenpunkt	WA09MI	WA02CZ	Probenpunkt	WA01BOS	WA1ALG
Lokalität	Międzychód	Częstochowa	Lokalität	Osiny - 5/00	Lgota Grn.
Maximum	7,9	101	Maximum	8,5	112
Probenpunkt	WT05NO*	WA01ZA	Probenpunkt	WT02LU*	WT05NO*
Lokalität	Noteć (Santok)*	Zawiercie	Lokalität	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	Noteć (Santok)*
Median	7,5	9	Median	7,5	39
Arithmetisches Mittel	7,5	15	Arithmetisches Mittel	7,5	44
Anzahl der Messpunkte	13	13	Anzahl der Messpunkte	23	23
Warthe 05/00					

* Nebenfluss ** bezogen auf Standardwasserstoffelektrode

Der vor Ort im homogenisierten Gesamtsediment der einzelnen Probenpunkte gemessene pH-Wert bewegte sich bei den ersten drei Warthebeprobungen zwischen pH 7 und 8, was in etwa dem der Wasserphase entsprach. Bei der Beprobung vom Mai 2000 war die pH-Wert-Spanne etwas größer, der Mittelwert betrug aber wiederum pH 7,5.

Die ebenfalls vor Ort im homogenisierten Gesamtsediment bestimmten Redoxpotentiale lagen je nach Probenpunkt zwischen -100 mV (leicht reduzierendes Milieu) und +300 mV (oxidierendes Milieu). Dies sind Werte, wie sie für Mischproben aus Oberflächensedimenten von Fließgewässern häufig zu finden sind.

3.1.3.2.2 Korngrößenbestimmung

Da im Sediment Partikel unterschiedlichster Größe zu finden sind, ist es aus Vergleichbarkeitsgründen sinnvoll, eine *granulometrische Normierung* durchzuführen. Als Standardisierungsgröße dient die Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$ [116], dessen Anteil am Gesamtsediment bestimmt werden muss. Dies erfolgte durch eine fraktionierte Nasssiebung der vor Ort grob auf $< 2 \text{ mm}$ gesiebten Warthesedimente.

In den Abbildungen 50 bis 53 sind die Ergebnisse dargestellt. Angegeben sind die prozentualen Anteile bezogen auf die Sediment-Trockenmasse. Der Probenpunkt WA08ABD (Biedrusko) ist erst ab 11/98 ins Programm aufgenommen worden, um einen besseren Überblick über den Großraum um Poznań und dessen Einfluss auf die Wasserqualität der Warthe zu erhalten. Bei der Beprobung vom Juni 1999 wurde an den beiden Probenpunkten WA03SI (Sieradz) und WT03PO (Prosna bei Komorze) kein verwertbares Sediment gefunden.

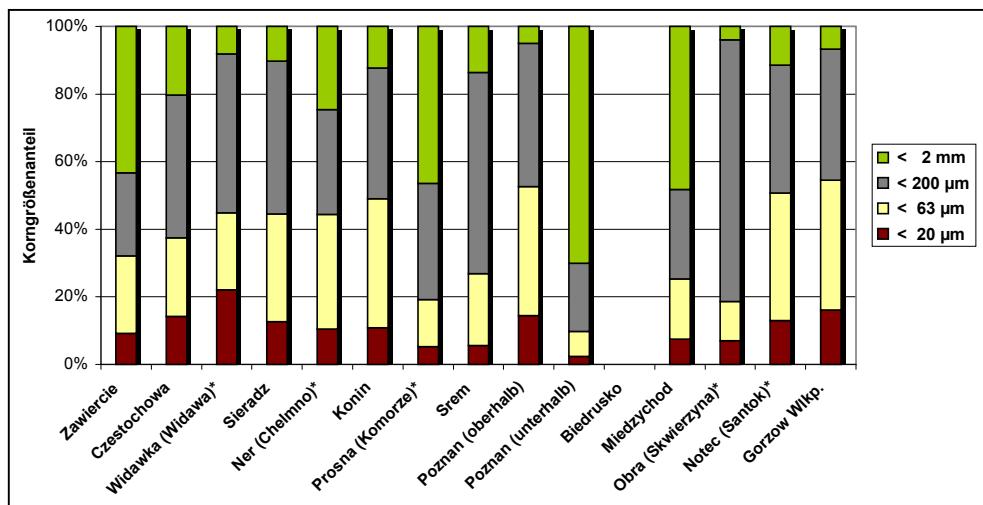


Abbildung 50: Prozentualer Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtsediment ($< 2 \text{ mm}$)
(Sedimente aus der Probennahme 05/98) (* Nebenfluss)

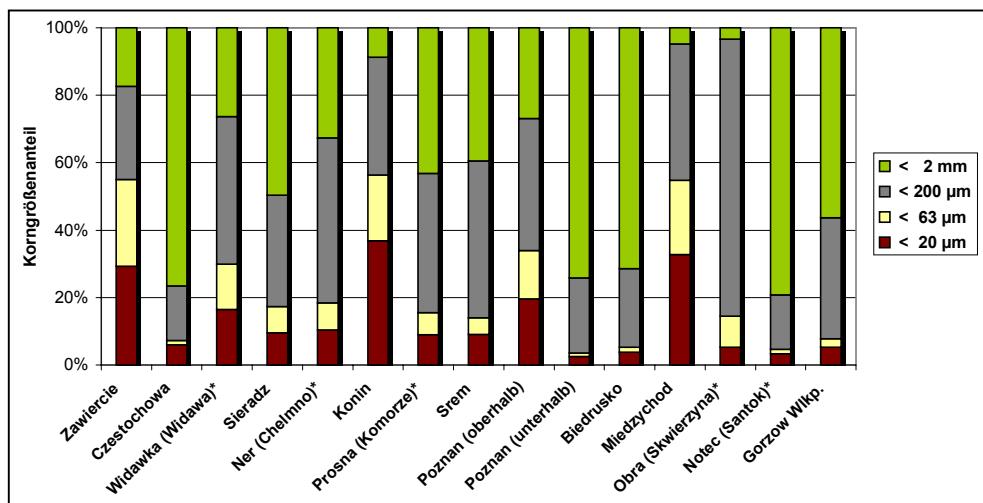


Abbildung 51: Prozentualer Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtsediment ($< 2 \text{ mm}$)
(Sedimente aus der Probennahme 11/99) (* Nebenfluss)

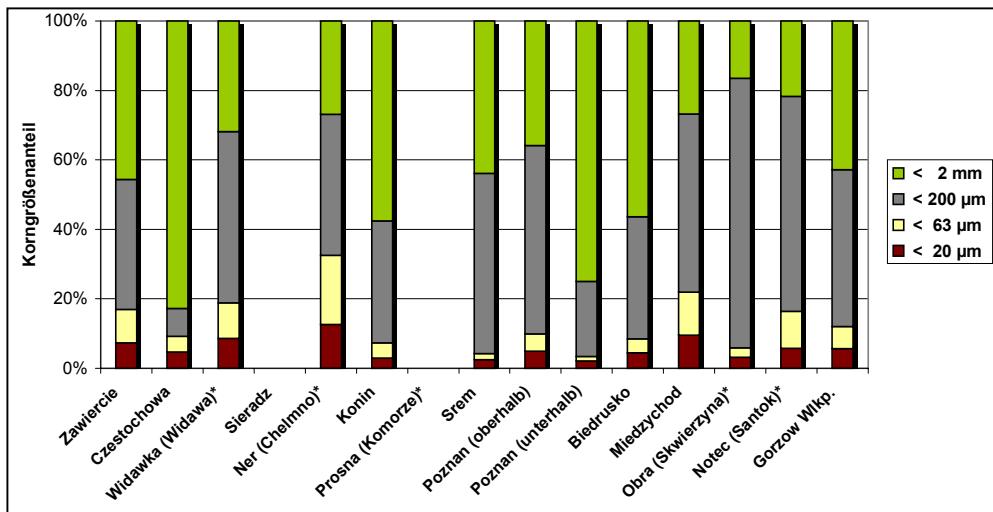


Abbildung 52: Prozentualer Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtsediment (< 2 mm)
(Sedimente aus der Probennahme 6/99) (* Nebenfluss)

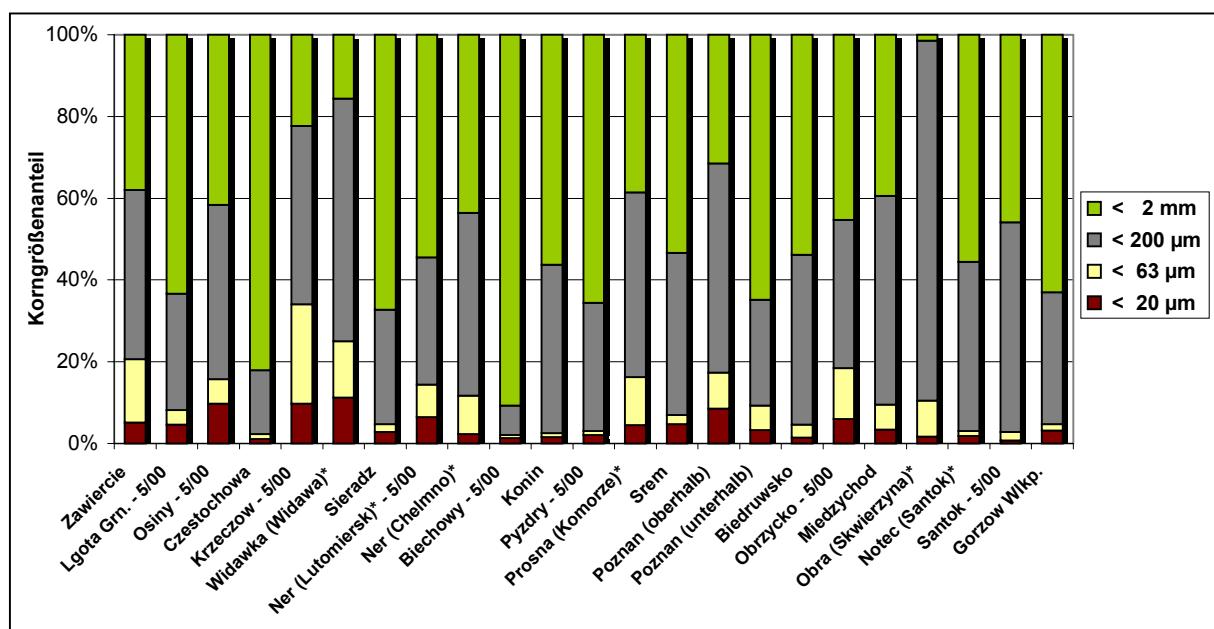


Abbildung 53: Prozentualer Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtsediment (< 2 mm)
(Sedimente aus der Probennahme 5/00) (* Nebenfluss)

Der Korngrößenanteil < 20 µm schwankte zwischen 3 % und 30 %. Bei den meisten Proben lag er jedoch zwischen 5 % und 15 %, was für Oberflächensedimente bei Flüssen mit mittleren Strömungsgeschwindigkeiten nicht ungewöhnlich ist. Die teilweise hohen Gewichtsanteile der Sedimentfraktionen < 2 mm und < 200 µm waren auf das Vorhandensein von grobem Sand im Sediment zurückzuführen.

3.1.3.2.3 Glühverlust (Feinkornfraktion < 20 µm)

Der Glühverlust wurde in der Feinkornfraktion < 20 µm bestimmt, um die Daten mit den Gehaltsbestimmungen vergleichen zu können. In Abbildung 54 sind die Ergebnisse dargestellt.

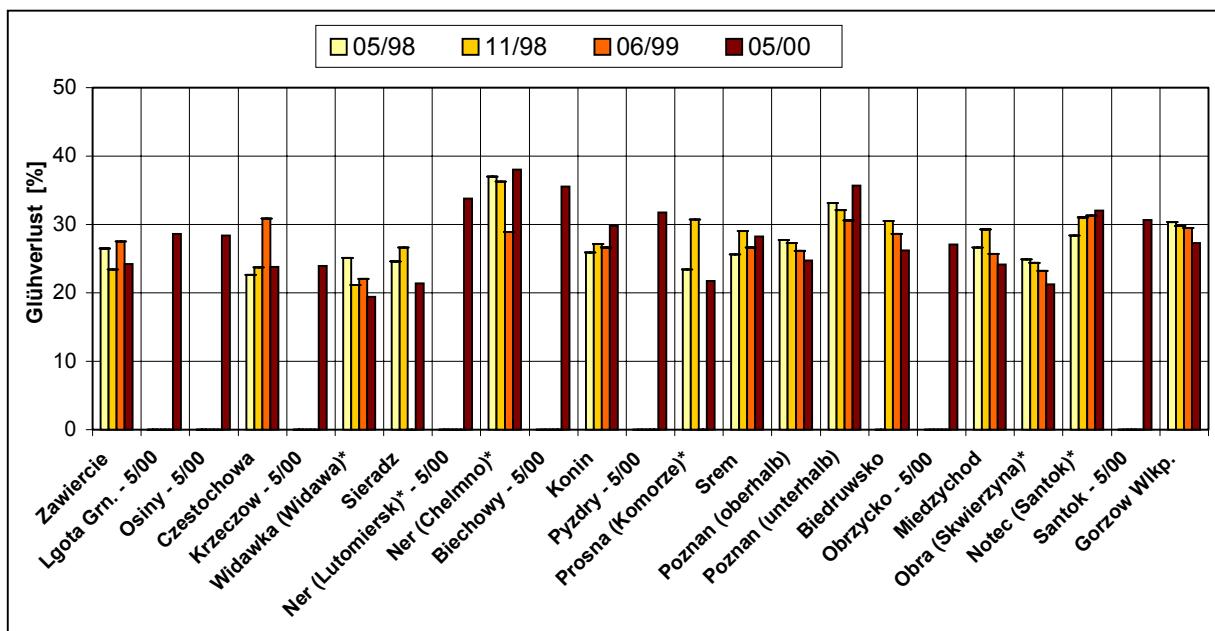


Abbildung 54: Glühverlust im Sediment der Warthe (Fraktion < 20 µm) (* Nebenfluss)

Der Glühverlust in der Feinkornfraktion < 20 µm lag zwischen 20 % und 30 %. Relativ dazu leicht erhöhte Glühverluste lassen sich in den Sedimenten der Ner erkennen.

Auffällig ist, dass der Glühverlust wesentlich geringer war als bei den Schwebstoffproben. Die teilweise um die Hälfte geringeren Werte verdeutlichen die höheren organischen Anteile im Schwebstoff. Ursache sind eine Vielzahl von Bioaktivitäten an der Oberfläche der Schwebstoffteilchen. Die Warthesedimente bestanden demgegenüber nur zu etwa ¼ aus organischem Material.

3.1.3.2.4 C-, H-, N- und S-Gehalte im Sediment (Feinkornfraktion < 20 µm)

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte wurden durch Verbrennungsanalysen bestimmt. Dabei wurde der organisch und der anorganisch gebundene Anteil zusammen erfasst.

Abbildung 55 bis Abbildung 58 zeigen die prozentualen C-, H-, N- und S-Gehalte der Sedimente der Warthe.

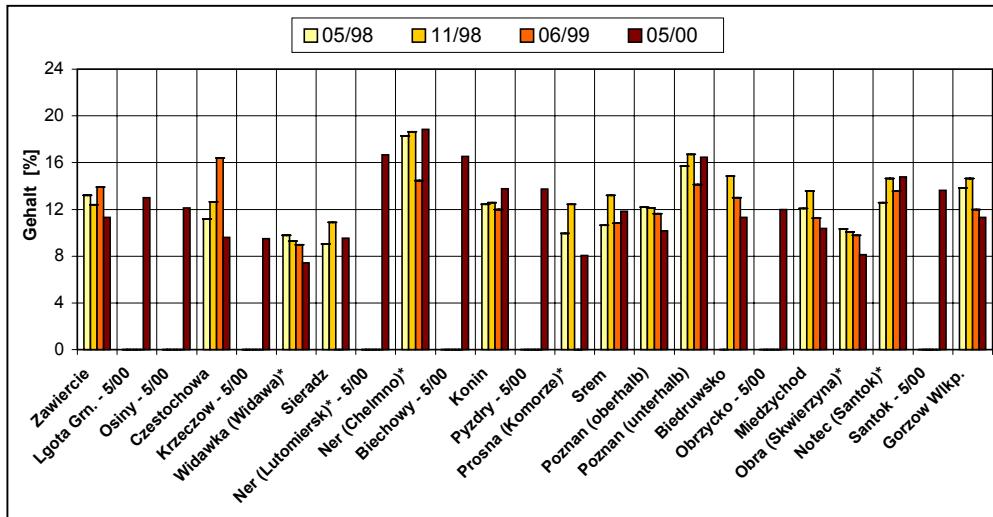


Abbildung 55: Kohlenstoffgehalt im Sediment der Warthe (Fraktion < 20 µm) (* Nebenfluss)

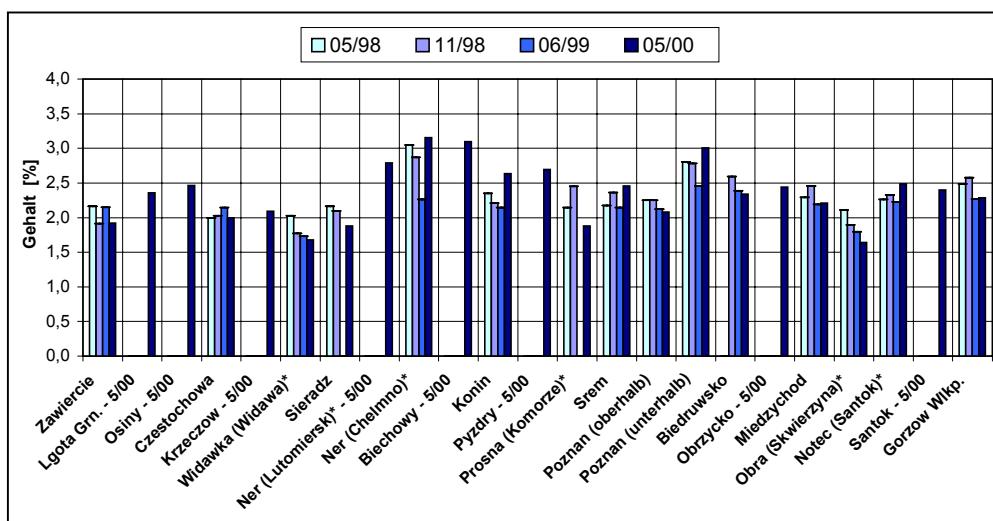


Abbildung 56: Wasserstoffgehalt im Sediment der Warthe (Fraktion < 20 µm) (* Nebenfluss)

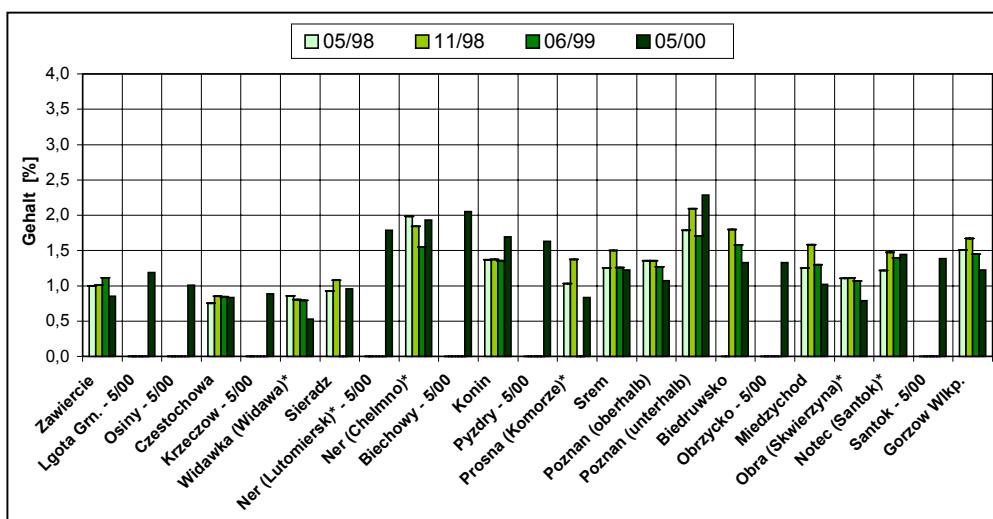


Abbildung 57: Stickstoffgehalt im Sediment der Warthe (Fraktion < 20 µm) (* Nebenfluss)

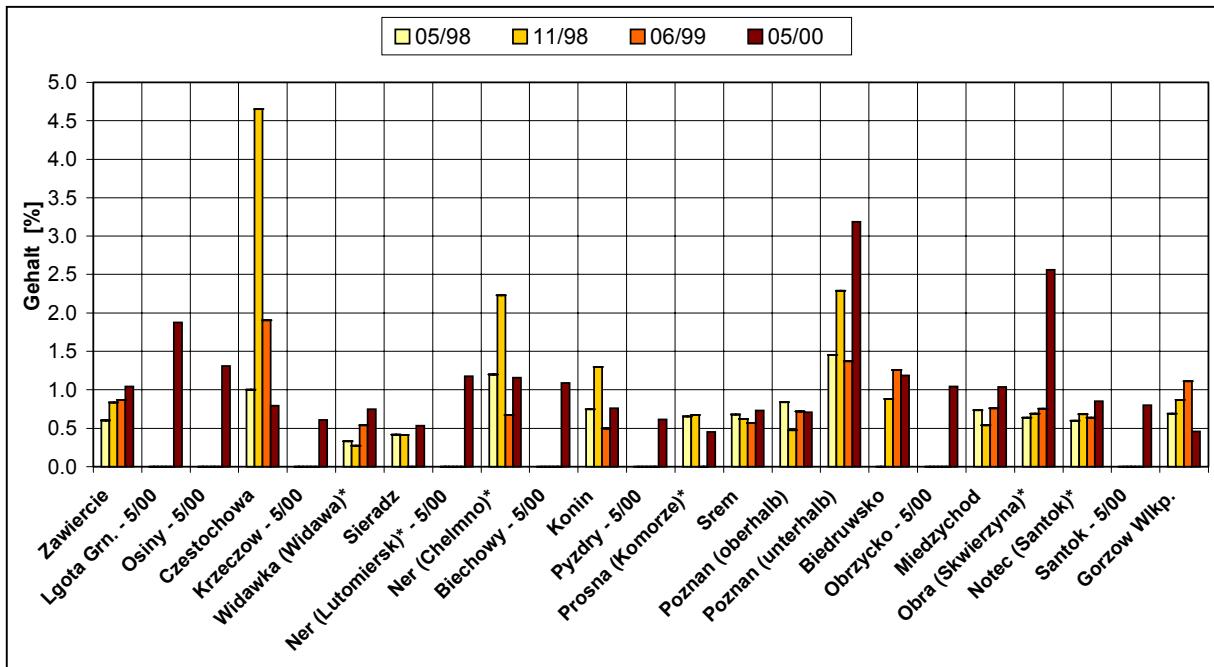
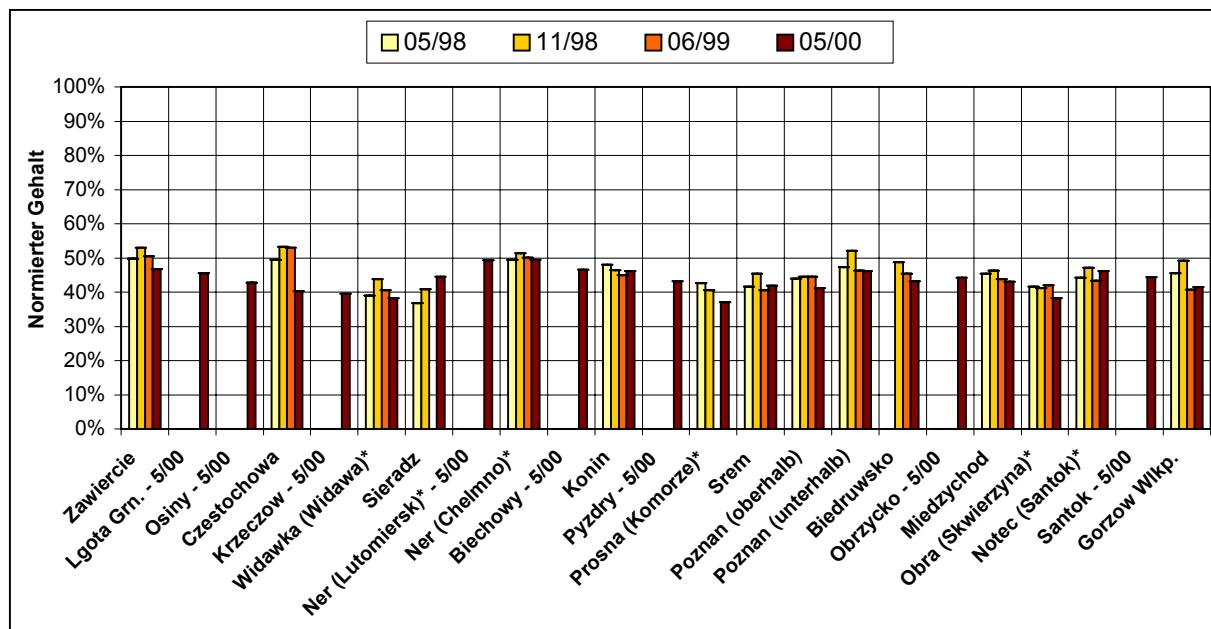


Abbildung 58: Schwefelgehalt im Sediment der Warthe (Fraktion < 20 μm) (* Nebenfluss)

Der Kohlenstoffanteil lag in der Trockensubstanz etwa zwischen 10 % und 15 %, also deutlich über den für rein mineralische Bestandteile üblichen etwa 3 %. Die prozentualen Anteile deuten damit auf Zersetzungspprodukte aus organischem Material hin. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass der auf den Sedimentglühverlust normierte Kohlenstoffgehalt bei allen Probenpunkten etwa ein Verhältnis 1:2 ergab. Etwa die Hälfte des bei der Sediment-Glühverlustbestimmung reduzierten Anteils bestand also wahrscheinlich aus organischem Kohlenstoff, wie Abbildung 59 zeigt. Die Sedimente der Ner bei Chełmno wiesen im Mittel den höchsten Kohlenstoffgehalt auf. Ähnliches gilt im geringeren Maße auch für Poznań.

Die Wasserstoffgehalte im Warthesediment lagen zwischen 2 % und 3 %, die Stickstoffgehalte zwischen 1 % und 2 %. Relativ erhöhte H- und N-Werte wurden in der Ner bei Chełmno und in der Warthe bei Poznań (unterhalb) gefunden. Die Verteilung des H-Gehalts in der Warthe entsprach in etwa der von Kohlenstoff. Stickstoff kam anteilig in der Nähe der Großstädte, vor allem um Poznań, stärker vor.

Der Schwefelgehalt im Warthesediment lag im Mittel bei 0,5 % bis 1 %. Erhöhte Gehalte wurden zeitweise bei Lgota Grn. bei Czestochowa, in der Ner bei Chełmno, unterhalb von Poznań und in der Obra bei Skwierzyna gefunden. Die Verteilung des S-Gehalts im Sediment der Warthe korreliert nicht mit dem C-Gehalt, was darauf hindeutet, dass der Schwefel im Sediment sowohl organischen als auch mineralischen Ursprungs war.



(* Nebenfluss)

Abbildung 59: Kohlenstoffgehalt, normiert auf den Sedimentglühverlust (Fraktion < 20 µm)

3.1.3.3 Zusammenfassung der Parameterbestimmungen

Die Basisparameter der Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentphase lassen erkennen, dass der Belastungsgrad der Warthe regional unterschiedlich ist.

In der Tendenz ist dabei erkennbar, dass der Fluss vor allem bei Poznań stark belastet ist. Dasselbe gilt für die Ner, während die Nebenflüsse Obra und Noteć relativ unbelastetes Wasser in die Warthe führen.

3.1.4 Schwermetallanalytik

Die Schwermetallsituation der Warthe wurde in den drei Kompartimenten Wasser, Schwebstoff und Sediment einzeln untersucht, um differenzierte Aussagen über die Belastungssituation zu ermöglichen und Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede dieser Kompartimente herausarbeiten zu können.

3.1.4.1 Verwendete Analysenmethoden

Die Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben wurden mit Hilfe der Multielementmethoden ICP-MS und TRFA sowie der Single-Elementmethode AAS quantitativ auf ihre Elementgehalte untersucht. Für die untersuchten Proben typische TRFA-Spektren sind in Abbildung 60 gezeigt.

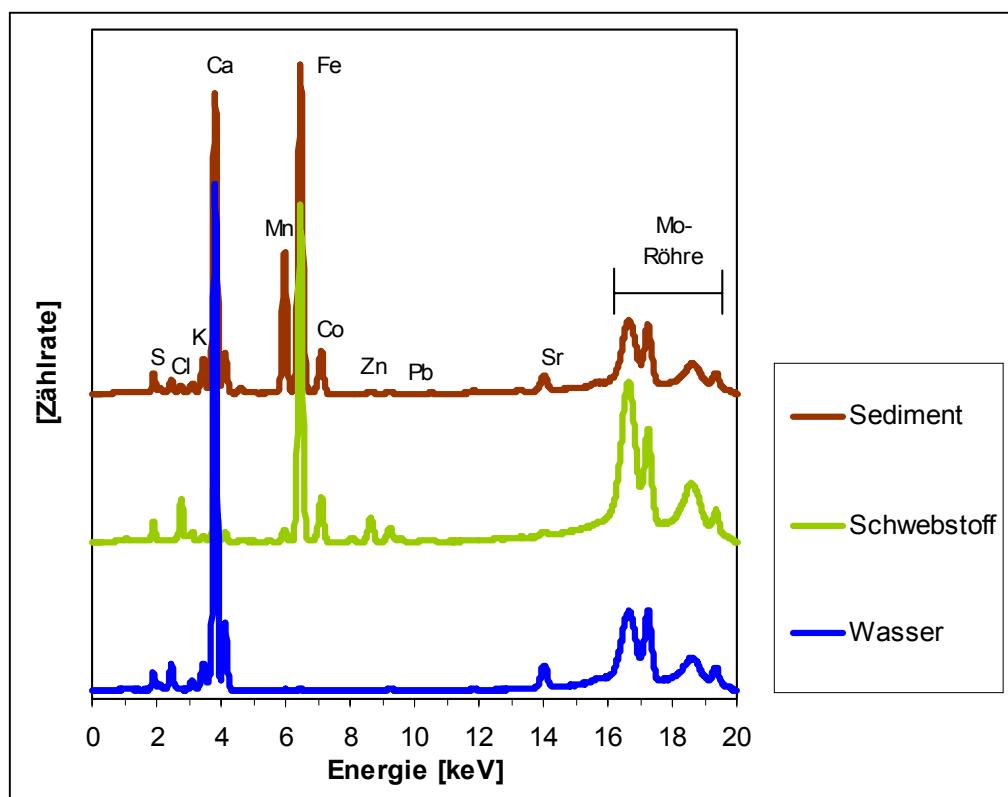


Abbildung 60: Typische TRFA-Spektren (Mo-Anregung) verschiedener Kompartimente aus der Warthe

Für die Bestimmungen der Elementgehalte waren im Vorfeld bei allen verwendeten Analysemethoden folgende Probenvorbereitungen notwendig:

- *Vorbereitung der Wasserproben:*

Die Bestimmung der Gehalte an Elementen, die in der Wasserphase gelöst waren, erfolgte durch direkte Analyse der leicht mit HNO_3 angesäuerten Wasserproben, da während der Probenvorbereitung kein Aufschlussverfahren nötig war.

- *Vorbereitung der Schwebstoffproben:*

Die Schwebstoffproben wurden mitsamt der zuvor Tara-gewogenen Membranfilter in einem Trocken-Ofen bei 60 °C getrocknet und anschließend erneut mit einer Feinwaage gewogen. Danach wurden sie oxidativ im Mikrowellenofen in PTFE-Druckbehältern aufgeschlossen.

- *Vorbereitung der Sedimentproben*

Die aus der einfachen Nasssiebung hervorgegangenen Sedimentanteile < 20 µm wurden gefriergetrocknet und für die Schwermetallanalyse oxidativ mit Königswasser im Mikrowellenofen in PTFE-Druckbehältern aufgeschlossen.

Nach der Probenvorbereitung wurden die Gehalte an Cr, Fe, Mn, Co, Ni Cu, Zn, Pb, As aber auch K, Ca, Sr und Ba mit der ICP-MS und der TRFA gemessen. Aluminium ist dagegen nur mit der ICP-MS bestimmt worden. Ergänzend erfolgten weitere Messungen für die Elemente Cr, Cd, Pb, As und Hg mit den dazu geeigneten verschiedenen Varianten der AAS unter Anwendung der Vorschriften der DIN 38400'er Serie. Welche Methode am Ende bei den jeweils bestimmten Elementgehalten in der Bewertung Berücksichtigung fand, wurde im Vorfeld der Probenmessungen durch entsprechende statistische Tests mit Standardreferenzmaterialien festgelegt. Verwendet wurden dabei die Standardreferenzmaterialien SRM 1640 [225] und SRM 1643d [226] für die Wasserphase, sowie u.a. LKSD-3 und LKSD-4 [227], CRM 320 [228], PACS-1 und MESS-1 [229] für den Schwebstoff und das Sediment.

Bei der Festlegung der Wahl der Methode für die einzelnen Elemente und verschiedenen Probenarten sind u.a. die Güte der Wiederfindungsraten der Elemente in Bezug auf die verwendeten Referenzmaterialien, die Reproduzierbarkeit bei unterschiedlichen Wiederholungsmessungen sowie das Wissen über eventuell auftretende spektrale und andere Störungen und der Einfluss der Nachweisgrenze bei der Messung bestimmter Elemente mitberücksichtigt worden [230]. Bei gleich guten Ergebnissen der Methoden wurden nach der Prüfung mit F- und t-Test die Datensätze zusammengefasst [231].

Des Weiteren wurde bei allen Analysegeräten für jedes Element der lineare Messbereich unter Einfluss der einzelnen Probenmatrices bestimmt. Dazu wurden verschiedene Einelement- bzw. Multielementstandard-Lösungen der Fa. Merck (u.a. Elementstandards für ICP [41] sowie ICP-IV und ICP-VI [232]) in unterschiedlicher Verdünnung verwendet.

Exemplarisch für die im Rahmen der Qualitätssicherung durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 14 die nach DIN 32645 [231], [233] anhand von Kalibrierlösungen mit Multielementstandards bestimmten Nachweisgrenzen für die mit der TRFA und der ICP-MS gemessenen Schwermetalle aufgeführt. Die Bestimmung erfolgte aus Kalibrierenndaten, die sich durch lineare Regressionen über Achtpunktkalibrationen (TRFA) bzw. Zwölfpunktkalibrationen (ICP-MS) ergaben. Matrixelemente bei den Wasserproben waren dabei insbesondere Na, K, Ca und Mg, während bei den Sedimentproben neben Ca und Al vor allem die Aufschlussäuren (HCl, HNO₃ und bei Totalaufschlüssen auch HF) eine wichtige Rolle spielten.

Tabelle 14: Nach DIN 32645 [233] errechnete TRFA- und ICP-MS-Nachweisgrenzen für einige Elemente in Wasser- und Sedimentproben

Element	TRFA		ICP-MS	
	Wasser	Sediment*	Wasser	Sediment*
	[µg/L]	[µg/g]	[µg/L]	[µg/g]
Cr	3,0	41,8	1,1	15,4
Fe	9,1	22,5	1,4	46,4
Mn	4,6	32,4	0,01	2,7
Co	4,5	39,4	0,06	3,7
Ni	2,7	36,8	0,10	2,0
Cu	2,0	45,8	0,07	1,1
Zn	1,5	33,5	3,3	19,6
Pb	4,2	82,1	0,05	1,0
Cd	7,4	134	0,02	0,4
As	5,4	51,0	0,28	4,7

* Bezogen auf 100 mg aufgeschlossenes Sediment

Da die in Tabelle 14 angegebenen Nachweisgrenzen für Proben mit entsprechender Probenmatrix bestimmt wurden, weichen insbesondere für die ICP-MS einige Nachweisgrenzen von den Werten ab, die aus der Literatur bekannt sind. So werden gelegentlich für Cr in Wasserproben bei Messungen mit der ICP-MS Nachweisgrenzen bis zu 0,1 µg/L angegeben [141]. Diese Werte sind aber für Proben mit anderer Matrix ermittelt worden. Die für die GF-AAS-Messungen errechneten Nachweisgrenzen lagen entsprechend bei 0,6 µg/L für Cadmium, bei 0,5 µg/L für Chrom, bei 0,7 µg/L für Blei sowie bei 0,4 µg/L für Arsen [222].

3.1.4.2 Schwermetallgehalte in den Kompartimenten Wasser, Schwebstoff und Sediment

Um die Belastungssituation der Warthe hinsichtlich umweltrelevanter Schwermetalle vollständig zu erfassen und anschließend richtig einordnen zu können, war es notwendig, die Kompartimente Wasser, Schwebstoff und Sediment getrennt zu untersuchen.

Einen Überblick über die Größenordnungen einzelnen Schwermetallgehalte sowie verschiedener Matrixelemente geben die für die verschiedenen Probennahmekampagnen bestimmten Minima und Maxima sowie die Mediane und die arithmetischen Mittelwerte. Diese sind im folgenden in tabellarischer Form dargestellt.

3.1.4.2.1 Das Wasser der Warthe

In den Tabellen 15 bis 17 sind die Minima und Maxima, sowie die Mediane und die Mittelwerte für die Elemente Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd und As sowie für Al, K, Ca, Sr und Ba angegeben.

Tabelle 15: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cr, Fe, Mn, Co und Ni im Wasser der Warthe

Schwermetallgehalte in der Wasserphase (Filtrat < 0,45 µm)									
Element	Kampagne	Minimum		Maximum		Median	Arithm. Mittel	Anzahl der Messpunkte	
		Mittelwert**	Lokalität	Mittelwert**	Lokalität				
		[µg/L]		[µg/L]					
Cr	5/98	0,6 ± 0,1	Międzychód	1,2 ± 0,2	Ner (Chełmno)*	0,6	0,8	4	
	11/98	2,0 ± 0,3	Konin - Sławsk	3,0 ± 0,6	Poznań (unterhalb)	2,2	2,3	4	
	6/99	5,0 ± 0,4	Biedrusko	5,0 ± 0,4	Biedrusko	-	-	1	
	5/00	0,8 ± 0,2	Konin - Sławsk	1,5 ± 0,1	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	1,2	1,2	3	
Fe	5/98	21,8 ± 9,0	Gorzów Wlkp. - Swierkocin	73 ± 9	Obra (Skwierzyna)*	46,2	49,1	14	
	11/98	12,0 ± 3,3	Gorzów Wlkp. - Swierkocin	358 ± 19	Obra (Skwierzyna)*	39,4	69,1	14	
	6/99	20,2 ± 5,0	Biedrusko	864 ± 32	Częstochowa	55,7	143	15	
	5/00	22,8 ± 7,9	Srem	110 ± 6	Ner (Chełmno)*	29,8	45,3	9	
Mn	5/98	1,4 ± 0,0	Międzychód	251 ± 12	Prosna (Komorze)*	79,9	93,5	14	
	11/98	20,3 ± 0,6	Sieradz	413 ± 8	Częstochowa	41,9	86,9	15	
	6/99	3,5 ± 0,1	Gorzów Wlkp. - Swierkocin	349 ± 23	Ner (Chełmno)*	61,6	73,8	15	
	5/00	1,3 ± 0,1	Krzeszów - 5/00	278 ± 9	Prosna (Komorze)*	29,1	60,2	23	
Co	5/98	0,09 ± 0,02	Obra (Skwierzyna)*	0,40 ± 0,04	Częstochowa	0,13	0,16	9	
	11/98	0,11 ± 0,03	Zawiercie	1,7 ± 0,1	Częstochowa	0,30	0,61	4	
	6/99	0,12 ± 0,02	Prosna (Komorze)*	0,83 ± 0,08	Częstochowa	0,16	0,35	5	
	5/00	0,10 ± 0,03	Osiny - 5/00	0,41 ± 0,08	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	0,21	0,24	7	
Ni	5/98	0,52 ± 0,24	Międzychód	4,6 ± 0,9	Konin - Sławsk	2,1	2,1	14	
	11/98	0,80 ± 0,20	Noteć (Santok)*	6,3 ± 0,6	Częstochowa	3,0	2,9	15	
	6/99	0,76 ± 0,05	Obra (Skwierzyna)*	7,2 ± 0,4	Częstochowa	2,8	2,8	15	
	5/00	1,0 ± 0,2	Widawka (Widawa)*	8,2 ± 1,4	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	2,4	2,9	18	

* Nebenfluss der Warthe

** Mittelwert angegeben mit Vertrauensintervall (n=4, P=95%)

Tabelle 16: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cu, Zn, Pb, Cd und As im Wasser der Warthe

Schwermetallgehalte in der Wasserphase (Filtrat < 0,45 µm)									
Element	Kampagne	Minimum		Maximum		Median [µg/L]	Arithm. Mittel [µg/L]	Anzahl der Messpunkte	
		Mittelwert**	Lokalität	Mittelwert**	Lokalität				
		[µg/L]		[µg/L]					
Cu	5/98	0,32 ± 0,03	Międzychód	3,2 ± 0,1	Ner (Chełmno)*	0,69	1,1	10	
	11/98	2,7 ± 0,2	Częstochowa	8,7 ± 0,5	Srem	3,5	3,9	15	
	6/99	0,59 ± 0,16	Obra (Skwierzyna)*	2,4 ± 0,3	Zawiercie	1,5	1,5	15	
	5/00	0,38 ± 0,03	Lgota Grn, - 5/00	5,2 ± 0,3	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	1,4	1,5	23	
Zn	5/98	6,0 ± 0,9	Sieradz	96,5 ± 12,6	Zawiercie	10,0	16,7	14	
	11/98	3,5 ± 0,4	Noteć (Santok)*	93,8 ± 6,5	Zawiercie	7,5	14,4	14	
	6/99	1,7 ± 0,1	Noteć (Santok)*	299 ± 43	Zawiercie	5,7	27,3	15	
	5/00	10,6 ± 0,7	Widawka (Widawa)*	67,6 ± 3,5	Zawiercie	14,8	17,8	23	
Pb	5/98	0,06 ± 0,02	Srem	0,72 ± 0,02	Obra Skwierzyna *	0,21	0,25	13	
	11/98	0,17 ± 0,02	Gorzów Wlkp, - Swierkocin	1,2 ± 0,1	Poznań (unterhalb)	0,31	0,42	15	
	6/99	0,08 ± 0,00	Noteć (Santok)*	4,6 ± 0,2	Zawiercie	0,35	0,64	15	
	5/00	0,05 ± 0,01	Pyzdry - 5/00	0,42 ± 0,05	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	0,14	0,17	19	
Cd	5/98	0,04 ± 0,01	Srem	0,82 ± 0,02	Poznań (unterhalb)	0,13	0,22	11	
	11/98	0,04 ± 0,01	Obra (Skwierzyna)*	0,10 ± 0,02	Noteć (Santok)*	0,05	0,06	10	
	6/99	0,04 ± 0,01	Międzychód	0,16 ± 0,03	Zawiercie	0,05	0,07	9	
	5/00	0,06 ± 0,01	Krzeców - 5/00	0,23 ± 0,04	Biechowy - 5/00	0,10	0,10	21	
As	5/98	0,50 ± 0,10	Prosná (Komorze)*	2,0 ± 0,6	Ner (Chełmno)*	0,70	0,74	13	
	11/98	0,59 ± 0,14	Częstochowa	1,3 ± 0,2	Ner (Chełmno)*	0,88	0,89	13	
	6/99	1,0 ± 0,1	Widawka (Widawa)*	1,8 ± 0,1	Ner (Chełmno)*	1,34	1,35	15	
	5/00	0,65 ± 0,16	Częstochowa	1,9 ± 0,2	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	1,10	1,05	23	

* Nebenfluss der Warthe

** Mittelwert angegeben mit Vertrauensintervall (n=4, P=95%)

Tabelle 17: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Al, K, Ca, Sr und Ba im Wasser der Warthe

Erdalkalimetall- und andere Elementgehalte in der Wasserphase (Filtrat < 0,45 µm)									
Element	Kampagne	Minimum		Maximum		Median	Arithm. Mittel	Anzahl der Messpunkte	
		Mittelwert**	Lokalität	Mittelwert**	Lokalität				
		[µg/L]		[µg/L]					
Al	5/98	1,8 ± 0,1	Międzychód	23,5 ± 1,0	Gorzów Wlkp. - Swierkocin	3,4	6,3	13	
	11/98	2,7 ± 0,1	Poznań (oberhalb)	39,9 ± 2,7	Obra (Skwierzyna)*	7,9	9,8	15	
	6/99	1,7 ± 0,1	Gorzów Wlkp. - Swierkocin	82,8 ± 4,7	Częstochowa	6,2	15,0	15	
	5/00	1,8 ± 1,1	Gorzów Wlkp.	9,7 ± 0,4	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	4,7	5,0	22	
K	5/98	2301 ± 236	Widawka (Widawa)*	7598 ± 369	Ner (Chełmno)*	4576	4739	14	
	11/98	1469 ± 194	Widawka (Widawa)*	4452 ± 460	Biedrusko	3204	3193	15	
	6/99	2614 ± 26	Widawka (Widawa)*	10919 ± 366	Zawiercie	5232	5542	15	
	5/00	1126 ± 226	Widawka (Widawa)*	10614 ± 356	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	4303	4350	23	
Ca	5/98	41215 ± 5105	Zawiercie	96210 ± 7105	Obra (Skwierzyna)*	69414	70127	14	
	11/98	39659 ± 2452	Częstochowa	78433 ± 5469	Biedrusko	61175	59354	15	
	6/99	42868 ± 1054	Częstochowa	81754 ± 3302	Obra (Skwierzyna)*	68546	67217	15	
	5/00	23277 ± 932	Osiny - 5/00	96455 ± 2832	Obra (Skwierzyna)*	59868	56836	23	
Sr	5/98	150 ± 17	Zawiercie	343 ± 21	Ner (Chełmno)*	228	233	14	
	11/98	146 ± 3	Zawiercie	353 ± 6	Ner (Chełmno)*	288	269	15	
	6/99	175 ± 22	Zawiercie	391 ± 9	Ner (Chełmno)*	300	278	15	
	5/00	60,3 ± 1,9	Osiny - 5/00	327 ± 10	Srem	186	197	23	
Ba	5/98	22,9 ± 0,2	Sieradz	53,5 ± 0,3	Obra (Skwierzyna)*	33,4	35,0	14	
	11/98	33,5 ± 0,5	Zawiercie	64,5 ± 2,0	Obra (Skwierzyna)*	51,4	49,3	15	
	6/99	37,2 ± 0,6	Sieradz	63,5 ± 3,1	Prosna (Komorze)*	54,4	53,0	15	
	5/00	16,1 ± 0,5	Poznań (oberhalb)	58,1 ± 2,2	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	26,0	28,4	23	

* Nebenfluss der Warthe

** Mittelwert angegeben mit Vertrauensintervall (n=4, P=95%)

Sämtliche Maxima zeigen, dass das filtrierte Wasser im Hinblick auf Schwermetalle nicht besonders stark belastet ist. Die Elementkonzentrationen von Chrom und Kobalt lagen häufig unter den errechneten Nachweisgrenzen. Hohe Elementkonzentrationen wurden nur bei den Matrixelementen Kalium, Calcium, Strontium und Barium gemessen.

Dennoch lassen sich grundsätzliche Unterschiede zwischen den einzelnen Probenpunkten erkennen. Während in der Tendenz die geringsten Elementkonzentrationen von Nickel, Kupfer, Zink und Blei in den Nebenflüssen Obra und Noteć gefunden wurden, waren Eisen, Calcium und Barium in der Obra leicht erhöht.

In bezug auf Chrom, Arsen, Kalium und Strontium war es vor allem die Ner, die relativ gesehen die höchsten Werte aufwies. Im Quellgebiet der Warthe bei Zawiercie und Częstochowa waren Cobalt, Nickel und Zink relativ erhöht.

Sämtliche Gehalte von Eisen, Mangan, Cadmium, Arsen und Kalium ergaben zusammenfassend eine Einstufung in die Klassen I und II der polnischen Gewässergüteklassifizierung.

3.1.4.2.2 Der Schwebstoff der Warthe

In den Tabellen 18 bis 20 sind die Minima und Maxima, die Mediane und die Mittelwerte für die Elemente Cr, Fe, Mn, Co, Ni Cu, Zn, Pb, Cd und As sowie Al, K, Ca, Sr und Ba angegeben.

Tabelle 18: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cr, Fe, Mn, Co und Ni in den Schwebstoffen der Warthe

Schwermetallgehalte der Schwebstoffe											
Element	Kampagne	Minimum		Maximum		Median	Arithm. Mittel	Anzahl der Messpunkte			
		Mittelwert**	Lokalität	Mittelwert**	Lokalität						
		[µg/g]		[µg/g]							
Cr	5/98	21,6 ± 2,4	Noteć (Santok)*	566 ± 3	Poznań (unterhalb)	55	101	14			
	11/98	38,1 ± 6,4	Obra Skwierzyna *	582 ± 68	Prosna (Komorze)*	273	283	15			
	6/99	53,2 ± 24,2	Widawka (Widawa)	359 ± 41	Poznań (oberhalb)	202	221	15			
	5/00	90,5 ± 6,6	Sieradz	539 ± 158	Obra (Skwierzyna)*	176	219	23			
Fe	5/98	4537 ± 141	Konin - Sławsk	39250 ± 1492	Poznań (unterhalb)	13970	17932	14			
	11/98	3467 ± 209	Obra (Skwierzyna)*	262489 ± 6519	Widawka (Widawa)*	106838	112274	15			
	6/99	31459 ± 1735	Biedrusko	91962 ± 6065	Częstochowa	61668	59280	15			
	5/00	11877 ± 686	Poznań (oberhalb)	90163 ± 3022	Widawka (Widawa)*	22863	32438	23			
Mn	5/98	623 ± 108	Miedzychód	10308 ± 218	Prosna (Komorze)*	5843	6005	14			
	11/98	587 ± 35	Ner (Chełmno)*	21078 ± 289	Sieradz	5662	7818	15			
	6/99	1970 ± 88	Ner (Chełmno)*	17157 ± 751	Poznań (oberhalb)	8648	9107	15			
	5/00	356 ± 11	Ner (Lutomiersk)* - 5/00	8937 ± 316	Prosna (Komorze)*	4388	4444	23			
Co	5/98	1,1 ± 0,3	Konin - Sławsk	41,8 ± 0,7	Częstochowa	7,9	11,2	14			
	11/98	7,0 ± 1,0	Noteć (Santok)*	50,5 ± 2,5	Sieradz	18,3	23,4	14			
	6/99	5,1 ± 0,4	Zawiercie	54,9 ± 2,0	Częstochowa	14,7	18,9	15			
	5/00	2,4 ± 0,2	Santok - 5/00	21,0 ± 1,7	Krzeczów - 5/00	6,1	7,7	23			
Ni	5/98	5,7 ± 0,4	Noteć (Santok)*	156 ± 27	Poznań (unterhalb)	25,0	32,3	14			
	11/98	9,2 ± 3,3	Noteć (Santok)*	245 ± 16	Miedzychód	76,3	87,7	14			
	6/99	16,9 ± 4,0	Zawiercie	95 ± 5	Częstochowa	48,8	50,5	15			
	5/00	10,2 ± 1,0	Santok - 5/00	96 ± 4	Krzeczów - 5/00	31,2	33,0	23			

* Nebenfluss der Warthe

** Mittelwert angegeben mit Vertrauensintervall (n=4, P=95%)

Tabelle 19: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cu, Zn, Pb, Cd und As in den Schwebstoffen der Warthe

Schwermetallgehalte der Schwebstoffe									
Element	Kampagne	Minimum		Maximum		Median	Arithm. Mittel	Anzahl der Messpunkte	
		Mittelwert**	Lokalität	Mittelwert**	Lokalität				
		[µg/g]		[µg/g]					
Cu	5/98	6,5 ± 1,6	Noteć (Santok)*	458 ± 23	Poznań (unterhalb)	34,4	68,1	14	
	11/98	12,8 ± 1,1	Obra (Skwierzyna)*	468 ± 9	Poznań (unterhalb)	241	247	15	
	6/99	44,8 ± 13,4	Zawiercie	302 ± 15	Ner (Chełmno)*	142	148	15	
	5/00	24,5 ± 3,9	Noteć (Santok)*	458 ± 11	Ner (Chełmno)*	55,0	106	23	
Zn	5/98	208 ± 4	Noteć (Santok)*	4023 ± 24	Zawiercie	559	1210	14	
	11/98	95,3 ± 4,9	Obra (Skwierzyna)*	9642 ± 105	Zawiercie	1387	1958	15	
	6/99	359 ± 18	Widawka (Widawa)*	10395 ± 623	Noteć (Santok)*	930	1564	15	
	5/00	296 ± 31	Sieradz	5650 ± 163	Zawiercie	726	1183	23	
Pb	5/98	8,1 ± 0,6	Konin - Sławsk	906 ± 12	Poznań (unterhalb)	47,1	151	14	
	11/98	6,7 ± 0,8	Obra (Skwierzyna)*	1010 ± 14	Zawiercie	164	252	15	
	6/99	54,5 ± 1,4	Widawka (Widawa)*	1311 ± 39	Noteć (Santok)*	117	227	15	
	5/00	23,2 ± 0,5	Poznań (oberhalb)	775 ± 9	Zawiercie	57,7	96,8	23	
Cd	5/98	1,1 ± 0,01	Poznań (oberhalb)	22,4 ± 3,9	Poznań (unterhalb)	9,1	9,1	8	
	11/98	2,6 ± 0,4	Ner (Chełmno)*	45,4 ± 3,7	Widawka (Widawa)*	14,9	17,6	14	
	6/99	3,2 ± 0,9	Zawiercie	19,0 ± 1,2	Noteć (Santok)*	11,3	10,8	14	
	5/00	1,7 ± 0,3	Poznań (oberhalb)	72,4 ± 3,3	Lgota Grn. - 5/00	5,9	9,3	23	
As	5/98	2,3 ± 0,6	Międzychód	24,9 ± 2,0	Częstochowa	5,1	7,1	11	
	11/98	<i>n.b.</i>	-	<i>n.b.</i>	-	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	-	
	6/99	<i>n.b.</i>	-	<i>n.b.</i>	-	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	-	
	5/00	<i>n.b.</i>	-	<i>n.b.</i>	-	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	-	

n.b. nicht bestimmt

* Nebenfluss der Warthe

** Mittelwert angegeben mit Vertrauensintervall (n=4, P=95%)

Tabelle 20: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Al, K, Ca, Sr und Ba in den Schwebstoffen der Warthe

Erdalkalimetall- und andere Elementgehalte der Schwebstoffe											
Element	Kampagne	Minimum		Maximum		Median	Arithm. Mittel	Anzahl der Messpunkte			
		Mittelwert**	Lokalität	Mittelwert**	Lokalität						
		[µg/g]		[µg/g]							
Al	5/98	<i>n.b.</i>	-	<i>n.b.</i>	-	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	-			
	11/98	1199 ± 13	Obra (Skwierzyna)*	34162 ± 840	Prosna (Komorze)*	19517	20859	15			
	6/99	14843 ± 155	Zawiercie	48060 ± 2317	Srem	25954	27598	15			
	5/00	4538 ± 93	Poznań (oberhalb)	29784 ± 559	Zawiercie	12172	12374	23			
K	5/98	1435 ± 36	Widawka (Widawa)*	14696 ± 491	Poznań (unterhalb)	3414	3903	14			
	11/98	745 ± 23	Obra (Skwierzyna)*	10107 ± 831	Widawka (Widawa)*	4515	4532	15			
	6/99	2688 ± 335	Srem	7390 ± 1192	Obra Skwierzyna *	4862	4820	15			
	5/00	2988 ± 169	Częstochowa	8003 ± 235	Biechowy - 5/00	6220	5807	23			
Ca	5/98	2408 ± 244	Srem	152311 ± 9709	Poznań (unterhalb)	24073	34476	14			
	11/98	6300 ± 498	Obra (Skwierzyna)*	104697 ± 7659	Widawka (Widawa)*	50566	49750	15			
	6/99	12322 ± 2841	Częstochowa	32995 ± 2467	Konin - Sławsk	23177	22832	15			
	5/00	13262 ± 377	Poznań (oberhalb)	48187 ± 1352	Widawka (Widawa)*	21833	23559	23			
Sr	5/98	51,0 ± 2,9	Konin - Sławsk	498 ± 18	Poznań (unterhalb)	85,8	130	14			
	11/98	21,7 ± 0,3	Obra (Skwierzyna)*	578 ± 14	Widawka (Widawa)*	257	255	15			
	6/99	136 ± 19	Częstochowa	359 ± 23	Ner (Chełmno)*	201	228	15			
	5/00	59,2 ± 2,7	Częstochowa	229 ± 5	Widawka (Widawa)*	100	107	23			
Ba	5/98	201 ± 1	Noteć (Santok)*	1628 ± 33	Poznań (unterhalb)	349	454	14			
	11/98	77,5 ± 0,4	Obra (Skwierzyna)*	2046 ± 41	Widawka (Widawa)*	982	1040	15			
	6/99	666 ± 12	Biedrusko	1988 ± 50	Srem	1093	1114	15			
	5/00	220 ± 5	Sieradz	2519 ± 40	Obra (Skwierzyna)*	498	599	23			

n.b. nicht bestimmt

* Nebenfluss der Warthe

** Mittelwert angegeben mit Vertrauensintervall (n=4, P=95%)

Die Schwermetallgehalte in den Schwebstoffen der Warthe waren bedeutend höher als es die Wasserproben erwarten ließen. Darüber hinaus differierten sie während jeder Probennahme stark. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da zum Einen der absorbierte Schwermetallanteil in der Wasserphase stark von dem momentanen Schwebstoffangebot abhängt und zum Anderen die Schwebstoffe (und alles, was an ihnen absorbiert ist) sich direkt mit dem Wasser und dem Sediment in Wechselwirkung befinden. Das bedeutet, dass einerseits Remobilisierungsprozesse eine bedeutende Rolle spielen, andererseits aber die Schadstoffdemobilisierung durch Adsorption an die Schwebstoffe und die anschließende Sedimentation antagonistisch wirken. Daher sind konstante Bedingungen über einen längeren Zeitraum nicht zu erwarten.

Trotz solcher dynamischen Prozesse sind aber auch hier, wie schon beim Wasser, gewisse Aussagen möglich.

Zunächst ist auffällig, dass die Mediane von Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Pb aber auch Ca und Sr bei der Novemberbeprobung 1998 am höchsten sind. Dies liegt vermutlich nicht an einem erhöhten Schwebstoffgehalt, da der Median bei dieser Beprobung (mit 7,5 µg/L) deutlich unter dem der anderen Beprobungen lag. Auch der organische Anteil im Schwebstoff (Median des Schwebstoffglühverlustes (11/98): 55 %) kann dafür vermutlich nicht verantwortlich sein, da die Mediane der Glühverluste bei allen übrigen Beprobungen ähnlich waren.

Die wahrscheinlichste Ursache ist, dass die Warthe zum Zeitpunkt der Probennahme 11/98 mehr Wasser mit sich führte als bei den übrigen Beprobungen. Dies spiegelt sich auch in den monatlich gemittelten Wasserabflussdaten wider (Gorzów Wlkp.: 5/98: 201 m³/s, 11/98: 268 m³/s und 6/99: 219 m³/s (IMGW-Gdansk und IMGW-Wrocław)). Für 5/00 lagen zwar keine genauen Daten vor, die Abflussmengen lagen zu diesem Zeitpunkt aber weit unter denen von 11/98. Durch die größeren Wasserabflussmengen aufgrund des lang andauernden starken Regens vor der Beprobungsphase 11/98 könnte es bedingt durch die starke Strömung zu einer intensiveren Durchmischung der Schwebstoff- und der Sedimentphasen mit der Konsequenz einer höheren Gesamtbelastung gekommen sein.

Betrachtet man die Minima und Maxima, sind die Ergebnisse jedoch nicht mehr so eindeutig. So waren die Gehalte an Cr, Cu und Zn im Schwebstoff der Nebenflüsse Obra und Noteć bei etlichen Beprobungen gering. Bei der Noteć galt dies zusätzlich noch für Ni. Für die aufgeführten Schwermetalle ergab sich dabei jeweils die LAWA-Güteklassifizierung der Stufe I.

Der Gehalt an Mn im Schwebstoff war insbesondere in der Ner weit geringer als im Durchschnitt (etwa um den Faktor 10, wobei der Mittelwert hierbei je nach Beprobung ungefähr zwischen 4450 µg/g und 9100 µg/g lag).

Für die anderen Schwermetalle sowie für die Matrixelemente ließen sich in Bezug auf die Minima beim Schwebstoff keine eindeutigen Aussagen machen, da deren Lokalitäten von Probennahme zu Probennahme wechselten.

Die Maximalgehalte von Cr wurden im Schwebstoff hauptsächlich um Poznań gefunden. Sie ergeben dort die LAWA-Stufe III, also die drittschlechteste Kategorie des siebenstufigen LAWA-Systems.

Cu wurde dagegen sowohl in der Ner als auch unterhalb von Poznań in hohen Konzentrationen im Schwebstoff gefunden (LAWA-Stufe III-IV).

Im Quellgebiet der Warthe bei Zawiercie und Częstochowa waren es in diesem Kompartiment vor allem Zn, Pb, As und Co, die relativ zu den anderen Probenpunkten teilweise stark erhöht vorkamen. Für Zn und Pb ergab sich dort jeweils die LAWA-Stufe IV, also die schlechteste Kategorie, nicht ganz so dramatisch sah es dagegen beim As aus (LAWA-Stufe II).

Beim Fe und beim sehr leicht mobilisierbaren Cd ließen sich im Schwebstoff keine zeitlichen Trends feststellen. Die angegebenen Maxima für Cadmium (z.B. unterhalb von Poznań) ergeben aber in jedem Fall die LAWA-Stufe IV.

In Bezug auf die Matrixelemente K, Ca, Sr, und Ba sind vor allem der Probenpunkt unterhalb Poznań und der Nebenfluss Widawka zu nennen, die relativ erhöhte Gehalte im Schwebstoff aufwiesen. Im Gegensatz zur reinen Wasserphase waren auch die Al-Gehalte im Schwebstoff relativ hoch, was in erster Linie auf mineralische Quellen zurückzuführen ist.

3.1.4.2.3 Sedimente

In den Tabellen 21 bis 24 sind die Minima und Maxima, die Mediane und die Mittelwerte für die Elemente Cr, Fe, Mn, Co, Ni Cu, Zn, Pb, Cd, As und Hg sowie Al, K, Ca, Sr und Ba in der Feinkornfraktion < 20 µm angegeben.

Tabelle 21: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cr, Fe, Mn, Co und Ni in den Sedimenten der Warthe

Schwermetallgehalte der Sedimente (Fraktion < 20 µm)											
Element	Kampagne	Minimum						Median	Anzahl der Messpunkte		
		Mittelwert**		Lokalität	Mittelwert**		Lokalität				
		[µg/g]			[µg/g]						
Cr	5/98	65,9 ± 1,0	Obra (Skwierzyna)*	1080	± 17	Ner (Chełmno)*	230	271	14		
	11/98	32,2 ± 0,4	Obra (Skwierzyna)*	1743	± 17	Ner (Chełmno)*	232	309	15		
	6/99	10,8 ± 1,8	Noteć (Santok)*	528	± 7	Ner (Chełmno)*	184	179	13		
	5/00	30,6 ± 6,5	Noteć (Santok)*	1948	± 35	Ner (Chełmno)*	235	303	23		
Fe	5/98	30936 ± 1451	Ner (Chełmno)*	107647	± 4621	Sieradz	59066	62747	14		
	11/98	36932 ± 2498	Ner (Chełmno)*	119038	± 7462	Częstochowa	57095	63547	15		
	6/99	36684 ± 61	Ner (Chełmno)*	70757	± 557	Widawka (Widawa)*	50428	54388	13		
	5/00	23900 ± 216	Ner (Chełmno)*	99129	± 1900	Osiny - 5/00	48878	52271	23		
Mn	5/98	326 ± 19	Ner (Chełmno)*	6023	± 286	Prosna (Komorze)*	3267	3125	14		
	11/98	439 ± 7	Ner (Chełmno)*	10025	± 586	Prosna (Komorze)*	4461	4445	15		
	6/99	577 ± 6	Ner (Chełmno)*	8974	± 128	Noteć (Santok)*	3644	3800	13		
	5/00	253 ± 4	Ner (Chełmno)*	6725	± 75	Santok - 5/00	3450	3543	23		
Co	5/98	7,0 ± 0,1	Noteć (Santok)*	51,1	± 0,4	Częstochowa	13,0	15,9	14		
	11/98	8,4 ± 0,1	Obra (Skwierzyna)*	69,2	± 1,3	Częstochowa	13,9	18,1	15		
	6/99	5,4 ± 0,3	Noteć (Santok)*	33,0	± 0,7	Częstochowa	12,4	13,4	13		
	5/00	6,8 ± 0,3	Noteć (Santok)*	54,6	± 1,4	Częstochowa	12,6	16,1	23		
Ni	5/98	23,0 ± 2,7	Obra (Skwierzyna)*	213	± 14	Częstochowa	45,2	63,7	14		
	11/98	18,1 ± 0,6	Obra (Skwierzyna)*	272	± 5	Częstochowa	40,9	63,8	15		
	6/99	16,9 ± 0,8	Noteć (Santok)*	125	± 1	Częstochowa	39,3	50,5	13		
	5/00	13,3 ± 2,6	Noteć (Santok)*	218	± 6	Osiny - 5/00	44,5	58,7	23		

* Nebenfluss der Warthe

** Mittelwert angegeben mit Vertrauensintervall (n=4, P=95%)

Tabelle 22: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Cu, Zn, Pb, Cd und As in den Sedimenten der Warthe

Schwermetallgehalte der Sedimente (Fraktion < 20 µm)									
Element	Kampagne	Minimum		Maximum		Median	Arithm. Mittel	Anzahl der Messpunkte	
		Mittelwert**	Lokalität	Mittelwert**	Lokalität				
		[µg/g]		[µg/g]					
Cu	5/98	29,8 ± 2,7	Obra (Skwierzyna)*	485 ± 13	Ner (Chełmno)*	129	164	14	
	11/98	43,1 ± 0,9	Widawka (Widawa)*	559 ± 4	Ner (Chełmno)*	148	186	15	
	6/99	30,4 ± 0,9	Obra (Skwierzyna)*	292 ± 5	Częstochowa	144	162	13	
	5/00	25,4 ± 2,1	Noteć (Santok)*	548 ± 15	Ner (Chełmno)*	124	164	23	
Zn	5/98	171 ± 6	Obra (Skwierzyna)*	5817 ± 86	Zawiercie	808	1358	14	
	11/98	170 ± 6	Obra (Skwierzyna)*	5492 ± 238	Zawiercie	849	1442	15	
	6/99	190 ± 2	Obra (Skwierzyna)*	6772 ± 84	Zawiercie	849	1435	13	
	5/00	175 ± 8	Noteć (Santok)*	5989 ± 131	Zawiercie	911	1436	23	
Pb	5/98	34,3 ± 1,7	Obra (Skwierzyna)*	1074 ± 10	Zawiercie	92,3	256	14	
	11/98	40,7 ± 0,5	Obra (Skwierzyna)*	1019 ± 19	Zawiercie	146	233	15	
	6/99	37,6 ± 0,6	Obra (Skwierzyna)*	1009 ± 9	Zawiercie	105	222	13	
	5/00	30,6 ± 0,9	Obra (Skwierzyna)*	886 ± 41	Poznań (unterhalb)	114	212	23	
Cd	5/98	0,21 ± 0,04	Obra (Skwierzyna)*	40,6 ± 1,9	Poznań (unterhalb)	8,1	13,1	14	
	11/98	0,44 ± 0,06	Obra (Skwierzyna)*	47,4 ± 0,6	Ner (Chełmno)*	9,2	13,5	15	
	6/99	0,43 ± 0,15	Widawka (Widawa)*	25,4 ± 0,7	Poznań (unterhalb)	13,3	12,9	11	
	5/00	0,47 ± 0,05	Obra (Skwierzyna)*	87,9 ± 3,5	Międzychód	10,1	19,0	23	
As	5/98	21,9 ± 1,6	Obra (Skwierzyna)*	117 ± 9	Prosna (Komorze)*	28,4	42,1	14	
	11/98	13,5 ± 4,0	Konin	129 ± 5	Częstochowa	17,5	27,8	14	
	6/99	11,1 ± 3,0	Gorzów Wlkp.	67,1 ± 1,5	Częstochowa	13,6	19,2	11	
	5/00	5,8 ± 1,2	Obra (Skwierzyna)*	67,4 ± 5,9	Osiny - 5/00	14,5	19,3	23	

* Nebenfluss der Warthe

** Mittelwert angegeben mit Vertrauensintervall (n=4, P=95%)

Tabelle 23: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für die Elemente Al, K, Ca, Sr und Ba in den Sedimenten der Warthe

Erdalkalimetall- und andere Elementgehalte der Sedimente (Fraktion < 20 µm)									
Element	Kampagne	Minimum		Maximum		Median	Arithm. Mittel	Messpunkte	
		Mittelwert**	Lokalität	Mittelwert**	Lokalität				
		[µg/g]		[µg/g]					
Al	5/98	n.b.	-	n.b.	-	n.b.	n.b.	-	
	11/98	15428 ± 594	Obra (Skwierzyna)*	23472 ± 689	Zawiercie	17681	18124	15	
	6/99	18041 ± 353	Noteć (Santok)*	34548 ± 626	Obra (Skwierzyna)*	24938	25501	13	
	5/00	9366 ± 615	Noteć (Santok)*	21963 ± 377	Osiny - 5/00	17373	17101	23	
K	5/98	2076 ± 237	Częstochowa	4096 ± 129	Widawka (Widawa)*	3433	3256	14	
	11/98	2220 ± 221	Częstochowa	4135 ± 91	Noteć (Santok)*	2722	2937	15	
	6/99	2832 ± 73	Zawiercie	7474 ± 65	Obra (Skwierzyna)*	3895	4309	13	
	5/00	1729 ± 104	Noteć (Santok)*	5154 ± 145	Widawka (Widawa)*	3071	3176	23	
Ca	5/98	12876 ± 1291	Prosna (Komorze)*	43817 ± 2197	Noteć (Santok)*	24845	25891	14	
	11/98	18676 ± 416	Prosna (Komorze)*	50382 ± 961	Noteć (Santok)*	33161	34168	15	
	6/99	23671 ± 283	Srem	51802 ± 1134	Noteć (Santok)*	35529	34953	13	
	5/00	11660 ± 455	Osiny - 5/00	62973 ± 1541	Sieradz	26726	29423	23	
Sr	5/98	61 ± 4	Sieradz	89 ± 9	Konin - Sławsk	75	75	14	
	11/98	86 ± 2	Częstochowa	180 ± 1	Widawka (Widawa)*	128	125	15	
	6/99	86 ± 1	Obra (Skwierzyna)*	204 ± 2	Częstochowa	102	114	13	
	5/00	49 ± 2	Osiny - 5/00	179 ± 3	Ner (Chełmno)*	104	104	23	
Ba	5/98	240 ± 1	Obra (Skwierzyna)*	651 ± 7	Ner (Chełmno)*	423	433	14	
	11/98	430 ± 19	Noteć (Santok)*	953 ± 13	Ner (Chełmno)*	559	596	15	
	6/99	367 ± 8	Widawka (Widawa)*	839 ± 5	Częstochowa	484	498	13	
	5/00	288 ± 10	Widawka (Widawa)*	1145 ± 52	Ner (Chełmno)*	484	521	23	

n.b. nicht bestimmt

* Nebenfluss der Warthe

** Mittelwert angegeben mit Vertrauensintervall (n=4, P=95%)

**Tabelle 24: Minima, Maxima, Mediane und Mittelwerte für das Element Hg
in den Sedimenten der Warthe**

Schwermetallgehalte der Sedimente (Fraktion < 20 µm)									
Element	Kampagne	Minimum		Maximum		Median [µg/g]	Arithm. Mittel [µg/g]		Anzahl der Messpunkte
		Mittelwert**	Lokalität	Mittelwert**	Lokalität				
		[µg/g]		[µg/g]					
Hg	5/98	0,47 ± 0,03	Obra (Skwierzyna)*	4,4 ± 0,2	Ner (Chełmno)*	1,7	2,0	14	
	11/98	0,31 ± 0,02	Obra (Skwierzyna)*	5,5 ± 0,2	Ner (Chełmno)*	1,5	1,6	15	
	6/99	0,19 ± 0,01	Obra (Skwierzyna)*	2,1 ± 0,1	Ner (Chełmno)*	1,0	1,1	13	
	5/00	0,18 ± 0,01	Obra (Skwierzyna)*	5,8 ± 0,3	Ner (Chełmno)*	0,9	1,4	23	

* Nebenfluss der Warthe

** Mittelwert angegeben mit Vertrauensintervall (n=4, P=95%)

Während die Schwermetallgehalte im Wasser und Schwebstoff von Probenpunkt zu Probenpunkt zum Teil erheblich schwankten und es bei diesen Kompartimenten auch zwischen den einzelnen Beprobungen an ein und demselben Probenpunkt erhebliche Unterschiede gab, waren bei den Sedimentproben der Feinkornfraktion < 20µm die Elementgehalte an den einzelnen Probenpunkten über den gesamten Probennahmezeitraum relativ konstant. Damit bestätigte sich für die Warthe die allgemeine Erkenntnis, dass die Kompartimente Wasser und Schwebstoff die aktuelle Belastungssituation zum Zeitpunkt der jeweiligen Beprobung widerspiegeln, während die Sedimente das „Langzeitgedächtnis“ eines Fluss-Systems darstellen.

Auffällig war neben der Konstanz der Elementgehalte in den Sedimenten, dass bei fast allen oben aufgeführten Elementen die Konzentrationsbereiche bezüglich Minima, Maxima und Mediane in den Schwebstoffen und Sedimenten sehr ähnlich waren. Daher ist es sinnvoll und auch zulässig, dass die Schwermetallgehalte der Sedimente den Grenzwerten der LAWA gegenübergestellt werden, obgleich diese eigentlich für den Schwebstoff aufgestellt wurden. Durch den Vergleich der Warthesedimente mit diesen Grenzwerten ergab sich ein konstanteres Bild der Belastungssituation der Warthe, ohne dass die wesentlichen Aussagen durch Einflussfaktoren wie momentanes Schwebstoffangebot oder aktuelle Strömungsverhältnisse beeinträchtigt werden.

Kleine Abweichungen in Bezug auf die Elementgehalte im Schwebstoff und Sediment zeigten sich nur bei Cr und As, sowie bei K, Sr und Ba. Beim Cr waren zwar die Mediane ähnlich, aber die maximalen Chromgehalte im Sediment etwa doppelt so hoch wie die im Schwebstoff. Beim Arsen waren die Maxima im Sediment etwa um den Faktor 3 bis 5 höher

als im Schwebstoff. Bei K, Sr und Ba waren jedoch die Maxima und zum Teil auch die Mediane in den Schwebstoffen etwa doppelt so hoch wie in den Sedimenten.

Im einzelnen war der Cr-Gehalt in den Sedimenten der Warthe und in den Nebenflüssen Obra und Noteć am geringsten (LAWA-Stufe I) und dauerhaft in der Ner am höchsten (LAWA-Stufe IV, also schlechteste Stufe).

Der Fe- und der Mn-Anteil im Sediment war jeweils konstant in der Ner am geringsten, während für Fe die Orte der Maximalwerte je nach Probennahmekampagne wechselten und bei Mn die Prosna und die Noteć die höchsten Gehalte aufwiesen.

Die Gehalte an Co, Ni, Zn und Pb im Sediment waren jeweils in der Obra und der Noteć am geringsten (LAWA-Stufe I für Ni, Stufe II für Zn und Stufe I-II für Pb), während diese Elementgehalte im Quellgebiet der Warthe (Zawiercie bis Częstochowa) jeweils am höchsten waren (LAWA-Stufe III-IV für Ni und jeweils Stufe IV für Zn und Pb).

Cu und Hg im Sediment waren in Obra am geringsten (LAWA-Stufe I-II) und in der Ner am höchsten (LAWA-Stufe IV für Cu und Stufe III-IV für Hg).

Die Cd-Gehalte waren wiederum konstant in der Obra am geringsten (LAWA-Stufe I) und in der Warthe unterhalb von Poznań sowie in der Ner am höchsten (LAWA-Stufe IV).

Der Arsengehalt im Sediment war in der Obra und in der Warthe bei Konin gering (LAWA-Stufe I-II) und vor allem bei Częstochowa hoch (LAWA-Stufe III-IV)

Der Al-Anteil im Sediment war wiederum in der Obra und der Noteć am geringsten (ca. 10 mg/g bis 15 mg/g), während für Fe die Orte der Maximalwerte je nach Probennahmekampagne wechselten. Kalium war im Sediment vor allem im Quellgebiet der Warthe geringer, als im Durchschnitt, während es in den Nebenflüssen Widawka, Obra und Noteć am höchsten war (ca. 4 mg/g bis 7 mg/g). Die Ca-Gehalte waren wiederum in der Prosna relativ gering (knapp 3 mg/g) und in der Noteć am höchsten (um 5 mg/g). Die Minima und Maxima von Sr in den Sedimenten (Maxima um 180 µg/g) wechselten zwischen den Beprobungen, während die Minima von Ba in der Widawka, der Obra und der Noteć zu finden waren und die Maxima vor allem in der Ner lagen (650 µg/g bis 950 µg/g).

Bei allen diesen Aussagen muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Mediane nur die über die gesamte Flusslänge gemittelten Schwermetallbelastungen wiedergeben und somit nivellierend wirken. Auch die angegebenen Maximalwerte lassen nur begrenzt Aussagen über den Belastungszustand des Gewässers zu, da durch sie nicht erkennbar wird, wie viele Probennahmepunkte ähnlich hohe Belastungen aufweisen.

Um wirklich beurteilen zu können, wie hoch der lokale Verschmutzungsgrad ist und ob es Belastungsschwerpunkte gibt oder ob sich tatsächlich eine relativ homogene Belastungssituation abzeichnet, ist es notwendig, eine detaillierte Betrachtung vorzunehmen.

3.1.4.3 Detaillierte Betrachtung der Schwermetallgehalte im Sediment

Da die Sedimente einerseits sehr ähnliche Schwermetallgehalte aufwiesen wie die Schwebstoffe, andererseits aber etliche Einflussfaktoren (wie Schwebstoffangebot oder Fließgeschwindigkeit) einen wesentlich geringeren Einfluss auf diese Elementgehalte im Sediment ausüben, sind sie viel besser geeignet, um eine längerfristige und lokal differenzierte Einordnung der Schwermetallbelastungen durchzuführen. Dies erfolgt anhand von Flusslängsprofilen, bei denen wiederum auf der linken Seite das Quellgebiet, in der Mitte der Mittellauf und rechts das Mündungsgebiet dargestellt ist.

3.1.4.3.1 Chrom

Die Chromgehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) aus der Warthe sind in der Abbildung 61 wiedergegeben. Dargestellt sind die jeweiligen Mittelwerte mit den zugehörigen Vertrauensintervallen (als Fehlerbalken) auf der Basis der t-Verteilung ($n=4$; $P=95\%$).

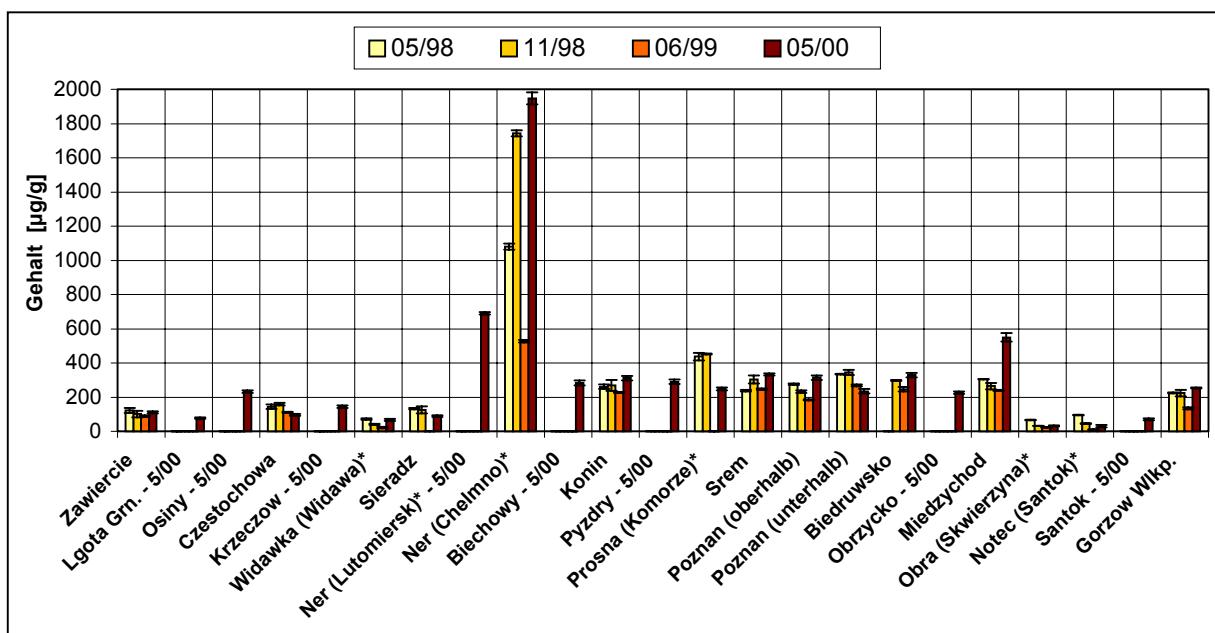


Abbildung 61: Chromgehalte im Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss)

Auffällig hoch belastet war in Bezug auf Chrom in erster Linie der Nebenfluss Ner (sowohl bei Chełmno als auch bei Lutomiersk). Betrachtete man nur die Mediane, so würde die Belastung dieses einen Probennahmepunkts nicht zu Tage treten. Tatsächlich lagen die Chromgehalte im Sediment dort mit Werten bis zu etwa 1900 $\mu\text{g/g}$ zweieinhalfach über der angegebenen Untergrenze für die höchste Einstufung (IV) der LAWA nach ISKE.

Selbst die niedrigsten dort gefundenen Werte (ca. 500 µg/g) führen noch zu einer Einstufung in die Klasse III-IV.

Während die Chromgehalte im Sediment im oberen Wartheabschnitt relativ gering waren, ergab sich im gesamten mittleren Warthe-Abschnitt hinter der Ner-Mündung mit Werten zwischen 200 µg/g und 400 µg/g die LAWA-Güteklassifizierung III.

Obgleich die Obra und die Noteć nur sehr geringe Chromgehalte im Sediment aufwiesen, ergab sich schließlich bei Gorzów Wlkp. wieder die LAWA-Stufe III.

3.1.4.3.2 Mangan

Die Mangangehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion < 20 µm) sind in der Abbildung 62 dargestellt. Angegeben sind die jeweilige Mittelwerte mit Vertrauensintervallen auf der Basis der t-Verteilung (n=4; P=95%).

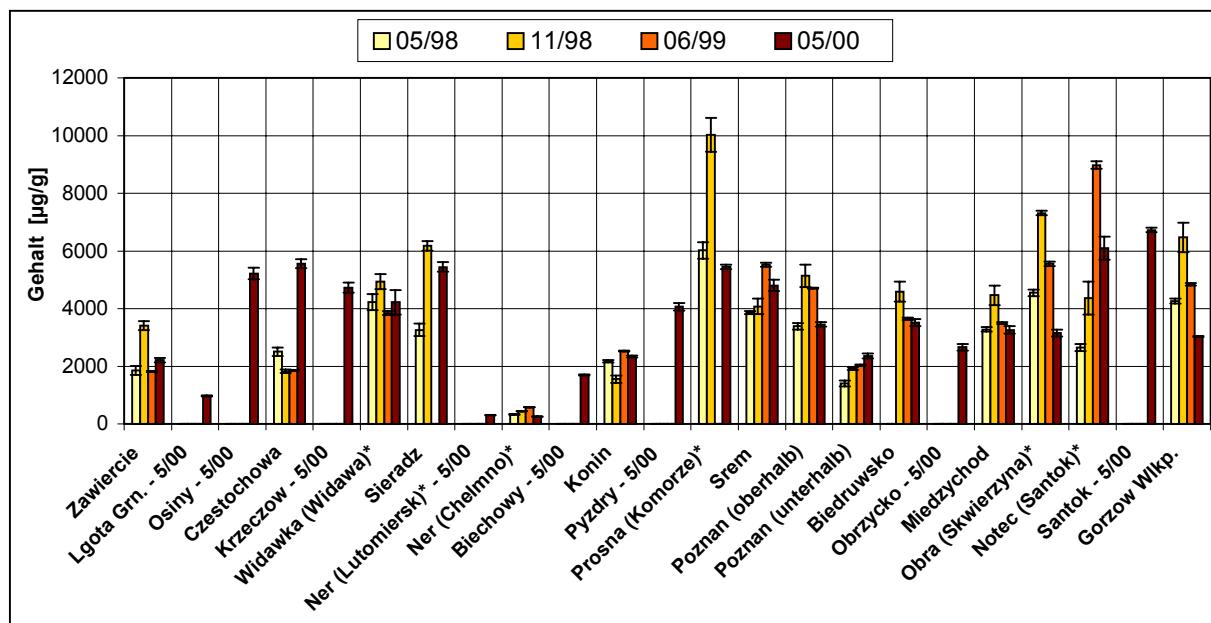


Abbildung 62: Mangangehalte im Sediment (Fraktion < 20 µm) (* Nebenfluss)

Die Gehalte an Mangan waren mit im Mittel 0,2 % bis 0,6 % (bezogen auf die Trockenmasse) relativ normal und typisch für Fluss-Sedimente. Auffällig ist lediglich, dass in der Ner sowohl im Schwebstoff als auch im Sediment der Mangananteil besonders gering war (im Sediment: 250 µg/g bis 580 µg/g).

3.1.4.3.3 Eisen

Die Eisengehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) sind in der Abbildung 63 dargestellt. Angegeben sind die jeweilige Mittelwerte mit Vertrauensintervallen auf der Basis der t-Verteilung ($n=4$; $P=95\%$).

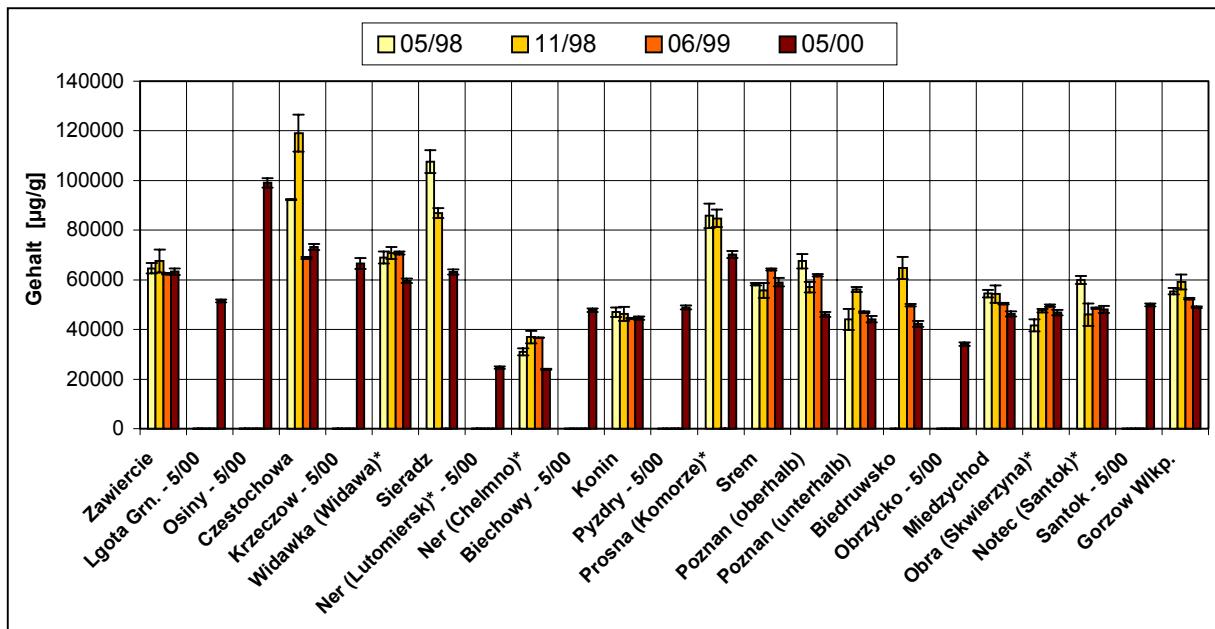


Abbildung 63: Eisengehalte im Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss)

Der Gehalt an Eisen im Sediment betrug im Mittel ca. 4 % bis 6 % (bezogen auf die Trockenmasse). Dies sind Werte, wie sie je nach Herkunft üblicherweise in Flusssedimenten zu finden sind.

Höhere Werte (8 % bis 12 %) waren vor allem im Quellgebiet der Warthe und in der Prosna bei Komorze zu finden.

3.1.4.3.4 Cobalt

Die Cobaltgehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) sind in der Abbildung 64 abgebildet. Dargestellt sind darin die jeweilige Mittelwerte mit Vertrauensintervallen auf der Basis der t-Verteilung ($n=4$; $P=95\%$).

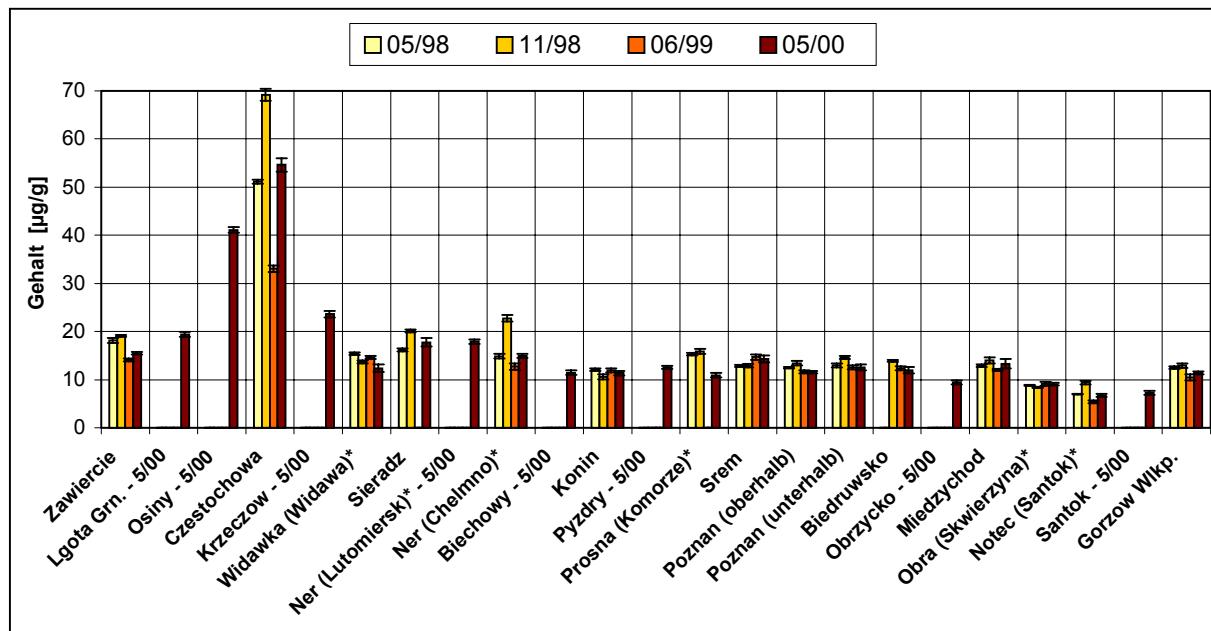


Abbildung 64: Cobaltgehalte im Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss)

Die Cobaltgehalte im Sediment lagen im Mittel etwa zwischen $10 \mu\text{g/g}$ und $20 \mu\text{g/g}$. Dies sind Werte, wie sie ebenfalls üblicherweise in Flusssedimenten zu finden sind.

Auffällig waren hier lediglich die Probenpunkte bei Osiny und Czestochowa, die Cobalt-Werte zwischen $30 \mu\text{g/g}$ und $70 \mu\text{g/g}$ aufwiesen.

3.1.4.3.5 Nickel

Die Nickelgehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) sind in der Abbildung 65 dargestellt. Gezeigt sind die jeweilige Mittelwerte mit Vertrauensintervallen auf der Basis der t-Verteilung ($n=4$; $P=95\%$).

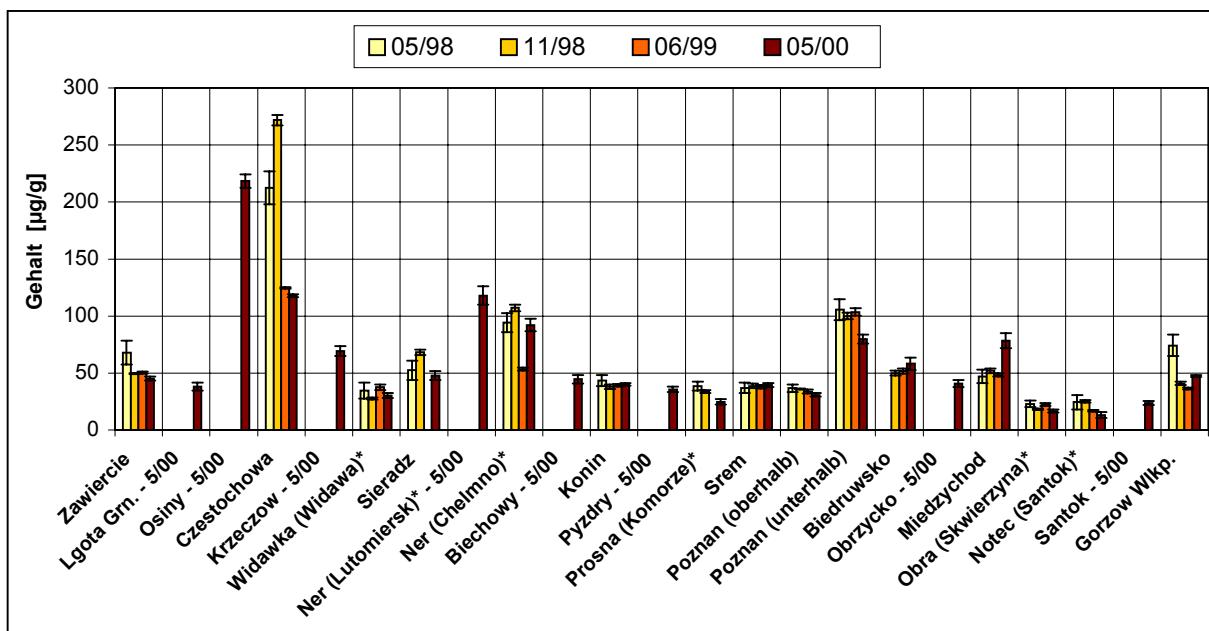


Abbildung 65: Nickelgehalte im Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss)

Für die Sedimente ergab sich bei vielen Probenpunkten eine gute Übereinstimmung der Nickelgehalte über den gesamten Beprobungszeitraum.

Für die meisten Probenpunkte ergaben sich mit Gehalten zwischen $40 \mu\text{g/g}$ und $100 \mu\text{g/g}$ eine Einstufung in die LAWA-Kategorie II bzw. II-III.

Lediglich die Punkte Osiny und Częstochowa fielen zeitweise in die Kategorie III-IV.

3.1.4.3.6 Kupfer

Die Kupfergehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) sind in der Abbildung 66 dargestellt. Angegeben sind die jeweilige Mittelwerte mit Vertrauensintervallen auf der Basis der t-Verteilung ($n=4$; $P=95\%$).

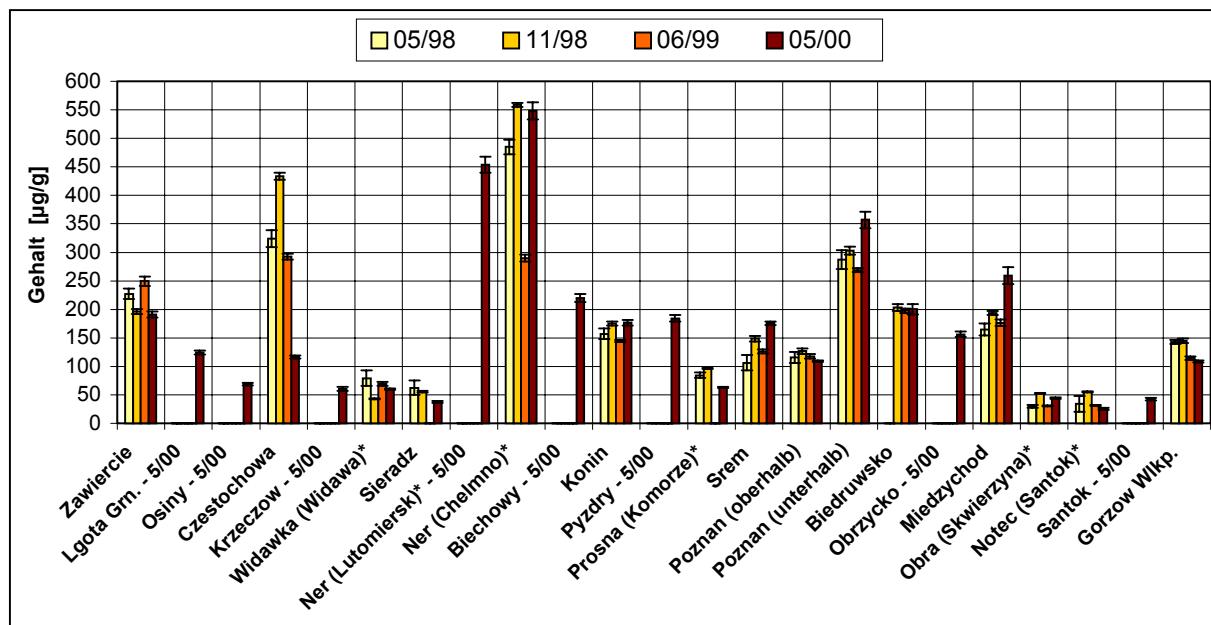


Abbildung 66: Kupfergehalte im Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss)

Der Kupfergehalt im Sediment differierte von Probenpunkt zu Probenpunkt zum Teil erheblich. Abgesehen von der Ner war er bei den übrigen miterfassten Nebenflüssen (Widawka, Prosna, Obra und Noteć) relativ gering, was der LAWA-Einstufung II und besser entspricht.

In der Ner war jedoch der Gehalt an Kupfer im Sediment stark erhöht (bis über $500 \mu\text{g/g}$) und entsprach der LAWA-Klassifikation III-IV bzw. IV.

Erhöhte Gehalte wurden auch im Warthequellgebiet bei Zawiercie und bei Częstochowa (hier jedoch mit abnehmender Tendenz) sowie hinter Poznań gefunden (dort um $250 \mu\text{g/g}$, was einer LAWA-Einstufung von III-IV entspricht).

3.1.4.3.7 Zink

Die Zinkgehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) sind in der Abbildung 67 dargestellt. Gezeigt werden die jeweilige Mittelwerte mit Vertrauensintervallen auf der Basis der t-Verteilung ($n=4$; $P=95\%$).

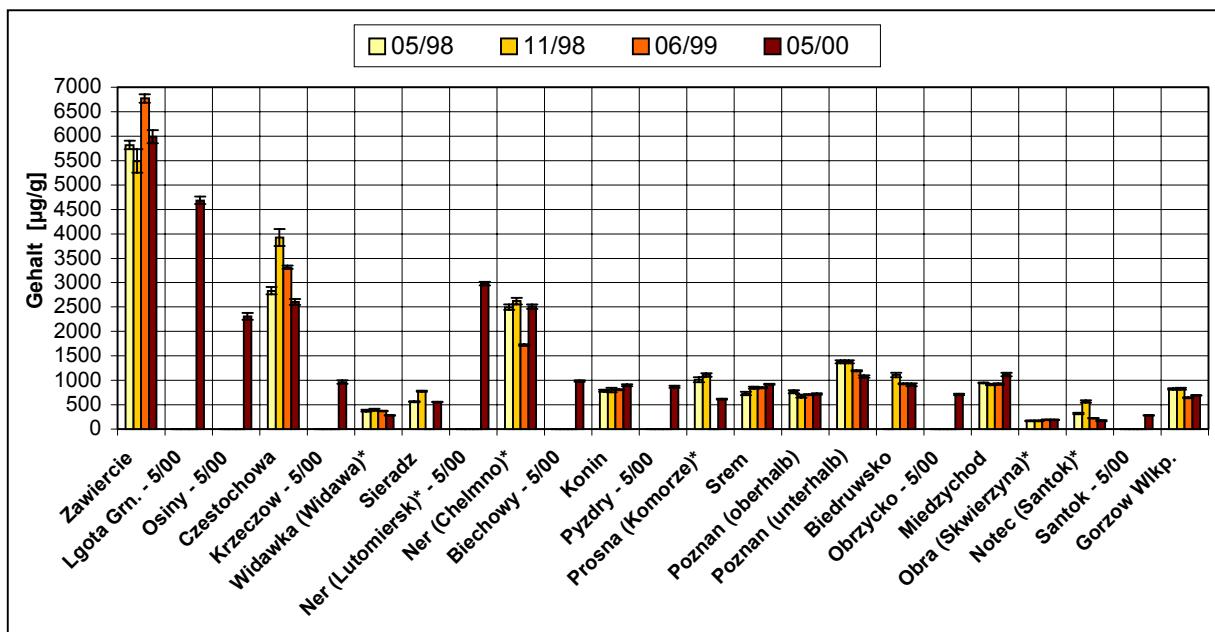


Abbildung 67: Zinkgehalte im Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss)

Das Sediment zeigte ein wesentlich eindeutigeres Bild über alle Beprobungen als der Schwebstoff.

Abgesehen von den mündungsnahen Bereichen der Nebenflüsse Widawka, Obra und Noteć und dem Probenpunkt Santok-5/00, der sich hinter den beiden zuletzt genannten Nebenflüssen befand, lagen alle Zinkgehalte oberhalb 500 $\mu\text{g/g}$, entsprechend der LAWA-Kategorie III und schlechter.

Besonders hohe Konzentrationen an Zink wurden bei allen Beprobungen im quellnahen Bereich der Warthe (Zawiercie, Lgota Grn.-5/00, Osiny-5/00 und Czestochowa), sowie in der Ner gefunden. Hier lagen die Konzentrationen je nach Probennahmepunkt etwa um das zweifache bis vierfache über der oberen Grenze der LAWA-Kategorie III-IV, womit in jedem Fall nach LAWA eine Einstufung in die schlechteste Kategorie (IV) erfolgen würde.

3.1.4.3.8 Blei

Die Bleigehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) sind in der Abbildung 68 dargestellt. Dargestellt sind die jeweilige Mittelwerte mit Vertrauensintervallen auf der Basis der t-Verteilung ($n=4$; $P=95\%$).

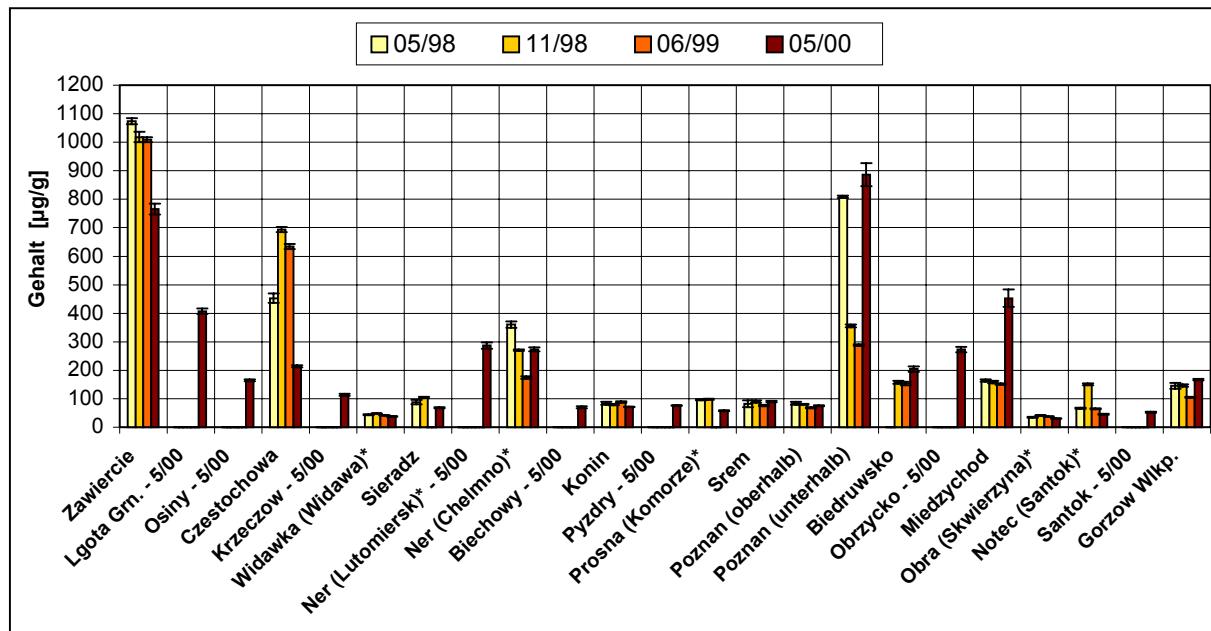


Abbildung 68: Bleigehalte im Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss)

Bei den Bleigehalten im Sediment ergab sich wiederum ein eindeutigeres Bild über alle Beprobungen als im Schwebstoff. Darüber hinaus zeigten die Gehalte ein ähnliches Verlaufsmuster wie von Zink.

Während die meisten Probenpunkte mit Bleigehalten zwischen $50 \mu\text{g/g}$ bis $200 \mu\text{g/g}$ nach LAWA in die Kategorie II bzw. II-III einzustufen sind, wurden besonders hohe Konzentrationen an Blei im Sediment bei allen Beprobungen im quellnahen Bereich der Warthe (vor allem bei Zawiercie und (bis auf 05/00) bei Czestochowa) gefunden. Sie entsprechen nach LAWA der Klasse III-IV und 1998 bei Zawiercie sogar IV. Relativ gesehen war jedoch 05/00 der Bleigehalt im Sediment der Warthe im quellnahen Bereich geringer, als bei den vorangegangenen Beprobungen. Jedoch gilt diese Beobachtung nicht für die gesamte Warthe.

Die Ner wies ebenfalls erhöhte Bleikonzentrationen im Sediment auf (LAWA-Klasse III), jedoch ohne einen zeitlichen Trend erkennbar werden zu lassen.

Anders als beim Zink zeigten sich beim Blei im Sediment von 05/98 und 05/00 bei Poznań (unterhalb) und von 05/00 auch bei Miedzychód erhöhte Werte ($400 \mu\text{g/g}$ bis über $800 \mu\text{g/g}$) entsprechend der LAWA-Kategorie III-IV und schlechter.

3.1.4.3.9 Cadmium

Die Cadmiumgehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) sind in der Abbildung 69 dargestellt. Dargestellt sind die jeweilige Mittelwerte mit Vertrauensintervallen auf der Basis der t-Verteilung ($n=4$; $P=95\%$).

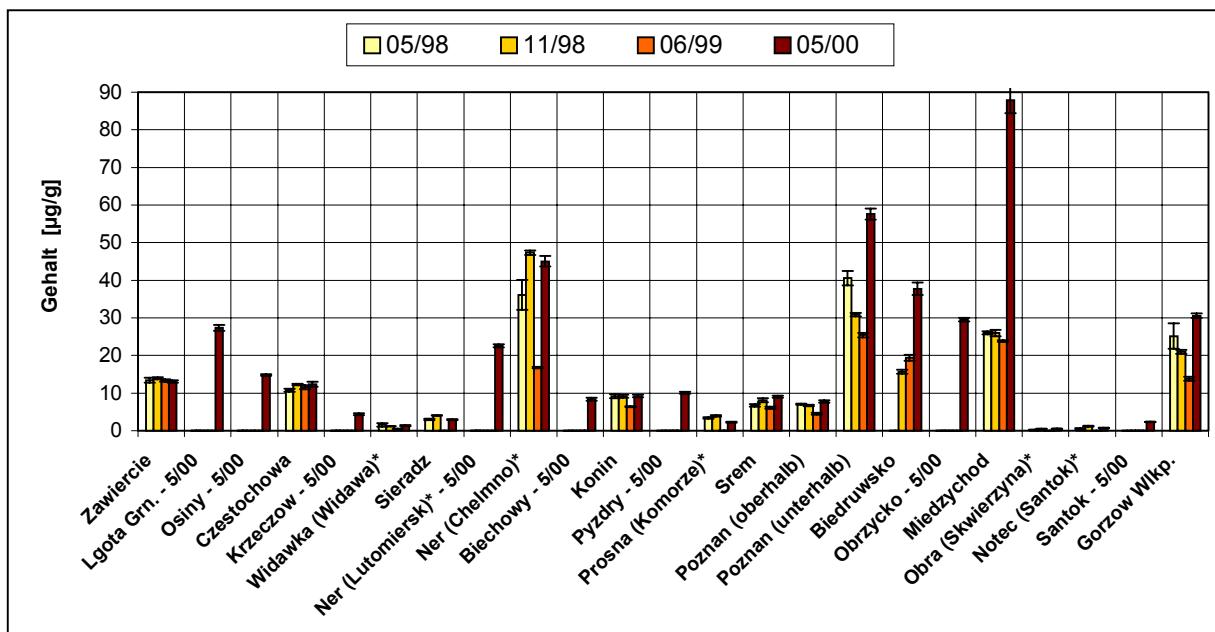


Abbildung 69: Cadmiumgehalte im Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss)

Für Cadmium ergab sich im Vergleich zum Schwebstoff ein deutlicheres, aber nicht weniger dramatisches Bild. Es zeigte sich eine deutliche lokale Differenzierung, die auch über den gesamten Beprobungszeitraum zu erkennen war.

Während bis auf die Ner die vier übrigen beprobten Nebenflüsse (Widawka, Prośna, Obra und Noteć) – jeweils beprobzt in Mündungsnähe in die Warthe – keine großen Cadmiumgehalte im Sediment aufwiesen, (LAWA-Einstufung I bis II), wurden im Verlauf der Warthe erhebliche Belastungsschwerpunkte sichtbar.

Erster Schwerpunkt war das Quellgebiet der Warthe (Zawiercie, Lgota Grn. und Osiny bis hin nach Czestochowa). Ein weiterer ergab sich im Bereich der Ner, ein dritter um Poznań bis hin nach Międzychód und ein vierter bei Gorzów Wlkp. Alle wiesen mit teilweise bis über $50 \mu\text{g/g}$ erhebliche Cadmiumkonzentrationen auf. Damit ergab sich für die aufgezählten Probenpunkte jeweils eine Einstufung in die LAWA-Kategorie IV ($\geq 9,6 \mu\text{g/g}$ für Cd) über den gesamten Beprobungszeitraum.

3.1.4.3.10 Arsen

Die Arsengehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) sind in der Abbildung 70 dargestellt. Dargestellt sind die jeweilige Mittelwerte mit Vertrauensintervallen auf der Basis der t-Verteilung ($n=4$; $P=95\%$).

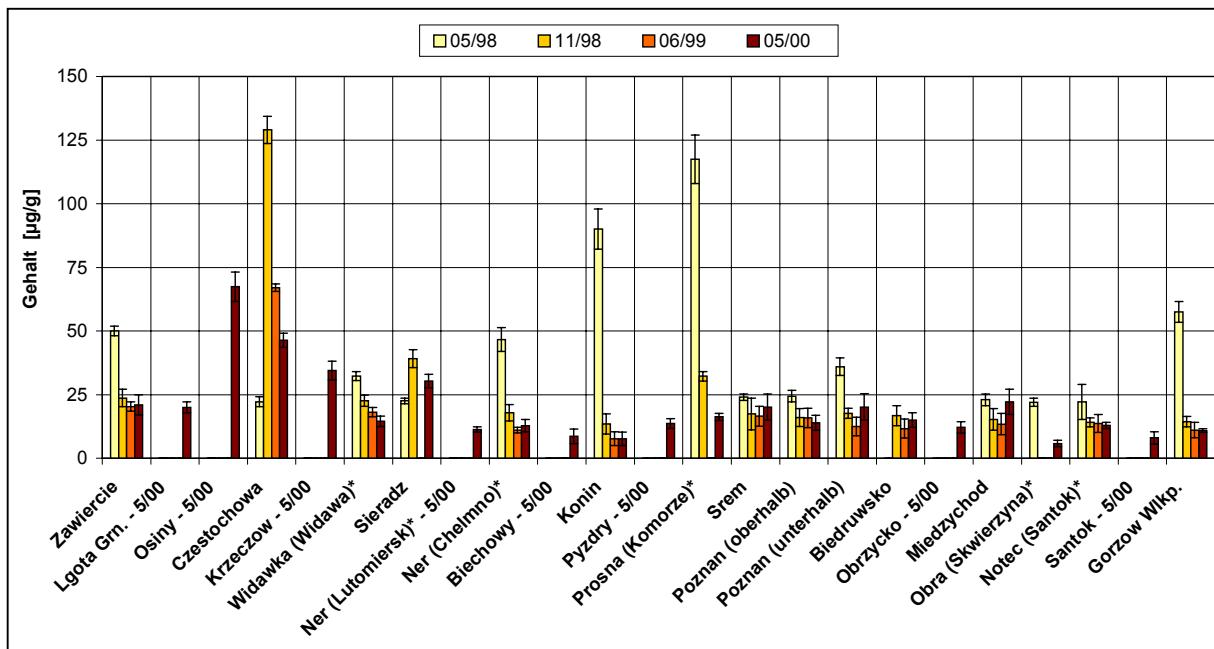


Abbildung 70: Arsengehalte im Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss)

Auch für die Arsengehalte bestand bei den meisten Probenpunkten eine gute Übereinstimmung über den gesamten Beprobungszeitraum.

Es wurden Mai 1998 zwar erhöhte Arsengehalte sowohl im Quellgebiet als auch in der Ner, der Prosna, bei Konin und bei Gorzów Wlkp. gefunden, bei den nachfolgenden Beprobungen ergaben sich für die Arsengehalte dann aber bis auf die Region um Częstochowa grundsätzlich nur LAWA-Einstufungen in die Kategorie II (15 $\mu\text{g/g}$ bis 30 $\mu\text{g/g}$) und besser. Für Częstochowa und Osiny wurden je nach Beprobungszeitpunkt Arsengehalte zwischen etwa 25 $\mu\text{g/g}$ und 130 $\mu\text{g/g}$ gefunden, was den LAWA-Stufen II, II-III, III bzw. III-IV entspricht.

3.1.4.3.11 Quecksilber

Die Quecksilbergehalte der Sedimentproben (Feinkornfraktion < 20 μm) sind in der Abbildung 71 dargestellt.

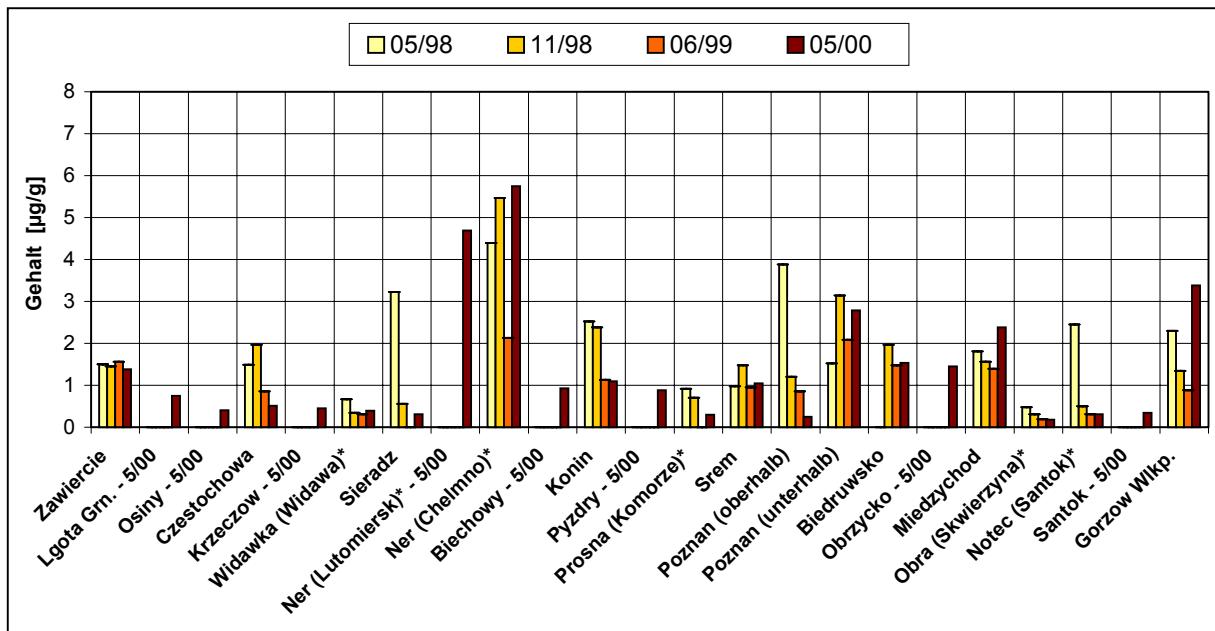


Abbildung 71: Quecksilbergehalte im Sediment (Fraktion < 20 μm) (* Nebenfluss)
(Hg-Analysen durchgeführt im Institut für Toxikologie der Landwirtschaftsuniversität Szczecin)

Auffällig war hier vor allem die Ner. Sie wies 1998 und 2000 Quecksilberkonzentrationen im Bereich zwischen etwa 4,5 $\mu\text{g/g}$ und 5,5 $\mu\text{g/g}$ auf, was einer Einstufung LAWA-Kategorie III-IV entspricht.

3.1.4.4 Die Schwermetallsituation im Mündungsbereich der Warthe

Um den Einfluss der Warthe auf die Wasserqualität der unteren Oder zu dokumentieren, wurden die Schwermetallbelastungen in diesem Bereich ebenfalls untersucht.

Abbildungen 72 bis 76 zeigen die bei den Beprobungen 6/99 und 5/00 festgestellten Gehalte von Cd, Zn, Pb, Cu und Ni in den Schwebstoffen und Sedimenten (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) im Warthemündungsgebiet der Oder. Angegeben sind die Probenpunkte OR30FS (Frankfurt/Slubice) bis OR34HO (Hohenwutzen/Osinów Dln.), die in der Oder liegen und den Bereich vor und hinter der Warthemündung abdecken sowie der Probenpunkt OT32WA (Warthe (Swierkocin)) der die Warthe unmittelbar vor der Mündung in die Oder zeigt (vgl. Kapitel 3.1.3.1.2, Seite 96ff).

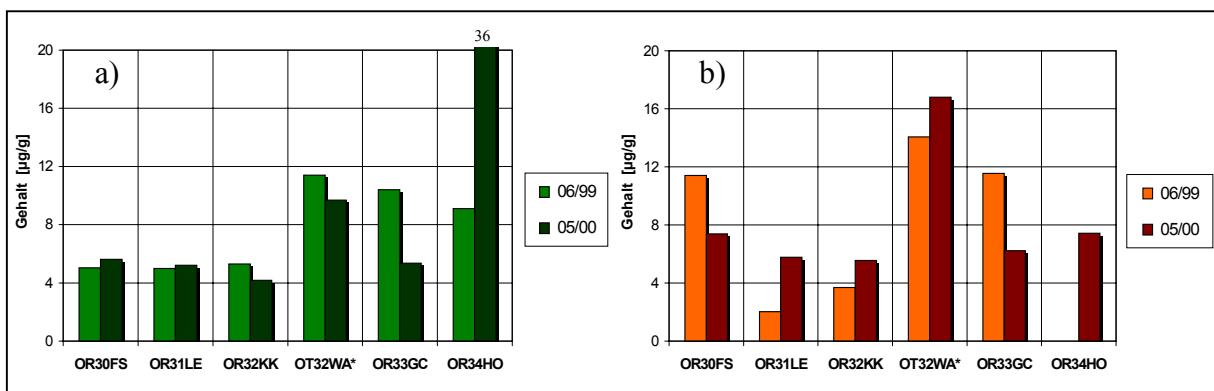


Abbildung 72: Cadmiumgehalte im Mündungsgebiet der Warthe in die Oder

a) Schwebstoff, b) Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss Warthe)
(Daten u.a. vom Institut für Mineralogie der TU-Bergakademie Freiberg [17])

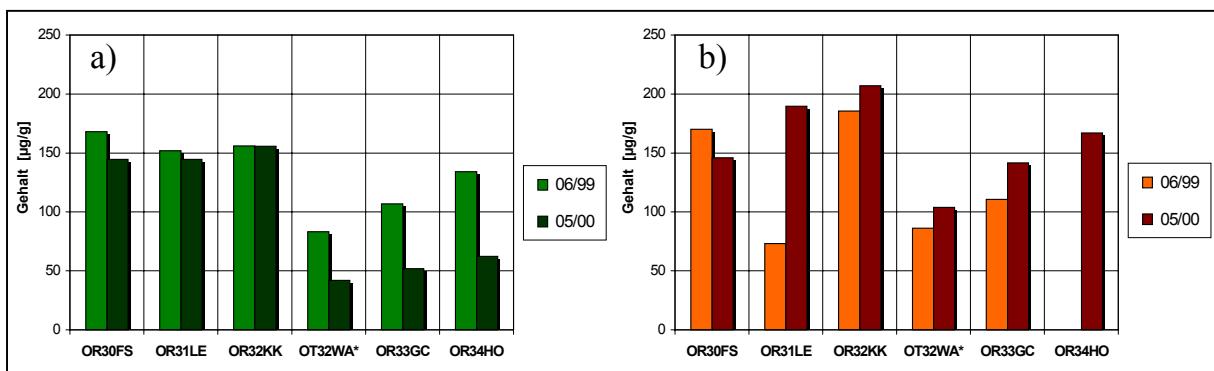
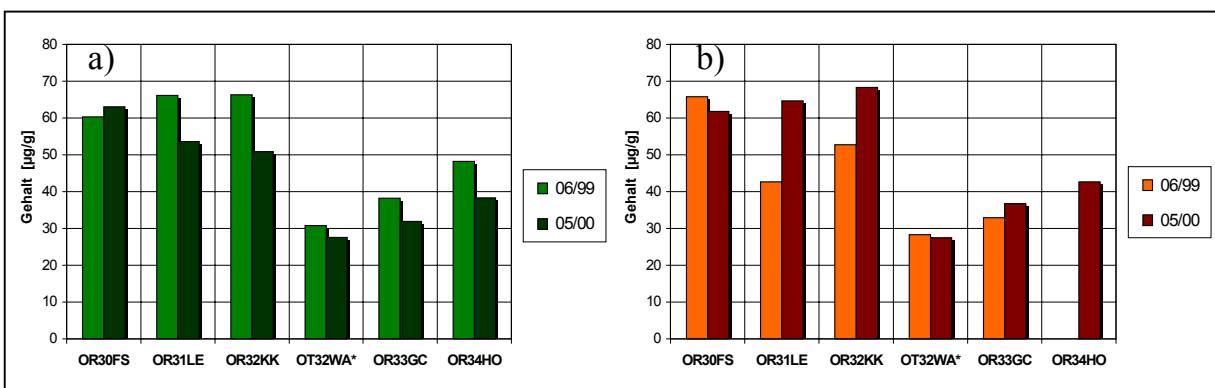
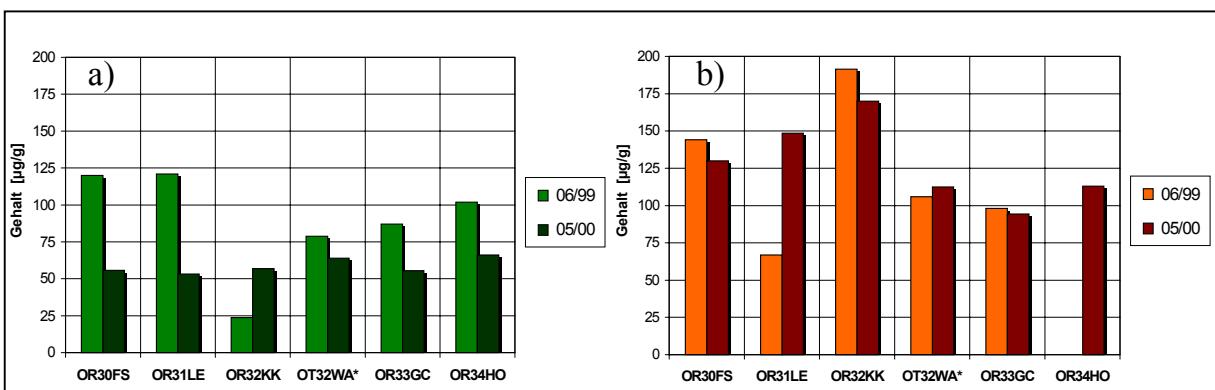
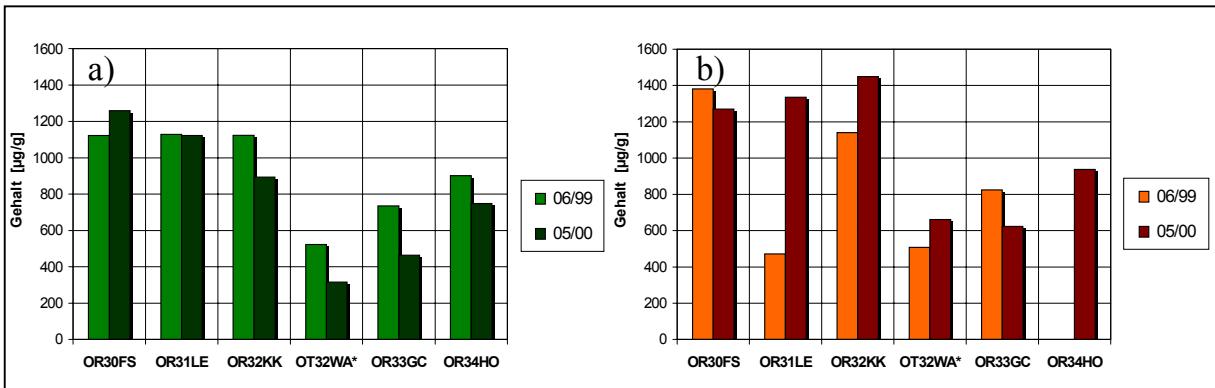


Abbildung 73: Bleigehalte im Mündungsgebiet der Warthe in die Oder

a) Schwebstoff, b) Sediment (Fraktion $< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss Warthe)
(Daten u.a. vom Institut für Mineralogie der TU-Bergakademie Freiberg [17])



Die Gehalte von Pb, Zn, Cu und Ni waren in den Schwebstoffen und Sedimenten der Probennahmepunkte unmittelbar vor der Warthemündung höher als in dem letzten Probennahmepunkt der eigentlichen Warthe (OT32WA). Nach Einmündung der Warthe in die Oder waren dort die Gehalte ebenfalls geringer. Die Warthe trägt also hinsichtlich der oben genannten Schwermetalle eher zur Verbesserung der Situation in der Oder bei.

Umgekehrte Verhältnisse wurden aber bei Cd festgestellt. Der Cadmiumeintrag aus der Warthe führte 6/99 und 5/00 sowohl in den Schwebstoffen als auch in den Sedimenten nach der Warthemündung zur Erhöhung der Cadmiumgehalte in der Oder, wenn auch je nach Kompartiment und Zeitpunkt in unterschiedlichem Maße.

3.1.4.5 Zusammenfassung der Schwermetallsituation in der Warthe

In Bezug auf die Schwermetallgehalte ließen sich generell deutliche Unterschiede zwischen den drei Kompartimenten erkennen.

Während in der Wasser- und Schwebstoffphase erwartungsgemäß sämtliche gemessenen Elementgehalte zwischen den einzelnen Beprobungsphasen auch an denselben Probenpunkten zum Teil erheblich schwankten, waren sie im Sediment an den einzelnen Probenpunkten über den gesamten Beprobungszeitraum relativ konstant.

Während die Schwermetallkonzentrationen in der Wasserphase grundsätzlich relativ gering waren, zeigten sich beim Schwebstoff und Sediment an verschiedenen Probennahmepunkten zum Teil sehr hohe Gehalte. Im Sediment (< 20 µm) ergaben sich dabei ähnliche Gehalte an Schadelementen wie im Schwebstoff. Die Belastungssituation ist jedoch lokal sehr unterschiedlich. Wie schon bei der Untersuchung der Basisparameter zeigten auch die Schwermetallstudien Belastungsschwerpunkte der Warthe bei Poznań und in der Ner, während die Nebenflüsse Obra und Noteć relativ unbelastet sind. Als belastet zeigte sich auch das Quellgebiet der Warthe. Als besonders problematisch ist die Cadmiumbelastung anzusehen, die lokal die LAWA-Kategorie IV erreicht. Der Mündungsbereich der Warthe trägt in Bezug auf Cd deutlich zur Verschlechterung der Schadstoffsituation in der unteren Oder bei.

3.1.5 Remobilisierungsverhalten und Bindungsformen der Schwermetallionen in Sedimenten der Warthe

Die in den Sedimenten akkumulierten Schwermetallionen sind der Umwelt nur temporär entzogen und können je nach den momentan vorherrschenden lokalen Bedingungen jederzeit wieder remobilisiert werden. Auslöser entsprechender Prozesse sind z.B. Flutereignisse, Baumaßnahmen zur Uferbefestigung, Vertiefung der Wasserstraßen und anschließende Deponierung des Baggergutes oder einfach lokale Veränderungen der pH-Eh-Verhältnisse durch Einleitung kommunaler oder industrieller Abwässer.

Um das Remobilisierungs- und Bindungsverhalten zu charakterisieren, wurden an ausgesuchten Warthesedimenten sequentielle Extraktionen durchgeführt.

3.1.5.1 Verwendete Extraktionsfolge

Die in Tabelle 25 angegebene phasenspezifische Extraktionssequenz ist eine leicht modifizierte Form des weit verbreiteten, von Tessier [159] und Förstner [160] [162] entwickelten Extraktionsverfahrens. Mit ihm lassen sich sowohl differenzierte Aussagen über das Remobilisierungsverhalten gewinnen als auch einige indirekte Aussagen über verschiedene Bindungsarten machen.

Tabelle 25: Verwendete sequentielle chemische Extraktionsfolge

(basierend auf den Entwicklungen von Tessier, Campbell, Förstner, Calmano und Kersten [159], [160], [161], [162], [163], [164])

Fraktion		Extraktionsreagenzien	Extraktionsvolumen [mL]	Schüttelzeit [h]
1.	Austauschbare Kationen	Ammoniumacetat ^(a) ; 1 M, pH 7	50	2
2.	Carbonate	Natriumacetat / Essigsäure; 1 M, pH 5	50	5
3.	Leicht reduzierbare Phasen (z.B. Fe-Mn-Oxidhydrate)	Hydroxylaminhydrochlorid/HNO ₃ ; 0,1 M, pH 2	50	12
4.	Mäßig reduzierbare Phasen (z.B. Fe-Mn-Oxidhydrate)	Ammoniumoxalat / Oxalsäure; 0,2 M, pH 3	50	24
5.	Organische Substanzen und Sulfide	H ₂ O ₂ (30%) / HNO ₃ ; pH 2, 85 °C, Anschl.: Extraktion mit (a)	5 50	2 24
6.	Residualfraktion	Mikrowellendruckaufschluss (Totalaufschluss)		

3.1.5.2 Anwendung der Extraktionsfolge auf ein Standardreferenzsediment

Zunächst wurde das Extraktionsverfahren zu Validierungszwecken auf das Standardreferenzsediment LKSD-4 [174], [227] unter atmosphärischen Bedingungen angewandt. Auf eine Extraktion unter Schutzgasatmosphäre wurde verzichtet, da das Referenzsediment ohnehin trocken ohne Schutzgasatmosphäre vertrieben wird.

Es wurde überprüft, ob die Gesamtanalyse nach Totalaufschluss die zertifizierten Werte ergab. Die Elementbestimmungen erfolgten dabei mit Hilfe der TRFA und der ICP-MS. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Bilanzwerten der Extraktion in Tabelle 26 angegeben.

Tabelle 26: Gesamtanalyse des Standardreferenzsediments LKSD-4

Element	LKSD-4 (experimentell über Totalaufschluss ermittelt)		$\tau_{\text{exp}}(\text{P}, \text{f})$ ³⁾	LKSD-4 (zertifizierter Totalaufschluss)		$\tau_{\text{exp}}(\text{P}, \text{f})$ ³⁾	LKSD-4 (Summe aller Extraktionsphasen)		Wiederfindung (Bzgl. Bulk)	$F_{\text{exp}}(\text{P}, f_1, f_2)$ ⁴⁾	$t_{\text{exp}}(\text{P}, \text{f})$ ⁵⁾
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]		[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]		[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]			
Cr	34 ± 7	33 ± 6	0,18	42 ± 9	124 ± 37	1,11	1,49				
Mn	493 ± 24	500 ± 30	0,42	504 ± 25	102 ± 7	1,80	0,75				
Fe	2,9 ¹⁾ ± 0,3 ¹⁾	2,8 ¹⁾ ± 0,2 ¹⁾	0,62	3,3 ¹⁾ ± 0,5 ¹⁾	112 ± 19	1,82	1,38				
Co	10,4 ± 1,4	11 ± -	0,61	13,4 ± 1,4	129 ± 22	1,98	3,82				
Ni	28 ± 5	31 ± 5	0,87	35 ± 5	127 ± 30	2,63	2,74				
Cu	33 ± 5	31 ± 4	0,67	44 ± 7	131 ± 28	1,12	2,75				
Zn	209 ± 24	194 ± 19	0,89	239 ± 37	114 ± 22	1,23	1,50				
Pb	88 ± 12	91 ± 6	0,31	105 ± 11	119 ± 20	2,44	2,67				
Cd²⁾	1,6 ± 0,2	1,9 ± -	2,15	2,0 ± 0,2	125 ± 21	1,63	3,28				

¹⁾ Angaben in %

²⁾ Zertifiziert auf Königswasseraufschluss, da keine Angaben zum Totalaufschluss
Bulkanalyse (Totalaufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (P=95%) mit n=4

Prüfung: Bulk_(Experimentell)/Bulk_(Zertifiziert):

³⁾ t-Sollwert-Test: Prüfgröße τ_{exp} zu vergleichen mit $\tau(P=0,95\%, f=3;)$ = 3,18 bzw. $\tau(P=0,99\%, f=3;)$ = 5,84
Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte/Bulk_(Experimentell):

⁴⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

⁵⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Die ermittelten Werte der Prüfgröße τ_{exp} sind kleiner als der in Tabellen [230], [231], [234], [235] angegebene Prüfwert τ . Demnach lieferte die Bulkanalyse Ergebnisse, die mit den zertifizierten Gehalten auf dem vorausgesetzten statistischen Niveau von 95 % übereinstimmen. Lediglich für Cadmium ergab sich eine etwas höhere Prüfgröße. Der leichte Unterbefund beim Cd-Gehalt ist darauf zurückzuführen, dass der Gehalt sich in der Nähe der ICP-MS-Nachweisgrenze befindet.

Die Bilanzierung (Summe aller Extraktionsschritte im Vergleich zur experimentellen Bulkanalyse) spiegelt die Genauigkeit des gesamten Extraktionsverfahrens wider. In der Summe aller Extraktionsschritte sind die Fehler der einzelnen Extraktionen (hier: fünf plus Residualfraktion) über Fehlerfortpflanzung miteinander verknüpft.

Der statistische Vergleich aller Extraktionsschritte mit der Bulkanalyse (bei der Bilanzierung als 100 % gesetzt) zeigt, dass die ermittelten Werte der Prüfgröße F_{exp} kleiner sind als die in Tabellen [230], [231], [234], [235] angegebenen Prüfwerte F . Somit traten mit 95 prozentiger Aussagesicherheit keine signifikanten Unterschiede zwischen den Standardabweichungen auf.

Die Prüfgröße t_{exp} war dagegen nicht in jedem Fall kleiner als der in entsprechenden Tabellen angegebene Prüfwert t für $p=95\%$. Ist die Prüfgröße t_{exp} jedoch kleiner als der entsprechende Prüfwert für $p=99\%$, liegt zwar ein wahrscheinlicher, aber kein statistisch signifikanter Unterschied vor. Im Einzelfall kann sich dennoch zwischen den Mittelwerten der Summe aller Extraktionsschritte und den Mittelwerten der Bulkanalysen auf dem statistischen Niveau von 95 % ein signifikanter Unterschied ergeben. Ursache hiefür sind Matrixeffekte oder Messwerte am Rande der jeweiligen Nachweisgrenze, die in der Regel zu größeren Ergebnisunsicherheiten als bei den reinen Bulkanalysen führen. Dies gilt insbesondere dann, wenn der entsprechende Elementgehalt der Probe sehr gering ist. Außerdem ist die Anzahl der Freiheitsgrade f bei diesem Vergleich relativ hoch und damit der Prüfwert t entsprechend klein.

Insgesamt zeigt die statistische Prüfung, dass das gewählte Verfahren für die weiteren Untersuchungen hinreichend genau ist. Die in Tabelle 26 angegebenen Wiederfindungen für das Standardreferenzsediment LKSD-4 liegen dabei mit etwa 100 % bis 130 % und dazugehörigen Fehlern von ca. 10 % bis 30 % im Rahmen der für diese mehrstufigen Extraktionsverfahren erreichbaren Genauigkeit. Sie belegen die Vollständigkeit der hier verwendeten Extraktion im Vergleich zum Gesamtaufschluss.

Die graphische Darstellung der Einzelextraktionen erfolgt üblicherweise in prozentualer Form, wobei die Elementsumme aus allen Extraktionsphasen als 100 % gesetzt wird. Dies ermöglicht einen grundsätzlichen Vergleich der Extraktionsmuster einzelner Elemente auch bei ganz unterschiedlichen Elementgehalten der jeweiligen Proben. Abbildung 77 zeigt die Extraktionsergebnisse für das LKSD-4.

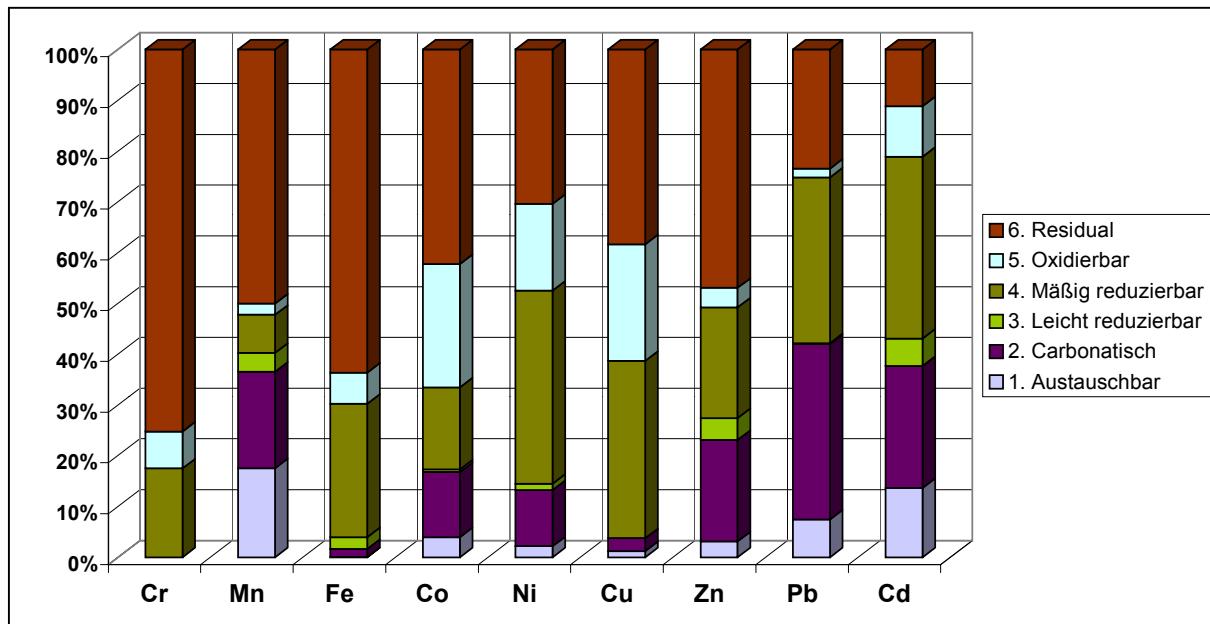


Abbildung 77: Prozentuale Verteilung der Schwermetallionen auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für das Standardreferenzsediment LKSD-4

Die einzelnen Schwermetalle zeigen ein unterschiedliches Verteilungsmuster und damit auch ein unterschiedliches Extraktionsverhalten.

Während Eisen zu etwa 60 % und Chrom zu 80 % nicht extrahierbar waren (d.h. residual gebunden vorlagen), waren beim Zink, Cadmium und Mangan, sowie in geringerem Maße auch beim Cobalt und Nickel der kationisch austauschbar gebundene Anteil und der carbonatisch gebundene Anteil von Bedeutung, d.h. es ließen sich unter den gewählten Extraktionsbedingungen große Anteile relativ leicht mobilisieren, obgleich die absoluten Mengen jeweils unterschiedlich waren.

Bei den Elementen Cobalt, Nickel und Kupfer waren zusätzlich 15 % bis 25 % an oxidierbare Substanzen (wie organische Stoffe oder Sulfide) gebunden.

3.1.5.3 Anwendung der Extraktionsfolge auf ausgesuchte Warthesedimente

Für die eigentlichen Extraktionsstudien wurden die in Abbildung 78 angegebenen vier Proben ausgesucht. Sie repräsentieren die wichtigsten Belastungsschwerpunkte entlang der Warthe. Untersucht wurden neben den feuchten und teilweise anoxischen Originalsedimenten [223] auch die jeweilige gefriergetrocknete oxidierte Form [236], um Informationen über Veränderungen des Remobilisierungsverhaltens bei einer Oxidation der Sedimente zu erhalten.

Die Extraktionen der Originalsedimente fanden in einer Glovebox unter Argonatmosphäre als Schutzgas statt. Es war von daher unumgänglich, für alle Extraktionen die Gesamtfraktion

< 2 mm heranzuziehen. Eine fraktionierte Siebung unter Argon und damit der Erhalt der reinen, nicht oxidierten Form der Feinkornfraktion < 20 µm war nicht möglich, da hierfür nicht genügend Masse zur Verfügung stand.

Die jeweiligen Gesamtfraktionen besaßen erwartungsgemäß geringere Schwermetallgehalte als die entsprechenden Feinkornfraktionen, was in erster Linie auf den relativ hohen Anteil an grobkörnigem Sand zurückzuführen war (vgl. Abbildung 78).

Die Residualfraktionen als diejenigen Sedimentanteile, die nach der jeweils letzten Extraktionsphase zurückblieben, wurden wie beim LKSD-4 mit Hilfe eines sauren Mikrowellendruckaufschlusses totalaufgeschlossen. Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten wurden parallel Totalaufschlüsse der nicht extrahierten Sedimente durchgeführt. Die Schwermetallbestimmung erfolgte wiederum mit Hilfe der TRFA und der ICP-MS.

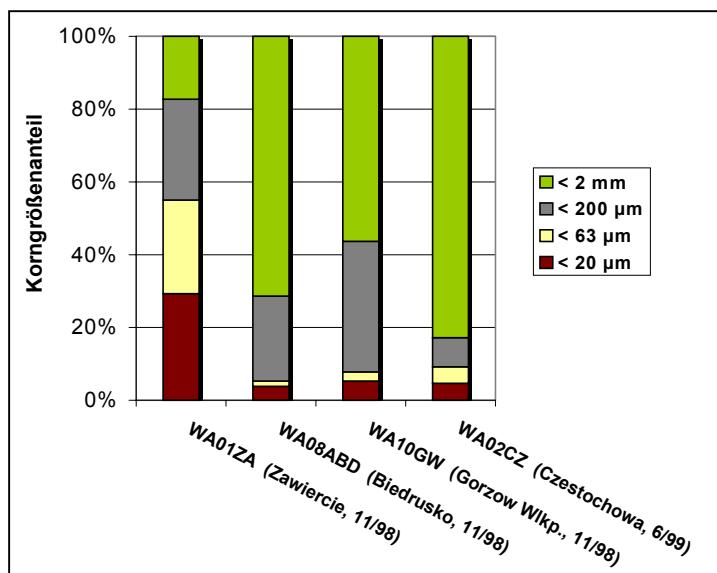


Abbildung 78: Prozentualer Anteil der einzelnen Fraktionen am Gesamtsediment (< 2 mm) der für die sequentielle Extraktion ausgewählten Wartheproben
(Fraktionierte Nasssiebung unter atmosphärischen Bedingungen)

3.1.5.3.1 Bilanzierung

In den Tabellen 27 bis 34 sind zunächst die Bulkanalysen der Gesamtfraktion < 2 mm für die vier Sedimentproben den jeweiligen Summen aller Extraktionsschritte gegenübergestellt.

- *Warthesediment „WA01ZA“ (Zawiercie, 11/98)*

Tabelle 27: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des unbehandelten Warthesediments „WA01ZA-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen		Wiederfindung (Bzgl. Bulk)		$F_{exp}(P, f_1, f_2)^1)$	$t_{exp}(P, f)^2)$			
	[$\mu\text{g/g}$]		[$\mu\text{g/g}$]		[%]						
Cr	60,9	\pm	12,5	65,9	\pm	12,5	108	\pm	30	2,52	0,75
Mn	1840	\pm	77	1788	\pm	79	97	\pm	6	2,67	1,26
Fe	35030	\pm	1071	34292	\pm	930	98	\pm	4	1,91	1,51
Co	11,3	\pm	1,9	12,4	\pm	0,6	109	\pm	19	4,22	2,95
Ni	28,4	\pm	4,9	33,0	\pm	1,9	116	\pm	21	2,55	4,01
Cu	102	\pm	4	115	\pm	11	112	\pm	12	18,12	2,23
Zn	2871	\pm	81	2694	\pm	197	94	\pm	7	14,85	1,77
Pb	609	\pm	28	645	\pm	82	106	\pm	14	21,61	0,87
Cd	6,8	\pm	0,2	8,1	\pm	0,6	119	\pm	10	17,52	4,06
As	n.b.	\pm	-	n.b.	\pm	-	n.b.	\pm	-	-	-

n.b.: nicht bestimmt

Bulkanalyse (Totalaufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Tabelle 28: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des oxidierten Warthesediments „WA01ZA-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen		Wiederfindung (Bzgl. Bulk)		$F_{exp}(P, f_1, f_2)^1)$	$t_{exp}(P, f)^2)$			
	[$\mu\text{g/g}$]		[$\mu\text{g/g}$]		[%]						
Cr	60,9	\pm	12,5	63,2	\pm	4,3	104	\pm	23	3,33	0,76
Mn	1840	\pm	155	2175	\pm	176	118	\pm	14	3,27	3,68
Fe	35030	\pm	3213	44128	\pm	5690	126	\pm	20	7,93	3,12
Co	11,3	\pm	0,6	12,4	\pm	1,3	110	\pm	13	10,86	1,63
Ni	28,4	\pm	2,7	32,5	\pm	2,9	114	\pm	15	2,83	2,71
Cu	102	\pm	8	112	\pm	10	109	\pm	13	3,48	1,77
Zn	2871	\pm	542	3251	\pm	208	113	\pm	23	2,69	3,10
Pb	609	\pm	118	731	\pm	82	120	\pm	27	1,20	2,79
Cd	6,8	\pm	0,3	7,9	\pm	0,8	116	\pm	13	13,51	2,81
As	18,5	\pm	1,5	24,2	\pm	4,4	131	\pm	26	21,07	2,58

Bulkanalyse (Totalaufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

- *Warthesediment „WA08ABD“ (Biedrusko, 11/98)*

Tabelle 29: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des unbehandelten Warthesediments „WA08ABD-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen		Elementgehalt im Sediment (Bulk)		$F_{exp}(P, f_1, f_2)$ ¹⁾	$t_{exp}(P, f)$ ²⁾
	[µg/g]		[µg/g]		[µg/g]			
Cr	32,7	± 8,2	29,8	± 3,8	91	± 26	1,80	1,19
Mn	382	± 48	314	± 24	82	± 12	1,63	5,13
Fe	5809	± 901	5294	± 456	91	± 16	1,55	2,03
Co	1,9	± 0,1	1,6	± 0,1	86	± 6	1,95	6,39
Ni	3,4	± 0,3	4,0	± 0,2	119	± 11	1,31	7,82
Cu	22,0	± 5,2	27,2	± 3,0	123	± 32	1,21	2,92
Zn	115	± 18	100	± 12	87	± 17	1,06	2,42
Pb	16,0	± 0,8	14,5	± 1,9	91	± 13	12,68	1,59
Cd	0,9	± 0,1	1,0	± 0,1	115	± 18	1,54	3,08
As	n.b.	± -	n.b.	± -	n.b.	± -	-	-

n.b.: nicht bestimmt

Bulkanalyse (Totalaufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Tabelle 30: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des oxidierten Warthesediments „WA08ABD-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen		Wiederfindung (Bzgl. Bulk)		$F_{exp}(P, f_1, f_2)$ ¹⁾	$t_{exp}(P, f)$ ²⁾
	[µg/g]		[µg/g]		[%]			
Cr	32,7	± 8,2	37,2	± 6,3	114	± 35	1,51	1,24
Mn	382	± 24	360	± 9	94	± 6	2,86	4,23
Fe	5809	± 685	5494	± 253	95	± 12	2,89	2,02
Co	1,9	± 0,5	2,1	± 0,2	114	± 32	1,79	2,03
Ni	3,4	± 0,8	3,0	± 0,3	89	± 24	2,19	1,89
Cu	22,0	± 1,3	25,3	± 2,1	115	± 12	6,32	3,05
Zn	115	± 13	122	± 8	105	± 14	1,06	1,41
Pb	16,0	± 0,8	19,6	± 1,6	122	± 12	9,07	4,46
Cd	0,9	± 0,1	1,0	± 0,1	110	± 20	2,49	2,13
As	4,9	± 0,9	5,9	± 1,6	122	± 41	8,39	1,23

Bulkanalyse (Totalaufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

- *Warthesediment „WA10GW“ (Gorzów Wlkp. – Swierkocin, 11/98)*

Tabelle 1: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des unbehandelten Warthesediments „WA10GW-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)	Summe aller Extraktionsphasen	Wiederfindung (Bzgl. Bulk)	$F_{exp}(P, f_1, f_2)^1)$	$t_{exp}(P, f)^2)$
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]	[%]		
Cr	21,3 \pm 4,1	17,1 \pm 1,4	80 \pm 17	3,22	4,24
Mn	677 \pm 99	602 \pm 37	89 \pm 14	2,92	3,43
Fe	7910 \pm 369	8380 \pm 500	106 \pm 8	4,65	1,82
Co	2,0 \pm 0,1	2,2 \pm 0,2	110 \pm 12	5,63	2,15
Ni	6,1 \pm 0,9	4,8 \pm 0,3	78 \pm 12	3,05	7,03
Cu	16,1 \pm 1,1	14,1 \pm 2,1	87 \pm 15	8,57	1,84
Zn	106 \pm 4	105 \pm 1	99 \pm 4	2,62	0,73
Pb	17,1 \pm 0,5	17,9 \pm 1,0	105 \pm 7	11,94	1,48
Cd	1,4 \pm 0,1	1,6 \pm 0,1	120 \pm 14	1,79	4,68
As	n.b. \pm -	n.b. \pm -	n.b. \pm -	-	-

n.b.: nicht bestimmt

Bulkanalyse (Totalaufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Tabelle 2: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des oxidierten Warthesediments „WA10GW-11/98“; Gesamtsediment (< 2 mm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)	Summe aller Extraktionsphasen	Wiederfindung (Bzgl. Bulk)	$F_{exp}(P, f_1, f_2)^1)$	$t_{exp}(P, f)^2)$
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]	[%]		
Cr	21,3 \pm 4,1	22,5 \pm 2,7	106 \pm 24	1,12	0,81
Mn	677 \pm 26	695 \pm 19	103 \pm 5	1,34	1,74
Fe	7910 \pm 369	7454 \pm 463	94 \pm 7	3,98	1,91
Co	2,0 \pm 0,1	1,8 \pm 0,1	88 \pm 9	3,27	3,11
Ni	6,1 \pm 1,2	6,1 \pm 0,5	99 \pm 21	1,93	0,12
Cu	16,1 \pm 0,8	18,0 \pm 0,4	112 \pm 6	2,13	8,48
Zn	106 \pm 4	104 \pm 3	99 \pm 4	2,05	0,69
Pb	17,1 \pm 0,9	19,4 \pm 1,6	114 \pm 11	8,39	2,88
Cd	1,4 \pm 0,1	1,7 \pm 0,2	127 \pm 17	3,97	4,45
As	7,6 \pm 1,1	6,9 \pm 0,6	90 \pm 15	1,32	2,09

Bulkanalyse (Totalaufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

- *Warthesediment „WA02CZ“ (Częstochowa, 6/99)*

Tabelle 33: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des unbehandelten Warthesediments „WA2CZ-6/99“; Gesamtsediment (< 2 mm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen	Wiederfindung (Bzgl. Bulk)	$F_{\text{exp}}(P, f_1, f_2)$ ¹⁾	$t_{\text{exp}}(P, f)$ ²⁾
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]				
Cr	66,0 \pm 5,8	75,0 \pm 10,3	114 \pm 19	7,92	1,67	
Mn	342 \pm 33	325 \pm 14	95 \pm 10	2,24	2,05	
Fe	13192 \pm 522	12704 \pm 706	96 \pm 7	4,63	1,34	
Co	4,3 \pm 0,1	4,5 \pm 0,2	104 \pm 5	5,12	2,15	
Ni	20,6 \pm 1,0	20,2 \pm 0,7	98 \pm 6	1,51	1,08	
Cu	19,2 \pm 1,0	25,4 \pm 1,7	132 \pm 11	7,64	7,21	
Zn	378 \pm 10	361 \pm 18	96 \pm 5	8,28	1,85	
Pb	58,9 \pm 5,3	67,3 \pm 9,1	114 \pm 19	7,31	1,81	
Cd	1,2 \pm 0,1	1,2 \pm 0,1	103 \pm 9	4,61	0,67	
As	8,3 \pm 1,7	7,6 \pm 1,1	92 \pm 23	1,11	1,10	

Bulkanalyse (Totalaufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Tabelle 34: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des oxidierten Warthesediments „WA2CZ-6/99“; Gesamtsediment (< 2 mm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen	Wiederfindung (Bzgl. Bulk)	$F_{\text{exp}}(P, f_1, f_2)$ ¹⁾	$t_{\text{exp}}(P, f)$ ²⁾
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]				
Cr	66,0 \pm 6,4	76,9 \pm 10,0	116 \pm 19	6,10	2,05	
Mn	342 \pm 16	312 \pm 23	91 \pm 8	5,24	2,46	
Fe	13192 \pm 609	12275 \pm 1099	93 \pm 9	8,24	1,63	
Co	4,3 \pm 0,2	4,5 \pm 0,3	106 \pm 8	7,74	1,70	
Ni	20,6 \pm 1,9	23,5 \pm 2,4	114 \pm 16	4,19	2,25	
Cu	19,2 \pm 0,4	19,3 \pm 0,7	100 \pm 4	6,33	0,26	
Zn	378 \pm 11	349 \pm 17	92 \pm 5	6,70	3,28	
Pb	58,9 \pm 2,7	56,7 \pm 3,6	96 \pm 7	4,47	1,18	
Cd	1,2 \pm 0,1	1,2 \pm 0,03	98 \pm 6	1,97	1,12	
As	8,3 \pm 1,7	8,3 \pm 0,8	101 \pm 23	1,94	0,11	

Bulkanalyse (Totalaufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Für die untersuchten Sedimentproben liegen die Wiederfindungsraten etwa zwischen 80 % und 130 % mit Fehlern von ca. 4 % bis 30 % je nach Element und Absolutgehalt in der jeweiligen Probe. In der Mehrzahl ergaben sich Wiederfindungen im Bereich um (100 ± 10) %. Dies sind Werte, wie sie für derartige Extraktionsfolgen üblich sind.

Der statistische Vergleich der jeweiligen Summen aller Extraktionsschritte mit den Bulkanalysen zeigt, dass die ermittelten Werte der Prüfgrößen F_{exp} bzw. t_{exp} insgesamt kleiner sind als die in Tabellen [230], [231], [234], [235] angegebenen Prüfwerte F bzw. t . Somit traten mit 95 prozentiger Aussagesicherheit größtenteils keine signifikanten Unterschiede zwischen den Extraktionssummen und den Bulkanalysen auf.

Einzelne Unter- bzw. Überbefunde sowie hohe relative Fehler lassen sich auf geringe Absolutgehalte (Cr, Co, Ni, Cd) oder auf Probleme durch spektrale Interferenzen sowie Matrixeinflüsse während der Elementbestimmung (Fe, Zn, As) zurückführen.

Im Hinblick auf die Wiederfindung war kein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Originalsedimenten und der jeweiligen oxidierten Form erkennbar.

Fazit:

Der Vergleich der Elementbestimmung über die Bulkanalyse mit der Summe aller in den sechs Extraktionsphasen gemessenen Elementgehalte zeigt, dass trotz der zum Teil geringen Absolutgehalte einzelner Elemente (bedingt durch den hohen Sandanteil der Proben) im Rahmen der Methodengenauigkeit insgesamt mit der gewählten Extraktionsfolge für alle Warthesedimente belastbare Ergebnisse erzielt werden konnten.

3.1.5.3.2 Extraktionsergebnisse

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Extraktionen der unbehandelten und der oxidierten Warthesedimente für verschiedene umweltrelevante Schwermetalle sowie Arsen graphisch dargestellt. Die jeweils gemessenen Absolutgehalte der einzelnen Extraktionsphasen sind im Anhang wiedergegeben.

3.1.5.3.2.1 Chrom

In Abbildung 79 ist das Extraktionsverhalten von Chrom aus den unbehandelten bzw. oxidierten Warthesedimenten „WA01ZA-11/98“, „WA08ABD-11/98“, WA10GW-11/98 und „WA02CZ-6/99“, (Gesamtsedimente < 2 mm) dargestellt.

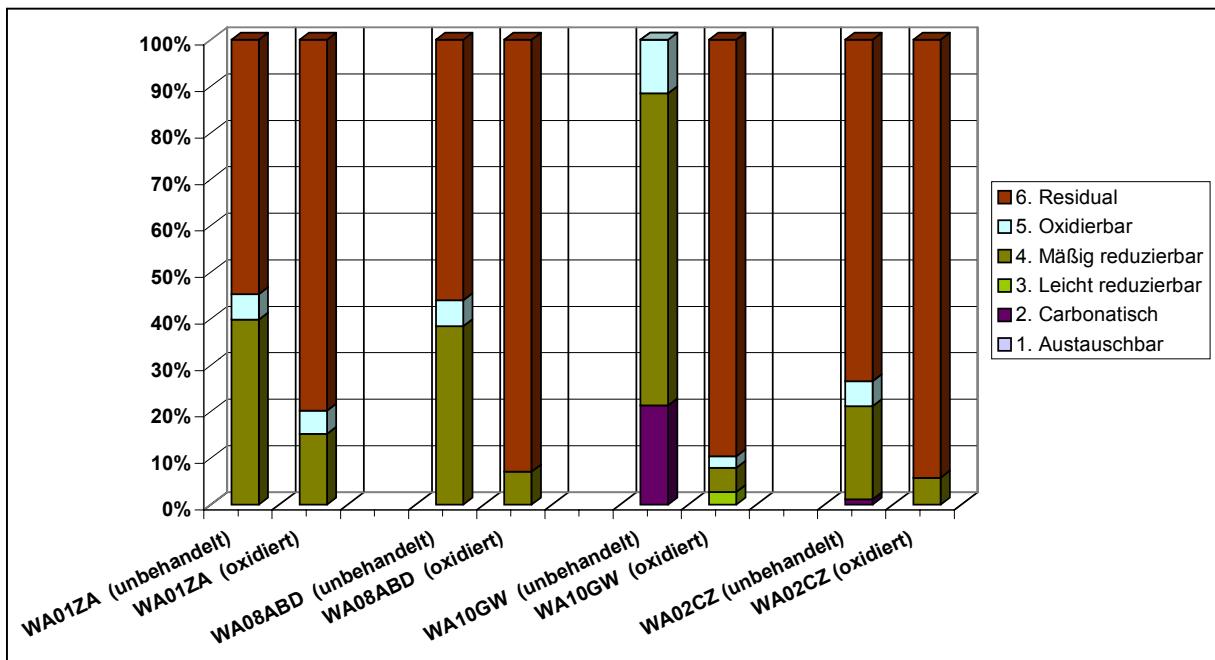


Abbildung 79: Prozentuale Verteilung von Chrom auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)

Bei allen vier Sedimenten ist der nicht extrahierbare Chromanteil (Residualanteil) in den vor der Extraktion oxidierten Sedimenten mit 80 % bis 95 % deutlich größer als in den unbehandelten Sedimenten. Also verringert sich bei diesen Proben offensichtlich die Mobilisierbarkeit von Chrom durch die Oxidation an der Luft. Der restliche Chromanteil war bei allen Proben hauptsächlich mäßig reduzierbar gebunden.

Die unbehandelten Sedimentproben „WA01ZA-11/98“ und „WA08ABD-11/98“ zeigten mit einem Chromanteil, der jeweils zu etwa 55 % residual gebunden, zu gut 35 % mäßig reduzierbar gebunden und zu knapp 10 % oxidierbar gebunden war, ein ähnliches Verteilungsmuster. Bei der unbehandelten Probe „WA02CZ-6/99“ waren etwa 75 % residual gebunden und bei der unbehandelten Probe „WA10GW-11/98“ wurde sogar überhaupt kein residual gebundenes Chrom gefunden. Hier lagen 15 % oxidierbar gebunden, 65 % mäßig reduzierbar gebunden und 20 % carbonatisch gebunden vor.

3.1.5.3.2.2 Mangan

In Abbildung 80 ist das Extraktionsverhalten von Mangan aus den unbehandelten bzw. oxidierten Warthesedimenten „WA01ZA-11/98“, „WA08ABD-11/98“, WA10GW-11/98 und „WA02CZ-6/99“, (Gesamtsedimente < 2 mm) dargestellt.

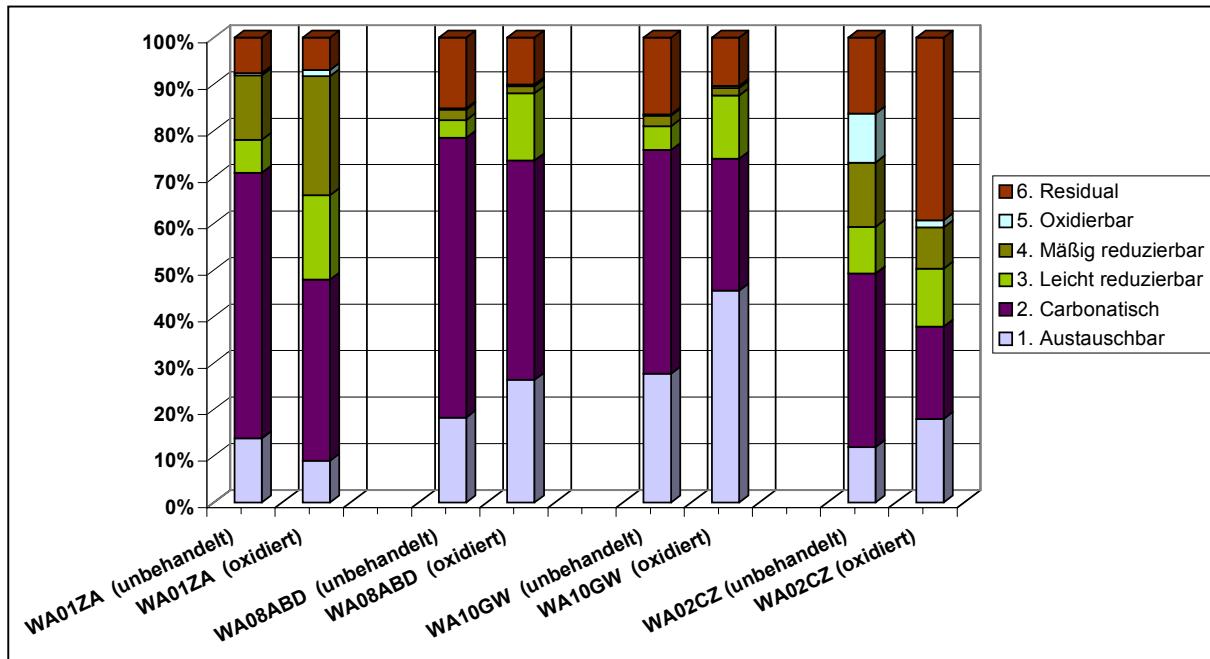


Abbildung 80: Prozentuale Verteilung von Mangan auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)

Eine eindeutige Tendenz der Änderung des Extraktionsverhalten bei vorhergehender Luftoxidation der Warthesedimente war hier nicht erkennbar. Auffällig war jedoch, dass Mangan sowohl bei den unbehandelten, als auch bei den oxidierten Sedimenten in besonderem Maße in den ersten zwei Fraktionen (kationenaustauschbar gebunden bzw. carbonatisch gebunden) zu finden war. Diese beiden Fraktionen machten bei den unbehandelten Sedimenten einen Anteil von etwa 45 % („WA02CZ-6/99“) bis 75 % („WA08ABD-11/98“) aus. Außerdem war Mangan bei ihnen in den reduzierbar gebundenen Anteilen zu knapp 10 % („WA08ABD-11/98“) bis etwa 25 % („WA02CZ-6/99“) und in den residual gebundenen Anteilen zu 10 % („WA01ZA-11/98“) bis 20 % zu finden.

Das an oxidierbar gebundene Anteile assoziierte Mangan spielte mit etwa 10 % nur bei der unbehandelten Probe „WA02CZ-6/99“ eine Rolle. Während die Summe der austauschbar gebundenen und der carbonatisch gebundenen Anteile bei den oxidierten Sedimenten „WA01ZA-11/98“ und „WA02CZ-6/99“ gegenüber den unbehandelten zugunsten der reduzierbar gebundenen Anteile bzw. der residual gebundenen Anteile abnahm, blieb sie bei den Sedimenten „WA08ABD-11/98“ und „WA10GW-11/98“ etwa gleich.

3.1.5.3.2.3 Eisen

In Abbildung 81 ist das Extraktionsverhalten von Eisen aus den Warthesedimenten „WA01ZA-11/98“, „WA08ABD-11/98“, WA10GW-11/98 und „WA02CZ-6/99“, (Gesamt-sedimente < 2 mm) gezeigt. Es sind auch hier jeweils die unbehandelten Sedimente sowie die entsprechenden oxidierten Sedimente aufgeführt.

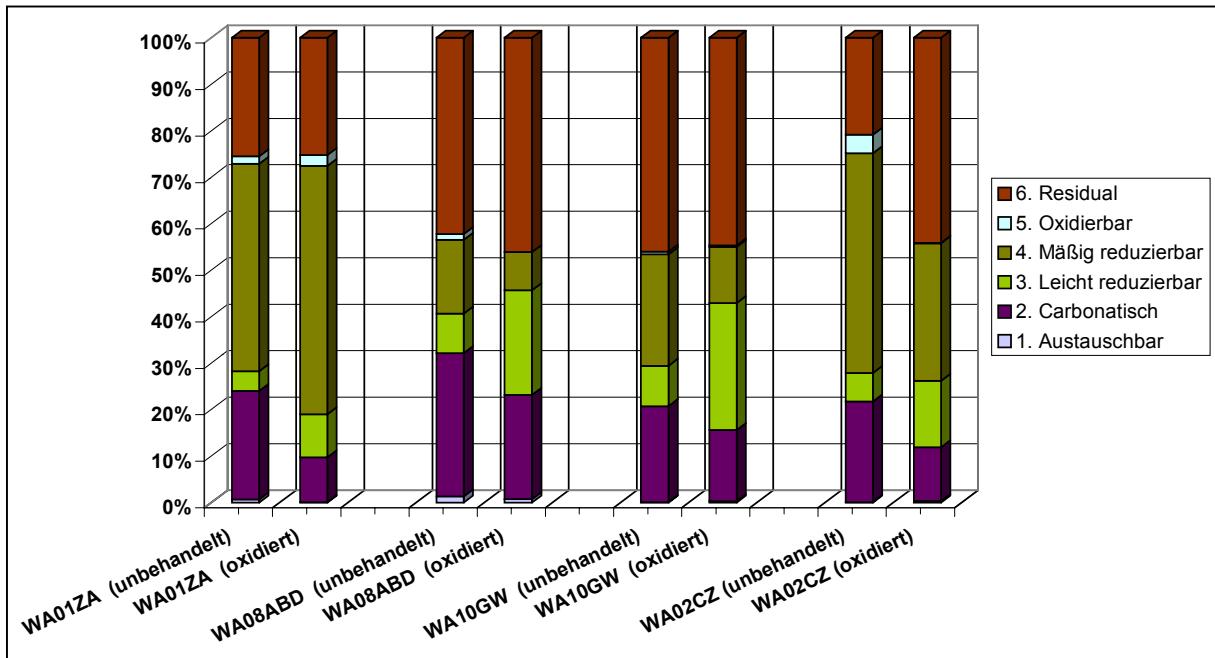


Abbildung 81: Prozentuale Verteilung von Eisen auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)

Generell wurde Eisen bei allen Warthesedimenten vor allem in den Fraktionen mit den reduzierbar gebundenen Anteilen und in den Residualfraktionen gefunden. Dabei belief sich der reduzierbar gebundene Anteil je nach Probe auf 25 % bis 50 %, wobei sich bei den einzelnen Proben die Verhältnisse von leicht reduzierbar zu mäßig reduzierbar gebundenen Anteilen unterschieden. Der residual gebundene Eisenanteil lag bei 25 % („WA01ZA-11/98“) bis 50 % („WA08ABD-11/98“ und „WA10GW-11/98“)

In Bezug auf die Remobilisierung von Eisen zeigte sich bei allen hier untersuchten Sedimenten keine große Veränderung der Verteilung durch die Oxidation der Sedimente an der Luft. Lediglich der carbonatisch gebundene Anteil, der bei den unbehandelten Proben bei etwa 20 % – 30 % lag, sank bei den oxidierten Proben deutlich. Dafür nahmen dann in der Tendenz die reduzierbar gebundenen Anteile etwas zu.

3.1.5.3.2.4 Cobalt

Abbildung 82 beschreibt das Extraktionsverhalten von Cobalt aus den unbehandelten sowie aus den entsprechenden oxidierten Warthesedimenten „WA01ZA-11/98“, „WA08ABD-11/98“, WA10GW-11/98 und „WA02CZ-6/99“, (Gesamtsedimente < 2 mm).

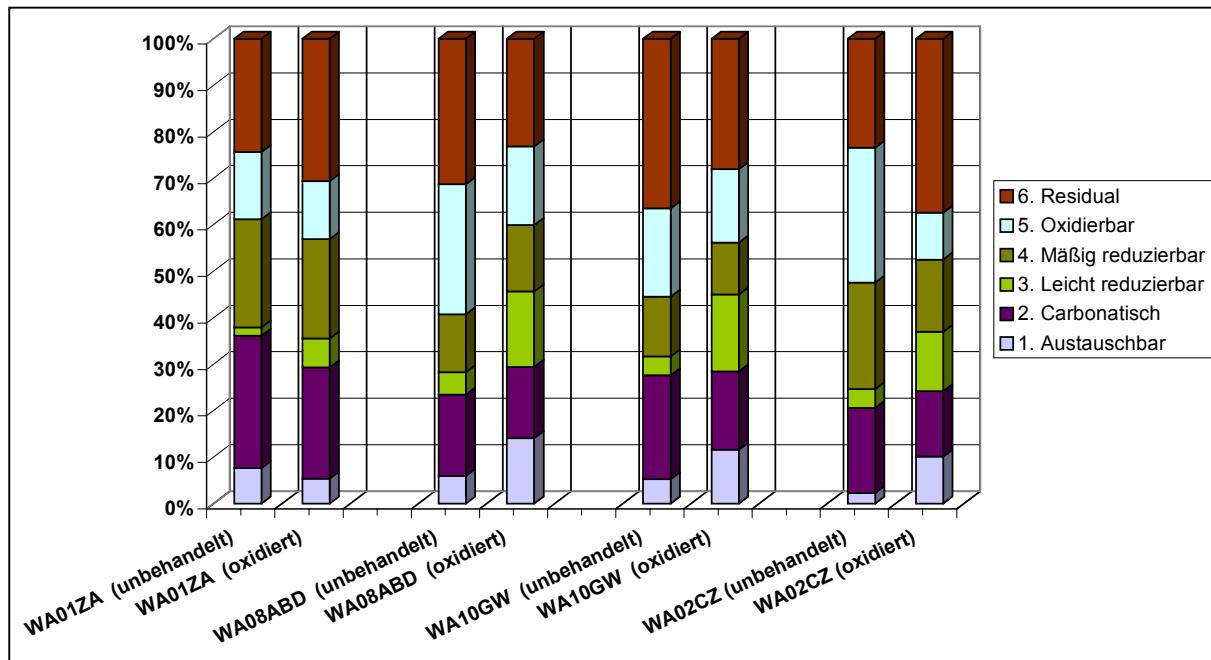


Abbildung 82: Prozentuale Verteilung von Cobalt auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)

Wie beim Mangan war keine eindeutige Tendenz der Änderung des Extraktionsverhaltens bei vorhergehender Luftoxidation der Warthesedimente zu erkennen.

Im Gegensatz zu Mangan war Cobalt bei allen untersuchten Proben in allen sechs Fraktionen zu ähnlichen Anteilen zu finden, d.h. je nach Sediment in den kationenaustauschbar gebundenen Anteilen (ca. 5 % – 10 %), den carbonatisch gebundenen Anteilen (15 % – 30 %), den leicht bzw. mäßig reduzierbar gebundenen Anteilen (zusammen etwa 20 % – 30 %), den oxidierbar gebundenen Anteilen (ca. 10 % – 30 %) und schließlich in den Residualfraktionen (25 % – 40 %). Des weiteren waren die Verteilungsmuster von Cobalt bei allen Proben ähnlich.

3.1.5.3.2.5 Nickel

Abbildung 83 zeigt die Ergebnisse der Extraktion von Nickel aus den unbehandelten bzw. den oxidierten Warthesedimenten „WA01ZA-11/98“, „WA08ABD-11/98“, WA10GW-11/98 und „WA02CZ-6/99“, (Gesamtsedimente < 2 mm).

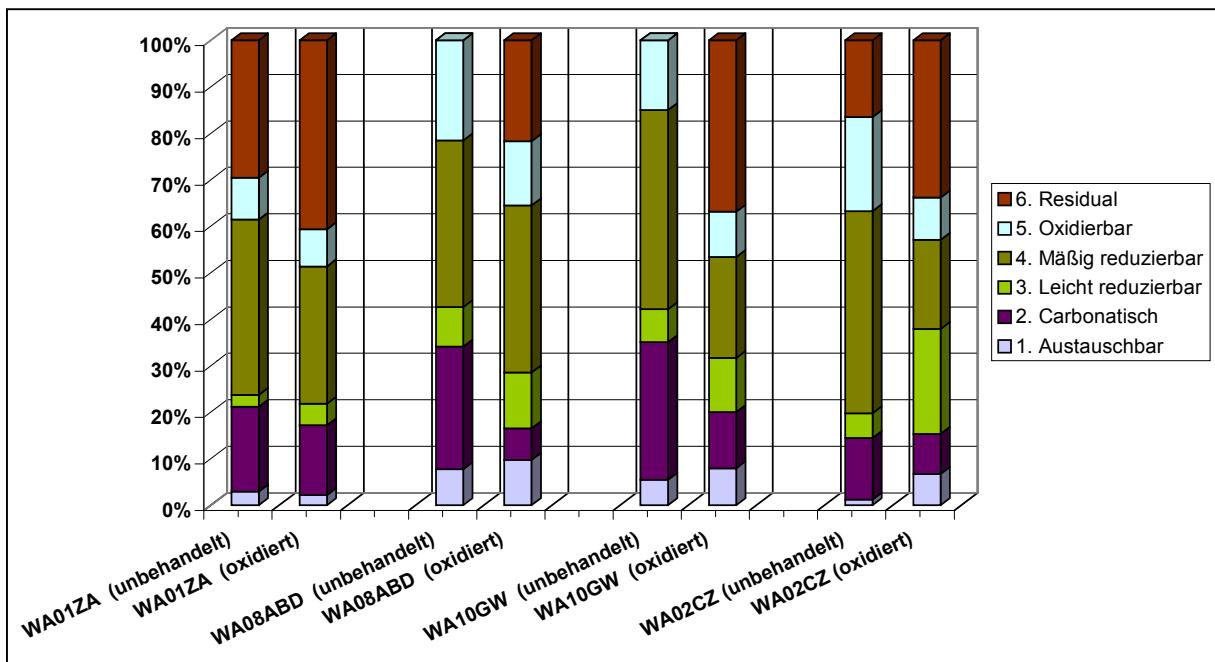


Abbildung 83: Prozentuale Verteilung von Nickel auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)

Der residual gebundene Anteil an Nickel hat sich bei den an der Luft oxidierten Warthesedimenten gegenüber den unbehandelten, unter Argon-Schutzgasatmosphäre extrahierten Sedimenten deutlich erhöht, wobei der carbonatisch gebundene Anteil im Verhältnis zu den übrigen Phasen am deutlichsten gesenkt wurde. Offenbar führte der Kontakt der Sedimente mit Luftsauerstoff zu einer etwas stärkeren Fixierung von Nickel. Die Nickelverteilungsmuster der vier Proben sind dabei insbesondere bei den oxischen Proben ähnlich. Dort lag dieses Element in allen sechs Fraktionen mit unterschiedlicher Verteilung vor.

Nickel war in den oxischen Sedimenten in den kationenaustauschbar gebundenen Anteilen zu $\leq 10\%$, in den carbonatisch gebundenen Anteilen zu etwa 10 % bis 30 %, in den leicht und mäßig reduzierbar gebundenen Anteilen zusammen etwa zu 35 % bis 50 %, in den oxidierbar gebundenen Anteilen zu ca. 10 % und in den Residualfraktionen zu 25 % bis 40 % zu finden.

3.1.5.3.2.6 Kupfer

In Abbildung 84 ist das Extraktionsverhalten von Kupfer aus den unbehandelten bzw. oxidierten Warthesedimenten „WA01ZA-11/98“, „WA08ABD-11/98“, WA10GW-11/98 und „WA02CZ-6/99“, (Gesamtsedimente < 2 mm) dargestellt.

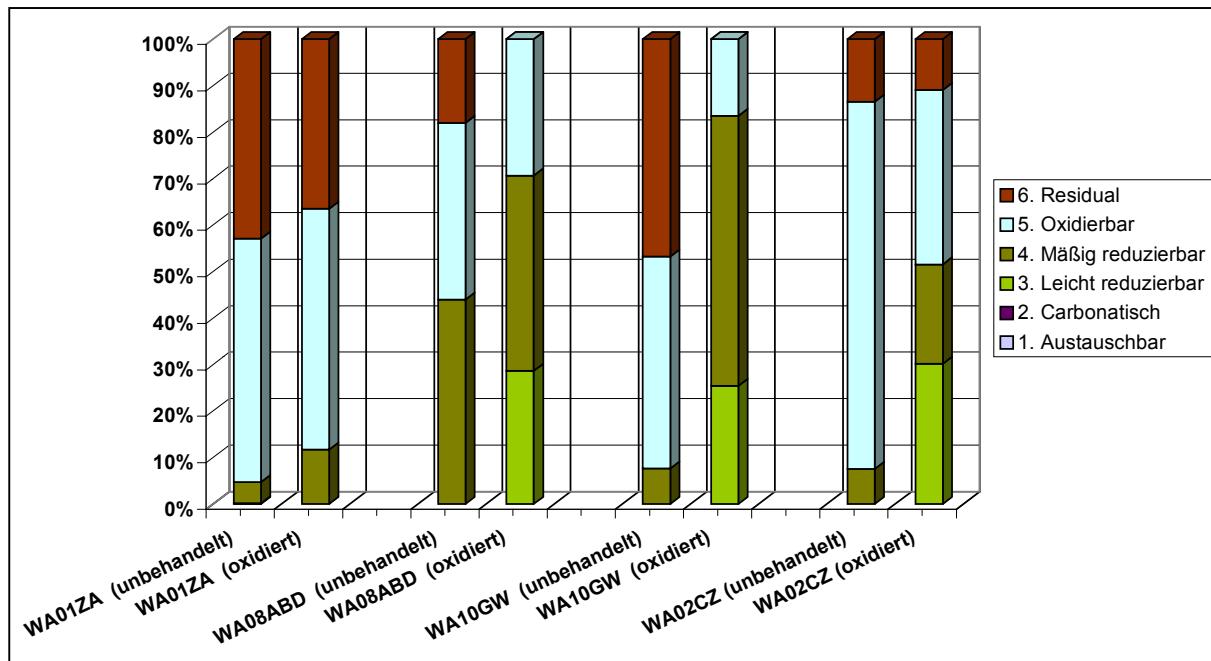


Abbildung 84: Prozentuale Verteilung von Kupfer auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)

Kupfer war bei allen untersuchten Warthesedimenten in den ersten beiden Fraktionen (anionenaustauschbar gebundene, sowie carbonatisch gebundene Anteile) nicht zu finden. Dafür lag es im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Elementen jeweils zu großen Teilen in der Fraktion mit den oxidierbar gebundenen Bestandteilen (z.B. Organik) vor, und zwar bei den unbehandelten Warthesedimenten zwischen 40 % („WA08ABD-11/98“) und 80 % („WA02CZ-6/99“). Darüber hinaus waren hier nur noch der mäßig reduzierbare Anteil mit etwa 5% („WA01ZA-11/98“) bis 40% („WA08ABD-11/98“) und der Residualanteil mit 15% („WA02CZ-6/99“) bis etwa 45% („WA01ZA-11/98“) von Bedeutung.

Zu beobachten war jedoch, dass bei den oxischen Sedimenten der relative Kupferanteil in den Fraktionen mit den reduzierbar gebundenen Anteilen deutlich höher war als bei den unbehandelten Proben, während Kupfer in den Phasen mit den oxidierbar gebundenen und den residual gebundenen Anteilen entsprechend weniger vorkam, obgleich das Maß der Verschiebung bei den vier Sedimenten deutlich variierte.

3.1.5.3.2.7 Zink

Abbildung 85 zeigt die Remobilisierung von Zink aus den Warthesedimenten „WA01ZA-11/98“, „WA08ABD-11/98“, WA10GW-11/98 und „WA02CZ-6/99“, (Gesamtsedimente < 2 mm). Es sind wiederum jeweils die unbehandelten Sedimente sowie die entsprechenden oxidierten Sedimente aufgeführt.

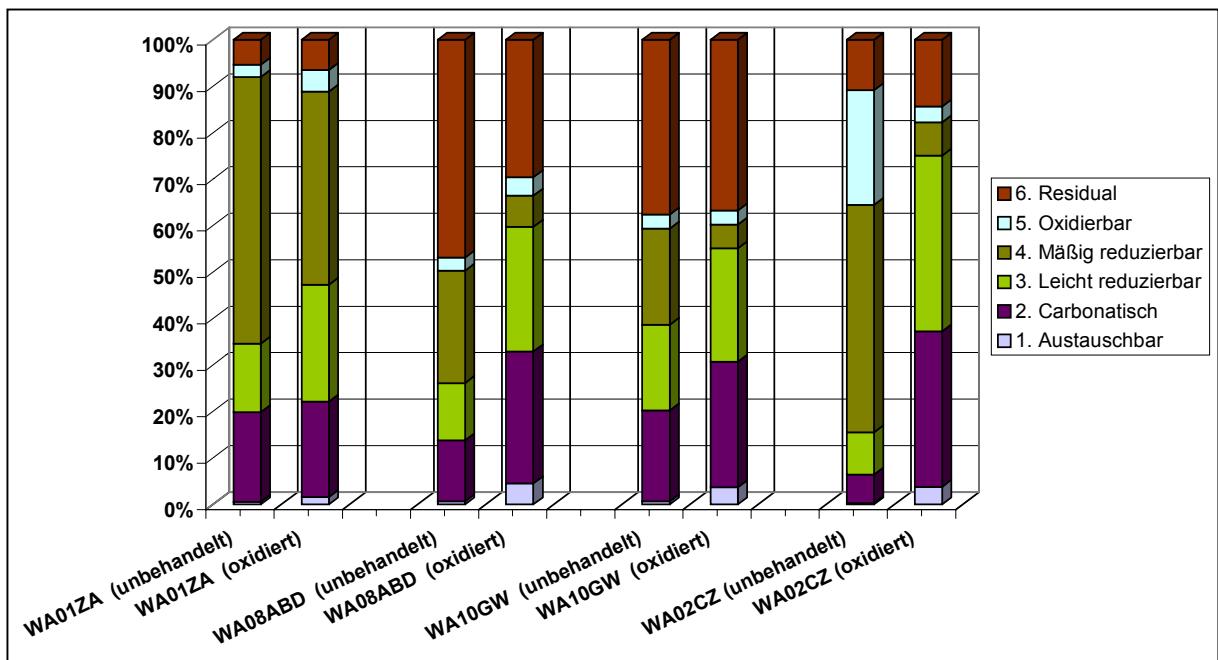


Abbildung 85: Prozentuale Verteilung von Zink auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)

Ähnlich, wie beim Mangan war Zink bei den Extraktionsuntersuchungen in allen sechs Fraktionen zu finden, egal ob es sich um die unbehandelten Warthesedimente handelte oder um die oxidierten. Im Gegensatz zum Mangan war aber beim Zink der Anteil der kationenaustauschbar gebundenen Fraktion mit < 5 % sehr gering. In der gleichen Größenordnung lag Zink in der Fraktion der oxidierbar gebundenen Anteile vor. Die größten Anteile an Zink zeigten sich bei den unbehandelten Sedimenten mit etwa 10 % bis 20 % in der Fraktion 2 (carbonatisch gebundene Anteile), mit 30 % bis 80 % in den Fraktionen 2 und 3 (reduzierbar gebundene Anteile) und etwa 10 % bis 50 % in der Fraktion 6 (Residualfaktion).

Im Vergleich zwischen unbehandelten und oxidierten Warthesedimenten war bei letzteren eine geringfügige Verschiebung von den reduzierbar gebundenen Anteilen hin zu den leichter mobilisierbaren carbonatischen Anteilen zu erkennen.

3.1.5.3.2.8 Blei

In Abbildung 86 ist das Extraktionsverhalten von Blei aus den Warthesedimenten „WA01ZA-11/98“, „WA08ABD-11/98“, WA10GW-11/98 und „WA02CZ-6/99“, (Gesamtsedimente < 2 mm) dargestellt. Es sind auch hier jeweils die unbehandelten Sedimente und oxidierten Sedimente aufgeführt.

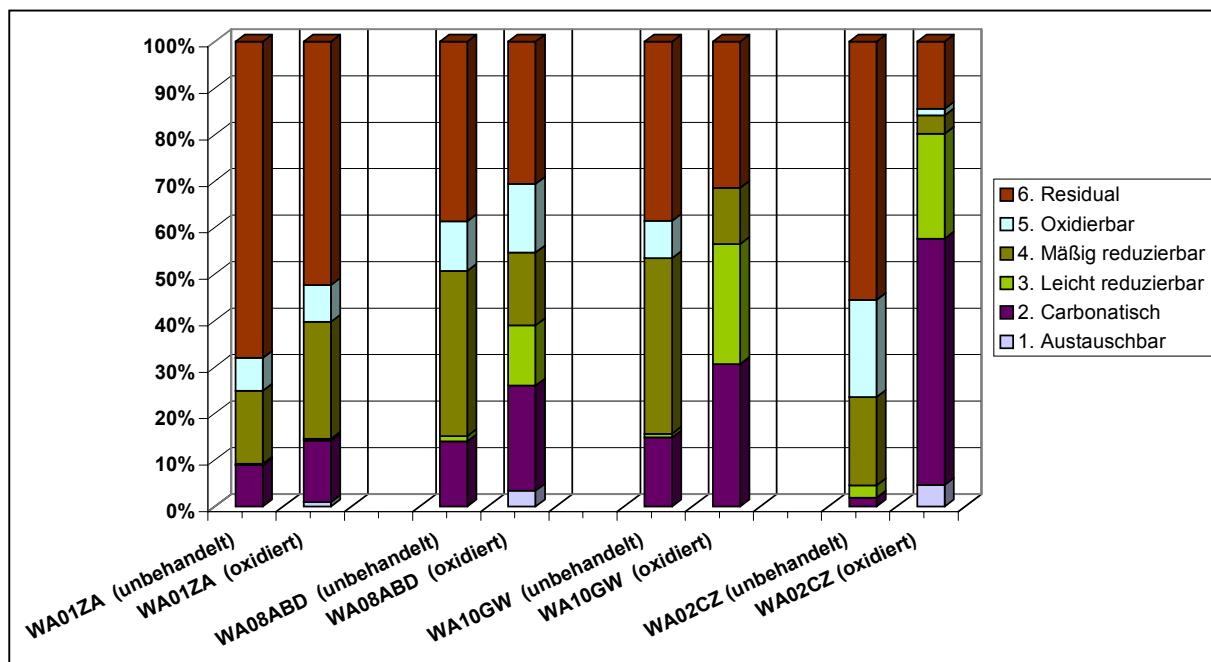


Abbildung 86: Prozentuale Verteilung von Blei auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)

Das Extraktionsverhalten von Blei ähnelt dem von Zink. Auch Blei war in beinahe allen Fraktionen mit unterschiedlichen Anteilen zu finden. Verglichen mit Zink war der residual gebundene Anteil stets etwas größer und die reduzierbaren Anteile etwas kleiner.

Ähnlich wie beim Zink ergab sich auch beim Blei eine Verschiebung der Remobilisierbarkeit in Richtung der carbonatisch gebundenen Anteile, d.h. in Richtung leichterer Extrahierbarkeit, wenn die Sedimente vorher an der Luft oxidiert wurden. Im Unterschied zum Zink wurde hier aber vor allem der residual gebundene Anteil kleiner. Das Ausmaß der Verschiebung variierte von Sediment zu Sediment.

3.1.5.3.2.9 Cadmium

In Abbildung 89 ist das Extraktionsverhalten von Cadmium aus den unbehandelten bzw. oxidierten Warthesedimenten „WA01ZA-11/98“, „WA08ABD-11/98“, WA10GW-11/98 und „WA02CZ-6/99“, (Gesamtsedimente < 2 mm) dargestellt.

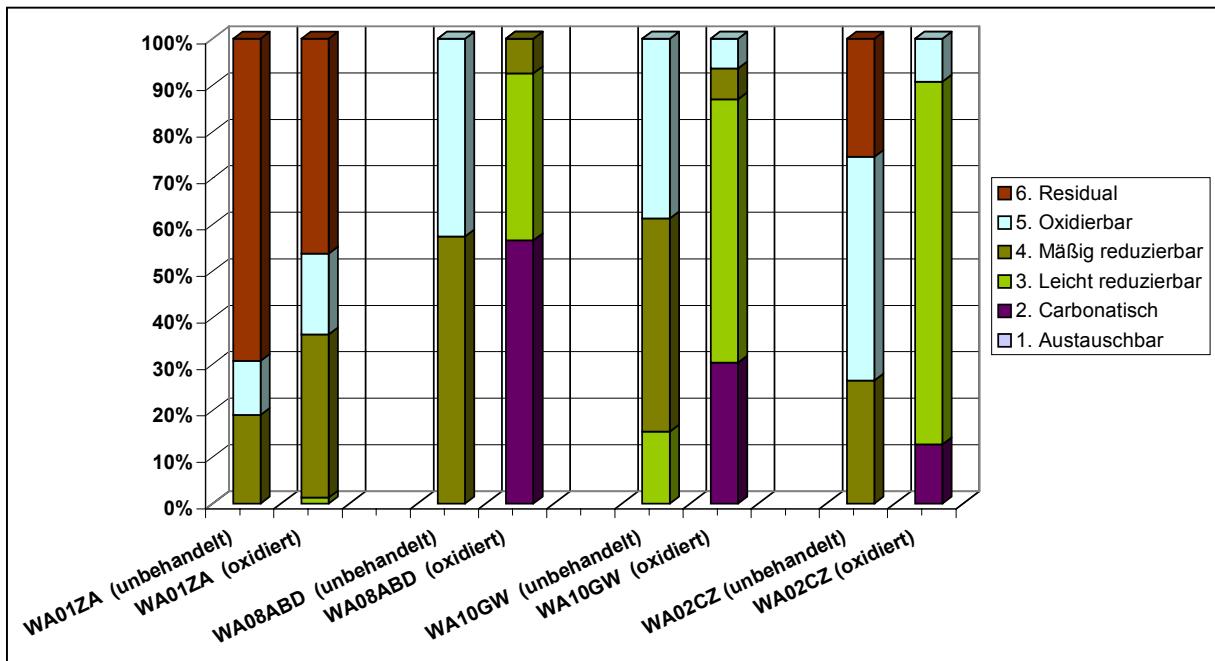


Abbildung 87: Prozentuale Verteilung von Cadmium auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)

Cadmium war grundsätzlich sehr leicht zu remobilisieren, d.h. es war größtenteils nicht residual gebunden. Eine Ausnahme bildete lediglich das Sediment „WA01ZA-11/98“. Hier lag der residual gebundene Anteil in der unbehandelten Form bei 70 %. Außerdem wurde generell kein kationenaustauschbar gebundenes Cadmium registriert. Bei den unbehandelten, also größtenteils anoxischen Sedimenten wurde Cadmium mit etwa 20 % („WA01ZA-11/98“) bis gut 50 % („WA08ABD-11/98“) in der Fraktion 4 (mäßig reduzierbar gebunden) und mit ca. 10 % („WA01ZA-11/98“) bis knapp 50 % („WA02CZ-6/99“) in der Fraktion 5 (oxidierbar gebundene Anteile) gefunden.

Besonders dramatisch sah die Situation bei den oxidierten Sedimenten aus. Cadmium wurde dadurch deutlich mobilisierbarer zu Lasten der Fraktion 5 (oxidierbar gebundene Anteile) und der Residualfraktion. Zusätzlich war es jetzt auch in der Fraktion 2 (carbonatisch gebundene Anteile) vertreten, die in den unbehandelten Sedimenten nicht nachgewiesen werden konnte.

3.1.5.3.2.10 Arsen

In Abbildung 88 ist das Extraktionsverhalten von Arsen aus den Warthesedimenten „WA01ZA-11/98“, „WA08ABD-11/98“, WA10GW-11/98 und „WA02CZ-6/99“, (Gesamt-sedimente < 2 mm) dargestellt.

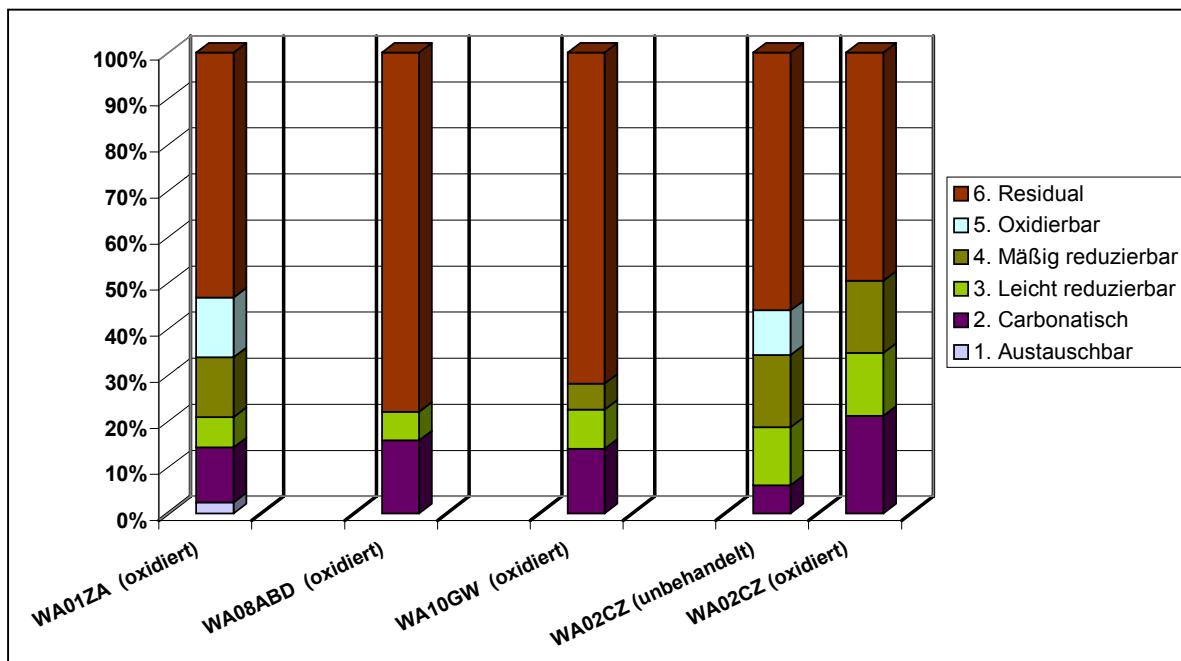


Abbildung 88: Prozentuale Verteilung von Arsen auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion für ausgewählte Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm)

Arsen war in den untersuchten Warthesedimenten zu 55 % bis 80 % residual gebunden, d.h. es ließ sich mit der hier gewählten Extraktionsfolge kaum remobilisieren. Nennenswerte Arsenanteile waren darüber hinaus in den oxischen Sedimenten mit 10 % bis 20 % vor allem in der Fraktion 2 (carbonatisch gebunden Anteile) sowie mit etwa 10 % bis 25 % in den Fraktionen 3 und 4 (reduzierbar gebundene Anteile) zu finden.

Zum Zeitpunkt der Elementgehaltsbestimmungen der Extraktionslösungen der unbehandelten Sedimentproben der Probennahmekampagne 11/98 existierte bei der verwendeten ICP-MS noch keine vollständige Optimierung für Arsen unter drastischen Matrixbedingungen (hohen Salzfrachten). Auch die TRFA brachte für dieses Element aufgrund der geringen Gehalte keine belastbaren Ergebnisse. Eine erneute Messung nach erfolgreicher Methodenoptimierung war in diesem Fall nicht möglich, da die Extraktionslösungen bei der ersten Messung vollständig verbraucht worden waren und eine erneute Extraktion nicht durchführbar war, da hierfür kein Originalsediment mehr zur Verfügung stand. Daher konnte für die Arsenuntersuchungen nur das unbehandelte Originalsediment der Probe „WA02CZ-6/99“ herangezogen werden. Somit ist hier nur ein eingeschränkter Vergleich zwischen unbehandelten und oxischen Proben möglich.

Unter diesem Vorbehalt zeigte der Vergleich der Extraktionsmuster von Arsen bei der unbehandelten und der oxidierten Probe „WA02CZ-6/99“, dass durch die Oxidation der residual gebundene Arsenanteil zwar nicht kleiner wurde, der relative Anteil an Arsen in der Extraktionsfraktion 2 (carbonatisch gebundene Anteile) jedoch wuchs, während die Fraktion 5 (oxidierbar gebundene Anteile) verschwand.

Prinzipiell war das Extraktionsverhalten von Arsen aus den Warthesedimenten dem von Eisen nicht unähnlich.

3.1.5.4 Zusammenfassung des Extraktionsverhaltens verschiedener Schadelemente

Die Extraktionsuntersuchungen verdeutlichen, dass sich das Mobilisierungsverhalten der meisten Elemente ändert, wenn die Sedimente zuvor mit Luftsauerstoff in Berührung gekommen waren.

Dabei war das Extraktionsverhalten verschiedener Elemente aus ein und derselben Probe zum Teil sehr unterschiedlich, obgleich einige Elemente (wie Eisen und Arsen) bei allen unbehandelten bzw. oxidierten Proben ein ähnliches Mobilisierungsmuster zeigten.

Während sich Chrom und Nickel nach der Oxidation der Sedimente schlechter mobilisieren ließen, d.h. der jeweilige Residualanteil größer wurde, gab es beim Zink und insbesondere beim Cadmium eine deutliche Verschiebung hin zur leichten Mobilisierbarkeit unter chemisch milden Bedingungen, wie sie bei der Extraktionsphase 2 (carbonatisch gebundene Anteile) eingestellt werden. Diese Beobachtung ist vor allem im Hinblick auf die große Ökotoxizität von bioverfügbarem Cd von Bedeutung.

3.2 Untersuchungen an Sedimenten der Mulde sowie Krusten des Freiberger Grubenreviers

Die Mulde gilt in Bezug auf etliche Schwermetalle sowie Arsen als stark belastet und ist als einer der Schadstoffhaupteinräger in die Elbe [14]. Die Ursache für die hohe Belastung der Mulde mit diesen Schadstoffen ist in erster Linie in der Stilllegung und Flutung zahlreicher untertägiger Gruben und Schachtanlagen im Erzgebirge zu sehen. Aus ihnen wurden teilweise bis in die jüngste Vergangenheit verschiedene Buntmetalle sowie Eisen, Zink, Blei, Cadmium und Arsen gefördert und dabei die eigentlich oberflächennahen Oxidationszonen bis in größere Tiefen ausgedehnt. In Verbindung mit der teilweisen Flutung dieser Systeme kommt es zu Verwitterungs- und Auswaschungseffekten, die durch Pyritoxidation und andere Prozesse noch verstärkt werden. Aus den teilweise stark sauren Grubenwässern fallen bei ihrem Austritt aus den Mundlöchern infolge von Verdünnung durch geringer belastetes Oberflächenwasser und Sauerstoffzutritt Eisen- und Manganoxidhydrate aus. Dabei kommt es zur Mitfällung verschiedener anderer Schwermetalle sowie Arsen. In den Fällungsprodukten sind häufig neben den Eisen- und Mangananteilen insbesondere die Arsengehalte sehr hoch.

In dieser Arbeit wurden solche Fällungsprodukte und verschiedene Muldesedimente über sequentielle chemische Extraktionen charakterisiert sowie mit Hilfe röntgenabsorptions-spektroskopischer Methoden hinsichtlich Arsen und Eisen auf Oxidationsstufen und Bindungsformen untersucht.

3.2.1 Untersuchte Proben aus der Mulde und dem Freiberger Grubenrevier

Am 26. und 27. April 2001 wurden an jeweils einer Stelle der Zwickauer, Freiberger und Vereinigten Mulde Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben genommen. Zusätzlich erfolgte untertage im Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“ nahe Freiberg die Beprobung von ausgewählten Bergwerkswässern. Am 18. Juli 2001 wurden an verschiedenen Stellen dieses Bergwerks dort abgelagerte bzw. gebildete Feststoffe beprobt. Aus der Fülle des gewonnenen und analysierten Probenmaterials [8] wurden spezielle Proben nach Herkunft und Elementgehalten ausgewählt. In Tabelle 35 sind sie mit Angabe des jeweiligen Probenortes verzeichnet.

Tabelle 35: Im Rahmen der Speziesanalytik verwendete Sedimentproben aus der Mulde sowie Proben aus dem Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“

Probenbezeichnung	Fluss / Bergwerk	Ortsbeschreibung	Probenart
<i>Probennahme vom 26. und 27. April 2001</i>			
Freiberger Mulde (bei Erln)	Freiberger Mulde	<i>Oberhalb Muldenbrücke Erln</i>	Sediment
Zwickauer Mulde (bei Sermuth)	Zwickauer Mulde	<i>Muldenbrücke Sermuth</i>	Sediment
Vereinigte Mulde (bei Bad Düben)	Vereinigte Mulde	<i>Muldenbrücke Bad Düben</i>	Sediment
<i>Probennahme vom 18. Juli 2001</i>			
PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)	Lehrbergwerk	<i>Rotes Wasser</i>	Rotbraunes Sediment
PN-3 (Stalaktit)	Lehrbergwerk	<i>Hauptstollgang Stehender, 10m S Reiche Zeche</i>	Rotbrauner Stalaktit
PN-7	Lehrbergwerk	<i>Geharnischt Männer Spat, 50m Kreuz Hauptstolln Umbruch</i>	Braunschwarzes Sediment
PN-11	Lehrbergwerk	<i>Wilhelm Stehender, 30m N vom Abzweig Alte Elisabeth</i>	Orangebraunes Sediment
PN-12 (Fallwasser-Sediment)	Lehrbergwerk	<i>Fallwasser</i>	Orangebraunes Sediment

Die Muldesedimente wurden am jeweiligen Probenahmeort grob gesiebt, was einem Gesamtsediment mit der Korngröße < 2 mm entsprach. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden dann sowohl die Gesamtfaktionen (< 2 mm), als auch ihre Feinkornfraktion ($< 20 \mu\text{m}$) verwendet.

Die Proben PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment) und PN-12 (Fallwasser-Sediment) wurden ebenfalls gesiebt. Da sich die Elementgehalte der einzelnen Fraktionen aber kaum unterschieden, wurde für die nachfolgende Speziesanalytik hier jeweils die Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ verwendet. Bei den Bergwerksproben PN-3 (Stalaktit), PN-7 und PN-11 (braun) erfolgten im Vorfeld keine Siebungen, da zum einen nicht genug Probenmaterial zur Verfügung stand und zum anderen die Proben PN-7 und PN-11 (braun) ohnehin sehr feinkörnig waren.

Das jeweilige Probenmaterial wurde dann während der weiteren Probenaufbereitung homogenisiert, gefriergetrocknet und es wurden Anteile für die geplanten Bestimmungen bereitgestellt.

3.2.2 Glühverluste der Muldesedimente und Krusten des Freiberger Grubenreviers

In Tabelle 36 ist der Glühverlust in den für die Speziesanalytik verwendeten Feststoffproben angegeben.

Tabelle 36: Glühverluste in den verwendeten Feststoffproben

Probenbezeichnung	Probenart	Glühverlust [%]
Freiberger Mulde (bei Erln)	Sediment (< 20 µm)	13,6
Zwickauer Mulde (bei Sermuth)	Sediment (< 20 µm)	16,8
Vereinigte Mulde (bei Bad Düben)	Sediment (< 20 µm)	15,4
<hr/>		
PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)	Rotbraunes Sediment (< 20 µm)	32,8
PN-3 (Stalaktit)	Dunkelrotbrauner Stalaktit	26,0
PN-7	Braunschwarzes Sediment	12,6
PN-11	Orangebraunes Sediment	18,7
PN-12 (Fallwasser-Sediment)	Orangebraunes Sediment (< 20 µm)	31,1

Mit 13,6 % bis 16,8 % waren die Glühverluste der drei Muldesedimente nur etwa halb so groß wie die der Warthesedimente, was auf geringe organische Anteile hinweist.

Die teilweise sehr hohen Glühverluste bei den untersuchten Bergwerksproben (bis über 30 % bei den Sedimenten PN-1 und PN-12) sind sehr wahrscheinlich nicht auf hohe organische Anteile, sondern auf den Einbau von Wasser in die Kristallgitter zurückzuführen. Darauf weisen auch die geringen Werte bei den C-, H-, N-Analysen hin.

3.2.3 Elementgehalte der Muldesedimente und Krusten des Freiberger Grubenreviers

Um Aussagen über das Bindungsverhalten verschiedener Elemente in den Sedimenten der Mulde und den untersuchten Bergwerksproben machen zu können, war es zunächst einmal notwendig, Gesamtanalysen durchzuführen.

3.2.3.1 C-, H-, N-, und S-Gehalte

In Tabelle 37 sind die C-, H-, N- und S-Gehalte der untersuchten Proben wiedergegeben.

Tabelle 37: C-, H-, N- und S-Gehalte der verwendeten Feststoffproben

Probenbezeichnung	Probenart	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
<hr/>					
Freiberger Mulde (bei Erln)	Sediment (< 20 µm)	5,08	1,44	0,58	0,27
Zwickauer Mulde (bei Sermuth)	Sediment (< 20 µm)	6,39	1,61	0,69	0,39
Vereinigte Mulde (bei Bad Düben)	Sediment (< 20 µm)	5,73	1,52	0,60	0,29
<hr/>					
PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)	Rotbraunes Sediment (< 20 µm)	1,02	2,56	0,04	8,58
PN-3 (Stalaktit)	Rotbrauner Stalaktit	0,31	2,60	0,02	3,01
PN-7	Braunschwarzes Sediment	1,30	1,29	0,04	0,71
PN-11	Orangebraunes Sediment	0,31	2,04	n.d.	4,58
PN-12 (Fallwasser-Sediment)	Orangebraunes Sediment (< 20 µm)	0,43	2,66	n.d.	4,52

n.d. nicht detektiert

Für die drei untersuchten Muldesedimente ergaben sich mit einem Kohlenstoffanteil von 5,1 % bis 6,4 % ebenso wie für die Glühverluste nur etwa halb so große Werte wie die der Warthesedimente. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf den wesentlich geringeren organischen Anteil. Auch die Wasserstoff- und Stickstoffgehalte waren deutlich niedriger. Der Schwefelgehalt lag mit etwa 0,3 % zwar in der Größenordnung der bei den Warthesedimenten gefundenen Gehalte, da jedoch bei Ersteren der organische Anteil nur halb so groß war, ist es wahrscheinlich, dass in den Muldesedimenten der mineralisch gebundene Schwefelanteil relativ hoch ist. Dies wäre auch plausibel, wenn man den Ursprung des mineralischen Anteils mitberücksichtigt, bei dessen Genese Oxidationsprozesse wie die der Pyritverwitterung eine wesentliche Rolle spielen.

Bei den Bergwerksproben war der jeweilige Kohlenstoffgehalt sehr gering (0,3 % bis 1,3 %) und der Stickstoffgehalt kaum nachweisbar. Der Wasserstoffgehalt war aber etwa doppelt so hoch wie bei den Muldesedimenten. Dies weist zusammen mit den hohen Glühverlusten auf das Vorhandensein von mineralisch gebundenem Kristallwasser hin, was zusätzlich durch die hohen Schwefelgehalte (0,7 % bis 8,6 %) untermauert wird.

3.2.3.2 Gehalte an Schwermetallen und Arsen

Die in den Tabellen 38 bis 41 aufgeführten Elementgehalte sind mit den Multi-elementmethoden ICP-MS und TRFA nach Mikrowellendruckaufschluss der Sedimente aus der „Freiberger“, der „Zwickauer“ und der „Vereinigten Mulde“ sowie den Bergwerksproben „PN-1“, „PN-12“, „PN-11“, „PN-7“ und „PN-3“ bestimmt worden.

Hinsichtlich der notwendigen Qualitätssicherungsmaßnahmen sei auf das Kapitel 3.1.4.1 verwiesen. Die in Tabelle 14 angegebenen Nachweisgrenzen für die Sedimente gelten auch für die Mulde- und Bergwerksproben. Darüber hinaus ergaben die nach DIN 32645 [233] berechneten ICP-MS-Nachweisgrenzen für die Feststoffproben (ausgehend von 100 mg aufgeschlossenem Probenmaterial) für Uran: 0,5 µg/g und für Barium 0,7 µg/g.

Tabelle 38: Elementgehalte in den untersuchten Flusssedimenten aus der Mulde vom April 2001; Totalaufschlüsse der Feinkornfraktion (< 20 µm)

Element	Freiberger Mulde (bei Erln)	Zwickauer Mulde (bei Sermuth)	Vereinigte Mulde (bei Bad Düben)
	(Sediment < 20 µm)	(Sediment < 20 µm)	(Sediment < 20 µm)
	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]
Al	57909 ± 3688	47178 ± 2286	65235 ± 2276
As	169 ± 15	80,1 ± 8,6	184 ± 20
Ba	1120 ± 42	872 ± 32	1334 ± 64
Cd	56,3 ± 4,0	18,7 ± 1	38,3 ± 2,0
Co	24,0 ± 0,6	31,9 ± 1,2	30,8 ± 1,6
Cu	164 ± 10	154 ± 8	180 ± 12
Fe	38733 ± 3725	44462 ± 4404	42870 ± 4025
Mn	2037 ± 166	1837 ± 292	1910 ± 164
Ni	63,8 ± 5,1	106 ± 10	91,8 ± 12,9
Pb	600 ± 90	176 ± 10	563 ± 30
Sr	111 ± 4	118 ± 6	116 ± 6
U	8,6 ± 0,4	34,4 ± 5,5	27,2 ± 2,5
Zn	2551 ± 198	1673 ± 90	2283 ± 108

Vertrauensintervall der t-Verteilung (P=95%)

Tabelle 39: Elementgehalte sowie Elementverhältnisse in den untersuchten Flusssedimenten aus der Mulde vom April 2001; Totalaufschlüsse des Gesamtsedimentes (< 2 mm)

Element	Freiberger Mulde (bei Erln)		Zwickauer Mulde (bei Sermuth)		Elementverhältnisse (< 2 mm) zu (< 20 µm)	
	(Gesamtsediment < 2 mm)		(Gesamtsediment < 2 mm)		Freiberger Mulde (bei Erln)	Zwickauer Mulde (bei Sermuth)
	[µg/g]		[µg/g]		[%]	[%]
Al	35540	± 1110	35423	± 1426	61	75
As	102	± 4,5	37,9	± 6,2	60	47
Ba	746	± 22	349	± 10	67	40
Cd	12,7	± 2,2	5,1	± 0,6	23	27
Co	10,5	± 1,0	13,9	± 0,8	44	44
Cu	60,7	± 4,2	64,1	± 7,2	37	42
Fe	20840	± 1196	24492	± 3464	54	55
Mn	1174	± 72	951	± 42	58	52
Ni	22,1	± 1,3	17,0	± 1,8	35	16
Pb	265	± 42	71,8	± 2,5	44	41
Sr	75,3	± 3,4	63,4	± 3,4	68	54
U	3,9	± 0,2	15,8	± 2,1	45	46
Zn	1073	± 108	433	± 56	42	26

Vertrauensintervall der t-Verteilung (P=95%)

Vergleicht man die Elementgehalte der untersuchten Muldesedimente einzeln untereinander, so ergaben sich zunächst einmal keine großen Unterschiede zwischen ihnen. Auffällig ist aber, dass das jeweilige Gesamtsediment (< 2mm) je nach betrachtetem Element etwa 40 % bis 70 % der Gehalte der jeweiligen Feinkornfraktion (< 20 µm) aufwies. Dies ist plausibel, da sich wie erwähnt, insbesondere die Schwermetalle bevorzugt in der Feinkornfraktion anreichern. Wird als Bewertungsmaßstab wieder die LAWA-Klassifikation herangezogen, so sind die Muldesedimente in Bezug auf die Schwermetalle und insbesondere auch auf Arsen als stark belastet einzustufen. Dabei gehören die untersuchten Sedimente bezüglich ihrer Elementgehalte eher zu denen mit mittleren Gehalten [7], [8].

Im Vergleich zu den im Anhang aufgeführten Königswasseraufschlüssen der Muldesedimente (< 20 µm) waren zwar erwartungsgemäß die über die Totalaufschlüsse erhaltenen Absolutgehalte einiger Elemente um bis zu 10 % höher, jedoch änderte dieser Sachverhalt nichts an den Einstufungen in die entsprechenden LAWA-Klassen. Es ergaben sich für Arsen, Blei, Zink und Cadmium bei allen untersuchten Feinkornfraktionen der drei Muldesedimente in erster Linie die LAWA-Stufen III-IV und IV, also die beiden schlechtesten. Selbst bei den Gesamtfraktionen < 2 mm sah das Ergebnis nicht wesentlich besser aus. Für Kupfer und Nickel ergaben sich im Mittel immerhin noch Werte im Bereich der LAWA-Stufe III.

In Tabelle 40 und Tabelle 41 sind die Elementgehalte für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bergwerksproben aufgeführt. Dabei wurde wiederum von den Totalaufschlüssen ausgegangen.

Tabelle 40: Elementgehalte in den untersuchten Bergwerksproben „PN-1“, „PN-12“ und „PN-11 (braun)“ vom Juli 2001; Totalaufschlüsse

Element	PN-1 (Rotes Wasser - Sediment)	PN-12 (Fallwasser-Sediment)	PN-11 (braun)
	Sediment (< 20 µm)	Sediment (< 20 µm)	Gesamtsediment
	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]
Al	53789 ± 1784	4507 ± 182	2236 ± 68
As	27688 ± 3393	10645 ± 696	231281 ± 16950
Ba	429 ± 12	489 ± 6	63,1 ± 1,9
Cd	133 ± 10	2,7 ± 0,4	8,8 ± 0,4
Co	11,8 ± 1,3	2,5 ± 0,5	2,2 ± 0,2
Cu	747 ± 42	122 ± 5	68,6 ± 3,0
Fe	226635 ± 29040	443204 ± 24865	298695 ± 12402
Mn	3930 ± 265,5	428 ± 20	688 ± 44
Ni	18,7 ± 6,8	7,2 ± 1,9	7,2 ± 1,5
Pb	17458 ± 2664	394 ± 50,4	7301 ± 254
Sr	48,8 ± 2,6	12,6 ± 0,7	8,5 ± 0,4
U	4,0 ± 0,4	1,2 ± 0,1	< NG ± ---
Zn	19939 ± 1182	602 ± 36	1635 ± 86

Vertrauensintervall der t-Verteilung (P=95%)

Tabelle 41: Elementgehalte in den untersuchten Bergwerksproben „PN-7“ und „PN-3 (Stalaktit)“ vom Juli 2001; Totalaufschlüsse

Element	PN-7	PN-3 (Stalaktit)
	Gesamtsediment	Stalaktiten
	[µg/g]	[µg/g]
Al	59623 ± 1380	2800 ± 104
As	6414 ± 597	54428 ± 5628
Ba	1232 ± 44	< NG ± ---
Cd	319 ± 28	4,71 ± 0,36
Co	126 ± 6	0,4 ± 0,1
Cu	1858 ± 80	99,3 ± 8,2
Fe	54210 ± 3999	437407 ± 43884
Mn	55435 ± 1584	51,4 ± 6,4
Ni	112 ± 6	< NG ± ---
Pb	9870 ± 779	6275 ± 224
Sr	42,1 ± 3,2	1,2 ± 0,1
U	35,4 ± 2,5	15,7 ± 1,1
Zn	18039 ± 1215	297 ± 34

Vertrauensintervall der t-Verteilung (P=95%)

Die Bergwerksproben unterschieden sich in den Elementgehalten teilweise erheblich von den Muldesedimenten. Die Verwitterungsprozesse, die in den Gruben des Erzgebirges ablaufen, spiegeln sich deutlich in ihren Elementgehalten wider.

Bei allen waren die Eisen- und Arsengehalte sehr hoch. Während Erstere bei den Muldesedimenten ($< 20 \mu\text{m}$) zwischen 3,9 % und 4,4 % (bezogen auf die Trockenmasse) lagen, ergaben sich bei den Bergwerksproben Gehalte bis zu 44 %. Die Arsengehalte in den Muldesedimenten waren mit 80 $\mu\text{g/g}$ bis 184 $\mu\text{g/g}$ für Flusssedimente sehr hoch. Verglichen mit den Bergwerksproben, die bei stark schwankenden Fe/As-Verhältnissen Arsengehalte von 0,7 % bis über 20 % aufwiesen, waren sie aber relativ klein.

Darüber hinaus waren bei den Proben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ und „PN-7“ die Aluminium-, Blei- und Zinkgehalte relativ hoch sowie bei PN-7 zusätzlich der Mangangehalt. Höhere Bleigehalte wurden bei den Proben „PN-11 (braun)“ und „PN-3 (Stalaktit)“ gemessen.

3.2.4 Untersuchungen zu Mobilisierungsverhalten und Bindungsformen von Schwermetallen und Arsen in Sedimenten der Mulde und Krusten des Freiberger Grubenreviers mittels sequentieller chemischer Extraktion

Für die Abschätzung des Remobilisierungspotentials verschiedener toxischer Elemente aus den Muldesedimenten bzw. Feststoffproben des Freiberger Grubenreviers eignet sich wiederum das Verfahren der sequentiellen chemischen Extraktion. Obgleich diese Verfahren direkt nur operationell definierte Unterscheidungen zum Remobilisierungsverhalten einzelner Elemente zulassen, lassen sich bei einigen Extraktionsfolgen auch grobe indirekte Rückschlüsse auf das Bindungsverhalten einzelner Elemente ableiten. Da im Rahmen dieser Arbeit nicht nur das Remobilisierungsverhalten von verschiedenen Schadelementen aus den Sedimenten im Vordergrund stand, sondern gleichzeitig noch eine vergleichende Charakterisierung in Bezug auf die Spezies wichtiger Schadelemente erfolgen sollte, kamen einfache Extraktionsverfahren, wie z.B. das dreistufige Verfahren des Community Bureau of Reference (BCR) [170] hier nicht in Betracht.

3.2.4.1 Verwendete Extraktionsfolge

Eingesetzt wurde statt dessen hier wiederum das von Tessier, Campbell, Förstner, Calmano und Kersten [159], [160], [161], [162], [163], [164] entwickelte Extraktionsverfahren. Die Wahl fiel u.a. auf das Verfahren, da sich die leicht und die mäßig reduzierbar gebundenen Elemente in erster Linie den Fe- und Mn-Oxidhydraten zuordnen lassen sollen.

3.2.4.2 Untersuchte Proben

Im einzelnen untersucht wurden Sedimentproben aus der Freiberger Mulde (oberhalb der Muldenbrücke Erln) und der Zwickauer Mulde (Muldenbrücke Sermuth) sowie aus der aus der Vereinigten Mulde (Muldenbrücke Bad Düben), außerdem die Feststoffproben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“, „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ und „PN-7“ aus der „Himmelfahrt Fundgrube“ des Freiberger Grubenreviers.

3.2.4.3 Remobilisierung verschiedener Elemente aus den Muldesedimenten

Extrahiert wurden sowohl die Feinkornfraktion ($< 20 \mu\text{m}$) als auch die Gesamtsedimente ($< 2 \text{ mm}$), um Informationen darüber zu gewinnen, ob sich diese Fraktionen im Remobilisierungsverhalten grundsätzlich unterscheiden. Die Sedimentproben sind im April 2001 an drei verschiedenen Stellen entlang der Mulde entnommen worden. Die dazugehörigen, vor Ort gemessenen aquatischen Basisparameter sind im Anhang aufgeführt.

Um die Güte und damit die Aussagekraft der Extraktionen zu überprüfen, wurden die Wiederfindungsraten der einzelnen Elemente bei jeder Probe bestimmt. Dazu wurden die Mulde-Sedimente einem Totalaufschluss unterzogen. Die mittels ICP-MS erhaltenen Elementkonzentrationen wurden dann jeweils der Summe aller ebenfalls mit der ICP-MS bestimmten Elementkonzentrationen der einzelnen Extraktionslösungen (inklusive Residualfraktion) gegenübergestellt.

In Tabelle 42 bis 46 sind die Wiederfindungsraten der sequentiellen Extraktion für die aus den Muldesedimenten mobilisierten Elemente Mangan, Eisen, Arsen, Zink, Cadmium, Blei und Uran angegeben.

- **Muldesediment aus der „Freiberger Mulde“ (April 2001)**

Tabelle 42: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des Flusssediments aus der „Freiberger Mulde“ bei Erln; (Gesamtfraktion < 2 mm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen		Wiederfindung (Bzgl. Bulk)		$F_{\text{exp}}(P, f_1, f_2)$ ¹⁾	$t_{\text{exp}}(P, f)$ ²⁾
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]	[%]				
Mn	1174 \pm 40		1016 \pm 69		87 \pm 7		7,64	4,49
Fe	20840 \pm 1196		19461 \pm 1794		93 \pm 10		5,69	1,49
As	102 \pm 3		100 \pm 4		98 \pm 5		3,50	0,97
Zn	1073 \pm 108		782 \pm 94		73 \pm 11		1,92	5,90
Cd	12,7 \pm 2,8		11,0 \pm 1,0		86 \pm 20		2,76	2,75
Pb	265 \pm 42		218 \pm 33		82 \pm 18		1,57	2,69
U	3,9 \pm 0,2		3,6 \pm 0,3		93 \pm 8		7,07	1,99

Bulkanalyse (Totalaufschluss)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Tabelle 43: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des Flusssediments aus der „Freiberger Mulde“ bei Erln; (Feinkornfraktion < 20 μm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen		Wiederfindung (Bzgl. Bulk)		$F_{\text{exp}}(P, f_1, f_2)$ ¹⁾	$t_{\text{exp}}(P, f)$ ²⁾
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]	[%]				
Mn	2037 \pm 166		2309 \pm 282		113 \pm 17		7,28	1,88
Fe	38733 \pm 3725		44519 \pm 6151		115 \pm 19		6,89	1,83
As	169 \pm 15		193 \pm 22		114 \pm 16		5,33	2,11
Zn	2551 \pm 198		2457 \pm 91		96 \pm 8		1,86	1,82
Cd	56,3 \pm 4,0		50,1 \pm 4,8		89 \pm 11		3,64	2,52
Pb	600 \pm 90		555 \pm 38		92 \pm 15		2,22	2,06
U	8,6 \pm 0,4		8,0 \pm 0,5		94 \pm 8		4,41	2,01

Bulkanalyse (Totalaufschluss)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

- **Muldesediment aus der „Zwickauer Mulde“ (April 2001)**

Tabelle 44: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des Flusssediments aus der „Zwickauer Mulde“ bei Sermuth; (Gesamtfraktion < 2 mm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)	Summe aller Extraktionsphasen	Wiederfindung (Bzgl. Bulk)	$F_{\text{exp}}(P, f_1, f_2)^1)$	$t_{\text{exp}}(P, f)^2)$
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]	[%]		
Mn	951 \pm 42	936 \pm 19	98 \pm 5	1,87	1,39
Fe	24492 \pm 3464	27274 \pm 1828	111 \pm 17	1,42	2,70
As	37,9 \pm 6,2	35,9 \pm 2,4	95 \pm 17	2,74	1,37
Zn	433 \pm 56	566 \pm 65	131 \pm 23	3,41	3,92
Cd	5,1 \pm 0,6	4,7 \pm 0,5	91 \pm 13	1,59	1,91
Pb	71,8 \pm 2,5	69,8 \pm 2,7	97 \pm 5	3,00	1,41
U	15,8 \pm 2,1	14,5 \pm 0,8	91 \pm 13	2,68	2,76

Bulkanalyse (Totalaufschluss)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Tabelle 45: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des Flusssediments aus der „Zwickauer Mulde“ bei Sermuth; (Feinkornfraktion < 20 μm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)	Summe aller Extraktionsphasen	Wiederfindung (Bzgl. Bulk)	$F_{\text{exp}}(P, f_1, f_2)^1)$	$t_{\text{exp}}(P, f)^2)$
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]	[%]		
Mn	1837 \pm 292	2051 \pm 139	112 \pm 19	1,73	2,73
Fe	44462 \pm 4404	51554 \pm 6313	116 \pm 18	5,20	2,17
As	80,1 \pm 8,6	91,0 \pm 6,3	114 \pm 14	1,36	3,26
Zn	1673 \pm 90	1610 \pm 81	96 \pm 7	2,04	1,49
Cd	18,7 \pm 1,0	17,2 \pm 1,7	92 \pm 10	7,13	1,69
Pb	176 \pm 10	182 \pm 7	103 \pm 7	1,20	1,51
U	34,4 \pm 5,5	29,3 \pm 3,4	85 \pm 17	1,02	2,75

Bulkanalyse (Totalaufschluss)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

- **Muldesediment aus der „Vereinigten Mulde“ (April 2001)**

Tabelle 46: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion des Flusssediments aus der „Vereinigte Mulde“ bei Bad Düben; (Feinkornfraktion < 20 µm)

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen		Wiederfindung (Bzgl. Bulk)		$F_{\text{exp}}(P, f_1, f_2)$ ¹⁾	$t_{\text{exp}}(P, f)$ ²⁾
	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[%]			
Mn	1910 ± 164		2160 ± 174		113 ± 13		2,83	2,77
Fe	42870 ± 4025		49843 ± 6814		116 ± 19		7,25	1,99
As	184 ± 20		264 ± 20		143 ± 19		2,63	7,53
Zn	2283 ± 108		2287 ± 130		100 ± 7		3,68	0,07
Cd	38,3 ± 2,0		35,7 ± 3,0		93 ± 9		5,71	1,66
Pb	563 ± 30		537 ± 32		95 ± 8		2,94	1,52
U	27,2 ± 2,5		24,0 ± 1,5		88 ± 10		1,04	3,81

Bulkanalyse (Totalaufschluss)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Die Wiederfindungsraten lagen in einem ähnlichen Bereich wie bei den Extraktionen der Warthesedimente. Der statistische Vergleich [230], [231], [234], [235] zeigt wiederum mit 95 prozentiger Aussagesicherheit größtenteils keine signifikanten Unterschiede zwischen den Extraktionssummen und den Bulkanalysen.

Generelle leichte Unterbefunde bei einzelnen Elementen (Cd, U) lassen sich auch hier auf geringe Gehalte in den Proben zurückführen. Einzelne Über- oder Unterbefunde bei den Elementen Zink und Arsen lassen sich zurückführen auf spektrale Interferenzen sowie Matrixeinflüsse während der ICP-MS-Messungen.

Insgesamt zeigten die Wiederfindungsraten, dass im Rahmen der Methodengenauigkeit mit der gewählten Analysenmethode belastbare Ergebnisse erzielt werden.

Nachfolgend sind die prozentualen Anteile der Schadelemente in den einzelnen Fraktionen der Sedimentproben aus der Freiberger, der Zwickauer sowie der Vereinigten Mulde graphisch dargestellt. Die absoluten Elementgehalte, die in den einzelnen Fraktionen gefunden wurden, sind im Anhang verzeichnet.

- **Sedimente aus der „Freiberger Mulde“**

Die prozentualen Anteile der Schadstoffe in den einzelnen Fraktionen der Sedimentproben der Freiberger Mulde (bei Erln) sind für die Gesamtfraktion (< 2 mm) und Feinkornfraktion (< 20 µm) in Abbildung 89 und 90 dargestellt.

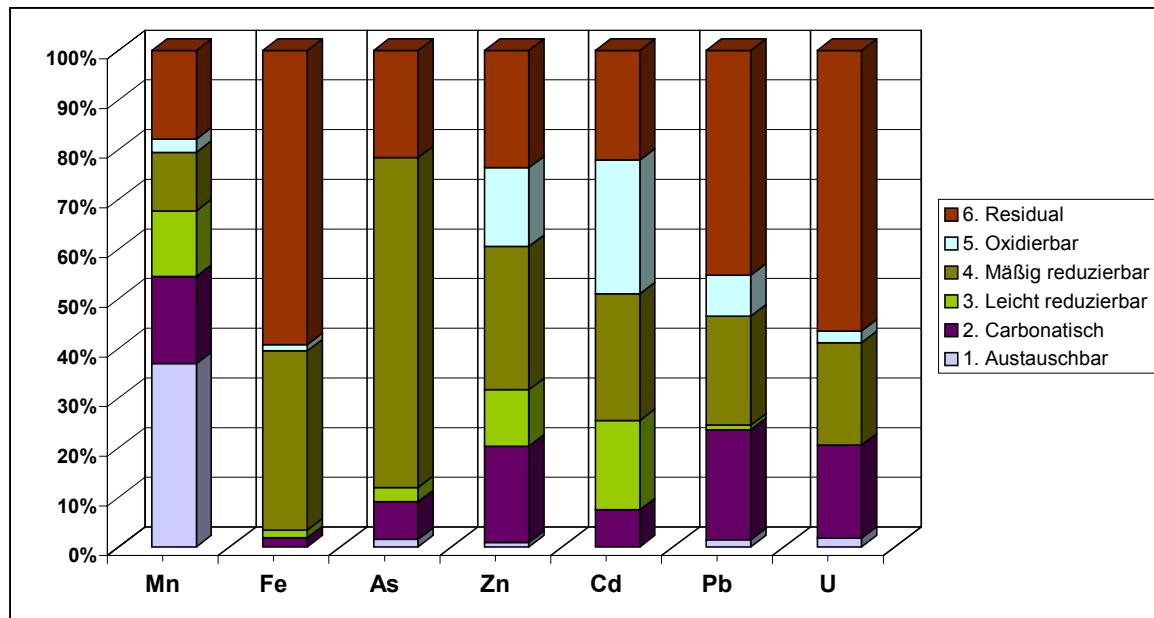


Abbildung 89: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Sedimentprobe „Freiberger Mulde (Gesamt sediment < 2 mm)“

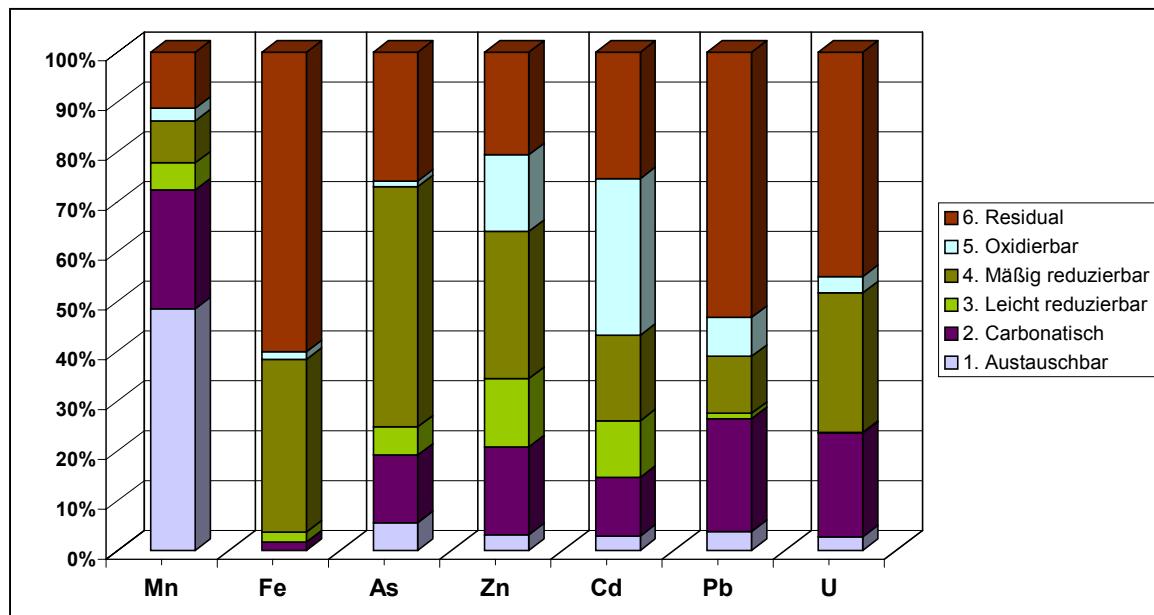


Abbildung 90: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Sedimentprobe „Freiberger Mulde (Feinkornfraktion < 20 µm)“

Generell ließ sich bei den einzelnen Elementen in beiden untersuchten Korngrößenfraktionen der Sedimentprobe aus der Freiberger Mulde (bei Erln) ein ähnliches Extraktionsverteilungsmuster erkennen, auch wenn die Absolutgehalte in der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ um den Faktor 1,7 (As und Mn), 1,9 (Fe), 2,2 (U), 2,3 (Pb), 2,4 (Zn) und 4,4 (Cd) höher waren als im Gesamtsediment $< 2 \text{ mm}$.

Im einzelnen wurde Mangan sowohl in der Fraktion $< 2 \text{ mm}$ wie auch in der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ sehr stark im ersten Extraktionsschritt (austauschbar gebundene Kationen) freigesetzt (ca. 40 % bzw. 50 %). Weiter verteilte sich Mangan in der Fraktion $< 2 \text{ mm}$ mit jeweils ca. 20 % auf die Extraktionsschritte 2 (carbonatisch gebunden), 3 und 4 (reduzierbar gebunden) bzw. 6 (Residualfraktion). In der Korngrößenfraktion $< 20 \mu\text{m}$ war der Anteil an Mangan mit ca. 24 % in der Extraktionslösung 2 (carbonatisch gebunden) größer als in den Fraktionen 3 und 4 (reduzierbar gebunden) bzw. 6 (Residualfraktion) (mit jeweils ca. 10 %). Der Anteil an oxidierbar gebundenem Mangan war in beiden Korngrößenfraktionen sehr klein ($< 3 \%$).

Eisen und Arsen wurden in beiden Korngrößenfraktionen vor allem in den Extraktionslösungen 4 (mäßig reduzierbar gebunden) und 6 (Residualfraktion) nachgewiesen. Während das Verhältnis bei Eisen jeweils etwa 1/3 zu 2/3 (Fraktion 4 zu 6) entsprach, war beim Arsen der Anteil in der Lösung 4 am größten (ca. 65 % bzw. ca. 50 %). Außerdem lag hier offensichtlich ein Anteil von etwa 10 % carbonatisch gebunden vor.

Die gut mobilisierbaren Elemente Cadmium und Zink kamen mit Ausnahme von Fraktion 1 (austauschbar gebunden, $< 3 \%$) in allen Fraktionen in der Größenordnung von ca. 10 % bis 30 % vor. Außerdem waren die prozentualen Anteile der beiden Elementgehalte an den einzelnen Extraktionslösungen in beiden Korngrößenfraktionen sehr ähnlich.

Blei und Uran lagen vorwiegend in der Residualfraktion vor (jeweils zu etwa 50 %). Darüber hinaus wurden sie durch die Extraktionslösungen 2 (carbonatisch gebunden) und 4 (mäßig reduzierbar gebunden) freigesetzt, (jeweils ungefähr zu 20 %). Blei lag zusätzlich zu ca. 8 % oxidierbar gebunden vor. Diese Verteilungen galten für beide Korngrößenfraktionen.

- **Sedimente aus der „Zwickauer Mulde“**

In Abbildung 91 und 92 sind die prozentualen Anteile der Schadstoffe in den einzelnen Fraktionen der Sedimentproben der Zwickauer Mulde (bei Sermuth) für die Gesamtfraktion ($< 2 \text{ mm}$) und Feinkornfraktion ($< 20 \mu\text{m}$) zu sehen.

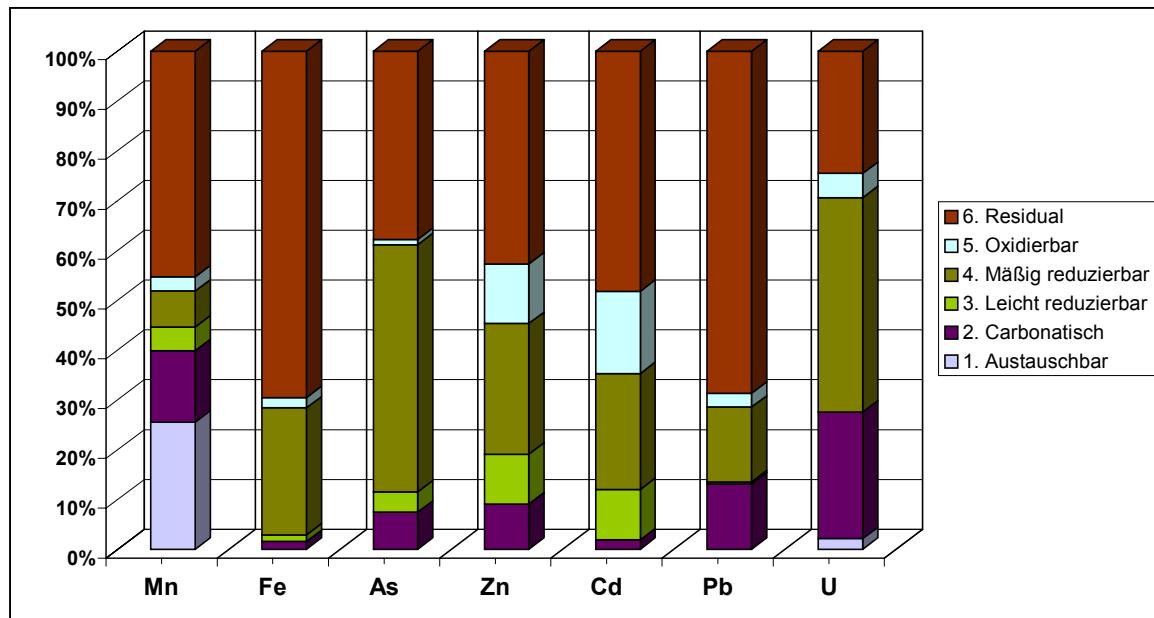


Abbildung 91: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Sedimentprobe „Zwickauer Mulde (Gesamtsediment $< 2 \text{ mm}$)“

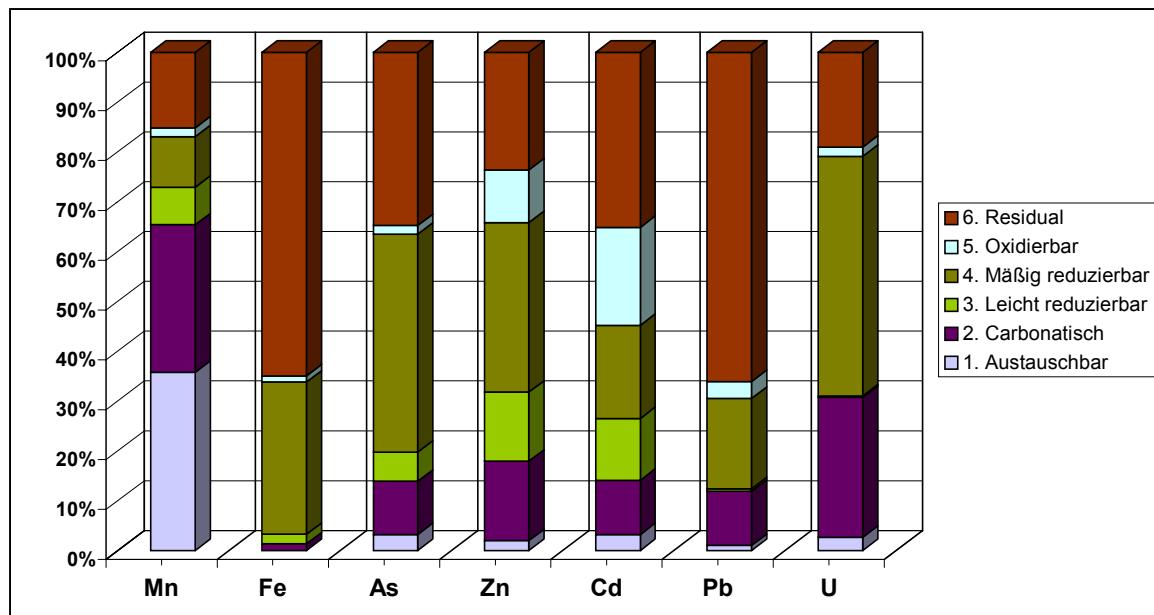


Abbildung 92: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Sedimentprobe „Zwickauer Mulde (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$)“

Bei den Sedimentproben aus der Zwickauer Mulde (bei Sermuth) zeigten beide untersuchten Korngrößenfraktionen (Gesamtsediment < 2 mm und Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$) für die einzelnen Elemente ein ähnliches Extraktionsverteilungsmuster wie die Proben aus der Freiberger Mulde. Allerdings war mit Ausnahme von Uran bei allen anderen Elementen der Residualanteil etwas höher als bei den Sedimenten der Freiberger Mulde. Die Absolutgehalte in der Korngrößenfraktion $< 20 \mu\text{m}$ der Zwickauer Mulde lagen um den Faktor 1,8 (Fe), 1,9 (Mn), 2,1 (As), 2,2 (U), 2,5 (Pb), 3,6 (Cd) und 3,9 (Zn) höher als im Gesamtsediment < 2 mm.

Beim Mangan zeigte sich für beide Korngrößenfraktionen kein so einheitliches Bild wie bei der Freiberger Mulde. Es wurde in beiden Korngrößenfraktionen stark im ersten Extraktionsschritt (austauschbar gebundene Kationen) freigesetzt (< 2 mm: ca. 25 % bzw. $< 20 \mu\text{m}$: ca. 35 %). Während der Residualanteil in der Fraktion < 2 mm jedoch 45 % betrug, waren es in der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ nur 15 %. Hier zeigte sich Mangan zu knapp 30 % carbonatisch gebunden, während es in der Fraktion < 2 mm nur ca. 15 % war. Der Anteil in den Extraktionslösungen 3 und 4 (reduzierbar gebunden) lag bei ca. 12 % (< 2 mm) bzw. ca. 18 % ($< 20 \mu\text{m}$). Der Anteil an oxidierbar gebundenem Mangan war in den zwei Fraktionen wieder sehr klein.

Eisen und Arsen lagen in beiden Korngrößenfraktionen hauptsächlich mäßig reduzierbar bzw. residual gebunden vor. Während das Verhältnis bei Eisen jeweils wieder etwa 1/3 zu 2/3 entsprach, war der Anteil an mäßig reduzierbar gebundenem Arsen am größten (ca. 50 % bzw. ca. 45 %). Wieder lag ein Anteil von ungefähr 10 % carbonatisch gebunden vor.

Cadmium und Zink kamen mit Ausnahme von Extraktionslösung 1 (austauschbar gebunden, < 4 %) in fast allen Fraktionen in der Größenordnung von 10 % bis 40 % vor. Jedoch war Cadmium bei der Korngrößenfraktion < 2 mm in der Extraktionslösung 2 (carbonatisch gebunden) kaum nachzuweisen, während der Anteil in der Residualfraktion fast 50 % betrug.

Blei lag in beiden Korngrößenfraktionen vorwiegend in der Residualfraktion vor (jeweils zu etwa 2/3). Darüber hinaus wurde es durch die Extraktionslösungen 2 (carbonatisch gebunden) und 4 (mäßig reduzierbar gebunden) freigesetzt, (jeweils ungefähr zu 10 % bis 15 %). Der Anteil von oxidierbar bzw. austauschbar gebundenem Blei war vernachlässigbar klein.

Uran verteilte sich sowohl in der Korngrößenfraktion < 2 mm als auch in der Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ auf die Extraktionslösungen 2 (carbonatisch gebunden, ca. 25 % und 30 %), 4 (mäßig reduzierbar gebunden, ca. 45 % und 50 %) und 6 (Residualfraktion, ca. 25 % und 20 %).

- **Sediment aus der „Vereinigten Mulde“**

In Abbildung 93 sind die prozentualen Anteile der Schadstoffe in den einzelnen Fraktionen der Sedimentproben der Vereinigten Mulde (bei Bad Düben) für die Feinkornfraktion ($< 20 \mu\text{m}$) dargestellt. Die Extraktion einer Gesamtfraktion war mangels Masse nicht möglich. Die Originalprobe wurde vollständig für die fraktionierte Siebung benötigt.

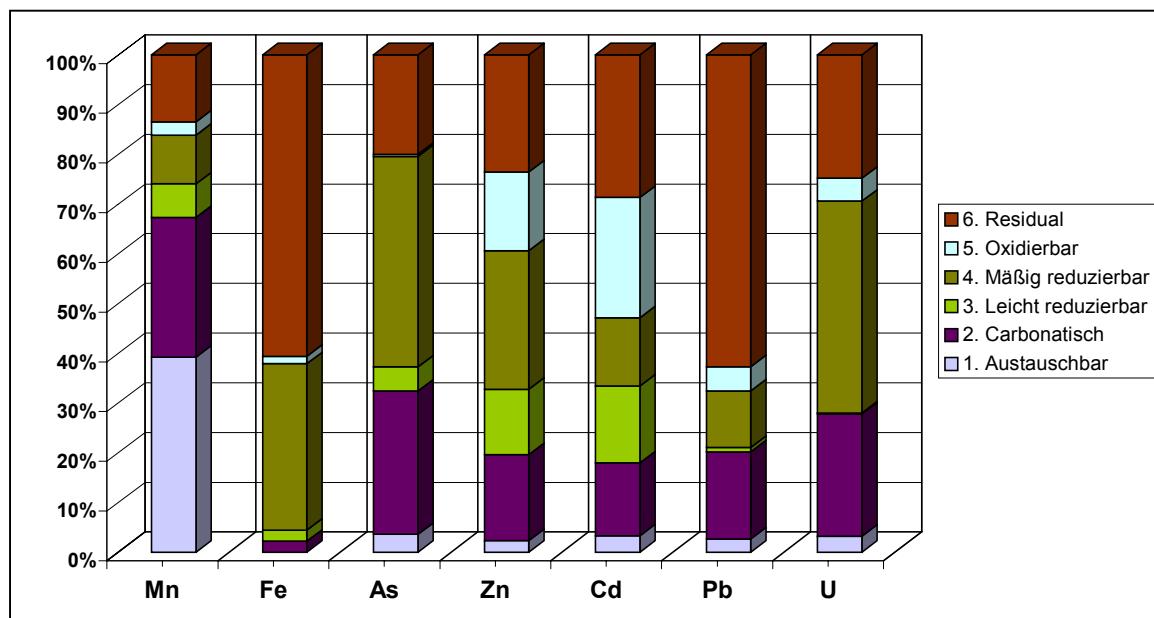


Abbildung 93: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Sedimentprobe „Vereinigte Mulde (Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$)“

Auch hier wurde Mangan sehr stark im ersten Extraktionsschritt (austauschbar gebundene Kationen) freigesetzt (ca. 40 %). Etwa 30 % lagen carbonatisch gebunden vor. Jeweils weitere 15 % waren reduzierbar bzw. residual gebunden. Der Anteil an oxidierbar gebundenem Mangan war auch hier sehr klein (< 3 %).

Eisen und Arsen waren wieder vor allem in den Extraktionslösungen 4 (mäßig reduzierbar gebunden) und 6 (Residualfraktion) nachzuweisen. Während das Verhältnis bei Eisen auch hier etwa 1/3 zu 2/3 entsprach, war der Anteil beim Arsen mit rund 40 % in der Lösung 4 am größten. Außerdem war der Anteil an carbonatisch gebundenem Arsen bei dieser Probe mit fast 30 % größer als bei den beiden anderen Mulde-Sedimenten.

Cadmium und Zink kamen wieder in fast allen Extraktionslösungen zwischen 10 % und 30 % vor. Ausnahmen bildeten auch hier die austauschbar gebundenen Kationen mit < 3,5 %. Blei lag wieder zu etwa 2/3 in der Residualfraktion vor. Daneben wurde es zu knapp 20 % durch die Extraktionslösung 2 (carbonatisch gebunden) und zu gut 10 %

durch die Lösung 4 (mäßig reduzierbar gebunden) remobilisiert. Der Anteil an oxidierbar bzw. austauschbar gebundenem Blei entsprach zusammen weniger als 8 %.

Uran war mit gut 40 % zum Großteil in der Extraktionslösung 4 (mäßig reduzierbar gebunden) zu finden. Darüber hinaus wurde es aber auch jeweils zu 25 % in den Extraktionslösungen 2 (carbonatisch gebunden) und 6 (Residualfraktion) nachgewiesen.

Fazit für die Extraktionsuntersuchungen an den Muldesedimenten:

Trotz geringerer Gehalte zeigte sich für die untersuchten Sedimente bei der jeweiligen Gesamtfraktion < 2 mm kein grundsätzlich anderes Extraktionsverteilungsmuster der einzelnen Elemente als in der Fraktion < 20 µm. Bei den absoluten Gehalten gilt dabei generell: Fe > Mn und Zn > Pb > As > Cd > U, wobei Eisen mit 2,0 % bis 4,4 % (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse) in den Sedimenten vorhanden war, während z.B. die Arsengehalte zwischen 38 µg/g und 184 µg/g (je Sediment) lagen.

Vergleicht man die Verteilungsmuster der einzelnen Elemente aus den Feinkornfraktionen untereinander, so zeigen sich auch hier teilweise deutliche Ähnlichkeiten. Eisen ergab bei allen Proben ein beinahe identisches Muster (jeweils über 50 % residual gebunden bzw. 30 % mäßig reduzierbar gebunden). Auch Arsen war bei der „Freiberger Mulde“ und der „Zwickauer Mulde“ größtenteils residual bzw. mäßig reduzierbar gebunden. Lediglich bei dem Sediment aus der Vereinigten Mulde war außerdem ein größerer Teil (ca. 25 %) carbonatisch gebunden.

Mangan wurde bei allen Feinkornfraktionen hauptsächlich in den ersten beiden Extraktionsschritten (austauschbar gebundene Kationen bzw. carbonatisch gebundene Anteile) mobilisiert. Während die Summen dieser beiden Extraktionsschritte mit 60 % bis 70 % ähnlich waren, ergaben sich je nach Sediment Unterschiede im Verhältnis zueinander.

Die ebenfalls leicht mobilisierbaren Elemente Zink und Cadmium waren jeweils in allen Fraktionen nachzuweisen. Auch hier ergaben sich jedoch Unterschiede in den Verhältnissen zueinander. Beim Cadmium war generell der oxidierbar gebundene Anteil etwas größer und der mäßig reduzierbare bzw. der carbonatisch gebundene Anteil etwas kleiner als beim Zink.

Blei wiederum lag bei allen Sedimenten < 20 µm größtenteils residual gebunden vor („Freiberger Mulde“: 50 %, „Zwickauer Mulde“ und Vereinigte Mulde: jeweils 70 %).

Uran kam in den untersuchten Mulde-Sedimenten hauptsächlich carbonatisch gebunden, mäßig reduzierbar gebunden und residual gebunden vor. Hier waren je nach Probe ebenfalls unterschiedliche Verhältnisse vorzufinden.

Die Extraktionsergebnisse lassen insgesamt vermuten, dass trotz einiger Unterschiede in der Elementzusammensetzung Eisen und Arsen in allen untersuchten Sedimenten jeweils ähnlich gebunden sind. Dieses Bindungsverhalten unterscheidet sich deutlich von dem der anderen Elemente.

3.2.4.4 Remobilisierung verschiedener Elemente aus den Krusten des Freiberger Grubenreviers

Zusätzlich zu den Muldesedimenten wurden die Feststoffproben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ und die „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ und „PN-7“ aus der „Himmelfahrt Fundgrube“ mit der phasenspezifischen Extraktionssequenz behandelt, um das Mobilisierungsverhalten und damit indirekt auch die Bindungssituation der betrachteten Elemente in den Sedimenten der Mulde vergleichen zu können. Aufgrund der Genese der Untertageproben aus dem Freiberger Grubenrevier und der Elementgehalte standen dabei die Elemente Eisen und Arsen im Vordergrund der Untersuchungen.

Um die Güte und damit die Aussagekraft auch dieser Extraktionen zu überprüfen, wurden die Proben wiederum zusätzlich totalaufgeschlossen und die Wiederfindungsraten der einzelnen Elemente bestimmt. Die mittels ICP-MS erhaltenen Elementkonzentrationen wurden der jeweiligen Summe aller Elementkonzentrationen der einzelnen Extraktionslösungen (einschließlich Residualfraktion) gegenübergestellt.

In Tabelle 47 bis 49 sind die Wiederfindungsraten der sequentiellen Extraktion der aus den Bergwerksproben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“, „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ und „PN-7“ remobilisierten Elemente Mangan, Eisen, Arsen, Zink, Cadmium, Blei und Uran angegeben.

Tabelle 47: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ aus der „Himmelfahrt Fundgrube“ des Freiberger Grubenreviers

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen	Wiederfindung (Bzgl. Bulk)	$F_{\text{exp}}(P, f_1, f_2)$ ¹⁾	$t_{\text{exp}}(P, f)$ ²⁾
	[$\mu\text{g/g}$]	[$\mu\text{g/g}$]				
Mn	3930 \pm 266		4127 \pm 478	105 \pm 14	8,19	0,80
Fe	226635 \pm 29040		302768 \pm 30404	134 \pm 22	2,77	4,82
As	27688 \pm 3393		32685 \pm 3485	118 \pm 19	2,67	2,76
Zn	19939 \pm 1182		19658 \pm 1582	99 \pm 10	4,53	0,34
Cd	133 \pm 10		117 \pm 16	88 \pm 14	6,57	1,99
Pb	17458 \pm 2664		24342 \pm 4837	139 \pm 35	8,34	2,77
U	4,0 \pm 0,4		4,7 \pm 0,4	119 \pm 16	3,18	3,37

Bulkanalyse (Totalaufschluss)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Tabelle 48: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ aus der „Himmelfahrt Fundgrube“ des Freiberger Grubenreviers

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen		Wiederfindung (Bzgl. Bulk)		$F_{\text{exp}}(P, f_1, f_2)^1)$	$t_{\text{exp}}(P, f)^2)$
	[µg/g]		[µg/g]		[%]			
Mn	428	± 20	427	± 27	100	± 8	4,63	0,10
Fe	443204	± 24865	446454	± 17181	101	± 7	1,21	0,35
As	10645	± 696	12796	± 954	120	± 12	4,75	4,33
Zn	602	± 36	542	± 46	90	± 9	4,07	2,53
Cd	2,7	± 0,4	2,5	± 0,1	93	± 16	3,11	2,04
Pb	394	± 50	470	± 71	119	± 24	5,02	2,06
U	1,2	± 0,1	1,1	± 0,0	99	± 7	1,39	0,46

Bulkanalyse (Totalaufschluss)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Tabelle 49: Wiederfindungsraten bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-7“ aus der „Himmelfahrt Fundgrube“ des Freiberger Grubenreviers

Element	Elementgehalt im Sediment (Bulk)		Summe aller Extraktionsphasen		Wiederfindung (Bzgl. Bulk)		$F_{\text{exp}}(P, f_1, f_2)^1)$	$t_{\text{exp}}(P, f)^2)$
	[µg/g]		[µg/g]		[%]			
Mn	55435	± 1584	55567	± 1948	100	± 5	3,82	0,13
Fe	54210	± 3999	61550	± 5821	114	± 14	5,36	2,45
As	6414	± 597	7096	± 543	111	± 13	2,09	2,40
Zn	18039	± 1215	16313	± 1684	90	± 11	4,86	1,99
Cd	319	± 28	263	± 27	83	± 11	2,32	3,96
Pb	9870	± 779	8662	± 1322	88	± 15	7,29	1,78
U	35,4	± 2,5	28,3	± 3,7	80	± 12	5,69	3,70

Bulkanalyse (Totalaufschluss)

Summe der Extraktionen: Fehler über Fehlerfortpflanzung der einzelnen Extraktionsschritte berechnet

Prüfung: Summe aller Extraktionsschritte gegenüber Bulkanalyse:

¹⁾ Varianzen-F-Test: Prüfgröße F_{exp} zu vergleichen mit $F(P=95\%, f_1=23, f_2=3)$: 8,46 bzw. $F(P=99\%, f_1=23, f_2=3)$: 26,6

²⁾ Mittelwert-t-Test: Prüfgröße t_{exp} zu vergleichen mit $t(P=95\%, f=26)$: 2,06 bzw. $t(P=99\%, f=26)$: 2,78

Der statistische Vergleich [230], [231], [234], [235] der Summe aller Extraktionsschritte mit den Bulkanalysen zeigt, dass die gewählte Extraktionssequenz sich auch für Proben mit deutlich höheren Schwermetallgehalten als in den Muldesedimenten anwenden lässt. Generelle leichte Fehlbefunde bei einzelnen Elementen können hier jedoch neben den geringen Gehalten in den Proben (wie beim Uran) insbesondere auch durch Matrixeffekte zustande kommen. Da die Gehalte an Eisen und Arsen und zum Teil auch an Mangan, Zink und Blei sehr hoch waren, mussten die Proben für die ICP-MS-Messung entsprechend

herunterverdünnt werden. Damit werden aber unter Umständen die gering konzentrierten Elemente unter ihre jeweilige Nachweisgrenze gedrückt. Insgesamt zeigten die angegebenen Wiederfindungsraten, dass trotz etlicher Störeffekte, bedingt durch die teils sehr hohen Elementgehalte, mit der gewählten Analysenmethode belastbare Ergebnisse erzielt wurden. Im Folgenden sind die erhaltenen prozentualen Anteile der Schadstoffe in den einzelnen Fraktionen der Proben graphisch dargestellt. Die absoluten Elementgehalte, die in den einzelnen Fraktionen gefunden wurden, sind wiederum im Anhang aufgeführt.

- **Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“**

Die prozentualen Anteile der Schadstoffe in den einzelnen Fraktionen der Bergwerksprobe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ sind in der Abbildung 94 dargestellt.

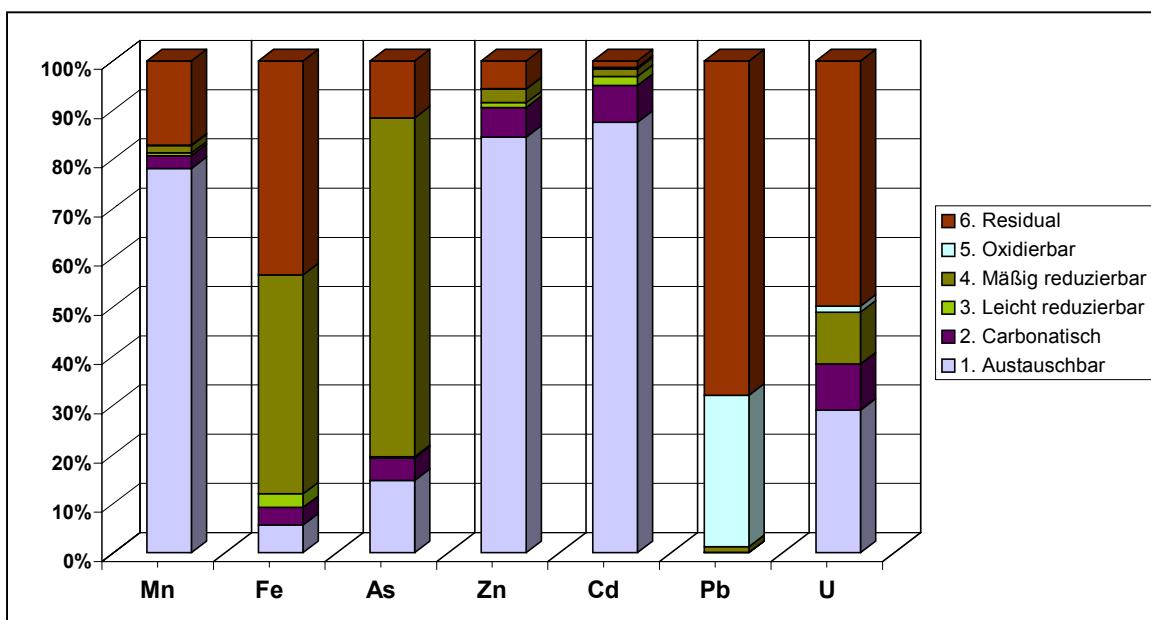


Abbildung 94: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“

Mangan wurde aus der Korngrößenfraktion $< 20 \mu\text{m}$ zu etwas unter 80 % als austauschbar gebundener Anteil freigesetzt und zu knapp 20 % im Residualanteil gefunden. Die Summe aller übrigen Anteile lag bei $< 5\%$.

Eisen und Arsen wurden am stärksten in der Extraktionslösung 4 (mäßig reduzierbar gebunden) nachgewiesen. Während beim Eisen mit etwa 45 % ein fast ebenso großer Anteil residual gebunden vorlag, waren es beim Arsen nur gut 10 %. Hier waren etwa 70 % mäßig reduzierbar gebunden. Beim Eisen verteilten sich die restlichen 10 % auf die austauschbar gebundenen, die carbonatisch gebundenen und die leicht reduzierbar gebundenen Anteile, beim Arsen hingegen war der austauschbar gebundene Anteil mit etwa 15 % ungefähr so groß wie der Residualanteil.

Cadmium und Zink zeigten ein ähnliches Extraktionsverteilungsmuster. Mit über 80 % waren sie durch die Extraktionslösung 1 (austauschbar gebunden) mobilisiert worden. Nur ein Anteil von < 10 % war carbonatisch bzw. residual gebunden.

Blei lag mit einem Verhältnis von 1/3 zu 2/3 vollständig als oxidierbar gebundener bzw. residual gebundener Anteil vor.

Uran verteilte sich mit 50 % auf die Residualfraktion, mit 30 % auf die austauschbar gebundenen Anteile und mit jeweils 10 % auf die carbonatisch gebundenen und die mäßig reduzierbar gebundenen Anteile.

- **Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“**

In der Abbildung 95 sind die prozentualen Anteile der Schadstoffe in den einzelnen Fraktionen der Bergwerksprobe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ wiedergegeben.

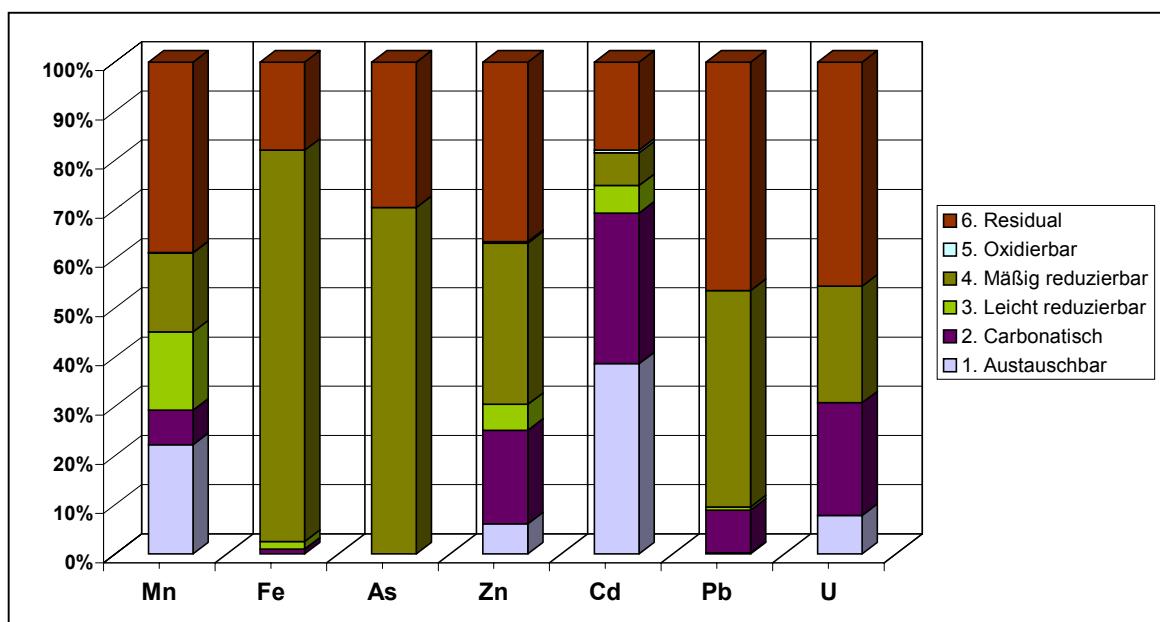


Abbildung 95: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“

Mangan wurde in der Korngrößenfraktion < 20 µm zu etwa 40 % in dem Residualanteil gefunden. Daneben wurde es mit einem Anteil von etwa 20 % durch den ersten Extraktionsschritt (austauschbar gebundene Kationen) freigesetzt. Außerdem lag es zu gleichen Teilen (jeweils 16 %) in den beiden Extraktionslösungen mit den reduzierbar gebundenen Anteilen vor. Der Anteil an carbonatisch gebundenem Mangan lag bei 7 %. Oxidierbar gebundenes Mangan war nicht nachzuweisen.

Eisen und Arsen wurden fast ausschließlich in den Extraktionslösungen 4 (mäßig reduzierbar gebunden) und 6 (Residualfraktion) nachgewiesen. Das Verhältnis entsprach etwa 80 % zu 20 % bei Eisen und ca. 70 % zu 30 % beim Arsen.

Zink und Blei lagen jeweils zu gleichen Teilen in den Extraktionslösungen 4 (mäßig reduzierbar gebunden) und 6 (Residualfraktion) vor. Während es bei Zink jeweils etwa 35 % waren, entsprach der Anteil bei Blei jeweils ca. 45 %. Bei Letzterem lagen daneben noch ca. 9 % carbonatisch gebunden vor. Zink wurde zusätzlich zu etwa 20 % durch die Extraktionslösung 2 (carbonatisch gebunden), und zu jeweils 5 % aus den Extraktionslösungen 1 (austauschbar gebunden) und 3 (leicht reduzierbar gebunden) mobilisiert.

Cadmium zeigte ein etwas anderes Mobilisierungsverhalten als Zink. Der Anteil an austauschbar gebundenem Cadmium lag hier bei etwa 40 %, der von carbonatisch gebundenem bei 30 %. Daneben kam es zu knapp 20 % in der Residualfraktion und zu jeweils ungefähr 5 % in den beiden Extraktionslösungen mit den reduzierbar gebundenen Anteilen vor.

Uran war mit 45 % zum Großteil in der Residualfraktion zu finden. Darüber hinaus war jeweils ein Anteil von etwas über 20 % in den Extraktionslösungen 2 (carbonatisch gebunden) und 4 (mäßig reduzierbar gebunden) zu finden. Etwa 10 % des Urans wurde durch die Extraktionslösung 1 (austauschbar gebunden) freigesetzt.

- **Probe „PN-7“**

Die prozentualen Anteile der Schadstoffe in den einzelnen Fraktionen der Bergwerksprobe „PN-7“ sind in der Abbildung 96 dargestellt.

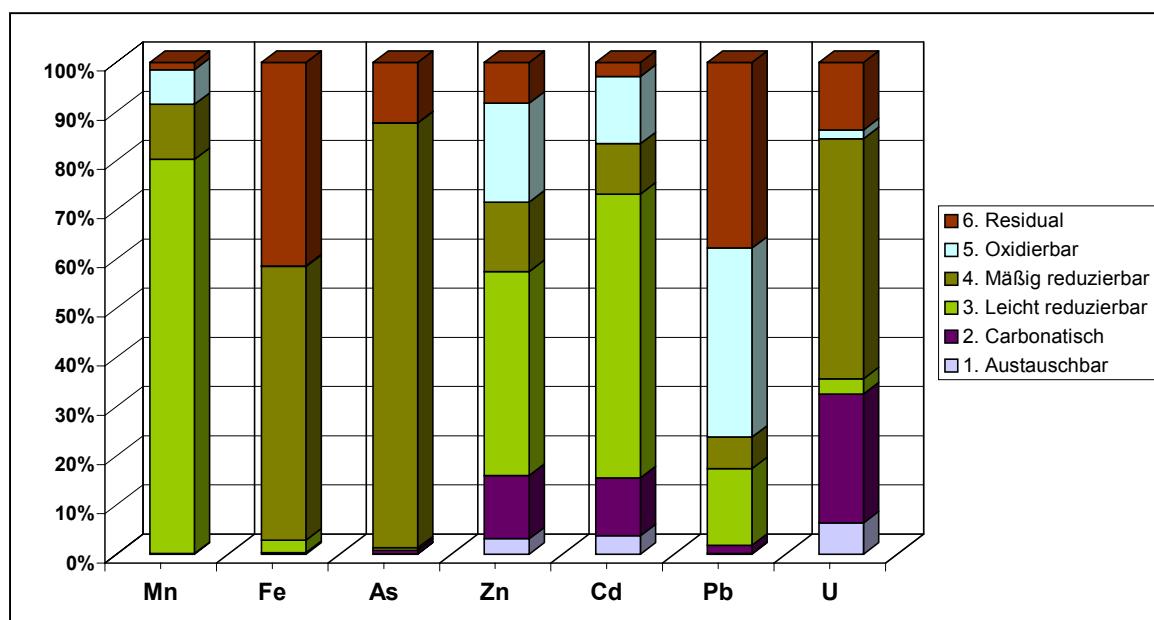


Abbildung 96: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion der Probe „PN-7“

Mangan wurde zu 80 % als leicht reduzierbar gebundener Anteil freigesetzt. Außerdem wurde es zu gut 10 % als mäßig reduzierbar gebundener Anteil und zu knapp 10 % als Residualanteil gefunden.

Eisen und Arsen wurden wieder am stärksten in der Extraktionslösung 4 (mäßig reduzierbar gebunden) nachgewiesen. Beim Eisen lag dieser Anteil bei 55 %, während ein Anteil von über 40 % residual gebunden vorlag. Beim Arsen war der mäßig gebundene Anteil größer als 80 %, der Residualanteil jedoch nur gut 10 %.

Die Elemente Cadmium und Zink wurden am deutlichsten durch die Extraktionslösung 3 (leicht reduzierbar gebundene Anteile) mobilisiert. Beim Zink lag der Anteil bei etwa 40 % beim Cadmium bei fast 60 %. Zusätzlich waren beim Zink jeweils ca. 10 – 20 % carbonatisch gebunden, mäßig reduzierbar gebunden, oxidierbar gebunden und residual gebunden. Beim Cadmium lagen jeweils etwa 10 % carbonatisch gebunden, mäßig reduzierbar gebunden und oxidierbar gebunden vor, während der Residualanteil < 3 % betrug.

Blei lag mit jeweils knapp 40 % als oxidierbar gebundener und residual gebundener Anteil vor. Außerdem entsprach der reduzierbar gebundene Anteil zusammen gut 20 %.

Uran verteilte sich vor allem auf die mäßig reduzierbar gebundenen (50 %) und die carbonatisch gebundenen Anteile (gut 25 %) sowie auf die Residualfraktion (ca. 15 %).

Fazit der Extraktionsuntersuchungen an den Bergwerksproben:

Trotz unterschiedlicher Fe/As-Verhältnisse zeigen beide Elemente auch bei den untersuchten Proben aus der „Himmelfahrt Fundgrube“ sehr ähnliche Extraktionsmuster. Diese unterscheiden sich wiederum deutlich von den Mustern der übrigen Elemente. Während Eisen und Arsen fast ausschließlich in den Extraktionslösungen 4 (mäßig reduzierbar gebunden) und 6 (Residualfraktion) nachgewiesen wurden, lagen z.B. Cadmium und Zink in der Probe „PN-1“ vor allem austauschbar gebunden vor. Auch das Extraktionsverhalten von Mangan, Blei und Uran war nicht vergleichbar mit dem von Arsen und Eisen.

Das gemeinsame Auftreten in den gleichen Fraktionen lässt wie schon bei den Muldesedimenten vermuten, dass Eisen und Arsen jeweils ähnlich gebunden sind und dass sich dieses Bindungsverhalten deutlich von dem der anderen Elemente unterscheidet.

Das Auftreten beider Elementen in den oben erwähnten Fraktionen deutet weiter darauf hin, dass Oxidhydrate und andere Mineralien eine wichtige Rolle spielen. Dies gilt es im Folgenden mit anderen Methoden der Speziesanalytik, die einen präziseren Einblick in die Bindungssituation ermöglichen, genauer zu untersuchen.

3.2.5 Bestimmung der Bindungsformen von Arsen und Eisen in Sedimenten der Mulde und Krusten der Freiberger Minenregion durch XAFS-Untersuchungen

Um zu klären, ob die über das gewählte Extraktionsverfahren erfolgte Zuordnung der offensichtlich vor allem reduzierbar gebundenen Elemente Arsen und Eisen zu der Bindungsform der Oxidhydrate tatsächlich zutrifft, d.h. ob Arsen und Eisen gemeinsam und reduzierbar, also in hohen Oxidationsstufen gebunden vorliegen und ob dabei Eisenoxidhydrate in mineralisch kristalliner oder amorpher Form eine Rolle spielen, wurde ein Verfahren benötigt, dass es erlaubte, einerseits die jeweiligen Sedimente als Ganzes (und wenn möglich zerstörungsfrei) zu untersuchen und andererseits auch Informationen über Bindungsarten und -zustände von Elementen in komplexen Matrices zu gewinnen, die (wie im Falle von Arsen in den Muldesedimenten) nur in geringen Absolutgehalten (hier 80 µg/g bis 180 µg/g) vorhanden sind.

Die klassischen physikalischen Verfahren Methoden der Mineralogie, wie z.B. die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRD) kommen hierbei deutlich an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit. Besser geeignet für diese Aufgabe sind Verfahren der Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalyse (XAFS). Daher wurden an diesen Proben Strukturuntersuchungen mit Hilfe der „X-ray Absorption Near Edge Structure“ (XANES)-Spektroskopie und der „Extended X-ray Absorption Fine Structure“ (EXAFS)-Spektroskopie durchgeführt.

Dabei sollten über Auswertung der Nahkantenstruktur (XANES) Aussagen über den Oxidationszustand von Eisen und Arsen gewonnen sowie mögliche Hauptkomponenten der Proben identifiziert werden. Über die Auswertung des fernen Kantenbereich (EXAFS) sollten Aussagen über die Art, den Abstand und die Anzahl der jeweiligen Nachbaratome von Arsen bzw. Eisen gewonnen werden.

3.2.5.1 Eisen- und Arsen-Mineralien im Freiberger Grubenrevier

Dazu musste zunächst geklärt werden, wie Eisen und Arsen in der Natur vorkommen und welche Eisen- bzw. Arsenmineralien generell im Freiberger Grubenrevier beobachtet werden. Aus dem Magma abgeschiedene, eisenhaltige Gesteine enthalten Eisen in der Regel in der Oxidationsstufe +II, während die Verwitterungsprodukte meist Eisen(III) aufweisen [237]. Zu den häufig in Gesteinen vorkommenden Eisenmineralien, die auch im Gebiet des Freiberger Grubenreviers eine entscheidende Rolle spielen [8], zählt der Pyrit (Eisenkies bzw. Schwefelkies) FeS_2 [237], [238], [239].

Der ebenfalls in großen Erzlagerstätten [237] vorkommende Magnetit (Magneteisenstein) Fe_3O_4 ist dagegen ein reines Eisenoxidmineral. Die eindeutigere Formel „ $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ “ zeigt, dass es sich hierbei um ein Eisen(II)-Eisen(III)mischoxid handelt.

Bei den Eisen(III)oxiden bzw. Eisen(III)oxidhydraten gibt es eine ganze Reihe von verschiedenen Mineralien. Im Deutschen wird dabei unterschieden zwischen dem Roteisenstein (Fe_2O_3), zu dem auch der Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) zählt und dem Brauneisenstein ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, mit n ca. 1,5). Zu den hüttenmännisch wichtigen Abarten des Bauneisensteins gehört außerdem der Limonit. Hauptbestandteile des Limonits sind wiederum der Goethit (Nadeleisenerz: ($\alpha\text{-FeO(OH)}$)) und der Lepidokrokit (tafelförmiger Rubinglimmer: ($\gamma\text{-FeO(OH)}$)) [237]. Sie gelten als reine Eisenoxidhydrate („ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “).

In Gegenwart von Sulfat, das u.a. als Produkt bei der Sulfidoxidation entsteht, ist Jarosit ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) [8], [238], [239] ein weiteres, in Erzen häufiger anzutreffendes Eisenmineral. Hier weist Fe ebenfalls eine Oxidationsstufe von III auf. Je nach Herkunft sind zusätzlich verschiedene Untergruppen (Natro-, Ammonio-, Plumbo-, Argento-jarosit [238], [239]) bekannt.

Darüber hinaus wurden in sauren Minenwässern die Eisenmineralien Ferrihydrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) [240] und Schwertmannit ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) [241] nachgewiesen. Vieles deutet jedoch darauf hin, dass diese Mineralien nur Zwischenprodukte auf dem Weg zur Goethitbildung sind [8], [237], [242].

Zu den natürlich vorkommenden Arsenmineralien zählt der Arsenolith (Arsenikblüte) und das Caudetit. Beide bestehen aus Arsentstrioxid (As_2O_3) mit einer Oxidationsstufe von +III für das Arsen. Ersteres ist kubisch und letzteres monoklin aufgebaut [237], [238], [239]. Darüber hinaus gibt es eine Reihe von Metallarseniden und –arsenaten. Weit verbreitet ist dabei das Arsenopyrit oder Arsenkies ($\text{Fe}[\text{AsS}]$), das eigentlich ein gemischtes Asenid-Sulfid „ $\text{FeAs}_2 \cdot \text{FeS}_2$ “ [237] ist. Schwefelfreie Arsenide, wie z.B. das Löllingit, oder Arsenikalkies ($\text{Fe}[\text{As}_2]$) sind ebenfalls bekannt.

Ein in der Natur häufiger vorkommendes, relativ stabiles Metallarsenat ist das Skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) [8]. Dieses Mineral weist die für Arsenate typische tetraedrische Koordination des As sowie eine Oxidationsstufe von +V für Arsen bzw. +III für Eisen auf [237], [238], [242], [243].

Neben dem Skorodit konnten in sauren Minenwässern teilweise auch Kankit ($\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$), Zykait ($\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$), Bukovskyit ($\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) sowie amorphes Pitticit ($\text{Fe(III)-(OH)-(AsO}_4\text{)-(SO}_4\text{)-(PO}_4\text{)} \cdot n \text{H}_2\text{O}$) beobachtet werden [8], [242]. Es waren aber entweder nicht sehr stabile Zwischenprodukte oder sie waren eher selten.

Natürlich vorkommende Proben bestehen häufig aus Mischphasen verschiedener Mineralien und Gesteine und weisen somit Mischstrukturen auf, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie keine idealen Festkörperstrukturen besitzen.

Nähern kann man sich diesen Strukturen, indem man auf der einen Seite vergleiche mit den auch strukturell bekannten reinen Mineralien anstellt und auf der anderen Seite Untersuchungen mit synthetisch erzeugten Fällungsprodukten heranzieht.

So ist aus experimentellen Versuchen [237], [244], [245], [246] bekannt, dass aus wässrigen Fe(III)-Salzlösungen mit Natronlauge braunes, amorphes Eisen(III)oxidhydrat ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$) ausfällt, das sich langsam in das natürlich vorkommende Goethit ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) umwandelt [237]. Bei diesen Fällungsprodukten kann das Eisen(III)ion oktaedrisch von Sauerstoff bzw. OH-Gruppen koordiniert sein [247]. Beim Erwärmen kann dann Goethit letztendlich in Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) übergehen, das in der Korund-Struktur kristallisiert [237]. Werden diese Fällungen in Gegenwart von Arsenationen durchgeführt, so können sich definierte Überstrukturen ausbilden, die durch die Einlagerung des tetraedrischen Arsenats in das oktaedrische Eisenoxidhydrat zustande kommen [247], [15].

Einige dieser möglichen Strukturen von Verbindungen zwischen Eisenoxydhydraten und Arsenaten sind in Abbildung 97 als idealisierte Geometrien mit den dazugehörigen theoretischen Bindungsabständen dargestellt.

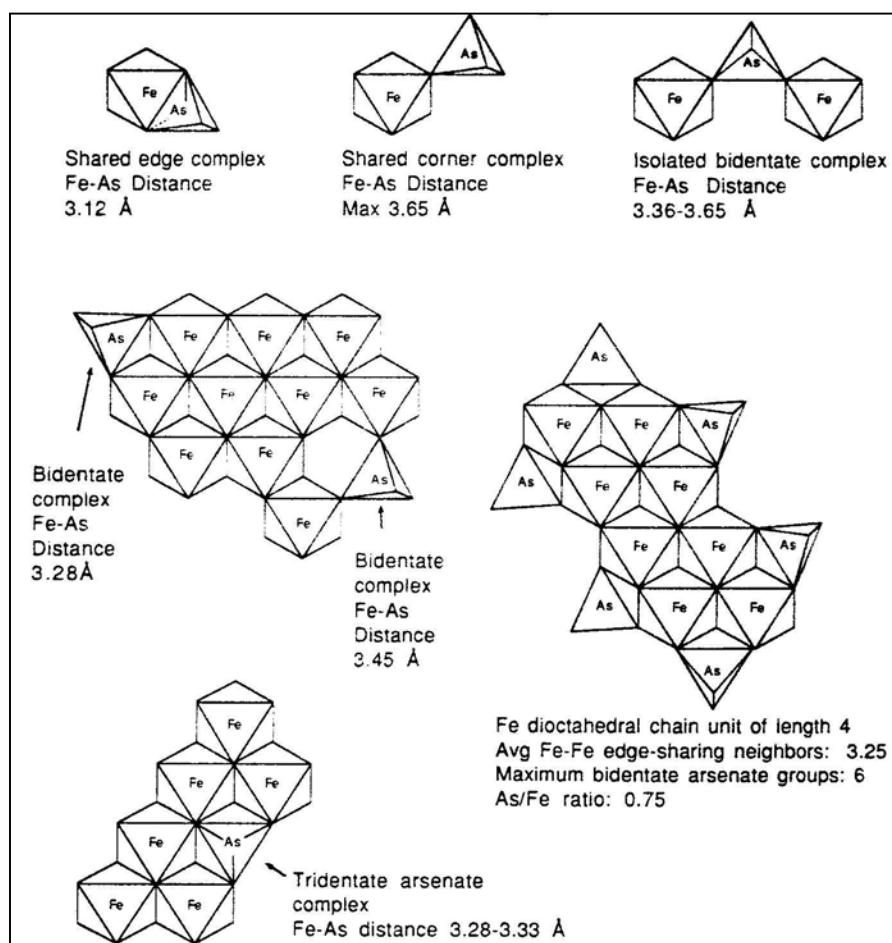


Abbildung 97: Mögliche Koordination von AsO_4^{3-} -Tetraedern an Fe(OH)_6^{3+} -Oktaeder [247]

Aufgrund der oben beschriebenen Beobachtungen ist es wahrscheinlich, dass bei Prozessen, wie sie im Bergwerksystem des sächsischen Erzgebirges in Gegenwart hoher Eisen- und Arsenkonzentrationen beobachtet werden, ebenfalls Produkte entstehen, die Verknüpfungen von oktaedrisch koordinierten Fe(III) mit Arsenat-Tetraedern aufweisen. Dabei dürfte es sich

je nach Fe/As-Verhältnis um unterschiedliche Mischformen der in Abbildung 97 gezeigten Strukturen handeln.

Aufgrund der Komplexität solcher natürlicher Proben ist es unerlässlich, Vergleichs- und Referenzproben für die Untersuchungen der Bindungssituation heranzuziehen. Bei den hier angewandten XAFS-Methoden ist es evident, dass diese auf gleiche Weise unter gleichen Bedingungen mitgemessen und auch ausgewertet werden, wie die zu untersuchenden Proben. Vergleiche mit aus der Literatur bekannten Spektren können häufig nur einen Anhaltspunkt beim Vergleich liefern.

Geht es um die Oxidationsstufenbestimmung, müssen chemisch genau definierte Reinproben (Standards) mitgemessen werden. Sind Zusammensetzung oder gar Strukturinformationen relevant, ist es unerlässlich, zusätzlich Referenzproben mitzumessen, die als mögliche Hauptkomponenten der zu untersuchenden natürlichen Proben infrage kommen.

3.2.5.2 Untersuchte Proben und verwendete Referenzmaterialien

Untersucht wurden die Bergwerksproben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“, „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“, „PN-11 (braun)“, „PN-3 (Stalaktit)“ und „PN-7“ sowie die Sedimentprobe „Freiberger Mulde (< 20 µm)“.

Als Referenzproben dienten die reinen Eisenmineralien *Pyrit* (FeS_2), *Magnetit* (Fe_3O_4), *Hämatit* ($\alpha-Fe_2O_3$) sowie *Brauneisenstein* ($Fe_2O_3 \cdot n H_2O$ (n ca. 1,5)) in sehr reiner Form, dessen Kristallstruktur deutliche Spuren von natürlich vorkommenden Goethit erkennen ließ und *Jarosit* ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$). Als Arsenreferenzproben wurden die Mineralien *Arsenolith* (As_2O_3), *Arsenopyrit* (*Arsenkies*) ($Fe[AsS]$) und *Skorodit* ($FeAsO_4 \cdot 2 H_2O$) verwendet.

Arsenverbindungen, die Cobalt bzw. Nickel enthalten wie z.B. Cobaltglanz ($CoAsS$), Speiscobalt ($(Co, Ni)As_3$), Rotnickelkies ($NiAs$) oder Weißnickelkeis ($NiAs_2$) wurden nicht in die Liste der infrage kommenden Referenzmineralien aufgenommen, da die Anteile dieser beiden Elemente am Gesamtgehalt der untersuchten Proben mit jeweils < 130 µg/g zu gering waren, um einen nennenswerten Anteil der Arsen spezies zu repräsentieren.

Zur weiteren Bestimmung der Oxidationszahlen des Arsens in den vermessenen Proben wurden als reine Chemikalien Arsen(III)oxid (As_2O_3) (Arsen(+III)) und Dinatriumhydrogenarsenat ($Na_2HAsO_4 \cdot 7 H_2O$) (Arsen(+V)) benutzt. Für die Oxidationszahlenbestimmung von Eisen wurden darüber hinaus Ammoniumeisen(II)sulfat ($(NH_4)_2Fe(SO_4) \cdot 6 H_2O$) (Eisen(+II)), sowie reines Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) und Eisen(III)sulfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12 H_2O$) (jeweils Eisen(+III)) verwendet.

3.2.5.3 Probenpräparation

In einem Achatmörser wurden jeweils ca. 100 mg der zuvor homogenisierten Proben mit Polyethylen-Pulver in verschiedenen Verhältnissen vermischt und mit Hilfe einer IR-Presse zu Pillen mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von etwa 200 µm bis 500 µm gepresst. Diese wurden sofort in Polyethylen-Folie eingeschweißt und gekapselt.

3.2.5.4 Messung der XAFS-Spektren

Die EXAFS- und XANES-Messungen wurden an den Beamlines A1 und E4 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) des Deutschen Elektronen Synchrotrons (DESY) durchgeführt. Sie erfolgten bei Raumtemperatur im Vakuum sowohl an der As-K-Kante, als auch an der Fe-K-Kante im Transmissions- und im Fluoreszenzmodus, um geringe Arsengehalte zu erfassen.

Für die Messungen im Fluoreszenzmodus wurde die Probe in einem Winkel von 45° zum durchtretenden Synchrotronstrahl in das Experiment eingebaut und der Fluoreszenzdetektor unter 90° zum Strahl auf die Probe justiert. Als Monochromator diente jeweils ein Goniometer aus Si(111)-Kristallen, das im Zwei-Kristall-Modus betrieben wurde. Der Frequenzbereich konnte durch Betätigung verschiedener Motoren mit Hilfe eines Computers stufenlos variiert werden. Als Fluoreszenzdetektor wurde ein Fünf-Elemente-Ge-Detektor verwendet. Jedes Detektor-Element verfügte über einen Amplifier mit Single-Channel-Analyser (SCA). Unter Benutzung eines Multi-Channel-Analysers wurden die Fenstergrößen der SCAs auf ca. 30-50 mV eingestellt, um die starken Interferenzen durch die hohe Eisenmatrix auszublenden.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an der As-K-Kante (11,868 keV) über einen Energiebereich von 11,7 keV bis 12,8 keV und an der Fe-K-Kante (7,112 keV) über einen Energiebereich von 7,0 keV bis 8,1 keV. Der Kantenbereich wurden dabei jeweils mit einer besonders kleinen Energieschrittweite gemessen. Für die Energiekalibrierung der As-Kante standen eine Reinstgoldfolie (L₃-Kante für As) und eine Reinstseisenfolie (K-Kante für Fe) zu Verfügung. Probe und Reinstelementestandard wurden jeweils mehrfach gemessen.

3.2.5.5 Auswertung der aufgenommenen XAFS-Spektren

Die Auswertung der bei den Messungen gewonnenen Rohdaten wurde mit Hilfe des Programms WinXAS 2.0 bzw. 2.3 [209] durchgeführt. Die Spektrenaufbereitung erfolgte dabei in der in den Kapiteln 2.3.2.3.5.1 und 2.3.2.3.5.2 beschriebenen Reihenfolge.

Zunächst wurden bei allen vollständig aufgenommenen Spektren (d.h. XANES und EXAFS-Bereich) die Energiekalibrierungen durchgeführt. Dann wurde jedes energiekalibrierte Spektrum auf Energieschwankungen aufgrund von Strahlunregelmäßigkeiten hin untersucht. Die fehlerfreien Dateien wurden anschließend zur Verbesserung des Signal-/Rauschverhältnisses zusammengezählt und gemittelt. Zur Untergrundkorrektur und gleichzeitigen Normierung des Absorptionsspektrums auf einen Kantenhub von 1 wurde jeweils ein „Two Polynomial Fit“ durchgeführt.

Zur Bestimmung der Oxidationszahlen und für die Durchführung der „Principal Component Analysis“ (PCA) für die Hauptkomponentenbestimmung wurden die XANES-Spektren der verschiedenen Proben an der Arsen-K-Kante bzw. der Eisen-K-Kante zunächst nur bis zur Kantenormierung aufgearbeitet. Für die Durchführung der PCA wurden dann die entsprechenden Routinen im Programm WinXAS genutzt.

Für die EXAFS-Auswertung mussten die Spektren jedoch weiter aufgearbeitet werden. Dazu wurden die gemessenen EXAFS-Signale vom Energieraum E in den Frequenzraum k überführt, wobei sich die χ -Funktion ergab.

Die atomare Absorption μ_0 wurde durch einen Cubic-Spline-Fit 7. Grades angenähert. Dieser Fit wurde für die Messungen an der As-K-Kante an den Bereich $1,5 \leq k \leq 15,7 \text{ \AA}^{-1}$ und für die Messungen an der Fe-K-Kante an den Bereich $2,15 \leq k \leq 15,8 \text{ \AA}^{-1}$ angepasst wobei die Funktion zur besseren Charakterisierung des hinteren Spektrenbereichs mit k^3 gewichtet wurde. Anschließend wurde die $\chi(k^3)$ -Funktion mit einer Bessel'schen Limitierungsfunktion und einem β -Parameter von 4 in den R-Raum Fouriertransformiert.

Die Fourier-Transformierte zeigte schließlich die nicht phasenkorrigierten radialen Abstände der Streuatome. In Fällen, in denen die Fourier-Transformation keine befriedigenden Ergebnisse lieferte, wie z.B. bei einer sehr schlechten Peakauflösung, wurde diese Prozedur mit einer neuen Untergrundanpassung solange iterativ wiederholt, bis sich ein befriedigendes Ergebnis einstellte.

Um genauere Aussagen über die Anzahl der rückstreuenden Atome (coordination number CN), ihren wirklichen Abstand (bond distance R), sowie der Art (identification) machen zu können, musste dann ein theoretisches Koordinationsmodell an die experimentellen Daten angepasst werden.

Als Modellsubstanzen, deren Daten durch Röntgenstrukturanalysen aus der Literatur, [248], [249], [250] bekannt waren, wurden für den As-O- und den As-Fe-Abstand Skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) [243] und für den Fe-O- und Fe-Fe-Abstand Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [251] und Goethit ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) [252] herangezogen.

Die EXAFS-Fits wurden in WinXAS mit einer Fit-Routine über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die jeweiligen theoretischen EXAFS-Schwingungen der Modellsubstanzen angepasst. Die für den jeweiligen Fit der gemessenen Spektren benötigten Werte für die Rückstreuamplitude $F_j(k)$, die freie Weglänge λ und die Phasenverschiebung $\delta_j(k)$ wurden mit Hilfe des Programms FEFF 7 [210] bestimmt.

Die Generierung der FEFF-Rohdaten erfolgte mit dem Programm Atoms [205]. Bei einigen mitgemessenen Referenzproben (Skorodit, Hämatit, Goethit) wurde sowohl ein direkter Fit an die gesamte EXAFS-Funktion $\chi(k)k^3$ als auch an die gesamte Fourier-transformierte Funktion $\text{FT}(\chi(k)k^3)$ durchgeführt (siehe Kapitel 2.3.2.3.5.4). Bei den realen Sedimentproben wurden die Fits an den Fourier-transformierten Funktionen $\text{FT}(\chi(k)k^3)$ bzw. an den einzelnen Koordinationsschalen durchgeführt. Die besten EXAFS-Fitergebnisse wurden dabei (wie im folgenden gezeigt wird) an der As-K-Kante unter Verwendung von Skorodit als Modellsubstanz erzielt, da die Radialfunktionen aller hier untersuchten Proben an der As-K-Kante große Ähnlichkeiten mit der von Skorodit aufwiesen.

3.2.5.6 XAFS-Untersuchungen von realen Krusten der Freiberger Minenregion und Sedimenten aus der Mulde

Die XAFS-Untersuchungen an der As-K- sowie der Fe-K-Kante wurden mit den Bergwerksproben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“, „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“, „PN-11 (braun)“, „PN-3 (Stalaktit)“, „PN-7“ und der Sedimentprobe „Freiberger Mulde ($< 20 \mu\text{m}$)“ durchgeführt.

Letztere steht aufgrund der ähnlichen Elementzusammensetzungen und des kaum unterscheidbaren Extraktionsverhaltens stellvertretend für die drei im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Muldesedimente der Feinkornfraktion $< 20 \mu\text{m}$.

3.2.5.6.1 Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“

Bei der Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ handelte es sich um ein reales Sediment aus dem Lehrbergwerk bei Freiberg. Die Probe hatte eine rot-braune Farbe. Sie enthielt gut 23 % Eisen und knapp 2,8 % Arsen und 5,4 % Aluminium. Daneben waren Zink mit 2 % und Blei mit etwa 1,8 %, sowie Mangan mit 0,4 % vorhanden. Der Schwefelanteil war mit über 8 % relativ hoch (siehe Tabelle 40 und Tabelle 37).

- **EXAFS-Spektroskopie an der As-K-Kante:**

Das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum der Probe an der As-K-Kante ist in Abbildung 98 dargestellt. Der größte Peak stellt die As-O-Schale dar, der zweite gehört zur As-Fe-Schale. Die Abbildung zeigt gleichzeitig den FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale unter Verwendung von Skorodit als Modellsubstanz.

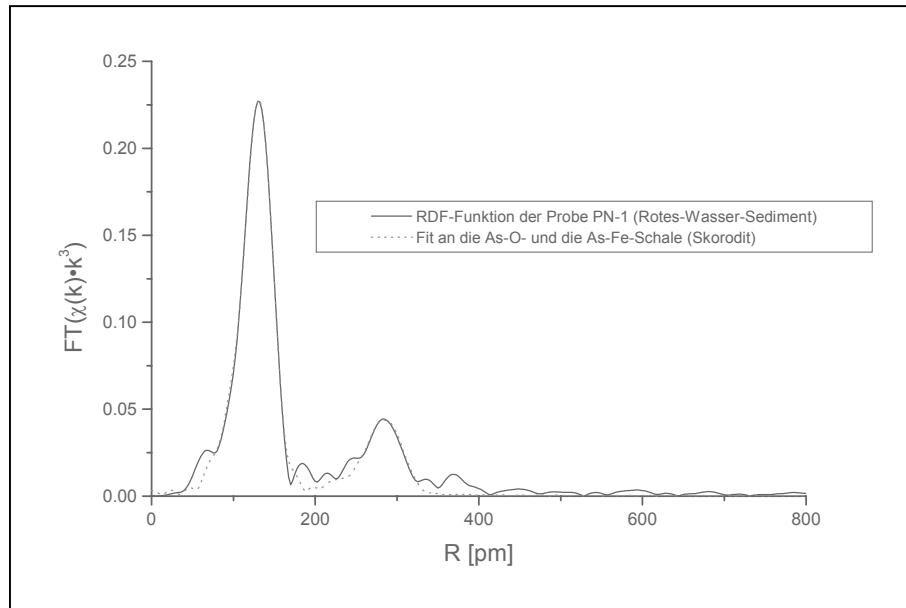


Abbildung 98: RDF-Darstellung der Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ an der As-K-Kante und FT-Fit an die As-O- und die As-Fe-Schale

Aus den EXAFS-Fits ergab sich für die Arsen-Sauerstoff-Schale ein As-O-Abstand von 169 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 4,4 während für die Arsen-Eisen-Schale ein As-Fe-Abstand von 326 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 2,2 ermittelt wurde.

- **EXAFS-Messungen an der Fe-K-Kante**

In Abbildung 99 ist das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum der Probe „Rotes-Wasser-Sediment (PN-1)“ an der Fe-K-Kante dargestellt. Die Peakverhältnisse sind hier jedoch nicht so eindeutig wie bei der As-Kante. Legt man die Fitmodelle für die Referenzmaterialien Hämatit, Goethit und Skorodit zugrunde, so ist es sehr wahrscheinlich, dass der größte Peak auch bei dieser Probe zur Fe-O-Schale gehört. Der zweite sowie der dritte Hauptpeak ist jedoch nicht eindeutig zuzuordnen. Sie stellen vermutlich Überlagerungen aus verschiedenen Fe-Fe-Schalen, sowie Fe-As- und Fe-S-Schalen dar [242].

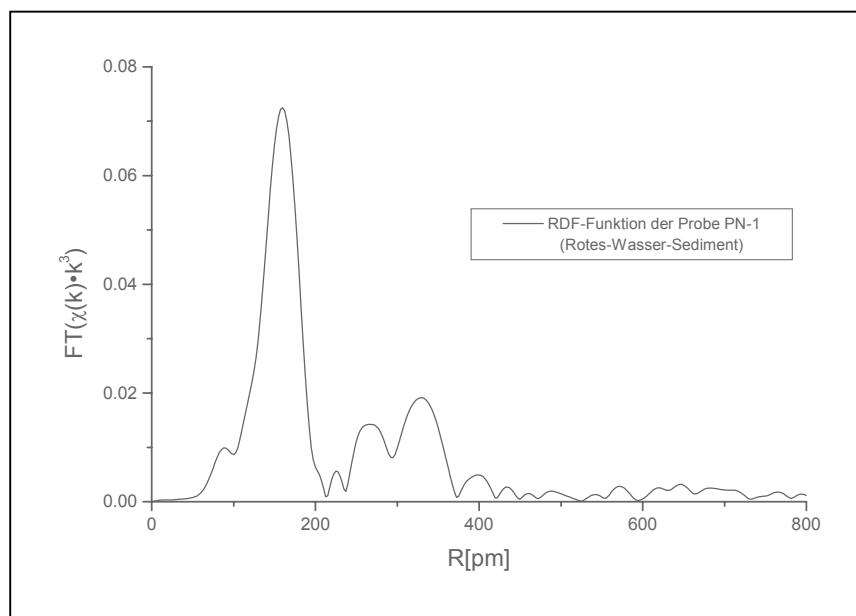


Abbildung 99: RDF-Darstellung der Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ an der Fe-K-Kante

In Bezug auf die Eisenkante führten Fitversuche, die unter Verwendung der Modellverbindungen Hämatit, Goethit und Skorodit an der RD-Funktion, sowie an den rücktransformierten Funktionen durchgeführt wurden, bei dieser Probe letztendlich zu keinem verwertbaren Ergebnis. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei der Probe „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ um eine Mischsubstanz handelt, die durch Einzelsubstanzen nicht modellierbar ist.

3.2.5.6.2 Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“

Auch bei der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ handelte es sich um ein reales Sediment aus dem Lehrbergwerk bei Freiberg. Die Probe hatte eine orange-braune Farbe. Sie enthielt neben 44 % Eisen (bezogen auf die Sedimenttrockenmasse) 1 % Arsen und etwa 0,5 % Aluminium. Alle anderen aufgeführten Elemente waren nur in geringen Anteilen vorhanden. Der Schwefelgehalt lag bei 4,5 % (siehe Tabelle 40 und Tabelle 37).

- **EXAFS-Spektroskopie an der As-K-Kante:**

In Abbildung 100 ist das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ an der As-K-Kante ist dargestellt. Der größte Hauptpeak ist wiederum auf die As-O-Schale zurückzuführen, der zweite Hauptpeak gehört zur As-Fe-Schale. Die Abbildung zeigt gleichzeitig den FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale unter Verwendung von Skorodit als Modellsubstanz.

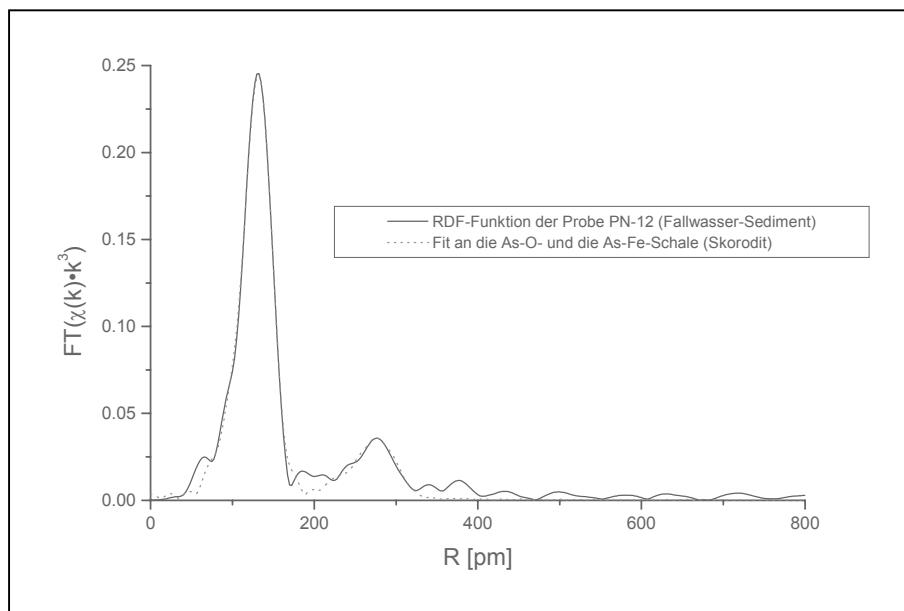


Abbildung 100: RDF-Darstellung der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ an der As-K-Kante und FT-Fit an die As-O- und die As-Fe-Schale

Aus den EXAFS-Fits ergab sich für die Arsen-Sauerstoff-Schale ein As-O-Abstand von 169 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 4,2 während für die Arsen-Eisen-Schale ein As-Fe-Abstand von 326 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 2,4 ermittelt wurde.

- **EXAFS-Messungen an der Fe-K-Kante**

In Abbildung 101 ist das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ an der Fe-K-Kante dargestellt. Auch bei dieser Probe sind die Peakverhältnisse beim RDF-Spektrum an der Fe-Kante nicht so eindeutig wie bei der As-Kante. Der größte Hauptpeak dürfte wiederum zur Fe-O-Schale gehören. Der zweite sowie der dritte Hauptpeak stellen vermutlich wiederum Überlagerungen aus verschiedenen Fe-Fe-Schalen sowie Fe-As- und Fe-S-Schalen dar.

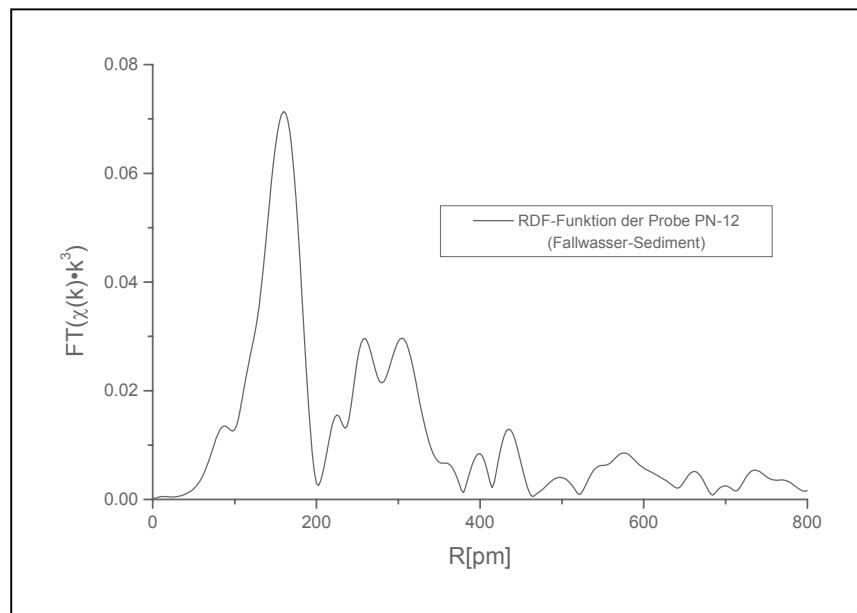


Abbildung 101: RDF-Darstellung der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ an der Fe-K-Kante

Auch bei der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ dürfte es sich in Bezug auf Eisen um Mischsubstanz handeln, da auch hier, wie schon bei der Probe „PN-1“, die Fitversuche für die Fe-RD-Funktion fehlschlugen.

3.2.5.6.3 Probe „PN-11 (braun)“

Bei der Probe „PN-11 (braun)“ handelte es sich um ein reales Sediment aus dem Lehrbergwerk bei Freiberg (Wilhelm Stehender 30 m N vom Abzweig Alte Elisabeth). Die Probe hatte eine orange-braune Farbe. Ihre Zusammensetzung ist in Tabelle 36 dargestellt. Sie enthielt als Hauptbestandteile knapp 30 % Eisen und 23 % Arsen. Nur zu etwa 0,2 % bis 0,7 % waren Aluminium, Zink und Blei vorhanden. Der Schwefelanteil lag bei 4,6 % (siehe Tabelle 40 und Tabelle 37).

- **EXAFS-Spektroskopie an der As-K-Kante:**

In Abbildung 102 ist das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum der Probe „PN-11 (braun)“ an der As-K-Kante dargestellt. Der größte Peak ist ebenfalls auf die As-O-Schale zurückzuführen, der zweite Hauptpeak gehört zur As-Fe-Schale. Die Abbildung zeigt gleichzeitig den FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale unter Verwendung von Skorodit als Modellsubstanz.

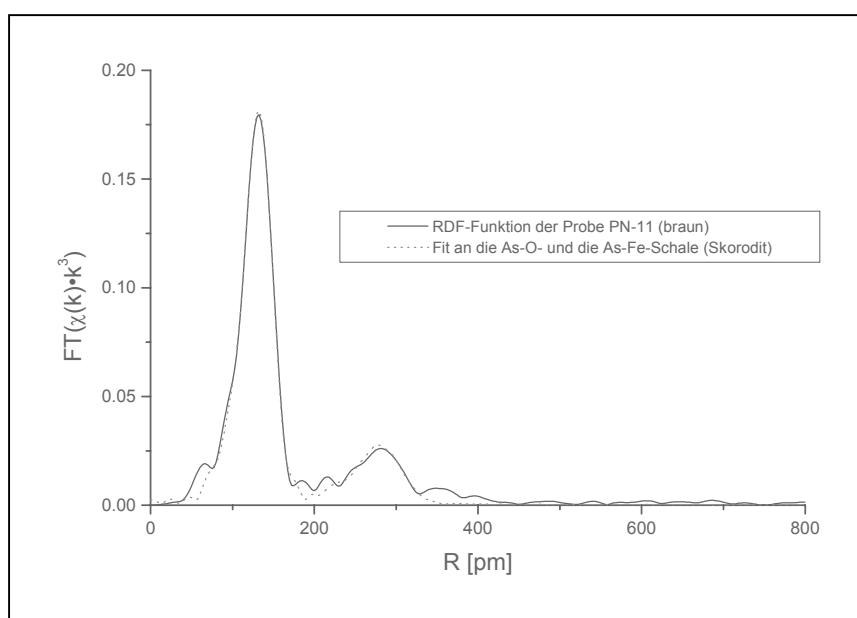


Abbildung 102: RDF-Darstellung der Probe „PN-11 (braun)“ an der As-K-Kante und FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale

Aus den EXAFS-Fits ergab sich für die Arsen-Sauerstoff-Schale ein As-O-Abstand von 169 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 3,7 während für die Arsen-Eisen-Schale ein As-Fe-Abstand von 326 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 3,5 ermittelt wurde.

- **EXAFS-Messungen an der Fe-K-Kante**

In Abbildung 103 ist das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum der Probe „PN-11 (braun)“ an der Fe-K-Kante dargestellt. Auch bei dieser Probe sind die Peakverhältnisse beim RDF-Spektrum an der Fe-Kante nicht so eindeutig, wie bei der As-Kante. Der größte Hauptpeak dürfte wiederum zur Fe-O-Schale gehören. Alle weiteren Peaks sind kaum zuzuordnen.

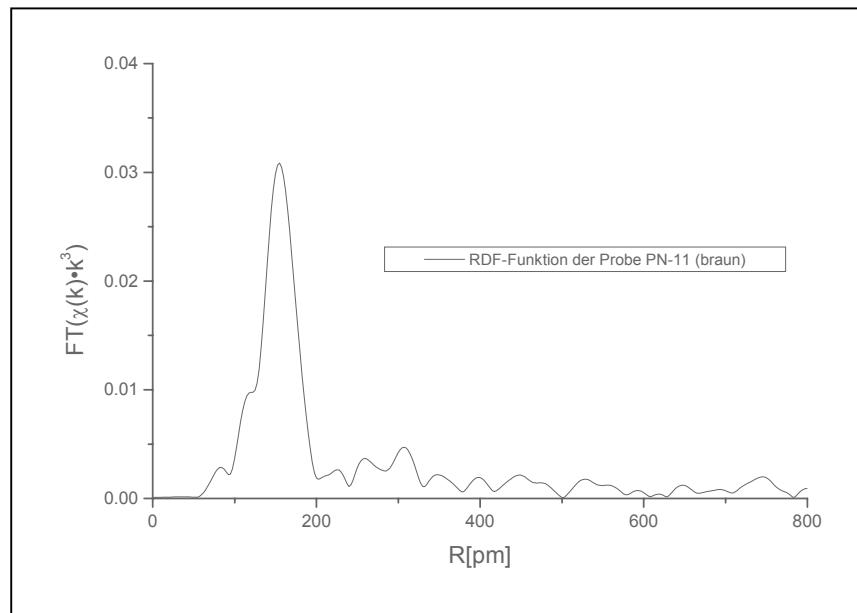


Abbildung 103: RDF-Darstellung der Probe „PN-11 (braun)“ an der Fe-K-Kante

Auch bei der Probe „PN-11 (braun)“ handelte es sich in Bezug auf Eisen um eine komplexe Mischsubstanz. Eindeutige EXAFS-Fits waren mit den verwendeten Modellsubstanzen nicht möglich.

3.2.5.6.4 Probe „PN-7“

Bei der Probe „PN-7“ handelte es sich um ein reales Sediment aus dem Lehrbergwerk bei Freiberg (Geharnischte Männer Spat 50m Kreuz HauptStolln Umbruch). Die Probe hatte eine braun-schwarze Farbe. Sie enthielt jeweils etwa 5,5 % Eisen und Mangan, gut 6 % Aluminium bzw. knapp 2 % Zink, 1 % Blei und 0,6 % Arsen. Der Schwefelanteil lag bei 0,7 % (siehe Tabelle 41 und Tabelle 37).

- **EXAFS-Spektroskopie an der As-K-Kante:**

Die Abbildung 104 zeigt das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum der Probe „PN-7“ an der As-K-Kante. Der größte Peak stammt von der As-O-Schale, der zweite breite Peak gehört zur As-Fe-Schale. Die Abbildung zeigt wiederum auch den FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale unter Verwendung von Skorodit als Modellsubstanz.

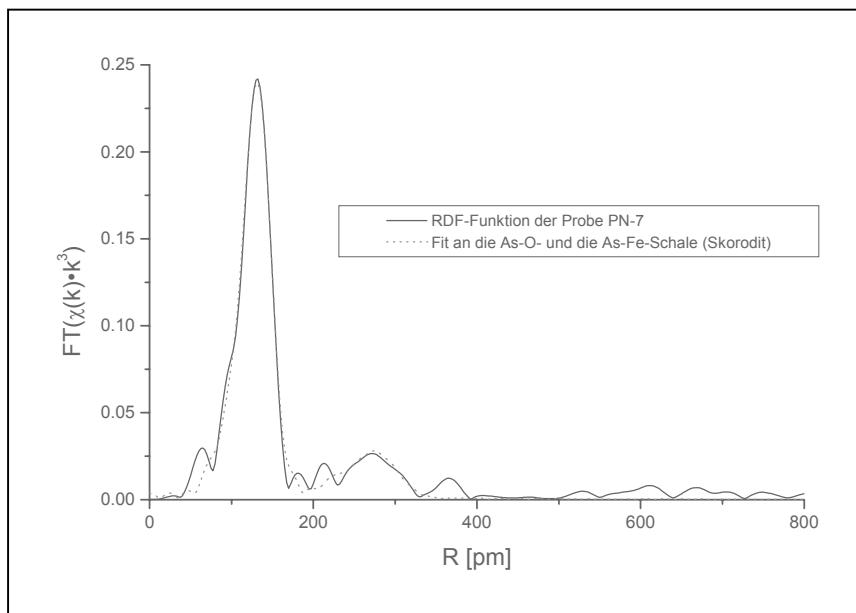


Abbildung 104: RDF-Darstellung der Probe „PN-7“ an der As-K-Kante und FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale

Aus den EXAFS-Fits ergab sich für die Arsen-Sauerstoff-Schale ein As-O-Abstand von 167 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 4,5 und für die Arsen-Eisen-Schale ein As-Fe-Abstand von 324 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 3,8 .

- **EXAFS-Messungen an der Fe-K-Kante**

In Abbildung 105 ist das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum der Probe „PN-7“ an der Fe-K-Kante dargestellt. Wie bei den vorherigen Proben gab es auch hier Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Fe-Schalen. Der größte Peak bei etwa 170 pm dürfte wiederum zur Fe-O-Schale gehören. Der Doppelpeak zwischen etwa 250 pm und 300 pm könnte wiederum Überlagerungen aus verschiedenen Fe-Fe-Schalen, sowie Fe-As- und Fe-S-Schalen darstellen.

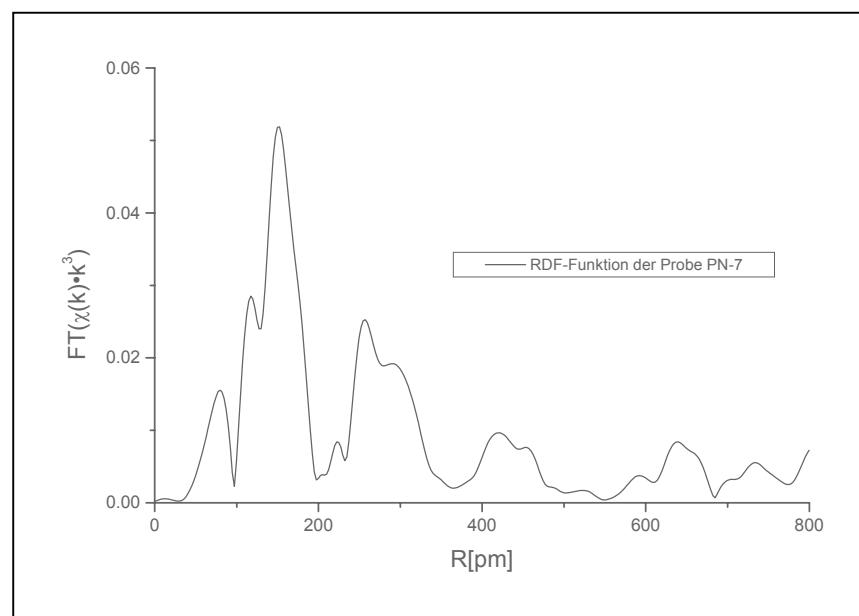


Abbildung 105: RDF-Darstellung der Probe „PN-7“ an der Fe-K-Kante

Auch bei der Probe „PN-7“ ergaben sich, bedingt durch die komplexe Zusammensetzung in Bezug auf Eisen, keine eindeutigen EXAFS-Fits.

3.2.5.6.5 Probe „PN-3 (Stalaktit)“

Bei der Probe „PN-3 (Stalaktit)“ handelte es sich um einen kleinen Stalaktiten aus dem Lehrbergwerk bei Freiberg (Hauptstollgang Stehender, 10 m S Reiche Zeche). Die Probe hatte eine dunkelrot-braune Farbe. Sie enthielt hauptsächlich Eisen (gut 44 %) und relativ wenig Arsen (etwa 5,5 %). Nur zu 0,3 % bis 0,6 % waren Aluminium und Blei vorhanden. Der Schwefelgehalt betrug 3,0 % (siehe Tabelle 41 und Tabelle 37).

- **EXAFS-Spektroskopie an der As-K-Kante:**

Die Abbildung 106 zeigt das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum an der As-K-Kante. Der größte Peak gehört zur As-O-Schale, der Peak bei etwa 290 pm zur As-Fe-Schale. Die Abbildung zeigt zusätzlich ebenfalls den FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale unter Verwendung von Skorodit als Modellsubstanz.

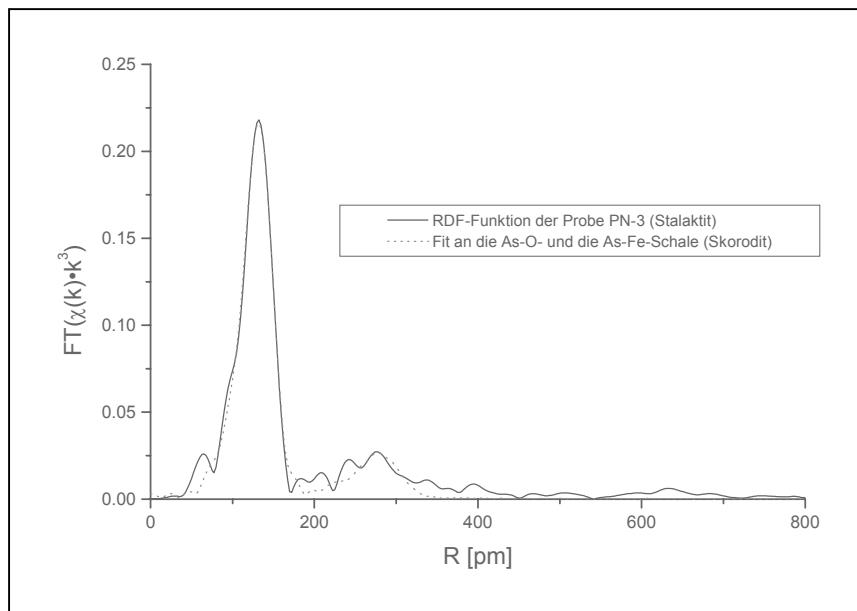


Abbildung 106: RDF-Darstellung der Probe „PN-3 (Stalaktit)“ an der As-K-Kante und FT-Fit an die As-O-Schale und die As-Fe-Schale

Aus den EXAFS-Fits ergab sich für die Arsen-Sauerstoff-Schale ein As-O-Abstand von 169 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 4,3 und für die Arsen-Eisen-Schale ein As-Fe-Abstand von 323 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 3,1 .

- **EXAFS-Messungen an der Fe-K-Kante**

In Abbildung 107 ist das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum der Probe „PN-3 (Stalaktit)“ an der Fe-K-Kante dargestellt. Es ähnelt im Verlauf der Eisen-RD-Funktion der Proben „PN-12“ und „PN-7“. Wie bei ihnen gab es Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Fe-Schalen. Der größte Peak bei etwa 170 pm dürfte wiederum zur Fe-O-Schale gehören. Der Doppelpeak zwischen etwa 250 pm und 300 pm könnte Überlagerungen aus verschiedenen Fe-Fe-Schalen, sowie Fe-As- und Fe-S-Schalen darstellen.

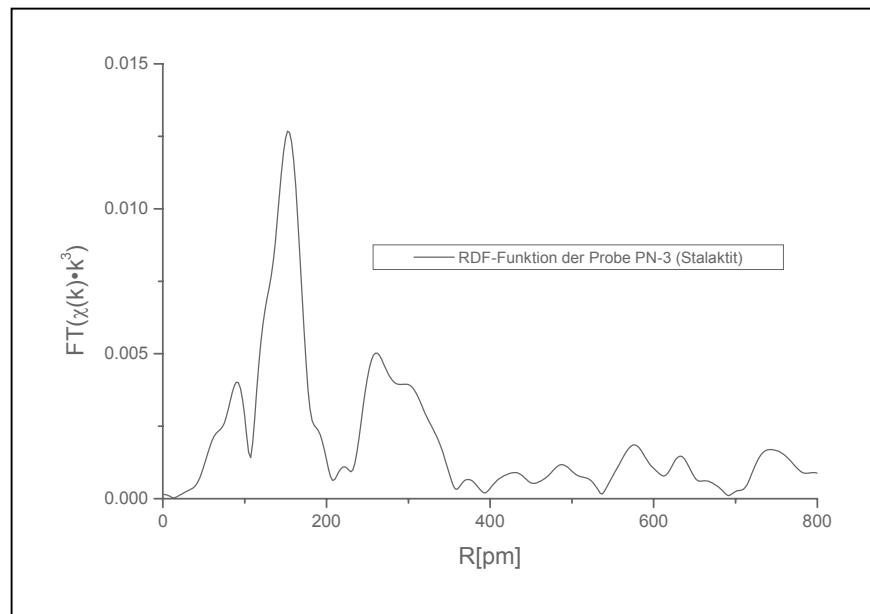


Abbildung 107: RDF-Darstellung der Probe „PN-3 (Stalaktit)“ an der Fe-K-Kante

Mit keiner der drei Modellsubstanzen (Hämatit, Goethit und Skorodit) konnten eindeutige EXAFS-Fits gewonnen werden. Damit war auch für diese Bergwerksprobe eine komplexe Zusammensetzung in Bezug auf Eisen zu vermuten.

3.2.5.6.6 Probe „Freiberger Mulde (< 20 μm)“

Im Unterschied zu den beschriebenen Bergwerksproben handelte es sich bei der Probe „Freiberger Mulde (< 20 μm)“ um die Feinkornfraktion eines realen Flusssediments aus der Mulde (beprobt: April 2001, oberhalb der Muldenbrücke bei Erln). Daher waren auch die Elementgehalte von Eisen und insbesondere Arsen nicht so hoch wie bei den Bergwerksproben. Im Einzelnen enthielt sie neben 3,9 % Eisen, 5,8 % Aluminium, etwas über 0,2 % Mangan und Zink, 0,1 % Barium aber „nur“ 169 $\mu\text{g/g}$ Arsen. Der Schwefelgehalt lag bei 0,3 % (siehe Tabelle 38 und Tabelle 37).

- **EXAFS-Spektroskopie an der As-K-Kante:**

Es war zu erwarten, dass die EXAFS-Spektren der Flusssedimente an der As-K-Kante aufgrund der absolut gesehen sehr geringen As-Gehalte keine besonders gute Qualität aufweisen würden. Obgleich die Aufnahme überhaupt nur mit Hilfe der empfindlicheren Messung im Fluoreszenzmodus möglich war, machte sich das schlechte Peak- zu Untergrundverhältnis deutlich bemerkbar, wie Abbildung 108 zeigt. Im nicht phasenkorrigierten Spektrum ist nur der größte Peak, der zur As-O-Schale gehört, eindeutig zu identifizieren, obgleich er von Störungen aus dem Untergrund überlagert ist. Die übrigen Peaks dürften hier eher aus dem Untergrund stammen. Trotzdem wurde auch bei dieser Probe versucht, mit Hilfe von Skorodit als Modellsubstanz verwertbare Fits zu erhalten. Abbildung 108 zeigt daher zusätzlich das Ergebnis des FT-Fits an die As-O-Schale.

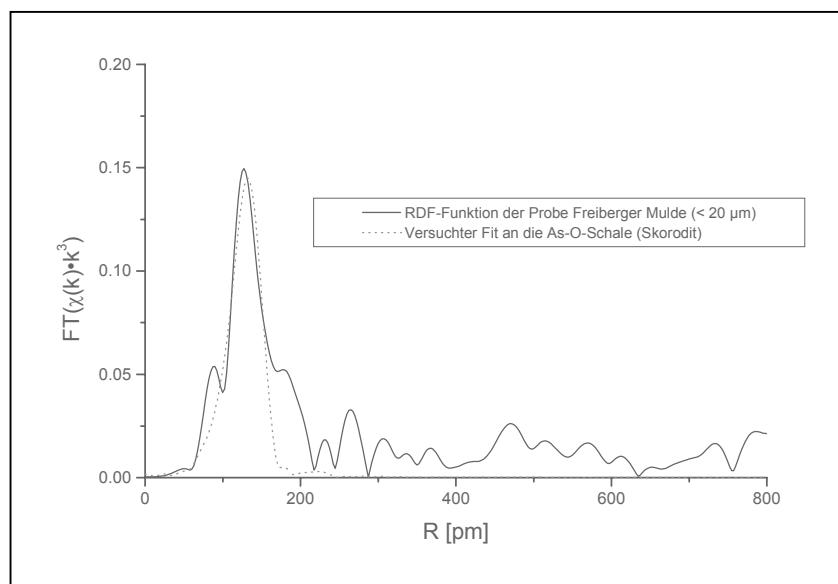


Abbildung 108: RDF-Darstellung der Probe „Freiberger Mulde (< 20 μm)“ an der As-K-Kante und versuchter FT-Fit an die As-O-Schale

Aus den EXAFS-Fits ergab sich für die Arsen-Sauerstoff-Schale ein As-O-Abstand von 167 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 3,7.

- **EXAFS-Messungen an der Fe-K-Kante**

Aufgrund des gegenüber dem Arsen bedeutend höheren Eisengehalts ergaben sich hier bessere EXAFS-Spektren. In Abbildung 109 ist das nicht phasenkorrigierte Fourier-transformierte Spektrum an der Fe-K-Kante dargestellt. Es ähnelt der Eisen-RD-Funktion der Proben „PN-12“ und „PN-7“ wie auch der von „PN-3“. Wie bei ihnen gab es Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Fe-Schalen. Der größte Peak bei etwa 170 pm dürfte wiederum zur Fe-O-Schale gehören. Der Doppelpeak zwischen etwa 250 pm und 300 pm könnte Überlagerungen aus verschiedenen Fe-Fe-Schalen, sowie Fe-As- und Fe-S-Schalen darstellen.

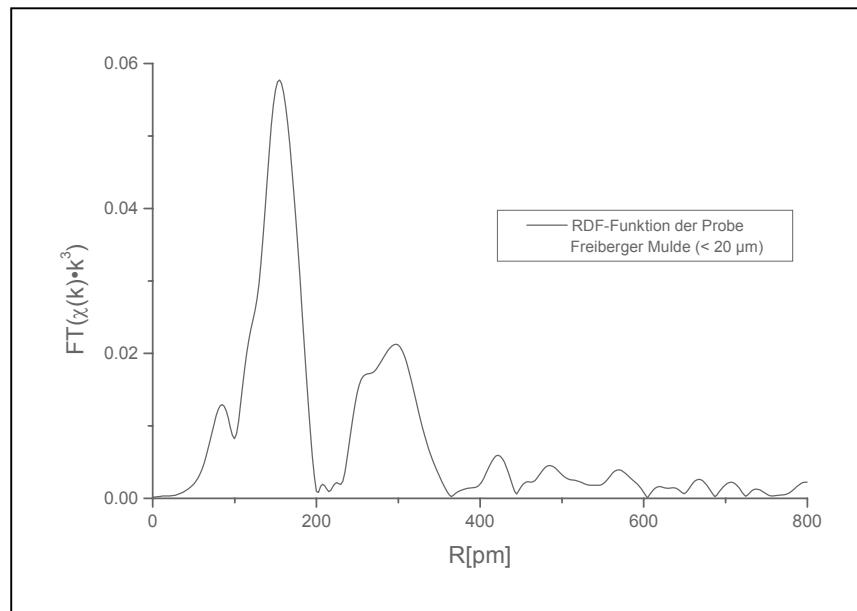


Abbildung 109: RDF-Darstellung der Probe „Freiberger Mulde (< 20 µm)“ an der Fe-K-Kante

Auch bei der Probe „Freiberger Mulde (< 20 µm)“ konnten aufgrund der komplexen Zusammensetzung in Bezug auf Eisen mit keiner der drei verwendeten Modellsubstanzen eindeutige EXAFS-Fits gewonnen werden.

3.2.5.6.7 Fazit der EXAFS-Untersuchungen

Während die Annahme der Skorodit-Ähnlichkeit der Arsen-Spezies dadurch untermauert wurde, dass die FT-Fits an die Fourier-transformierten Spektren aus den EXAFS-Messungen an der Arsen-K-Kante gute Ergebnisse lieferten (siehe Abbildung 110 bzw. Tabelle 50), war dies bei den EXAFS-Messungen an der Eisen-K-Kante nicht der Fall.

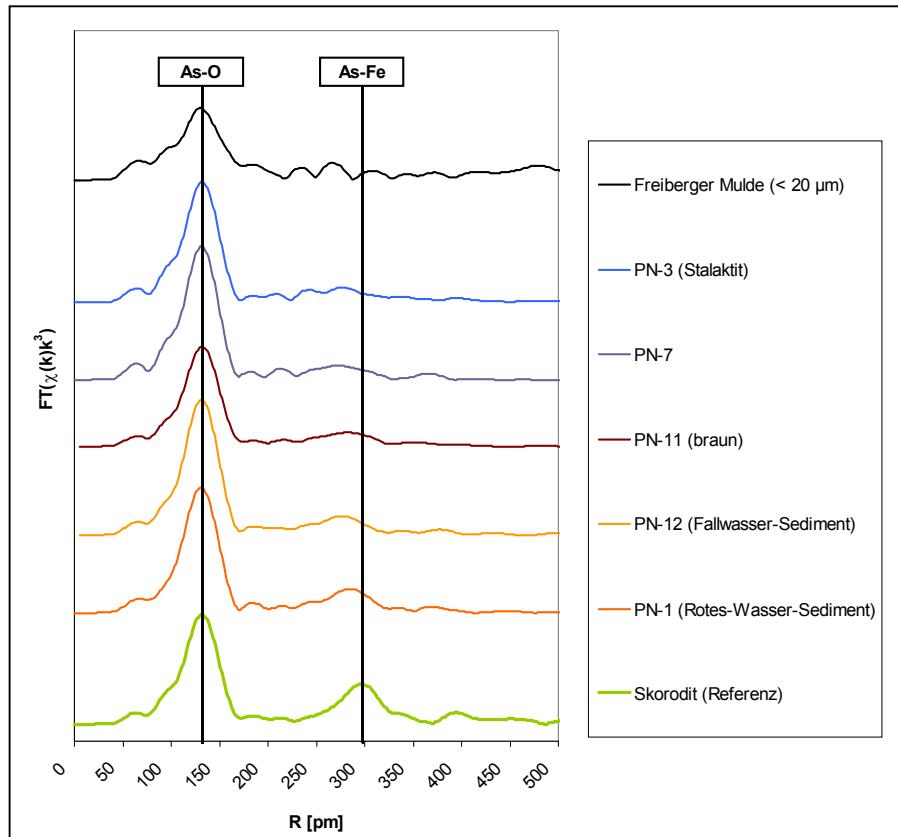


Abbildung 110: Zusammenfassung der nach Fourier-Transformation erhaltenen, nicht phasenkorrigierten RD-Funktionen der untersuchten Proben an der As-K-Kante

Tabelle 50: Zusammenfassung der EXAFS-Fitergebnisse an der As-K-Kante

Probe	As-O-Schale		As-Fe-Schale	
	R [pm]	CN	R [pm]	CN
Skorodit (Referenz)	168	3,7	335	3,1
PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)	169	4,4	326	2,2
PN-12 (Fallwasser-Sediment)	169	4,2	326	2,4
PN-11 (braun)	169	3,7	326	3,5
PN-7	167	4,5	324	3,8
PN-3 (Stalaktit)	169	4,3	323	3,1
Freiberger Mulde (< 20 µm)	(167)	(3,7)	---	---
Goethit*	166	4,7	330	2,2
Skorodit**	168	4,0	336	4,0

* Unter Mitfällung bzw. Adsorption von Arsenationen (As/Fe-Verhältnis: 0,007) [247]

** Aus XRD-Messungen [243]

Aufgrund der vermutlich komplexen Mischungsverhältnisse bei diesen Proben in Bezug auf Eisen lieferte keins der drei verwendeten Fitmodelle (Hämatit, Goethit bzw. Skorodit) allein befriedigende EXAFS-Fitergebnisse. Trotzdem sind auch bei den Fe-EXAFS-Untersuchungen gewisse Vergleiche möglich. Zum Einen lieferten die verwendeten Fitmodelle eindeutige Hinweise darauf, das es sich bei allen untersuchten Proben bei dem jeweils größten Peak im Fe-RDF-Spektrum um die Fe-O-Schale handelt. Zum Anderen sind, wie Abbildung 111 zeigt, die Fe-RDF-Spektren insbesondere der Proben „PN-12“, „PN-7“, „PN-3“ und „Freiberger Mulde ($< 20 \mu\text{m}$)“ sehr ähnlich, was eine ähnliche Zusammensetzung dieser Proben in Bezug auf Eisen vermuten lässt.

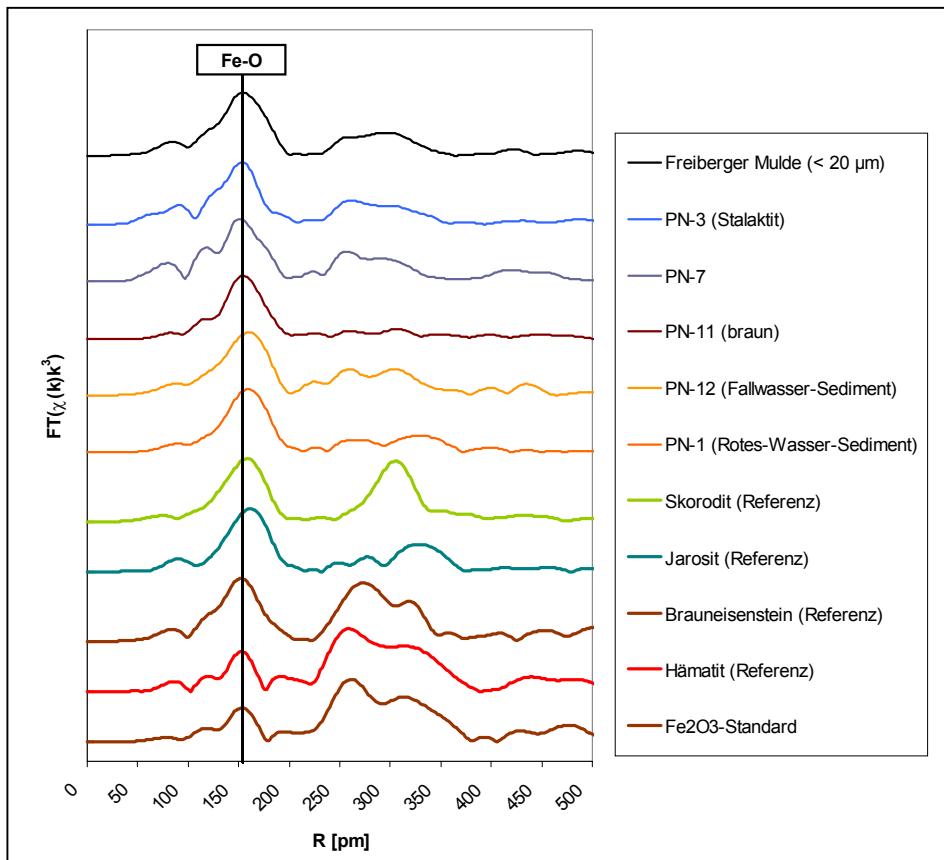


Abbildung 111: Zusammenfassung der nach Fourier-Transformation erhaltenen, nicht phasenkorrigierten RD-Funktionen der untersuchten Proben an der Fe-K-Kante

3.2.5.6.8 Bestimmung der Oxidationszahlen von As und Fe und der Hauptkomponenten

Zur Bestimmung der Oxidationszahlen von As und Fe und für die Durchführung der „Principal Component Analysis“ (PCA) wurden die XANES-Spektren der untersuchten Proben an der Arsen- bzw. Eisen-K-Kante zunächst nur bis zur Normierung aufgearbeitet. Dabei stand entsprechend der Themenstellung dieser Arbeit der Vergleich mit den Extraktionsuntersuchungen im Vordergrund.

Für die Oxidationsstufenbestimmung von Arsen bzw. Eisen waren zunächst die mitgemessenen Referenzproben bzw. Standards von Bedeutung, da sie, wie im Kapitel 2.3.2.3.2 beschrieben, eine Zuordnung der Kantenlage zur jeweils vorherrschenden Oxidationsstufe ermöglichen. Zusätzlich sind über den fingerprintmäßigen Vergleich der Spektrenverläufe unmittelbar nach der jeweiligen Kante weitere Rückschlüsse möglich.

In Abbildung 112 sind sowohl die As-XANES-Spektren der untersuchten Proben als auch die der Referenzproben bzw. Standards dargestellt.

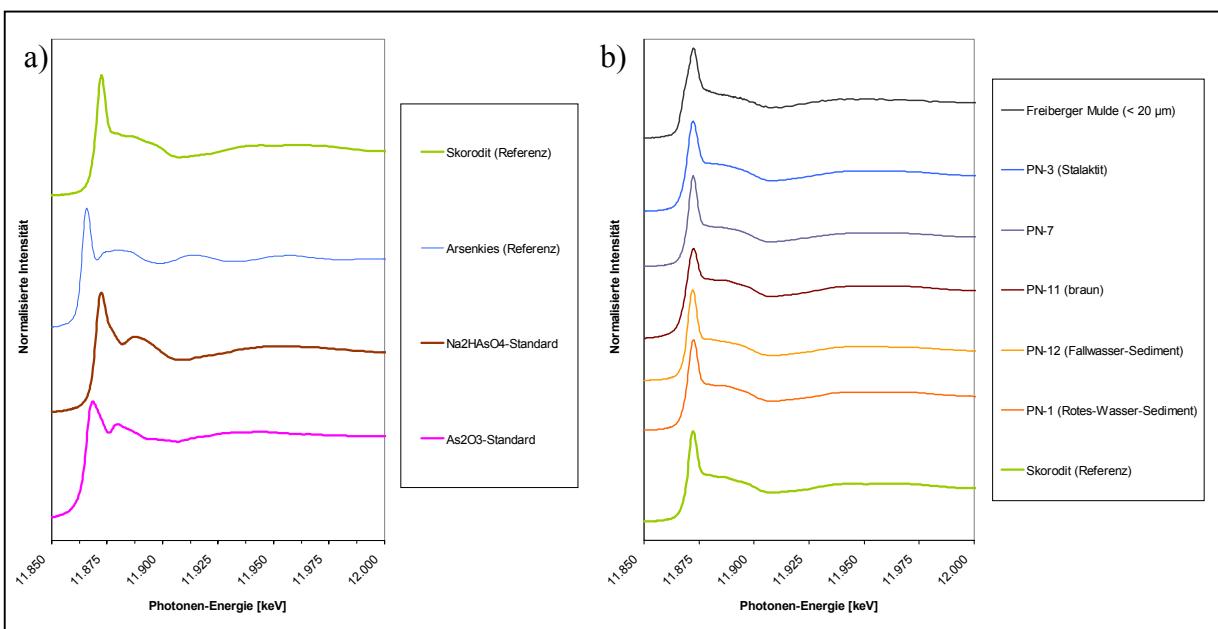


Abbildung 112: XANES-Spektren an der Arsen-K-Kante:
a) Standards und Referenzproben, b) Untersuchte Proben

Die Verschiebung der Arsen-Absorptionskante (valence shift) zu höheren Energien ist beim Arsenat-Standard (As(+V)) am größten. Außerdem lässt sich erkennen, dass die Kantenlage von Skorodit mit der des Arsenat-Standards übereinstimmt, also As im Skorodit die Oxidationsstufe +V besitzt. Dass sich dessen Spektrenverlauf unmittelbar hinter der Kante etwas von dem des Arsenat-Standards unterscheidet, ist ein Hinweis darauf, dass es sich nicht um dieselbe Probe handelt, d.h. der Aufbau im Detail unterschiedlich sein wird, obgleich es

sich beide Male um Arsenate handelt. Abbildung 112 b) macht wiederum deutlich, dass die As-Kantenlage aller hier untersuchten Proben mit der von Skorodit übereinstimmt. Damit weist Arsen auch in sämtlichen Proben die Oxidationsstufe +V auf. Außerdem ähnelt der Spektrenverlauf aller Proben unmittelbar hinter der jeweiligen As-Kante deutlich dem Verlauf beim Skorodit, was wiederum darauf hindeutet, dass in bezug auf Arsen die untersuchten Proben skorodit-ähnlich sein dürften. Diese Vermutung wird durch die EXAFS-Untersuchungen untermauert.

Abbildung 113 zeigt die Fe-XANES-Spektren der hier untersuchten Proben sowie die Spektren der mitgemessenen Referenzproben bzw. Standards.

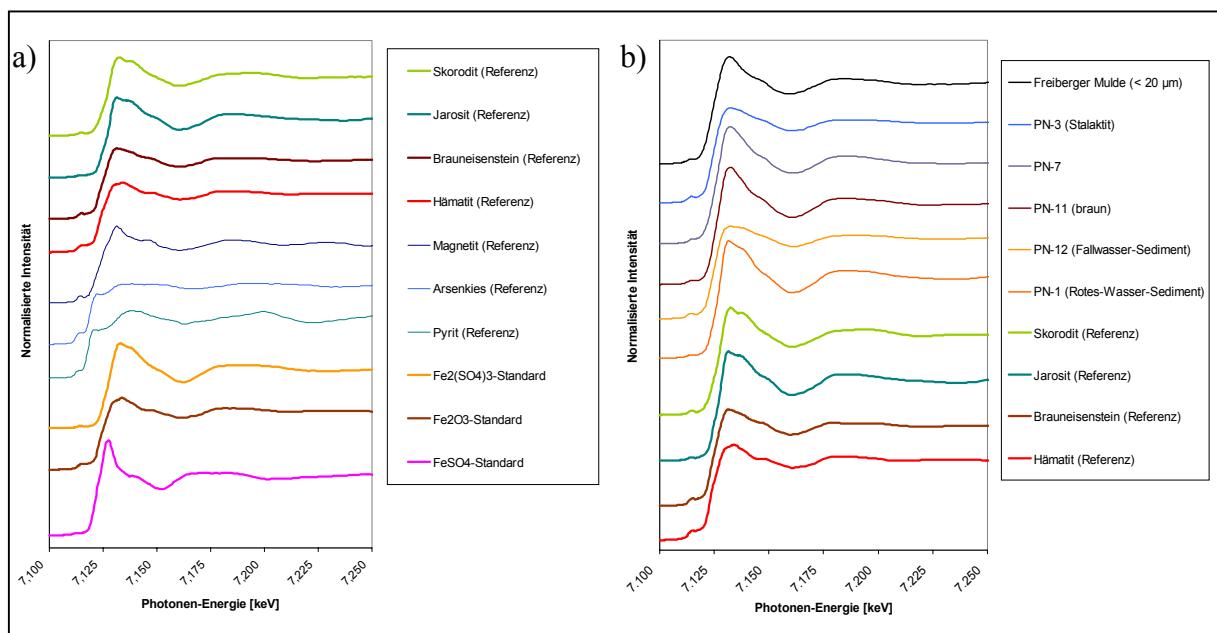


Abbildung 113: XANES-Spektren an der Eisen-K-Kante:
a) Standards und Referenzproben, b) Untersuchte Proben

In Abbildung 113 a) sind alle für die Eisen-XANES-Untersuchungen verwendeten Standards und Referenzproben zusammengefasst. Dabei fällt wiederum auf, dass die Verschiebung der Eisen-Absorptionskante (valence shift) in Richtung höherer Energien beim Eisen(III)oxid- bzw. dem Eisen(III)sulfat-Standard ($\text{Fe}^{(III)}$) am größten ist. Außerdem lässt sich erkennen, dass die Kantenlage der Referenzproben Hämatit, Brauneisenstein, Jarosit und Skorodit mit der Eisen(III)-Standards übereinstimmt, also Fe auch in den genannten Referenzproben die Oxidationsstufe +III besitzt. Der Spektrenverlauf der vier Referenzmaterialien direkt hinter der jeweiligen Fe-Absorptionskante unterscheidet sich im Detail aber deutlich.

Abbildung 113 b) zeigt, dass die Fe-Kantenlage aller vorgestellten Proben mit den Kantenlagen der Fe(III)-Standards übereinstimmt. Somit liegt Eisen in allen Proben ebenfalls in der Oxidationsstufe +III vor. Die XANES-Spektrenverläufe direkt hinter der jeweiligen

Fe-Absorptionskante unterscheiden sich aber im Detail ebenfalls deutlich voneinander. Dabei ist zu erkennen, dass die XANES-Spektren der Proben keine Ähnlichkeit mit denen von Pyrit bzw. Arsenkies aufweisen, die XANES-Charakteristika der vier Fe(III)-Referenzproben sich aber möglicherweise in den Spektren der Proben wiederfinden lassen. Um dies zu prüfen, d.h. um zu untersuchen, wie viele und welche möglichen Hauptkomponenten in Bezug auf Eisen bei den Proben eine Rolle spielen, wurde analog der Beschreibung in Kapitel 2.3.2.3.5.3 eine „Principal Component Analysis“ (PCA) durchgeführt.

Die PCA liefert über eine Art „Fingerprintvergleich“ zwar nur die möglichen Hauptkomponenten und birgt insbesondere bei sehr ähnlichen XANES-Spektren von Referenzproben die Gefahr der Fehlinterpretation, sie kann jedoch beim Vorhandensein weiterführender Informationen (z.B. aus EXAFS-Untersuchungen) eine gute Ergänzung darstellen. Im Rahmen dieser mit dem Programm WinXAS durchgeföhrten Hauptkomponenten-Untersuchungen wurde zunächst untersucht, wie viele mögliche Hauptkomponenten in dem Satz von untersuchten Proben eine primäre Rolle spielen. Dazu wurde mit einem Satz von ähnlichen Proben [8], zu denen die hier vorgestellten gehören, eine sogenannte „Singular Value Decomposition“ (SVD) durchgeführt, die zu vier primären Faktorensätzen führte, d.h. die Rekonstruktion der XANES-Spektren sämtlicher untersuchten Proben war grundsätzlich mit nur vier primären Faktorensätzen (also vier Hauptkomponenten) möglich. Abbildung 114 und Abbildung 115 zeigen die Rekonstruktion der jeweiligen XANES-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Proben mit den vier primären Faktorensätzen.

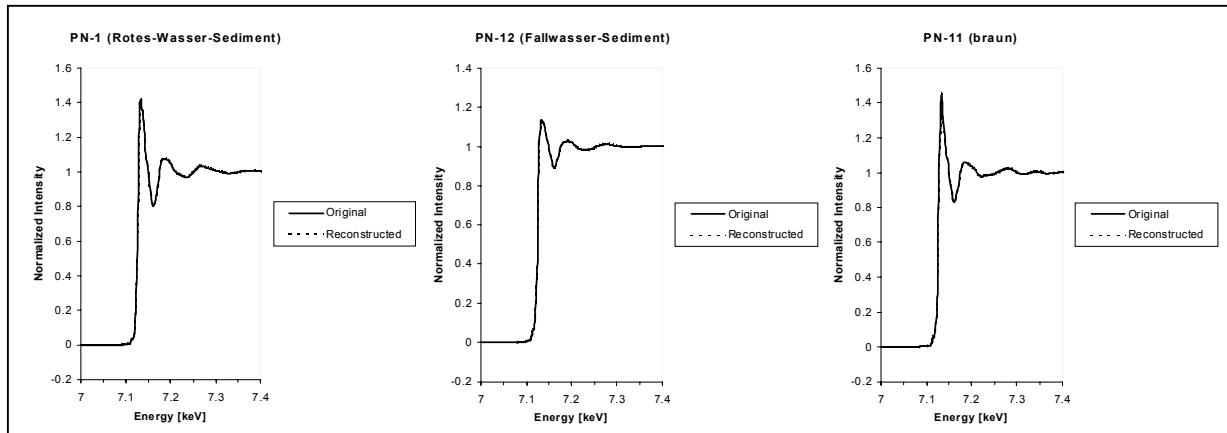


Abbildung 114: PCA: Rekonstruktion der XANES-Spektren an der Eisen-K-Kante für die Proben „PN-1“, „PN-12“ und „PN-11 (braun)“

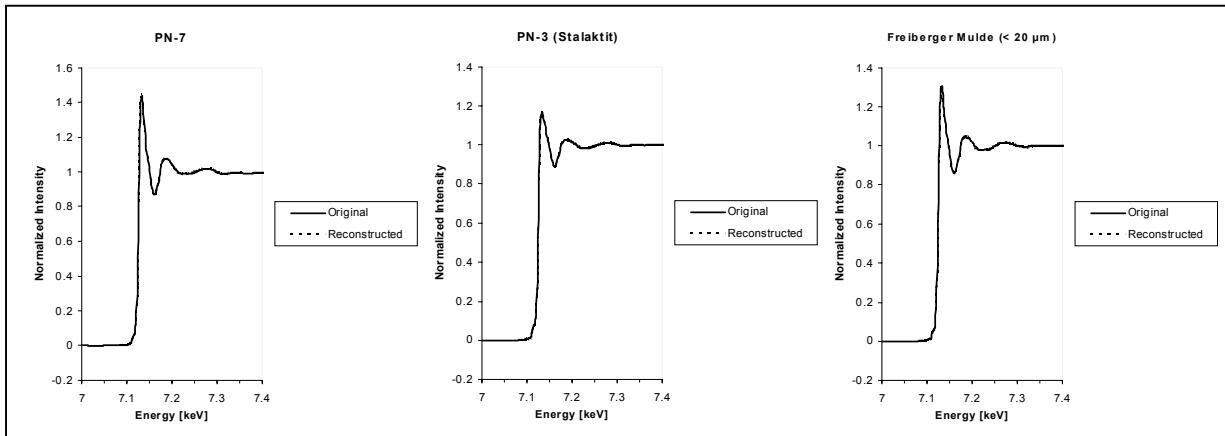


Abbildung 115: PCA: Rekonstruktion der XANES-Spektren an der Eisen-K-Kante für die Proben „PN-7“, „PN-3 (Stalaktit)“ und „Freiberger Mulde (< 20 µm)“

Nach der Suche der primären Faktoren, also der Anzahl möglicher Hauptkomponenten musste geklärt werden, ob einige der hier untersuchten Referenzproben als Hauptkomponenten infrage kommen. Dazu wurden im Rahmen der PCA sogenannte „Target Transformationen“ durchgeführt. Für den Fall, dass das XANES-Spektrum der jeweiligen Referenzprobe und dessen transformiertes Spektrum innerhalb der experimentellen Fehler übereinander liegen, ist die jeweilige Referenzprobe im Set der experimentellen Spektren vorhanden [205]. In Abbildung 116 sind die XANES-Spektren für die Referenzproben Pyrit, Arsenopyrit (Arsenkies) und Magnetit und deren Target-Transformierte dargestellt.

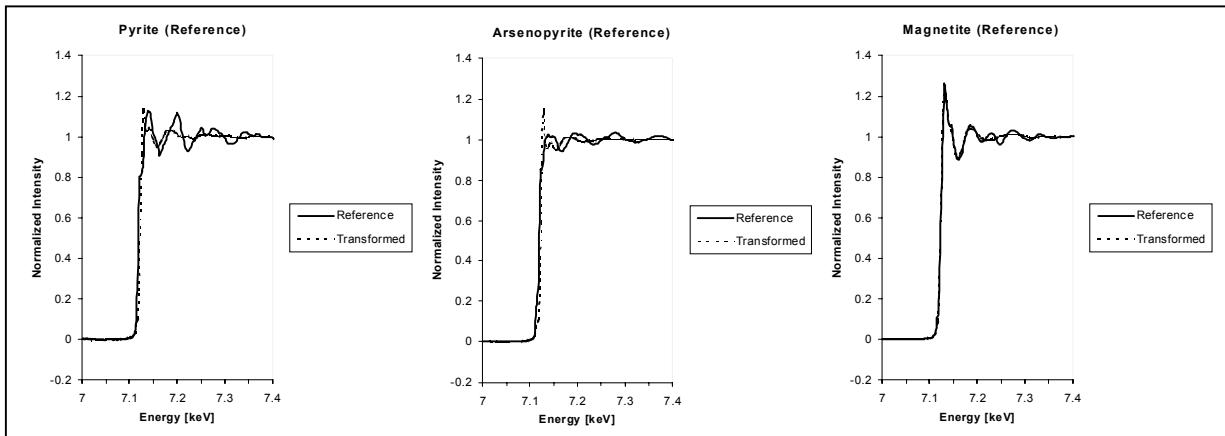


Abbildung 116: PCA: XANES-Spektren an der Eisen-K-Kante für die Referenzproben Pyrit, Arsenopyrit und Magnetit sowie deren Target-Transformierte

Es sind deutliche Abweichungen der jeweiligen Target-Transformierten von den realen XANES-Spektren zu erkennen. Die Referenzproben Pyrit, Arsenopyrit und Magnetit sind somit nicht im Satz der experimentellen Spektren vorhanden.

Anders verhält es sich mit den Eisen(III)-Referenzproben, wie in Abbildung 117 zu sehen ist, in der die XANES-Spektren für die Referenzproben Hämatit, Brauneisenstein, Jarosit und Skorodit sowie deren Target-Transformierte dargestellt sind.

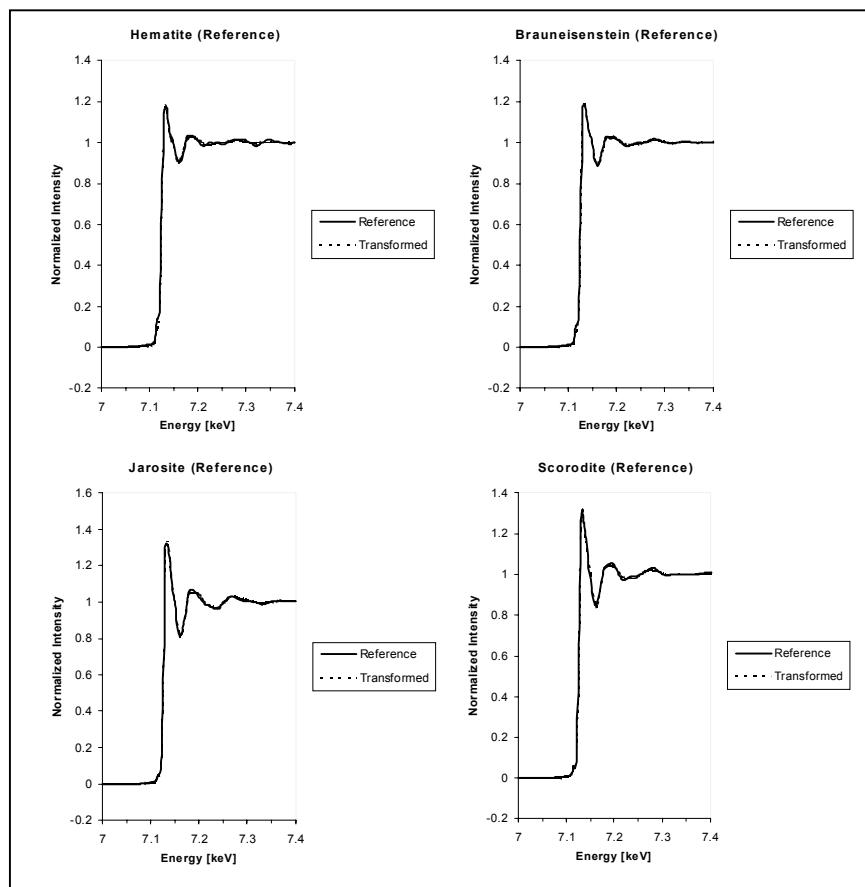


Abbildung 117: PCA: XANES-Spektren an der Eisen-K-Kante für die Referenzproben Hämatit, Brauneisenstein, Jarosit und Skorodit sowie ihre Target-Transformierte

Es gibt jeweils gute Übereinstimmungen der XANES-Spektren von Hämatit, Brauneisenstein, Jarosit und Skorodit mit ihren Target-Transformierten. Damit kommen diese vier Eisen(III)-Referenzmaterialien als Hauptkomponenten für den Satz der experimentellen Spektren infrage.

Um Informationen über die individuelle Zusammensetzung der einzelnen Proben zu erhalten und zu überprüfen, ob die identifizierten Hauptkomponenten wirklich wichtige Bestandteile der Proben in Bezug auf Eisen sind, wurde abschließend jeweils ein sogenannter „Linear Combinated XANES Fit“ (LC XANES Fit) durchgeführt. Dazu wurden wiederum die entsprechenden Routinen im Programm WinXAS verwendet.

Die LC XANES Fits ergaben für alle hier betrachteten Proben relativ gute Übereinstimmungen mit ihren gemessenen XANES-Spektren, obgleich nicht für jede Probe alle vier identifizierten Hauptkomponenten für die entsprechende Linearkombination nötig

waren. Abbildung 118 zeigt beispielhaft für alle sechs hier untersuchten Proben die Rekonstruktion der XANES-Spektren der Proben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“, „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ und „Freiberger Mulde ($< 20\mu\text{m}$)“ mit Hilfe der jeweiligen Fits durch Linearkombination der XANES-Spektren der als mögliche Hauptkomponenten identifizierten Referenzproben.

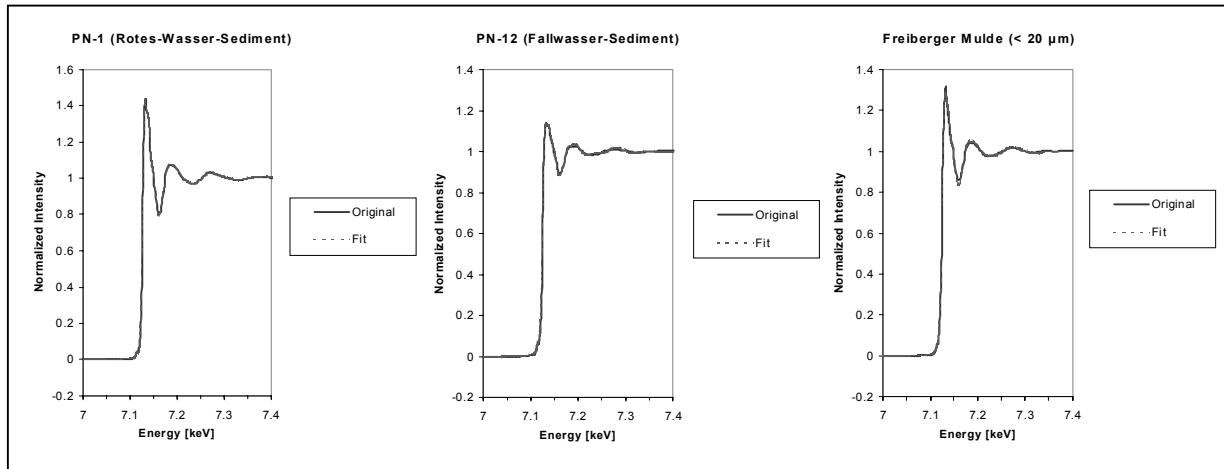


Abbildung 118: LC-XANES-Fit an die Fe-XANES-Spektren für die Proben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“, „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ und „Freiberger Mulde ($< 20\mu\text{m}$)“

Die Proben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“, „PN-11(braun)“ und „PN-7“ waren dabei in Bezug auf Eisen durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse der zwei Komponenten Jarosit und Skorodit beschreibbar.

Bei den Proben „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“, „PN-3 (Stalaktit)“ und „Freiberger Mulde ($< 20\mu\text{m}$)“ überwog jeweils der Anteil an Brauneisenstein.

Bei der Probe „PN-3 (Stalaktit)“ wurden über den LC-XANES-Fit alle vier identifizierten Hauptkomponenten, also sowohl Brauneisenstein und Hämatit als auch Skorodit und Jarosit in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen gefunden. Bei der Probe „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ waren es Brauneisenstein, Jarosit und Skorodit.

Für die reale Flusssedimentprobe „Freiberger Mulde ($< 20\mu\text{m}$)“ ergaben sich nach dieser Methode in Bezug auf Eisen als Hauptbestandteile nur die Eisen(III)-oxidhydrate und Jarosit, jedoch kein Skorodit.

4 Diskussion der Ergebnisse

Die europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) [2] fordert eine umfassende und harmonisierte Charakterisierung aller wichtigen Fließsysteme Europas. Dafür ist u.a. eine detaillierte Bestandsaufnahme der Schadstoffsituation in ihnen notwendig, wobei auch die Spezies der Schadstoffe zu berücksichtigen sind, die die Umwelttoxizität maßgeblich mitbestimmen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Warthe-Flusssystem hinsichtlich der Schwermetallsituation und verschiedener Basisparameter charakterisiert.

Zur Feststellung der Bindungsformen und der Mobilisierbarkeit von Schadelementen dienten sequentielle chemische Extraktionsuntersuchungen an ausgesuchten Sedimenten der Warthe, der Mulde als wichtigem Nebenfluss der Elbe und an Feststoffproben aus dem Freiberger Grubenrevier.

Über diese sowie die an ausgesuchten Proben durchgeführten Röntgenabsorptionsuntersuchungen (EXAFS und XANES) ließen sich in vergleichender Weise Erkenntnisse über das Mobilisierungs- bzw. Bindungsverhalten verschiedener umweltrelevanter Schadelemente gewinnen.

4.1 Das Warthe-Flusssystem und die Mulde

Die Warthe als wichtigster Nebenfluss der Oder wurde während der Projektlaufzeit des Internationalen Oderprojekts (IOP) zwischen Mai 1998 und Mai 2000 insgesamt viermal auf ihrer gesamten Länge beprobt, um den Status und die Dynamik der verschiedenen Schadstoffe zu erfassen und zu beschreiben, um Empfehlungen für ein modernes Monitoring zu erarbeiten und Argumente für mögliche Sanierungs- und wasserbauliche Maßnahmen zu liefern.

Die Beprobungen der Mulde und der „Himmelfahrt Fundrube“ des Freiberger Grubenreviers erfolgten zwischen April und Juli 2001. Hier stand neben dem Vergleich mit der Warthe vor allem die Elementspeziesanalyse zur Klärung des Bindungsverhaltens von Arsen und Eisen im Vordergrund der Untersuchungen.

4.1.1 Die Schadstoffsituation in der Warthe

Die Schadstoffverteilung auf die Kompartimente Wasser, Schwebstoff und Sediment wird durch verschiedene Basis-Faktoren beeinflusst. So ist die Wassertemperatur eines Fließgewässers in der Regel direkt abhängig von der Jahreszeit und dem damit verbundenen Wetter. Sie steuert zusammen mit dem Nährstoffangebot das Algenwachstum, das Grundlage für den Schwebstoff ist.

Durch die in Fließgewässern vorherrschende Strömung kommt es hier im Gegensatz zu stehenden Gewässern [22] jedoch kaum zu ausgeprägten, Jahreszeiten abhängigen

Temperaturschichtungen und den damit verbundenen Phänomenen, wie z.B. zyklischem Algenwachstum in bestimmten Wassertiefen.

Dies zeigte sich auch bei der Warthe. Je nach Jahreszeit und Wetterbedingungen lagen hier die mittleren Wassertemperaturen zwischen etwa 5 °C im Herbst und 13 - 17 °C im späten Frühjahr, wobei die Temperatur in verschiedenen Wassertiefen annähernd gleich war. Auch waren bei den einzelnen Beprobungsphasen insgesamt keine wesentlichen Temperaturschwankungen im Wasser zu verzeichnen.

Beim Schwebstoffgehalt als einem Gradmesser für die biologische Aktivität im Wasser ließ sich kein jahreszeitlicher Trend erkennen. Ursache hierfür dürften u.a. die alljährlich wiederkehrenden Warthehochwässer sein, die den Prozess des zyklischen Algenwachstums überlagern.

Auffällig ist jedoch, dass der Schwebstoffgehalt im Bereich der Ballungsräume generell besonders hoch war. Aufgrund der Schwebstoffzusammensetzung, die hier generell zu etwa 40 % bis 60 % aus organischem Material besteht, ist anzunehmen, dass bei der Entstehung Mikroorganismen eine bedeutende Rolle spielen, die neben pflanzlichen Abfallprodukten (Laub etc.) vor allem die Nährstoffe aus ungeklärten Abwässern als Nahrungsquelle nutzen.

Dass der Anteil an organischem Material in der Warthe relativ hoch ist, lässt sich auch an der Zusammensetzung der Sedimente erkennen. Der organische Anteil lag bei der Feinkornfraktion (< 20 µm) im Mittel zwischen 20 % und 30 % und damit deutlich über dem der untersuchten Muldesedimente. Etwa die Hälfte des im Sediment gebundenen Kohlenstoffs ist dabei organischen Ursprungs.

Auch die Verteilung der Nährstoffe zeigt, dass die erhöhten Schwebstoffgehalte u.a. auf das jeweilige Nährstoffangebot zurückzuführen sind.

Der photometrisch im Wasser bestimmte Nitratstickstoffgehalt war im Quellgebiet bei Zawiercie am größten (LAWA-Stufe III bzw. Polnische Gewässergütekasse II).

Die Ammoniumstickstoffgehalte waren insbesondere in der Ner sehr hoch (LAWA-Stufe IV bzw. Polnische Gewässergütekasse III). Hohe Phosphat- bzw. und Kieselsäurewerte wurden in erster Linie in der Nähe großer Städte, wie Poznań und Łódź nachgewiesen.

Die geringsten Konzentrationen an Nitrat- bzw. Ammoniumstickstoff wurden dagegen in den Nebenflüssen der Warthe vor der Mündung in die Oder (Obra und Noteć) gemessen (LAWA-Stufe I sowie I-II bzw. Polnische Gewässergütekasse I), in deren Nähe sich einige Schutzgebiete befinden.

Während die Quellregion südöstlich von Częstochowa stark landwirtschaftlich geprägt ist, fließt die Ner durch den Ballungsraum um Łódź. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Nitratstickstoff in der Quellregion diffus über das Grund- bzw. Oberflächenwasser eingetragen wird, während im Bereich der Ballungszentren die Nährstoffe vor allem über ungeklärte bzw. unzureichend geklärte kommunaler Abwässer eingetragen werden.

4.1.1.1 Die Schwermetallsituation

Aus der differenzierten Betrachtung der Schwermetallsituation in der Warthe lassen sich generell folgende Erkenntnisse ableiten:

- Der Schwermetallgehalt im filtrierten Wasser war bei allen aufgeführten Elementen nicht sehr hoch. Trotz einiger Unterschiede an den verschiedenen Probennahmepunkten ergaben sich für die Elemente Fe, Mn, Cd und As nach der polnischen Gewässergüteklassifizierung generell die Stufen I und II. Auch alle übrigen Schwermetalle waren nur in unkritischen Konzentrationen vorhanden.
- Die Schwermetallsituation im Schwebstoff und Sediment unterschied sich demgegenüber deutlich. Hier waren die Gehalte grundsätzlich um ein Vielfaches höher als in der reinen (filtrierten) Wasserphase. Dabei ähnelten die Schwermetallgehalte der Schwebstoffe grundsätzlich denen der Sedimente. Im Gegensatz zu den Sedimenten, bei denen über den gesamten Probennahmezeitraum von zwei Jahren an den einzelnen Probennahmepunkten kaum Veränderungen der Schwermetallgehalte zu beobachten waren, variierten die Gehalte im Schwebstoff im zeitlichen Verlauf zum Teil deutlich.

Diese Beobachtungen belegen, dass auch bei der Warthe die Wasserphase mitsamt des in ihr transportierten Schwebstoffs die momentane Belastungssituation widerspiegelt, während sich aus den Sedimenten eine Langzeitbelastung ablesen lässt.

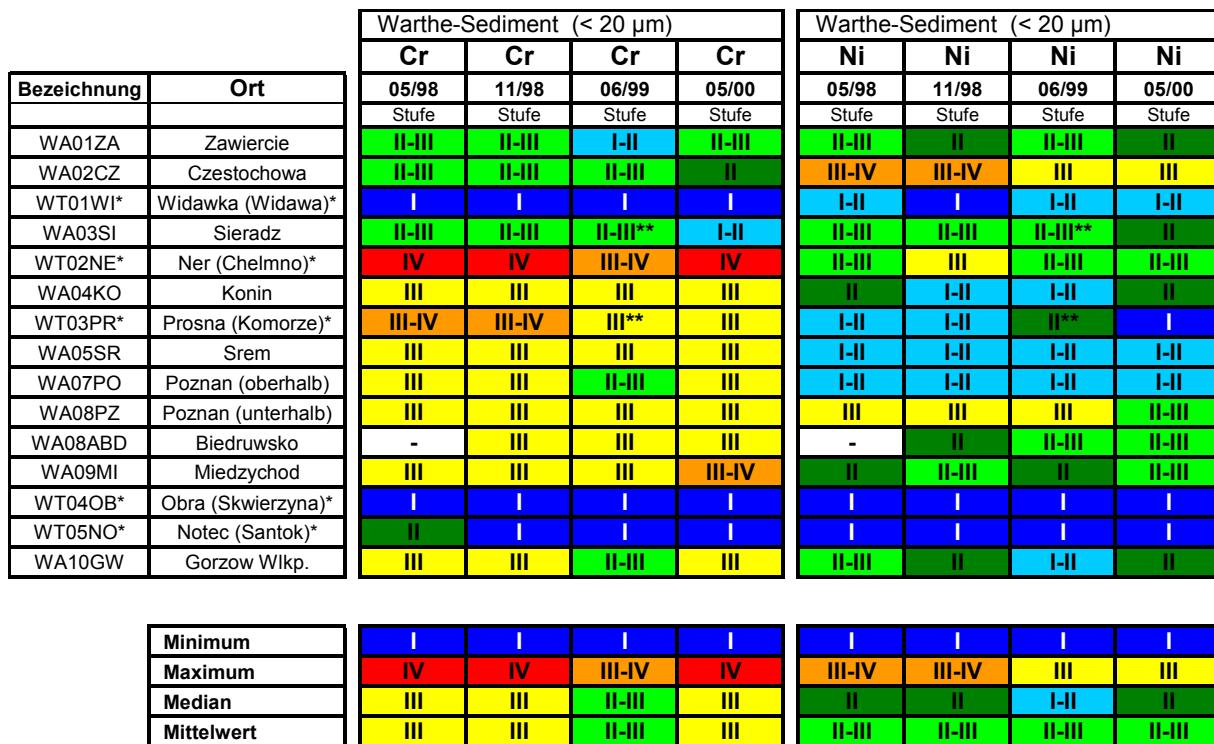
Die Ursachen sind neben den oben beschriebenen Faktoren (wie Temperatur und Nährstoffangebot) vor allem in den jeweils aktuellen hydrodynamischen Gegebenheiten zu sehen. Hohe Temperaturen führen zusammen mit hohen Nährstoffgehalten zur deutlichen Vermehrung von Mikroorganismen, die neben mineralischen Bestandteilen einen Großteil des Schwebstoffs ausmachen. Ein hohes Schwebstoffangebot führt dazu, dass in der Wasserphase gelöste Schwermetallionen (wie bei der Warthe zu beobachten) verstärkt an Schwebstoffpartikel adsorbiert werden. Diese werden mit der Strömung mitgerissen. Ist sie gering, so sinken die Partikel zu Boden und bilden zusammen mit mineralstoffhaltigem Sand, der ebenfalls mit dem Wasser transportiert wird, das schwebstoffbürtige Sediment.

Steigt die Strömung (z.B. bedingt durch ein Hochwasserereignis), so werden die oberflächlich abgelagerten Partikel wieder aufgewirbelt und gegebenenfalls über große Strecken weitertransportiert, ehe sie wieder absedimentieren [22]. Dabei kommt es teilweise zur Remobilisierung der gebundenen Schwermetallionen. All dies führt zu den schwankenden Gehalten im Schwebstoff. Damit lässt sich auch erklären, warum im November 1998 bei fast allen Schwermetallen die Mediane 11/98 im Schwebstoff deutlich höher als bei den übrigen Beprobungen waren, denn zu diesem Zeitpunkt war der Wasserstand der Warthe bedingt durch lang andauernden starken Regen besonders hoch und somit das Oberflächensediment stellenweise aufgewirbelt.

4.1.1.2 Regionale Betrachtung

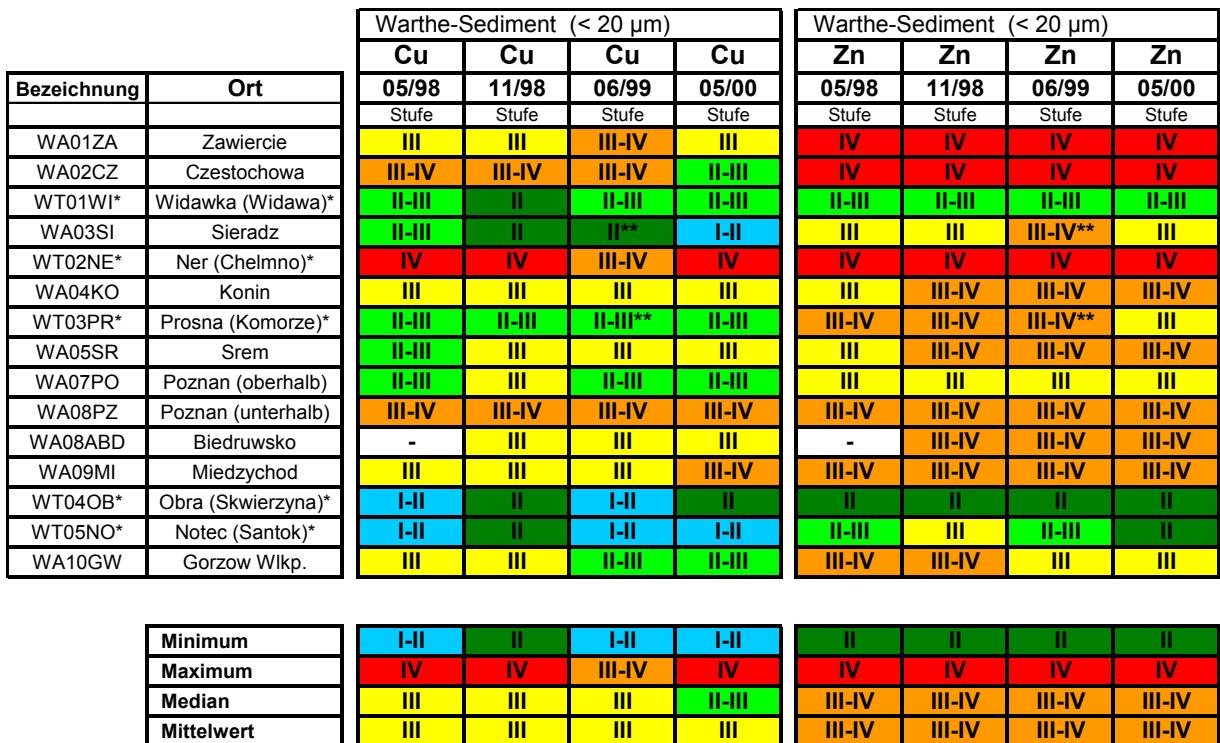
Da die Schwermetallgehalte der Schwebstoffe grundsätzlich in denselben Größenordnungen liegen, wie die Sedimente, Letztere jedoch weniger durch die jeweils aktuelle Wetterlage beeinflusst sind, erscheint es sinnvoll, in erster Linie die Schwermetallgehalte der Sedimente (Feinkornfraktion < 20 µm) mit den Grenzwerten der Gewässergüteklassifizierung der LAWA zu vergleichen, um differenzierte Informationen über die lokale Schwermetallsituation in der Warthe zu erhalten. Die LAWA-Klassifizierung eignet sich hierfür besonders gut, da sie zum Einen (wie in Kapitel 2.1.6 angegeben) Schutzgüter definiert, die auch bei Fließgewässern eine tragende Rolle spielen. Zum Anderen erlaubt sie durch ihre sieben Stufen auch bei relativ geringen Unterschieden noch differenzierte Aussagen. Die Zielvorgabe für eine gegebenenfalls notwendige Schadstoffreduktion ist dabei die Obergrenze der Klasse II [101], die einen möglichst naturlässigen Zustand des Gewässers widerspiegeln soll.

In Abbildung 119 bis 123 sind die im Sediment (< 20 µm) der Warthe-Beprobungen von 05/98, 11/98, 06/99 und 05/00 gefundenen Gehalte für die Schwermetalle Chrom, Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium und Quecksilber den sieben LAWA-Stufen zugeordnet. Die zugehörigen Grenzwerte sind in Tabelle 4 (Kapitel 2.1.6) zu finden. Für die Kodierung der Farben gilt: Stufe I bzw. I-II (*dunkel- bzw. hellblau* = unbelastet), II bzw. II-III (*dunkel- bzw. hellgrün* = gering belastet) sowie III, III-IV und IV (*gelb, orange und rot* = mäßig bis sehr stark belastet).



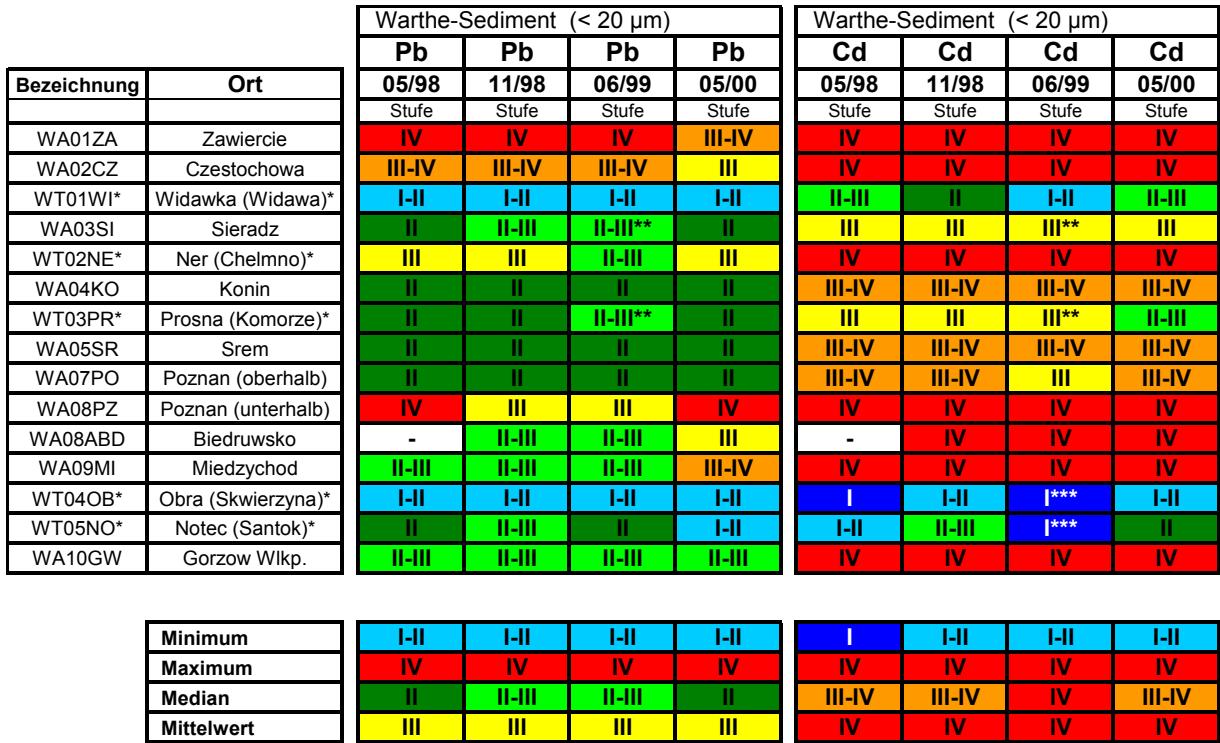
* Nebenfluss ** Einstufung über Schwebstoff

Abbildung 119: Verteilung der Schwermetalle Cr und Ni in den Sedimenten der Warthe



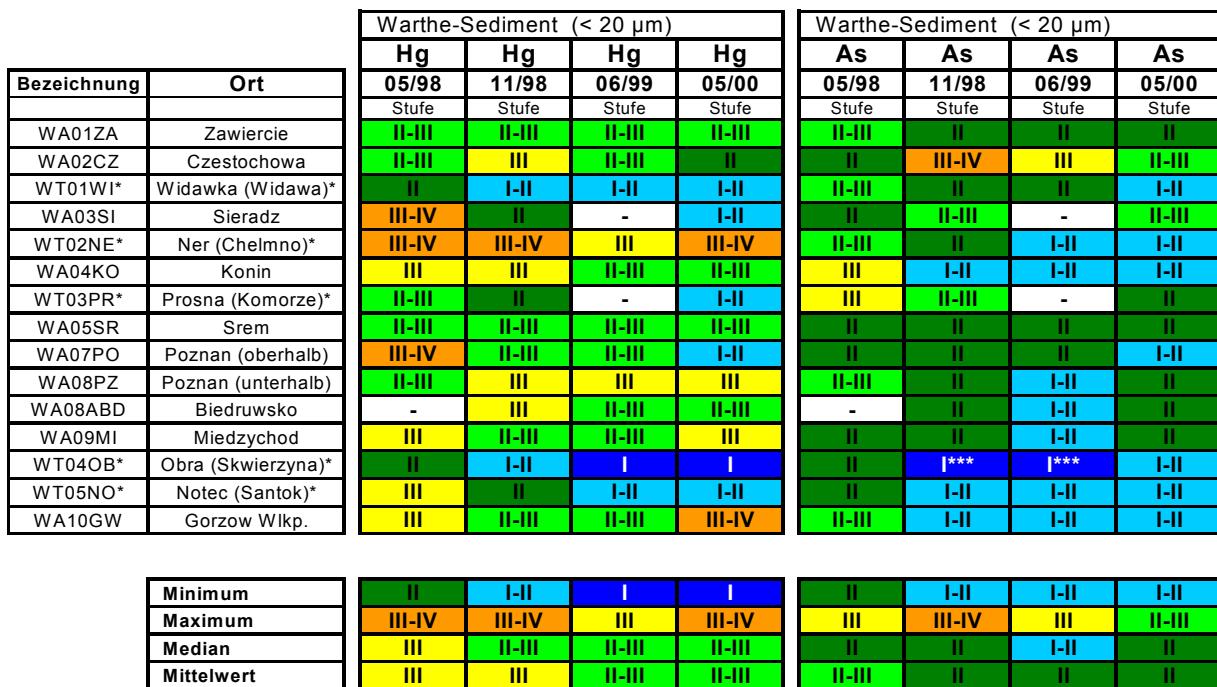
* Nebenfluss ** Einstufung über Schwebstoff

Abbildung 120: Verteilung der Schwermetalle Cu und Zn in den Sedimenten der Warthe



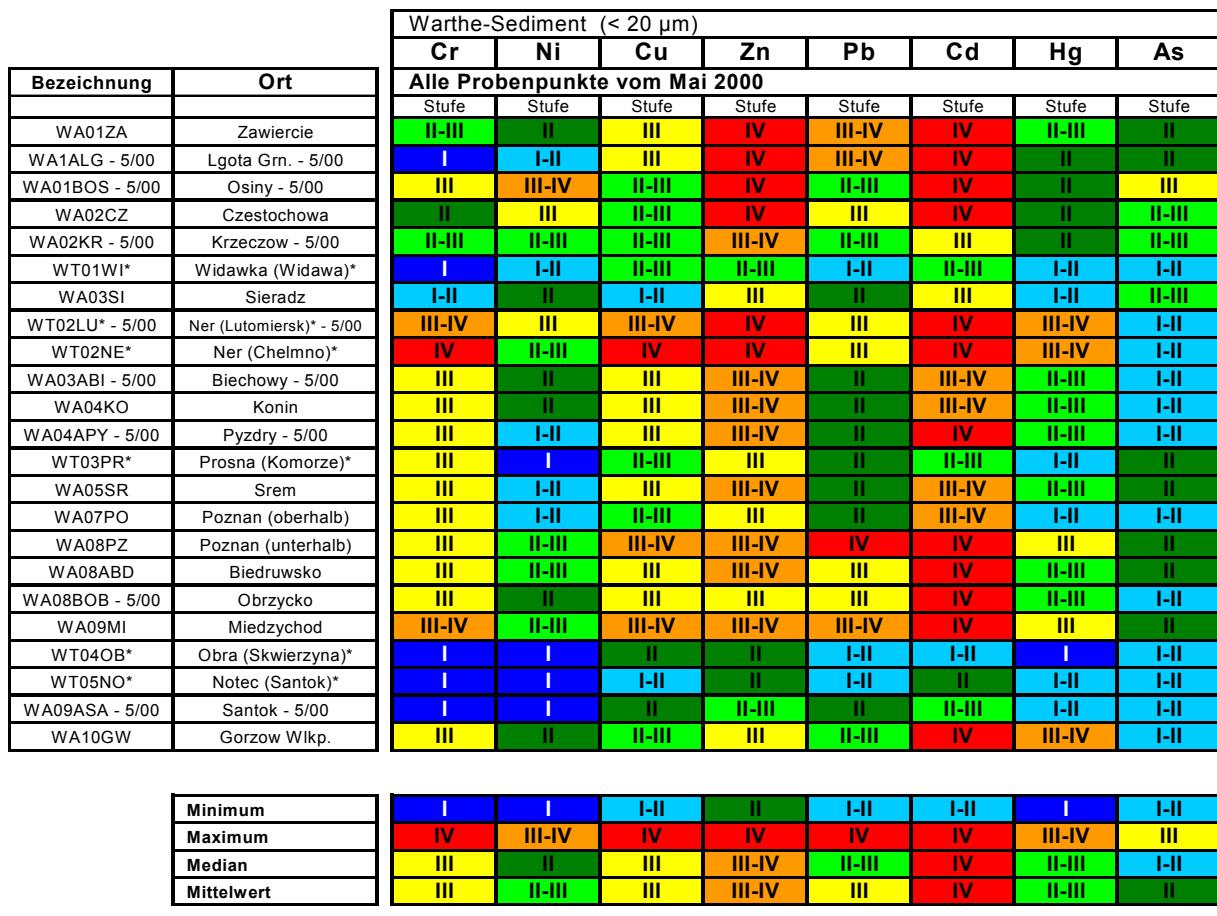
* Nebenfluss ** Einstufung über Schwebstoff *** Kleiner Nachweisgrenze, daher Stufe I

Abbildung 121: Verteilung der Schwermetalle Pb und Cd in den Sedimenten der Warthe



* Nebenfluss *** Kleiner Nachweisgrenze, daher Stufe I

Abbildung 122: Verteilung der Schwermetalle Cr und Ni in den Sedimenten der Warthe



* Nebenfluss

Abbildung 123: Verteilung der Schwermetalle Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg sowie As in den Warthe-Sedimenten (Gesamtbeprobung 5/00)

Schon die Basisparameter der Wasser- Schwebstoff- und Sedimentphase ließen erkennen, dass der Belastungsgrad der Warthe regional unterschiedlich ist. Diese Beobachtung bestätigt sich bei der Auswertung der Schwermetallgehalte in den Sedimenten ($< 20 \mu\text{m}$). Der Vergleich mit den Grenzwerten der LAWA zeigt im Hinblick auf die Schwermetallbelastung sowohl regional, als auch für die einzelnen Elemente ein sehr differenziertes Bild. Dennoch lassen sich zunächst weitere generelle Aussagen festhalten.

- Die Einstufung nach den LAWA-Kriterien ermöglicht keine auf die Warthe zugeschnittene Differenzierung zwischen anthropogen bzw. geogen verursachter Schwermetallbelastung, da in die Kriterien nur allgemeine mittlere Hintergrundwerte eingeflossen sind (siehe Kapitel 2.1.6). Dennoch lässt sich aufgrund der regional gefundenen Schwermetallkonzentrationen und ihrer Größenordnungen vermuten, dass Eisen, Mangan und eventuell auch Cobalt bei der Warthe eher geogenen Ursprungs sind, während z.B. Chrom, Cadmium und Quecksilber größtenteils eher anthropogen eingetragen werden. So ergaben sich für Eisen und Cobalt im Gegensatz zu den übrigen Elementen über den gesamten Flussverlauf inklusive der mit in das Beprobungsnetz aufgenommenen Nebenflüsse keine gravierenden Änderungen der Gehalte im Sediment. Lediglich bei Częstochowa waren sie etwas erhöht. Mangan wiederum war im Sediment im Gegensatz zu den überwiegend anthropogen eingetragenen Schwermetallen in höheren Konzentrationen eher in den ansonsten geringer belasteten Nebenflüssen zu finden. Für Elemente wie Zink und Blei lassen sich für die gefundenen Größenordnungen sowohl geogene als auch anthropogene Quellen finden. Eine bessere Unterscheidungsmöglichkeit liefert die im nächsten Kapitel beschriebene Normierung der Schwermetallgehalte auf ein rein geogenes Element.
- Die Gegenüberstellung mit den LAWA-Werten verdeutlicht, dass es im Hinblick auf die Schwermetallbelastung in den Sedimenten über den gesamten Probennahmezeitraum für kein Element einen eindeutigen zeitlichen Trend hin zu geringeren Gehalten gibt. Daher ist anzunehmen, dass ohne massive Verbesserung der Infrastruktur für Abwasseraufbereitung und -reinigung sowie anderer Maßnahmen zur Schadstoffreduzierung, wie z.B. besserer Filtertechniken bei Produktionsprozessen der umliegenden metallverarbeitenden Industrien die Belastung auch weiterhin auf hohem Niveau stagnieren wird.
- Die Ausweitung der Warthe-Beprobung im Mai 2000 erbrachte für alle untersuchten Schwermetalle keine zusätzlichen Belastungsschwerpunkte, sie zeichnete jedoch ein klareres Bild des Belastungsverlaufs.
- Trotz erheblicher lokaler Unterschiede ist die Warthe in ihrer Gesamtheit gemäß LAWA-Kriterien als belastetes Gewässer einzustufen.

Im Einzelnen sind dabei folgende Bereiche hoher Belastung zu unterscheiden:

- ***das Quellgebiet um Zawiercie und Częstochowa***
- ***die Ner mit der Industriestadt Łódź***
- ***der Großraum um die Industriestadt Poznań***
- ***der Großraum um Gorzów***

Die Nebenflüsse Widawka, Prosna und vor allem Obra und Noteć führen relativ unbelastetes Wasser der Warthe zu und sorgen somit regional für Entspannung der Belastungssituation.

Im Flussverlauf ergibt sich für die Schwermetallsituation und deren mögliche Ursachen von der Quelle bis zur Mündung folgendes Bild:

In Quellnähe bei Zawiercie waren an Schwebstoff bzw. Sediment gebundenes Zink und Blei in erhöhten Konzentrationen nachweisbar. Nach den LAWA-Kriterien für Schwermetalle im Schwebstoff ergab sich für Zink und Blei sowie für Cadmium im Sediment bei annähernd allen Beprobungen eine Einstufung in die schlechteste Klasse (Stufe IV). Ursache sind die geogenen Zink- und Bleivorkommen dieser Region, die damit verbundene Metallverhüttung und die weiterverarbeitenden Industrien. Dies ist auch der Grund für die in diesem Bereich gefundenen hohen Cadmiumgehalte im Sediment. Geogen wird es diffus z.B. durch Auswaschung aus Gesteinsschichten, die Zinkerze enthalten, eingetragen.

Andererseits kann es über Verhüttungsprozesse z.B. als dampfförmiges Cadmiumoxid in die Atmosphäre gelangen, sich dort an Aerosolpartikel anlagern und über Niederschläge in die Oberflächengewässer und Böden gelangen. Auch in der weiterverarbeitenden Industrie kommt Cadmium zum Einsatz (z.B. beim Korrosionsschutz von Metallen und bei der Batterieherstellung). Möglicherweise trägt zum Teil auch die Landwirtschaft um Zawiercie zur Verbreitung von Cadmium bei, indem cadmiumhaltige Düngemittel (Phosphate) zum Einsatz kommen.

Bei Częstochowa waren im Sediment neben Cobalt und Eisen auch erhöhte Werte an Nickel, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium und zeitweise auch Arsen zu finden. Die Werte von Blei und Zink waren jedoch geringer als bei Zawiercie. Cadmium lag im Sediment in ähnlichen Konzentrationen wie bei Zawiercie vor. Ursachen der erhöhten Konzentrationen sind neben den geogenen Einflüssen für etliche der aufgeführten Schwermetalle vor allem die metallverarbeitenden Werke. In der Region um die Großstadt Częstochowa gibt es bedeutende metallverarbeitende Industrien, die neben Zink und Blei vor allem Eisen verarbeiten. Die LAWA-Einstufung ergab sowohl für Zink als auch für Cadmium die Kategorie IV, für die anderen Schwermetalle im Mittel die Stufe III-IV. Jedoch ergaben sich

für Nickel, Kupfer und Blei bei der Beprobung im Mai 2000 bessere Klassifizierungswerte. Die Arsenkonzentration war generell bei Częstochowa höher, als bei allen anderen Probenpunkten, obgleich sich auch hier im zeitlichen Mittel nur die LAWA-Stufe III ergab.

Die Probenpunkte Lgota Grn. und Osiny, die beide im Mai 2000 neu hinzugekommen waren, lagen nicht nur geographisch, sondern auch im Hinblick auf die erwähnten Schwermetallkonzentrationen im Sediment zwischen den Werten der anderen genannten Probenpunkte.

Die Widawka führt bei Rogozno relativ unbelastetes Wasser in die Warthe. Dies belegen neben den angegebenen Milieufaktoren und den geringen Werten der Nährstoffparameter vor allem die niedrigen Schwermetallgehalte in den Sedimenten. Der Zustrom des sauberen Wassers macht sich auch an dem nächsten Probenpunkt Sieradz bemerkbar. Auch hier waren sämtliche Werte unauffällig. Im Mittel ergab sich eine Einstufung in die Klasse II.

Der Ner entwässert das Gebiet um Łódź und führt bei Chełmno stark nährstoffbelastetes Wasser in die Warthe. Die hohe Nährstoffbelastung ist ein Indikator für unzureichend geklärte kommunale Abwässer. Auch die konstant hohen Werte für die elektrische Leitfähigkeit (bis über 900 $\mu\text{S}/\text{cm}$) und das relativ niedrige Redoxpotential im Wasser deuten auf eine erhöhte Belastung hin. Im Sediment ließen sich erhöhte Zink- und Bleikonzentrationen finden, aber auch Kupfer und Nickel waren leicht erhöht. Auffällig ist, dass Eisen und Mangan in relativ geringen Konzentrationen im Sediment vorkamen, während vor allem Cadmium, Chrom und Quecksilber in zum Teil stark erhöhten Konzentrationen vorlagen.

Die LAWA-Einstufung ergab für die Sedimente aus der Ner sowohl für Chrom als auch für Kupfer, Zink und Cadmium jeweils die Kategorie IV, für Quecksilber III-IV und für Blei im Mittel die Kategorie III. Der im Mai 2000 neu hinzugekommene Probenpunkt bei Lutomiersk belegt, dass die hohen Schadstofffrachten der Ner im Prinzip schon in unmittelbarer Umgebung der Stadt Łódź vorhanden sind.

Ursachen für die erhöhten Zink-, Blei- und Kupferwerte sind neben dem geogenen Eintrag insbesondere Einleitungen der lokal ansässigen verarbeitenden Metallindustrie. Chrom fällt in der Textil- und Lederindustrie an, die es im Bereich um Łódź gibt.

Für eine genauere Zuordnung speziell der erhöhten Cadmiumgehalte zu einzelnen Quellen wäre eine dichtere Beprobung der belasteten Regionen notwendig. Dies war im Rahmen des IOP-Gesamtprojektes nicht vorgesehen.

Im weiteren Verlauf waren bei Konin die Schwermetallgehalte im Sediment der Warthe nicht besonders auffällig. Die Prosna führte dann bei Komorze wieder relativ geringbelastetes Wasser in die Warthe. Auch bei Srem waren die Schwermetallgehalte im Sediment eher

unauffällig. Damit ergab sich nach den Kriterien der LAWA im Mittel für die angegebenen Schwermetalle bei diesen Probenpunkten eine Einstufung in den Bereich II-III.

Die größte Stadt im Mittellauf der Warthe ist Poznań. Die Warthe wurde sowohl vor als auch hinter Poznań beprobt. Während die Wassergüteparameter unmittelbar vor Poznań eher unauffällig waren, wurde an den Probenpunkten „Poznań (unterhalb)“ und „Biedrusko“ der Einfluss der Großstadt auf die Wasserqualität der Warthe deutlich.

Bei „Poznań (unterhalb)“ wurden im Sediment erhöhte Nickel-, Kupfer-, Zink-, Blei- und vor allem Cadmiumkonzentrationen gefunden.

Der erhöhte Nickelgehalt war zwar über alle Beprobungen nicht sehr dramatisch (je nach Beprobung LAWA-Einstufung II-III bzw. III), für Kupfer und Zink ergaben sich dagegen für alle Beprobungen die LAWA-Einstufung III-IV.

Für Blei gab es zu verschiedenen Zeitpunkten unterschiedliche Konzentrationen im Sediment (11/98 und 06/99: LAWA-Einstufung III bzw. 05/98 und 05/00: LAWA-Einstufung IV). Eindeutiger fiel die LAWA-Einstufung für Cadmium aus (in jedem Fall Stufe IV), auch wenn die Cadmiumkonzentrationen auf sehr hohem Niveau erheblich schwankten.

Kupfer, Nickel, Cadmium und Blei werden in dem großstädtischen Ballungsraum mit vielen kleinen und mittelgroßen Betrieben vor allem über die kommunalen Abwässer der privaten Haushalte und der mittelständischen metallverarbeitenden Industrie sowie Kleingewerbe (Kfz-Werkstätten, Lackierereien u.a.) eingetragen.

Die Schwermetallgehalte an Nickel, Kupfer, Zink und Blei waren in Biedrusko und Międzychód dann wieder etwas geringer. Nach den LAWA-Kriterien ergaben sich im Mittel bei Biedrusko Einstufungen im Bereich um die Kategorie III. Nur der Cadmiumgehalt war im Sediment bei beiden Probenpunkten weiterhin sehr hoch (05/00 wurden sogar fast 90 µg/g Cadmium im Sediment bei Międzychód gemessen). Daher folgte auch hier wieder für beide Probenpunkte für Cadmium im Sediment eine Einstufung in die höchste LAWA-Kategorie (Stufe IV).

Die beiden Nebenflüsse Obra und Noteć bringen dann wieder unbelastetes Wasser in die Warthe. Nach den LAWA-Kriterien folgte für beide Flüsse in Bezug auf die angegebenen Schwermetalle im Mittel eine Einstufung in den Bereich II.

Als Folge waren am Wartheprobenpunkt „Gorzów Wlkp.“ die Schwermetallgehalte von Nickel, Kupfer, Zink und Blei weiter gesunken (im Mittel jetzt nur noch LAWA-Stufe II-III bzw. III). Von Cadmium waren (je nach Beprobungszeitpunkt) aber immer noch 15 µg/g bis 30 µg/g in der Feinkornfraktion < 20 µm nachweisbar, was eine Einstufung in die LAWA-Kategorie IV bedeutet.

Die hohe „verschmierte“ Cadmiumbelastung in der Warthe, die auch am letzten Probennahmepunkt bei Swierkocin noch deutlich zu beobachten war (ebenfalls LAWA-Stufe IV), setzt sich in der Oder fort und führte zu den dort gemessenen hohen Cd-Gehalten.

Während die Gehalte von Pb, Zn, Cu und Ni in den Schwebstoffen und Sedimenten der Oder unmittelbar vor der Warthemündung (bei Lebus/Lazy bzw. Kietz/Kostrzyn) höher waren, als direkt hinter der Einmündung (bei Gross-Neuendorf/Czelin bzw. Hohenwutzen/Osinów Dln.), ist dies beim Cadmium genau andersherum (siehe Kapitel 3.1.4.4). Vor der Wartheeinmündung ist die Oderbelastung der Stufe III, nach der Einmündung den Stufen III-V bzw. IV zuzuordnen.

Ursache ist die leichte Remobilisierbarkeit von Cadmium aus den Sedimenten. Cd^{2+} hat aufgrund des Ionenradius große chemische Ähnlichkeit mit den biologisch sehr wichtigen Metallionen Zn^{2+} und Ca^{2+} (vgl. Kapitel 2.1.4). Es kommt daher in der Natur oft zusammen mit Zink (z.B. in zinkhaltigen Mineralien) oder auch Calcium (z.B. gebunden an Carbonate oder Phosphate) vor. Cadmium kann daher bei einem hohen Angebot dieser Elemente z.B. durch im Wasser gelöstes (geogen eingetragenes) Zn^{2+} oder Ca^{2+} (aus kalkreichen Böden) relativ leicht aus seinen Verbindungen verdrängt werden. Wie die Extraktionsversuche zeigen, lässt es sich aus carbonatischer Bindung schon unter leicht sauren Bedingungen in hohem Maße mobilisieren.

Da Cd^{2+} als eine weichere Lewissäure thiophiler ist als die beiden anderen Metallionen, bindet es bevorzugt an Sulfid- bzw. Disulfid-Gruppen (vgl. Kapitel 2.1.3). Daher findet man es im Sediment unter reduzierenden Bedingungen in Verbindung mit sulfidischen Mineralien, wie die Extraktionsstudien belegen. Werden die Sulfide durch Sauerstoffzutritt infolge von Hochwasserereignissen und die damit verbundene Aufwirbelung der Oberflächensedimente oxidiert, so wird das zuvor sulfidisch gebundene Cadmium wieder freigesetzt. Da es aufgrund seiner Thiophilie auch leicht an schwefelhaltige organische Substanzen bindet, wird es in Fließgewässern bei einem hohen Schwebstoffangebot, das wie gezeigt zu großen Teilen aus organischem Material besteht, leicht über größere Entfernungen verteilt. Sinken die Schwebstoffpartikel zu Boden, kann über mikrobielle Abbauprozesse in den Sedimenten wieder ein reduzierendes Milieu geschaffen werden, wobei wiederum bei einem hohen Schwefelangebot auch sulfidische Materialien entstehen, die dann das Cd^{2+} erneut binden, bis sie gegebenenfalls wieder oxidiert werden.

Aus der hohen Thiophilie von Cadmium ergeben sich daher vielfältige Probleme. So kann es in biologischen Systemen z.B. cysteinat-koordiniertes Zink aus bestimmten Enzymen verdrängen [40]. Da auch Krustentiere, verschiedene Mikroorganismen und sogar einige Pflanzen über Metallothioneine bzw. cysteinreiche Peptide (Phytochelatine) Cadmium binden, kommt es bei hohen Cadmiumgehalten zur Akkumulation in der Nahrungskette.

Anders als Arsen wird Cd^{2+} in aquatischen Medien aufgrund des elektropositiven Charakters nur schwer bioalkyliert. Eine natürliche Entgiftung des Lebensraums, wie sie z.B. über die Bioalkylierung von Arsen durch bestimmte Mikroorganismen erfolgt [49], ist damit für Cadmium kaum denkbar (siehe Kapitel 2.1.4). Dies ist im Hinblick auf das Warthe/Oder-System besonders bedenklich, da das sehr mobile und umwelttoxische Cadmium erheblichen Einfluss auf die Flora und Fauna der im unteren Oderabschnitt liegenden ökologisch wertvollen Naturschutzgebiete haben kann.

4.1.1.3 Elementverteilungsmuster in den Sedimenten der Warthe

Um quantitativ beurteilen zu können, welche Schadstoffe ausschließlich auf anthropogenen Eintrag zurückzuführen sind oder wo die Grenze zwischen geogenem und anthropogenem Einfluss verläuft, werden möglichst differenzierte geogene Hintergrundwerte der jeweiligen Region benötigt [253]. Diese zu erhalten ist sehr aufwendig, da zuvor eine große Anzahl an Boden-, Sediment- und Gesteinsanalysen durchgeführt werden müssen, die geologisch abgesichert aus älteren, also anthropogen nicht überprägten Schichten stammen.

Liegen solche Daten, wie bei der Warthe, nicht vor, bleibt die Möglichkeit der Normierung der jeweiligen Elementgehalte auf ein wahrscheinlich nicht anthropogen beeinträchtigtes Element, um weitere Informationen zu erhalten [254].

Wie die Werte in Tabelle 23 (Kapitel 3.1.4.2.3) sowie die Abbildung 124 für die Beprobung vom Mai 2000 zeigen, sind die Al-Gehalte in den Sedimenten der Warthe verglichen mit den in Kapitel 3.1.4.3 dargestellten Schwermetallgehalten über weite Strecken relativ konstant.

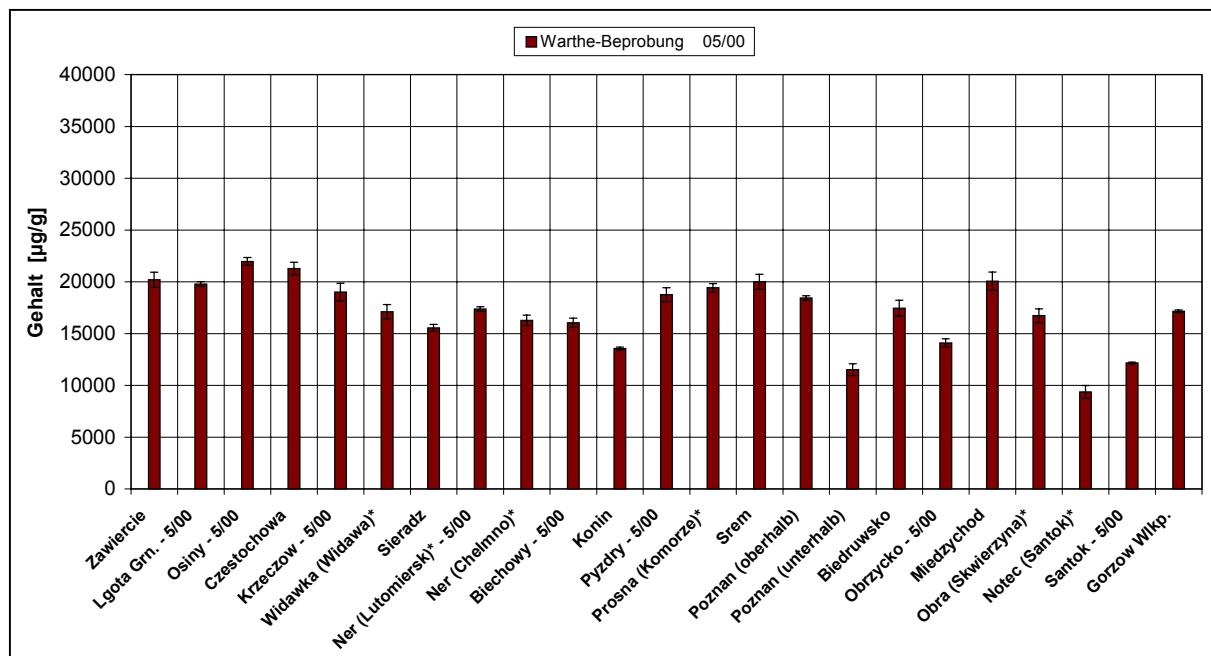


Abbildung 124: Beprobung 5/00: Aluminiumgehalte im Sediment ($< 20 \mu\text{m}$) (* Nebenfluss)

Da für die Aluminiumgehalte in Abbildung 124 keine ausgeprägten Maxima erkennbar sind, ist zu vermuten, dass für dieses Element in erster Linie geogene Quellen infrage kommen. Aluminium kommt in der Natur in verschiedenen Tonmineralien (z.B. in Form von Alumosilikaten) und anderen Mineralien vor. Da sich die mineralische Zusammensetzung der Warthesedimente über den gesamten Flussverlauf in Bezug auf Al quantitativ nicht grundsätzlich zu verändern scheint, wurde dieses Element als Normierungsgröße für die übrigen Elementgehalte herangezogen. Eine zusätzliche Normierung auf das für solche Zwecke ebenfalls häufig verwendete Element Scandium [254], [255] konnte hier nicht durchgeführt werden, die Sc-Gehalte nicht für alle Sedimente gleichermaßen bestimmt wurden.

Die Abbildungen 125 und 126 zeigen die Normierung der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Elementgehalte der Warthesedimente vom Mai 2000 auf den jeweiligen Aluminiumgehalt als Höhenprofil. Die verschiedenen topografischen Höhenlinien sind dabei interpoliert. Dies ist zwar eigentlich nicht zulässig, da der Flussverlauf nicht eng genug beprobt wurde, eine bessere Möglichkeit der übersichtlichen Darstellung der Normierung konnte jedoch nicht gefunden werden.

Wegen der besseren Anschaulichkeit wurden die Maxima der relativen Gehalte nach der Normierung auf den Al-Gehalt jeweils gleich 1 gesetzt, d.h. es wurde eine weitere Normierung auf das jeweils erhaltene Maximum durchgeführt. Ohne diesen letzten Schritt würde sich die Graphik in vier Abschnitte aufgliedern. Dies wären die Elemente Fe und Ca, die ähnlich wie Al im unteren Prozentbereich in den Sedimenten vorkommen. Dann kämen K, Zn und Mn mit absoluten Gehalten im unteren mg-Bereich pro Gramm Trockensediment, dann Ba, Sr, Pb, Cu und Cr im mittleren μg -Bereich und schließlich Hg, As, Cd, Ni und Co im unteren μg -Bereich.

Wie schon in der Abbildung 123, so ist auch in den Abbildungen 125 und 126 die lokal sehr unterschiedliche Belastung der Warthe deutlich zu erkennen.

Während sich die Elemente Ca, K, Sr und Ba sowie Fe, Mn und größtenteils auch Co relativ zum Al mehr oder weniger gleichmäßig über die gesamte Warthelänge verteilen und somit eher geogenen Ursprungs sind, ergeben sich für die übrigen Elemente eindeutige Belastungsschwerpunkte. Diese entsprechen denen der durch die LAWA-Einstufung gefundenen.

Es sind im Quellgebiet bei Zawiercie (WA01ZA) Zink und Blei, im Gebiet um Częstochowa (WA02CZ) vor allem Cobalt und Nickel, in der Ner (WT02LU, WT02NE) Nickel, Chrom, Kupfer und Cadmium und zwischen Poznań (WA08PZ) und Międzychód (WA09MI) Nickel, Blei und Cadmium.

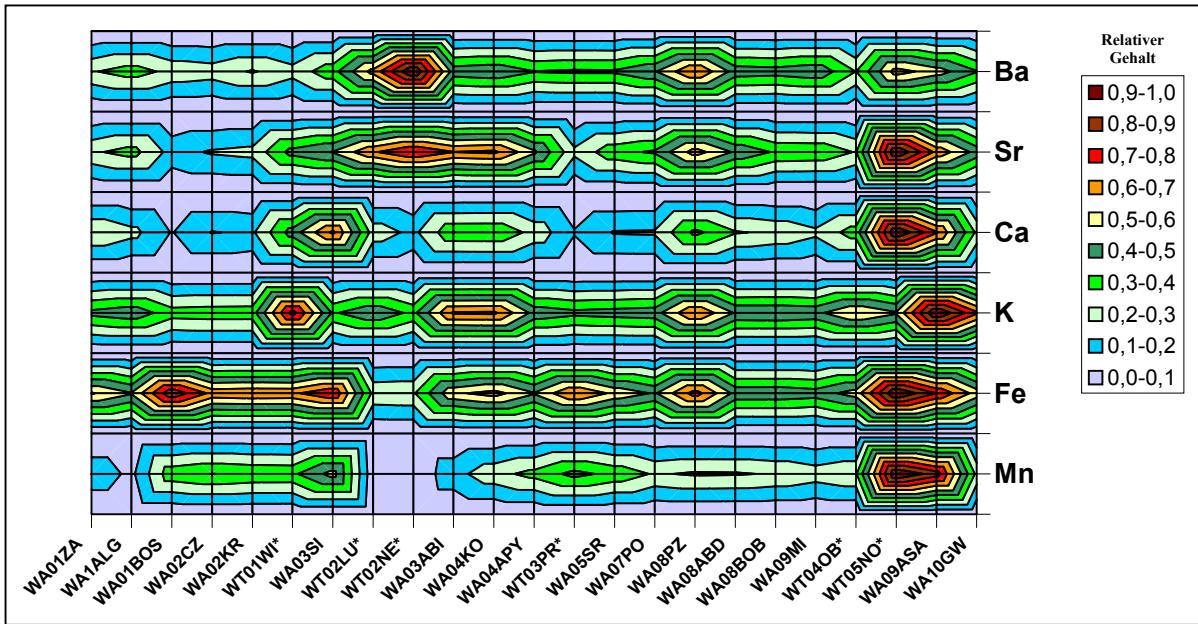


Abbildung 125: Gesamtbepröfung 5/00: Relative Elementgehalte in den Sedimenten (< 20 µm), normiert auf den jeweiligen Aluminiumgehalt

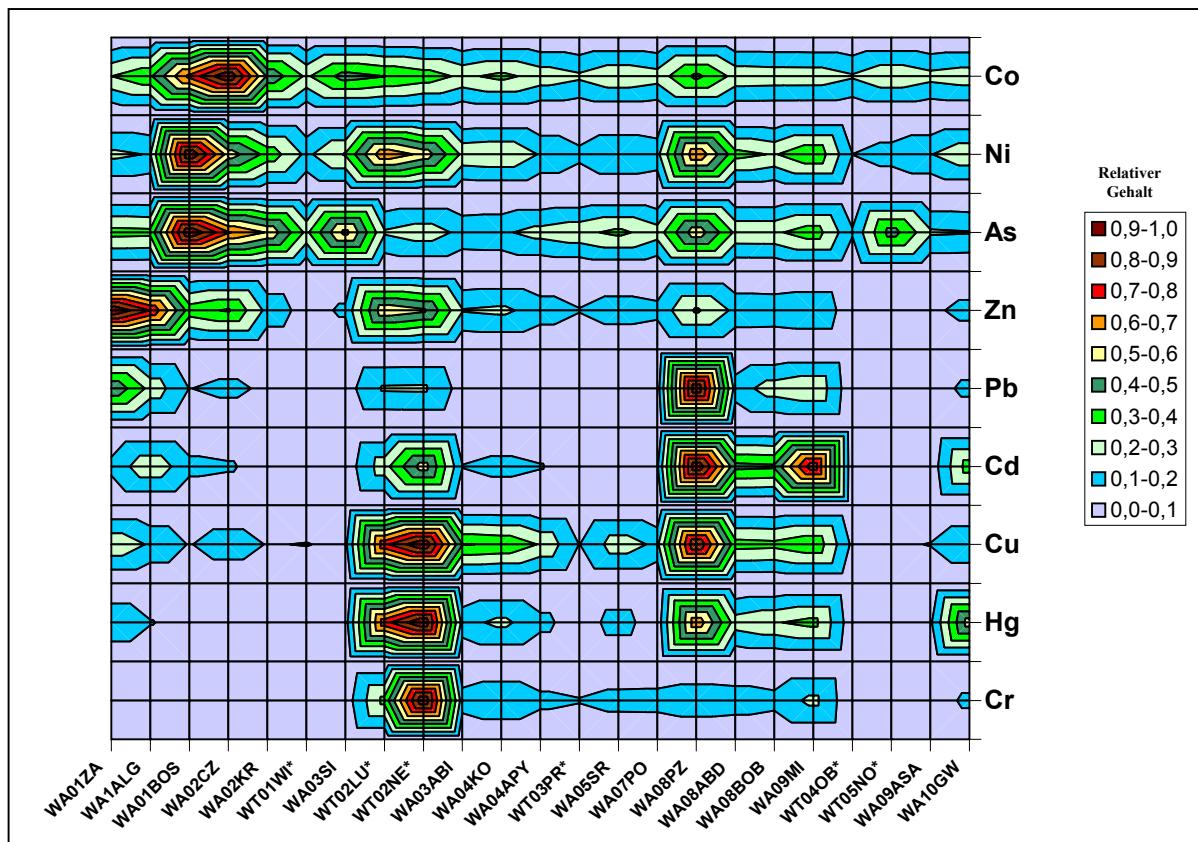


Abbildung 126: Gesamtbepröfung 5/00: Relative Elementgehalte in den Sedimenten (< 20 µm), normiert auf den jeweiligen Aluminiumgehalt (weiter)

4.1.2 Die Schwermetallbelastung der Warthe im Vergleich mit der Mulde und anderen Flusssystemen

Nachdem der Einfluss der Warthe auf den unteren Oderabschnitt verdeutlicht wurde, bleibt die Frage, inwieweit sich die Schwermetallbelastung generell von der Oder bzw. anderer wichtiger Flüsse unterscheidet.

Um dies zu klären, sind in Tabelle 51 die mittleren Schwermetallgehalte in den Sedimenten der Warthe denen der Oder, der Elbe, des Rheins und des Neckars gegenübergestellt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Schwermetallgehalte der Elbe Ergebnisse von Totalaufschlüssen repräsentieren, während bei allen anderen Untersuchungen die Konzentrationen aus Königswasserauszügen der jeweiligen Feinkornfraktion bestimmt wurden [5], [256].

Tabelle 51: Mittlere Schwermetallkonzentrationen und deren Standardabweichungen in Sedimenten von Warthe, Oder, Elbe Rhein und Neckar sowie Güteklassen nach LAWA

Element	Fluss	Warthe	Oder [5]	Elbe [5], [256]	Rhein [5], [256]	Neckar [5], [256]
	Jahr	2000	1998	1998	1992	1990
	Anzahl der Messstellen	23	82	68	82	60
Cd	µg/g	19,0 ± 21,6	10,8 ± 9,7	5,0 ± 2,0	0,5 ± 0,5	1,8 ± 2,8
	LAWA-GütekLASSE	IV	IV	III-IV	I-II	II-III
Cr	µg/g	303 ± 393	141 ± 178	160 ± 40	40 ± 14	120 ± 150
	LAWA-GütekLASSE	III	II-III	II-III	I	II-III
Cu	µg/g	164 ± 135	149 ± 142	170 ± 180	48 ± 22	110 ± 110
	LAWA-GütekLASSE	III	III	III	II	II-III
Hg	µg/g	1,4 ± 1,5	2,4 ± 1,9	3,7 ± 2,8	0,4 ± 0,3	0,3 ± 0,2
	LAWA-GütekLASSE	II-III	III	III-IV	I-II	I-II
Ni	µg/g	59 ± 45	55 ± 29	66 ± 12	39 ± 6	44 ± 16
	LAWA-GütekLASSE	II-III	II-III	II-III	I-II	II
Pb	µg/g	212 ± 227	165 ± 145	170 ± 110	70 ± 40	74 ± 26
	LAWA-GütekLASSE	III	II-III	II-III	I-II	I-II
Zn	µg/g	1436 ± 1471	1120 ± 770	1100 ± 470	180 ± 150	370 ± 250
	LAWA-GütekLASSE	III-IV	III-IV	III-IV	II	II-III

Die Mittelwerte der Sediment-Schwermetallgehalte der Warthe und der Oder sind ähnlich. Dabei sind Chrom, Blei, Zink und insbesondere Cadmium im Mittel in der Warthe höher (LAWA-Klassen III, III-IV bzw. IV) als in der Oder, die Mittelwerte von Nickel und Kupfer in beiden Flüssen annähernd gleich (Klassen II-III bzw. III) und der von Quecksilber ist in der Warthe geringer (Klasse II-III) als in der Oder.

Berücksichtigt man die hohen Streumaße der Warthe-Mittelwerte, deren Ursachen (wie zuvor beschrieben) in den deutlichen lokalen Unterschieden bei gleichzeitig relativ geringer Probenzahl liegen, so ergibt sich (abgesehen von Cadmium) in der Gesamtheit kein grundsätzlicher Unterschied in der Schwermetallbelastung beider Flüsse, obgleich es in der Oder ebenfalls lokale Unterschiede gibt. So waren z.B. im Mai 2000 die Cadmium- und Zinkgehalte im Schwebstoff des Oderoberlaufs deutlich höher als im Unterlauf [5].

Im Vergleich zu den anderen Flusssystemen ist die Cadmiumbelastung der Warthe besonders auffällig. Gegenüber der Elbe erreicht sie das Vierfache, gegenüber dem Neckar das Zehnfache und im Vergleich zum Rhein etwa das Vierzigfache. Im Mittel entspricht die Belastung somit wie in der Oder der LAWA-Klasse IV. Es liegt eine sehr hohe Belastung vor, wobei das mittlere Cd-Niveau in der Warthe etwa doppelt so hoch ist wie das der Oder.

Im Gegensatz dazu liegen die mittleren Quecksilbergehalte in der Elbe bei dem Zweieinhalfachen der Warthegehalte. Andererseits liegt gegenüber den in Rhein und Neckar gefundenen Gehalten die Hg-Belastung der Warthe beim 3,5- bzw. 4,5-fachen.

Die mittleren Nickel- und Kupfergehalte der Warthe liegen auf dem gleichen Niveau wie in der Elbe.

Die Zink-, Blei- und Chromkonzentrationen sind demgegenüber leicht erhöht. Dabei liegt das Belastungsniveau von Zink, Blei und Chrom (Klasse III-IV bzw. III) um ein Mehrfaches oberhalb der in Neckar und Rhein gefundenen Konzentrationen, die dort bereits 1990 bzw. 1992 größtenteils das Niveau der LAWA-Zielvorgaben erreicht haben. Die Nickelkonzentrationen der Warthe sind wiederum vergleichbar denen von Rhein und Neckar. Auch der mittlere Kupfergehalt ist dem des Neckar ähnlich. Nur im Vergleich zum Rhein ist er etwa um das dreifache erhöht.

Insgesamt zeigt sich beim Vergleich mit anderen anthropogen überprägten großen Flusssystemen, dass die Warthe insbesondere im Hinblick auf Cadmium als stark belastet einzustufen ist.

Um einen Vergleich der Warthe mit der Mulde zu ermöglichen, sind in Tabelle 52 die Minima, Maxima und Mediane für die Sedimente (Feinkornfraktion) angegeben.

Tabelle 52: Vergleich der Minima, Maxima und Mediane ausgewählter Schwermetalle in den Sedimenten der Warthe und der Mulde [256], [14]

Fluss	Blei			Cadmium			Chrom		
	C _{Min}	C _{Max}	C _{Median}	C _{Min}	C _{Max}	C _{Median}	C _{Min}	C _{Max}	C _{Median}
	[$\mu\text{g/g}$]								
Warthe (5/00)	31	886	114	0,5	88	10	31	1948	235
Vereinigte Mulde¹	240	570	380	25	78	44	150	360	170
Freiberger Mulde¹	220	12000	1600	14	350	130	53	400	140
Zwickauer Mulde¹	110	340	210	6,9	57	25	51	190	120
Fluss	Quecksilber			Zink			Arsen		
	C _{Min}	C _{Max}	C _{Median}	C _{Min}	C _{Max}	C _{Median}	C _{Min}	C _{Max}	C _{Median}
	[$\mu\text{g/g}$]								
Warthe (5/00)	0,2	5,8	0,9	175	5989	911	5,8	67	14,5 (16,1) ²
Vereinigte Mulde¹	1,9	190	2,8	1700	5600	1900	120 ³	331 ³	(237) ^{2,3}
Freiberger Mulde¹	0,6	13	3,0	700	13900	4600	65 ³	1261 ³	(361) ^{2,3}
Zwickauer Mulde¹	1,4	4,5	2,3	290	2200	1700	113 ³	330 ³	(166) ^{2,3}

¹ Probennahmen im Zeitraum zwischen 1991 und 1995 [256]

² Geomittel

³ Werte aus [14]

Auch die Mulde ist außerordentlich stark mit Schwermetallen belastet. Im Vergleich der Mediane ergibt sich bei der Mulde abgesehen von Chrom für alle übrigen aufgeführten Elementen ein noch schlechteres Belastungsbild als bei der Warthe, wobei die Freiberger Mulde insgesamt am stärksten belastet ist. Ganz besonders hohe Konzentrationen ergaben sich im Mittel für Arsen (LAWA-Klasse III-IV bzw. IV). Die in dieser Arbeit verwendeten Muldesedimente ($< 20 \mu\text{m}$) vom April 2001 liegen mit ihren Elementgehalten jeweils etwa im Bereich der oben angegebenen Mediane (siehe Tabelle 38).

4.2 Element-Speziesanalysen

Generell kommt es Fließgewässern durch verschiedene natürliche Prozesse (wie z.B. biologische Aktivitäten in den Sedimentationszonen) zur Schwermetallfixierung und damit zur Anreicherung von Schwermetallionen. Die sehr komplexen und häufig reversiblen Prozesse sind durch die reine Elementgehaltsbestimmung der Kompartimente Wasser, Schwebstoff und Sediment nicht zu erfassen.

Ob und inwieweit es zur Remobilisierung von Schwermetallionen aus der Sedimentphase in die Wasserphase kommt, hängt ganz entscheidend von der Spezies ab, in denen die Ionen im Sediment gebunden sind. Diese gilt es bei der Bewertung des langfristigen Gefährdungspotentials und bei der Erarbeitung von eventuell notwendigen Sanierungsvorschlägen mitzuberücksichtigen.

4.2.1 Beurteilung des Mobilisierungsverhaltens von Schwermetallen und Arsen aus ausgesuchten Sedimenten

Das zur Bestimmung des Mobilisierungsverhaltens und der Bindungssituation in den Sedimenten verwendete sequentielle chemische Extraktionsverfahren von Tessier, Campbell, Förstner, Calmano und Kersten [159], [160], [161], [162], [163], [164] besteht aus sechs Stufen, wobei zwischen austauschbar gebundenen Kationen, carbonatisch gebundenen Anteilen, leicht bzw. mäßig reduzierbar gebundenen Anteilen (die überwiegend an amorphe bzw. kristalline Fe- und Mn-Oxidhydrate gebunden sein sollen) sowie Anteilen, die organisch bzw. mineralisch sulfidisch gebunden sind und residual gebundenen Anteilen, die sich nicht mobilisieren lassen, unterschieden wird.

4.2.1.1 Generelle Erkenntnisse

Obgleich das Extraktionsverfahren nicht für jedes Element eine scharfe Trennung zwischen den einzelnen über die jeweiligen Extraktionsschritte operationell definierten Spezies erlaubt, war es doch hinreichend genau, um differenzierte Informationen über das Mobilisierungsverhalten und die Bindungseigenschaften der für die Warthe relevanten Schwermetalle zu gewinnen und damit eine Einschätzung des Gefährdungspotentials zu ermöglichen, das von den Sedimenten bei einer möglichen Schwermetallremobilisierung ausgeht [257], [258], [259], [260].

Zunächst wurde das gewählte Extraktionsverfahren anhand des Standardreferenzsedimentes LKSD-4 [227] überprüft. Dabei zeigte sich, dass es im Rahmen der für solche Verfahren üblichen Fehlergenauigkeit [174] gute Ergebnisse lieferte (siehe Kapitel 3.1.5.2). Die im Einzelfall aufgetretenen Unsicherheiten von bis zu 30 % ergaben sich daraus, dass das

jeweilige Element in mindestens einer der sechs Extraktionsphasen nur in so geringer Konzentration vorlag, dass es sich am Rande der Nachweisgrenze (der ICP-MS bzw. TRFA) befand. Dies führte insbesondere bei nur in geringen Gehalten vorliegenden Elementen (Chrom, Nickel und Cadmium beim LKSD-4) zu einer weniger exakten Wiederfindung im Vergleich zur reinen Bulkanalyse.

Die Anwendung der Extraktionsfolge auf die Warthesedimente (Gesamtsedimente < 2 mm) ergab, dass der chemische Zustand (anoxisch oder oxisch) von entscheidender Bedeutung für das Mobilisierungsverhalten etlicher Elemente ist. Eine deutliche, wenn auch unterschiedliche Verschiebung des Remobilisierungsverhaltens nach Sedimentoxidation ergab sich für Chrom, Eisen, Nickel, Kupfer, Blei, Zink und ganz besonders für Cadmium.

Die bei den Warthesedimenten durchgeführte Unterscheidung zwischen anoxischer Orginalprobe und oxidierte Probe war bei den ohnehin oxischen Muldesedimentproben sowie den Bergwerksproben nicht möglich. Trotzdem ließen sich auch hier wichtige Informationen zum Mobilisierungsverhalten sowie zur Bindungssituation gewinnen.

So ergaben sich bei den Muldeproben für die jeweilige Gesamtfraktion (< 2 mm) und die entsprechenden Feinkornfraktionen (< 20 µm) keine grundsätzlichen Unterschiede im Mobilisierungsverhalten der einzelnen Elementen.

Die für die Extraktionsuntersuchungen relevanten absoluten Elementgehalte der Gesamtfraktionen betrugen bei den Sedimenten aus der Freiberger und der Zwickauer Mulde nur etwa 40 % bis 70 % derjenigen der jeweiligen Feinkornfraktionen. Dieser Umstand führte im Rahmen der Genauigkeit der Extraktionsmethode jedoch nicht zu wesentlich anderen Extraktionsergebnissen. Dies lässt vermuten, dass der höhere Anteil an grobkörnigen Sand in den Gesamtfraktionen nur zu einer „Verdünnung“ der Proben führte, nicht jedoch zur grundsätzlichen Änderung der Bindungssituationen der untersuchten Elemente.

Des Weiteren waren die Verteilungsmuster für die einzelnen Elemente bei den Mobilisierungsuntersuchungen der Feinkornfraktionen (< 20 µm) der Sedimente aus der Freiberger Mulde (oberhalb Muldenbrücke Erln), der Zwickauer Mulde (Muldenbrücke Sermuth) und der Vereinigten Mulde (Muldenbrücke Bad Düben) sehr ähnlich.

Dies bestätigt die aus dem Vergleich der Elementgehalte hergeleitete Annahme, dass die untersuchten Sedimente im Prinzip sehr ähnlich zusammengesetzt sind, wobei sich jedoch die Verteilungsmuster zwischen den einzelnen Elementen zum Teil erheblich unterschieden. Während auf der einen Seite Zink und Cadmium (ähnlich wie bei den Warthesedimenten) besonders stark in den ersten Fraktionen zu finden waren, also zu großen Teilen eher kationenaustauschbar bzw. carbonatisch gebunden vorlagen, war dies beim Arsen und beim Eisen anders. Beide Elemente waren bei allen Muldesedimenten hauptsächlich in der mäßig reduzierbaren Fraktion und in der Residualfraktion zu finden.

Die Verteilungsmuster ähnelten damit den bei den oxischen Warthesedimenten gefundenen, obgleich hier wesentlich höhere Arsengehalte vorlagen.

Auch bei den untersuchten Bergwerksproben aus dem Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“ ergaben sich grundsätzlich ähnliche Remobilisierungsmuster wie bei den Muldesedimenten. Die Elementgehalte an sich waren insbesondere bei Eisen und Arsen erheblich höher als bei den Flusswassersedimenten, trotzdem wurden beide Elemente bei den Bergwerksproben „PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“, „PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ und „PN-7“ in erster Linie in der mäßig reduzierbaren Fraktion und in der Residualfraktion gefunden.

4.2.1.2 Detaillierte Betrachtung

Cd, Zn und Mn ließen sich aus allen untersuchten Flusssedimenten schon unter chemisch milden Bedingungen relativ leicht mobilisieren (d.h. sie traten verstärkt in den ersten Extraktionsschritten auf). Gleiches gilt bei den Warthesedimenten auch für Co, Ni und Pb, während der Residualanteil in bezug auf Cr besonders hoch war, sich Chrom somit kaum mobilisieren ließ. Beim As bzw. Fe gab es sowohl leichter extrahierbare Anteile als auch einen nicht unerheblichen Residualanteil.

Während sich für Cd, Zn und Pb nach der Oxidation der Warthesedimente eine deutliche Tendenz hin zu noch leichterer Mobilisierbarkeit ergab (die Anteile in den ersten Extraktionsschritten also stiegen), war dies beim Cr umgekehrt. Beim Cu zeigte sich eine Verschiebung von den oxidierbar gebundenen hin zu den reduzierbar gebundenen Anteilen. Beim Fe wurde durch die Sedimentoxidation der carbonatisch gebundene Anteil etwas kleiner. Für Co und Mn ließen sich keine eindeutigen Trends erkennen.

Die Extraktionsergebnisse der für die Warthe sowie die Mulde problematischen Schadstoffe werden im Folgenden genauer diskutiert.

Cadmium:

Die für Cd beobachtete Verschiebung der Mobilisierbarkeit nach Oxidation der Warthesedimente steht im Einklang mit Untersuchungen, die an Sedimenten aus anderen Flüssen durchgeführt worden sind [174], [188].

Ursache für die Verschiebung der Mobilisierbarkeit von Cd aus der oxidierbar gebundenen Phase (unbehandelt bis zu 60 %) hin zu den carbonatisch gebundenen Anteilen ist die bereits unter Kapitel 4.1.1.2 beschriebene Thiophilie und die damit verbundene Bevorzugung der sulfidischen Bindung unter anoxischen Bedingungen. Die Oxidation der sulfidisch-mineralischen Anteile im Sediment führt zu einer partiellen Cadmiumverfügbarkeit, wobei die neue Cd-Verteilung im Sediment offensichtlich in erster Linie durch

Adsorptions- / Desorptionsgleichgewichte gesteuert wird. Dabei kommt es verstkt zu einer kationenaustauschbaren und sureempflichen Bindung an organische und carbonatische Bestandteile der Sedimente [174], [188]. Dies erklärt die sehr leichte Mobilisierbarkeit von Cd unter oxischen Bedingungen.

Das bei den unbehandelten Warthesedimenten beobachtete Auftreten von Cd in der Phase mit den reduzierbar gebundenen Anteilen ist unter anoxischen Bedingungen nicht in erster Linie auf die Bindung an Eisen- bzw. Manganoxidhydrate zurzufren, sondern lässt sich durch die partielle Löslichkeit von Cadmiumsulfid unter den eingestellten Extraktionsbedingungen erklären [188].

Für den bei den oxischen Muldesedimenten beobachteten oxidierbar gebundenen Cd-Anteil von 10 % bis 30 % sind vermutlich in erster Linie oxidierbar organisch und nicht mineralisch sulfidische Anteile verantwortlich, obgleich eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Anteilen über das Extraktionsverfahren eigentlich nicht möglich ist, da unter den gewählten Extraktionsbedingungen mit H_2O_2 beide Anteile gleichermaßen zerstört werden. Grund für die Vermutung ist die Tatsache, dass die Oxidation des unter anoxischen Bedingungen vorhandenen Cadmiumsulfids ähnlich wie beim Zinksulfid relativ schnell abläuft [161], d.h. unter oxischen Bedingungen im Sediment relativ schnell kein Cadmiumsulfid mehr vorliegen wird, wärend organische Bestandteile im Sediment unter oxischen Bedingungen wesentlich langsamer zersetzt werden.

Zink und Blei:

Zn und Pb zeigten bei den untersuchten Warthesedimenten ein ähnliches Mobilisierungsverhalten. Bei beiden Elementen war nach Oxidation der Warthesedimente eine Erhöhung des carbonatisch gebundenen Anteils zu beobachten. Das hier festgestellte Remobilisierungsverhalten von Zink wurde auch bei Sedimenten aus anderen Flüssen beobachtet [174], [188], [261].

Das Mobilisierungsverhalten von Blei bei den Muldesedimenten entsprach im Prinzip dem der oxidierten Warthesedimente, jedoch war bei der Mulde der Residualanteil mit 55 % bis 65 % höher als bei der Warthe, was darauf hindeutet, dass Blei bei den Muldesedimenten zu greren Teilen mineralisch gebunden ist.

Das Mobilisierungsverhalten von Zink aus den Muldesedimenten war dem der oxidierten Warthesedimente ebenfalls sehr ähnlich. Auch die Proben „PN-7“ und „PN-12“ folgten im Prinzip diesem Muster. Auffällig war lediglich, dass der oxidierbar gebundene Anteil in den Muldesedimenten etwas grer war als bei den Warthesedimenten, was, wie beim Cadmium, auf die Bindung an organische Bestandteile zurzufren ist. Wrend Pb^{2+} als weiche Lewis-Säure dabei ähnlich wie Cd^{2+} bevorzugt an Sulfid- bzw. Disulfid-Gruppen bindet, kann Zn^{2+} grundsätzlich sowohl mit O-Donorliganden, als auch mit N- bzw. S-Donorliganden Komplexe bilden.

Da Zn und Pb unter anoxischen Bedingungen ähnlich wie Cd mineralisch als schwerlösliche Sulfide gebunden werden, kommen diese Mineralien bei den oxidierbar gebundenen Anteilen der unbehandelten Warthesedimente als Quelle ebenfalls grundsätzlich infrage. Thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen haben jedoch gezeigt, dass insbesondere Zinksulfid bereits im reduzierenden Schritt (Schritt 4) durch den sauren Oxalatpuffer vollständig gelöst werden kann [171], [188]. Das mag ein Grund dafür sein, warum Zn auch im vierten Extraktionsschritt zu finden war.

Dass ein großer Teil an Zink aus den Sedimenten in den carbonatisch gebundenen Phasen bzw. in den reduzierbar gebundenen Phasen, die vor allem die Fe/Mn-Oxidhydrate repräsentieren sollen, zu finden war, ist jedoch vor allem darauf zurückzuführen, dass Zink in den unterschiedlichsten Mineralien vorkommt. So lässt es sich in verschiedenen Tonmineralien, aber auch in Eisenmineralien wie z.B. Pyrit (FeS), Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$) oder Limonit (Mischformen verschiedener Eisenoxidhydrate) nachweisen, die aufgrund ihrer Genese selten in Reinstformen vorliegen. Die wichtigsten reinen Zinkerze sind jedoch Sulfide wie die kubisch aufgebaute Zinkblende (Sphalerit) und der hexagonale Wurtzit (beides ZnS) sowie Carbonate (Galmei, Smithsonit: (ZnCO_3)) [26] [237].

Die nachgewiesenen Bleanteile in den mäßig reduzierbar gebundenen Phasen (Extraktionschritt 4) könnten bei den anoxischen Sedimenten wiederum nicht nur aus Fe/Mn-Oxidhydraten stammen, sondern sind eventuell auch auf die teilweise Auflösung von Bleisulfid durch Komplexierung über das verwendete Oxalat zurückzuführen [171].

Trotz der hier beschriebenen, methodisch bedingten Unschärfe bei der Zuordnung zu einzelnen Bindungsklassen bleibt festzuhalten, dass Zink und Blei bei den untersuchten Warthesedimenten je nach Redoxverhältnissen vor allem mineralisch-sulfidisch bzw. silikatisch, carbonatisch und an Fe/Mn-Oxidhydrate gebunden vorkommen. In den Muldesedimenten dürften zusätzlich noch organisch gebundene Zn-Bestandteile eine Rolle spielen.

Fazit für die Warthe:

Angesichts der hohen Gehalte an Zink (2,5 mg/g bis 10 mg/g) und Blei (ca. 0,5 mg/g bis 1,1 mg/g) in den Schwebstoffen und Sedimenten im Quellgebiet der Warthe bei Zawiercie bis Częstochowa und der nachgewiesenermaßen relativ leichten Remobilisierbarkeit sollten die Zink- und Bleibelastungen in dieser Region weiter beobachtet werden. Auch sollte das Trinkwasser mit in die Untersuchungen einbezogen werden, da es gerade bei diesen beiden Elementen offensichtlich nicht nur anthropogene Einflüsse sind, die zu der hohen Belastung der Fließgewässer in dieser Region beitragen, sondern vermutlich auch ein erhöhter geogener Background zum Tragen kommt, der aber genauer untersucht werden müsste.

Die Untersuchungen verdeutlichen weiter, wie wichtig auch in Zukunft die Beobachtung der Cadmiumbelastung der Warthe ist. Da es im Mündungsgebiet große Naturschutzgebiete mit natürlichen Überschwemmungswiesen gibt, auf denen sich die Sedimente der Warthe ablagern und vollständig oxidieren können, ist anzunehmen, dass die Verteilung von Cadmium auf hohem Niveau nicht nur den eigentlichen Flusslauf, sondern auch die Böden der umliegenden Überschwemmungsareale betrifft. Dies müsste eingehender untersucht werden.

Für die Zukunft besonders wichtig ist jedoch die Eindämmung der lokalen Schadstoffemissionen. Die Cadmiumreduzierung ist aufgrund der vielfältigen Quellen schwierig. Die in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts erfolgte generelle Schadstoffreduzierung bei Rhein und Neckar zeigt aber, dass dies gelingen kann. Dort wurden vor allem die kommunalen und industriellen Schadstoffeinleitungen drastisch gedrosselt, weil flächendeckend Kläranlagen gebaut wurden bzw. die vorhandenen auf den neuesten technischen Stand gebracht wurden.

Da auch entlang der Warthe der Auf- und Ausbau von Kläranlagen geplant ist, bzw. wie bei Poznań kürzlich neu in Betrieb genommen wurden, kann in Zukunft lokal mit einer Verbesserung der Situation gerechnet werden. Um eine grundlegende Reduzierung von Cadmium und anderen Schadstoffen zu erreichen, muss aber entlang der gesamten Warthe und insbesondere auch an der Ner ein flächendeckendes Abwassermanagement erfolgen.

Arsen und Eisen:

Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, ist die **Mulde** stark mit Arsen belastet. Als Hauptquelle für die hohen Arsenfrachten gelten die weitverzweigten und teilweise gefluteten Stollen und Gruben des Erzgebirgischen Grubenreviers (siehe Kapitel 2.4.2). Zur Klärung, wie Arsen in den Muldesedimenten vorliegt und ob sich die Arsen-Spezies grundsätzlich von jenen unterscheiden, welche bei den Krusten aus den Grubensystemen zu finden sind, können die Extraktionsergebnisse einige Anhaltspunkte liefern.

Für alle untersuchten Muldesedimente bzw. Feststoffproben aus dem Freiberger Grubenrevier wurden 70 % bis über 90 % der Arsen- und der Eisenanteile in den gleichen zwei Fraktionen (mäßig reduzierbar gebundene Anteile bzw. residuale Bestandteile – vgl. Abbildung 127) nachgewiesen. Darüber hinaus wurden mit 10 % bis 20 % nennenswerte Anteile dieser beiden Elemente nur noch im zweiten Extraktionsschritt, in dem alle säureempfindlichen Bindungsformen erfasst werden, gefunden. Dies sind vor allem Carbonate, hier insbesondere Calcit, das auch Einschlüsse von Eisenionen enthalten kann, aber auch Mineralien wie Vivianit und teilweise sogar amorphes Eisensulfid sowie an organische Substanz adsorbierte Ionen.

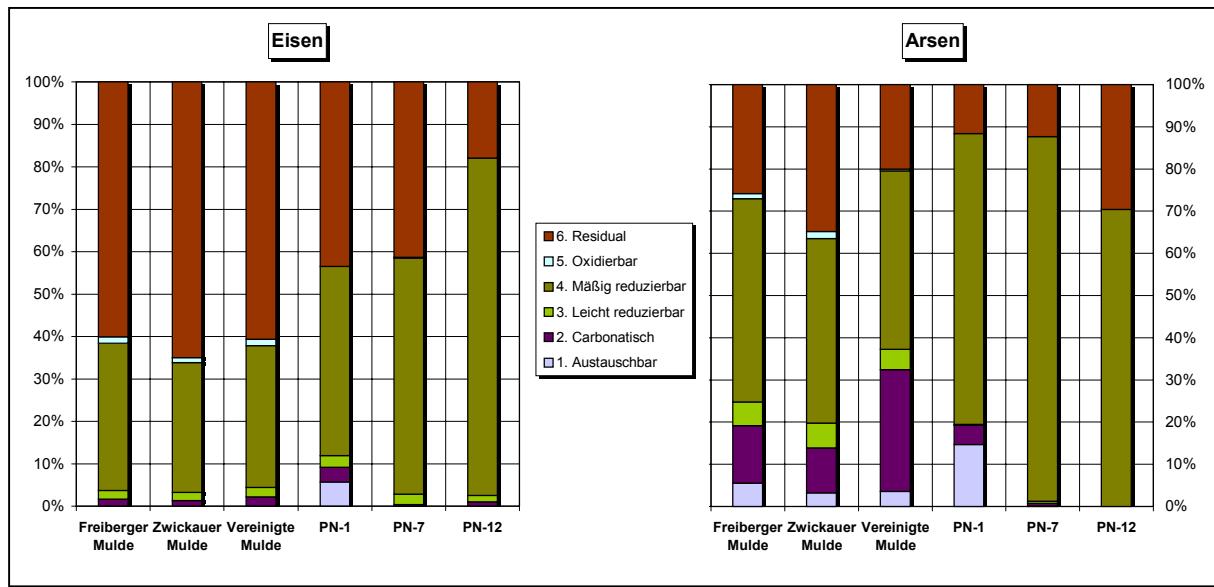


Abbildung 127: Eisen und Arsen: Prozentuale Elementverteilung bei der sequentiellen Extraktion aller Proben

Die beschriebenen Extraktionsergebnisse lassen den Schluss zu, dass As und Fe bei diesen Proben größtenteils gemeinsam in ähnlicher Form gebunden sein müssen. Außerdem folgt aus den Untersuchungen, dass beide Elemente wahrscheinlich in höheren Oxidationsstufen vorliegen und dass ein gewisser Anteil auch mineralisch gebunden ist, wobei amorphe bzw. kristalline Eisenoxidhydrate eine wesentliche Rolle spielen sollten. Damit müssten sich diese Proben deutlich von anoxischen Sedimenten unterscheiden.

Untersuchungen mit Elektronenmikrosonden an stark anoxischen Tiefensedimenten haben gezeigt, dass dort neben Eisen(III)-Verbindungen oder Vivianit auch Eisen(II)-Mineralien wie z.B. amorphe Sulfide, Pyrit (FeS_2) eine Rolle spielen [188]. Dies steht im Einklang mit den Extraktionsergebnissen der anoxischen Sedimente aus der **Warthe**. Die beim Eisen nach der Oxidation der Warthesedimente beobachtete Tendenz zur Verringerung des carbonatisch gebundenen Anteils zu Gunsten der reduzierbar gebundenen Anteile lässt den Schluss zu, dass möglicherweise vorhandenes amorphes Eisensulfid oder Vivianit oxidiert wurde und in der Folge Eisen(III)oxide entstanden sein könnten.

Die Extraktionsuntersuchungen an dem anoxischen Warthesediment zeigten im Einklang mit der Literatur [174], [261] weiter, dass Arsen dort ebenfalls (organisch bzw. mineralisch) sulfidisch gebunden vorlag, da auch ein gewisser oxidierbar gebundener Arsenanteil festgestellt wurde. Nach Oxidation der Sedimente war dieser Anteil nicht mehr nachweisbar, was, wie beim Eisen, ein Beleg dafür ist, dass der sulfidische Anteil, der zunächst unter anderem als Arsenopyrit ($Fe[AsS]$) vorgelegen haben könnte, oxidiert wurde.

4.2.2 Charakterisierung der Bindungsformen von Arsen und Eisen in Sedimenten der Mulde und Krusten des Freiberger Grubenreviers mit Hilfe von XAFS-Methoden

Zur genauen Klärung der Bindungszustände von Arsen und Eisen in den Muldesedimenten und Krusten des Freiberger Grubenreviers wurden zusätzlich zu den Extraktionsuntersuchungen Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalysen (XAFS) durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten dabei an der Arsen- sowie an der Eisen-K-Kante im Nahkantenbereich „X-ray Absorption Near Edge Structure“ (XANES) und zusätzlich im fernen Kantenbereich „Extended X-ray Absorption Fine Structure“ (EXAFS).

Im Gegensatz zu den chemischen sequentiellen Extraktionsverfahren lassen sich damit sehr genaue Informationen über die Spezies (Oxidationsstufen bzw. Struktur) von Schwer- und Halbmetallionen gewinnen. Sie sind aber bei komplexen Mischstrukturen nicht unproblematisch, da die nicht ortsauf lösenden Verfahren zunächst generell nur Mischinformationen über die Spezies liefern.

Während es in der Literatur verschiedene Beispiele für XANES-Untersuchungen an Sedimenten gibt, die sich mit der Spezies unterschiedlicher Elemente (wie Pb, Zn, Cr oder Al) beschäftigen [262], [263], [264], [265] sind EXAFS-Untersuchungen an Flusssedimenten mit geringen Gehalten der zu untersuchenden Elementspezies eher die Ausnahme. Grund hierfür ist die Komplexität der EXAFS-Auswertung bei Proben mit schwieriger Matrix sowie die Notwendigkeit des Vorhandenseins eines theoretischen Fitmodells. Daher beschränken sich EXAFS-Untersuchungen im Bereich der Umweltanalytik bislang in der Regel auf hochkontaminierte Sediment- und Bodenproben (mit zu untersuchenden Elementgehalten im Prozentbereich) sowie relativ gut definierte und eindeutig strukturierte Mineralien [240], [242], [266].

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen belegen jedoch, dass sich sowohl die XANES- als auch die EXAFS-Untersuchungen in ergänzender Weise für die Analyse komplex zusammengesetzter Flusssedimente nutzen lassen. Eine wesentliche Voraussetzung hierfür ist die unter Kapitel 3.2.5.1 und 3.2.5.2 beschriebene erfolgreiche Suche nach geeigneten Referenzproben, die allesamt auf gleiche Weise wie die zu untersuchenden Proben mitgemessen werden müssen.

4.2.2.1 Strukturanalytik mit Hilfe von EXAFS-Messungen

Die EXAFS-Untersuchungen, die Informationen über die atomare Umgebung der jeweiligen Absorberatome liefern, belegten die aus den Bulkanalysen (vgl. Kapitel 3.2.3, Tabelle 37 bis 41) und den Extraktionsergebnissen hergeleitete Annahme, dass es sich bei den untersuchten Proben um komplexe Mischstrukturen handelt.

As-EXAFS:

Der fingerprintmäßige Vergleich der Arsen-EXAFS-Spektren der untersuchten Proben mit denen der natürlichen Arsen-Referenzmineralien zeigte in Bezug auf die Arsen spezies eine Skorodit-Ähnlichkeit für die Proben aus dem Freiberger Grubenrevier.

Obgleich alle untersuchten Proben sowohl kristalline als auch amorphe gebundene Arsen- bzw. Eisenanteile aufwiesen, die die Strukturaufklärung besonders problematisch erscheinen lassen, da es durch die amorphen Anteile zu einer „Verwischung“ der Feinstruktur kommen kann, waren die Fits an die fourier-transformierten As-EXAFS-Spektren (RDFs) der Bergwerksproben unter Verwendung von Skorodit als Modellsubstanz [243] erfolgreich.

Dabei zeigte sich, dass der erste signifikante Peak im RDF-Spektrum, das die radialen Verteilungen der Nachbarschalen der Arsenabsorberatome widerspiegelt (siehe Abbildung 110, Kapitel 3.2.5.6.7), bei allen Bergwerksproben größtenteils auf die Einfachstreuung an den O-Atomen der As-O-Schale zurückzuführen ist, Mehrfachstreupfade dort somit nur eine untergeordnete Rolle spielen. Der zweite signifikante Peak enthielt hauptsächlich Informationen über die As-Fe-Schale, obgleich hier auch noch lange As-O-Wechselwirkungen zu finden waren. Diese waren jedoch im Vergleich zu den direkten As-Fe-Wechselwirkungen sehr schwach. Daher ließen sich mit Hilfe des Skorodit-Fitmodells die Bindungsabstände und die Koordinationszahlen sowohl für die As-O-Schale als auch für die As-Fe-Schale bestimmen.

Es ergaben sich phasenkorrigierte Bindungsabstände für die As-O-Schale zwischen 167 pm und 169 pm (siehe Tabelle 50, Kapitel 3.2.5.6.7). Sie liegen nahe an dem publizierten und über XRD-Messungen bestimmten As-O-Abstand von 168 pm [243] für reines Skorodit. Darüber hinaus ergaben sich für diese Schale jeweils mittlere Koordinationszahlen von 4, was ebenfalls im Einklang mit der Literatur [243] für Skorodit steht und auf eine tetraedrische Koordination hindeutet.

Für die As-Fe-Schale ergaben sich bei den Bergwerksproben phasenkorrigierte radiale Bindungsabstände von 323 pm bis 326 pm. Diese Abstände sind deutlich kürzer, als die für die reale Skorodit-Referenzprobe bestimmten 335 pm bzw. die 336 pm, die in der Literatur für ideales Skorodit angegeben sind [243]. Dies könnte ursächlich vor allem auf den im

Vergleich zum idealen Skorodit überproportionalen Anteil an Eisen in den Proben zurückzuführen sein. Damit ließe sich auch das Abweichen der aus den Fits hervorgegangenen mittleren Koordinationszahlen für die As-Fe-Schalen vom Literaturwert für ideales Skorodit (Koordinationszahl 4 für die As-Fe-Schale [243]) erklären.

Selbst bei dem in dieser Arbeit untersuchten realen Skoroditmineral, das ebenfalls einen leicht erhöhten Eisenanteil im Vergleich zur idealen Summenformel aufwies, ergab sich nur eine mittlere Koordinationszahl von 3,1 für die As-Fe-Schale (siehe Tabelle 50, Kapitel 3.2.5.6.7).

Geht man von den gefundenen Oxidationsstufen von +V für Arsen und +III für Eisen aus und verknüpft diese Ergebnisse mit denen aus Untersuchungen an synthetischen Eisenoxidhydratfällungen in Gegenwart von Arsenat [15], [247], ergeben sich für die untersuchten Bergwerksproben, dass sie, abhängig vom Fe/As-Verhältnis, im Mittel zweizähnige, kantenverknüpfte Komplexe von Arsenattetraedern mit Eisenoxidhydratoktaedern darstellen. Inwieweit jedoch im Einzelfall auch andere vorhandene Elemente (wie Mn, Zn oder Pb) den Abstand und die Geometrie der As-Fe-Schale beeinflussen, konnte aufgrund der komplexen Verhältnisse in den Proben nicht eindeutig geklärt werden.

Die EXAFS-Untersuchungen der Mulde-Sedimente an der Arsen-K-Kante gestalteten sich sehr problematisch. Bei der Sedimentprobe „Freiberger Mulde (< 20 µm)“, die aufgrund der ähnlichen Element-Zusammensetzung und des für Arsen nahezu identischen Extraktionsverhaltens (siehe Abbildung 127) stellvertretend für die übrigen untersuchten Muldesedimente steht, konnte trotz des eingesetzten Fluoreszenzdetektors in dem RDF-Spektrum an der As-K-Kante nur der Peak zwischen 100 pm und 140 pm als signifikant identifiziert werden (vgl. Abbildung 110, Kapitel 3.2.5.6.7). Dies lag in erster Linie an dem, absolut gesehen, sehr geringen Arsengehalt (169 µg/g im Trockensediment) bei gleichzeitig hohem Eisenanteil (Gewichtsverhältnis Arsen- zu Eisenanteil: 1:230).

Diese Umstände führten zu einem sehr schlechten Signal- zu Untergrundverhältnis bei den Arsen-EXAFS-Messungen, da die Eisenfluoreszenz bei niedrigeren Energien als die Arsenfluoreszenz angeregt wird. Durch eine Einstellung der Fenster der Single-Channel-Analyser (SCA) der einzelnen Fluoreszenzkanäle des Detektors auf etwa 30 mV können zwar grundsätzlich störende Fluoreszenzen unterdrückt werden, je schmäler die Energiefenster jedoch gesetzt werden, desto weniger Fluoreszenzstrahlung des zu untersuchenden Elements wird aber effektiv gemessen oder zumindest wird die Messzeit für das einzelne EXAFS-Spektrum extrem erhöht.

Die Nutzung eines kritischen Filters für die Eisenfluoreszenzstrahlung z.B. einer Chromfolie oder einer Chromverbindung, wie sie in der Doktorarbeit von M. Cichon [15] für die Speziation von Eisen-Arsenat-Fällungsprodukten verwendet wurde, reduziert zwar deutlich die störende Eisenfluoreszenzstrahlung, damit verbunden ist aber auch eine gewisse Schwächung der hierbei relevanten Arsenfluoreszenzstrahlung.

Bei den vorliegenden Proben mit geringen absoluten Arsengehalten ergab sich dadurch ebenfalls kein Vorteil. Die vermeintlichen Peaks nach etwa 140 pm im dem RDF-Spektrum der Muldesedimentprobe an der As-K-Kante sind daher aufgrund der beschriebenen Verhältnisse dem Untergrund zuzuordnen.

Trotz des extrem schlechten Signal- zu Untergrundverhältnisses bei den EXAFS-Spektren der Muldesedimente konnte aufgrund der Lage des ersten Hauptpeaks abgeleitet werden, dass es sich, wie schon bei den Bergwerksproben, um die As-O-Schale handeln muss. Daher wurde bei der Sedimentprobe „Freiberger Mulde (< 20 µm)“ versucht, zumindest diese Schale unter Verwendung von Skorodit als Modellsubstanz anzufitten. Es ergab sich ein phasenkorrigierter As-O-Abstand von 167 pm und eine mittlere Koordinationszahl von 3,7 für diese Schale, was im Rahmen der Fehlergenauigkeit auch bei dieser Probe auf eine tetraedrische Koordination hinweist (siehe Tabelle 50, Kapitel 3.2.5.6.7).

Insgesamt wurde somit über die As-EXAFS-Untersuchungen belegt, dass zumindest die Bergwerksproben, die aus dem Freiberger Grubenrevier stammen, in bezug auf Arsen skorodit-ähnlich sind, wobei die Ähnlichkeit nicht nur auf dem bloßen Fingerprintvergleich der As-EXAFS-Spektren beruht, sondern über die EXAFS-Fits bestätigt wird.

Die Tatsache, dass es sich beim reinen Skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) um ein Eisenarsenat handelt, untermauert die aus den Extraktionsuntersuchungen hergeleitete Annahme, dass Eisen und Arsen gemeinsam gebunden sein müssen.

Fe-EXAFS:

Während die Skorodit-Ähnlichkeit der Arsen-Spezies in den einzelnen Proben durch den erfolgreichen Einsatz von Skorodit als Modellsubstanz geklärt wurde, gelang dies bei den EXAFS-Messungen an der Eisen-K-Kante nicht. Aufgrund der komplexen Mischungsverhältnisse in bezug auf die Eisenspezies in den Proben führte weder die Verwendung von Hämatit noch von Goethit oder von Skorodit als Fitmodell zu befriedigenden Fitresultaten. Die kombinierte Verwendung aller genannten Fitmodelle für die EXAFS-Auswertung ist aufgrund der Komplexität der sich daraus ergebenen theoretischen Streupfade nicht möglich. Dennoch ließen sich auch aus der Fe-EXAFS Informationen gewinnen.

Der erste relevante Peak (bzw. Doppelpeak) in den fourier-transformierten Spektren (siehe Abbildung 111, Kapitel 3.2.5.6.7) lag sowohl bei den untersuchten Proben als auch bei den untersuchten Eisen(III)-Referenzproben zwischen 100 pm und 200 pm. Legt man zur Identifizierung dieser Peaks das jeweilige Fitmodell für die Referenzmaterialien Hämatit, Goethit und Skorodit zugrunde, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Peaks auch bei den untersuchten realen Proben (sowohl aus dem Bergwerk als auch aus der Mulde) zu den Fe-O-Schalen gehören.

Die Peaks zwischen 220 pm und etwa 370 μm waren aufgrund der komplexen Zusammensetzung bei den untersuchten Proben jedoch nicht eindeutig zuzuordnen. Sie dürften vor allem auf Überlagerungen der Rückstreueffekte verschiedener Fe-Fe-Schalen, Fe-As-Schalen und Fe-S-Schalen zurückzuführen sein [242]. Zusätzlich kam im Einzelfall erschwerend hinzu, dass das Vorhandensein von Manganionen, deren K-Kante kurz vor der des Eisens liegt, zu einem erhöhten Untergrund führte, der sich kaum ausblenden ließ.

Obgleich bei den EXAFS-Untersuchungen an der Fe-K-Kante also keine verwertbaren Fits zu erreichen waren, ergaben sich bei den RDF-Spektren über den fingerprintmäßigen Vergleich der Fe-EXAFS-Spektren deutliche Ähnlichkeiten aller untersuchten Proben mit den ebenfalls ausgewerteten Eisen(III)-Referenzproben, wie Abbildung 111 in Kapitel 3.2.5.6.7 zeigt. Auch waren die RD-Funktionen der Proben an der Eisenkante untereinander zum Teil sehr ähnlich und zwar insbesondere bei den Proben „PN-12“, „PN-7“, „PN-3“ und „Freiberger Mulde ($< 20 \mu\text{m}$)“. Dies lässt vermuten, dass diese Proben in Bezug auf die Eisenspezies ähnlich zusammengesetzt sind und dass Eisen(III)-Mineralien, wie die hier untersuchten, eine wichtige Rolle spielen.

Zusammenfassend ergaben somit die EXAFS-Untersuchungen bei allen Bergwerksproben eine durch die As-EXAFS-Fits belegte Skorodit-Ähnlichkeit für die Arsenspezies, womit die Extraktionsergebnisse, die eine gemeinsame Bindung von Arsen und Eisen vermuten ließen, bestätigt wurden. Außerdem wurde für alle Proben einschließlich des untersuchten Muldesediments eine tetraedrische As-O-Koordination belegt, was in Verbindung mit der Skorodit-Ähnlichkeit auf Arsenat hindeutet.

Die Untersuchungen zeigten weiter, dass alle Proben einschließlich des Muldesediments eine deutlich komplexere Zusammensetzung in bezug auf die Eisenspezies aufwiesen. Des Weiteren deutete der fingerprintmäßige Vergleich der Fe-EXAFS-Spektren auf das Vorhandensein verschiedener Eisen(III)-Mineralien hin, die sowohl in den Bergwerksproben als auch in den untersuchten Muldesedimenten gleichermaßen vorkommen.

4.2.2.2 Bestimmung der Oxidationsstufen und der Hauptkomponenten mit Hilfe der XANES

Um die Ergebnisse der EXAFS-Untersuchungen zu untermauern, d.h. zu bestimmen, ob in allen Proben tatsächlich Eisen(III)-Mineralien und Arsen in Form von Arsenat vorhanden sind, wurde der Nahkanten-Bereich (XANES) der Fe- bzw. As-K-Kante ausgewertet.

Die Bestimmung der Kantenlage im Vergleich zu den mitgemessenen Standards und den Referenzmineralien ergab für alle untersuchten Proben die Oxidationsstufe +V für Arsen und +III für Eisen. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, dass bei der Zusammensetzung der Proben nur bestimmte Eisenmineralien eine Rolle spielen. Außerdem belegt es die Anwesenheit von Arsenat.

Eine endgültige Klärung der möglichen Arsen- bzw. Eisen-Zusammensetzung konnte jedoch nur eine Hauptkomponentenanalyse „Principal Component Analysis“ (PCA) bringen. Diese ist nicht trivial. Die schon bei den Ausführungen zur EXAFS erwähnte „Verwischung“ der Feinstruktur durch das Vorhandensein von amorph gebundenen Arsen- bzw. Eisenanteilen machte sich auch bei den XANES-Spektren der hier untersuchten Proben bemerkbar. Daher konnten über die XANES generell keine Aussagen zur Koordinationsgeometrie von Arsen bzw. Eisen gemacht werden, was bei kristallinen Reinstoffen je nach Geometrie unter Umständen möglich ist.

Um so wichtiger für die PCA waren Referenzmineralien, die in der Struktur möglichst nah an die zur untersuchenden Proben heranreichten (siehe Kapitel 3.2.5.1 und 3.2.5.2), gleichzeitig aber eine gewisse Reinheit aufwiesen, damit sie nicht ihrerseits eine Mischung aus ganz unterschiedlich zusammengesetzten Mineralien darstellten. Bei dieser Form der Hauptkomponentenbestimmung wird über einen Vergleich der Absorptionskantenfeinstruktur mathematisch bestimmt, ob sich die Nahkantenstruktur verschiedener reiner Referenzproben fingerprintmäßig in einer Gesamtheit von XANES-Spektren ähnlicher Proben wiederfinden lässt [204], [205], [206].

Aus dem genannten Grunde gibt es zwar verschiedene Untersuchungen, bei der die Hauptkomponentenanalyse mit Hilfe der XANES im Bereich hoch kontaminiert Proben zum Einsatz kommt, wie z.B. bei Blei- und Chromverbindungen in Böden [264], [265], jedoch wurde die PCA bislang noch nicht erfolgreich zur Bestimmung von Eisen- und Arsenspezies in natürlichen Flusssedimenten eingesetzt.

Mit der in dieser Arbeit an den Fe-XANES-Spektren diverser Proben durchgeführte PCA konnte erstmalig gezeigt werden, dass dieses Verfahren auch für die Speziationsbestimmungen von Eisen und Arsen in solch komplexen Proben wie natürlichen Sedimenten und Krusten geeignet ist. Wie oben ausgeführt, ist für den Erfolg die richtige Wahl an Referenzproben mitentscheidend. Dass dies nicht immer möglich ist, zeigen die Untersuchungen von M. Cichon zur Bestimmung der Spezies von Eisen-Arsenat-Fällungsprodukten [15]. Hier konnten aufgrund der Vielzahl möglicher unterschiedlicher Eisen(III)-Verbindungen, die bei den Fällungen entstanden sein könnten, nicht genügend passende Referenzmineralien gefunden werden. Für diese Untersuchungen war der Fe-XANES-Bereich somit nur eingeschränkt nutzbar.

Bei der in dieser Arbeit erfolgreich durchgeführten PCA ergab sich über eine „Singular Value Decomposition“ (SVD) und die sich anschließenden „Target Transformationen“ im Rahmen der Fehlergenauigkeit insgesamt eine Reduzierung der möglichen Hauptkomponenten auf die vier mitgemessenen Eisen(III)-Mineralien.

Über verschiedene LC-XANES-Fits wurde schließlich gezeigt, dass sich die Fe-XANES-Spektren der untersuchten Probe grundsätzlich durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse der über die PCA identifizierten Hauptkomponenten beschreiben lassen, d.h. dass Hämatit, Brauneisenstein (mit deutlicher Goethitphase), Jarosit und Skorodit tatsächlich Hauptbestandteile dieser Proben sind.

Aus der theoretischen Rekonstruktion der Fe-XANES-Spektren der jeweiligen Proben durch Linearkombinationen von Fe-XANES-Spektren der als mögliche Hauptkomponenten identifizierten Mineralien ergaben sich dabei im Detail, wie in Kapitel 3.2.5.6.8 beschrieben, einige Unterschiede in der Zusammensetzung der untersuchten Proben.

Grundsätzlich war bei den Bergwerksproben ein gewisser Skorodit-Anteil für die theoretische Rekonstruktion der gemessenen XANES-Spektren notwendig, was bedeutet, dass Eisen und Arsen hier tatsächlich gemeinsam gebunden vorkommen.

Wie die XANES-Auswertung weiter ergab, kommen in fast allen Proben Eisenoxidhydrate vor, dies gilt in besonderem Maße für die Muldesedimentprobe. Dass hier kein Skorodit nachzuweisen war, muss nicht heißen, dass Arsen nicht in dieser Form gebunden vorliegt. Es bedeutet lediglich, dass der As-Anteil in Bezug auf die Eisenzusammensetzung von marginaler Bedeutung ist, wie das auf Seite 239 angegebene As/Fe -Verhältnis belegt.

Die Ergebnisse der PC-Analyse und der LC-XANES-Fits stehen somit im Einklang mit den EXAFS-Ergebnissen. Da es sich bei der Hauptkomponentenbestimmung über den Nahkantenbereich aber letztendlich um eine Fingerprintmethode handelt, sollte das Ergebnis durch weitere XANES-Untersuchungen mit realen Mischungen aus den theoretisch identifizierten Referenzmineralien bestätigt werden. Entsprechende Messungen konnten jedoch wegen der im Rahmen des Gesamtprojektes [8] am HASYLAB zur Verfügung stehenden, limitierten Messzeit während der Fertigstellung dieser Arbeit nicht mehr erfolgen.

Die durchgeführten XAFS-Untersuchungen sowie die Ausführungen in den Kapiteln 2.4.2 und 3.2.5.1 zur Entstehung und zum Vorkommen entsprechender Mineralien im Muldeflussystem und im Freiberger Grubenrevier lassen aber eine grundsätzliche Bestätigung der Zusammensetzung erwarten.

Die Ergebnisse der Phasenanalysen mittels Röntgendiffraktometrie für die Tonfraktion „Rotes Wasser“, die im Rahmen des Gesamtprojekts [8] an der TU-Bergakademie Freiberg durchgeführt wurden, deuten ebenfalls darauf hin. Die Untersuchungen ergaben als dominierende kristalline Phase Jarosit. Dies wurde mit den XAFS-Analysen bestätigt. Die über die Röntgendiffraktometrie zusätzlich identifizierten kleineren Anteile an verschiedenen Alumosilikaten (Muskovit und Illenit) spielen zwar bei der Betrachtung der Gesamtzusammensetzung eine Rolle, nicht jedoch im Hinblick auf die Eisen- bzw. Arsenspezies. Dass im Gegensatz zu den XAFS-Ergebnissen dieser Arbeit über die Röntgendiffraktometrie in der besagten Probe kein Skorodit gefunden wurde, liegt möglicherweise an dem für diese Methode zu geringen Anteil.

Festzuhalten bleibt, dass trotz der besonderen Komplexität der hier untersuchten Proben eine genaue Charakterisierung der Eisen- und Arsenspezies mit Hilfe der XAFS generell möglich war.

Die Röntgenabsorptionsmethoden (EXAFS und XANES) stellen damit in Bezug auf die Elementspeziesanalytik von Sedimenten und Krusten nicht nur eine sinnvolle Ergänzung der in der Mineralogie üblichen röntgendiffraktometrischen Methoden dar, sondern eignen sich darüber hinaus auch hervorragend zur Validierung der in der Sedimentologie üblichen operationell definierten nasschemischen sequentiellen Extraktionsverfahren.

Die XAFS-Studien führen zu den gleichen Ergebnissen, wie die sechsstufigen Extraktionen nach Tessier, Campbell, Förstner, Calmano und Kersten.

Arsen und Eisen sind in allen untersuchten Proben tatsächlich gemeinsam und reduzierbar d.h. in den Oxidationsstufen +III (Eisen) und +V (Arsen) gebunden, wobei Eisenoxidhydrate und andere mineralische Bestandteile (wie Jarosit und Skorodit) eine wesentliche Rolle spielen.

Aufgrund der belegten Skorodit-Ähnlichkeit der Arsenspezies und des Vorhandenseins von Goethitstrukturen ist dabei im Mittel eine zweizähnige Kantenverknüpfung von tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniertem Arsenat (AsO_4^{3+}) mit oktaedrischem Eisenoxidhydrat wahrscheinlich.

Der Umstand, dass in dem untersuchten Muldesediment die gleichen Eisen(III)mineralien gefunden wurden wie in den Proben aus dem Freiberger Grubenrevier (neben den Eisenoxidhydraten war dies vor allem Jarosit), deutet darauf hin, dass sich unter oxischen Bedingungen die partikelgebundenen Eisenspezies in den Flusssedimenten nach Bildung der Eisen(III)-Fällungsprodukte nicht grundsätzlich ändern.

Die Fällung erfolgt dabei entweder direkt in den luftdurchströmten Stollen oder beim Austritt der Grubenwässer aus den Mundlöchern der Stollen des Sächsischen Erzgebirges.

Arsen, das unter den vorherrschenden Redoxbedingungen zunächst in Form gelöster Hydrogenarsenate ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) vorliegt, wird dabei an Eisenoxidhydrate, die aus der Wasserphase ausfallen, adsorbiert, wobei sich Eisenarsenate bilden [267], [268]. Fe(III)-Oxidhydrate, die als Verwitterungsprodukte von Eisenmineralien wie z.B. Pyrit (FeS_2) entstehen, tragen somit maßgeblich zur Fixierung von Arsen in den Sedimenten der Mulde bei.

Wie die Extraktionsuntersuchungen gezeigt haben, lässt sich jedoch ein geringer Anteil des Arsenats aus den Muldesedimenten schon unter chemisch milden Bedingungen mobilisieren, d.h. es ist dort nur adsorptiv an Oxidhydrate und andere Bestandteile gebunden.

Werden Sedimente, die durch Sedimentationsbecken oder Staustufen absichtlich im Muldeflussystem zurückgehalten werden, durch Baumaßnahmen oder Hochwasserereignisse [218] wieder aufgewirbelt, so gibt es eine gewisse verbleibende Gefahr der Schadstoffmobilisierung über das reine Aufspülen der Sedimente hinaus.

4.3 Ausblick

Grundsätzlich ist eine Bestätigung der über das Verfahren der linearkombinierten XANES-Fits theoretisch bestimmten Mischungsverhältnisse durch die Aufnahme von XANES-Spektren realer Mischungen der Referenzmineralien sinnvoll.

Auch wäre zu überprüfen, ob sich die XAFS-Ergebnisse auch auf Sedimente aus anderen Flusssystemen wie z.B. der Saale [253], [254], [255] übertragen lassen, die in Bezug auf Ursprung und Verteilung der Schadstoffe ein anderes Muster zeigen, oder ob die identifizierten Arsen- und Eisen-Spezies eher muldetypisch sind.

Wie gezeigt, stellt die PCA im Bereich der Fe-XANES ein sinnvolle Ergänzung zu möglichen EXAFS-Untersuchungen bei Sedimenten dar. Um die generelle Anwendbarkeit auf Flusssedimente detaillierter zu demonstrieren, sollte das Verfahren in Zukunft auch bei Flusssedimenten auf andere Elemente, wie z.B. Blei, Zink oder Cadmium ausgeweitet werden. Neuere Entwicklungen im Bereich der Software, die eine relativ problemlose Durchführung der Hauptkomponentenbestimmung und eine genauere Zuordnung im Bereich der XANES ermöglichen sollen [204], [264], [265], werden diese Untersuchungen zukünftig erleichtern.

Darüber hinaus gibt es Ansätze, die PCA für den EXAFS-Bereich zu erschließen [269]. Da es im EXAFS-Bereich für komplex zusammengesetzte Multielement-Mischstrukturen (wie in dieser Arbeit bei der Fe-EXAFS diskutiert) bislang noch kein sinnvolles Verfahren zur Generierung von theoretischen Fitmodellen gibt, stellt dies für die Zukunft ein vielversprechendes Forschungsfeld dar.

Ein gänzlich anderer Ansatz zur Verbesserung der Nutzbarkeit von XAFS-Verfahren für Proben mit komplexen Mischungsverhältnissen zielt darauf ab, die spektrale Auflösung der verwendeten Detektoren deutlich zu erhöhen [270], [271], [272], [273], [274] und damit eine „spezies-selektive“ Aufnahme der EXAFS-Spektren zu erreichen.

Dabei wird z.B. durch den Einsatz von auf einem Rowland-Kreis in spezieller Weise zur Probe und zum Detektor angeordneten Analysator-Kristallen eine Auflösung der teilweise sehr schwachen Emissionslinien einzelner Elemente von ca. 1 eV erreicht. Durch die hohe Auflösung können die XAFS-Spektren „spezies-spezifisch“ gemessen werden, wenn die Energiefenster der vom Detektor erfassten Signale auf diese Emissionslinien eingestellt sind. Für das derzeit am HASYLAB im Aufbau befindliche Spektrometer zur Aufnahme entsprechender hochauflöster Emissionsspektren mit Hilfe von „focusing wavelength dispersive optical elements (bend crystals)“ sind erste vielversprechende Testmessungen angelaufen [275].

Aus dieser Entwicklung dürften sich für die Zukunft interessante neue Perspektiven für die Elementspeziesanalyse in Sedimenten sowie für die Strukturaufklärung ergeben, die aufgrund der bei Mischproben bestehenden Probleme mit der klassischen Methode der EXAFS-Messung nicht lösbar sind.

5 Experimentelles

5.1 Laborausrüstung und Verbrauchsmaterialien

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für die experimentellen Arbeiten folgende Gerätschaften und Verbrauchsmaterialien verwendet.

5.1.1 Ausrüstung für die Elementbestimmungen und Extraktionen

- Cleanbenches (Bleymehl, Indien Pier, Köln): Zum kontaminationsfreien Arbeiten
- Nanopur-Wasseranlage (Barnstedt, Dubuque, Iowa, USA)
- Mikrowellenaufschlussapparatur MLS 1200, Exhaust Module EM 5, Automatic Cupping Module ACM 100 (Milestone, Vertrieb: Büchi, Göppingen)
- Druckaufschlussgefäße HPV-80 aus Teflon mit Einsätzen (Büchi, Göppingen)
- Säure- und Extranbäder (Extran[®]: Merck, Darmstadt): Zur Vorreinigung der verwendeten Geräte
- Auskochapparatur: Zur Reinigung von Aufschlussgefäßen in Salpetersäure unter Rückfluss
- Ausdämpfapparatur (Kürner, Rosenheim): zum Ausdämpfen von Aufschlussgefäßen mit Salpetersäure zur Endreinigung
- Gefriertrocknungsanlage Typ Hetosicc CD 4 (Heto, München): zum Trocknen von Sedimenten
- Analysenwaage MC1 (Sartorius, Göttingen)
- Feinwaage P1200 (Mettler Toledo, Giessen)
- Feinwaage Typ 2204 (Satorius, Göttingen)
- Pipetten mit konstanten und variablen Volumina, 5 µL bis 1000 µL (Eppendorf, Hamburg)
- Druckfiltrationsanlage aus Kunststoff, Ausführung 250mL (Sartorius)
- Ultraschallbad Sonorex RK 510 (Bandelin)
- Schüttelapparatur Typ KSB Nr. 392 (Bühler, Tübingen)
- Trockenschrank (Heraeus, Hanau)
- Glovebox MECAPLEX, Typ 2201 (Dr. Ing. H. Rumm, Augsburg)
- Zentrifuge (Christ)
- Digitalthermometer GTH 1200 (Greisinger elektronic GmbH, Regenstauf)
- Zentrifugenröhrchen (Sarstedt, Sarstedt)

- Glasfaserfilter, Durchmesser: 47 mm, Porenweite: 0,45 µm (Schleicher&Schuell, Dassel)
- Membranfilter aus Celluloseacetat OE 67S, Durchmesser: 47 mm, Porenweite: 0,45 µm (Schleicher&Schüll, Dassel)
- Membranfilter aus Celluloseacetat GF92 für Einmalspritzen, Durchmesser: 30 mm, Porenweite: 0,45 µm (Schleicher&Schuell)
- Eppendorftubes, 1,5 mL (Eppendorf, Hamburg)
- Einmalspritzen, Injekt, 10 mL bzw. 50 mL, Luer (Braun, Melzungen)
- 30 mL-PP- Gefäße (Sarstedt, Sarstedt)
- 50 mL-PP-Gefäße (Grainer)
- Einmalpasteurpipetten aus Glas (Brand, Wertheim)

5.1.2 Zusätzliches für die EXAFS- und XANES-Untersuchungen

- Achatmörser mit Pistill
- Gesteinsmühle Typ MM2 mit Einsätzen aus Achat (Retsch GmbH, Haan)
- Mikroskop (Leitz, Wetzlar)
- Hydraulische Presse (Perkin-Elmer) zur Herstellung von IR-Pillen
- Membran-Vakuumpumpe mit Steuereinheit (Vakuubrand)
- Exsikkator
- PE-Folie, Stärke: 10 µm
- Folienschweißgerät WIG102 (Herfurth)

5.2 Messgeräte

Für die pH- und E_h-Wertmessungen sowie für die Temperaturbestimmungen im Feld und im Labor wurden folgende Geräte verwendet:

- Microprocessor pH-Meter pH96 (WTW, Berlin)
- pH-Elektrode SenTix 21(WTW, Berlin)
- Redoxelektrode SenTix ORP (WTW, Berlin)
- MultiLine P4 Universal Meter (WTW) mit pH-Elektrode SenTix 97T und Sauerstoffelektrode CellOx 325 (Kalibrierung mit WTW OxiCal-SL)
- Microprocessor Conductivity Meter LF 196 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, vertrieben von Steiner, Hamburg)

Für die vor Ort bestimmten Nährstoffparameter kamen Spektrophotometer vom Typ DR/2000 und DR/2010 (Hach, Willich) mit Dispersionsprismen und durchstimmbaren Wellenlängenbereichen (400-900 nm) zum Einsatz. Dabei wurden folgende Nachweismethoden verwendet:

- Nitrit-Stickstoff: Roter Azofarbstoff (Messbereich: 0-0,3 mg/L)
- Nitrat-Stickstoff: Cd-Reduktion/Azofarbstoff (Messbereich: 0-4,5 mg/L)
- Ammoniumstickstoff: Neßler-Methode (Messbereich: 0-2,5 mg/L)
- Ortho-Phosphat: Ascorbinsäuremethode (Messbereich: 0-2,5 mg/L)
- Kieselsäure Silicomolybdat-Methode (Messbereich: 0-100,0 mg/L)

Die Verbrennungsanalysen (C-, H-, N- und S-Bestimmungen) wurden im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter Verwendung von verschiedenen Elementaranalysatoren (Vario EL, Leco) durchgeführt.

Die TRFA-Messungen wurden im Isotopenlabor des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg an einer TRFA-Anlage des Typs EXTRA IIA (Seifert, Ahrensburg) mit einem speziellen Auswertesystem (LINK-SYSTEM, Großbritannien) durchgeführt. Das System bestand aus:

- Röntgengenerator: DEBYEFLEX 1001
- Röntgenröhre: SF 60 Mo
- Si(Li)-Detektor: LINK-SYSTEM 30 mm²
- Hochspannungsversorgung, Vorverstärker, Verstärker, ADC-Wandler, Vielkanalanalysator
- Autosampler
- Rechner- und Auswerteeinheit: integriert im LINK-SYSTEM AN 10000
- Drucker: Facit 45/11

Die ICP-MS-Messungen wurden im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Fachbereich Chemie an einem ICP-MS-Spektrometer des Typs Sciex Elan 6000 (Perkin-Elmer, Ontario/Kanada) durchgeführt. Das System bestand aus:

- ICP-MS Elan 6000
- Autosampler AS-90
- Peristaltische Pumpe Gilson 22B
- Umlaufkühler Neslab CFT 75
- Rechner- und Auswerteeinheit: Celebris XL 5100 mit 90 MHz- Pentium-Prozessor, 48MB RAM, 1,2GB Harddisk
- Drucker: HP Laserjet 6P

Die Hydrid- und GF-AAS-Messungen wurden im Institut für Chemie und Umweltschutz des TÜV Nord e.V. an AAS-Atomabsorptionsspektrometern (5500B, SimAA, Perkin-Elmer) durchgeführt.

5.3 Messaufbau für die XAFS-Messungen

Die EXAFS- und XANES-Messungen an der As-K-Kante sowie der Fe-K-Kante wurden am *Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) an den Beamlines A1 und E4* durchgeführt. Sie erfolgten im Vakuum bei Raumtemperatur sowohl im Transmissions- als auch im Fluoreszenzmodus. Dafür musste die jeweilige Probe wie in Abbildung 128 schematisch dargestellt in einem Winkel von 45° zum durchtretenden Synchrotronstrahl fixiert und der Fluoreszenzdetektor unter 90° zum Strahl auf die Probe justiert werden.

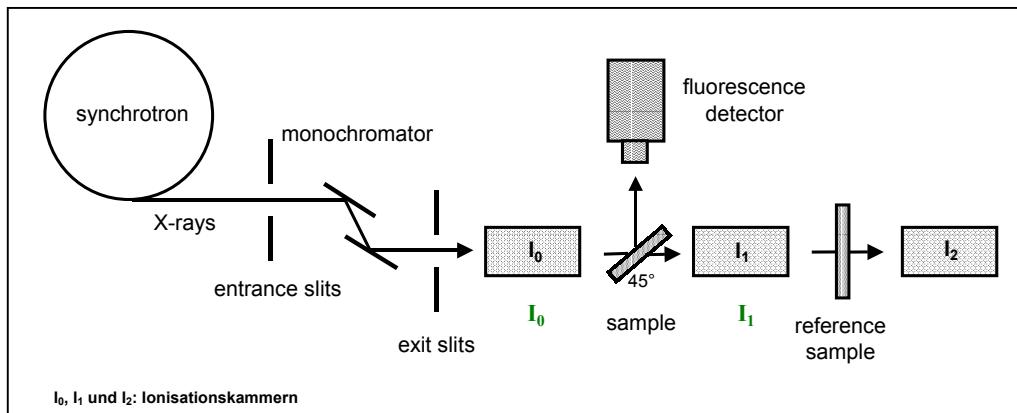


Abbildung 128: Messplataufbau für die XAFS-Messungen (schematisch)

Als Monochromator diente jeweils ein Goniometer aus Si(111)-Kristallen, betrieben im Zwei-Kristall-Modus. Als Fluoreszenzdetektor wurde ein Fünf-Elemente-Ge-Detektor (DSG) verwendet, dessen Detektor-Elemente mit Amplifern (Canberra 2026x) und Single-Channel-Analysen (Ortec) versehen waren, deren Fenstergrößen unter Benutzung eines Multi-Channel-Analysers auf ca. 30-50 mV eingestellt wurden. Des Weiteren gehörte zum Messaufbau ein Autosampler, der jeweils ohne Umbau die Messung von bis zu fünf Proben nacheinander gestattete. Die zur Energiekalibrierung verwendeten Reinstelementefolien (vgl. Kapitel 3.2.5.4) befanden sich jeweils in der Referenzprobenkammer. Ihre Transmissionsspektren wurden bei jeder Messung zusammen mit den Fluoreszenz- und Transmissionssignalen der Probe aufgezeichnet.

Abbildungen 129 und 130 zeigen den realen Messplataufbau an der Beamline A1, wie er für die in der Arbeit durchgeführten XAFS-Messungen benutzt wurde.

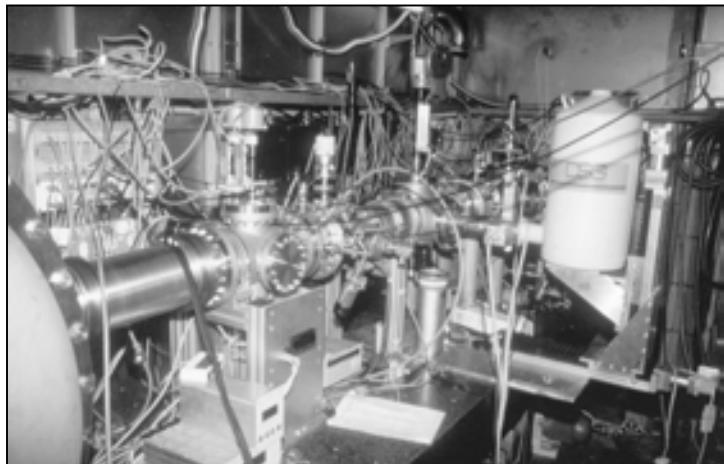


Abbildung 129: Messplataufbau an der A1 mit Ge-Detektor im Winkel von 90° zum Primärstrahl

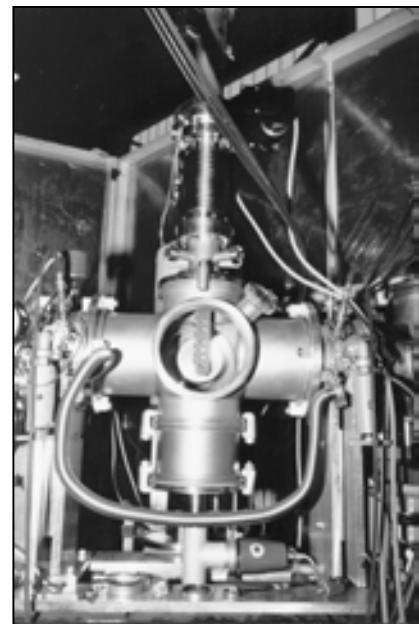


Abbildung 130: Probenkammer und Probenwechsler an der A1

5.4 Verwendete Referenzproben, Standards und weitere Chemikalien

5.4.1 Substanzen für die Elementbestimmungen und Extraktionen

Zur Konservierung von Proben und als Aufschlussdetergenzien sowie zum Ansäuern von Probenlösungen wurden konz. Salpetersäure, konz. Salzsäure und konz. Flusssäure der Reinheit Suprapur® (Merck, Darmstadt) [41] verwendet.

Für die Bestimmungen des linearen Messbereichs für die jeweiligen Elemente sowie deren Nachweisgrenzen in Abhängigkeit der jeweiligen Probenmatrix wurden verschiedene Einzelement- bzw. Multielementstandard-Lösungen der Firma Merck (darunter Einzel-elementstandard-Lösungen für ICP [41] sowie die Multielementstandard-Lösungen ICP-IV und ICP-VI [232]) in unterschiedlicher Verdünnung verwendet. Zur Verdünnung der Proben wurde mehrfach gereinigtes frisch gezapftes Reinstwasser benutzt.

Zur Reinigung der Aufschlussgefäße und TRFA-Probenträger kam das Reinigungsmittel Extran® (Merck, Darmstadt) zum Einsatz. Bei der Probenpräparation für die TRFA-Messungen wurde 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (Merck, Darmstadt) verwendet.

Für die sequentiellen Extraktionen wurden darüber hinaus eingesetzt: Wasserfreies Natriumacetat (Suprapur®, Merck); Ammoniumacetat (p.a., Fluka, Bio-Chemika); Eisessig (Suprapur®, Merck); Hydroxylaminhydrochlorid (p.a. für AAS, Fluka, Chemika); Oxalsäure-Dihydrat (Suprapur®, Merck); di-Ammoniumoxalat-Monohydrat (p.a. für ACS, Fluka, Chemika) und Wasserstoffperoxid (30 %, Suprapur®, Merck).

5.4.2 Substanzen für die XAFS-Messungen

Die für die XAFS-Messungen benötigten Mineralien stammten aus der „Mineralogischen Sammlung der Universität Hamburg“.

Im einzelnen waren dies:

- *Pyrit* (FeS_2)
- *Magnetit* (Fe_3O_4)
- *Hämatit* ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$)
- *Brauneisenstein* ($Fe_2O_3 \cdot n H_2O$ (n ca. 1,5))
in sehr reiner Form mit deutlicher Goethit-Phase
- *Jarosit* ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$)
- *Arsenopyrit* (*Arsenkies*) ($Fe[AsS]$)
- *Skorodit* ($FeAsO_4 \cdot 2 H_2O$)

Die ICP-MS-Analysen ergaben für sämtliche oben aufgeführte Referenzproben keine relevanten „Verunreinigungen“ mit Fremdelementen wie z.B. anderen Schwermetallen.

Für die Bestimmung der Oxidationszahlen im Rahmen der XANES-Untersuchungen wurden außerdem die Chemikalien Arsen(III)oxid (As_2O_3) und Dinatriumhydrogenarsenat ($Na_2HAsO_4 \cdot 7 H_2O$) sowie Ammoniumeisen(II)sulfat ($(NH_4)_2Fe(SO_4) \cdot 6 H_2O$), reines Eisen(III)oxid (Fe_2O_3) für spektroskopische Zwecke und Eisen(III)sulfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12 H_2O$) verwendet.

5.4.3 Gefahrenhinweise für verwendete Chemikalien

Im Folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit den zugehörigen Sicherheitshinweisen (Gefahrensymbol, R- und S-Sätze) und Entsorgungshinweisen angegeben [41], [276], [277], [278], [279], [280].

Salpetersäure 65 %

Gefahrstoffsymbol: C
R-Sätze: R35
Verursacht schwere Verätzungen.
S-Sätze: S23.2-26-36/37/39-45
Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).
Entsorgung: Im Behältern für Säuren (nitrat-/nitrithaltig) und schwermetallhaltige saure Lösungen sammeln.

Salzsäure 30 %

Gefahrstoffsymbol: C
R-Sätze: R34-37
Verursacht Verätzungen. Reizt die Atmungsorgane.
S-Sätze: S26-36/37/39-45
Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).
Entsorgung: Im Behältern für anorganische Säuren und schwermetallhaltige saure Lösungen sammeln.

Flusssäure 40 %

Gefahrstoffsymbol: T⁺, C
R-Sätze: R26/27/28-35
Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken, und Berührung mit der Haut. Verursacht schwere Verätzungen.
S-Sätze: S7/9-26-28.1-36/37/39-45
Behälter dicht geschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).
Entsorgung: Neutralisieren mit Calciumhydroxid. Den Niederschlag abfiltrieren und in Behältern für Filter- und Aufsaugmassen sammeln. Das Filtrat gegebenenfalls auf pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Essigsäure 100 %

Gefahrstoffsymbol: C
R-Sätze: R10-35
Entzündlich. Verursacht schwere Verätzungen.
S-Sätze: S23.2-26-45
Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen).
Entsorgung: In Behältern für anorganische Säuren und schwermetallhaltige saure Lösungen sammeln.

Wasserstoffperoxid 30 %

Gefahrstoffsymbol: C
R-Sätze: R34
Verursacht Verätzungen.
S-Sätze: S3-26-36/37/39-45
Behälter an einem kühlen Ort aufbewahren. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).
Entsorgung: Reduzieren mit Natriumthiosulfat-Lösung. Salzlösungen gegebenenfalls auf pH 6-8 einstellen und im Behältern für Spül- und Waschwässer sammeln.

Merck ICP-MS Mehrelementstandard (IV)

Gefahrstoffsymbol: C
R-Sätze: R20/21/22-34
Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Verursacht Verätzungen.
S-Sätze: S26-36/37/39-45
Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich Etikett vorzeigen).
Entsorgung: Im Behältern für anorganische Säuren und schwermetallhaltige saure Lösungen sammeln.

Natriumacetat (wasserfrei)

Gefahrstoffsymbol: ---
R-Sätze: ---
S-Sätze: ---
Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und in Behältern für pH-neutrale Salzlösungen sammeln.

Ammoniumacetat

Gefahrstoffsymbol: ---
R-Sätze: ---
S-Sätze: ---
Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und in Behältern für pH-neutrale Salzlösungen sammeln.

Arsen(III)oxid

Gefahrstoffsymbol: T⁺, N
R-Sätze: R45-23/25-50/53
Kann Krebs erzeugen. Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
S-Sätze: S1-28-45-53-60-61
Unter Verschluss aufbewahren. Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser. Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort ärztlichen Rat einholen und wenn möglich das Etikett vorzeigen. Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
Entsorgung: In Wasser lösen und im Behältern für schwermetallhaltige Salzlösungen sammeln.

Hydroxylaminhydrochlorid

Gefahrstoffsymbol: Xn, N
R-Sätze: R22-36/38-43-48/22-50
Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Augen und die Haut. Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken. Sehr giftig für Wasserorganismen.
S-Sätze: S22-24-37-61
Staub nicht einatmen. Berührung mit der Haut vermeiden. Geeignete Schutzhandschuhe tragen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls pH 6-8 einstellen und in Behältern für pH-neutrale Salzlösungen sammeln.

Oxalsäure-Dihydrat

Gefahrstoffsymbol: Xn
 R-Sätze: R21/22
 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
 S-Sätze: S24/25
 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
 Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls mit Natriumhydrogencarbonat oder Natriumhydroxid auf pH 6-8 einstellen und in Behältern für pH-neutrale Salzlösungen sammeln.

di-Ammoniumoxalat-Monohydrat

Gefahrstoffsymbol: Xn
 R-Sätze: R21/22
 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
 S-Sätze: S24/25
 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
 Entsorgung: In Wasser lösen, gegebenenfalls mit Natriumhydrogencarbonat oder Natriumhydroxid auf pH 6-8 einstellen und in Behältern für pH-neutrale Salzlösungen sammeln.

Eisen(III)sulfat-Hydrat

Gefahrstoffsymbol: ---
 R-Sätze: ---
 S-Sätze: S24/25
 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
 Entsorgung: In Wasser lösen und im Behältern für schwermetallhaltige Salzlösungen sammeln.

Dinatriumhydrogenarsenat

Gefahrstoffsymbol: T, N
 R-Sätze: R45-23/25-50/53
 Kann Krebs erzeugen. Giftig beim Einatmen und Verschlucken. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
 S-Sätze: S53-45-60-61
 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort ärztlichen Rat einholen und wenn möglich das Etikett vorzeigen. Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
 Entsorgung: In Wasser lösen und im Behältern für schwermetallhaltige Salzlösungen sammeln.

Ammoniumeisen(II)sulfat

Gefahrstoffsymbol: ---
 R-Sätze: ---
 S-Sätze: ---
 Entsorgung: In Wasser lösen und im Behältern für schwermetallhaltige Salzlösungen sammeln.

Eisen(III)oxid

Gefahrstoffsymbol: ---
 R-Sätze: ---
 S-Sätze: ---
 Entsorgung: Reststoffe mit Papiertaschentüchern aufnehmen und in die Behälter für kontaminierte Betriebsmittel gegeben.

1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan

Gefahrstoffsymbol: F, Xn
 R-Sätze: R 11-20/21/22-36/37/38
 Leichtentzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut. Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
 S-Sätze: S16-36/39
 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
 Entsorgung: Rückstände vorsichtig unter Rühren in Eiswasser eintropfen, mit Natronlauge neutralisieren und in Behältern für pH-neutrale Salzlösungen sammeln.

5.5 Arbeitsvorschriften

5.5.1 Reinigungs- und Konditionierungsmaßnahmen

Verschiedene Geräte, die bei der Probennahme, Lagerung, Aufarbeitung und Untersuchung des Probenmaterials zum Einsatz kommen, müssen zur Vermeidung von Kontaminationen vorab speziellen Reinigungsschritten unterworfen werden.

Bei Probennahmegeräßen, wie neuwertigen 1L-Weithals-PE-Flaschen zur Aufbewahrung der Feuchtsedimente und 1L-Enghals-PP-Flaschen zur Aufbewahrung der Wasserproben werden zunächst die Taragewichte bestimmt. Anschließend werden die Gefäße einmal mit Detergenzienlösung und zweimal mit angesäuertem Reinstwasser 24 Stunden konditioniert und schließlich bis zur Verwendung mit Reinstwasser befüllt gelagert.

Alle Geräte, die bei der Probennahme direkt mit der Probe in Berührung kommen, bestehen vollständig aus Kunststoff. Die Wasser- bzw. Sedimentschöpfer, die Kunststoffsiebe,

Stechrohre und Löffel werden vor Benutzung mit stark verdünnter Salpetersäure (Suprapur[®]) und anschließend mit Reinstwasser gespült. Nach dem Trocknen unter der Cleanbench werden die Geräte staubfrei in PE-Beutel verpackt.

Die für die Schwebstoffanalysen benötigten Membranfilter werden zuerst zwecks Blindwertreduktion unter Reinstraumbedingungen jeweils zweimal mit einem Liter mit Salpetersäure (Suprapur[®]) angesäuertem Reinstwasser gespült, anschließend unter einer Cleanbench getrocknet, dann bis zur Gewichtskonstanz ($\pm 0,05$ mg) gewogen und schließlich einzeln in PVC-Filterhalter (Millipore) verpackt.

Die PVC-Filterhalter sowie die neuwertigen 30mL-PP-Röhrchen zur Aufnahme von Aufschlusslösungen werden vor der Verwendung mit Salpetersäure (Suprapur[®]) angesäuertem Reinstwasser gespült und unter einer Cleanbench getrocknet. Geräte aus PTFE, wie z.B. Pinzetten, Spatel und Einsätze für die Mikrowellen-Druckaufschlussgefäß werden nach einer von Hand durchgeführten Grundreinigung im Detergenzienbad 8 Stunden ausgekocht, mit Reinstwasser gespült und anschließend zweimal im Säurebad aus verdünnter Salpetersäure (Suprapur[®]) erwärmt. Die Einsätze für die Druckaufschlussgefäß werden zusätzlich noch in leicht siedender Salpetersäure 8 Stunden unter Rückfluss behandelt und zuletzt 2 Stunden mit Salpetersäure ausgedämpft. Nach letztmaligem Spülen mit Reinstwasser werden alle PTFE-Geräte unter einer Cleanbench getrocknet und bis zu ihrer Verwendung in einer Cleanacrylbox aufbewahrt.

Gebrauchte TRFA-Probenträger aus Quarz werden von Hand vorgereinigt, mit Reinstwasser gespült und in besondere PTFE-Halter gestellt. Diese werden in einem dafür vorgesehenen, frisch angesetzten Detergenzienbad 2 Stunden gekocht, mit Reinstwasser gespült und anschließend 2 Stunden in einem ebenfalls frisch angesetzten Bad aus verdünnter Salpetersäure (Suprapur[®]) erwärmt. Nach letztmaligem Spülen mit Reinstwasser und Trocknen unter einer Cleanbench werden die Probenträger bis zu ihrer Verwendung in speziellen Gefäßen in einer Cleanacrylbox gelagert.

5.5.2 Probennahme und Konservierung

Für die Entnahme der Wasserproben wird eine Schöpfflasche nach zweimaligem Spülen mit dem Flusswasser mit Öffnung gegen die Flussströmung etwa 20 cm unter die Wasseroberfläche gehalten. Dies hat in der freien Strömung gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einer Teleskopstange zu erfolgen. Zur Abtrennung des Schwebstoffanteils, die möglichst unmittelbar nach Wasserentnahme erfolgen sollte, werden jeweils 500 mL Flusswasser über einem Membranfilter und über einem Glasfaserfilter druckfiltriert. Das Filtrat wird zur Fixierung der Schwermetalle mit 0,5 mL konzentrierter Salpetersäure (Suprapur[®]) versetzt und bei 4°C in einem Kühlschrank gelagert. Die Filter werden in die PVC-Filterhalter verpackt und staubdicht verschlossen. Die Schwebstoffproben werden bei – 20 °C in einer Tiefkühltruhe aufbewahrt.

Die Entnahme der Sedimentproben erfolgt mit einem Kunststoffbecher, der an einer Teleskopstange befestigt ist. An mehreren geeigneten Stellen eines Probennahmepunktes wird damit möglichst feinkörniges Sediment (Schichttiefe ca. 5 – 15 cm) entnommen und in einen Kunststoffeimer überführt. Das durch Umrühren mit einer Kunststoffkelle homogenisierte und zu einer Mischprobe vereinigte Sediment wird zur Abtrennung von Steinen, Blättern und kleinen Holzstückchen durch ein 2 mm Kunststoffsieb gesiebt und mit Hilfe eines Trichters in die vorher ausgespülten 1L-Weithals-PE-Flaschen überführt. Die so gewonnenen Sedimentproben werden bei –20 °C in der Tiefkühltruhe aufbewahrt.

Mit Hilfe der mitgeführten Feldinstrumente werden die Basisparameter sowohl direkt in der Flussströmung als auch in der homogenisierten Sedimentmischprobe bestimmt.

Abbildungen 131 und 132 zeigen exemplarisch das Probennahme-Equipment bzw. die vor Ort durchgeführten Siebungen.



Abbildung 131: Probennahmeausrüstung



Abbildung 132: Probennahme - Warthe (5/00)

5.5.3 Mikrowellenaufschlüsse der Schwebstoff- und Sedimentproben

Die Aufschlüsse erfolgen in Anlehnung an den Königswasserdruckaufschluss nach DIN 38414, Teil 7 und den Druckaufschluss nach Tölg.

Für die Sedimentaufschlüsse werden jeweils etwa 100 mg des Sediments in einen sauberen Mikrowelleneinsatz HPV-80 genau eingewogen. Für den Königswasseraufschluss erfolgt anschließend die Zugabe von 1 mL konz. Salpetersäure (Suprapur®) und 3 mL konz. Salzsäure (Suprapur®). Für die Totalaufschlüsse werden zunächst zusätzlich 0,5 mL konz. Flusssäure (Suprapur®) hinzugegeben. Das Aufschlussgefäß wird dann mit einem Drehmoment von 35 Skt. verschlossen. Der jeweilige Mikrowellendruckaufschluss erfolgt nach den in Tabelle 53 wiedergegebenen Programmen. Für den Totalaufschluss der Sedimente hat sich im Anschluss an den ersten ein zweiter Aufschluss bewährt. Hierfür werden zwischen den Aufschlussprozeduren zur jeweiligen Aufschlusslösung vorsichtig noch einmal 0,5 mL konz. Flusssäure (Suprapur®) gegeben, ohne den Mikrowelleneinsatz zu wechseln.

Für den Aufschluss der Schwebstoffe wird der belegte Schwebstofffilter jeweils vorsichtig in einen sauberen Mikrowelleneinsatz überführt und nach Zugabe von 1 mL konz. Salpetersäure (Suprapur®), 3 mL konz. Salzsäure und 0,5 mL konz. Flusssäure ebenfalls totalaufgeschlossen. Zur Blindwertbestimmung werden zusätzlich auf gleiche Weise jeweils mehrere Aufschlüsse nur mit den Säuren, jedoch ohne Probe durchgeführt.

Alle Aufschlusslösungen werden anschließend quantitativ unter Nachspülen mit Reinstwasser in 30mL-PP-Röhrchen überführt. Die Sedimentaufschlusslösungen werden dann mit jeweils 50 µL eines internen Gallium-Standards der Konzentration von 1 g/L an Gallium und die der Schwebstoffe mit der gleichen Menge eines internen Standards der Konzentration von 100 mg/L an Gallium versehen. Erstere werden auf das Volumen von genau 30 mL, Letztere auf genau 20 mL mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Lagerung findet bei 4 °C im Kühlschrank statt.

Tabelle 53: Aufschlüsse: Verwendete Chemikalien und Programme (Milestone MLS 1200)

Aufzuschließende Substanz	Sediment		Sediment		Schwebstoff	
Einwaage	ca. 100 mg		ca. 100 mg		ca. 10 mg + Filter	
Aufschlussäuren (Qualität: Suprapur®)	1 mL konz. HNO ₃ , 3 mL konz. HCl		1 mL konz. HNO ₃ , 3 mL konz. HCl, 2 x 0,5 mL HF		1 mL konz. HNO ₃ , 3 mL konz. HCl, 0,5 mL HF	
Druckbehälter	HPV-80 (PTFE)		HPV-80 (PTFE)		HPV-80 (PTFE)	
Leistungsprogramm	[Watt]	[Minuten]	[Watt]	[Minuten]	[Watt]	[Minuten]
			250	5	250	5
	250	5	0	3	0	3
	0	1	400	10	400	10
	250	10	0	3	0	3
	0	2	500	5	500	5
	250	5	0	3	0	3
			250	5	250	5

5.5.4 Sequentielle chemische Extraktion

Bei der Untersuchung der Originalsedimente kommt es darauf an, ihren natürlichen Oxidationszustand so weit wie möglich zu erhalten. Daher werden die für die sequentiellen Extraktionen vorgesehenen, am Probennahmeort homogenisierten, auf < 2 mm gesiebten und sofort eingefroren Sedimentproben (vgl. Kapitel 5.5.2) erst im Heimatlabor wieder aufgetaut. Dies erfolgt in einer Glovebox unter Argonatmosphäre als Schutzgas. Die aufgetauten Proben werden nochmals durch intensives Schütteln homogenisiert und in mehrere kleine Portionen von etwa 4 g aufgeteilt. Die noch feuchten Portionen werden dann unter Schutzgasatmosphäre gewogen.

Ein Teil wird anschließend in einer Glovebox mit entgasten Extraktionslösungen nach der in Tabelle 25 angegebenen chemischen Extraktionssequenz unter Schutzgas und Verwendung

eines Schütteltisches extrahiert. Die übrigen Sedimentportionen werden zwecks Bestimmung des Trocken- zu Nassverhältnisses gefriergetrocknet und anschließend nochmals gewogen. Bei der Extraktion werden nach jedem Schritt die Extraktionslösungen zentrifugiert, der Überstand dekantiert und mit dem jeweiligen Waschwasser des Extraktionsschritts vereinigt. Dies alles erfolgt weiterhin unter Schutzgasatmosphäre, um die Gefahr der Oxidation des Sedimentes in den ersten Extraktionsschritten zu verringern. Jede Extraktionslösung wird anschließend über einen Einmalfilter (Porengröße 0,45 µm) filtriert. Das Filtrat wird mit wenig verdünnter Salpetersäure (Suprapur®) angesäuert und bei 4 °C bis zur weiteren Analyse in einem Kühlschrank gelagert.

Die dafür vorgesehenen oxidierten und gefriergetrockneten Sedimente werden derselben Extraktionsprozedur unterworfen. Eine Schutzgasatmosphäre ist dabei jedoch nicht notwendig. Eingesetzt werden hier jeweils ca. 1 g Trockensediment genau und nicht wie bei den feuchten Originalsedimenten 4 g. Dies entspricht bei den zu untersuchenden Proben etwa dem Trocken- zu Nassverhältnis.

Die Residualfraktionen als diejenigen Sedimentanteile, die nach der jeweils letzten Extraktionsphase zurückbleiben, werden mit Hilfe eines Mikrowellen-Druckaufschlusses totalaufgeschlossen. Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten werden darüber hinaus ebenfalls Totalaufschlüsse der nicht extrahierten Sedimente durchgeführt.

Die Elementgehalte der Extraktions- und Aufschlusslösungen werden mit Hilfe der ICP-MS bzw. der TRFA bestimmt. Für die Auswertung der Extraktionen wird die bei der jeweiligen Extraktion eingesetzte Sedimentmenge (trocken) als Bezugssgröße verwendet.

5.5.5 TRFA-Messungen

Vor der Verwendung der Quarzprobenträger wird die erfolgreiche Reinigung einer jeden Platte überprüft. Dazu wird jeweils eine Messung von 150 Sekunden auf der TRFA Extra IIa bei einer Anregung durch eine Feinstrukturroentgenröhre mit Molybdäntarget (Leistung 50 kV und 38 mA) durchgeführt. Anschließend wird das Spektrum auf Verunreinigungen überprüft und gegebenenfalls unsaubere Platten aussortiert. Das Handling der Probenträger sollte dabei unter Reinstbedingungen (Cleanbench bzw. Exikator) erfolgen.

Für die Probenpräparation werden die Sedimentaufschlusslösungen um den Faktor 10 verdünnt. Eine Verdünnung der Wasser- bzw. aufgeschlossenen Schwebstoffproben erfolgt nur, wenn deren Probenmatrix zu salzhaltig ist. Die Oberfläche der kontaminationsfreien Quarzprobenträger wird dann zur besseren Tropfenbildung jeweils mit 25 µL 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan hydrophobisiert. Nach dem Abtrocknen der Plattenoberfläche werden jeweils 25 µL der Lösung der zu untersuchenden Probe auf die Träger pipettiert und anschließend die Tropfen im Vakuum einer Ölpumpe zu einem amorphen Film eingedampft. Zwecks Mehrfachbestimmung werden generell vier Probenträger pro Probe verwendet. Die TRFA-Messungen der Proben erfolgen dann wie oben beschrieben, jedoch

jeweils mit einer eingestellten Messzeit von 1500 Sekunden. Die Auswertung erfolgt automatisch nach Auswahl der Elementliste, die Quantifizierung erfolgt über den internen Gallium-Standard.

5.5.6 ICP-MS-Messungen

Anders als bei den TRFA-Messungen ist bei der ICP-MS vor dem Start einer jeden Messserie eine aufwendige Justierung und Kalibration des Gerätes notwendig.

Zu diesem Zweck wird eine Standardlösung mit 0,5 % Salpetersäure (Suprapur®) verwendet, die die Elemente Li, Mg, Sc, Cu, Rh, Ba, Ce und Pb in einer Konzentration von jeweils 10 µg/L enthält. Die Lösung wird mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe und eines Zerstäubers in die Plasmafackel eingetragen. Diese muss zunächst in der x- und der y-Position justiert werden. Für die Optimierung der Position sowie aller übrigen Schritte wird die Software Elan 6000, Release 2.2. benutzt.

Anschließend wird die Massenkalibration und Systemauflösung durch Kontrolle der Lage der Peakmaxima verschiedener Massen (z.B. 24, 25, 26 für Mg, 103 für Rh sowie 206, 207 und 208 für Pb) auf der Massenskala überprüft und bei Abweichungen mit Hilfe der Software eingestellt.

Dann erfolgt die Optimierung des Plasmagasflusses (im Bereich zwischen 0,75 - 0,95 L/min Ar), der Plasmaleistung (zwischen 850 - 1250 W) und der Ionenlinsenspannung. Danach muss die Bildungsrate von mehrfach geladenen Ionen sowie Oxidionen überprüft werden. Dies erfolgt über das Verhältnis der Massen 69 (Ba^{2+}) zu 138 (Ba) bzw. 156 (CeO) zu 140 (Ce). Die Plasmaleistung und der Gasfluss sind so zu regulieren, dass ein Signalanteil von weniger als 3 % für Ba^{2+} bzw. CeO beobachtet wird. Dies wird in erster Linie über den Argongasfluss und die Plasmaleistung geregelt.

Schließlich erfolgt die Optimierung der Detektoreinstellungen für den Digital- und den Analogteil. Dazu wird zuerst die am Pulse-Counting-Teil des Detektors anliegende Spannung durch Einstellen einer Sättigungsspannung für die Masse 103 (Rh), bei der das Signal durch Spannungserhöhung nicht mehr ansteigt, optimiert. Anschließend wird die oben angegebene Messlösung gegen eine Magnesiumnitrat-Standardlösung mit der Mg-Konzentration 200 µg/L getauscht. Die Prozedur wird unter Erhöhung der Spannung am Analog-Teil des Detektors solange wiederholt, bis ein Verstärkungsfaktor von 12500 erreicht ist. Schließlich werden beide Detektorteile gegeneinander im Dual-Mode abgestimmt. Dazu wird eine Lösung mit den Elementen (jeweils in einer Konzentration von 100 µg/L) verwendet, die in hohen Konzentrationen mit dem Analog-Teil des Detektors gemessen werden sollen. Durch Messung der Intensitäten auf beiden Detektorteilen bei unterschiedlichen Ionenlinsenspannungen wird ein Faktor zur Kompensation der unterschiedlichen Steigungen der Empfindlichkeitskurven der beiden Detektorteile gemessen.

Nach diesen Optimierungen wird die erste Standardlösung erneut auf den Massen 24, 103, 208, 69, 138, 156 und 140 sowie 220 gemessen. Die Intensitäten sollen dann den folgenden Kriterien entsprechen:

^{24}Mg	> 20000 cps	$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+ < 0,03$	$\text{Masse}^{220} < 30$ cps
^{103}Rh	> 150000 cps	$\text{CeO}/\text{Ce} < 0,03$	$\text{SD Masse}^{220} < 10$ cps
^{208}Pb	> 80000 cps	RSD	$< 2 \%$

Diese Ergebnisse werden nach jedem Optimierungsdurchgang protokolliert. Die Dokumentation der Geräteparameter dient nicht zuletzt der Überprüfung von Signaleinbußen über einen längeren Zeitraum. Diese können u.a. durch sinkende Detektorempfindlichkeiten, durch Ablagerungen auf den Konen oder durch eine Verschlechterung des Betriebsvakuums des ICP-MS hervorgerufen werden.

Für die im Anschluss an die Optimierungen durchzuführenden Messungen wurden die in Tabelle 54 angegebenen Parameter eingestellt.

Tabelle 54: Geräte- und Messparameter für die Zerstäuber-ICP-MS PE/Selex Elan 6000 bei der Analyse von Umweltproben

Geräteparameter		Messparameter		Probeneintrag	
Plasma-leistung	1000 W	Messzeit (Dwelltime)	50 ms	Spülung mit Probe	45 s bei 36 U/min
Plasma-argonfluss	15 L/min	Wiederholungen (Sweeps)	20	Equilibrierungszeit	10 s bei 24 U/min
Hilfsgas-fluss	1 L/min	Integrationszeit (Reading)	1000 ms	Pumprate	24 U/min, entspricht ca. 1,5 L/min
Zerstäuber-gasfluss	0,85 L/min	Parallelmessungen (Replicates)	4	Spülung mit Blanklösung	45 s bei 36 U/min
Zerstäuber	Crossflow mit Scott-Sprühkammer	Scanning Mode	Peak-hopping		
Detektor	Dual-Detektor (Pulse/Analog)	Anzahl Punkte pro Peak	1		
Ionenlinse	AutoLens-Scan				

5.5.7 XAFS-Messungen

Die Probenpräparation und die Durchführung der EXAFS und der XANES-Messungen erfolgten wie in den Kapiteln 3.2.5.3, 3.2.5.4 und 5.3 beschrieben. Die Spektrenaufbereitung und Auswertung erfolgte anschließend wie unter Kapitel 3.2.5.5 und 3.2.5.6.8 angegeben. Jede Probe wurde über den eingestellten Energiebereich sowohl an der Arsen- als auch an der Eisen-K-Kante mindestens dreimal erfolgreich gemessen. Spektren, in denen Unregelmäßigkeiten aufgrund von Strahlschwankungen auftraten, wurden generell verworfen.

6 Zusammenfassung

Es wurde die Warthe als wichtigster Nebenfluss der Oder hinsichtlich der Schwermetallsituation und verschiedener Basisparameter charakterisiert und die Ergebnisse vergleichend bewertet, wobei regionale Unterschiede herausgearbeitet wurden.

Zusätzlich wurde das Mobilisierungsverhalten verschiedener Schwermetallionen und Arsen aus stark belasteten Sedimenten der Warthe und der Mulde sowie Krusten aus dem Freiberger Grubenrevier mit Hilfe eines sechsstufigen sequentiellen Extraktionsverfahrens bestimmt, wobei die Untersuchungen der Warthesedimente sowohl an den anoxischen Originalproben als auch an den oxidierten Proben erfolgten, um Änderungen in der Mobilität einzelner Elemente zu erfassen.

Des Weiteren wurden an ausgesuchten Krusten und Muldesedimenten Arsen- und Eisen-Speziationsuntersuchungen mit Hilfe von Röntgenabsorptionsfeinstrukturanalysen durchgeführt, wobei sowohl der jeweilige Nahkantenbereich („X-ray Absorption Near Edge Structure“ (XANES)) als auch der ferne Kantenbereich („Extended X-ray Absorption Fine Structure“ (EXAFS)) untersucht wurde.

Abschließend erfolgte ein bewertender Vergleich der Ergebnisse der Röntgenabsorptionsuntersuchungen mit denen der Extraktionsversuche.

Die Warthe wurde während der Projektlaufzeit des Internationalen Oderprojekts (IOP) [5], [6] zwischen Mai 1998 und Mai 2000 viermal auf gesamter Länge (ca. 800 km) beprobt, wobei auch die Mündungen wichtiger Nebenflüsse berücksichtigt wurden. Die Untersuchungen zur Schwermetallsituation zeigen, dass der Fluss insgesamt als belastet einzustufen ist, die Belastungssituation aber regional sehr unterschiedlich ausfällt.

Dabei zeigte sich in Bezug auf die über TRFA-, ICP-MS- sowie AAS-Messungen bestimmten Schwermetallgehalte kein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Schwebstoffen und den Sedimenten. Jedoch waren die Gehalte im Sediment bei den einzelnen Probenpunkten über den gesamten Probenzeitraum relativ konstant. Beim Schwebstoff hingegen waren aufgrund des sich ändernden Schwebstoffangebots größere Schwankungen zu verzeichnen.

Insgesamt ergaben sich aber sowohl für diese als auch für die Sedimente die gleichen vier Belastungsschwerpunkte.

Entlang des Flusslaufs von der Quelle (bei Zawiercie) bis hin zur Mündung in die Oder (bei Kostrzyn) sind dies:

- *das Quellgebiet um Zawiercie und Częstochowa (Tschenstochau)*
- *der Ner mit der Industriestadt Łódź – Einmündung im Mittellauf der Warthe*
- *der Großraum um die Industriestadt Poznań (Posen) – im Warthemittellauf*
- *der Großraum um Gorzów Wielkopolski (Landsberg) – im Wartheunterlauf*

Andererseits führen insbesondere die Nebenflüsse Obra und Noteć, die vor Gorzów Wlkp. in die Warthe münden, relativ unbelastetes Wasser mit sich, was in der Warthe zu einer lokal begrenzten Verbesserung der Belastungssituation führt.

Die Untersuchungen haben weiter gezeigt, dass in den Schwebstoffen und Sedimenten insbesondere die Gehalte an Cadmium, Blei und Zink aber auch Chrom, Nickel und Kupfer lokal stark erhöht sind, die Verteilung aber unterschiedlich ausfällt. Dabei ergaben sich über den Vergleich der Elementgehalte mit den Grenzwerten der Güteklassifizierung der LAWA und über die Normierung der Elementgehalte auf den jeweiligen Aluminiumgehalt, der in allen untersuchten Warthesedimenten sehr ähnlich war und damit eher zu den geogenen Elementen zu zählen ist, grundsätzlich die gleichen Verteilungsmuster.

In der Quellregion um Zawiercie und Częstochowa wurden im gesamten Untersuchungszeitraum im Sediment und insbesondere im Schwebstoff erhöhte Gehalte an Zink (2,5 mg/g bis 10 mg/g), Blei (0,5 mg/g bis 1,1 mg/g) und Cadmium (um 15 µg/g) gefunden, was jeweils der LAWA-Klasse IV entspricht. In dieser Region wird Metallverhüttung der dort vorkommenden Blei- und Zinkerze betrieben. Somit kommen als Ursache sowohl geogene als auch anthropogene Quellen in Frage.

Des Weiteren wurden im Schwebstoff und Sediment erhöhte Gehalte an Nickel, Blei, Chrom und besonders Cadmium im Umfeld größerer Städte (Łódź, Chełmno, Poznań, Międzychód und Gorzów Wlkp.) gefunden (LAWA-Klassen III, III-IV bzw. IV, je nach Element und Probennahmeort), deren Ursprung in den dort ansässigen verarbeitenden Industrien sowie in der Einleitung kommunaler Abwässer zu suchen ist.

Dies belegen auch die Nährstoffgehalte (Ammoniumstickstoffverbindungen und Phosphate), die an diesen Probennahmepunkten in der Wasserphase sehr hoch sind. Einleitungen aus dem kommunalen und industriellen Bereich gelangen somit im Umfeld größerer Städte nur unzureichend oder gar nicht geklärt in die Warthe und ihre Nebenflüsse.

Die starke Cadmiumbelastung im Bereich von Poznań (bis nahezu 60 µg/g) und insbesondere bei Gorzów Wlkp. (bis über 80 µg/g – entspricht jeweils der LAWA-Klasse IV) hat Auswirkungen auf den unteren Oderabschnitt. Im Gegensatz zu anderen Schwermetallen wie Nickel oder Blei war beim Cadmium unmittelbar nach der Wartheeinemündung eine deutliche Erhöhung der Gehalte in den Oder-Schwebstoffen und -Sedimenten gegenüber den Gehalten vor der Einmündung erkennbar.

Extraktionsstudien an Sedimenten der Warthe nach der Methode von Tessier, Campbell, Förstner, Calmano und Kersten [159], [160], [161], [162], [163], [164] zeigten, dass neben Zink vor allem Cadmium leicht aus den Sedimenten mobilisiert wird.

Dies gilt insbesondere für die oxidierten Sedimente. Gegenüber der anoxischen Form kam es beim Cadmium zu einer drastischen Verschiebung in Richtung noch leichterer Mobilisierbarkeit. Es lässt sich unter oxischen Bedingungen schon bei sehr schwach sauren pH-Werten im Wasser aus dem Sediment in deutlich stärkerem Maße remobilisieren als dies bei den anoxischen Sedimenten der Fall ist.

Die leichte Remobilisierbarkeit ist neben der direkten Sedimentverfrachtung in Folge der jährlich wiederkehrenden Hochwässer der Hauptgrund für die große Verschmierung der Cadmiumgehalte in der Warthe und der Oder, die bis in die dünn besiedelten Gebiete zwischen den Städten Poznań und Gorzów Wlkp. reicht und sogar darüber hinaus belegbar ist. Deshalb ist eine langzeitliche Kontrolle und Reduktion der Cadmiumbelastung in diesen Regionen dringend geboten.

Mit Hilfe der sequentiellen chemischen Extraktionsfolge nach Tessier, Campbell, Förstner, Calmano und Kersten wurden weitere Studien an verschiedenen Muldesedimenten sowie Krusten aus dem Freiberger Grubenrevier (Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundrube“) durchgeführt. Die jeweiligen Beprobungen erfolgten zwischen April und Juli 2001.

Neben dem Vergleich der Muldesedimente mit den Krusten aus dem Bergwerk sowie den Sedimenten aus der Warthe stand hier vor allem die Elementspeziesanalyse zur Klärung des Bindungsverhaltens von Arsen und Eisen im Vordergrund der Untersuchungen [7], [8].

Die Mulde als wichtiger Nebenfluss der Elbe ist generell stark mit Arsen belastet [14]. Ursache für die starke Belastung sind in erster Linie Auswaschungseffekte infolge von Pyritoxidation und anderen Prozessen innerhalb der stillgelegten und teilweise gefluteten Gruben, Halden und Schachtanlagen des Erzgebirges.

Die Extraktionsuntersuchungen ergaben, dass Arsen und Eisen sowohl aus den Sedimenten der Warthe und der Mulde als auch aus den untersuchten Bergwerksproben größtenteils über die gleichen Extraktionsschritte mobilisiert wurden.

Da das verwendete sechsstufige Extraktionsverfahren eine operationell definierte Zuordnung zu verschiedenen Bindungslassen erlaubt, folgte weiter, dass Arsen und Eisen ähnlich gebunden sein müssen und dass dabei reduzierbare Anteile wie z.B. Eisenoxidhydrate eine wesentliche Rolle spielen.

Um dies zu überprüfen und um eine genauere Charakterisierung der Arsen- und Eisenspezies in diesen Sedimenten vorzunehmen, wurden an ausgesuchten Proben EXAFS-, sowie XANES-Untersuchungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass das Extraktionsverfahren, das für alle untersuchten Proben eine gemeinsame Mobilisierung eines Großteils des gebundenen Eisens und Arsens unter mäßig reduzierenden Bedingungen ergab, die Bindungsverhältnisse wirklichkeitsnah wiedergibt.

Die XAFS-Untersuchungen bewiesen, dass Eisen und Arsen in allen untersuchten Proben gemeinsam und reduzierbar (d.h. in den Oxidationsstufen +III für Eisen und +V für Arsen) gebunden sind. Anhand von EXAFS-Studien an der Arsen-K-Kante ließ sich für alle untersuchten Bergwerksproben die Skorodit-Ähnlichkeit der Arsenspezies belegen.

Die Fe-XANES-Studien ergaben mittels einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) und anschließender linearkombinierter XANES-Fits [204], [205], [206], dass bei allen untersuchten Proben einschließlich der Muldesedimente komplexe Mischungsverhältnisse vorliegen, die sich in Bezug auf Arsen und Eisen theoretisch durch unterschiedliche Mischungen aus Hämatit, Brauneisenstein (mit Goethitphasen), Jarosit und Skorodit, beschreiben lassen.

Die EXAFS-Ergebnisse deuteten weiterhin darauf hin, dass bei der Bindung von Eisen und Arsen in den untersuchten Proben abhängig vom Fe/As-Verhältnis im Mittel vor allem zweizähnige Kantenverknüpfungen von tetraedrisch koordiniertem Arsenat mit oktaedrischem Eisenoxidhydrat eine Rolle spielen.

7 Literatur

- [1] Schäfers, C.: *Darstellung und vergleichende Bewertung nationaler und internationaler Ansätze zur Klassifizierung der Beschaffenheit von Fließgewässern*, in: Texte **21** (1999), Fraunhofer-Institut Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmalenberg, i. A. des Umweltbundesamtes
- [2] *Wasserrahmenrichtlinie (EU WRRL)*, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft vom 22.12.2000
- [3] Salomons, W., Förstner U.: *Metals in the Hydrocycle*, Springer-Verlag (1984)
- [4] Schwedt, G.: *Biogeochemie toxischer Metalle*, Umschau **81**, Heft 15 (1981)
- [5] Knöchel, A.; Helios-Rybicka, E.; Meyer, A.-K.: *Die Belastung der Oder – Ergebnisse des Internationalen Oderprojekts (IOP)*, erstellt im Auftrag des BMBF (2002), ISBN: 3-924330-54-9
- [6] Abbadi, S., Anders, B., Behrens, K., Cichon, M., Clausen, B., Eifler, D., Feuerborn, J., Herdering, W., Kinzel, T., Knöchel, A., Kristandt, U., Meyer, A.-K., Miller, F., Potgeter, H., Runge, B., Staub, S., Tambo, Y., Taraschewski N.: *Verhalten von Schwermetallen und Organometallverbindungen in Schwebstoffen, Sedimenten, Biofilmen und Huminfraktionen des Odersystems*, Schlussbericht im Auftrag des BMBF zum Teilprojekt 5 (02-WT9709) des Internationalen Oderprojekt, Eigenverlag der Universität Hamburg (2002), ISBN: 3-924330-55-7
- [7] Behrens, K., Cichon, M., Knöchel, A., Ludeck, O., Miller, F., Potgeter, H., Staub, S.: *Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung in Fließgewässern - Teilprojekt III (02-WT9642/0): Analytik, Überwachungsmethoden*, erstellt im Auftrag des BMBF, Eigenverlag der Universität Hamburg (2001), ISBN: 3-924330-40-9
- [8] Beuge, P., Klemm, W., Degner, T., Scheel, M., Baacke, D., Calmano, W., Zoumis, T., de Arevalo, A.M., Knöchel, A., Cichon, M., Eifler, D., Feuerborn, J., Kinzel, T., Meyer, A.-K., Miller, F., Staub, S.: *Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung im Muldesystem*, Abschlußbericht im Auftrag des BMBF zu den Projekten (02-WT9640/4, 02-WT9641/7, 02-WT9642/0, 02-WT0038), (2002)
- [9] Dehmel, H.: *Analyse und Auswertung des vorhandenen Datenmaterials zur Bewertung der Wasserbeschaffenheit der Oder*, in: UBA Texte 7/92, Umweltbundesamt Berlin (1992)
- [10] HELCOM Scientific Workshop: *The Effect of the Flood of the Odra and Vistula Rivers*, in: Berichte des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie, Nr. **13**, Hamburg und Rostock (1998), 24 – 25
- [11] Vorläufige internationale Kommission zum Schutz der Oder gegen Verunreinigungen: Arbeitsgruppe I unter Leitung von Dubicki, A.: *Das Sofortprogramm zum Schutz der Oder gegen Verunreinigungen*, Wrocław (1998)
- [12] Bundesministerium für Forschung und Technologie: *Das Leitprojekt „Elbe 2000“ – Kurzdarstellung der Förderaktivitäten*, Pressedokumentation 8/93, (1993)
- [13] Simon, M.: *Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE)*, Wasserwirtschaft–Wassertechnik, **1** (1991), 5-6

- [14] Beuge, P. et. al., Knöchel, A. et. al.: *Die Schwermetallsituation im Muldesystem*, Abschlußbericht im Auftrag des BMBF zu den Projekten (02-WT9113, 02-WT9114), Eigenverlag der Universität Hamburg (1999), ISBN: 3-924330-21-2
- [15] Cichon, M.: *Charakterisierung von schadstoffhaltigen künstlichen und realen Fällungsprodukten aus Grubenwässersystemen des Erzgebirges*, Dissertation, Universität Hamburg (2002)
- [16] DIN 4049, Teil 1 (1972), Hydrologie
- [17] Beuge, P., Greif, A.; Wittmüß, C.; Klemm, W.: *Bewertung, Entwicklung und Beeinflussbarkeit des Schwermetallstatus im Odersystem*, Abschlussbericht im Auftrag des BMBF zum Teilprojekt 8 (02-WT9706/5) des Internationalen Oderprojekts, Eigenverlag der TU Bergakademie Freiberg (2001)
- [18] Breitenbach, E., Lampe, R., Leipe, T.: *Investigations on mineralogical and chemical composition of suspended particulate matter (SPM) in the Odra Estuary*, Acta hydrochim. Hydrobiol. 75, 5 (1999), 298-302
- [19] Shea, D.: *Developing national sediment quality criteria*. Environ. Sci. Technol., 22 (1988), 1256-1261
- [20] Förstner, U.: *Umweltschutztechnik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1993)
- [21] W. Stumm; L. Keller, *Chemische Prozesse in der Umwelt – Die Bedeutung der Spezifierung für die chemische Dynamik der Metalle in Gewässern, Böden und Atmosphäre*, In: E. Merian, Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie (1984), 21
- [22] Frimmel, F. H.: *Wasser und Gewässer*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin (1999)
- [23] Stumm, W., Morgan, J. J.: *Aquatic chemistry*, Wiley Interscience, J. Wiley and Sons, New York (1981)
- [24] Hakanson, L.: *An ecological risk index for aquatic pollution control - a sedimentological approach*, Water Res. 14 (1980), 975 – 1001
- [25] Buffle, J.: *Complexation reaction in aquatic systems: an analytical approach*, Ellis Horwood Limited, Chichester, England (1988)
- [26] Riedel, E.: *Anorganische Chemie*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York (1990)
- [27] Pearson, R. G., *Journal of Chemical Education* 45 (1968)
- [28] Pearson, R. G., *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, New York (1997)
- [29] P. J. Craig (Ed.): *Organometallic Compounds in the Environment*, Longman, New York (1986)
- [30] Craig, P. J. in: Bernhard, M., Brinckmann F. E., Sadler, P. J. (Eds.): *The Importance of Chemical „Speciation“ in Environmental Processes*, Springer-Verlag, Berlin (1986), 443
- [31] Kiefer, F.: *Metalle als lebensnotwendige Spurenelemente für Pflanzen, Tiere und Menschen*, In: E. Merian, Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie (1984), 117
- [32] Bernhard, M., Brinckmann, F. E., Irogolic, K. J., in: Bernhard, M., Brinckmann, F. E., Sadler, P. J. (Eds.): *The Importance of Chemical „Speciation“ in Environmental Processes*, Springer-Verlag, Berlin (1986), 7
- [33] Eisenbrand, G.; Metzler, M., *Toxikologie für Chemiker*, Thieme Verlag (1994)

- [34] Steinberg, C. E. W., Geller, W.: *Biodiversity and interaction within pelagic nutrient cycling and productivity*. In: Schulze, E.-D., Mooney, H. A.: Biodiversity and Ecosystem Function. Ecological Studies 99, 43-64, Springer-Verlag Heidelberg (1993)
- [35] Strubelt, O.: *Gifts in Natur und Umwelt*, Spektrum Akademischer Verlag (1996)
- [36] Wirth, W., Gloxhuber, C.: *Toxikologie*, Georg Thieme Verlag (1981)
- [37] Merian, E.: *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie (1984)
- [38] Römpf: *Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag (1995)
- [39] Marquardt, H., Schäfer, S.G.: *Lehrbuch der Toxikologie*, BI Wissenschaftsverlag (1994)
- [40] Kaim, W., Schwederski, B: *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in Chemistry of Life, An Introduction and Guide. Inorganic Chemistry – A Textbook Series*, John Wiley and Sons. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, (1999)
- [41] ChemDAT®, *Die Merck Chemie Datenbank*, ENSO-Software, Vers. 2.2.3, Oktober 2000
- [42] Dreyhaupt, N. (Hrsg.), *Lexikon Umwelttechnik*, VDI Verlag, Düsseldorf (1994), 191
- [43] Granchinho, S. C. R., Polishchuk, E., Cullen, W. R., Reimer, K. J., *Applied Organometallic Chemistry* **15** (2001), 553
- [44] Challenger, F., *Chem. Rev.* **36** (1945), 315
- [45] Cantoni, G. L., *J. Biol. Chem.* **204** (1953), 403
- [46] Challenger, F. C., Lisle, D. B., Dransfield, D. B., *J. Chem. Soc.* (1954), 1760
- [47] Cullen, W. R., Froese, C. L., Lui, A., McBride, B. C., Patmore, D. Reimer, J., M., *J. Organomet. Chem.* **139** (1977), 61
- [48] Thompson, D. J., *Chem.-Biol. Interactions* **88** (1993), 89
- [49] Shariatpanahi, M., Anderson, A. C., Abdelghani, A. A., *Trace Subst. Environ. Health* **16** (1982), 170
- [50] Wood, J. M., Wolfe, R. S., *Biochemistry* **5** (1966), 3598
- [51] Taylor, C. D., Wolfe, R. S., *J. Biol. Chem.* **249** (1974), 4886
- [52] Cullen, W. R., Dolphin, D. H., Einstein, F. W. B., Mihichuk, L. M., Willis, A. C., *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979), 6898
- [53] Gadd, G. M., *FEMS Microbiol. Rev.* **11** (1993), 297
- [54] Pickett, A. W., McBride, B. C., Cullen, W. R., *Appl. Organomet. Chem.* **2** (1988), 479
- [55] Hood, R. D., *Cacodylic Acid: Agricultural Uses, Biological Effect, and Environmental Fate*, Veterans Administration Central Office, Washington DC (1985)
- [56] Durrant, P. J., Durrant, B., *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, Longman, London (1962)
- [57] Hiltbold, A. E., *ACS Symp. Ser.* **7** (1975), 53
- [58] Stevens, J. T., Hall, L. L., Farmer, J. D., DiPasquale, L. C., Chernoff, N., Durham, W. F., *Environ. Health Perspect.* **19** (1987), 151
- [59] Takahashi, A. , Kawakami, H. , Iwakiri, K. , Matsuto, S. , *Applied Organometallic Chemistry* **15** (2001), 291
- [60] Braman, R. S., *ACS Symp. Ser.* **7** (1975), 108

- [61] Shariatpanahi, M., Anderson, A. C., Abdelghani, A. A., *Trace Subst. Environ. Health* **10** (1981), 383
- [62] Vollmer, G., *Gefahrstoffe*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1990)
- [63] Piscator, M., in: Bernhard, M., Brinckmann, F. E., Sadler, P. J., *The Importance of Chemical „Speciation“ in Environmental Processes*, Springer Verlag, Berlin (1986), 59
- [64] Morin, P., Amran, M. B., Favier, S., Heimburger, R., Leroy, M., *Fresenius` Journal of Analytical Chemistry* **339** (1991), 504
- [65] Bissen, M., Frimmel, F. H., *Fresenius J. Anal. Chem.* **367** (2000), 51
- [66] Knowles, F. C., Benson, A. A., *Trends Biochem. Sci.* **8** (1983), 178
- [67] Yan, C.-T., Tan, Y.-A., Jen, J.-F., Hsiech, C., Shih, T.-S., *LC GC International* **2** (1996), 101
- [68] Cullen, W. R., Reimer, K. J., *Chem. Rev.* **89** (1989), 713
- [69] Sheppard, B. S., Caruso, J. A., Heitkemper, D. T., Wolnik, K. A., *Analyst* **117** (1992), 971
- [70] Li, Z., Mou, S., Ni, Z., J. M. Riviello, *Anal. Chim. Acta* **307** (1995), 79
- [71] Boucher, P., Accominti, M., Vallon, J. J., *J. Chromatogr. Science* **34** (1996), 226
- [72] Gresser, M. J., *Biol. Chem.* **256** (1981), 5981
- [73] Phillips, D. J. H., Depledge, M. H., *Mar. Environ. Res.* **17** (1985), 1
- [74] Maher, W., Butler, E., *Applied Organometallic Chemistry* **2** (1988), 191
- [75] Tamaki, S., Frankenberger, W. T., *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.* **124** (1992), 78
- [76] Yamamoto, N., *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* **40** (1988), 633
- [77] Feldmann, J., John, K., Pengprecha, P., *Fresenius J. Anal. Chem.* **368** (2000), 116
- [78] Ferguson, J. F., Gavis, J., *Water Res.* **6** (1972), 1259
- [79] Stryer, L., *Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Stuttgart (1991)
- [80] DIN 4049, Teil 2 (1989), *Hydrologie. Begriffe der Gewässerbeschaffenheit*
- [81] DIN 38410, Teil 1 (1988), *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Biologisch-ökologische Wasseruntersuchung (Gruppe M) – Allgemeine Hinweise, Planung und Durchführung von Fließgewässeruntersuchungen, (M 1)*
- [82] DIN 38410, Teil 2 (1991), *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Biologisch-ökologische Wasseruntersuchung (Gruppe M) – Bestimmung des Saprobenindex, (M 2)*
- [83] Zelinka, M., Marvan P.: *Zur Präzision der biologischen Klassifikation der Reinheit fließender Gewässer*, Arch. Hydrobiol. **57** (1991), 389-407
- [84] Buck, H.: *Statistische Untersuchungen zur Saprobität und zum Leitwert verschiedener Organismen*, Münchn. Beitr. Abwasser Fisch. Flussbiol. **19** (1971), 14-44
- [85] Friedrich, G.: *Eine Revision des Saprobiensystems*, Z. Wasser-Abwasser-Forsch., **23** (1990), 141-152
- [86] Müller, G.: *Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins: Veränderungen seit 1971*, Umschau **79** (1979), 778–783

- [87] Müller, G.: *Sedimente als Kriterien der Wassergüte: Die Schwermetallbelastung des Neckars und seiner Nebenflüsse*, Umschau **81** (1988), 455- 459
- [88] Förstner, U., Müller, G.: *Concentration of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments*, Geojournal **55** (1981), 417–432
- [89] Hellmann, H.: *Definition und Bedeutung des Backgrounds für umweltbezogene gewässerkundliche Untersuchungen*, Dtsch. Gewässer-Kd, Mitt. **16** (1971), 170 –174
- [90] Internationale Kommission zum Schutz der Elbe: *Ergebnisse der Elbforschung 1991 – 1995*, Magdeburg (1997)
- [91] Turekian, K. K.: *Distribution of the elements in some major units of the earth's crust*, Bull. Geol. Soc. Am. **71** (1960), 175–192
- [92] Wedepohl, K. H.: *Handbook of Geochemistry*, Vol. **1**, Berlin (1969), 297–323
- [93] Seeyale, J.G., et.al.: *Accumulation by fish of contaminants released from dredged sediments*, Environ. Sci. Technol. **16** (1982), 459–464
- [94] Ahlf, W.: *Verhalten sedimentgebundener Schwermetalle in einem Algentestsystem, charakterisiert durch Bioakkumulation und Toxizität*, Vom Wasser **65** (1985), 183–202
- [95] Hellmann, H.: *Der Sediment-Qualitätsindex*, Z. Umweltchem. Ökotox **5** (1993), 327-335
- [96] Frimmel, F. H.: *Wasser und Gewässer*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin (1999), 138 ff, 317
- [97] LAWA (Ländergemeinschaft Wasser): *Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen*, (1993), Stand: 6. Mai 1993
- [98] Verordnung für Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe, Anlage 2 (zu § 2 Abs. 1), Grenzwerte für chemische Stoffe (1999)
- [99] Klärschlammverordnung (AbklärV) vom 15. April 1992, BGBl. I, 1410, 1501, (1992)
- [100] LAWA-KA „ZV“: *Strategiepapier zur chemischen Gewässergüteklassifizierung*, Dezember 1995
- [101] LAWA (Ländergemeinschaft Wasser): *Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer*, Band **2**, Berlin (1998), 10
- [102] Korol, R., Jasniewicz, M., Stronska-Kedzia, M.: *Water Quality of Transboundary Rivers in Poland using various Assessment Methods*, Proceedings of the International Conference Management of Transboundary Waters in Europe, 22.-25. September 1997 in Mrzezyno
- [103] Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska: *Wskazówki Metodyczne do oceny stopnia zanieczyszczenia gruntów i wód podziemnych produktami ropopochodnymi i innymi substancjami chemicznymi w procesach rekultywacji*, Warszawa (1995)
- [104] Danzer, Than, Molch, Küchler: *Analytik – Systematischer Überblick*, WVG, Stuttgart (1987), 18 – 21
- [105] Schwedt, G.: *Taschenbuch der Analytik*, Georg Thieme Verlag (1995)
- [106] Hellwann, H.: *Analytik in Oberflächengewässern*, in: Hulpke, H., Hartkamp, H., Tölg, G.: *Analytische Chemie für die Praxis*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1986
- [107] Otto, M.: *Analytische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1995)

- [108] Lieser, K. H.: *Speziation: Eine Herausforderung für die Analytische Chemie*, GIT Fachz. Lab. **36** (1992), 293
- [109] Kersten, M., Förstner, U.: *Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals - implications for the study of early diagenetic processes*, Marine Chemistry **22** (1987), 299-312
- [110] König, I.: *⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie an jungen Sedimenten - Entwicklung einer Anwendungstechnik zur Bestimmung individueller Eisenbindungsformen*, Dissertation, Universität Hamburg (1990)
- [111] Sprenger, F. J.: *Konservierung von Wasserproben*, Z. Wasser Abwasser Forsch. **11** (1978), 128-132
- [112] Hoffmann, P.: *Probennahme*, Nachr. Chem. Techn. Lab. **40** (1992)
- [113] Gudernatsch, H.: *Probennahme von Wässern*, Analytikertaschenbuch, Band **3**, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1982)
- [114] DIN EN ISO 5567-3 (1996), *Wasserbeschaffenheit – Probennahme – Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben* (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Verfahren A21)
- [115] Behrens, K.: *Schwermetalluntersuchungen an aquatischen und biologischen Systemen mit Hilfe von Multielementverfahren im Spurenbereich*, Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hamburg (2003)
- [116] Möller-Lindhof, N., Reincke, H.: Problematik der Standardisierung von Schwermetallen in Sedimenten auf Korngrößenfraktionen, DGM **35** (1991), 42-45
- [117] Wüdels, G.: *Säureaufschluß biologischer Proben zur Elementbestimmung*, Fachzeitschrift für Labortechnik, 3 (1989), 1-7
- [118] Buresch, O., Hönle, W., Haid, U., v. Schnering, H. G.: *Druckaufschluß im Mikrowellenofen*, Z. Anal. Chem. **317** (1987), 82 – 84
- [119] Kussm, H. M.: *Applications of microwave dissolution Technique for elemental analyses*, Fres. J. Anal. Chem. **343** (1992)
- [120] Dunemann, L.: *Der Mikrowellenaufschluß zur Schwermetallanalytik im Vergleich zu anderen Aufschlussverfahren*, Colloquium Atomspektroskopische Spurenanalytik 5, Konstanz, (1989)
- [121] Scott, R. O., Ure, A. M., *Analyst Proceedings*, (1972), 288-293
- [122] Rantala, R. T. T., Loring, D. H.: *Teflon bomb decomposition of silicate materials in a microwave oven*, Analytica Chiinica Acta **220** (1989), 263-267
- [123] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sediment (Gruppe S), DIN 38414 Teil 7, (1983)
- [124] Nieuwnehuize, J., Poley-Vos, van den Akker, A.H., van Delft, W.: *Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry*, **116** (1991), 347-351
- [125] Lamothe, P. J., Fries, T. L., Consul, J.J.: *Evaluation of a microwave oven system for the dissolution of geological samples*, Analytical Chemistry **58** (1986), 1881-1886
- [126] Smith, F., Cousins, B., Bozic, J., Flora, W.: *The acid dissolution of sulfide mineral samples under pressure in a microwave oven*, Analytica Chinica Acta, **177** (1985), 243-245

- [127] Mantusiewicz, H., Sturgeon, R. E., Berman, S. S.: *Vapour-phase acid digestion of inorganic and organic matrices using a microwave heated bomb*, Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, **6** (1991), 283-287
- [128] Nakashima, S., Sturgeon, R. E., Willie, S.N., Berman, S. S.: *Acid digestion of marine samples for trace element analysis using microwave heating*, Analyst, **113** (1988), 159-163
- [129] Vandecasteele, C., Block, C.B.: *Modern methods of trace element determination*, John Wiley and Sons. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1994)
- [130] Prange, A., *GIT Fach. Lab.* **6**, (1987), 513
- [131] *Elementaranalytik, Highlights aus dem Analytiker-Taschenbuch*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996), 40-70
- [132] Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim (1990)
- [133] Klockenkämper, R.: *Totalreflexionsröntgenfluoreszenz*, Analytiker-Taschenbuch **10** Heidelberg (1991), 111-152
- [134] Atkins, P. W.: *Quanten – Begriffe und Konzepte für Chemiker*, VCH, Weinheim (1993), 20-21, 280-281
- [135] Haas, U.: *Physik für Pharmazeuten und Mediziner*, WVG, Stuttgart (1988)
- [136] Prange, A.: *Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **41** (1993), 40 - 45
- [137] Knöchel, A.: *TXRF, PIXE, SYXRF; Principles, critical comparison and applications*, Fresenius J. Anal. Chem. **337** (1990), 614-621
- [138] Thompson, A., Attwood, D., Gullikson, E., Howells, M., Kim, K.-J., Kirz, J., Kortright, J., Lindau, I., Pianetta, P., Robinson, A., Scofield, J., Underwood, J., Vaughan, D. Williams, G., Winick, H.: *X-Ray Data Booklet, Center of X-Ray Optics and Advanced Light Source*, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720, (2001), Sec. Ed.
- [139] Barnes, R. M., in: Biol. Trace Elem. Res., XII, (1991), 15
- [140] Luck, J.: in B. Welz (ed.) 4. Colloquium Atomspektrometrischer Spurenanalytik, Überlingen (1987)
- [141] Montaser, A., Golightly, D. W.: *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, Sec. Ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1992), 553 – 600, 721 – 775
- [142] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, (1992), 113
- [143] Danzer, Than, Molch, Küchler: *Analytik – Systematischer Überblick*, WVG, Stuttgart (1987), 235 – 236, 246 – 251
- [144] Elementaranalytik, *Highlights aus dem Analytiker-Taschenbuch*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996), 3-17
- [145] Schramel, P.: *Anwendung der ICP-MS für die Spurenelementbestimmung in biologischen Materialien*, Analytiker Taschenbuch, Bd. **15**, Springer Verlag, Berlin (1997)
- [146] Broekaert, J. A. C.: *ICP-Massenspektrometrie*, Analytiker Taschenbuch, Bd. **9**, Springer Verlag Berlin (1990)

- [147] Skoog, D.A., Leary J.J.: *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1996)
- [148] Lobinski, R.: *Elemental Speciation and Coupled Techniques*, Applied Spectroscopy, **51** (1997), 260A-278A
- [149] Vaughan, M.A., Horlick, G.: *Oxide, Hydroxide and Doubly Charged Analyte Species in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry*, Applied Spectroscopy, Vol. 40, Nr. 4, (1986), 434-460
- [150] Broekaert, J.A.C., Tölg, G.: *Recent developments in atomic spectrometry for elements trace determinations*, Z. Anal. Chem. **326** (1987), 495-509
- [151] Welz, B., Melcher, M.: *Bestimmung von Arsen im Abwasser mit der Hydrid-AAS-Technik*, Vom Wasser **59** (1982), 407-416
- [152] Ebdon, L., Hill, S., Ward, R.W., *Analyst* **112** (1987), 1-16
- [153] Welz, B.: *Atomabsorptionsspektrometrie*, Verlag Chemie, Weinheim (1985)
- [154] Reimers, C.: Dissertation Fachbereich Chemie, Universität Hamburg (1993)
- [155] Völlkopf, U., Schulze, H., *Labor-Praxis* **5** (1983), 2
- [156] De Galan, L., de los Loos-Vollbregt, M.T.C.: *Ein Vergleich verschiedener Zeeman-Systeme in der Atomabsorptionsspektrometrie*, In: *Atomspektrometrische Spurenanalytik*, Hrsg.: Welz, B. Verlag Chemie Weinheim (1982).
- [157] Matousek, J.P., Brodie, K.G.: *Anal. Chim. Acta* **45** (1973), 1606.
- [158] Ure, A., Queveauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B.: *Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification*, BCR Report EUR 14763 EN (1993)
- [159] Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Praticulate Trace Metals, *Anal. Chem.* **51** (1979), 844 – 851
- [160] Förstner, U.: *Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von Schlämmen*, Vom Wasser **65** (1980), 21 - 35
- [161] Kersten, M., Förstner, U.: *Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine sediments*, *Water Sci. Technol.* **18** (1986), 121-130
- [162] Kersten, M., Förstner, U., Calmano, W., Ahlf, W.: *Freisetzung von Metallen bei der Oxidation von Schlämmen – umweltchemische Aspekte der Baggergutdeponierung*, Sonderdruck: Vom Wasser **65** (1985), 21 – 35
- [163] Calmano, W.: *Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen – Chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Bagger schlämmen*, Verlag TÜF Rheinland (1989)
- [164] Förstner, U., Calmano, W.: *Bindungsformen von Schwermetallen in Bagger schlämmen*, Vom Wasser **59** (1982), 83 – 92
- [165] Miller, W.P.; Martens, D.C.; Zelazny, L.W., *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50** (1986), 598
- [166] Shan Xiao-Quan, Chen Bin: *Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acids*, *Anal. Chem.* (1993), 802 – 807
- [167] Petersen, W., Wallmann, K., Pinglin L., Schroeder, F., Knauth, H.D.: *Exchange of trace elements at the sediment–water Interface during early diagenesis processes*, *Mar. Freshwater Res.* **46** (1995), 19 – 26

- [168] Christensen, E.R.: *Metals, acid-volatile sulfides, organics and particle distribution of comntaminated sediments*, Wat. Sci. Tech. **37**, No. 6-7(1998), 149 – 156
- [169] Dües, G.: *Untersuchungen zu den Bindungsformen und ökologisch wirksamen Fraktionen ausgewählter toxischer Schwermetalle in ihrer Tiefenverteilung in Hamburger Böden*, Hamb. Bodenkundl. Arbeiten **9**
- [170] BCR information, *Chemical analysys: improvement in the determination of extractable contents of trace metal in soil and sediment*, Community bureau of references (1993)
- [171] Wallmann, K., Kersten, M., Gruber, J., Förstner, U.: *Artifacts in trace metal determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction*, Intern. J. Anal. Chem. **51** (1993), 187-200
- [172] Morabito, R.: *Extraction techniques in speciation analysis of enviromental samples*, Fresenius J. Anal. Chem. **351** (1995), 378 – 385
- [173] Tsai, L.J. et. al.: *Heavy metal fractionation in sediment core*, Wat. Sci. Tech. **37**, No. 6-7, (1998), 217-224
- [174] Meyer, A. K.: *Untersuchungen zum Mobilisierungsverhalten von Schwermetallen in den Sedimenten der Zwickauer, Freiberger und Vereinigten Mulde*, Dissertation im AK-Prof. Knöchel, Universität Hamburg (1997)
- [175] Keeley, J. W., Engler, R. M.: *Discussion of regulatory criteria for ocean disposal of dredged metals: Elutriate test rationale and implication guidelines*, U.S.Army Corps of Engineers, Vicksburg, Miss. DMRP D-74-14, 13
- [176] Gibbs, J. R.: *Mechanisms of trace metal transport in rivers*, Science **180** (1973), 71-73
- [177] Jackson, M. L.: *Soil chemical analysis*, Prentice Hall. (1958), 498
- [178] Deurer, R., Förstner, U., Schmoll, G.: *Selective chemical extraction of carbonate associated trace elements in recent lacustrine sediments*, Geochim. Cosmochim. Acta **42** (1978), 425-427
- [179] Malo, B.A.: *Partial extraction of metals from aquatic sediments* Environ. Sci. Technol. **11** (1977), 277-282
- [180] Holmgren, G.S.: *A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure*, Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. **31** (1967), 210-211
- [181] Chester, R., Hughes, M.J.: *A chemical technique for separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements form pelagic sediments*, Chem. Geol. **2** (1967), 249-262
- [182] Volkov, J.J., Fomina, L.S.: *Influence of organic material and processes of sulfide formation on distribution of some elements in deepwater sediments of Black Sea*, In: Degens, D.A. (Hrsg.) *The Black Sea geology, chemistry and biology*. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Mem. **20** (1974), 456-476
- [183] Rashid, M.A.: *Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and trivalent metals*, Soil. Sci. **111** (1971), 298-305
- [184] Cooper, B.S., Harris, R.C.: *Heavy metals in organic phases of river and estuarine sediment*, Mar. Pollut. Bull. **5** (1974), 24-26
- [185] Gibbs, R.J.: *Mechanisms of trace metal transport in rivers*, Science **180** (1973), 71-73
- [186] Robins, J.M.; Lyle, M.; Heath, G.R.: *A sequential extraction procedure for partitioning elements among coexisting phases in marine sediments*, Report 84-3, College of Oceanographie, Oregon State University, Corvallis (1984)

- [187] Pickering, W.F.: *Selective chemical speciation. Soils and Sediment (a review)*, Ore Geol. **1** (1986), 83 – 164
- [188] Peula-López, F. J.: *Bindungsformen von Schwermetallen in anoxischen Flussedimenten: Ein Vergleich verschiedener Extraktionsverfahren*, in: Heidelberger Beitr. Umwelt-Geochemie **3** (1995)
- [189] Hiller, D.: *Elektronenmikrostrahlanalysen zur Erfassung der Schwermetallbindungsformen in Böden unterschiedlicher Schwermetallbelastung*, Bonner Bodenk. Abhandl. **4** (1991), 172
- [190] Burnett, D. S., Woolum, D.S.: *In situ element microanalysis*, Ann. Rev. Earth. Planet. Sci. **11** (1983), 329-358
- [191] Haller, M., Knöchel, A.: *X-ray fluorescence analysis using synchrotron radiation (SYRFA)*, J. Trace and Microprobe Techn., **14** (1996), 461-488
- [192] Naumer, H.; Heller, W.: *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag (1990)
- [193] Kronig, R., Z. Phys. **70** (1931), 317
- [194] Brown, G. E., Calas, G., Waychunas, G.A., Petiau, J., in: Hawthorne; F. C.: *Reviews in Mineralogy – Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology* **18**, Mineralogical Society of America (1988), 431
- [195] R.G. Lerner, G.L. Trigg, *Encyclopedia of physics*, VCH (1991), 1366
- [196] Hahn-Weinheimer, P., Hirner, A., Weber-Diefenbach K.: *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden*, Vieweg Verlag (1995), 6
- [197] G. Gaul; A. Knöchel, *Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung*, Analytiker Taschenbuch **12**, Springer (1994), 151
- [198] Neuert, H.: *Physik für Naturwissenschaftler II*, BI Wissenschaftsverlag, Heidelberg (1991)
- [199] Argarwal, B. K.: *X-Ray Spectrometry*, Springer Verlag (1979)
- [200] Teo, B. K.: *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Inorganic Chemistry Concepts **9**, Springer (1986)
- [201] J.M. Hollas, *Moderne Methoden der Spektroskopie*, Vieweg (1995), 239
- [202] J.A. Victoreen, J. Appl. Phys. **19** (1948), 885
- [203] O. Klein; Y. Nishina, Z. Phys. **52** (1929), 853
- [204] Ressler, T. et. al., Environmental Science and Technology **34** (2000), 950-958
- [205] Ressler, T.: WinXAS Version 2.x, Manual, release 07.05.2001
- [206] Ressler, T.: Workshop: *Application of X-Ray Absorption Spectroscopy in (Solid-State) Chemistry*, Fritz-Haber-Institute of MPG Berlin, 27.-28.02.2003
- [207] Kuno, A., Matsuo, M., Numako, C.: *In situ chemical speciation of iron in estuarine sediments using XANES spectroscopy with partial least-squares regression*, J. Synchrotron Rad. (1999). **6**, 667-669
- [208] P.A. Lee; J.B. Pendry, Phys. Rev. B **11** (1975), 2795
- [209] T. Ressler, J. Physique IV **7** (1997), C2
- [210] Ankudinov, A. L., Rehr, J. J., Phys. Rev. **B56** (1997), 1712

- [211] Ravel, B. University of Washington (1994)
- [212] Naturschutz und Landschaftspflege / Nationalpark Unteres Odertal, <http://www.unteres-odertal.de/nationalpark/infos/infos.htm>
- [213] Polska, Atlas Drogowy, 1:200000, Euro&Atlas, GeoCenter Warszawa (1997), ISBN: 83-86146-95-8
- [214] Beuge, P., et.al., *Spektrum der Wissenschaft* **5** (1994), 102
- [215] Bayer: *Die Himmelfahrt Fundgrube – Ein Führer durch das Lehr- und Besucherbergwerk der TU Bergakademie Freiberg*, TU Bergakademie Freiberg, Druckspecht Verlag
- [216] Martin, M., Beuge, P. Kluge, A., Hoppe, T., *Grubenwässer des Erzgebirges – Quellen von Schwermetallen für die Elbe*, <http://www.mineral.tu-freiberg.de/geochemie/artspekte.html>
- [217] Kluge, A., Martin, M., Baacke, D., Hoppe, T., *Das Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“ der TU Bergakademie Freiberg – ein Naturlabor für hydrogeologische und umweltgeochemische Forschungen*, <http://www.mineral.tu-freiberg.de/geochemie/natlab/naturlab.html>
- [218] Kolitsch, S., Junghans, M., Klemm, W.: *Die Auswirkungen des Flutereignisses 2002 auf die Grubenwässer der Erzlagerstätte Freiberg*, Wasser & Boden, 55/7+8 (2003), 7-14
- [219] Younger, P. L.: *Deep mine hydrogeology after closure: insights from the UK*, In: Uranium Mining and Hydrogeology III, International Mine Water Association Symposium, 15.09.-21.09.2002, Freiberg, Germany
- [220] Kölling, M.: *Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser*, Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, Nr. **8**, (1990).
- [221] Taylor, B. E., Wheeler, M. C., Nordstrom, D. K.: *Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite*, Geochim. Cosmochim. Acta **48**, (1984), 2669-2678
- [222] Clausen, B.: *Charakterisierung der Schwermetallbelastung in den aquatischen Kompartimenten der Warthe*, Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. A. Knöchel, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg (1998)
- [223] Kinzel, T.: *Die Schwermetallsituation in der Warthe*, Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. A. Knöchel, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg (1999)
- [224] Furthmann, in: *Übersicht kurzfristig verfügbarer Methoden der Schnellanalytik*, 2. Aufl., Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Dezernat 332.2 Essen (1996)
- [225] Gills, T. E.: National Institute of Standards & Technologie, *Standard Reference Material® 1643d, Trace Elements in Water*, Gaithersburg, MD 20899, July 1995
- [226] Gills, T. E.: National Institute of Standards & Technologie, *Standard Reference Material® 1640d, Trace Elements in Water*, Gaithersburg, MD 20899, January 1998
- [227] Lynch, J., Geostandards Newsletter, 14 (1990), 153-167
- [228] Griepink, B., Muntau, H., BCR Information EUR 11850 EN, Direktorat-General Science, Research and Development (1988)

- [229] National Research Council Canada: Marine sediment reference materials for trace metals and other constituents, October 1987
- [230] Funk, W., Dammann, V., Donnewert, G.: *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*, VCH, Weinheim (1992)
- [231] Gottwald, W.: *Statistik für Anwender*, WILEY-VCH, Weinheim, Berlin, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto (2000)
- [232] Untenecker, H.: Merck, Certificate of Analysis, 10580 ICP-Multi Element Standard VI, March 2000
- [233] DIN 32645 (1994), *Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*
- [234] Sachs, L.: *Angewandte Statistik*, Berlin (1978), 49 – 61
- [235] Doerffel, K.: *Statistik in der analytischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1984)
- [236] Feuerborn, J.: *Bindungsformen und Remobilisierungsverhalten von Schwermetallen in Sedimenten der Mittleren Oder*, Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. A. Knöchel, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg (2000)
- [237] Holleman A. F., Wiberg, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100.-Aufl., Walter de Gruyter Verl., Berlin - New York (1985)
- [238] <http://www.mindat.org>
- [239] <http://webmineral.com>
- [240] Combes, J. M., Manceau, A., Calas, G.; Bottero, J. Y.: *Formation of ferric oxides from aqueous solutions: A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: I. Hydrolysis and formation of ferric gels*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53** (1989), 583-594
- [241] Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L., Wolf, M.: *Schwertmannite and goethite solubilities and the chemical modelling of iron in acid sulfate waters*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (1996), 2111-2121.
- [242] Moll, H., Zänker, H., Richer, W., Brendler, V., Reich, T., Henning, C., Rossberg, A., Funke, H., Kluge, A.: *XAS Study of Acid Rock Drainage Samples from an abandoned Zn-Pb-Ag Mine at Freiberg*, aus: *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* **99**, 201-202, (2002), 263-269
- [243] Kitahama, K., Kiriyama, R., Baba, Y., *Acta Chryst.* **B31** (1975), 322-324
- [244] Hahn, O.; Biltz, M., *Z. Phys. Chem.* **126** (1927), 328
- [245] Fricke, R., *Z. Elektrochem.* **30** (1924), 393
- [246] Krause, A.; *Z. anorg. Chem.* **174** (1928), 145
- [247] Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C., Davis, J. A., *Geochim. Cosmochim. Acta* **57** (1993), 2251-2269
- [248] Taylor, R. M., Schwertmann, U.: *Iron Oxides*, in: *Minerals in Soil Environments* Soil. Sci. Am. (1989)
- [249] Schwertmann, U. et. al., *Am. J.* **46** (1982), 869
- [250] Ferraris, G., Chiari, G., *Acta. Cryst.* **B26** (1970), 1574

- [251] Blake, R. L. et. al., *Am. Min.* **51** (1966), 123
- [252] Waychunas, G. A.: *Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides*, In: Lindsley, D. H., Oxide minerals petrologic and magnetic significance, *Reviews in Mineralogy* **25**, Min. Soc. Am. (1991), 11-68
- [253] Furrer, R., Müller, G., Hemberle, P.: *Die Belastung der Elbe – Teil 2 Hintergrundbelastungen der deutschen Nebenflüsse*, Forschungsbericht im Auftrag des BMBF(2000), ISBN: 3-923704-27-5
- [254] Prange, A.: *Bewertung der Ergebnisse aus der Elbeschadstoffforschung – Empfehlungen für die Praxis*, IKSE-Workshop vom 28.–30.04.1997 im GKSS-Forschungszentrum, Geesthacht
- [255] Prange, A. et al.: *Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen, Teilprojekt 2: Schwermetalle – Schwermetallspezies*, Endbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 02-WT 9355/4, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht (2001)
- [256] Prange, A. et al.: *Die Elbe und ihre Nebenflüsse; Belastungen, Trends, Bewertung; Perspektiven*, ATV-DVWK-Forschungsberichte (2000), ISBN: 3-933707-63-3
- [257] Calmano, W., Förstner, U., Hong, J.: *Einfluß von pH-Wert und Redoxpotential auf die Bindung und Mobilisierung von Schwermetallen in kontaminierten Sedimenten*, Vom Wasser **78** (1992), 245-257
- [258] Petersen, W.; Willer, E.; Wilolamowski, C.: Remobilization of trace elements from anoxic sediments after resuspension in oxic water. *Water, Air and Soil Pollution* **99**, (1997), 512-522
- [259] Gräbe, G., Frimmel, F.H.: *Reaktion von Sedimenten unterschiedlicher Herkunft unter oxidierenden Bedingungen in Abhängigkeit vom pH-Wert*, *Acta hydrochim. Hydrobiol.* **24**, 4 (1996), 161-167
- [260] Calmano, W., Förstner, U., Hong, J.: *Mobilization and scavenging of anoxic sediments from the Elbe river*. In: *Environmental Geochemistry of sulfide oxidation* (1994), 298-321
- [261] Kersten, M.: *Mechanismen und Bilanz der Schwermetallfreisetzung aus einem Süßwasserwatt der Elbe*, Dissertation TU Hamburg 1989
- [262] Wassermann, S. R.: *The Analysis of Mixtures: Application of Principal Component Analysis to XAS Spektra*, *J. Phys. IV France* **7** (1997), C2-203 – C2-205
- [263] Mangold, S., Calmano, W., Welter, E.: *Chemical Speciation of Heavy Metals in Soil – Evaluation of Sequential Extraction Procedures by XANES*, HASYLAB Annual Report (2000)
- [264] Calmano, W.; Mangold, S.; Welter, E.: *Speciation of Chromium compounds in contaminated soil samples by XANES*, HASYLAB Annual Report (2001)
- [265] Welter, E., Mangold, S.: *XAFS spectroscopy as a tool for chemical species analysis in inhomogeneous solid samples*, Hamburg Workshop – Application of Synchrotron Radiation in Chemistry – Status and Future (2002)
- [266] Welter, E.: *Direct Speciation of Solids: X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy for Species Analysis in Solid Samples*, in: *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*, John Wiley & Sons (2003), 526-546, ISBN: 0-471-49214-0

- [267] Florence, T. M., Batley, G. E., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **9** (1980), 219
- [268] Belzile, N.: *The fate of arsenic in sediments of the Laurentian Trough*, *Geochim. Cosmochim. Acta* **52** (1988), 2293-2302
- [269] Wassermann, S.R., Allen, P.G., Shuh, K., Bucher, J.J., Edelstein, N.M.: *EXAFS and principal component analysis: a new shell game*, *J. Synchrotron Rad.* **6** (1999), 284-286
- [270] Izumi, Y. et. al., *Cull. Chem. Soc. Jpn.* **73** (2000), 1581-1587
- [271] Izumi, Y. et. al., *Cull. Chem. Soc. Jpn.* **73** (2000), 1-7
- [272] Bergmann, U. et. al., *Chemical Physics Letters* **302** (1999), 119-124
- [273] Bergmann, U. et. al., *J. Synchrotron Rad.* **8** (2001), 199-203
- [274] de Groot, F. M. F., *Topics in Catalysis* **10** (2000), 179-186
- [275] Dräger, G., Fröba, M., Macheck, P., Welter, E.: *Fist Test Measurements with a new Johann Spectrometer*, HASYLAB Jahresbericht (2003), 1133-1134
- [276] Sigma Aldrich Chemie GmbH, Fluka laboratory chemicals (2001/2002)
- [277] Sorbe, G.: *Sicherheitstechnische Kenndaten, Gefahrenindex chemischer Stoffe*, 44. Ergänzungsüberlieferung 3/95, ecomed Verlagsgesellschaft (1995)
- [278] Kühn, Birett: *Merkblätter gefährlicher Arbeitsstoffe*, 107. Ergänzungslieferung 5/98, ecomed Verlagsgesellschaft (1998)
- [279] Gefahrstoffverordnung und Chemikalienverbotsverordnung, 4. Auflage, Deutscher Bundes-Verlag (1993)
- [280] Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie: *Leitlinie für den sicheren Umgang mit Gefahrstoffen, Richtlinie Nr. 12: Laboratorien*, Oktober 1993

8 ANHANG 284**8.1 DATEN ZU DEN PROBENNAHMEKAMPAGNEN (5/98, 11/98, 6/99, 5/00) ENTLANG
DER WARTHE UND ZU DEN EXTRAKTIONEN DER WARTHESEDIMENTE 284**

8.1.1	Basisparameter	284
8.1.2	Nährstoffparameter.....	286
8.1.3	Elementgehalte	288
8.1.3.1	Wasserphase	288
8.1.3.2	Schwebstoff.....	294
8.1.3.3	Sediment	300
8.1.4	Weitere Parameter	306
8.1.5	Elementgehalte in den einzelnen Fraktionen der sequentiellen chemischen Extraktionen der Warthesedimente	308

**8.2 ZUSÄTZLICHE DATEN ZU DEN UNTERSUCHUNGEN AN SEDIMENTEN DER
MULDE SOWIE KRUSTEN DES FREIBERGER GRUBENREVIER 311**

8.2.1	Basisparameter der Mulde- und Bergwerks-Beprobungen von 2001	311
8.2.2	Elementgehalte	311
8.2.3	Elementgehalte in den einzelnen Fraktionen der sequentiellen chemischen Extraktionen der untersuchten Muldesedimente und Bergwerksproben.....	312

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gewässer-Güteparameter bei den Warthebeprobungen 5/98 und 11/98	284
Tabelle 2: Gewässer-Güteparameter bei den Warthebeprobungen 6/99 und 5/00	285
Tabelle 3: Photometrisch bestimmte Nährstoffe in der Wasserphase bei den Warthebeprobungen 5/98 und 11/98	286
Tabelle 4: Photometrisch bestimmte Nährstoffe in der Wasserphase bei den Warthebeprobungen 6/99 und 5/00	287
Tabelle 5: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 5/98; 11/98)	288
Tabelle 6: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 6/99; 5/00)	289
Tabelle 7: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 5/98; 11/98)	290
Tabelle 8: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 6/99; 5/00)	291
Tabelle 9: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 5/98; 11/98)	292
Tabelle 10: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 6/99; 5/00)	293
Tabelle 11: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 5/98; 11/98)	294
Tabelle 12: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 6/99; 5/00)	295
Tabelle 13: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 5/98; 11/98)	296
Tabelle 14: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 6/99; 5/00)	297
Tabelle 15: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 5/98; 11/98)	298
Tabelle 16: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 6/99; 5/00)	299
Tabelle 17: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte im Sediment (Warthe: 5/98; 11/98)	300
Tabelle 18: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte im Sediment (Warthe: 6/99; 5/00)	301
Tabelle 19: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte im Sediment (Warthe: 5/98; 11/98)	302
Tabelle 20: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte im Sediment (Warthe: 6/99; 5/00)	303
Tabelle 21: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte im Sediment (Warthe: 5/98; 11/98)	304
Tabelle 22: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte im Sediment (Warthe: 6/99; 5/00)	305
Tabelle 23: Fraktionierte Siebung, Glühverluste, Schwebstoff- bzw. C-, H-, N- und S-Gehalte (Warthe: 5/98 und 11/98)	306
Tabelle 24: Fraktionierte Siebung, Glühverluste, Schwebstoff- bzw. C-, H-, N- und S-Gehalte (Warthe: 6/99 und 5/00)	307
Tabelle 25: Elementgehalte der einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktionen für das SRM-LKSD-4 und für das WA01ZA-11/98 (unbehandelt/oxidiert)	308
Tabelle 26: Elementgehalte der einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktionen für das WA08ABD-11/98 (unbehandelt/oxidiert) und für das WA10GW-11/98 (unbehandelt)	309
Tabelle 27: Elementgehalte der einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktionen für das WA10GW-11/98 (oxidiert) und für das WA02CZ-6/99 (unbehandelt/oxidiert)	310
Tabelle 28: Gewässer-Güteparameter (Mulde und Bergwerk)	311
Tabelle 29: Elementgehalte in den Muldesedimenten (4/01; Königswasseraufschlüsse)	311
Tabelle 30: Elementgehalte der einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktionen für die „Freiberger“ und die „Zwickauer Mulde“ (< 2 mm und < 20 µm)	312
Tabelle 31: Elementgehalte der einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktionen für die „Vereinigte Mulde (< 20 µm)“ und die Proben „PN-1“, „PN-12“, „PN-7“	313

8 Anhang

8.1 Daten zu den Probennahmekampagnen (5/98, 11/98, 6/99, 5/00) entlang der Warthe und zu den Extraktionen der Warthesedimente

8.1.1 Basisparameter

Tabelle 1: Gewässer-Güteparameter bei den Warthebeprobungen 5/98 und 11/98

Proben-nahme-punkt	Wasser-Temperatur [°C]	pH-Wert (Wasser)	pH-Wert (Sediment)	Elektrische Leitfähigkeit (Wasser) [µS/cm]	Sauerstoffgehalt (Wasser) [mg/L]	E_h – Wert** (Wasser) [mg/L]	E_h – Wert** (Sediment)
<i>Warthe 5/98</i>							
WA01ZA	9,9	7,62	7,78	614	7,27	n.b.	n.b.
WA02CZ	10,3	7,49	7,41	463	6,23	n.b.	n.b.
WT01WI *	11,0	8,01	7,44	417	7,29	n.b.	n.b.
WA03SI	12,0	8,44	7,35	426	8,47	n.b.	n.b.
WT02NE *	12,0	7,47	7,32	840	2,33	n.b.	n.b.
WA04KO	12,6	7,76	7,26	515	7,13	n.b.	n.b.
WT03PR *	12,7	7,77	7,74	594	8,56	n.b.	n.b.
WA05SR	13,7	7,86	7,65	559	8,07	n.b.	n.b.
WA07PO	13,6	7,85	7,62	576	10,34	398	10
WA08PZ	14,2	7,83	7,25	720	8,66	274	60
WA08ABD	-	-	-	-	-	-	-
WA09MI	14,6	7,89	7,40	637	8,51	312	-1
WT04OB *	15,0	7,90	7,70	637	8,40	372	46
WT05NO *	17,0	7,03	7,58	525	14,63	394	-12
WA10GW	15,2	8,08	7,68	597	12,21	399	13
<i>Warthe 11/98</i>							
WA01ZA	7,4	7,60	7,40	688	9,60	411	33
WA02CZ	4,7	7,30	7,50	494	11,24	323	7
WT01WI *	5,3	7,95	7,62	433	10,62	391	126
WA03SI	4,0	7,83	7,64	443	12,10	431	143
WT02NE *	4,5	7,70	7,60	783	n.b.	307	-29
WA04KO	4,1	7,87	7,62	536	n.b.	396	71
WT03PR *	4,3	7,70	7,47	569	n.b.	385	328
WA05SR	4,3	7,84	7,60	611	9,70	415	21
WA07PO	4,5	7,74	7,84	647	8,80	381	-99
WA08PZ	5,8	7,76	7,09	694	5,50	321	-9
WA08ABD	4,8	7,98	7,85	673	7,80	356	-28
WA09MI	4,7	7,91	7,67	685	10,25	392	79
WT04OB *	4,9	8,11	7,83	570	11,25	443	48
WT05NO *	5,0	7,70	7,75	538	6,50	398	-4
WA10GW	4,9	7,99	7,95	644	9,85	370	23

n.b.: nicht bestimmt

* Nebenfluss

** bezogen auf Standardwasserstoffelektrode

Tabelle 2: Gewässer-Güteparameter bei den Warthebeprobungen 6/99 und 5/00

Proben-nahme-punkt	Wasser-Temperatur [°C]	pH-Wert (Wasser)	pH-Wert (Sediment)	Elektrische Leitfähigkeit (Wasser) [µS/cm]	Sauerstoffgehalt (Wasser) [mg/L]	E_h – Wert** (Wasser)	E_h – Wert** (Sediment)
Warthe 6/99							
WA01ZA	16,6	7,61	7,12	719	5,94	338	101
WA02CZ	18,3	7,45	7,51	410	6,10	327	-49
WT01WI *	17,0	7,95	7,61	425	6,60	315	9
WA03SI	18,7	8,03	-	398	7,48	323	-
WT02NE *	16,8	7,47	7,18	711	1,65	262	13
WA04KO	18,3	7,45	7,09	498	4,20	309	40
WT03PR *	16,6	7,48	-	461	4,34	308	-
WA05SR	18,4	7,63	7,51	510	6,64	298	80
WA07PO	18,0	7,83	7,72	445	n.b.	286	-13
WA08PZ	17,7	7,58	7,46	599	6,47	232	-18
WA08ABD	17,4	7,71	7,64	591	5,91	285	-3
WA09MI	17,3	6,48	6,68	599	4,42	291	12
WT04OB *	17,6	8,03	7,74	588	6,22	295	44
WT05NO *	17,1	7,97	7,89	536	7,48	311	-15
WA10GW	17,6	8,12	7,74	576	7,79	300	-2
Warthe 5/00							
WA01ZA	14,0	7,74	7,63	614	6,29	306	-8
WA1ALG	17,0	7,57	7,32	569	4,28	187	-10
WA01BOS	16,2	6,43	5,92	425	7,10	261	30
WA02CZ	16,2	7,25	7,53	406	5,58	480	34
WA02KR	17,9	8,68	7,52	411	11,33	315	36
WT01WI*	15,8	8,17	7,15	441	8,80	328	73
WA03SI	18,0	8,81	7,83	403	11,60	302	1
WT02LU*	18,7	8,28	8,47	919	1,58	430	88
WT02NE*	18,8	8,24	8,43	505	0,16	136	96
WA03ABI	18,0	7,35	6,73	508	6,15	249	87
WA04KO	16,5	7,38	7,23	506	5,26	360	79
WA04APY	17,8	7,49	7,28	474	8,37	330	47
WT03PR*	16,6	8,36	7,86	499	30,40	303	7
WA05SR	17,6	8,96	7,91	492	17,45	360	90
WA07PO	17,7	8,04	7,25	541	10,95	265	-5
WA08PZ	17,9	7,01	7,61	735	9,10	266	-3
WA08ABD	17,7	8,06	7,66	568	9,05	284	3
WA08BOB	17,1	8,35	7,33	570	10,32	322	39
WA09MI	18,1	8,69	7,55	570	11,95	304	26
WT04OB*	16,9	8,02	7,25	591	8,15	319	71
WT05NO*	17,3	7,69	7,40	428	13,19	308	112
WA09ASA	16,8	7,13	7,39	446	9,16	327	48
WA10GW	18,4	8,64	7,77	493	10,50	349	83

n.b.: nicht bestimmt

* Nebenfluss

** bezogen auf Standardwasserstoffelektrode

8.1.2 Nährstoffparameter

Tabelle 3: Photometrisch bestimmte Nährstoffe in der Wasserphase bei den Warthebeprobungen 5/98 und 11/98

Proben-nahmepunkt	<i>Werte, gemessen in der Wasserphase</i>				
	Nitrit-Stickstoff [mg/L]	Nitrat-Stickstoff [mg/L]	Ammonium-Stickstoff [mg/L]	Ortho-Phosphat [mg/L]	Kieselsäure [mg/L]
<i>Warthe 5/98</i>					
WA01ZA	0,052	3,4	0,35	1,16	6,6
WA02CZ	0,049	1,7	0,54	0,07	4,4
WT01WI *	0,032	1,0	0,08	0,18	12,7
WA03SI	0,157	2,3	0,11	0,65	11,2
WT02NE *	0,098	1,5	3,25	1,12	15,1
WA04KO	0,092	1,9	4,50	0,18	4,7
WT03PR *	0,037	2,1	n.d.	0,04	8,3
WA05SR	0,058	1,5	n.d.	0,28	4,8
WA07PO	0,017	1,6	n.d.	0,29	4,1
WA08PZ	0,192	0,5	2,95	1,81	9,0
WA08ABD	-	-	-	-	-
WA09MI	0,043	0,1	0,03	0,27	3,8
WT04OB *	0,035	n.d.	0,11	0,47	6,4
WT05NO *	n.d.	0,2	n.d.	0,11	4,8
WA10GW	n.d.	0,8	0,01	0,13	3,0
<i>Warthe 11/98</i>					
WA01ZA	0,047	4,2	0,58	0,79	8,3
WA02CZ	0,020	2,0	0,45	0,04	9,7
WT01WI *	0,018	1,2	0,20	0,32	7,0
WA03SI	0,017	2,5	0,09	0,13	13,5
WT02NE *	0,107	1,9	5,80	1,41	10,5
WA04KO	0,043	2,6	0,92	0,43	6,2
WT03PR *	0,048	4,0	0,18	0,80	9,5
WA05SR	0,058	2,7	0,35	0,87	11,7
WA07PO	0,061	2,6	0,31	0,77	13,9
WA08PZ	0,075	3,6	2,88	1,62	10,7
WA08ABD	0,065	4,1	0,66	0,22	12,0
WA09MI	0,062	3,2	0,48	0,72	12,2
WT04OB *	0,007	n.d.	0,03	0,55	11,4
WT05NO *	0,018	1,2	0,14	0,36	13,6
WA10GW	0,039	3,7	0,22	0,48	10,8

n.d.: nicht detektiert

* Nebenfluss

Tabelle 4: Photometrisch bestimmte Nährstoffe in der Wasserphase bei den Warthebeprobungen 6/99 und 5/00

Proben-nahmepunkt	Nitrit-Stickstoff	Nitrat-Stickstoff	Ammonium-Stickstoff	Ortho-Phosphat	Kieselsäure
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
<i>Werte, gemessen in der Wasserphase</i>					
<i>Warthe 6/99</i>					
WA01ZA	0,029	5,7	1,80	0,22	9,1
WA02CZ	0,002	1,9	0,25	n.d.	8,7
WT01WI *	0,022	1,5	0,05	n.d.	15,6
WA03SI	0,002	3,2	n.d.	n.d.	13,9
WT02NE *	0,040	1,6	4,10	1,27	19,5
WA04KO	0,027	2,8	0,10	0,80	6,7
WT03PR *	n.d.	2,3	0,17	0,72	5,8
WA05SR	0,002	2,8	0,17	1,02	14,5
WA07PO	0,003	3,0	0,09	0,01	12,4
WA08PZ	0,022	3,2	1,30	0,70	12,8
WA08ABD	n.d.	2,9	0,55	0,85	8,1
WA09MI	n.d.	2,8	0,25	2,55	10,0
WT04OB *	n.d.	0,6	0,12	2,33	13,6
WT05NO *	n.d.	0,8	0,01	0,46	6,0
WA10GW	n.d.	1,3	n.d.	1,13	6,9
<i>Warthe 5/00</i>					
WA01ZA	0,112	4,4	0,49	0,97	6,9
WA1ALG	0,161	2,7	0,57	0,28	7,4
WA01BOS	0,087	1,6	0,21	0,02	4,4
WA02CZ	0,074	1,8	0,27	0,20	6,2
WA02KR	0,010	2,8	n.d.	0,09	9,4
WT01WI*	0,021	0,9	n.d.	0,17	15,3
WA03SI	0,008	1,8	n.d.	0,03	8,8
WT02LU*	0,628	5,6	3,20	1,44	16,8
WT02NE*	0,004	0,7	4,72	2,26	12,4
WA03ABI	0,162	1,7	0,36	0,56	8,6
WA04KO	0,087	2,1	0,48	0,45	9,0
WA04APY	0,062	1,9	0,04	0,59	8,4
WT03PR*	0,004	2,8	0,08	0,50	12,3
WA05SR	0,008	2,2	0,01	0,61	8,2
WA07PO	0,006	1,7	0,01	0,39	7,3
WA08PZ	0,042	2,3	0,56	0,62	10,6
WA08ABD	0,036	1,8	0,50	0,58	7,7
WA08BOB	0,011	1,4	0,03	0,59	6,5
WA09MI	0,007	1,4	0,02	0,88	4,9
WT04OB*	0,025	0,9	0,14	1,20	8,7
WT05NO*	0,006	0,4	n.d.	0,36	7,0
WA09ASA	0,007	0,7	0,01	0,25	7,2
WA10GW	0,006	0,4	0,01	0,42	4,3

n.d.: nicht detektiert

* Nebenfluss

8.1.3 Elementgehalte

8.1.3.1 Wasserphase

Tabelle 5: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 5/98 und 11/98)

Proben-nahmepunkt	<i>Werte, gemessen in der Wasserphase</i>				
	Chrom [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Mangan [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Eisen [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Cobalt [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Nickel [$\mu\text{g}/\text{L}$]
Warthe 5/98					
WA01ZA	< NG \pm ---	84,4 \pm 29,5	51,4 \pm 14,6	0,16 \pm 0,02	2,0 \pm 0,2
WA02CZ	< NG \pm ---	201 \pm 16	67,8 \pm 25,0	0,40 \pm 0,04	2,1 \pm 0,2
WT01WI *	< NG \pm ---	46,3 \pm 6,5	48,1 \pm 19,4	0,16 \pm 0,03	1,0 \pm 0,2
WA03SI	0,58 \pm 0,05	4,3 \pm 0,1	59,8 \pm 14,9	< NG \pm ---	1,2 \pm 0,1
WT02NE *	1,2 \pm 0,2	81,2 \pm 8,5	68,7 \pm 11,1	0,23 \pm 0,02	1,2 \pm 0,1
WA04KO	< NG \pm ---	91,3 \pm 15,4	44,3 \pm 10,1	0,11 \pm 0,03	4,6 \pm 0,9
WT03PR *	< NG \pm ---	251 \pm 12	39,2 \pm 13,8	< NG \pm ---	2,3 \pm 0,2
WA05SR	< NG \pm ---	51,4 \pm 8,7	37,8 \pm 12,3	0,09 \pm 0,03	1,2 \pm 0,4
WA07PO	< NG \pm ---	10,3 \pm 7,3	33,1 \pm 8,7	< NG \pm ---	1,0 \pm 0,5
WA08PZ	0,65 \pm 0,07	180 \pm 37	63,5 \pm 18,3	0,09 \pm 0,01	2,5 \pm 0,4
WA08ABD	-	-	-	-	-
WA09MI	0,57 \pm 0,05	1,4 \pm 0,1	39,5 \pm 14,4	< NG \pm ---	0,52 \pm 0,19
WT04OB *	< NG \pm ---	210 \pm 36	72,6 \pm 9,3	0,09 \pm 0,02	2,9 \pm 0,2
WT05NO *	< NG \pm ---	78,6 \pm 20,0	39,5 \pm 12,2	< NG \pm ---	2,3 \pm 0,3
WA10GW	< NG \pm ---	17,0 \pm 5,0	21,8 \pm 9,0	0,13 \pm 0,02	4,2 \pm 0,4
Warthe 11/98					
WA01ZA	< NG \pm ---	133 \pm 4	< NG \pm ---	0,11 \pm 0,03	1,9 \pm 0,2
WA02CZ	2,2 \pm 0,3	413 \pm 8	156 \pm 5	1,7 \pm 0,1	6,3 \pm 0,6
WT01WI *	< NG \pm ---	54,8 \pm 1,8	54,5 \pm 15,5	< NG \pm ---	1,4 \pm 0,3
WA03SI	< NG \pm ---	20,3 \pm 0,6	53,6 \pm 7,1	< NG \pm ---	3,3 \pm 0,4
WT02NE *	< NG \pm ---	125 \pm 3	53,1 \pm 10,6	0,29 \pm 0,04	5,2 \pm 0,2
WA04KO	2,0 \pm 0,3	55,2 \pm 1,2	24,4 \pm 4,0	< NG \pm ---	3,0 \pm 0,2
WT03PR *	< NG \pm ---	65,3 \pm 1,4	29,7 \pm 5,0	< NG \pm ---	2,4 \pm 0,7
WA05SR	< NG \pm ---	36,8 \pm 1,4	92,7 \pm 9,4	< NG \pm ---	3,4 \pm 0,6
WA07PO	< NG \pm ---	22,6 \pm 0,7	39,9 \pm 4,5	< NG \pm ---	2,6 \pm 0,3
WA08PZ	3,0 \pm 0,6	41,9 \pm 1,1	18,5 \pm 6,3	0,31 \pm 0,05	3,2 \pm 0,4
WA08ABD	< NG \pm ---	28,0 \pm 0,6	22,1 \pm 5,5	< NG \pm ---	3,3 \pm 0,3
WA09MI	< NG \pm ---	35,3 \pm 0,9	14,7 \pm 3,8	< NG \pm ---	3,0 \pm 0,3
WT04OB *	< NG \pm ---	219 \pm 6	358 \pm 19	< NG \pm ---	0,98 \pm 0,30
WT05NO *	2,1 \pm 0,4	32,1 \pm 0,7	39,0 \pm 7,4	< NG \pm ---	0,80 \pm 0,32
WA10GW	< NG \pm ---	21,3 \pm 0,5	12,0 \pm 3,3	< NG \pm ---	2,1 \pm 0,5

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

* Nebenfluss

Tabelle 6: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 6/99 und 5/00)

Werte, gemessen in der Wasserphase						
Proben-nahmepunkt	Chrom [$\mu\text{g/L}$]	Mangan [$\mu\text{g/L}$]	Eisen [$\mu\text{g/L}$]	Cobalt [$\mu\text{g/L}$]	Nickel [$\mu\text{g/L}$]	
<i>Warthe 6/99</i>						
WA01ZA	< NG \pm ---	126 \pm 6	430 \pm 36	< NG \pm ---	1,7 \pm 0,3	
WA02CZ	< NG \pm ---	202 \pm 9	864 \pm 32	0,83 \pm 0,08	7,2 \pm 0,4	
WT01WI *	< NG \pm ---	20,1 \pm 1,4	74,9 \pm 9,6	< NG \pm ---	1,6 \pm 0,2	
WA03SI	< NG \pm ---	3,6 \pm 0,4	97,1 \pm 3,9	< NG \pm ---	3,8 \pm 0,3	
WT02NE *	< NG \pm ---	349 \pm 23	133 \pm 12	0,50 \pm 0,04	4,2 \pm 0,3	
WA04KO	< NG \pm ---	93,7 \pm 2,5	54,3 \pm 18,3	0,12 \pm 0,04	2,9 \pm 0,1	
WT03PR *	< NG \pm ---	68,3 \pm 1,7	175 \pm 14	0,12 \pm 0,02	2,0 \pm 0,2	
WA05SR	< NG \pm ---	10,4 \pm 1,1	55,7 \pm 5,8	< NG \pm ---	2,8 \pm 0,2	
WA07PO	< NG \pm ---	14,5 \pm 1,4	45,2 \pm 9,0	< NG \pm ---	2,5 \pm 0,3	
WA08PZ	< NG \pm ---	69,4 \pm 5,1	85,2 \pm 11,8	0,16 \pm 0,01	4,5 \pm 0,2	
WA08ABD	5,0 \pm 0,4	13,4 \pm 0,6	20,2 \pm 5,0	< NG \pm ---	3,4 \pm 0,2	
WA09MI	< NG \pm ---	5,8 \pm 0,8	22,9 \pm 7,4	< NG \pm ---	2,9 \pm 0,1	
WT04OB *	< NG \pm ---	61,6 \pm 9,3	32,8 \pm 6,2	< NG \pm ---	0,76 \pm 0,05	
WT05NO *	< NG \pm ---	66,0 \pm 3,9	27,7 \pm 7,4	< NG \pm ---	0,79 \pm 0,22	
WA10GW	< NG \pm ---	3,5 \pm 0,1	21,2 \pm 3,8	< NG \pm ---	1,7 \pm 0,1	
<i>Warthe 5/00</i>						
WA01ZA	< NG \pm ---	68,3 \pm 4,3	< NG \pm ---	0,10 \pm 0,02	2,1 \pm 0,3	
WA1ALG	< NG \pm ---	40,9 \pm 1,4	< NG \pm ---	< NG \pm ---	< NG \pm ---	
WA01BOS	< NG \pm ---	56,4 \pm 1,8	29,5 \pm 6,3	0,10 \pm 0,03	< NG \pm ---	
WA02CZ	< NG \pm ---	110 \pm 6	49,7 \pm 12,3	0,30 \pm 0,03	3,8 \pm 0,4	
WA02KR	< NG \pm ---	1,3 \pm 0,1	< NG \pm ---	< NG \pm ---	2,3 \pm 0,4	
WT01WI*	< NG \pm ---	9,7 \pm 0,8	< NG \pm ---	< NG \pm ---	1,0 \pm 0,2	
WA03SI	< NG \pm ---	1,5 \pm 0,2	< NG \pm ---	< NG \pm ---	1,8 \pm 0,4	
WT02LU*	1,5 \pm 0,1	193 \pm 7	76,9 \pm 9,4	0,41 \pm 0,08	8,2 \pm 1,4	
WT02NE*	< NG \pm ---	193 \pm 7	110 \pm 6	0,40 \pm 0,05	5,1 \pm 0,7	
WA03ABI	< NG \pm ---	52,0 \pm 1,9	33,1 \pm 8,1	0,15 \pm 0,05	2,1 \pm 0,5	
WA04KO	0,74 \pm 0,21	51,7 \pm 2,3	28,5 \pm 10,7	< NG \pm ---	3,3 \pm 0,2	
WA04APY	< NG \pm ---	18,4 \pm 0,9	27,9 \pm 6,5	< NG \pm ---	2,7 \pm 0,9	
WT03PR*	< NG \pm ---	278 \pm 9	29,8 \pm 11,5	< NG \pm ---	2,5 \pm 0,5	
WA05SR	1,2 \pm 0,3	27,9 \pm 1,1	22,8 \pm 7,9	< NG \pm ---	3,0 \pm 0,3	
WA07PO	< NG \pm ---	8,9 \pm 0,4	< NG \pm ---	< NG \pm ---	1,8 \pm 0,3	
WA08PZ	< NG \pm ---	69,1 \pm 3,5	< NG \pm ---	0,21 \pm 0,06	6,1 \pm 1,5	
WA08ABD	< NG \pm ---	29,1 \pm 1,7	< NG \pm ---	< NG \pm ---	2,1 \pm 0,2	
WA08BOB	< NG \pm ---	3,8 \pm 0,1	< NG \pm ---	< NG \pm ---	2,4 \pm 0,3	
WA09MI	< NG \pm ---	1,4 \pm 0,2	< NG \pm ---	< NG \pm ---	1,2 \pm 0,4	
WT04OB*	< NG \pm ---	151 \pm 4	< NG \pm ---	< NG \pm ---	< NG \pm ---	
WT05NO*	< NG \pm ---	1,7 \pm 0,1	< NG \pm ---	< NG \pm ---	1,0 \pm 0,3	
WA09ASA	< NG \pm ---	14,4 \pm 0,5	< NG \pm ---	< NG \pm ---	< NG \pm ---	
WA10GW	< NG \pm ---	1,9 \pm 0,2	< NG \pm ---	< NG \pm ---	< NG \pm ---	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

* Nebenfluss

Tabelle 7: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 5/98 und 11/98)

Proben-nahmepunkt	<i>Werte, gemessen in der Wasserphase</i>				
	Kupfer [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Zink [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Blei [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Cadmium [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Arsen [$\mu\text{g}/\text{L}$]
<i>Warthe 5/98</i>					
WA01ZA	0,91 \pm 0,07	96,5 \pm 12,6	0,26 \pm 0,05	0,32 \pm 0,04	0,70 \pm 0,20
WA02CZ	2,5 \pm 0,1	23,5 \pm 1,1	0,18 \pm 0,00	0,09 \pm 0,02	< NG \pm ---
WT01WI *	< NG \pm ---	8,0 \pm 1,5	0,26 \pm 0,02	0,06 \pm 0,02	0,55 \pm 0,17
WA03SI	< NG \pm ---	6,0 \pm 0,9	0,41 \pm 0,08	< NG \pm ---	0,55 \pm 0,16
WT02NE *	3,2 \pm 0,1	11,3 \pm 3,0	0,09 \pm 0,01	0,28 \pm 0,02	2,00 \pm 0,60
WA04KO	0,53 \pm 0,06	7,0 \pm 1,1	< NG \pm ---	0,35 \pm 0,03	0,70 \pm 0,20
WT03PR *	0,33 \pm 0,05	10,8 \pm 4,0	0,22 \pm 0,02	0,05 \pm 0,01	0,50 \pm 0,10
WA05SR	0,95 \pm 0,04	9,0 \pm 2,5	0,06 \pm 0,02	0,04 \pm 0,01	0,55 \pm 0,14
WA07PO	0,57 \pm 0,07	9,8 \pm 2,9	0,14 \pm 0,02	< NG \pm ---	0,70 \pm 0,20
WA08PZ	0,81 \pm 0,10	12,7 \pm 3,2	0,48 \pm 0,02	0,82 \pm 0,02	0,75 \pm 0,22
WA08ABD	-	-	-	-	-
WA09MI	0,32 \pm 0,03	8,8 \pm 3,5	0,20 \pm 0,01	0,24 \pm 0,04	0,70 \pm 0,20
WT04OB *	< NG \pm ---	7,9 \pm 1,1	0,72 \pm 0,02	< NG \pm ---	0,60 \pm 0,20
WT05NO *	< NG \pm ---	11,7 \pm 2,5	0,08 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,55 \pm 0,14
WA10GW	0,51 \pm 0,07	10,3 \pm 3,1	0,21 \pm 0,02	0,13 \pm 0,03	0,75 \pm 0,21
<i>Warthe 11/98</i>					
WA01ZA	2,9 \pm 0,1	93,8 \pm 6,5	0,29 \pm 0,03	0,07 \pm 0,01	< NG \pm ---
WA02CZ	2,7 \pm 0,2	21,4 \pm 1,8	0,36 \pm 0,02	0,07 \pm 0,01	0,59 \pm 0,14
WT01WI *	3,5 \pm 0,2	< NG \pm ---	0,18 \pm 0,02	0,07 \pm 0,02	0,74 \pm 0,21
WA03SI	3,6 \pm 0,1	7,5 \pm 1,0	0,18 \pm 0,04	< NG \pm ---	0,62 \pm 0,20
WT02NE *	3,3 \pm 0,2	12,0 \pm 0,6	0,31 \pm 0,03	0,06 \pm 0,02	1,3 \pm 0,2
WA04KO	3,3 \pm 0,2	4,9 \pm 2,4	0,23 \pm 0,04	< NG \pm ---	0,92 \pm 0,17
WT03PR *	3,6 \pm 0,2	9,7 \pm 2,6	0,25 \pm 0,04	0,04 \pm 0,01	1,0 \pm 0,1
WA05SR	8,7 \pm 0,5	5,9 \pm 1,2	0,72 \pm 0,07	0,04 \pm 0,01	< NG \pm ---
WA07PO	3,5 \pm 0,2	5,9 \pm 1,4	0,34 \pm 0,05	< NG \pm ---	0,66 \pm 0,22
WA08PZ	4,6 \pm 0,2	9,2 \pm 1,2	1,2 \pm 0,1	< NG \pm ---	0,72 \pm 0,11
WA08ABD	3,8 \pm 0,5	6,8 \pm 1,5	0,32 \pm 0,10	< NG \pm ---	1,2 \pm 0,1
WA09MI	4,7 \pm 0,2	7,5 \pm 2,0	0,21 \pm 0,04	0,04 \pm 0,01	1,2 \pm 0,1
WT04OB *	3,2 \pm 0,3	7,7 \pm 2,0	0,68 \pm 0,05	0,04 \pm 0,01	0,88 \pm 0,08
WT05NO *	4,1 \pm 0,1	3,5 \pm 0,4	0,93 \pm 0,02	0,10 \pm 0,02	0,78 \pm 0,20
WA10GW	3,1 \pm 0,1	5,3 \pm 0,5	0,17 \pm 0,02	0,05 \pm 0,01	1,1 \pm 0,1

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

* Nebenfluss

Tabelle 8: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 6/99 und 5/00)

Proben-nahmepunkt	Werte, gemessen in der Wasserphase				
	Kupfer [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Zink [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Blei [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Cadmium [$\mu\text{g}/\text{L}$]	Arsen [$\mu\text{g}/\text{L}$]
Warthe 6/99					
WA01ZA	2,4 \pm 0,3	299 \pm 42,9	4,6 \pm 0,2	0,16 \pm 0,03	1,3 \pm 0,1
WA02CZ	2,3 \pm 0,3	33,9 \pm 1,0	1,2 \pm 0,0	0,08 \pm 0,02	1,5 \pm 0,1
WT01WI *	1,1 \pm 0,1	2,8 \pm 0,1	0,12 \pm 0,01	0,05 \pm 0,02	1,0 \pm 0,1
WA03SI	1,5 \pm 0,1	5,1 \pm 1,0	0,22 \pm 0,02	< NG \pm ---	1,2 \pm 0,1
WT02NE *	1,5 \pm 0,3	9,0 \pm 0,6	0,35 \pm 0,02	0,04 \pm 0,01	1,8 \pm 0,1
WA04KO	1,6 \pm 0,1	5,7 \pm 1,0	0,62 \pm 0,02	0,09 \pm 0,02	1,4 \pm 0,1
WT03PR *	2,0 \pm 0,3	7,6 \pm 0,2	0,43 \pm 0,03	0,05 \pm 0,01	1,4 \pm 0,1
WA05SR	1,5 \pm 0,2	12,7 \pm 1,7	0,53 \pm 0,06	0,08 \pm 0,01	1,3 \pm 0,1
WA07PO	1,3 \pm 0,1	4,3 \pm 0,2	0,14 \pm 0,01	< NG \pm ---	1,3 \pm 0,1
WA08PZ	1,6 \pm 0,1	9,4 \pm 0,5	0,56 \pm 0,03	0,05 \pm 0,01	1,4 \pm 0,1
WA08ABD	1,7 \pm 0,1	8,7 \pm 1,2	0,37 \pm 0,01	< NG \pm ---	1,3 \pm 0,1
WA09MI	1,4 \pm 0,2	4,1 \pm 0,1	0,11 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	1,4 \pm 0,1
WT04OB *	0,59 \pm 0,16	3,2 \pm 0,2	0,15 \pm 0,01	< NG \pm ---	1,3 \pm 0,1
WT05NO *	0,62 \pm 0,17	1,7 \pm 0,1	0,08 \pm 0,01	< NG \pm ---	1,2 \pm 0,1
WA10GW	1,0 \pm 0,0	2,5 \pm 0,1	0,08 \pm 0,01	< NG \pm ---	1,3 \pm 0,1
Warthe 5/00					
WA01ZA	2,8 \pm 0,4	67,6 \pm 3,5	0,31 \pm 0,07	0,07 \pm 0,02	1,3 \pm 0,3
WA1ALG	0,38 \pm 0,03	17,4 \pm 0,6	0,27 \pm 0,01	0,10 \pm 0,01	0,85 \pm 0,22
WA01BOS	1,0 \pm 0,1	12,7 \pm 0,4	0,10 \pm 0,04	0,06 \pm 0,01	0,20 \pm 0,14
WA02CZ	1,6 \pm 0,1	24,1 \pm 0,9	0,29 \pm 0,04	0,06 \pm 0,02	0,65 \pm 0,16
WA02KR	1,2 \pm 0,1	12,6 \pm 0,5	0,08 \pm 0,02	0,06 \pm 0,01	1,1 \pm 0,1
WT01WI*	0,75 \pm 0,14	10,6 \pm 0,7	0,07 \pm 0,02	0,10 \pm 0,02	0,65 \pm 0,19
WA03SI	1,1 \pm 0,2	12,8 \pm 0,7	< NG \pm ---	0,11 \pm 0,01	1,1 \pm 0,3
WT02LU*	5,2 \pm 0,3	22,5 \pm 0,9	0,42 \pm 0,05	0,08 \pm 0,01	1,9 \pm 0,2
WT02NE*	1,6 \pm 0,1	12,9 \pm 0,4	0,24 \pm 0,03	0,12 \pm 0,04	1,7 \pm 0,3
WA03ABI	1,8 \pm 0,1	13,8 \pm 0,8	0,09 \pm 0,01	0,23 \pm 0,04	0,80 \pm 0,12
WA04KO	1,2 \pm 0,2	17,1 \pm 1,1	< NG \pm ---	0,06 \pm 0,01	1,4 \pm 0,1
WA04APY	1,3 \pm 0,1	13,5 \pm 0,2	0,05 \pm 0,01	< NG \pm ---	0,95 \pm 0,29
WT03PR*	1,3 \pm 0,1	15,2 \pm 0,8	0,21 \pm 0,02	0,11 \pm 0,03	1,5 \pm 0,3
WA05SR	1,5 \pm 0,2	15,5 \pm 1,0	0,11 \pm 0,02	0,19 \pm 0,04	1,2 \pm 0,3
WA07PO	1,4 \pm 0,2	23,0 \pm 0,8	< NG \pm ---	0,10 \pm 0,03	0,70 \pm 0,14
WA08PZ	2,1 \pm 0,8	20,2 \pm 0,4	0,15 \pm 0,05	< NG \pm ---	1,5 \pm 0,2
WA08ABD	1,5 \pm 0,4	15,1 \pm 0,8	0,20 \pm 0,05	0,10 \pm 0,03	0,80 \pm 0,26
WA08BOB	2,1 \pm 0,2	12,3 \pm 0,5	0,08 \pm 0,01	0,08 \pm 0,02	1,5 \pm 0,3
WA09MI	1,4 \pm 0,3	14,4 \pm 1,1	< NG \pm ---	0,11 \pm 0,02	0,78 \pm 0,19
WT04OB*	0,88 \pm 0,13	13,3 \pm 0,7	0,18 \pm 0,03	0,12 \pm 0,02	1,2 \pm 0,1
WT05NO*	0,68 \pm 0,14	11,4 \pm 0,7	0,08 \pm 0,01	0,11 \pm 0,02	0,70 \pm 0,15
WA09ASA	0,88 \pm 0,13	14,8 \pm 0,5	0,11 \pm 0,02	0,13 \pm 0,01	0,85 \pm 0,18
WA10GW	1,7 \pm 0,2	15,6 \pm 1,0	0,14 \pm 0,04	0,09 \pm 0,02	1,1 \pm 0,3

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

* Nebenfluss

Tabelle 9: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 5/98 und 11/98)

Proben-nahmepunkt	Werte, gemessen in der Wasserphase					
	Aluminium [µg/L]	Kalium [µg/L]	Calcium [µg/L]	Strontium [µg/L]	Barium [µg/L]	
Warthe 5/98						
WA01ZA	3,0 ± 0,3	5967 ± 129	41215 ± 5105	150 ± 17	34,8 ± 0,3	
WA02CZ	1,9 ± 0,1	5130 ± 149	63810 ± 8157	157 ± 11	39,0 ± 1,0	
WT01WI *	12,3 ± 0,8	2301 ± 236	63630 ± 7969	260 ± 26	30,6 ± 0,5	
WA03SI	3,6 ± 0,3	3110 ± 147	62895 ± 7166	183 ± 25	22,9 ± 0,2	
WT02NE *	< NG ± -	7598 ± 369	72653 ± 5579	343 ± 21	33,5 ± 0,4	
WA04KO	6,5 ± 1,8	4259 ± 248	70895 ± 7170	286 ± 18	30,2 ± 0,4	
WT03PR *	3,4 ± 0,6	5589 ± 236	71563 ± 7658	211 ± 20	46,8 ± 0,2	
WA05SR	3,9 ± 0,1	4316 ± 288	64925 ± 7864	223 ± 15	33,2 ± 0,2	
WA07PO	2,2 ± 0,4	4235 ± 209	57055 ± 3665	212 ± 17	33,2 ± 0,4	
WA08PZ	14,2 ± 0,3	6535 ± 307	83835 ± 6795	258 ± 21	41,0 ± 0,5	
WA08ABD	-	-	-	-	-	
WA09MI	1,8 ± 0,1	4281 ± 167	79790 ± 5111	233 ± 12	30,9 ± 0,1	
WT04OB *	3,2 ± 0,3	5206 ± 249	96210 ± 7105	279 ± 17	53,5 ± 0,3	
WT05NO *	2,2 ± 0,4	2979 ± 150	85375 ± 7700	221 ± 38	23,4 ± 0,3	
WA10GW	23,5 ± 0,8	4836 ± 185	67933 ± 9907	246 ± 23	37,6 ± 0,6	
Warthe 11/98						
WA01ZA	7,9 ± 0,4	3146 ± 455	46320 ± 5666	146 ± 3	33,5 ± 0,5	
WA02CZ	15,5 ± 0,3	3071 ± 240	39659 ± 2452	174 ± 3	49,3 ± 0,6	
WT01WI *	9,1 ± 0,3	1469 ± 194	42003 ± 4856	288 ± 7	36,7 ± 0,9	
WA03SI	5,9 ± 1,0	2529 ± 146	48857 ± 2536	218 ± 7	39,1 ± 1,0	
WT02NE *	5,9 ± 0,6	3460 ± 375	59900 ± 6634	353 ± 6	49,7 ± 1,4	
WA04KO	5,4 ± 0,4	2784 ± 166	54538 ± 4574	310 ± 6	42,3 ± 1,2	
WT03PR *	8,0 ± 0,1	3579 ± 283	59850 ± 6666	216 ± 3	58,7 ± 0,8	
WA05SR	13,8 ± 2,5	3367 ± 375	61175 ± 9212	298 ± 12	52,9 ± 2,0	
WA07PO	2,7 ± 0,1	3732 ± 404	63517 ± 5238	312 ± 6	56,3 ± 1,3	
WA08PZ	8,8 ± 1,4	3985 ± 404	62913 ± 7938	305 ± 4	55,6 ± 0,8	
WA08ABD	5,4 ± 1,5	4452 ± 460	78433 ± 5469	305 ± 7	54,2 ± 0,7	
WA09MI	4,4 ± 0,4	4081 ± 501	74763 ± 6526	314 ± 8	57,2 ± 1,2	
WT04OB *	39,9 ± 2,7	3076 ± 279	63050 ± 4269	277 ± 2	64,5 ± 2,0	
WT05NO *	10,3 ± 0,4	1961 ± 41	67633 ± 1153	240 ± 5	38,6 ± 0,8	
WA10GW	4,7 ± 0,4	3204 ± 100	67700 ± 1654	282 ± 4	51,4 ± 1,3	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

* Nebenfluss

Tabelle 10: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte in der Wasserphase (Warthe: 6/99 und 5/00)

Proben-nahmepunkt	Werte, gemessen in der Wasserphase					
	Aluminium [$\mu\text{g/L}$]	Kalium [$\mu\text{g/L}$]	Calcium [$\mu\text{g/L}$]	Strontium [$\mu\text{g/L}$]	Barium [$\mu\text{g/L}$]	
<i>Warthe 6/99</i>						
WA01ZA	48,2 \pm 1,1	10919 \pm 366	78451 \pm 2515	175 \pm 22	58,2 \pm 2,1	
WA02CZ	82,8 \pm 4,7	5176 \pm 150	42868 \pm 1054	220 \pm 6	61,2 \pm 0,9	
WT01WI *	7,6 \pm 0,2	2614 \pm 26	59514 \pm 2201	349 \pm 20	46,7 \pm 0,8	
WA03SI	6,2 \pm 1,2	3695 \pm 87	55456 \pm 1045	221 \pm 15	37,2 \pm 0,6	
WT02NE *	10,3 \pm 0,7	6160 \pm 316	78578 \pm 2496	391 \pm 9	61,6 \pm 1,2	
WA04KO	21,5 \pm 1,4	4383 \pm 209	62071 \pm 2956	311 \pm 6	46,6 \pm 2,0	
WT03PR *	9,9 \pm 0,4	6803 \pm 153	60316 \pm 1507	199 \pm 12	63,5 \pm 3,1	
WA05SR	5,4 \pm 0,6	5188 \pm 87	63062 \pm 2571	257 \pm 24	51,9 \pm 1,4	
WA07PO	5,0 \pm 0,5	5418 \pm 179	65612 \pm 1443	265 \pm 5	54,4 \pm 0,9	
WA08PZ	12,0 \pm 1,1	6915 \pm 329	68546 \pm 3444	302 \pm 18	53,3 \pm 1,4	
WA08ABD	3,8 \pm 0,1	6108 \pm 261	69698 \pm 2468	300 \pm 20	54,8 \pm 1,3	
WA09MI	2,3 \pm 0,6	6301 \pm 95	74565 \pm 2061	338 \pm 9	54,9 \pm 1,6	
WT04OB *	6,1 \pm 0,4	5001 \pm 132	81754 \pm 3302	318 \pm 23	60,6 \pm 1,5	
WT05NO *	2,3 \pm 0,2	3213 \pm 44	73301 \pm 1737	221 \pm 26	42,2 \pm 1,5	
WA10GW	1,7 \pm 0,1	5232 \pm 176	74460 \pm 1775	301 \pm 16	48,4 \pm 0,5	
<i>Warthe 5/00</i>						
WA01ZA	7,5 \pm 0,6	6307 \pm 474	74711 \pm 14378	120 \pm 7	31,1 \pm 2,2	
WA1ALG	3,9 \pm 0,2	4771 \pm 122	23400 \pm 673	124 \pm 3	19,6 \pm 0,8	
WA01BOS	3,9 \pm 0,3	1836 \pm 90	23277 \pm 932	60 \pm 2	17,8 \pm 0,7	
WA02CZ	5,6 \pm 0,4	3186 \pm 184	29913 \pm 1284	93 \pm 4	26,0 \pm 1,1	
WA02KR	4,0 \pm 0,2	3226 \pm 136	59030 \pm 1924	137 \pm 5	23,8 \pm 0,7	
WT01WI*	< NG \pm ---	1126 \pm 226	40615 \pm 2513	172 \pm 10	19,7 \pm 1,3	
WA03SI	2,4 \pm 0,2	2849 \pm 257	59868 \pm 3480	171 \pm 10	21,1 \pm 1,6	
WT02LU*	9,7 \pm 0,4	10614 \pm 356	77811 \pm 1688	316 \pm 8	58,1 \pm 2,2	
WT02NE*	9,1 \pm 0,5	6871 \pm 255	49624 \pm 1236	220 \pm 4	18,5 \pm 0,7	
WA03ABI	5,3 \pm 0,3	4895 \pm 239	64769 \pm 1785	278 \pm 13	28,9 \pm 1,3	
WA04KO	2,7 \pm 0,2	4777 \pm 240	62393 \pm 2219	288 \pm 7	29,7 \pm 1,7	
WA04APY	5,6 \pm 0,3	4671 \pm 173	62751 \pm 1474	283 \pm 8	28,8 \pm 0,8	
WT03PR*	8,1 \pm 0,2	5333 \pm 190	70565 \pm 2264	186 \pm 7	47,3 \pm 2,0	
WA05SR	3,7 \pm 0,5	4582 \pm 236	62832 \pm 2959	327 \pm 10	32,7 \pm 1,5	
WA07PO	6,5 \pm 0,2	2195 \pm 71	31133 \pm 556	128 \pm 4	16,1 \pm 0,5	
WA08PZ	8,1 \pm 0,3	9261 \pm 422	89405 \pm 3236	294 \pm 7	37,4 \pm 1,2	
WA08ABD	6,0 \pm 0,4	3841 \pm 309	50980 \pm 2164	198 \pm 13	24,9 \pm 1,7	
WA08BOB	5,5 \pm 0,5	5473 \pm 217	73059 \pm 3333	276 \pm 6	34,3 \pm 1,4	
WA09MI	2,0 \pm 0,3	2583 \pm 158	35916 \pm 2588	138 \pm 7	17,3 \pm 1,1	
WT04OB*	3,5 \pm 0,2	4172 \pm 677	96455 \pm 2832	265 \pm 11	52,0 \pm 1,5	
WT05NO*	2,9 \pm 0,4	1364 \pm 74	41401 \pm 2982	103 \pm 4	16,4 \pm 0,7	
WA09ASA	1,9 \pm 0,1	1825 \pm 246	54858 \pm 2361	138 \pm 6	21,9 \pm 0,7	
WA10GW	1,8 \pm 1,1	4303 \pm 556	72462 \pm 5138	226 \pm 12	30,8 \pm 2,0	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

* Nebenfluss

8.1.3.2 Schwebstoff

Tabelle 11: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 5/98 und 11/98)

Proben- nahmepunkt	Werte, gemessen im Schwebstoff					
	Chrom [µg/g]	Mangan [µg/g]	Eisen [µg/g]	Cobalt [µg/g]	Nickel [µg/g]	
<i>Warthe 5/98</i>						
WA01ZA	32,9 ± 1,4	3095 ± 55	18503 ± 1097	14,2 ± 0,7	25,7 ± 1,1	
WA02CZ	50,7 ± 3,4	7006 ± 140	25657 ± 1248	41,8 ± 0,7	54,7 ± 2,2	
WT01WI *	37,0 ± 3,3	5649 ± 109	23543 ± 945	10,1 ± 0,3	29,5 ± 3,9	
WA03SI	30,5 ± 0,1	4879 ± 126	14581 ± 971	11,0 ± 0,2	20,5 ± 1,7	
WT02NE *	185 ± 2	2949 ± 69	12764 ± 436	10,8 ± 0,6	31,6 ± 4,0	
WA04KO	27,4 ± 5,2	8649 ± 109	4537 ± 141	1,1 ± 0,5	5,69 ± 3,23	
WT03PR *	75,8 ± 2,6	10308 ± 218	21454 ± 5072	6,5 ± 0,5	25,4 ± 12,3	
WA05SR	58,6 ± 4,3	8467 ± 186	12492 ± 730	6,1 ± 0,7	18,9 ± 2,0	
WA07PO	121 ± 1	9013 ± 282	37112 ± 4166	8,5 ± 0,2	24,7 ± 5,7	
WA08PZ	566 ± 3	7008 ± 127	39250 ± 1492	21,8 ± 3,2	156 ± 27	
WA08ABD	- -	- -	- -	- -	- -	
WA09MI	51,5 ± 1,6	623 ± 108	9235 ± 549	7,2 ± 0,2	26,5 ± 3,8	
WT04OB *	59,4 ± 0,9	6037 ± 130	13359 ± 805	7,3 ± 0,6	11,3 ± 2,3	
WT05NO *	21,6 ± 2,4	5135 ± 63	8919 ± 333	4,2 ± 0,4	5,68 ± 0,44	
WA10GW	93,0 ± 2,2	5248 ± 158	9643 ± 634	6,3 ± 0,3	15,5 ± 1,7	
<i>Warthe 11/98</i>						
WA01ZA	129 ± 19	2257 ± 109	122865 ± 7277	12,4 ± 1,9	36,5 ± 6,4	
WA02CZ	106 ± 10	2722 ± 145	100618 ± 4143	44,1 ± 1,2	118 ± 4	
WT01WI *	365 ± 48	15830 ± 439	262489 ± 6519	22,0 ± 2,2	97,2 ± 11,8	
WA03SI	236 ± 45	21078 ± 289	182728 ± 3869	50,5 ± 2,5	146 ± 20	
WT02NE *	463 ± 67	587 ± 35	42243 ± 3664	8,9 ± 0,8	18,4 ± 2,5	
WA04KO	200 ± 12	3291 ± 303	63537 ± 1535	12,5 ± 0,8	90,0 ± 4,8	
WT03PR *	582 ± 68	18070 ± 943	211135 ± 10151	25,9 ± 0,8	154 ± 9	
WA05SR	291 ± 28	7562 ± 260	106838 ± 3541	16,8 ± 0,5	55,9 ± 7,8	
WA07PO	231 ± 29	5662 ± 123	76387 ± 1050	13,6 ± 0,7	41,6 ± 4,5	
WA08PZ	379 ± 84	3115 ± 151	67033 ± 3405	33,7 ± 1,0	77,3 ± 4,0	
WA08ABD	437 ± 49	8033 ± 243	149469 ± 4749	48,5 ± 2,3	75,2 ± 8,0	
WA09MI	204 ± 32	5046 ± 401	62186 ± 3962	11,3 ± 0,6	245 ± 16	
WT04OB *	38,1 ± 6,4	1275 ± 12	3467 ± 209	< NG ± ---	< NG ± ---	
WT05NO *	273 ± 109	7115 ± 252	109888 ± 1789	7,0 ± 1,0	9,2 ± 5,3	
WA10GW	315 ± 43	15624 ± 980	123233 ± 5575	19,7 ± 0,5	62,9 ± 3,4	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

* Nebenfluss

Tabelle 12: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 6/99 und 5/00)

Werte, gemessen im Schwebstoff						
Proben-nahmepunkt	Chrom [$\mu\text{g/g}$]	Mangan [$\mu\text{g/g}$]	Eisen [$\mu\text{g/g}$]	Cobalt [$\mu\text{g/g}$]	Nickel [$\mu\text{g/g}$]	
Warthe 6/99						
WA01ZA	110 \pm 16	13892 \pm 766	50077 \pm 2473	5,1 \pm 0,4	16,9 \pm 4,0	
WA02CZ	147 \pm 20	8648 \pm 643	91962 \pm 6065	54,9 \pm 2,0	94,7 \pm 5,1	
WT01WI *	53,2 \pm 24,2	5573 \pm 388	73314 \pm 4128	15,4 \pm 0,6	31,7 \pm 3,9	
WA03SI	117 \pm 15	6175 \pm 291	72158 \pm 3561	20,8 \pm 1,0	67,4 \pm 6,1	
WT02NE *	358 \pm 19	1970 \pm 88	49408 \pm 1494	12,8 \pm 0,3	45,1 \pm 4,0	
WA04KO	293 \pm 59	7367 \pm 331	61668 \pm 2141	14,7 \pm 1,0	42,4 \pm 4,8	
WT03PR *	279 \pm 24	9908 \pm 440	72681 \pm 2743	14,1 \pm 0,5	40,5 \pm 6,8	
WA05SR	332 \pm 16	16821 \pm 596	75005 \pm 3461	40,1 \pm 0,7	73,8 \pm 9,6	
WA07PO	359 \pm 41	17157 \pm 751	67648 \pm 2371	26,7 \pm 1,1	52,3 \pm 10,1	
WA08PZ	202 \pm 24	4075 \pm 376	35943 \pm 3516	14,2 \pm 0,6	55,7 \pm 4,0	
WA08ABD	177 \pm 51	6354 \pm 465	31459 \pm 1735	12,7 \pm 0,5	48,8 \pm 10,7	
WA09MI	167 \pm 17	10510 \pm 1428	39321 \pm 2302	14,9 \pm 0,6	43,2 \pm 4,6	
WT04OB *	327 \pm 31	13893 \pm 886	42865 \pm 1926	8,2 \pm 1,7	40,1 \pm 33,3	
WT05NO *	254 \pm 26	3125 \pm 300	81909 \pm 6835	17,0 \pm 1,4	53,8 \pm 9,8	
WA10GW	136 \pm 18	11133 \pm 1445	43789 \pm 2375	12,1 \pm 0,4	51,9 \pm 7,4	
Warthe 5/00						
WA01ZA	191 \pm 15	2509 \pm 55	55509 \pm 1444	13,6 \pm 0,9	41,2 \pm 3,4	
WA1ALG	347 \pm 119	3130 \pm 98	51434 \pm 1354	8,2 \pm 1,0	26,1 \pm 8,0	
WA01BOS	271 \pm 16	7602 \pm 248	66153 \pm 1386	18,6 \pm 1,3	36,8 \pm 7,1	
WA02CZ	96 \pm 29	2704 \pm 38	30932 \pm 897	10,9 \pm 0,8	30,1 \pm 5,1	
WA02KR	457 \pm 38	6885 \pm 132	58441 \pm 1949	21,0 \pm 1,7	96,3 \pm 3,7	
WT01WI*	176 \pm 67	6570 \pm 157	90163 \pm 3022	14,6 \pm 1,8	32,0 \pm 5,9	
WA03SI	90,5 \pm 6,6	2379 \pm 100	19210 \pm 723	4,8 \pm 0,3	21,7 \pm 3,8	
WT02LU*	261 \pm 17	356 \pm 11	22395 \pm 660	6,1 \pm 0,2	37,6 \pm 2,4	
WT02NE*	364 \pm 8	467 \pm 13	27676 \pm 1029	10,0 \pm 0,3	53,9 \pm 1,7	
WA03ABI	250 \pm 3	3115 \pm 79	31737 \pm 1292	7,7 \pm 0,6	40,3 \pm 1,4	
WA04KO	186 \pm 9	2363 \pm 94	24086 \pm 927	6,2 \pm 0,3	28,7 \pm 2,1	
WA04APY	173 \pm 23	3314 \pm 64	22863 \pm 4663	5,7 \pm 0,6	32,6 \pm 5,2	
WT03PR*	286 \pm 17	8937 \pm 316	50216 \pm 2022	7,1 \pm 0,4	26,0 \pm 2,3	
WA05SR	134 \pm 3	4999 \pm 165	19847 \pm 890	5,6 \pm 0,8	25,9 \pm 1,0	
WA07PO	157 \pm 9	4278 \pm 148	11877 \pm 686	2,8 \pm 0,4	23,0 \pm 1,9	
WA08PZ	141 \pm 9	4562 \pm 116	21330 \pm 420	6,2 \pm 0,3	38,3 \pm 2,7	
WA08ABD	155 \pm 4	4251 \pm 84	21211 \pm 328	5,9 \pm 0,3	34,9 \pm 1,5	
WA08BOB	228 \pm 8	4388 \pm 171	12983 \pm 194	3,7 \pm 0,2	31,2 \pm 2,3	
WA09MI	127 \pm 9	5390 \pm 87	18433 \pm 366	4,9 \pm 0,3	32,6 \pm 1,7	
WT04OB*	539 \pm 251	5149 \pm 145	25808 \pm 1045	4,6 \pm 0,8	25,1 \pm 4,8	
WT05NO*	130 \pm 5	6034 \pm 132	21505 \pm 374	2,9 \pm 0,7	10,2 \pm 1,6	
WA09ASA	130 \pm 24	6872 \pm 354	20673 \pm 744	2,4 \pm 0,2	10,2 \pm 1,0	
WA10GW	140 \pm 5	5965 \pm 147	21587 \pm 419	4,5 \pm 0,3	25,3 \pm 1,7	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

* Nebenfluss

Tabelle 13: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 5/98 und 11/98)

<i>Werte, gemessen im Schwebstoff</i>					
Proben-nahmepunkt	Kupfer [$\mu\text{g/g}$]	Zink [$\mu\text{g/g}$]	Blei [$\mu\text{g/g}$]	Cadmium [$\mu\text{g/g}$]	Arsen [$\mu\text{g/g}$]
<i>Warthe 5/98</i>					
WA01ZA	53,6 \pm 2,5	4,023 \pm 24	55,1 \pm 12,4	9,9 \pm 0,9	5,1 \pm 0,7
WA02CZ	46,9 \pm 4,8	1,799 \pm 1	274 \pm 14	5,1 \pm 0,6	24,9 \pm 2,0
WT01WI *	14,4 \pm 4,7	321 \pm 4	10,9 \pm 0,7	< NG \pm ---	7,9 \pm 1,6
WA03SI	12,4 \pm 2,5	468 \pm 4	49,0 \pm 2,9	< NG \pm ---	11,7 \pm 2,4
WT02NE *	103 \pm 13	2,569 \pm 20	505 \pm 10	11,8 \pm 0,9	< NG \pm ---
WA04KO	6,8 \pm 0,5	329 \pm 20	8,1 \pm 0,6	< NG \pm ---	3,8 \pm 0,2
WT03PR *	25,7 \pm 3,1	727 \pm 14	37,5 \pm 2,0	< NG \pm ---	5,9 \pm 0,4
WA05SR	31,8 \pm 1,0	568 \pm 7	31,0 \pm 2,4	< NG \pm ---	< NG \pm ---
WA07PO	78,5 \pm 9,9	517 \pm 40	31,2 \pm 7,5	1,1 \pm 0,0	5,3 \pm 0,4
WA08PZ	458 \pm 23	3,679 \pm 95	906 \pm 12	22,4 \pm 3,9	< NG \pm ---
WA08ABD	-	-	-	-	-
WA09MI	34,3 \pm 2,2	549 \pm 9	53,5 \pm 1,6	8,4 \pm 0,7	2,3 \pm 0,6
WT04OB *	46,8 \pm 3,5	699 \pm 7	38,9 \pm 1,8	2,5 \pm 0,3	3,2 \pm 1,2
WT05NO *	6,5 \pm 2,5	208 \pm 4	45,3 \pm 2,1	< NG \pm ---	6,4 \pm 3,0
WA10GW	34,6 \pm 2,2	480 \pm 6	71,1 \pm 2,8	11,9 \pm 0,9	4,9 \pm 1,4
<i>Warthe 11/98</i>					
WA01ZA	263 \pm 6	9,642 \pm 105	1,010 \pm 14	31,5 \pm 2,4	n.b. \pm ---
WA02CZ	254 \pm 4	2,426 \pm 62	419 \pm 8	12,2 \pm 0,3	n.b. \pm ---
WT01WI *	224 \pm 39	1,220 \pm 55	521 \pm 8	45,4 \pm 3,7	n.b. \pm ---
WA03SI	115 \pm 4	1,544 \pm 21	183 \pm 5	9,1 \pm 1,7	n.b. \pm ---
WT02NE *	455 \pm 7	1,736 \pm 41	39,1 \pm 0,9	2,6 \pm 0,4	n.b. \pm ---
WA04KO	175 \pm 3	822 \pm 32	95,4 \pm 2,1	10,1 \pm 0,6	n.b. \pm ---
WT03PR *	302 \pm 7	2,150 \pm 20	164 \pm 3	12,3 \pm 1,5	n.b. \pm ---
WA05SR	215 \pm 6	1,173 \pm 35	134 \pm 5	15,9 \pm 0,5	n.b. \pm ---
WA07PO	148 \pm 3	839 \pm 16	91,0 \pm 1,1	13,8 \pm 0,8	n.b. \pm ---
WA08PZ	468 \pm 9	2,276 \pm 46	329 \pm 8	18,8 \pm 0,9	n.b. \pm ---
WA08ABD	402 \pm 21	1,959 \pm 33	303 \pm 5	27,5 \pm 3,0	n.b. \pm ---
WA09MI	325 \pm 13	966 \pm 42	130 \pm 3	17,8 \pm 1,1	n.b. \pm ---
WT04OB *	12,8 \pm 1,1	95,3 \pm 4,9	6,7 \pm 0,8	< NG \pm ---	n.b. \pm ---
WT05NO *	111 \pm 3	1,137 \pm 38	144 \pm 7	4,4 \pm 2,4	n.b. \pm ---
WA10GW	241 \pm 12	1,387 \pm 47	205 \pm 6	24,5 \pm 1,1	n.b. \pm ---

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze; n.b.: nicht bestimmt

* Nebenfluss

Tabelle 14: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 6/99 und 5/00)

Werte, gemessen im Schwebstoff						
Proben-nahmepunkt	Kupfer [$\mu\text{g/g}$]	Zink [$\mu\text{g/g}$]	Blei [$\mu\text{g/g}$]	Cadmium [$\mu\text{g/g}$]	Arsen [$\mu\text{g/g}$]	
Warthe 6/99						
WA01ZA	44,8 \pm 13,4	544 \pm 22	65,7 \pm 2,3	3,2 \pm 0,9	n.b. \pm ---	
WA02CZ	142 \pm 9	1903 \pm 32	206 \pm 4	11,6 \pm 0,9	n.b. \pm ---	
WT01WI *	58,9 \pm 3,9	359 \pm 18	54,5 \pm 1,4	2,3 \pm 0,4	n.b. \pm ---	
WA03SI	56,7 \pm 3,8	919 \pm 62	113 \pm 2	4,5 \pm 0,5	n.b. \pm ---	
WT02NE *	302 \pm 15	1502 \pm 64	120 \pm 2	13,0 \pm 0,7	n.b. \pm ---	
WA04KO	206 \pm 16	1001 \pm 36	114 \pm 2	10,6 \pm 0,8	n.b. \pm ---	
WT03PR *	83,6 \pm 15,2	930 \pm 27	169 \pm 3	4,5 \pm 0,7	n.b. \pm ---	
WA05SR	176 \pm 16	1156 \pm 102	332 \pm 9	15,6 \pm 1,2	n.b. \pm ---	
WA07PO	158 \pm 11	965 \pm 17	107 \pm 2	11,0 \pm 0,7	n.b. \pm ---	
WA08PZ	229 \pm 9	1052 \pm 38	296 \pm 11	14,2 \pm 0,8	n.b. \pm ---	
WA08ABD	196 \pm 15	851 \pm 60	184 \pm 2	7,2 \pm 1,0	n.b. \pm ---	
WA09MI	127 \pm 4	655 \pm 36	108 \pm 2	15,8 \pm 0,8	n.b. \pm ---	
WT04OB *	86,9 \pm 13,9	539 \pm 26	110 \pm 3	5,1 \pm 1,4	n.b. \pm ---	
WT05NO *	220 \pm 16	10395 \pm 623	1311 \pm 39	19,0 \pm 1,2	n.b. \pm ---	
WA10GW	131 \pm 10	691 \pm 33	117 \pm 7	16,5 \pm 0,9	n.b. \pm ---	
Warthe 5/00						
WA01ZA	201 \pm 7	5650 \pm 163	775 \pm 9	16,3 \pm 0,5	n.b. \pm ---	
WA1ALG	55,0 \pm 4,4	2439 \pm 91	151 \pm 6	72,4 \pm 3,3	n.b. \pm ---	
WA01BOS	38,4 \pm 4,6	1673 \pm 61	94,4 \pm 2,5	8,7 \pm 2,0	n.b. \pm ---	
WA02CZ	31,1 \pm 4,0	726 \pm 42	85,0 \pm 3,8	3,5 \pm 0,6	n.b. \pm ---	
WA02KR	51,9 \pm 4,5	1229 \pm 50	106 \pm 5	5,4 \pm 0,4	n.b. \pm ---	
WT01WI*	37,2 \pm 5,0	1162 \pm 52	53,2 \pm 3,3	5,9 \pm 1,1	n.b. \pm ---	
WA03SI	34,8 \pm 4,5	296 \pm 31	29,1 \pm 1,3	2,1 \pm 0,3	n.b. \pm ---	
WT02LU*	389 \pm 7	1273 \pm 32	73,9 \pm 2,3	6,3 \pm 0,7	n.b. \pm ---	
WT02NE*	458 \pm 11	1624 \pm 53	119 \pm 2	15,1 \pm 0,6	n.b. \pm ---	
WA03ABI	188 \pm 5	1033 \pm 34	67,6 \pm 1,5	7,9 \pm 1,2	n.b. \pm ---	
WA04KO	135 \pm 5	736 \pm 38	46,4 \pm 2,0	5,3 \pm 0,4	n.b. \pm ---	
WA04APY	78,4 \pm 4,4	469 \pm 29	41,5 \pm 2,1	4,2 \pm 0,5	n.b. \pm ---	
WT03PR*	48,4 \pm 4,0	1073 \pm 34	52,7 \pm 2,3	3,7 \pm 0,3	n.b. \pm ---	
WA05SR	46,3 \pm 4,4	340 \pm 28	32,1 \pm 1,1	3,1 \pm 0,7	n.b. \pm ---	
WA07PO	30,2 \pm 5,1	555 \pm 30	23,2 \pm 0,5	1,7 \pm 0,3	n.b. \pm ---	
WA08PZ	163 \pm 6	657 \pm 26	79,3 \pm 3,0	8,8 \pm 0,3	n.b. \pm ---	
WA08ABD	134 \pm 4	581 \pm 31	127 \pm 2	10,2 \pm 0,5	n.b. \pm ---	
WA08BOB	67,5 \pm 5,0	566 \pm 28	45,7 \pm 2,6	6,1 \pm 0,3	n.b. \pm ---	
WA09MI	91,0 \pm 5,0	427 \pm 32	60,4 \pm 1,5	10,9 \pm 1,2	n.b. \pm ---	
WT04OB*	39,1 \pm 4,9	3346 \pm 122	57,7 \pm 1,4	4,5 \pm 0,8	n.b. \pm ---	
WT05NO*	24,5 \pm 3,9	460 \pm 30	29,1 \pm 0,4	1,9 \pm 0,5	n.b. \pm ---	
WA09ASA	26,0 \pm 3,9	441 \pm 31	26,5 \pm 0,9	2,1 \pm 0,3	n.b. \pm ---	
WA10GW	64,9 \pm 4,4	445 \pm 30	50,8 \pm 1,6	8,9 \pm 0,3	n.b. \pm ---	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

n.b.: nicht bestimmt

* Nebenfluss

Tabelle 15: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 5/98 und 11/98)

Werte, gemessen im Schwebstoff						
Proben-nahmepunkt	Aluminium [$\mu\text{g/g}$]	Kalium [$\mu\text{g/g}$]	Calcium [$\mu\text{g/g}$]	Strontium [$\mu\text{g/g}$]	Barium [$\mu\text{g/g}$]	
Warthe 5/98						
WA01ZA	n.b. \pm ---	3249 \pm 66	26450 \pm 953	74,6 \pm 2,8	354 \pm 2	
WA02CZ	n.b. \pm ---	1807 \pm 38	12029 \pm 328	61,5 \pm 2,0	326 \pm 1	
WT01WI *	n.b. \pm ---	1435 \pm 36	30847 \pm 3105	160 \pm 8	350 \pm 1	
WA03SI	n.b. \pm ---	3267 \pm 93	21142 \pm 2753	74,4 \pm 2,6	238 \pm 1	
WT02NE *	n.b. \pm ---	2162 \pm 88	30192 \pm 1857	194 \pm 7	740 \pm 8	
WA04KO	n.b. \pm ---	3594 \pm 144	12244 \pm 976	51,0 \pm 2,9	348 \pm 4	
WT03PR *	n.b. \pm ---	4034 \pm 293	18189 \pm 1869	82,0 \pm 2,2	507 \pm 9	
WA05SR	n.b. \pm ---	4150 \pm 76	2408 \pm 2439	112 \pm 2	322 \pm 4	
WA07PO	n.b. \pm ---	4257 \pm 480	69397 \pm 9366	115 \pm 6	391 \pm 7	
WA08PZ	n.b. \pm ---	14696 \pm 491	152311 \pm 9709	498 \pm 18	1628 \pm 33	
WA08ABD	-	-	-	-	-	
WA09MI	n.b. \pm ---	3921 \pm 183	15957 \pm 1569	74,8 \pm 5,1	280 \pm 4	
WT04OB *	n.b. \pm ---	3561 \pm 138	36684 \pm 4208	156 \pm 5	381 \pm 5	
WT05NO *	n.b. \pm ---	1609 \pm 49	33122 \pm 2710	89,6 \pm 4,1	201 \pm 1	
WA10GW	n.b. \pm ---	2899 \pm 108	21695 \pm 2451	72,5 \pm 1,8	289 \pm 3	
Warthe 11/98						
WA01ZA	16096 \pm 350	2939 \pm 631	43063 \pm 7279	198 \pm 3	1018 \pm 26	
WA02CZ	19517 \pm 238	2023 \pm 293	19202 \pm 3298	111 \pm 3	500 \pm 5	
WT01WI *	25268 \pm 354	10107 \pm 8312	104697 \pm 7659	578 \pm 14	2046 \pm 41	
WA03SI	27052 \pm 934	3340 \pm 457	51939 \pm 2267	302 \pm 5	1492 \pm 17	
WT02NE *	10064 \pm 236	4852 \pm 1122	41780 \pm 11555	174 \pm 2	477 \pm 10	
WA04KO	19394 \pm 309	2902 \pm 244	34846 \pm 3633	201 \pm 6	609 \pm 12	
WT03PR *	34162 \pm 840	5317 \pm 980	51851 \pm 6473	287 \pm 6	2001 \pm 17	
WA05SR	25470 \pm 212	4515 \pm 518	50566 \pm 5771	269 \pm 2	982 \pm 14	
WA07PO	19432 \pm 229	3096 \pm 170	37239 \pm 1429	182 \pm 3	753 \pm 16	
WA08PZ	25015 \pm 747	6225 \pm 1184	65915 \pm 12226	257 \pm 11	824 \pm 8	
WA08ABD	33376 \pm 602	7419 \pm 374	70089 \pm 6026	400 \pm 6	1638 \pm 19	
WA09MI	16209 \pm 115	2989 \pm 600	30094 \pm 7379	175 \pm 5	761 \pm 4	
WT04OB *	1199 \pm 13	745 \pm 23	6300 \pm 498	21,7 \pm 0,3	78 \pm 0	
WT05NO *	18013 \pm 310	4982 \pm 282	73067 \pm 2890	341 \pm 7	1007 \pm 19	
WA10GW	22618 \pm 557	6524 \pm 1434	65602 \pm 8996	325 \pm 2	1421 \pm 3	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

n.b.: nicht bestimmt

* Nebenfluss

Tabelle 16: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte im Schwebstoff (Warthe: 6/99 und 5/00)

Proben-nahmepunkt	Werte, gemessen im Schwebstoff				
	Aluminium [$\mu\text{g/g}$]	Kalium [$\mu\text{g/g}$]	Calcium [$\mu\text{g/g}$]	Strontium [$\mu\text{g/g}$]	Barium [$\mu\text{g/g}$]
<i>Warthe 6/99</i>					
WA01ZA	14843 \pm 155	4718 \pm 727	32160 \pm 3601	201 \pm 34	1156 \pm 23
WA02CZ	32889 \pm 1047	4862 \pm 869	12322 \pm 2841	136 \pm 19	712 \pm 27
WT01WI *	25954 \pm 862	4773 \pm 460	28044 \pm 4388	266 \pm 12	798 \pm 21
WA03SI	23769 \pm 509	3099 \pm 500	15280 \pm 1921	180 \pm 21	865 \pm 12
WT02NE *	20596 \pm 344	4136 \pm 491	22521 \pm 7100	359 \pm 23	1592 \pm 22
WA04KO	30628 \pm 1194	6491 \pm 853	32995 \pm 2467	305 \pm 56	1099 \pm 44
WT03PR *	28015 \pm 518	4983 \pm 598	18196 \pm 3129	174 \pm 11	1281 \pm 14
WA05SR	48060 \pm 2317	2688 \pm 335	12838 \pm 788	316 \pm 23	1988 \pm 50
WA07PO	33270 \pm 695	5068 \pm 271	24320 \pm 1204	298 \pm 21	1419 \pm 12
WA08PZ	21750 \pm 814	4908 \pm 1255	24640 \pm 7939	195 \pm 9	846 \pm 20
WA08ABD	20458 \pm 456	4087 \pm 251	18793 \pm 3709	171 \pm 8	666 \pm 12
WA09MI	22359 \pm 498	5050 \pm 173	19001 \pm 642	183 \pm 12	865 \pm 12
WT04OB *	35333 \pm 1092	7390 \pm 1192	29932 \pm 5036	239 \pm 21	1419 \pm 14
WT05NO *	33488 \pm 880	4535 \pm 1134	28268 \pm 7282	188 \pm 27	1093 \pm 40
WA10GW	22562 \pm 666	5510 \pm 731	23177 \pm 4828	203 \pm 6	905 \pm 23
<i>Warthe 5/00</i>					
WA01ZA	29784 \pm 559	6402 \pm 303	36890 \pm 859	99,5 \pm 2,1	622 \pm 17
WA1ALG	7142 \pm 101	4832 \pm 227	21833 \pm 492	88,6 \pm 2,3	639 \pm 18
WA01BOS	13908 \pm 97	4638 \pm 266	18633 \pm 850	77,2 \pm 1,1	720 \pm 8
WA02CZ	10821 \pm 114	2988 \pm 169	14577 \pm 233	59,2 \pm 2,7	253 \pm 4
WA02KR	15800 \pm 645	6689 \pm 397	29112 \pm 1416	120 \pm 3	513 \pm 25
WT01WI*	20431 \pm 605	6220 \pm 261	48187 \pm 1352	229 \pm 5	924 \pm 20
WA03SI	6787 \pm 110	3038 \pm 208	14462 \pm 375	63,4 \pm 1,0	220 \pm 5
WT02LU*	11516 \pm 295	7017 \pm 189	27081 \pm 732	142 \pm 2	732 \pm 16
WT02NE*	20663 \pm 399	6742 \pm 206	30993 \pm 514	184 \pm 2	656 \pm 13
WA03ABI	13457 \pm 211	8003 \pm 235	28321 \pm 299	159 \pm 4	527 \pm 9
WA04KO	13121 \pm 458	5337 \pm 160	21274 \pm 651	121 \pm 2	498 \pm 7
WA04APY	10555 \pm 195	6480 \pm 250	18921 \pm 642	103 \pm 3	319 \pm 3
WT03PR*	13711 \pm 384	5216 \pm 276	21475 \pm 548	115 \pm 3	977 \pm 27
WA05SR	8873 \pm 208	5411 \pm 183	16536 \pm 207	89,0 \pm 2,5	352 \pm 8
WA07PO	4538 \pm 93	6448 \pm 166	13262 \pm 377	66,8 \pm 2,1	501 \pm 12
WA08PZ	13075 \pm 283	6082 \pm 199	22518 \pm 352	101 \pm 3	366 \pm 8
WA08ABD	12759 \pm 410	5829 \pm 235	22275 \pm 436	105 \pm 3	454 \pm 7
WA08BOB	7105 \pm 117	7654 \pm 183	15397 \pm 755	69,7 \pm 2,1	469 \pm 14
WA09MI	12172 \pm 265	6876 \pm 307	19823 \pm 466	93,7 \pm 3,0	366 \pm 5
WT04OB*	14489 \pm 470	7688 \pm 391	31104 \pm 1160	140 \pm 4	2519 \pm 40
WT05NO*	6710 \pm 373	3861 \pm 224	24980 \pm 1108	72,1 \pm 2,2	340 \pm 18
WA09ASA	5988 \pm 207	3340 \pm 215	20523 \pm 1442	62,5 \pm 1,0	392 \pm 9
WA10GW	11202 \pm 235	6782 \pm 311	23689 \pm 506	91,7 \pm 2,0	415 \pm 4

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

* Nebenfluss

8.1.3.3 Sediment

Tabelle 17: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte im Sediment (Warthe: 5/98 und 11/98)

Werte, gemessen im Sediment (< 20 µm)						
Proben-nahmepunkt	Chrom [µg/g]	Mangan [µg/g]	Eisen [µg/g]	Cobalt [µg/g]	Nickel [µg/g]	
Warthe 5/98						
WA01ZA	123 ± 15	1850 ± 160	64592 ± 2121	18,2 ± 0,6	67,8 ± 10,5	
WA02CZ	144 ± 13	2504 ± 141	92295 ± 222	51,1 ± 0,4	213 ± 14	
WT01WI *	72,1 ± 4,6	4220 ± 277	69010 ± 2381	15,4 ± 0,3	34,6 ± 7,0	
WA03SI	132 ± 4	3259 ± 220	107647 ± 4621	16,2 ± 0,3	52,4 ± 8,5	
WT02NE *	1080 ± 17	326 ± 19	30936 ± 1451	14,9 ± 0,5	94,2 ± 8,5	
WA04KO	260 ± 13	2175 ± 49	46975 ± 1980	12,1 ± 0,3	43,5 ± 4,9	
WT03PR *	437 ± 22	6023 ± 286	85837 ± 4979	15,3 ± 0,3	38,5 ± 4,0	
WA05SR	237 ± 5	3863 ± 51	58204 ± 565	12,9 ± 0,2	36,9 ± 4,7	
WA07PO	276 ± 5	3389 ± 111	67517 ± 2950	12,5 ± 0,2	36,6 ± 3,5	
WA08PZ	335 ± 2	1401 ± 99	44003 ± 4212	13,0 ± 0,4	106 ± 9	
WA08ABD	-	-	-	-	-	
WA09MI	305 ± 1	3275 ± 76	54419 ± 1536	12,9 ± 0,2	47,0 ± 5,9	
WT04OB *	65,9 ± 1,0	4548 ± 108	41712 ± 2391	8,8 ± 0,1	23,0 ± 2,7	
WT05NO *	95,7 ± 1,3	2649 ± 122	59928 ± 1607	7,0 ± 0,1	24,4 ± 6,4	
WA10GW	224 ± 3	4263 ± 88	55381 ± 1258	12,5 ± 0,3	74,1 ± 9,4	
Warthe 11/98						
WA01ZA	101 ± 18	3413 ± 150	67661 ± 4605	19,1 ± 0,2	49,4 ± 0,4	
WA02CZ	158 ± 7	1823 ± 56	119038 ± 7462	69,2 ± 1,3	272 ± 5	
WT01WI *	41 ± 4	4935 ± 254	70817 ± 2341	13,7 ± 0,3	27,6 ± 1,0	
WA03SI	127 ± 20	6176 ± 164	86920 ± 1935	20,1 ± 0,3	68,2 ± 2,3	
WT02NE *	1743 ± 17	439 ± 7	36932 ± 2498	22,8 ± 0,7	107 ± 3	
WA04KO	268 ± 32	1555 ± 128	46263 ± 2793	10,6 ± 0,5	38,0 ± 1,9	
WT03PR *	452 ± 3	10025 ± 586	84775 ± 3448	15,9 ± 0,5	33,8 ± 1,2	
WA05SR	304 ± 23	4070 ± 268	55711 ± 2951	12,9 ± 0,4	38,7 ± 2,0	
WA07PO	232 ± 8	5135 ± 387	57095 ± 2135	13,4 ± 0,4	35,9 ± 0,6	
WA08PZ	345 ± 14	1921 ± 55	56158 ± 1006	14,6 ± 0,3	100 ± 3	
WA08ABD	298 ± 3	4583 ± 348	64764 ± 4406	13,9 ± 0,2	49,9 ± 2,0	
WA09MI	265 ± 18	4461 ± 332	54263 ± 3483	14,0 ± 0,6	51,9 ± 2,0	
WT04OB *	32,2 ± 0,4	7309 ± 78	47613 ± 673	8,4 ± 0,1	18,1 ± 0,6	
WT05NO *	45,3 ± 2,9	4363 ± 566	46042 ± 4536	9,4 ± 0,4	25,1 ± 1,2	
WA10GW	224 ± 20	6469 ± 508	59155 ± 3039	12,9 ± 0,4	40,9 ± 1,4	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

* Nebenfluss

Tabelle 18: Cr-, Mn-, Fe-, Co- und Ni-Gehalte im Sediment (Warthe: 6/99 und 5/00)

Proben-nahmepunkt	Werte, gemessen im Sediment (< 20 µm)				
	Chrom [µg/g]	Mangan [µg/g]	Eisen [µg/g]	Cobalt [µg/g]	Nickel [µg/g]
Warthe 6/99					
WA01ZA	89 ± 4	1822 ± 21	62501 ± 289	14,1 ± 0,3	50,3 ± 1,0
WA02CZ	111 ± 3	1858 ± 16	68821 ± 430	33,0 ± 0,7	125 ± 1
WT01WI *	22,2 ± 3,2	3840 ± 67	70757 ± 557	14,6 ± 0,3	37,5 ± 2,4
WA03SI	-	-	-	-	-
WT02NE *	528 ± 7	577 ± 6	36684 ± 61	12,7 ± 0,7	53,6 ± 1,2
WA04KO	227 ± 3	2527 ± 20	44484 ± 243	11,9 ± 0,4	39,3 ± 1,1
WT03PR *	-	-	-	-	-
WA05SR	246 ± 5	5525 ± 75	64221 ± 386	14,7 ± 0,5	37,9 ± 1,4
WA07PO	184 ± 3	4707 ± 19	61845 ± 545	11,6 ± 0,3	33,6 ± 1,8
WA08PZ	269 ± 5	2040 ± 28	46977 ± 235	12,6 ± 0,4	103 ± 3
WA08ABD	247 ± 14	3644 ± 49	49724 ± 481	12,4 ± 0,4	51,8 ± 2,3
WA09MI	239 ± 2	3498 ± 36	50428 ± 282	12,0 ± 0,2	48,3 ± 1,4
WT04OB *	22,9 ± 1,9	5553 ± 79	49583 ± 520	9,1 ± 0,4	22,5 ± 1,3
WT05NO *	10,8 ± 1,8	8974 ± 128	48583 ± 287	5,4 ± 0,3	16,9 ± 0,8
WA10GW	133 ± 6	4837 ± 39	52436 ± 312	10,5 ± 0,6	36,4 ± 1,0
Warthe 5/00					
WA01ZA	110 ± 6	2209 ± 83	63282 ± 1281	15,5 ± 0,2	45,1 ± 1,6
WA1ALG	77,4 ± 3,1	970 ± 22	51522 ± 651	19,4 ± 0,5	38,0 ± 3,4
WA01BOS	232 ± 7	5216 ± 199	99129 ± 1900	41,1 ± 0,6	218 ± 6
WA02CZ	96,0 ± 5,1	5557 ± 151	73277 ± 1191	54,6 ± 1,4	118 ± 1
WA02KR	144 ± 8	4728 ± 165	66542 ± 2270	23,6 ± 0,7	69,3 ± 4,3
WT01WI*	68,3 ± 6,1	4219 ± 421	59638 ± 852	12,4 ± 0,8	30,2 ± 2,1
WA03SI	89,3 ± 3,6	5443 ± 165	63183 ± 1081	17,7 ± 0,9	47,9 ± 3,9
WT02LU*	691 ± 9	306 ± 12	24624 ± 470	17,9 ± 0,5	118 ± 8
WT02NE*	1948 ± 35	253 ± 4	23900 ± 216	14,9 ± 0,4	92,2 ± 5,7
WA03ABI	283 ± 16	1696 ± 22	47795 ± 674	11,4 ± 0,5	44,5 ± 3,9
WA04KO	311 ± 14	2338 ± 30	44623 ± 693	11,4 ± 0,5	40,0 ± 1,0
WA04APY	290 ± 13	4065 ± 128	48878 ± 810	12,6 ± 0,3	35,6 ± 2,3
WT03PR*	249 ± 8	5448 ± 82	70157 ± 1441	10,9 ± 0,5	24,6 ± 2,4
WA05SR	334 ± 6	4802 ± 204	58980 ± 1731	14,3 ± 0,7	39,4 ± 1,6
WA07PO	314 ± 12	3450 ± 76	46123 ± 971	11,6 ± 0,3	30,9 ± 1,5
WA08PZ	235 ± 14	2351 ± 90	44147 ± 1341	12,6 ± 0,6	79,8 ± 4,1
WA08ABD	329 ± 13	3515 ± 126	42230 ± 1142	12,0 ± 0,7	58,1 ± 5,3
WA08BOB	227 ± 7	2659 ± 110	34181 ± 713	9,4 ± 0,4	40,8 ± 3,0
WA09MI	550 ± 25	3260 ± 131	46274 ± 1090	13,3 ± 1,0	78,5 ± 6,6
WT04OB*	32,5 ± 3,1	3155 ± 125	46850 ± 1121	9,0 ± 0,3	16,7 ± 1,3
WT05NO*	30,6 ± 6,5	6089 ± 399	48091 ± 1471	6,8 ± 0,3	13,3 ± 2,6
WA09ASA	69,5 ± 5,4	6725 ± 75	49850 ± 667	7,3 ± 0,4	23,6 ± 1,6
WA10GW	255 ± 4	3028 ± 20	48959 ± 311	11,4 ± 0,3	47,5 ± 0,9

Balkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

* Nebenfluss

Tabelle 19: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte im Sediment (Warthe: 5/98 und 11/98)

Proben-nahmepunkt	Werte, gemessen im Sediment (< 20 µm)					
	Kupfer [µg/g]	Zink [µg/g]	Blei [µg/g]	Cadmium [µg/g]	Arsen [µg/g]	Quecksilber [µg/g]
Warthe 5/98						
WA01ZA	227 ± 9	5817 ± 86	1074 ± 10	13,4 ± 0,7	50,0 ± 1,9	1,5 ± 0,1
WA02CZ	324 ± 15	2835 ± 79	452 ± 16	10,8 ± 0,4	22,2 ± 2,0	1,5 ± 0,1
WT01WI *	79,0 ± 13,7	378 ± 24	44,2 ± 1,5	1,5 ± 0,4	32,3 ± 1,7	0,67 ± 0,03
WA03SI	62,6 ± 13,0	564 ± 8	88,4 ± 8,2	3,0 ± 0,2	22,5 ± 1,1	3,2 ± 0,2
WT02NE *	485 ± 13	2497 ± 60	361 ± 11	36,1 ± 4,0	46,6 ± 4,7	4,4 ± 0,2
WA04KO	157 ± 9	791 ± 21	84,1 ± 4,5	9,2 ± 0,5	90,0 ± 7,9	2,5 ± 0,1
WT03PR *	84 ± 5	1007 ± 51	96,3 ± 1,7	3,4 ± 0,2	117 ± 9	0,92 ± 0,05
WA05SR	106 ± 14	727 ± 35	82,6 ± 12,4	6,8 ± 0,3	24,0 ± 1,2	1,0 ± 0,1
WA07PO	116 ± 10	765 ± 29	84,0 ± 4,8	7,0 ± 0,1	24,4 ± 2,2	3,9 ± 0,2
WA08PZ	287 ± 16	1376 ± 31	809 ± 4	40,6 ± 1,9	36,0 ± 3,5	1,5 ± 0,1
WA08ABD	-	-	-	-	-	-
WA09MI	165 ± 10	945 ± 9	164 ± 5	26,0 ± 0,4	23,0 ± 2,2	1,8 ± 0,1
WT04OB *	29,8 ± 2,7	171 ± 6	34,3 ± 1,7	0,21 ± 0,04	21,9 ± 1,6	0,47 ± 0,12
WT05NO *	34 ± 14	319 ± 15	66,0 ± 1,5	0,52 ± 0,10	22,1 ± 6,9	2,5 ± 0,1
WA10GW	143 ± 3	824 ± 13	145 ± 10	25,1 ± 3,4	57,4 ± 4,1	2,3 ± 0,1
Warthe 11/98						
WA01ZA	196 ± 5	5492 ± 238	1019 ± 19	13,9 ± 0,2	23,7 ± 3,4	1,5 ± 0,1
WA02CZ	434 ± 6	3922 ± 171	694 ± 8	12,3 ± 0,2	129 ± 5	2,0 ± 0,1
WT01WI *	43,1 ± 0,9	400 ± 20	48,4 ± 1,4	1,2 ± 0,1	22,6 ± 2,2	0,35 ± 0,02
WA03SI	55,6 ± 1,6	777 ± 7	104 ± 2	4,0 ± 0,1	39,1 ± 3,6	0,56 ± 0,02
WT02NE *	559 ± 4	2625 ± 67	270 ± 2	47,4 ± 0,6	17,8 ± 3,2	5,5 ± 0,2
WA04KO	175 ± 4	804 ± 47	80,4 ± 2,6	9,2 ± 0,4	13,5 ± 4,0	2,4 ± 0,1
WT03PR *	96,4 ± 1,3	1111 ± 36	98,9 ± 1,7	3,9 ± 0,2	32,2 ± 1,8	0,71 ± 0,04
WA05SR	148 ± 5	849 ± 24	90,2 ± 4,3	8,1 ± 0,5	17,4 ± 6,2	1,5 ± 0,1
WA07PO	127 ± 5	675 ± 33	80,4 ± 2,2	6,7 ± 0,2	16,0 ± 3,6	1,2 ± 0,1
WA08PZ	303 ± 7	1377 ± 33	355 ± 5	30,9 ± 0,5	17,7 ± 2,0	3,1 ± 0,2
WA08ABD	203 ± 6	1109 ± 47	157 ± 5	15,7 ± 0,5	16,7 ± 4,0	2,0 ± 0,1
WA09MI	194 ± 3	916 ± 18	159 ± 4	26,0 ± 0,8	15,2 ± 4,2	1,6 ± 0,1
WT04OB *	52,7 ± 0,7	170 ± 6	40,7 ± 0,5	0,44 ± 0,06	< NG ± ---	0,31 ± 0,02
WT05NO *	55,0 ± 1,0	569 ± 26	151 ± 3	1,2 ± 0,1	14,1 ± 1,8	0,50 ± 0,03
WA10GW	145 ± 4	827 ± 19	146 ± 4	21,0 ± 0,6	14,4 ± 2,0	1,3 ± 0,1

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

* Nebenfluss

Tabelle 20: Cu-, Zn-, Pb-, Cd- und As-Gehalte im Sediment (Warthe: 6/99 und 5/00)

Proben-nahmepunkt	Werte, gemessen im Sediment (< 20 μ m)						
	Kupfer [μ g/g]	Zink [μ g/g]	Blei [μ g/g]	Cadmium [μ g/g]	Arsen [μ g/g]	Quecksilber [μ g/g]	
Warthe 6/99							
WA01ZA	249 \pm 8	6772 \pm 84	1009 \pm 9	13,3 \pm 0,3	20,3 \pm 1,8	1,6 \pm 0,1	
WA02CZ	292 \pm 5	3312 \pm 35	634 \pm 8	11,5 \pm 0,5	67,1 \pm 1,5	0,86 \pm 0,04	
WT01WI *	69,2 \pm 3,1	372 \pm 3	41,8 \pm 1,0	0,4 \pm 0,1	18,1 \pm 1,8	0,31 \pm 0,02	
WA03SI	-	-	-	-	-	-	
WT02NE *	290 \pm 6	1725 \pm 14	174 \pm 5	16,8 \pm 0,2	11,1 \pm 1,2	2,1 \pm 0,1	
WA04KO	144 \pm 2	805 \pm 8	87,9 \pm 2,9	6,4 \pm 0,2	< NG \pm ---	1,1 \pm 0,1	
WT03PR *	-	-	-	-	-	-	
WA05SR	126 \pm 3	849 \pm 8	75,9 \pm 2,4	6,1 \pm 0,3	16,5 \pm 3,9	1,0 \pm 0,1	
WA07PO	118 \pm 4	707 \pm 11	68,1 \pm 1,4	4,5 \pm 0,3	15,8 \pm 3,8	0,86 \pm 0,04	
WA08PZ	269 \pm 4	1193 \pm 11	288 \pm 3	25,4 \pm 0,7	12,5 \pm 3,7	2,1 \pm 0,1	
WA08ABD	198 \pm 4	931 \pm 7	154 \pm 6	19,4 \pm 0,7	11,6 \pm 3,8	1,5 \pm 0,1	
WA09MI	176 \pm 5	928 \pm 14	152 \pm 2	23,8 \pm 0,2	13,4 \pm 4,1	1,4 \pm 0,1	
WT04OB *	30,4 \pm 0,9	190 \pm 2	37,6 \pm 0,6	< NG \pm ---	< NG \pm ---	0,19 \pm 0,01	
WT05NO *	31,7 \pm 0,9	223 \pm 2	64,9 \pm 1,4	< NG \pm ---	13,6 \pm 3,5	0,31 \pm 0,02	
WA10GW	114 \pm 3	645 \pm 8	105 \pm 2	13,8 \pm 0,6	11,1 \pm 3,0	0,88 \pm 0,04	
Warthe 5/00							
WA01ZA	191 \pm 5	5989 \pm 131	765 \pm 19	13,1 \pm 0,3	20,9 \pm 4,0	1,4 \pm 0,1	
WA1ALG	124 \pm 3	4683 \pm 79	407 \pm 9	27,4 \pm 0,8	20,0 \pm 2,1	0,75 \pm 0,04	
WA01BOS	69,0 \pm 2,2	2310 \pm 68	165 \pm 3	14,8 \pm 0,2	67,4 \pm 5,9	0,41 \pm 0,02	
WA02CZ	117 \pm 3	2605 \pm 60	214 \pm 4	12,3 \pm 0,6	46,3 \pm 2,8	0,51 \pm 0,03	
WA02KR	60,2 \pm 3,5	964 \pm 39	114 \pm 4	4,4 \pm 0,3	34,5 \pm 3,7	0,45 \pm 0,02	
WT01WI *	60 \pm 1	282 \pm 4	38,0 \pm 1,2	1,4 \pm 0,1	14,5 \pm 2,1	0,39 \pm 0,07	
WA03SI	37,8 \pm 1,5	555 \pm 6	67,9 \pm 2,2	2,9 \pm 0,1	30,4 \pm 2,7	0,31 \pm 0,02	
WT02LU *	454 \pm 14	2980 \pm 39	287 \pm 11	22,6 \pm 0,4	11,3 \pm 1,1	4,7 \pm 0,2	
WT02NE *	548 \pm 15	2510 \pm 45	273 \pm 7	45,1 \pm 1,4	12,8 \pm 2,4	5,8 \pm 0,3	
WA03ABI	220 \pm 7	983 \pm 17	70,2 \pm 3,5	8,4 \pm 0,4	8,6 \pm 2,9	0,93 \pm 0,05	
WA04KO	177 \pm 5	899 \pm 22	71,4 \pm 0,8	9,2 \pm 0,4	7,6 \pm 4,2	1,1 \pm 0,1	
WA04APY	184 \pm 6	867 \pm 18	76,4 \pm 1,4	10,1 \pm 0,3	13,6 \pm 1,9	0,88 \pm 0,04	
WT03PR *	63,2 \pm 1,1	609 \pm 10	58,2 \pm 1,7	2,3 \pm 0,2	16,2 \pm 1,4	0,30 \pm 0,01	
WA05SR	176 \pm 3	920 \pm 12	90,1 \pm 1,9	9,0 \pm 0,2	20,0 \pm 5,1	1,0 \pm 0,1	
WA07PO	109 \pm 1	719 \pm 12	75,0 \pm 1,3	7,8 \pm 0,4	13,9 \pm 2,9	0,25 \pm 0,01	
WA08PZ	357 \pm 14	1080 \pm 23	886 \pm 41	57,6 \pm 1,5	20,1 \pm 5,2	2,8 \pm 0,1	
WA08ABD	200 \pm 9	911 \pm 28	204 \pm 10	37,7 \pm 1,6	15,0 \pm 2,9	1,5 \pm 0,0	
WA08BOB	156 \pm 5	712 \pm 16	273 \pm 9	29,5 \pm 0,5	12,2 \pm 2,2	1,4 \pm 0,1	
WA09MI	259 \pm 15	1120 \pm 40	453 \pm 30	87,9 \pm 3,5	22,1 \pm 5,0	2,4 \pm 0,3	
WT04OB *	44,1 \pm 1,5	192 \pm 7	30,6 \pm 0,9	0,47 \pm 0,05	5,8 \pm 2,0	0,18 \pm 0,01	
WT05NO *	25,4 \pm 2,1	175 \pm 8	45,3 \pm 1,8	0,71 \pm 0,06	12,9 \pm 1,2	0,31 \pm 0,02	
WA09ASA	42,7 \pm 2,2	281 \pm 6	52,6 \pm 2,1	2,3 \pm 0,1	8,0 \pm 2,4	0,35 \pm 0,02	
WA10GW	108 \pm 2	693 \pm 6	168 \pm 3	30,6 \pm 0,6	10,9 \pm 0,7	3,4 \pm 0,2	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

* Nebenfluss

Tabelle 21: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte im Sediment (Warthe: 5/98 und 11/98)

Proben-nahmepunkt	Werte, gemessen im Sediment (< 20 μm)					
	Aluminium [$\mu\text{g/g}$]	Kalium [$\mu\text{g/g}$]	Calcium [$\mu\text{g/g}$]	Strontium [$\mu\text{g/g}$]	Barium [$\mu\text{g/g}$]	
Warthe 5/98						
WA01ZA	n.b. \pm ---	3535 \pm 281	30631 \pm 1280	67,2 \pm 9,1	359 \pm 5	
WA02CZ	n.b. \pm ---	2076 \pm 237	24490 \pm 1324	63,0 \pm 4,3	481 \pm 1	
WT01WI *	n.b. \pm ---	4096 \pm 129	29195 \pm 1848	83,0 \pm 9,3	283 \pm 4	
WA03SI	n.b. \pm ---	2560 \pm 198	19250 \pm 1574	60,9 \pm 4,2	365 \pm 5	
WT02NE *	n.b. \pm ---	2499 \pm 184	16708 \pm 2014	82,2 \pm 7,1	651 \pm 7	
WA04KO	n.b. \pm ---	3742 \pm 140	30421 \pm 3428	89,3 \pm 8,6	387 \pm 3	
WT03PR *	n.b. \pm ---	3554 \pm 157	12876 \pm 1291	67,2 \pm 5,6	625 \pm 6	
WA05SR	n.b. \pm ---	3383 \pm 258	17933 \pm 402	74,6 \pm 7,2	431 \pm 7	
WA07PO	n.b. \pm ---	3252 \pm 184	23823 \pm 684	87,2 \pm 6,1	514 \pm 6	
WA08PZ	n.b. \pm ---	2440 \pm 209	24891 \pm 2218	80,2 \pm 9,9	515 \pm 4	
WA08ABD	- -	- -	- -	- -	- -	
WA09MI	n.b. \pm ---	3293 \pm 157	24800 \pm 3048	75,8 \pm 7,0	414 \pm 7	
WT04OB *	n.b. \pm ---	3482 \pm 238	34723 \pm 1896	61,9 \pm 4,2	240 \pm 1	
WT05NO *	n.b. \pm ---	3903 \pm 252	43817 \pm 2197	70,3 \pm 8,6	363 \pm 4	
WA10GW	n.b. \pm ---	3775 \pm 289	28916 \pm 1723	80,4 \pm 4,6	441 \pm 2	
Warthe 11/98						
WA01ZA	23472 \pm 689	4127 \pm 60	33161 \pm 2473	94,9 \pm 0,9	486 \pm 13	
WA02CZ	23452 \pm 790	2220 \pm 221	24608 \pm 1589	85,7 \pm 1,6	840 \pm 11	
WT01WI *	16775 \pm 335	3329 \pm 166	48376 \pm 2956	180 \pm 1	449 \pm 6	
WA03SI	18441 \pm 189	2490 \pm 60	29963 \pm 574	99,9 \pm 1,8	490 \pm 9	
WT02NE *	16864 \pm 205	2428 \pm 257	30436 \pm 1375	176 \pm 1	953 \pm 13	
WA04KO	17088 \pm 594	2722 \pm 244	40070 \pm 5792	142 \pm 4	444 \pm 16	
WT03PR *	18905 \pm 367	2617 \pm 338	18676 \pm 416	94,5 \pm 1,7	805 \pm 8	
WA05SR	17681 \pm 1017	2527 \pm 331	33773 \pm 4337	128 \pm 3	528 \pm 23	
WA07PO	18031 \pm 373	2541 \pm 258	35222 \pm 1775	138 \pm 2	559 \pm 8	
WA08PZ	15633 \pm 325	2517 \pm 161	34461 \pm 1760	114 \pm 2	662 \pm 18	
WA08ABD	19190 \pm 470	3420 \pm 650	32700 \pm 3468	125 \pm 1	632 \pm 16	
WA09MI	18261 \pm 962	2891 \pm 384	30352 \pm 4138	133 \pm 3	565 \pm 22	
WT04OB *	15428 \pm 594	3172 \pm 191	33074 \pm 1199	89,3 \pm 1,7	473 \pm 10	
WT05NO *	16242 \pm 320	4135 \pm 91	50382 \pm 961	135 \pm 1	430 \pm 19	
WA10GW	16399 \pm 575	2919 \pm 285	37261 \pm 1452	133 \pm 3	619 \pm 13	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

n.b.: nicht bestimmt

* Nebenfluss

Tabelle 22: Al-, K-, Ca-, Sr- und Ba-Gehalte im Sediment (Warthe: 6/99 und 5/00)

Werte, gemessen im Sediment (< 20 µm)						
Proben-nahmepunkt	Aluminium [µg/g]	Kalium [µg/g]	Calcium [µg/g]	Strontium [µg/g]	Barium [µg/g]	
Warthe 6/99						
WA01ZA	22617 ± 541	2832 ± 73	37500 ± 883	94,0 ± 0,7	484 ± 5	
WA02CZ	28824 ± 303	3134 ± 52	35529 ± 687	204 ± 2	839 ± 5	
WT01WI *	24938 ± 430	5547 ± 70	41019 ± 791	100 ± 1	367 ± 8	
WA03SI	-	-	-	-	-	
WT02NE *	25863 ± 135	4755 ± 77	37889 ± 1365	148 ± 2	585 ± 9	
WA04KO	26836 ± 574	4983 ± 64	35993 ± 690	137 ± 2	426 ± 8	
WT03PR *	-	-	-	-	-	
WA05SR	29476 ± 572	3895 ± 82	23671 ± 283	102 ± 3	498 ± 5	
WA07PO	24102 ± 229	3486 ± 58	33196 ± 744	103 ± 1	467 ± 3	
WA08PZ	23765 ± 276	5136 ± 59	35788 ± 373	99,4 ± 1,4	488 ± 3	
WA08ABD	23601 ± 721	3551 ± 88	29038 ± 323	107 ± 1	557 ± 9	
WA09MI	23544 ± 258	3536 ± 52	23992 ± 165	90,1 ± 0,9	497 ± 3	
WT04OB *	34548 ± 626	7474 ± 65	34222 ± 509	86,3 ± 1,2	377 ± 4	
WT05NO *	18041 ± 353	3428 ± 67	51802 ± 1134	115 ± 1	448 ± 2	
WA10GW	25363 ± 433	4264 ± 70	34749 ± 554	95,4 ± 1,7	434 ± 5	
Warthe 5/00						
WA01ZA	20194 ± 738	3135 ± 172	33802 ± 690	78,1 ± 0,6	412 ± 13	
WA1ALG	19789 ± 235	3332 ± 78	25822 ± 452	92,0 ± 1,4	484 ± 9	
WA01BOS	21963 ± 377	2730 ± 126	11660 ± 455	48,8 ± 1,7	417 ± 13	
WA02CZ	21288 ± 590	2724 ± 108	24511 ± 964	61,6 ± 2,1	373 ± 11	
WA02KR	19007 ± 851	2435 ± 102	19556 ± 1213	59,7 ± 1,1	413 ± 9	
WT01WI*	17102 ± 701	5154 ± 145	42913 ± 1765	103 ± 4	288 ± 10	
WA03SI	15549 ± 343	2162 ± 57	62973 ± 1541	108 ± 1	399 ± 5	
WT02LU*	17373 ± 216	3020 ± 70	25024 ± 343	163 ± 4	777 ± 15	
WT02NE*	16282 ± 504	2186 ± 58	15824 ± 153	179 ± 3	1145 ± 52	
WA03ABI	16044 ± 444	4132 ± 98	34262 ± 1749	154 ± 4	515 ± 18	
WA04KO	13562 ± 125	3523 ± 52	29192 ± 695	134 ± 3	457 ± 7	
WA04APY	18761 ± 673	3167 ± 202	28196 ± 1972	133 ± 3	532 ± 9	
WT03PR*	19426 ± 401	3003 ± 59	11754 ± 324	59,6 ± 1,5	570 ± 4	
WA05SR	19997 ± 731	3208 ± 113	23329 ± 155	100 ± 3	585 ± 6	
WA07PO	18437 ± 221	3051 ± 78	21920 ± 579	105 ± 3	635 ± 15	
WA08PZ	11519 ± 560	2919 ± 153	27541 ± 1215	102 ± 3	572 ± 12	
WA08ABD	17446 ± 780	3071 ± 191	30288 ± 2156	116 ± 5	561 ± 27	
WA08BOB	14093 ± 409	2486 ± 66	22132 ± 770	74,5 ± 2,3	441 ± 15	
WA09MI	20072 ± 874	3426 ± 100	25096 ± 709	104 ± 7	673 ± 22	
WT04OB*	16724 ± 661	3615 ± 178	32940 ± 1185	66,9 ± 0,3	351 ± 9	
WT05NO*	9366 ± 615	1729 ± 104	52548 ± 2544	128 ± 4	424 ± 9	
WA09ASA	12170 ± 80	4383 ± 118	48715 ± 1622	112 ± 4	470 ± 8	
WA10GW	17152 ± 132	4449 ± 64	26726 ± 652	109 ± 4	491 ± 11	

Bulkanalyse (Königswasseraufschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%)

* Nebenfluss

8.1.4 Weitere Parameter

**Tabelle 23: Fraktionierte Siebung, Glühverluste, Schwebstoff- bzw. C-, H-, N- und S-Gehalte
(Warthe: 5/98 und 11/98)**

Proben- nahme- punkt	Schwebstoffgehalt im Wasser	Glühverlust (Schwebstoff)	Glühverlust (Sediment)	Elementgehalte im Sediment (Feinkornfraktion < 20 µm)				Fraktionierte Nasssiebung (Anteile im Sediment)			
				C-Gehalt	H-Gehalt	N-Gehalt	S-Gehalt	< 2 mm	< 200 µm	< 63 µm	< 20 µm
	[mg/L]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
<i>Warthe 5/98</i>											
WA01ZA	30,0	35,8	26,5	13,20	2,17	1,00	0,61	43,3	24,6	22,9	9,2
WA02CZ	24,3	44,9	22,6	11,19	2,00	0,76	1,01	20,2	42,3	23,3	14,2
WT01WI *	17,2	38,8	25,1	9,77	2,03	0,86	0,33	8,1	47,0	22,8	22,1
WA03SI	26,8	46,0	24,6	9,04	2,17	0,93	0,42	10,3	45,2	31,9	12,7
WT02NE *	26,6	55,3	37,0	18,30	3,05	1,99	1,20	24,6	30,9	33,9	10,5
WA04KO	13,5	46,0	25,9	12,45	2,35	1,37	0,75	12,3	38,6	38,2	10,9
WT03PR *	16,6	49,9	23,4	9,97	2,15	1,03	0,66	46,4	34,4	13,9	5,3
WA05SR	17,7	48,2	25,6	10,65	2,18	1,25	0,68	13,6	59,5	21,2	5,6
WA07PO	27,4	46,1	27,8	12,21	2,25	1,36	0,84	5,0	42,4	38,2	14,4
WA08PZ	3,7	70,3	33,2	15,70	2,81	1,79	1,46	70,0	20,1	7,4	2,4
WA08ABD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WA09MI	27,2	53,4	26,6	12,10	2,30	1,26	0,74	48,2	26,5	17,7	7,6
WT04OB *	18,8	51,2	24,9	10,35	2,11	1,11	0,64	3,9	77,5	11,6	7,1
WT05NO *	39,2	43,5	28,4	12,58	2,26	1,22	0,60	11,5	37,8	37,7	13,0
WA10GW	49,9	50,5	30,4	13,85	2,49	1,51	0,69	6,6	38,9	38,4	16,1
<i>Warthe 11/98</i>											
WA01ZA	7,5	52,1	23,4	12,41	1,92	1,01	0,84	17,3	27,7	25,7	29,3
WA02CZ	43,0	35,1	23,7	12,64	2,03	0,86	4,66	76,6	16,1	1,3	6,0
WT01WI *	2,2	50,4	21,2	9,30	1,78	0,81	0,28	26,4	43,7	13,4	16,5
WA03SI	3,2	61,9	26,6	10,91	2,10	1,08	0,41	49,7	33,0	7,8	9,6
WT02NE *	18,1	70,6	36,2	18,63	2,87	1,85	2,23	32,6	49,0	7,9	10,4
WA04KO	12,6	42,8	27,2	12,60	2,21	1,38	1,30	8,8	34,8	19,6	36,8
WT03PR *	3,2	41,8	30,7	12,45	2,45	1,38	0,67	43,2	41,2	6,6	9,0
WA05SR	5,7	55,0	29,1	13,23	2,37	1,50	0,62	39,5	46,5	5,0	9,0
WA07PO	11,1	40,9	27,3	12,13	2,25	1,36	0,48	26,9	39,1	14,4	19,6
WA08PZ	21,0	61,8	32,1	16,73	2,78	2,09	2,29	74,2	22,2	1,0	2,5
WA08ABD	3,1	59,9	30,5	14,84	2,60	1,80	0,88	71,4	23,3	1,5	3,8
WA09MI	8,5	56,0	29,3	13,57	2,46	1,59	0,54	4,8	40,4	22,0	32,8
WT04OB *	13,1	47,7	24,4	10,05	1,90	1,12	0,69	3,3	82,2	9,2	5,2
WT05NO *	1,8	71,0	31,0	14,65	2,33	1,47	0,69	79,2	16,1	1,4	3,3
WA10GW	3,5	62,7	29,8	14,63	2,58	1,67	0,87	56,3	35,9	2,5	5,3

* Nebenfluss

Tabelle 24: Fraktionierte Siebung, Glühverluste, Schwebstoff- bzw. C-, H-, N- und S-Gehalte
(Warthe: 6/99 und 5/00)

Proben- nahme- punkt	Schwebstoffgehalt im Wasser	Glühverlust (Schwebstoff)	Glühverlust (Sediment)	Elementgehalte im Sediment (Feinkornfraktion < 20 µm)				Fraktionierte Nasssiebung (Anteile im Sediment)			
				C-Gehalt	H-Gehalt	N-Gehalt	S-Gehalt	< 2 mm	< 200 µm	< 63 µm	< 20 µm
	[mg/L]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Warthe 6/99											
WA01ZA	7,0	43,9	27,5	13,91	2,15	1,12	0,87	45,7	37,3	9,7	7,3
WA02CZ	12,7	46,0	30,9	16,38	2,15	0,85	1,91	82,8	7,9	4,6	4,7
WT01WI *	26,7	34,8	22,0	8,96	1,73	0,80	0,54	31,8	49,3	10,3	8,6
WA03SI	17,9	43,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WT02NE *	32,2	54,2	28,9	14,46	2,26	1,55	0,67	26,9	40,6	19,9	12,6
WA04KO	9,1	55,9	26,6	11,99	2,15	1,36	0,50	57,6	35,0	4,5	2,9
WT03PR *	12,4	43,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
WA05SR	7,7	46,1	26,7	10,84	2,15	1,26	0,57	43,9	51,9	1,8	2,5
WA07PO	10,4	43,4	26,2	11,64	2,12	1,27	0,72	35,8	54,3	5,0	4,9
WA08PZ	55,1	57,2	30,6	14,14	2,46	1,71	1,38	75,0	21,5	1,4	2,1
WA08ABD	14,8	52,4	28,6	13,00	2,39	1,58	1,26	56,3	35,2	4,0	4,5
WA09MI	18,6	57,5	25,7	11,26	2,19	1,30	0,76	26,7	51,3	12,4	9,6
WT04OB *	2,9	39,4	23,2	9,77	1,80	1,07	0,76	16,5	77,6	2,7	3,2
WT05NO *	6,8	53,8	31,3	13,58	2,23	1,40	0,64	21,7	61,9	10,6	5,7
WA10GW	14,5	61,0	29,5	11,99	2,27	1,45	1,11	42,8	45,2	6,3	5,6
Warthe 5/00											
WA01ZA	28,3	48,4	24,3	11,32	1,92	0,85	1,04	38,0	41,4	15,4	5,2
WA1ALG	10,2	79,3	28,6	13,01	2,36	1,19	1,88	63,4	28,4	3,6	4,6
WA01BOS	9,2	77,3	28,4	12,14	2,47	1,01	1,31	41,6	42,6	6,0	9,8
WA02CZ	22,8	48,4	23,8	9,60	2,00	0,84	0,80	82,0	15,6	1,2	1,2
WA02KR	13,2	59,8	24,0	9,48	2,09	0,89	0,61	22,3	43,6	24,3	9,8
WT01WI*	9,2	51,0	19,4	7,43	1,68	0,53	0,75	15,6	59,3	13,9	11,2
WA03SI	25,7	61,7	21,4	9,53	1,88	0,96	0,54	67,3	27,9	2,0	2,8
WT02LU*	45,4	73,7	33,8	16,66	2,79	1,79	1,18	54,4	31,2	8,0	6,5
WT02NE*	216,5	65,2	38,0	18,84	3,15	1,93	1,16	43,5	44,7	9,4	2,3
WA03ABI	17,5	62,5	35,5	16,53	3,10	2,06	1,09	90,8	7,2	0,7	1,4
WA04KO	30,4	62,8	29,8	13,77	2,64	1,69	0,76	56,2	41,2	1,0	1,5
WA04APY	24,5	68,9	31,8	13,73	2,70	1,63	0,62	65,6	31,4	0,9	2,1
WT03PR*	15,9	64,0	21,7	8,05	1,88	0,84	0,45	38,6	45,1	11,8	4,5
WA05SR	30,3	68,0	28,2	11,84	2,46	1,23	0,73	53,3	39,7	2,2	4,8
WA07PO	20,0	65,2	24,7	10,17	2,08	1,08	0,71	31,5	51,2	8,8	8,5
WA08PZ	35,3	68,5	35,7	16,47	3,01	2,29	3,19	64,8	25,8	6,0	3,3
WA08ABD	43,3	72,6	26,2	11,33	2,34	1,33	1,19	53,8	41,5	3,2	1,4
WA08BOB	23,6	66,8	27,1	11,98	2,44	1,33	1,04	45,3	36,2	12,5	6,0
WA09MI	34,4	62,8	24,1	10,39	2,21	1,02	1,04	39,4	51,0	6,2	3,4
WT04OB*	5,0	n.b.	21,2	8,12	1,65	0,79	2,56	1,4	88,1	8,8	1,7
WT05NO*	17,3	77,1	32,0	14,78	2,49	1,45	0,85	55,5	41,4	1,2	1,8
WA09ASA	17,2	58,4	30,7	13,62	2,40	1,39	0,80	45,9	51,3	2,0	0,8
WA10GW	30,1	61,5	27,3	11,30	2,29	1,23	0,46	63,0	32,3	1,5	3,2

n.b.: nicht bestimmt

* Nebenfluss

8.1.5 Elementgehalte in den einzelnen Fraktionen der sequentiellen chemischen Extraktionen der Warthesedimente

Tabelle 25: Elementgehalte der einzelnen Fraktionen der sequentiellen chemischen Extraktionen der Sedimente „SRM-LKSD-4“ und „WA01ZA-11/98 (unbehandelt bzw. oxidiert)“

Element	1. Austauschbare Kationen [µg/g]	2. Carbonate [µg/g]	3. Leicht reduzierbare Phasen [µg/g]	4. Mäßig reduzierbare Phasen [µg/g]	5. Organische Substanzen und Sulfide [µg/g]	6. Residualfraktion [µg/g]
Standardreferenzsediment (LKSD-4)						
Cr	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	7,4 ± 1,2	3,1 ± 0,4	31,6 ± 9,2
Mn	88,2 ± 2,2	95,7 ± 4,3	18,8 ± 0,8	37,8 ± 3,8	11,1 ± 0,6	252 ± 24
Fe	14,2 ± 0,1	513 ± 35	767 ± 10	8565 ± 496	1987 ± 192	20734 ± 4764
Co	0,53 ± 0,11	1,7 ± 0,1	0,07 ± 0,01	2,2 ± 0,5	3,3 ± 0,8	5,7 ± 1,0
Ni	0,77 ± 0,10	3,9 ± 0,8	0,43 ± 0,09	13,4 ± 3,1	6,0 ± 1,4	10,7 ± 3,0
Cu	0,54 ± 0,12	1,1 ± 0,3	< NG ± ---	15,3 ± 4,4	10,0 ± 3,2	16,7 ± 4,0
Zn	7,5 ± 0,3	47,7 ± 4,5	10,4 ± 0,5	52,0 ± 1,2	9,2 ± 0,3	112 ± 37
Pb	7,8 ± 1,4	36,3 ± 4,5	0,22 ± 0,03	34,3 ± 7,8	1,8 ± 0,4	24,6 ± 5,9
Cd	0,27 ± 0,08	0,48 ± 0,14	0,11 ± 0,02	0,72 ± 0,13	0,20 ± 0,04	0,22 ± 0,05
As	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---
„WA01ZA-11/98“ (Sediment: Gesamtfraktion < 2 mm; unbehandelt)						
Cr	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	26,2 ± 5,5	3,6 ± 0,1	36,1 ± 11,3
Mn	247 ± 14	1020 ± 70	127 ± 14	248 ± 13	9,3 ± 0,2	136 ± 29
Fe	232 ± 20	7998 ± 522	1462 ± 94	15312 ± 588	552 ± 29	8736 ± 486
Co	0,95 ± 0,09	3,5 ± 0,3	0,22 ± 0,05	2,9 ± 0,3	1,8 ± 0,1	3,0 ± 0,4
Ni	0,97 ± 0,07	6,0 ± 0,3	0,84 ± 0,06	12,4 ± 1,1	2,9 ± 0,2	9,8 ± 1,6
Cu	< NG ± ---	< NG ± ---	0,21 ± 0,06	5,3 ± 0,6	60,3 ± 7,5	49,4 ± 8,3
Zn	14,3 ± 0,6	520 ± 47	397 ± 20	1545 ± 189	72,8 ± 2,9	145 ± 22
Pb	< NG ± ---	< NG ± ---	1,72 ± 0,04	101 ± 3	45,7 ± 1,4	439 ± 82
Cd	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	1,6 ± 0,2	0,95 ± 0,14	5,6 ± 0,6
As	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---
„WA01ZA-11/98“ (Sediment: Gesamtfraktion < 2 mm; oxidiert)						
Cr	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	9,6 ± 0,1	3,2 ± 0,0	50,4 ± 4,3
Mn	196 ± 15	847 ± 125	394 ± 103	559 ± 63	28,8 ± 5,5	151 ± 23
Fe	20,4 ± 7,4	4265 ± 462	4113 ± 688	23559 ± 4973	1053 ± 93	11118 ± 2637
Co	0,66 ± 0,05	3,0 ± 0,3	0,76 ± 0,10	2,6 ± 0,3	1,5 ± 0,1	3,8 ± 1,2
Ni	0,69 ± 0,26	4,9 ± 0,8	1,5 ± 0,3	9,6 ± 0,9	2,6 ± 0,4	13,2 ± 2,6
Cu	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	13,1 ± 1,1	57,8 ± 4,3	40,8 ± 8,7
Zn	51,4 ± 5,0	668 ± 31	816,4 ± 92,8	1354 ± 161	151 ± 8	210 ± 88
Pb	7,0 ± 0,7	96,9 ± 10,1	2,3 ± 0,7	184 ± 28	58,2 ± 10,9	383 ± 75
Cd	< NG ± ---	< NG ± ---	0,11 ± 0,06	2,8 ± 0,4	1,4 ± 0,1	3,7 ± 0,7
As	0,57 ± 0,24	2,9 ± 1,2	1,6 ± 0,2	3,1 ± 0,5	3,1 ± 0,4	12,9 ± 4,1

Residualfraktion (Totalschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (P=95%)

n.b.: nicht bestimmt

< NG: kleiner Nachweisgrenze

Tabelle 26: Elementgehalte der einzelnen Fraktionen der sequentiellen chemischen Extraktionen der Sedimente „WA08ABD-11/98 (unbehandelt bzw. oxidiert)“ und „WA10GW-11/98 (unbehandelt)“

Element	1. Austauschbare Kationen [µg/g]	2. Carbonate [µg/g]	3. Leicht reduzierbare Phasen [µg/g]	4. Mäßig reduzierbare Phasen [µg/g]	5. Organische Substanzen und Sulfide [µg/g]	6. Residualfraktion [µg/g]
WA08ABD-11/98 (Sediment: Gesamtfraktion < 2 mm; unbehandelt)						
Cr	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	11,4 ± 1,3	1,7 ± 0,1	16,7 ± 3,6
Mn	57,5 ± 11,6	189 ± 16	11,9 ± 1,2	7,0 ± 0,6	0,86 ± 0,21	47,9 ± 13,4
Fe	68,6 ± 10,2	1630 ± 314	453 ± 27	840 ± 117	63,4 ± 2,1	2238 ± 308
Co	0,10 ± 0,03	0,28 ± 0,04	0,08 ± 0,02	0,20 ± 0,04	0,45 ± 0,02	0,50 ± 0,03
Ni	0,31 ± 0,04	1,1 ± 0,1	0,34 ± 0,03	1,4 ± 0,1	0,86 ± 0,09	< NG ± ---
Cu	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	11,9 ± 2,3	10,3 ± 1,6	4,9 ± 0,9
Zn	0,69 ± 0,01	13,1 ± 0,3	12,3 ± 0,7	24,2 ± 1,2	2,8 ± 0,0	46,9 ± 11,8
Pb	< NG ± ---	2,0 ± 0,4	0,16 ± 0,01	5,2 ± 1,0	1,6 ± 0,2	5,6 ± 1,5
Cd	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	0,58 ± 0,06	0,43 ± 0,03	< NG ± ---
As	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---
WA08ABD-11/98 (Sediment: Gesamtfraktion < 2 mm; oxidiert)						
Cr	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	2,6 ± 0,1	< NG ± ---	34,6 ± 6,3
Mn	94,8 ± 1,6	170 ± 8	52,0 ± 0,7	5,3 ± 0,4	1,5 ± 0,0	36,4 ± 2,7
Fe	43,2 ± 11,2	1230 ± 51	1234 ± 94	454 ± 23	< NG ± ---	2533 ± 228
Co	0,30 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,34 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,36 ± 0,02	0,49 ± 0,22
Ni	0,29 ± 0,04	0,20 ± 0,04	0,36 ± 0,04	1,1 ± 0,1	0,41 ± 0,02	0,65 ± 0,34
Cu	< NG ± ---	< NG ± ---	7,3 ± 0,4	10,6 ± 0,4	7,4 ± 2,0	< NG ± ---
Zn	5,5 ± 0,5	34,5 ± 2,1	32,7 ± 1,9	8,1 ± 0,9	4,9 ± 0,1	35,9 ± 7,7
Pb	0,66 ± 0,09	4,4 ± 0,3	2,5 ± 0,2	3,1 ± 0,2	2,9 ± 0,6	6,0 ± 1,4
Cd	< NG ± ---	0,54 ± 0,05	0,34 ± 0,03	0,07 ± 0,01	< NG ± ---	< NG ± ---
As	< NG ± ---	0,94 ± 0,13	0,36 ± 0,03	< NG ± ---	< NG ± ---	4,6 ± 1,6
WA10GW-11/98 (Sediment: Gesamtfraktion < 2 mm; unbehandelt)						
Cr	< NG ± ---	3,7 ± 1,0	< NG ± ---	11,5 ± 1,0	2,0 ± 0,3	< NG ± ---
Mn	167 ± 10	290 ± 22	30,4 ± 2,3	14,0 ± 2,1	1,3 ± 0,2	100 ± 27
Fe	10,0 ± 1,1	1728 ± 34	729 ± 23	2012 ± 298	46,4 ± 4,9	3855 ± 399
Co	0,12 ± 0,01	0,49 ± 0,06	0,09 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,42 ± 0,03	0,80 ± 0,18
Ni	0,26 ± 0,06	1,4 ± 0,2	0,34 ± 0,03	2,1 ± 0,2	0,72 ± 0,04	< NG ± ---
Cu	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	1,1 ± 0,1	6,4 ± 0,9	6,6 ± 1,9
Zn	0,69 ± 0,02	20,5 ± 0,7	19,4 ± 1,0	21,8 ± 0,1	3,2 ± 0,1	39,5 ± 0,6
Pb	< NG ± ---	2,7 ± 0,5	0,14 ± 0,01	6,8 ± 0,5	1,4 ± 0,3	6,9 ± 0,7
Cd	< NG ± ---	< NG ± ---	0,25 ± 0,02	0,75 ± 0,10	0,63 ± 0,04	< NG ± ---
As	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---	n.b. ± ---

Residualfraktion (Totalschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (P=95%)

n.b: nicht bestimmt

< NG: kleiner Nachweisgrenze

Tabelle 27: Elementgehalte der einzelnen Fraktionen der sequentiellen chemischen Extraktionen der Sedimente „WA10GW-11/98 (oxidiert“ und „WA02CZ-6/99 (unbehandelt bzw. oxidiert“

Element	1. Austauschbare Kationen [µg/g]	2. Carbonate [µg/g]	3. Leicht reduzierbare Phasen [µg/g]	4. Mäßig reduzierbare Phasen [µg/g]	5. Organische Substanzen und Sulfide [µg/g]	6. Residualfraktion [µg/g]
„WA10GW-11/98“ (Sediment: Gesamtfraktion < 2 mm; oxidiert)						
Cr	< NG ± ---	< NG ± ---	0,62 ± 0,03	1,18 ± 0,03	0,56 ± 0,04	20,2 ± 2,7
Mn	317 ± 8	197 ± 13	94,7 ± 6,4	11,0 ± 1,4	2,9 ± 0,5	72,4 ± 8,2
Fe	21,7 ± 10,9	1138 ± 142	2039 ± 33	901 ± 103	18,8 ± 4,2	3335 ± 427
Co	0,20 ± 0,01	0,30 ± 0,07	0,29 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,28 ± 0,04	0,50 ± 0,12
Ni	0,49 ± 0,04	0,74 ± 0,05	0,71 ± 0,02	1,3 ± 0,03	0,59 ± 0,02	2,2 ± 0,5
Cu	< NG ± ---	< NG ± ---	4,6 ± 0,1	10,5 ± 0,3	3,0 ± 0,2	< NG ± ---
Zn	3,8 ± 0,1	28,3 ± 0,8	25,5 ± 0,3	5,3 ± 0,2	3,2 ± 0,1	38,4 ± 3,1
Pb	< NG ± ---	5,9 ± 0,2	5,0 ± 0,3	2,4 ± 0,2	< NG ± ---	6,1 ± 1,5
Cd	< NG ± ---	0,53 ± 0,08	0,98 ± 0,13	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,02	< NG ± ---
As	< NG ± ---	0,96 ± 0,06	0,59 ± 0,01	0,38 ± 0,002	< NG ± ---	4,9 ± 0,6
„WA02CZ-6/99“ (Sediment: Gesamtfraktion < 2 mm; unbehandelt)						
Cr	< NG ± ---	0,81 ± 0,06	< NG ± ---	15,0 ± 0,1	4,1 ± 0,2	55,1 ± 10,3
Mn	38,6 ± 4,0	122 ± 8	32,5 ± 1,5	45,1 ± 5,7	34,3 ± 7,9	53,2 ± 2,3
Fe	16,8 ± 5,6	2743 ± 186	782 ± 42	6005 ± 626	502 ± 54	2655 ± 260
Co	0,10 ± 0,01	0,82 ± 0,05	0,18 ± 0,01	1,02 ± 0,04	1,3 ± 0,1	1,0 ± 0,1
Ni	0,25 ± 0,00	2,66 ± 0,03	1,08 ± 0,03	8,78 ± 0,02	4,1 ± 0,1	3,3 ± 0,7
Cu	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	1,9 ± 0,1	20,1 ± 1,3	3,4 ± 1,0
Zn	1,0 ± 0,2	22,2 ± 3,5	32,5 ± 2,5	177 ± 10	89,1 ± 4,6	39,1 ± 12,8
Pb	< NG ± ---	1,3 ± 0,2	1,8 ± 0,2	12,8 ± 1,2	14,1 ± 1,4	37,4 ± 8,9
Cd	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	0,32 ± 0,01	0,58 ± 0,01	0,31 ± 0,08
As	< NG ± ---	0,46 ± 0,01	0,95 ± 0,01	1,19 ± 0,01	0,74 ± 0,01	4,2 ± 1,1
„WA02CZ-6/99“ (Sediment: Gesamtfraktion < 2 mm; oxidiert)						
Cr	< NG ± ---	< NG ± ---	< NG ± ---	4,5 ± 0,1	< NG ± ---	72,4 ± 10,0
Mn	55,9 ± 3,6	62,1 ± 2,2	38,9 ± 9,0	27,7 ± 5,6	4,8 ± 0,5	123 ± 20
Fe	42,6 ± 26,6	1421 ± 75	1752 ± 194	3635 ± 461	10,2 ± 2,2	5414 ± 975
Co	0,46 ± 0,01	0,64 ± 0,02	0,58 ± 0,01	0,71 ± 0,02	0,46 ± 0,01	1,7 ± 0,3
Ni	1,58 ± 0,06	2,0 ± 0,2	5,3 ± 0,1	4,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1	7,9 ± 2,4
Cu	< NG ± ---	< NG ± ---	5,8 ± 0,1	4,1 ± 0,1	7,2 ± 0,4	2,1 ± 0,5
Zn	13,3 ± 0,3	116 ± 3	132 ± 5	25,1 ± 0,8	11,6 ± 0,5	50,2 ± 16,2
Pb	2,6 ± 0,2	30,1 ± 2,3	12,8 ± 1,1	2,3 ± 0,3	0,81 ± 0,18	8,2 ± 2,4
Cd	< NG ± ---	0,13 ± 0,01	0,81 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,06 ± 0,01
As	< NG ± ---	1,76 ± 0,04	1,14 ± 0,05	1,30 ± 0,02	< NG ± ---	4,1 ± 0,8

Residualfraktion (Totalschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

8.2 Zusätzliche Daten zu den Untersuchungen an Sedimenten der Mulde sowie Krusten des Freiberger Grubenreviers

8.2.1 Basisparameter der Mulde- und Bergwerks-Beprobungen von 2001

Tabelle 28: Gewässer-Güteparameter (Mulde und Bergwerk)

Proben-nahme-punkt	Wasser-Temperatur [°C]	pH-Wert (Wasser)	pH-Wert (Sediment)	Elektrische Leitfähigkeit (Wasser) [µS/cm]	Sauerstoffgehalt (Wasser) [mg/L]	E_h – Wert** (Wasser)	E_h – Wert** (Sediment)
<i>Probennahme entlang der Mulde vom 26. und 27. April 2001</i>							
Freiberger Mulde (bei Erln)	10,8	7,48	7,15	350	11,3	392	200
Zwickauer Mulde (bei Sermuth)	12,5	7,72	7,26	504	10,1	419	154
Vereinigte Mulde (bei Bad Düben)	12,1	7,48	7,13	428	10,7	412	301
<i>Probennahme im Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“ vom 18. Juli 2001</i>							
PN-1 (Rotes Wasser)	12	2,1	n.b.	18640	3,0	672	n.b.
PN-12 (Fallwasser)	12	2,6	n.b.	2400	9,5	784	n.b.

n.b.: nicht bestimmt

** bezogen auf Standardwasserstoffelektrode

8.2.2 Elementgehalte

Tabelle 29: Elementgehalte in Muldesedimenten (4/01; Königswasseraufschlüsse)

Element	Freiberger Mulde (bei Erln)		Zwickauer Mulde (bei Sermuth)		Vereinigte Mulde (bei Bad Düben)	
	(Sediment < 20 µm)		(Sediment < 20 µm)		(Sediment < 20 µm)	
	[µg/g]		[µg/g]		[µg/g]	
Al	33579	± 1072	38732	± 488	41938	± 2115
As	155	± 6	69	± 4	164	± 5
Ba	808	± 18	572	± 13	1025	± 31
Cd	51,0	± 1,1	17,2	± 0,6	33,4	± 1,2
Co	23,8	± 0,1	30,2	± 1,0	28,5	± 1,1
Cu	166	± 3	153	± 1	178	± 5
Fe	36238	± 563	40949	± 1173	37720	± 661
Mn	1912	± 19	1728	± 41	1693	± 47
Ni	66,3	± 1,9	107	± 5	89,7	± 1,8
Pb	490	± 8	138	± 5	434	± 13
Sr	61,4	± 2,0	71,4	± 2,0	75,3	± 2,8
U	6,5	± 0,2	29,2	± 0,5	22,3	± 0,6
Zn	2434	± 66	1586	± 59	2080	± 57

Vertrauensintervall der t-Verteilung (n=4; P=95%).

8.2.3 Elementgehalte in den einzelnen Fraktionen der sequentiellen chemischen Extraktionen der untersuchten Muldesedimente und Bergwerksproben

Tabelle 30: Elementgehalte der einzelnen Fraktionen der sequentiellen chemischen Extraktionen der Sedimente der „Freiberger“ und die „Zwickauer Mulde“ (jeweils < 2 mm und < 20 µm)

Element	1. Austauschbare Kationen [µg/g]	2. Carbonate [µg/g]	3. Leicht reduzierbare Phasen [µg/g]	4. Mäßig reduzierbare Phasen [µg/g]	5. Organische Substanzen und Sulfide [µg/g]	6. Residualfraktion [µg/g]
„Freiberger Mulde“ bei Erln (4/01; Sediment: Gesamtfraktion < 2 mm)						
Mn	375 ± 35	178 ± 35	134 ± 20	120 ± 35	26,8 ± 6,0	182 ± 25
Fe	< NG ± ---	364 ± 60	298 ± 40	7025 ± 1176	244 ± 48	11530 ± 1352
As	1,57 ± 0,01	7,6 ± 0,5	2,9 ± 0,2	66,6 ± 1,6	< NG ± ---	21,6 ± 3,1
Zn	7,3 ± 1,8	151 ± 24	89 ± 22	226 ± 60	124 ± 24	185 ± 60
Cd	< NG ± ---	0,82 ± 0,09	2,0 ± 0,2	2,8 ± 0,4	3,0 ± 0,6	2,4 ± 0,7
Pb	3,2 ± 0,3	48,3 ± 5,0	2,1 ± 0,6	47,8 ± 10,0	18,0 ± 3,0	98,8 ± 31,0
U	0,06 ± 0,01	0,68 ± 0,05	< NG ± ---	0,75 ± 0,15	0,08 ± 0,02	2,1 ± 0,2
„Freiberger Mulde“ bei Erln (4/01; Sediment: Feinkornfraktion < 20 µm)						
Mn	1120 ± 209	550 ± 176	125 ± 22	195 ± 33	58,6 ± 9,9	260 ± 55
Fe	< NG ± ---	749 ± 96	913 ± 152	15428 ± 3424	670 ± 184	26759 ± 5104
As	10,8 ± 0,6	26,1 ± 6,6	10,9 ± 1,8	92,8 ± 18,6	2,2 ± 0,6	49,8 ± 9,0
Zn	78,0 ± 4,0	434 ± 36	335 ± 20	726 ± 36	378 ± 12	506 ± 72
Cd	1,5 ± 0,4	5,9 ± 1,0	5,7 ± 0,6	8,6 ± 1,7	15,7 ± 4,0	12,7 ± 1,6
Pb	21,0 ± 2,8	126 ± 11	6,0 ± 0,9	63,4 ± 6,1	43,4 ± 13,8	295 ± 33
U	0,22 ± 0,01	1,7 ± 0,1	< NG ± ---	2,2 ± 0,1	0,26 ± 0,03	3,6 ± 0,5
„Zwickauer Mulde“ bei Sermuth (4/01, Sediment: Gesamtfraktion < 2 mm)						
Mn	239 ± 6	134 ± 4	44,5 ± 6,4	67,5 ± 4,4	26,8 ± 2,0	424 ± 16
Fe	< NG ± ---	434 ± 40	366 ± 45	6951 ± 1175	559 ± 110	18964 ± 1395
As	< NG ± ---	2,7 ± 0,1	1,47 ± 0,04	17,8 ± 0,5	0,38 ± 0,04	13,6 ± 2,3
Zn	< NG ± ---	51,7 ± 10,4	56,4 ± 8,8	148 ± 24	67,8 ± 18,4	242 ± 56
Cd	< NG ± ---	0,09 ± 0,01	0,47 ± 0,02	1,09 ± 0,03	0,77 ± 0,03	2,3 ± 0,5
Pb	< NG ± ---	9,2 ± 0,7	0,27 ± 0,02	10,5 ± 0,4	1,9 ± 0,2	47,9 ± 2,6
U	0,31 ± 0,10	3,7 ± 0,4	< NG ± ---	6,2 ± 0,5	0,70 ± 0,14	3,6 ± 0,4
„Zwickauer Mulde“ bei Sermuth (4/01; Sediment: Feinkornfraktion < 2 mm)						
Mn	734 ± 65	607 ± 95	154 ± 25	208 ± 35	36,8 ± 11,5	311 ± 65
Fe	< NG ± ---	696 ± 63	986 ± 259	15748 ± 3080	638 ± 175	33486 ± 5502
As	3,0 ± 0,2	9,7 ± 1,2	5,3 ± 0,6	39,8 ± 2,5	1,6 ± 0,4	31,6 ± 5,6
Zn	32,1 ± 2,0	257 ± 24	223 ± 36	548 ± 44	170 ± 28	380 ± 44
Cd	0,56 ± 0,05	1,9 ± 0,3	2,1 ± 0,4	3,2 ± 0,4	3,4 ± 0,7	6,1 ± 1,4
Pb	1,84 ± 0,04	19,9 ± 1,5	0,89 ± 0,10	32,9 ± 3,0	6,1 ± 0,4	120 ± 6
U	0,79 ± 0,15	8,2 ± 2,6	0,08 ± 0,02	14,1 ± 2,3	0,55 ± 0,08	5,6 ± 0,4

Residualfraktion (Totalschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

Tabelle 31: Elementgehalte der einzelnen Fraktionen der sequentiellen chemischen Extraktionen des Sediments „Vereinigte Mulde“ (< 20 µm)“ und der Feststoffproben „PN-1“, „PN-12“ und „PN-7“ aus dem Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“

Element	1. Austauschbare Kationen [µg/g]	2. Carbonate [µg/g]	3. Leicht reduzierbare Phasen [µg/g]	4. Mäßig reduzierbare Phasen [µg/g]	5. Organische Substanzen und Sulfide [µg/g]	6. Residualfraktion [µg/g]
„Vereinigte Mulde“ bei Bad Düben (4/01; Sediment: Feinkornfraktion < 2 mm)						
Mn	847 ± 64	607 ± 152	146 ± 32	212 ± 32	57,7 ± 17,6	290 ± 24
Fe	< NG ± ---	1097 ± 247	1109 ± 332	16686 ± 1539	728 ± 221	30223 ± 6622
As	9,4 ± 0,7	75,9 ± 7,8	12,8 ± 0,9	112 ± 9	1,0 ± 0,3	52,7 ± 16,5
Zn	53,4 ± 9,6	395 ± 44	301 ± 32	637 ± 64	362 ± 68	539 ± 72
Cd	1,2 ± 0,2	5,2 ± 1,2	5,5 ± 0,8	4,9 ± 0,4	8,7 ± 1,8	10,3 ± 1,9
Pb	14,2 ± 3,8	94,2 ± 6,0	4,9 ± 0,9	61,0 ± 8,0	26,1 ± 5,5	337 ± 30
U	0,77 ± 0,24	5,9 ± 1,0	0,05 ± 0,01	10,2 ± 0,4	1,1 ± 0,2	6,0 ± 1,0
„PN-1 (Rotes-Wasser-Sediment)“ (Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“; 6/01)						
Mn	3223 ± 475	108 ± 10	21,7 ± 2,5	64,0 ± 6,0	1,2 ± 0,1	709 ± 50
Fe	17161 ± 5726	10649 ± 1540	8415 ± 2450	134863 ± 20860	17,6 ± 5,6	131662 ± 21168
As	4799 ± 1226	1495 ± 442	79,0 ± 16,1	22512 ± 3136	0,54 ± 0,14	3799 ± 784
Zn	16607 ± 1575	1183 ± 90	189 ± 30	555 ± 55	5,0 ± 1,4	1119 ± 105
Cd	102 ± 16	8,7 ± 1,8	2,2 ± 0,4	1,8 ± 0,4	0,4 ± 0,1	1,54 ± 0,48
Pb	9,3 ± 2,3	2,7 ± 0,6	< NG ± ---	284,0 ± 56,0	7501 ± 528	16545 ± 4808
U	1,4 ± 0,4	0,44 ± 0,07	< NG ± ---	0,50 ± 0,14	0,06 ± 0,01	2,4 ± 0,2
„PN-12 (Fallwasser-Sediment)“ (Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“; 6/01)						
Mn	94,7 ± 24,6	30,0 ± 1,5	68,1 ± 5,7	68,6 ± 3,3	0,19 ± 0,03	165 ± 9
Fe	< NG ± ---	4448 ± 123	6837 ± 438	355133 ± 16613	5,4 ± 1,6	80031 ± 4360
As	< NG ± ---	5,0 ± 1,6	< NG ± ---	9005 ± 763	0,68 ± 0,21	3785 ± 574
Zn	33,3 ± 4,2	103 ± 17	28,3 ± 8,3	178 ± 33	1,9 ± 0,3	198 ± 25
Cd	0,96 ± 0,06	0,76 ± 0,06	0,14 ± 0,02	0,16 ± 0,02	< NG ± ---	0,44 ± 0,12
Pb	1,01 ± 0,24	40,9 ± 12,0	2,9 ± 0,6	207 ± 60	< NG ± ---	218 ± 36
U	0,09 ± 0,01	0,26 ± 0,02	< NG ± ---	0,27 ± 0,02	< NG ± ---	0,52 ± 0,02
„PN-7“ (Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“; 6/01)						
Mn	3,6 ± 1,1	68,5 ± 4,2	44538 ± 1866	6211 ± 255	3919 ± 492	827 ± 63
Fe	30,0 ± 8,0	212 ± 25	1534 ± 155	34241 ± 2890	70,0 ± 19,5	25463 ± 5050
As	8,7 ± 1,5	49,2 ± 3,6	32,3 ± 5,4	6132 ± 534	2,1 ± 0,7	872 ± 96
Zn	514 ± 74	2093 ± 441	6764 ± 966	2310 ± 714	3277 ± 1029	1355 ± 368
Cd	9,9 ± 1,7	30,9 ± 5,6	152 ± 24	27,0 ± 8,0	36,1 ± 6,6	7,5 ± 1,4
Pb	14,3 ± 3,6	143 ± 18	1352 ± 153	552 ± 81	3331 ± 1044	3270 ± 792
U	1,8 ± 0,6	7,4 ± 1,5	0,88 ± 0,22	13,8 ± 3,3	0,50 ± 0,11	3,9 ± 0,7

Residualfraktion (Totalschluss): Vertrauensintervall der t-Verteilung (P=95%)

< NG: kleiner Nachweisgrenze

Lebenslauf

Thomas Kinzel

Geboren am 19. Januar 1969 in Bremerhaven
ledig

Schulausbildung

1975 – 1979	Grundschule Jenfelder Straße in Hamburg
1979 – 1985	Wichern-Schule in Hamburg
Abschluss	Realschulabschluss
1985 – 1989	Lohmühlen-Gymnasium in Hamburg
Abschluss	Abitur

Zivildienst

12/1989 – 02/1991	Zivildienst beim ASB-Hamburg, Abteilung: Rettungsdienst/Krankenbeförderung
-------------------	---

Hochschulausbildung

10/1991 – 07/1999	Studium der Chemie an der Universität Hamburg <i>mit Wahlpflichtfach: Technische und Makromolekulare Chemie</i>
11/1998 – 07/1999	Diplomarbeit: „Die Schwermetallsituation in der Warthe“
Abschluss	Diplom-Chemiker
10/1999 – 07/2004	Promotion am Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

Berufstätigkeit

11/1997 – 01/1998	Studentische Hilfskraft im „Internationalen Oderprojekt (IOP)“ Aufgabengebiet: Konditionierung von Probennahmegeräten, Probennahme Probenaufbereitung
10/1999 – 03/2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im BMBF-geförderten, interdisziplinären, deutsch-polnischen Gemeinschaftsprojekt zur „Erfassung der Schadstoffssituation im Oderflusssystem“ an der Universität Hamburg
04/2000 – 03/2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Angewandte und Analytische Chemie der Universität Hamburg als Assistent im Grundpraktikum der Anorganischen und Analytischen Chemie sowie im Nebenfachpraktikum für Biologen
Seit 04/2003	Lehrbeauftragter im Chemischen Praktikum für Medizin- und Zahnmedizinstudenten an der Universität Hamburg

Publikationsliste

Veröffentlichungen:

- Abbadi, S., Anders, B., Behrens, K., Cichon, M., Clausen, B., Kinzel, T., Knöchel, A., Meyer, A.-K., Miller, F., Runge, B., Staub, S., Tambo, Y.: *Humic Acids* (BMBF WT 9709), In: Meyer, A.-K. (Ed.): *The International Odra Project (IOP) – Annual Report 1998 (2nd Interim Report)*, Eigenverlag der Universität Hamburg (1999), ISBN: 3-924330-26-3
- Abbadi, S., Anders, B., Behrens, K., Cichon, M., Clausen, B., Eifler, D., Kinzel, T., Knöchel, A., Meyer, A.-K., Miller, F., Runge, B., Staub, S., Tambo, Y.: *The Behaviour of Heavy Metals, Organometallic Compounds as well as Humic Fractions of the Odra System – IOP-TP 5 Huminstoffe* (BMBF WT 97093), In: Meyer, A.K. (Ed.): *The International Odra Project (IOP) – Annual Report 1999 (3rd Interim Report)*, Eigenverlag der Universität Hamburg (2000)
- Attenkofer, K., Cichon, M., Eifler, D., Huwe, H., Kinzel, T., Knöchel, A., Welter, E.: *Characterisation of arsenic in sediments of the Saxonian Erzgebirge by EXAFS and NEXAFS*, Abstract, HASYLAB Annual Report (2001), Hamburg
- Abbadi, S., Anders, B., Behrens, K., Cichon, M., Clausen, B., Eifler, D., Feuerborn, J., Herdering, W., Kinzel, T., Knöchel, A., Kristandt, U., Meyer, A.-K., Miller, F., Potgeter, H., Runge, B., Staub, S., Tambo, Y., Taraschewski N.: *Verhalten von Schwermetallen und Organometallverbindungen in Schwebstoffen, Sedimenten, Biofilmen und Huminfraktionen des Odersystems*, Schlussbericht im Auftrag des BMBF zum Teilprojekt 5 (02-WT9709) des Internationalen Oderprojekt, Eigenverlag der Universität Hamburg (2002), ISBN: 3-924330-55-7
- Beuge, P., Klemm, W., Degner, T., Scheel, M., Baacke, D., Calmano, W., Zoumis, T., de Arevalo, A. M., Knöchel, A., Cichon, M., Eifler, D., Feuerborn, J., Kinzel, T., Meyer, A.-K., Miller, F., Staub, S.: *Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung im Muldesystem*, Abschlußbericht im Auftrag des BMBF zu den Projekten (02-WT9640/4, 02-WT9641/7, 02-WT9642/0, 02-WT0038), (2002)
- Cichon, M., Eifler, D., Feuerborn, J., Kinzel, T., Knöchel, A., Welter, E.: *Characterization of Arsenic and Iron in Sediments of the Saxonian Erzgebirge and the Mulde River by EXAFS and NEXAFS*, Abstract, HASYLAB Annual Report (2002), Hamburg
- Cichon, M., Feuerborn, J., Kinzel, T., Knöchel, A., Wroblewski, T.: *Characterization of Iron and Manganese in Sinter of the Saxonian Erzgebirge by XRF-Topography*, Abstract, HASYLAB Annual Report (2002), Hamburg

Posterbeiträge:

- Kinzel, T., Behrens, K., Clausen, B., Knöchel, A., Meyer, A.K., Miller, F., Runge, B., Poprawski, L.: *The Pollution of the Warta River with Heavy Metals in 1998*, International Conference on Heavy Metals in the Environment, Michigan USA, 6. – 10. August 2000
- Behrens, K., Clausen, B., Eifler., D., Kinzel, T., Knöchel, A., Meyer, A.K., Protasowicki, M., Niedzwiecki, E.: *The Pollution of Lower Odra with Heavy Metals*, Fifth International Symposium and Exhibition of Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Prag, Tschechien, September 2000
- Kinzel, T., Behrens, K., Clausen, B., Knöchel, A., Meyer, A.K., Miller, F., Runge, B., Poprawski, L.: *Die Schwermetallsituation in der Warthe*, ANAKON 2001, 4. – 7. April 2001, Konstanz
- Kinzel, T., Cichon. M., Knöchel, A., Welter, E.: *Characterization of Arsenic in Sediments of the Mulde River and the Freiberg Miningregion with the Help of Sequential Chemical Extraction and EXAFS Spectroscopy*, Euroanalysis, 08. – 13. September 2002, Dortmund
- Kinzel, T., Cichon. M., Knöchel, A., Meyer, A.K.: *Bestimmung der Bindungsformen von Arsen und Eisen in Sedimenten der Mulde und Krusten der Freiberger Minenregion durch XAFS-Untersuchungen und Sequentielle Chemische Extraktionen*, ANAKON 2003, Konstanz
- Kinzel, T., Cichon. M., Clausen, B., Feuerborn, J., Knöchel, A., Meyer, A.-K. Welter, E.: *Untersuchungen zur Schwermetallbelastung und zu Bindungsformen von Schwermetallen und Arsen in Sedimenten der Warthe, der Mulde sowie Krusten aus dem Freiberger Grubenrevier*, Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft – Fachgruppe in der GDCh, 17. – 19. Mai 2004, Bad Saarow

*Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und
nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.
Es handelt sich um meinen ersten Promotionsversuch.*

Hamburg, den 11. Mai 2004

Thomas Kinzel