

Untersuchungen zu Mobilität und Boden-Pflanze-Transfer von Schwermetallen auf/in uranhaltigen Haldenböden

Dissertation

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

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

von Diplom-Geoökologe Heiko Schönbuchner

geboren am 22. September 1968 in Kösching (Oberbayern)

INHALTSVERZEICHNIS

Verzeichnis der Abbildungen	V
Verzeichnis der Tabellen im Text	VIII
Verzeichnis der Abkürzungen	X
1. Einführung und Zielstellung	1
2. Material und Methoden	5
2.1. Untersuchungsgebiet und Testareale	5
2.1.1. Geografie, Geologie und Bergbau	5
2.1.2. Westhalde	9
2.1.3. Halde Sorge-Settendorf	9
2.2. Elementauswahl	10
2.3. Methoden	11
2.3.1. Einmessung der Probenahme­flächen	11
2.3.2. Probenahme	11
2.3.3. Probenvorbereitung	12
2.3.4. Bestimmungsgrößen	12
2.3.4.1. Bodenphysikalische Parameter	12
2.3.4.2. Bodenchemische Parameter (ohne Schwermetalle)	12
2.3.4.3. Schwermetallbestimmung in Böden und Pflanzen	13
2.3.4.3.1. Aufschluss- und Extraktionsverfahren	13
2.3.4.3.2. Messmethoden	16
2.3.4.3.3. Kalibration, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	17
2.3.4.3.4. Analytische Qualitätssicherung	20
2.3.5. Statistische Auswertungen	21
3. Schwermetalle in den Haldenböden	22
3.1. Allgemeine Charakterisierung der Böden	22
3.1.1. Einführung	22
3.1.2. Ergebnisse und Diskussion	22
3.1.2.1. Genese der Haldenböden	22
3.1.2.2. Klassifikation der Haldenböden	23
3.1.2.3. Texturanalysen und Skelettanteile	24
3.1.2.4. Bodenchemische Parameter und Nährstoffe	25
3.1.3. Zusammenfassung	29

3.2.	Schwermetallgesamtgehalte und mobile Anteile	31
3.2.1.	Einführung	31
3.2.2.	Ergebnisse und Diskussion	31
3.2.2.1.	Gesamtgehalte der Graswurzelfilz-Horizonte und Grenzwerte	31
3.2.2.2.	Über das Gesamtprofil gemittelte Schwermetallverteilung	32
3.2.2.3.	Vergleich des Schwermetallstatus der Testareale auf der Westhalde und der Halde Sorge-Settendorf	36
3.2.2.4.	Beziehungen zwischen Gesamtgehalt und mobilen Anteilen	37
3.2.2.5.	Einfluss des pH-Wertes auf die Mobilität der Elemente	37
3.2.2.6.	Fallbeispiele für vertikale Schwermetallverteilung (Gesamtgehalte) und möglicher lateraler Transport	41
3.2.2.7.	Vertikale Verteilung des mobilen Schwermetallanteils an Fallbeispielen der Profile 6 und 18	44
3.2.3.	Zusammenfassung	45
3.3.	Schwermetallbindungsformen in Haldenböden	47
3.3.1.	Einführung	47
3.3.2.	Zusätzliche Erläuterungen zum methodischen Vorgehen und Qualitätssicherung	47
3.3.3.	Ergebnisse und Diskussion	49
3.3.3.1.	Arsen	49
3.3.3.2.	Blei	51
3.3.3.3.	Cadmium	53
3.3.3.4.	Kobalt	55
3.3.3.5.	Kupfer	57
3.3.3.6.	Nickel	59
3.3.3.7.	Uran	60
3.3.3.8.	Zink	63
3.3.3.9.	Elementvergleich	66
3.3.4.	Zusammenfassung	67
4.	Schwermetalle in Haldenpflanzen und Boden-Pflanze-Transfer	69
4.1.	Einführung	69
4.2.	Ergebnisse und Diskussion	69
4.2.1.	Schwermetallgehalte in Pflanzen	69
4.2.2.	Transferfaktoren	74
4.2.3.	Transferfunktionen (Korrelationen)	75
4.2.4.	Einfluss des pH-Wertes auf den Boden-Pflanze-Transfer	86
4.2.5.	Korrelative Beziehungen zwischen den Schwermetall- bindungsformen der Böden und den Pflanzengehalten	88
4.3.	Zusammenfassung	97

5. Begleitende experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von Uran im System Boden-Pflanze	99
5.1. Gefäßversuch zur Uranaufnahme durch Jungpflanzen	99
5.1.1. Zielstellung	99
5.1.2. Durchführung	99
5.1.3. Ergebnisse und Diskussion	101
5.1.3.1. Uranaufnahme durch die Pflanzen in Abhängigkeit von Konzentration und Pflanzenart	101
5.1.3.2. Uranaufnahme durch die Wurzeln in Abhängigkeit von Phosphat	103
5.1.3.3. Einfluss von Uran auf das Pflanzenwachstum	103
5.1.3.4. Transferfaktoren und Entzug	106
5.1.4. Zusammenfassung	108
5.2. Uran-Adsorptionsversuch	109
5.2.1. Einführung und Zielstellung	109
5.2.2. Durchführung	109
5.2.3. Versuchsböden	110
5.2.4. Ergebnisse und Diskussion	111
5.2.5. Zusammenfassung	115
5.3. Kinetik der Uranaufnahme durch Wurzeln	116
5.3.1. Zielstellung	116
5.3.2. Spezifische Aspekte der Durchführung	116
5.3.3. Ergebnisse und Diskussion	117
5.3.3.1. Kinetik der Uranyladsorption durch Haferwurzeln	117
5.3.3.2. Adsorptionsisotherme für die Uranaufnahme nach 20 Stunden	118
5.3.4. Zusammenfassung	121
6. Gesamtdiskussion	122
6.1. Motivation	122
6.2. Geochemische Standortmerkmale und Pedogenese	123
6.3. Vergleich der Schwermetallaufnahme durch unterschiedliche Pflanzen / Erntezeitpunkte	124
6.4. Uran im System Boden-Pflanze	125
6.5. Elemente geringer Mobilität im System Boden-Pflanze	127
6.6. Mobile Elemente im System Boden-Pflanze	128
6.7. Weitere Elemente im System Boden-Pflanze	130
6.8. Der pH-Wert als Mastervariable für Mobilität und Pflanzenaufnahme	130
6.9. Diskussion der Extraktionsverfahren	131
6.10. Ausblick	132
7. Schlussfolgerungen	133

8. Zusammenfassung	136
9. Literaturverzeichnis	140
10. Anhang	148
DANKSAGUNG	169
LEBENS LAUF	

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 2.1:	Überblick über den Bereich des WISMUT-Sanierungsbetriebes Seelingstädt mit Lage der beiden Testflächen	5
Abb. 2.2:	Geologie des Culmischer Halbgrabens	8
Abb. 2.3:	Lage der 34 Untersuchungsparzellen auf den Halden	10
Abb. 2.4:	Standardanalysenschema der Königswasserextraktion	13
Abb. 2.5:	Standardanalysenschema der Ammoniumnitratextraktion	14
Abb. 2.6:	Standardanalysenschema der Pflanzenaufschlüsse	15
Abb. 3.1.1:	Gemittelttes Tiefenprofil der Skelettanteile aller 34 Bodenprofile	23
Abb. 3.1.2:	Steinigtes, schwach pseudovergleytes Bodenprofil mit Horizontfolge und typischen Gesteinen im Bereich der Westhalde	24
Abb. 3.1.3:	pH-Tiefenprofile (Mediane mit MAD-Werten) für Westhalde (n = 25) und Halde Sorge-Settendorf (n = 9)	26
Abb. 3.2.1:	Medianwerte der Schwermetallbelastung der Graswurzelfilz-Horizonte aller 34 Standorte in logarithmischer Auftragung (mit MAD-Werten als Abweichung)	32
Abb. 3.2.2:	Tiefenverteilung von Kupfer, dargestellt sind Gesamtgehalte und mobile Anteile (Mediane, MAD-Werte als Streuungsmaß)	34
Abb. 3.2.3:	Tiefenverteilung von Cadmium und Chrom (Gesamtgehalte und mobile Anteile, Mediane, MAD-Werte als Streuungsmaß)	34
Abb. 3.2.4:	Tiefenverteilung von Uran (Gesamtgehalte und mobile Anteile, Mediane, MAD-Werte als Streuungsmaß)	35
Abb. 3.2.5:	NH ₄ NO ₃ -extrahierbarer Bleianteil am Gesamtgehalt in Abhängigkeit vom pH-Wert (CaCl ₂) der Bodenproben	38
Abb. 3.2.6:	NH ₄ NO ₃ -extrahierbarer Urananteil am Gesamtgehalt in Abhängigkeit von pH-Wert (CaCl ₂) und Horizontzugehörigkeit der Bodenproben	39
Abb. 3.2.7:	NH ₄ NO ₃ -extrahierbarer Arsenanteil am Gesamtgehalt in Abhängigkeit von pH-Wert (CaCl ₂) und Horizontzugehörigkeit der Bodenproben	39
Abb. 3.2.8:	NH ₄ NO ₃ -extrahierbarer Zinkanteil am Gesamtgehalt in Abhängigkeit von pH-Wert (CaCl ₂)	40
Abb. 3.2.9:	Vertikale Schwermetall-Tiefenverteilung Profil 6 (Königswasserextraktion)	41
Abb. 3.2.10:	Vertikale Schwermetall-Tiefenverteilung des schwach pseudovergleyten Profils 18 (Königswasserextraktion)	42
Abb. 3.2.11:	Häufigkeit von gegenüber dem Ah-Horizont erhöhten Schwermetallgesamtgehalten im Graswurzelfilz	43
Abb. 3.2.12:	Vertikale Tiefenverteilung der mobilen Schwermetallanteile im Profil 6 (Ammoniumnitratextraktion)	44
Abb. 3.2.13:	Vertikale Tiefenverteilung der mobilen Schwermetallanteile im pseudovergleyten Profil 18 (Ammoniumnitratextraktion)	45
Abb. 3.3.1:	Verteilung von Arsen auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 6	50
Abb. 3.3.2:	Verteilung von Arsen auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18	51
Abb. 3.3.3:	Verteilung von Blei auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 4	52
Abb. 3.3.4:	Verteilung von Blei auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 22	52

Abb. 3.3.5:	Verteilung von Cadmium auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 4	54
Abb. 3.3.6:	Verteilung von Cadmium auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18	55
Abb. 3.3.7:	Verteilung von Kobalt auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18	56
Abb. 3.3.8:	Verteilung von Kobalt auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 28	56
Abb. 3.3.9:	Verteilung von Kupfer auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18	57
Abb. 3.3.10:	Verteilung von Kupfer auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 28	58
Abb. 3.3.11:	Verteilung von Nickel auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 6	59
Abb. 3.3.12:	Verteilung von Nickel auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18	60
Abb. 3.3.13:	Verteilung von Uran auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 4	61
Abb. 3.3.14:	Verteilung von Uran auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18	62
Abb. 3.3.15:	Verteilung von Uran auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 22	62
Abb. 3.3.16:	Verteilung von Zink auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 4	64
Abb. 3.3.17:	Verteilung von Zink auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 6	64
Abb. 3.3.18:	Verteilung von Zink auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18	65
Abb. 3.3.19:	Verteilung von Schwermetallen auf die verschiedenen Fraktionen in der Ackerbodenprobe Sorge-Settendorf (Ap-Horizont) mit Gesamtgehalten	66
Abb. 3.3.20:	Relative Verteilung von Schwermetallen auf die verschiedenen Fraktionen in der Ackerbodenprobe Sorge-Settendorf (Ap-Horizont)	67
Abb. 4.1:	Lineare Korrelationen zwischen den ammoniumnitrat-extrahierbaren Cadmiumanteilen (AN) in den Graswurzelfilz-Horizonten und den Cadmiumgehalten im Löwenzahn	78
Abb. 4.2:	Logarithmische Korrelationen zwischen den ammoniumnitratextrahierbaren Kupferanteilen (AN) in den Graswurzelfilzhorizonten und den Kupfergehalten im Löwenzahn	80
Abb. 4.3:	Korrelationen (nicht signifikant) zwischen den ammoniumnitratextrahierbaren Nickelanteilen (AN) in den Graswurzelfilzhorizonten und den Nickelgehalten im Löwenzahn	82
Abb. 4.4:	Lineare Korrelationen zwischen den ammoniumnitrat-extrahierbaren Urananteilen (AN) in den Graswurzelfilz-Horizonten und den Urangelhalten im Löwenzahn	84
Abb. 4.5:	Lineare Korrelationen zwischen den ammoniumnitrat-extrahierbaren Zinkanteilen (AN) in den Graswurzelfilz-Horizonten und den Zinkgehalten im Löwenzahn	85

Abb. 4.6:	Lineare Korrelation zwischen dem Cadmium in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion (F1 – F2) der Ah-Horizonte und dem Cadmium im Klee der zweiten Ernte	91
Abb. 4.7:	Logarithmische Korrelation zwischen dem Kupfer im mobilisierbaren Pool (F1 – F4) der Graswurzelfilz-Horizonte und dem Kupfer im Gras der ersten Ernte	93
Abb. 4.8:	Lineare Korrelation zwischen dem Uran in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion (F1 – F2) der Graswurzelfilz-Horizonte und dem Uran im Löwenzahn der ersten Ernte	95
Abb. 4.9:	Logarithmische Korrelation zwischen dem Zink im mobilisierbaren Pool (F1 – F4) der Graswurzelfilz-Horizonte und dem Zink im Gras der ersten Ernte	96
Abb. 5.1.1:	Jungpflanzen in Neubauerschalen nach 3 Wochen: Links Rote Bete, rechts Hafer	100
Abb. 5.1.2:	Urankonzentrationen in den Wurzeln bei steigendem Urangehalt im Sandsubstrat	102
Abb. 5.1.3:	Urankonzentrationen im Spross bei steigendem Urangehalt im Sandsubstrat	102
Abb. 5.1.4:	Uranakkumulation in Haferwurzeln bei steigendem Urangehalt im Sandsubstrat	104
Abb. 5.1.5:	Einfluss steigender Urankonzentration im Sandsubstrat auf die Biomassebildung von Hafer unter Berücksichtigung des Phosphatgehaltes	105
Abb. 5.1.6:	Einfluss steigender Urankonzentration im Sandsubstrat auf die Biomassebildung von Rotklee	106
Abb. 5.2.1:	Adsorptionsisothermen der WISMUT-Böden sowie des Quarzsandes	111
Abb. 5.2.2:	Adsorptionsisothermen der Vergleichsböden sowie des Quarzsandes	112
Abb. 5.2.3:	Zink-Adsorptionsisothermen Quarzsand, Halden- und Lössboden	113
Abb. 5.3.1:	Versuchsordnung zur Kinetik der Uran-Adsorption durch Hafer-Wurzeln	116
Abb. 5.3.2:	Urankonzentrationen der Versuchslösungen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (logarithmische Auftragung)	118
Abb. 5.3.3:	Adsorptionsisotherme für Haferwurzeln (bezogen auf das Trockengewicht) mit y-Werten	119
Abb. 5.3.4:	Adsorptionsisotherme für Haferwurzeln (bezogen auf die Wurzeloberfläche) mit y-Werten	120

Verzeichnis der Tabellen im Text

Tab. 2.1:	Lithostratigraphie des Culmischer Halbgrabens bei Trünzig	7
Tab. 2.2:	Elementgehalte der Oberen Grauen Folge (OGF) und des Oberen Flözes der OGF	7
Tab. 2.3:	Schwermetall-Daten des WISMUT-Umweltkatasters (1996) zur Testfläche auf der Westhalde	11
Tab. 2.4:	Sequentielle Extraktion nach ZEIEN & BRÜMMER (1989)	15
Tab. 2.5:	Messbedingungen der ICP-OES für Schwermetallanalytik	16
Tab. 2.6:	Messbedingungen ICP-MS für Schwermetallanalytik	17
Tab. 2.7:	Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der Königswasserextraktion (ICP-OES)	18
Tab. 2.8:	Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der Ammoniumnitratextraktion (ICP-MS)	18
Tab. 2.9:	Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der Pflanzenaufschlüsse (ICP-MS)	19
Tab. 2.10:	Gegenüberstellung von Mess- und zertifizierten Werten (Böden)	19
Tab. 2.11:	Gegenüberstellung von Mess- und zertifizierten Werten (Pflanzen)	20
Tab. 3.1.1:	Bodenarten der sechs Referenzprofile (Laboranalysen)	25
Tab. 3.1.2:	Bodenchemische Daten von vier repräsentativen Profilen (Referenzprofile) der Westhalde	27
Tab. 3.1.3:	Bodenchemische Daten von zwei repräsentativen Profilen (Referenzprofile) der Halde Sorge-Settendorf	28
Tab. 3.1.4:	Medianwerte der untersuchten Makronährstoffe der Graswurzelfilz-Horizonte und Gegenüberstellung der Werte der Haldenrohböden vor der Rekultivierung	29
Tab. 3.2.1:	Vertikale Schwermetallverteilung: Mediane aller Standorte	33
Tab. 3.2.2:	Trends der Schwermetallkonzentrationen der Böden zwischen den Standortgruppen Westhalde und Sorge-Settendorf	36
Tab. 3.2.3:	Korrelationen zwischen königswasserextrahierbaren Gehalten (KW) und mobilen, ammoniumnitratextrahierbaren Gehalten (AN) für die Einzelhorizonte	37
Tab. 3.3.1:	Gegenüberstellung der Königswasser-Werte (KW) mit Summen der Fraktionen F1 - F7	48
Tab. 4.1:	Schwermetall-Pflanzenkonzentrationen beider Ernten [mg/kg]	70
Tab. 4.2:	Trends der Schwermetallgehalte der Pflanzen aller untersuchten Standorte	72
Tab. 4.3:	Trends der Schwermetallkonzentrationen der Pflanzen zwischen den Standortgruppen Westhalde und Sorge-Settendorf	73
Tab. 4.4:	Transferfaktoren: Medianwerte und Extrema aller Proben sowie Rangfolge der Schwermetalle	74
Tab. 4.5:	Korrelationen zwischen Blei-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen	77
Tab. 4.6:	Korrelationen zwischen Cadmium-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen	78

Tab. 4.7:	Korrelationen zwischen Kobalt-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen	79
Tab. 4.8:	Korrelationen zwischen Kupfer-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen	81
Tab. 4.9:	Korrelationen zwischen Nickel-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen	82
Tab. 4.10:	Korrelationen zwischen Uran-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen	83
Tab. 4.11:	Korrelationen zwischen Zink-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen	85
Tab. 4.12:	Lineare Korrelationen zwischen den Schwermetall-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) bzw. den ammoniumnitratlöslichen (AN) Gehalten in den Graswurzel-filzhorizonten mit pH-Wert-Berücksichtigung	87
Tab. 4.13:	Lineare Korrelationen zwischen Blei-Pflanzengehalten und den verschiedenen relevanten Blei-Bodenpools	90
Tab. 4.14:	Lineare Korrelationen zwischen Cadmium-Pflanzengehalten und den verschiedenen relevanten Cadmium-Bodenpools	91
Tab. 4.15:	Korrelationen zwischen Kupfer-Pflanzengehalten und den verschiedenen relevanten Kupfer-Bodenpools	92
Tab. 4.16:	Lineare Korrelationen zwischen Uran-Pflanzengehalten und den verschiedenen relevanten Uran-Bodenpools	94
Tab. 4.17:	Korrelationen zwischen Zink-Pflanzengehalten und den verschiedenen relevanten Zink-Bodenpools	96
Tab. 5.1.1:	Nährstoffgehalte im Sandsubstrat des Gefäßversuchs	100
Tab. 5.1.2:	Urankonzentrationen in den Versuchspflanzen	101
Tab. 5.1.3:	Wurzel-Spross-Konzentrationsverhältnisse für Uran in Abhängigkeit von Pflanzenart und Urangehalt im Sandsubstrat	103
Tab. 5.1.4:	Einfluss steigender Urankonzentration im Sandsubstrat auf die Biomassebildung der Versuchspflanzen	105
Tab. 5.1.5:	Boden-Pflanze-Transferfaktor für Uran in Abhängigkeit von Pflanzenart und Urangehalt im Sandsubstrat	106
Tab. 5.1.6:	Gesamte oberirdische Uranmenge (Entzug) [μg] in Pflanzen und prozentualer Anteil des Entzuges an der gesamten im Gefäß angebotenen Uranmenge	107
Tab. 5.2.1:	Kenngrößen der Versuchsböden bzw. -horizonte	110
Tab. 5.2.2:	K_F -Werte für Uran und Zink in den untersuchten Bodenproben	114
Tab. 5.3.1:	Anfangs-Urankonzentrationen der Versuchslösungen	116
Tab. 5.3.2:	Urankonzentrationen der Versuchslösungen	117
Tab. 5.3.3:	Gelöste und adsorbierte Urananteile nach 20 Stunden	118

Verzeichnis der Abkürzungen

BCR	Community Bureau of Reference
bez.	bezogen
BG	Bestimmungsgrenze
BS	Basensättigung (früher V-Wert)
BZE	Bundesweite Bodenzustandserhebung im Wald
CAL	Calciumacetatlaktatauszug
cmol _c	Centimol (= 10 ⁻² mol)/Ionenladung
C _{org}	organischer Kohlenstoff
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DOC	dissolved organic carbon (gelöster org. Kohlenstoff)
DOM	dissolved organic matter (gelöste org. Substanz)
DTPA	Diethylen-Triamin-Pentaacetat
Ø	durchschnittlich
EDTA	Ethylen-Diamin-Tetraessigsäure
g. k.	gut kristallin
IAA	Industrielle Absetzanlage
ICP-MS	Induktionsplasma-Massenspektrometer
ICP-OES	Induktionsplasma-Atomemissionsspektrometer
k	Faktor zur Berechnung der Bestimmungsgrenze
K _F	FREUNDLICH-Sorptions-Konstante
KAK _{pot}	potentielle Kationenaustauschkapazität (bei pH 8,1)
K _{CAL}	Kalium im Calciumacetatlaktatauszug (CAL)
konz.	konzentriert
MAD	median absolute deviation (Median-Abweichung)
MB	Methodenbuch
Mg _{verf.}	pflanzenverfügbares Magnesium (CaCl ₂ -Auszug)
n. b.	nicht bestimmt
N _t	Gesamtstickstoff
NWG	Nachweisgrenze
org.	organisch
p	Signifikanzniveau
p. a.	pro analysi
P _{CAL}	Phosphor im Calciumacetatlaktatauszug (CAL)
pH	bei Böden = pH (CaCl ₂)
s. k.	schlecht kristallin
seq. Extr.	sequentielle Extraktion
TLL	Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (Jena)
TM	Trockenmasse
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Forschungs- und Untersuchungsanstalten
WRB	World Reference Base of Soils

Bodenhorizontsymbole:

Oh	organischer Horizont mit hohem Anteil an Feinsubstanz
Ah	humushaltiger mineralischer Oberbodenhorizont
Ap	durch Bodenbearbeitung geprägter A-Horizont, Ackerkrume
Sw	stauwasserleitender und zeitweise -führender Horizont
Sd	wasserstauender Horizont
Bt	durch Tonverlagerung mit Ton angereicherter Horizont
jlCv	anthropogen umgelagertes, grabbares Lockersubstrat

1. Einführung und Zielstellung

Im Bereich der ehemaligen sächsisch-thüringischen Uran-Bergbauregion wurden von 1947 bis 1990 durch die sowjetisch-deutsche Aktiengesellschaft WISMUT (SDAG-WISMUT) insgesamt 220000 Tonnen Uran produziert. Durch diese intensive Bergbautätigkeit entstanden vielfältige Umweltbelastungen mit unterschiedlichen Gefährdungspotentialen. Im Raum Ronneburg existieren unter anderem zahlreiche Halden, die neben den Industriellen Absetzanlagen und den Bergwerken die schwersten ökosystemaren Eingriffe darstellen (RAU & DAENECKE, 1995). Seit der Ablagerung des Kippensubstrates sind diese Standorte bodenbildenden Prozessen, der Auswaschung und dem Transfer von Stoffen aus dem Boden in die Vegetation unterworfen, wobei dem Transport von ökotoxikologisch relevanten Elementen eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet wird.

Der Transfer von Schwermetallen aus dem Boden ist in vielfacher Hinsicht von Interesse: Zunächst führen unterschiedlich hohe Konzentrationen von einzelnen Schwermetallen im Solum zur Herausbildung spezifischer Vegetationsmuster und zur Entwicklung von bestimmten Biozöosen (SÄNGER, 1995). In den Pflanzen selbst bewirken Bodenbelastungen eine veränderte Pflanzenernährung mit veränderten Elementzusammensetzungen, teils gefolgt von metabolischen Reaktionen (ERNST, 1982). Eine besondere Form der Anpassung an Schwermetallkontaminationen zeigen Akkumulationsindikatoren oder Schwermetallpflanzen, die bis zu 1000-fach über den Normalkonzentrationen für Spurenelemente liegende Werte aufweisen. Sie machen die toxischen Elemente durch verschiedenartige Vorkehrungen unschädlich, z. B. durch Immobilisierung in den Zellwänden (LARCHER, 1994). Die Untersuchung derartiger Phänomene soll auch zu praktischen Anwendungen bei der Sanierung kontaminierter Standorte durch schwermetallakkumulierende Pflanzen (Phytoremediation) führen. Zum gleichen Zweck wird auch der Einsatz von mobilitätserhöhenden Chemikalien (wie beispielsweise Zitronensäure oder EDTA) zur Phytoremediation uranbelasteter Flächen untersucht (EBBS et al., 1998).

Die Akkumulation von Schadstoffen in Nutz- und Weidepflanzen ist aus ökologischer bzw. ökotoxikologischer Sicht dagegen kritisch zu bewerten. Dieses Problem wurde im Rahmen der Erarbeitung des Bundesbodenschutzgesetzes sehr kontrovers diskutiert (DELSCHEN & RÜCK, 1997). Daher wurden in der Bundesbodenschutzverordnung (BBODSCHV, 1999) beispielsweise für den Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze Prüf- und Maßnahmenwerte festgelegt, die auf sogenannten pseudototalen, königswasserextrahierbaren Gehalten sowie den mobilen, mit Ammoniumnitrat extrahierbaren Gehalten beruhen. Die Bestimmung von mobilen oder mobilisierbaren Anteilen ist international leider nicht einheitlich: So werden auch andere ungepufferte Salzlösungen oder Komplexbildner wie DTPA und EDTA eingesetzt.

Die Löslichkeit bzw. Mobilität von Schwermetallen im Boden ist von einer Reihe von Faktoren abhängig (LEWANDOWSKI et al., 1997): Neben dem Gesamtgehalt der Einzelsubstanzen spielen der pH-Wert, die Redoxbedingungen, der Gehalt an organischen und anorganischen Komplexbildnern sowie die Zusammensetzung der mineralischen Bodenkomponenten (pedogene Oxide und Hydroxide, Tonminerale) eine wichtige Rolle. Weitere Faktoren sind der Luft- und Wasserhaushalt sowie die Bodentemperatur. Um das Adsorptions- oder auch Fällungsverhalten wichtiger Schwermetalle in Böden zu beschreiben, werden oft Schüttelversuche durchgeführt,

bei denen das interessierende Element in verschiedenen Konzentrationsstufen zu (meist) unterschiedlichen Bodensubstraten dotiert wird. So erhält man sogenannte „Adsorptionsisothermen“, die entweder dem FREUNDLICH- oder dem LANGMUIRTYPUS entsprechen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998). Diese ermöglichen Aussagen über die Pufferkapazität und Belastbarkeit der Böden hinsichtlich der Schwermetalle (z. B. GÄTH et al., 2001). Mobilitätsuntersuchungen werden auch zur Prognose der Auswirkungen von Meliorationsmaßnahmen durchgeführt (z. B. Kalkung oder Kompostausbringung als waldbauliche Maßnahmen auf uranhaltigen Bergbauhalden, DILLING et al., 2001).

Der Begriffskomplex „Mobilisierbarkeit“ der Schwermetalle kann durch die Termini „mobilisierbar“, „potentiell mobilisierbar (nachlieferbar)“ und „immobil“ charakterisiert werden (PRÜEB, 1992; BRÜMMER & WELP, 2001). Diese Fraktionen lassen sich bestimmten Bindungsformen und Stoffgruppen im Boden zuordnen. Die Bindungsformen der Schwermetalle im Boden werden in der Regel mit sequentiellen Extraktionsverfahren untersucht, die seit den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts für Sedimente und Böden entwickelt wurden. Am häufigsten wird in Deutschland das Verfahren nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) für mäßig carbonathaltige, oxidierte Böden eingesetzt (z. B. SWATON et al., 2001). Mit Hilfe dieser Methode sollen Aussagen über die biologische Verfügbarkeit der Schwermetalle ermöglicht werden: Es wird durch eine Abfolge von Extraktionsschritten zunächst zwischen der *mobilen*, der *nachlieferbaren*, der *in Manganoxiden gebundenen* und der *organischen Fraktion* unterschieden. Diese ersten vier Fraktionen werden in der Summe auch als „potentiell mobilisierbarer Pool“ bezeichnet. Im weiteren Verlauf werden noch die in der *schlecht kristallinen Eisenoxidfraktion okkludierten*, die in der *gut kristallinen Eisenoxidfraktion vorliegenden* sowie schließlich die *residual gebundenen* Schwermetalle bestimmt. Neuerdings wird auch versucht, diese verschiedenen Bindungsformen nicht nur mit der Schwermetall-Pflanzenaufnahme (KRAUB, 1997) sondern auch mit der Aufnahme von Schwermetallen durch Nutz- oder Weidevieh beim direkten Verzehr von Bodenmaterial in Verbindung zu bringen (MARSCHNER et al., 2001).

Bisher wurden keine Daten zur Eignung des Verfahrens für die Beschreibung der Bindungsformen von Uran veröffentlicht. Die Mobilisierbarkeit und Pflanzenverfügbarkeit dieses Elementes ist auf WISMUT-Standorten von besonderem Interesse. Für Uran liegen vergleichsweise wenig kombinierte Angaben zu Bindungsformen *und* aktueller Pflanzenaufnahme vor (DUDEL et al., 1997). Auch das Adsorptionsverhalten wichtiger Uranspezies an Bodenkompartimenten ist bisher wenig untersucht.

Für die Aufnahme durch Pflanzen sind die mobilen und die nachlieferbaren Schwermetalle entscheidend, sie werden als „pflanzenverfügbar“ bezeichnet. Die *reale* Pflanzenverfügbarkeit wird durch Pflanzenanalysen bestimmt, die *potentielle* Verfügbarkeit durch geeignete Bodenextraktionsverfahren. Zur Beschreibung des Boden-Pflanze-Transfers werden in der Literatur häufig Transferfaktoren angegeben, also Quotienten aus der Elementkonzentration in der oberirdischen Pflanzenbiomasse und im Boden (LARCHER, 1994). Oft wurden diese zur Prognose der Schwermetallkonzentrationen in Pflanzen erarbeitet. Allerdings sind diese Transferfaktoren stark von der Konzentration der Schwermetalle im Boden abhängig (LÜBBEN & SAUERBECK, 1991). Damit können sie für unterschiedliche Standorte, darüber hinaus aber auch für unterschiedliche Pflanzen oder Pflanzenteile sehr stark

schwanken. Deshalb sind sie nur bedingt zur Vorhersage des Pflanzentransfers in Abhängigkeit von Bodenbelastungen geeignet. Um den Zusammenhang zwischen Boden und Pflanzen zu beschreiben, wird daher oft auf Transferfunktionen zurückgegriffen, die durch Regressionsrechnung ermittelt werden. Innerhalb einer Untersuchung können dabei verschiedene Regressionsmodelle zum Einsatz kommen (BIRKE & WERNER, 1991). KRAUSS et al. (2002) konnten den Transfer von Cadmium, Kupfer, Blei und Zink aus dem Boden in Weizenpflanzen mittels FREUNDLICH-Isothermen beschreiben, die Sättigungsfunktionen entsprechen. Die Ursache für dieses Verhalten ist, dass Pflanzen bei niedrigen Metallkonzentrationen in der Bodenlösung die Aufnahme verstärken, bei höheren hingegen vermindern, um einen engen Konzentrationsspielraum in der Zelle zu gewährleisten (MARSCHNER, 1995).

Im Gegensatz zum Uran liegt für häufigere, biologisch essentielle und nicht essentielle Schwermetalle mittlerweile eine fast nicht mehr überschaubare Flut von Publikationen zur Bodenchemie und zum Boden-Pflanze-Transfer vor. Alleine in Deutschland wurden bei der Erarbeitung des Bundesbodenschutzgesetzes über 320000 Datenpaare zum Boden-Pflanze-Transfer von Schwermetallen berücksichtigt (DELSCHEN & RÜCK, 1997). Haldenstandorte wurden zunächst weniger häufig untersucht als mit Klärschlamm beaufschlagte Flächen, schwermetallbelastete Auenstandorte oder das direkte Umfeld von industriellen Schwermetall-Emittenten und Straßen.

Neben bodenkundlichen und standörtlichen Faktoren beeinflussen insbesondere Wuchsform, Bewurzelung (Wurzelarchitektur, Wurzelwachstumsrate, Wurzeleitung, Rhizosphäre) und chemotaxonomische Faktoren den Boden-Pflanze-Transfer von Schwermetallen. Solche Größen sind oft sehr aufwendig, oder (z. B. im Falle von Freilanduntersuchungen) überhaupt nicht zu bestimmen. So müssen für die Untersuchung der Wurzel-Spross-Verteilungen von Schwermetallen in Einzelspezies Gefäßversuche durchgeführt werden, weil sich die Wurzeln der Standort-Pflanzen nicht vollständig aus dem Solum herauspräparieren bzw. nicht den Einzelspezies zuordnen lassen. Experimente zur Kinetik der Schwermetallaufnahme in Hydrokulturen ermöglichen Prognosen zum Verhalten einer Schwermetall-Spezies in der Rhizosphäre.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es,

- zunächst durch Freilanduntersuchungen die Schwermetallverteilung (pseudototale Gehalte) in einer größeren Anzahl von relativ hoch belasteten Bodenprofilen auf Haldenstandorten des WISMUT-Sanierungsbetriebes Seelingstädt zu klären.
- die mobilen Schwermetallanteile in diesen Böden zu erfassen. Aus den Untersuchungen sollen Verlagerungstendenzen im Boden mit Folgen für den Eintrag in Wasser- und Biopfad abgeleitet werden.
- die Schwermetallbindungsformen in sechs ausgewählten Bodenprofilen durch Anwendung der sequentiellen Extraktion detailliert zu untersuchen, wobei die Geochemie des Urans von besonderem Interesse ist.
- das Ausmaß des Elementtransfers vom Boden in die Pflanze durch die Untersuchung des Schwermetallstatus bestandsbildender Pflanzenarten zu bestimmen. Im Zentrum der Untersuchungen stehen hierbei die Beziehungen zwischen den mobilen, mit Ammoniumnitrat extrahierbaren Mengen und der

Pflanzenaufnahme einerseits sowie den sequentiell extrahierten Elementfraktionen und der Pflanzenaufnahme andererseits.

- durch Modellexperimente im Labor Informationen über die Wurzel-Spross-Verteilung des Urans, seine Wurzelauftnahmekinetik und sein Sorptionsverhalten im Boden zu erhalten.

Auf diesem Wege sollen im Sinne einer angewandten Forschung Langzeitprognosen über das Verhalten von Schwermetallen in Ökosystemen ermöglicht werden sowie ein Beitrag zur Präzisierung des sequentiellen Extraktionsverfahrens geleistet werden. Eher grundlagenorientiert soll eine Klärung des Verhaltens von Schwermetallen im ausgewählten Bio-Geo-Interaktionssystem versucht werden.

2. Material und Methoden

2.1. Untersuchungsgebiet und Testareale

2.1.1. Geografie, Geologie und Bergbau

Der Uranlagerstättenkomplex von Trünzig und Culmitzsch (siehe Abb. 2.1) befindet sich landschaftlich auf der flachwelligen bis ebenen Hochfläche des Ostthüringer Schiefergebirges ca. 20 km südöstlich von Gera und wird morphologisch durch die Taleinschnitte des Fuchsbaches und des Poltschbaches als Nebenflüsse der weißen Elster gegliedert. Das Untersuchungsgebiet liegt an der Schnittstelle der beiden Bodenlandschaften „Ronneburger Lösshügelland“ und „Lössbeeinflusstes nordöstliches Thüringer Schiefergebirge“ (SCHRAMM, 1993), woraus die Bedeutung des Löss für die Bodenbildung ersichtlich wird. Neben den Buntsandstein- und den Zechsteinsedimenten bilden paläozoische Schiefergesteine die Ausgangsgesteine der Bodenbildung, wobei meist Solifluktionsschuttddecken dominieren (RAU & DAENECKE, 1995). Die durchschnittlichen Jahresniederschläge betragen 630 mm, die Jahresdurchschnittstemperatur 8 °C (TLUG, 2001). Die vorherrschende Windrichtung ist Süd-West. Die mittlere Meereshöhe beträgt 320 bis 350 m über NN, die Kirche

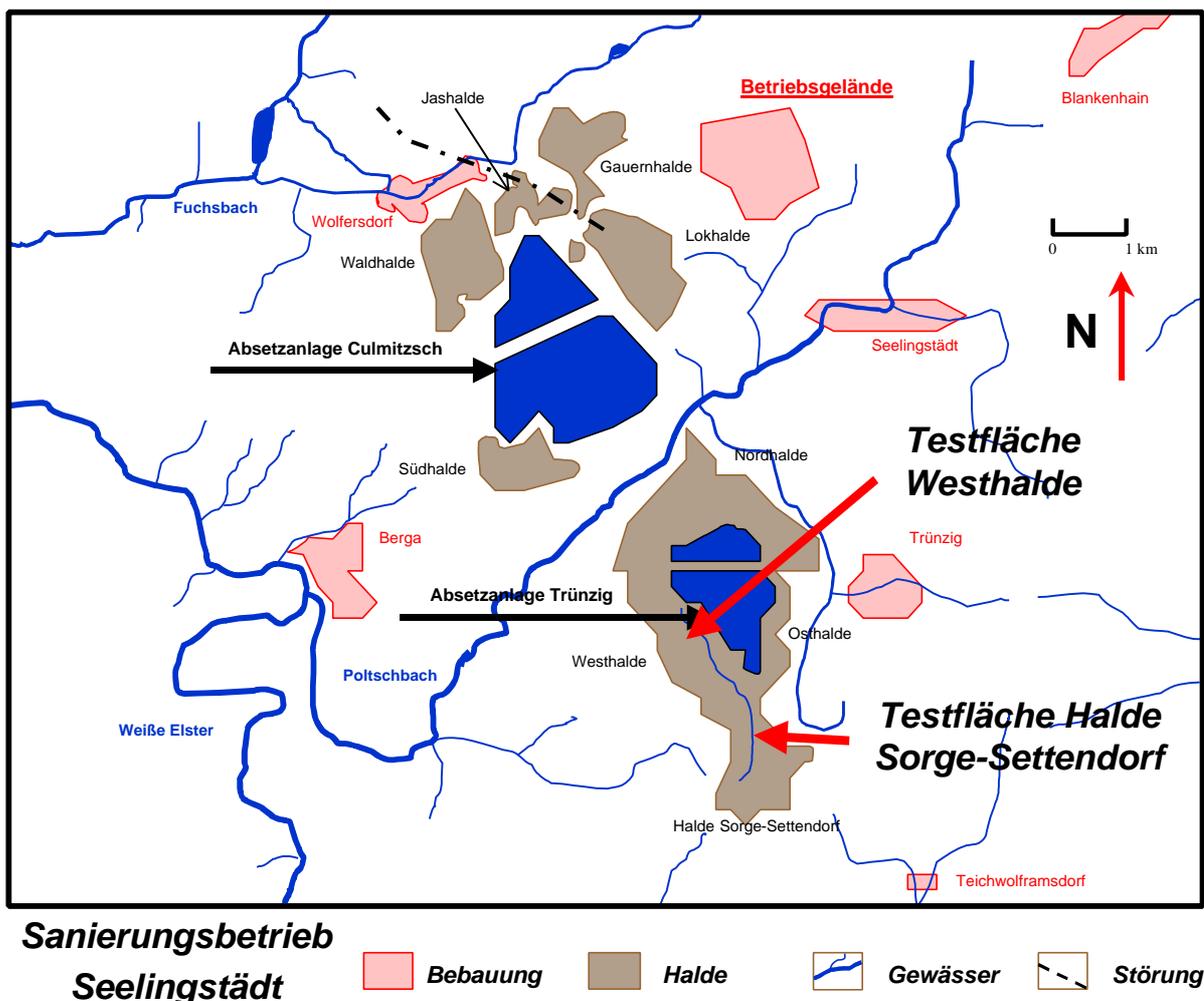


Abb. 2.1: Überblick über den Bereich des WISMUT-Sanierungsbetriebes Seelingstädt mit Lage der beiden Testflächen (schwarze Pfeile weisen auf IAA's hin)

von Sorge-Settendorf liegt mit 400 m über NN auf dem höchsten Punkt (WISMUT, 1999). Das Untersuchungsgebiet wurde ausgewählt, weil eine entsprechende Geochemie zur Untersuchung von Mobilität und Biotransfer des Urans Voraussetzung ist. Zudem sind die Uranbergbaufolgelandschaften zentrales Thema einer Bio-Geo-Forschungsgruppe an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena. In diesem Rahmen sollen Kriterien für nachfolgende Modellexperimente ermittelt werden.

Die **Geologie** des Seelingstädter Reviers wird durch die Randschichten des Zechstein und die konglomeratische Randfazies des Buntsandstein geprägt, die in der Struktur des „Culmitzscher Halbgrabens“ in ältere, diskordant gelagerte und präzechsteinisch erodierte ordovizische Tonschiefer der Phycoden- bis Frauenbachfolge eingebettet sind (SCHULZE, 1993, Abb. 2.2). Dieser schmale Deckgebirgsrest fällt generell mit 2-3° nach Nordwesten ein und ist zudem nach Nordosten gegen die Culmitzscher und Pohlener Störung geneigt (WISMUT, 1999). In Tab. 2.1 ist die Lithostratigrafie des Culmitzscher Halbgrabens vereinfacht dargestellt.

Typisch für die Zechsteinablagerungen ist eine Wechselfolge von rotbraunen Sandsteinen, Schluffsteinen und Tonsteinen. Besonders markant ist der teils dolomitisierte „Culmitzscher Sandstein“ mit hohen Feldspatanteilen, der von zwei grauen, marinen Schichtpaketen aus vor allem dunklen, kohlenstoffreichen Tonsteinen eingeschlossen wird. Diese beiden „Erzhorizonte“ (UGF und OGF) enthalten Uran in unterschiedlichen Konzentrationen und wurden durch die WISMUT abgebaut. Das organische Material war auch bei der Entstehung der Uranlagerstätte von Bedeutung (GELETNEKY & BÜCHEL, 2002). Das Uran ist hier primär adsorptiv an organisch-tonige Substanzen gebunden (WISMUT, 1999). In den Tonsteinen tritt das Uran überwiegend in Form feindisperser Uranschwärze auf (WISMUT, 1999). Häufig fanden sich im Bereich der abgebauten Oxidationszone Sorge/Culmitzsch auch Uranglimmer (Tobemit, Autunit), daneben existiert eine weit verbreitete Sulfidmineralbildung mit den Hauptkomponenten Blei, Zink, Kupfer und Arsen sowie Kobalt, Nickel, Antimon und Eisen. Im Bereich von Trünzig/Sorge-Settendorf bestand nur die Obere Graue Folge (OGF) als Träger des oberen Erzhorizontes. Die Elementgehalte der Oberen Grauen Folge sind in Tab. 2.2 zusammengestellt, diese Gehalte sind der Ausgangspunkt für alle weiteren boden- bzw. geochemischen Arbeiten. Die Schiefertone der OGF bestehen aus Tonmineralen, Sericit, Muskowit, Quarz, wenig Feldspat, Carbonat und erdigem Roteisen (C & E CONSULTING, 1995). Die Entstehung der Uranlagerstätte im Zechstein ist umstritten, die Mehrheit der Bearbeiter geht von einer sedimentären, syngenetischen Entstehung aus (WISMUT, 1999).

Ein Überblick zur Geologie des gesamten ostthüringischen Uranbergbaugesbietes (Seelingstädter & Ronneburger Revier) findet sich bei GELETNEKY & BÜCHEL (2002).

Die dominierenden Bodentypen der Region sind Parabraunerde-Pseudogley und Pseudogley-Braunerde, die auf Löss(lehm) oder lössartigem Schuttsubstrat entstanden (RAU & DAENECKE, 1995); es herrscht Ackernutzung vor. Darüber hinaus kommen im Schiefergebiet Braunerden und Ranker-Braunerden, im Zechsteingebiet Pelosole, Rendzinen und Pararendzinen sowie im Buntsandsteingebiet Braunerden und Podsol-Braunerden vor. Auf Terrassen und in Tälern finden sich Braunerden und Vegen. Pseudovergleyung tritt auch auf den anthropogenen Haldenböden auf.

Tab. 2.1: Lithostratigraphie des Culmischer Halbgrabens bei Trünzig (verändert nach SCHULZE, 1993), erzführend sind OGF und UGF

Stratigraphie		Symbol	Lithologie	Mächtigkeit bei Trünzig [m]
Quartär	Hanglehm Auelehm Schotter	Qh	Lehm, Gerölle, Kies, Sand	0,5 - 3
	Lösslehm	Qp	Lehm, Schluff	0 - 8
Trias	Buntsandstein	T	Sandstein geröllführend („Kies“)	13 - 20
Perm (Zechstein)	Obere Letten	OL	Tonsteine, bunt	4 - 9
	Plattendolomit	CA3	Dolomit, z. T. erodiert oder ver- wittert	0 - 5
	Obere Rote Folge	ORF	Sandsteine, rot	9 - 16
	Obere Graue Folge (erzführend)	OGF	Tonsteine, grau Sandsteine, grau	4 - 9
	Culmischer Sandstein	CS	Sandsteine, rot	7 - 31
	Untere Rote Folge	URF	Sandstein, rot	0,5 - 12
	Untere Graue Folge erst in Culmisch vorhan- den; erzführend	UGF	Dolomit Tonsteine, grau Sandsteine, grau	0
	Basiskonglomerat	BK	Konglomerat, grau	0 - 7
Ordovizium	Phycodenschiefer	OPhs	Tonschiefer phyllit., sandig, gebändert	600
	Magnetitquarz	OPhq	Quarzit, grauwackenartig	7
	Dachschiefer	OPhd	Tonschiefer, phyllit.	250
	Frauenbach- schichten	OFr	Phyllite, grau- grünviolett	> 600

Tab. 2.2: Elementgehalte der Oberen Grauen Folge (OGF) und des Oberen Flözes der OGF (Regionalclark = gewogene Mittel aus 2257 Proben), aus WISMUT (1999)

	Ra Bq/g	U [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Co [mg/kg]	Ni [mg/kg]	As [mg/kg]	S ²⁻ [%]
OGF	0,7	25	508	1153	194	26	50	131	0,29
Regional- clark	0,3	16	114	264	56	14	32	38	017
Oberes Flöz [g/t] (Haufwerk)	k.A.	800	740	1740	436	61	170	k.A.	k.A.

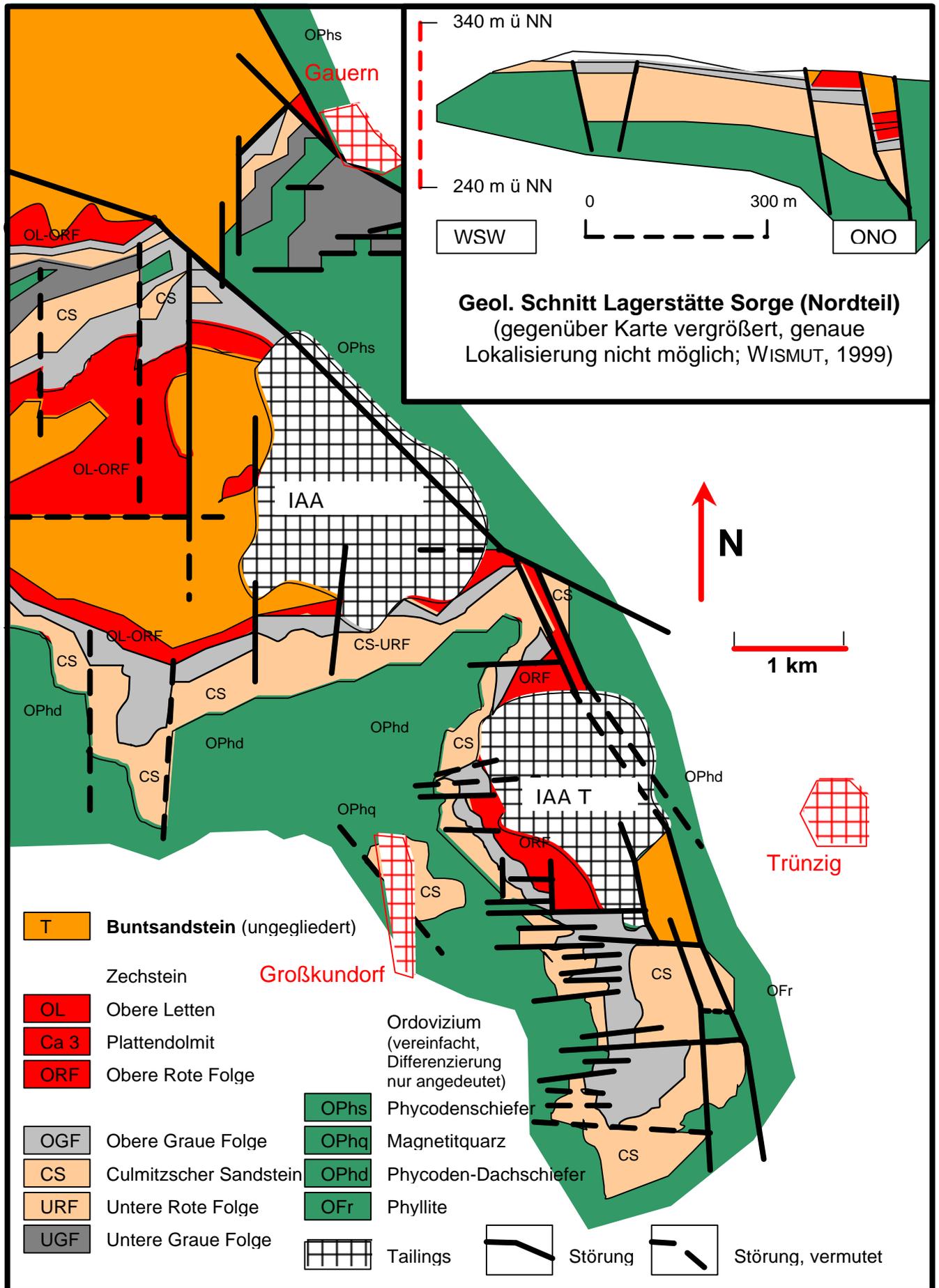


Abb. 2.2: Geologie des Culmischer Halbgrabens (SCHULZE, 1993; WISMUT, 1999)

Im Rahmen des Uranerzbergbaues wurden im Seelingstädter Revier je nach Zählweise drei bzw. vier Tagebaue (Sorge-Settendorf und Katzendorf-Trünzig; Gauern; Culmitzsch) angelegt. Um diese Tagebaue herum wurden mächtige Haldenkörper und auch Dämme aufgeschüttet (Abb. 2.1). Dies ermöglichte eine Folgenutzung der Tagebaurestlöcher als Schlammteiche für Aufbereitungsrückstände (Industrielle Absetzanlagen - IAA's).

Die stoffliche Zusammensetzung der **Halden** (vgl. Abb. 2.1) schwankt im Gebiet stark: Ton, Tonsteinersatz und Schluff 35 bis 55 Prozent, Sand und Sandsteinersatz 20 bis 30 Prozent, Bruchstücke von Sandstein, Tonstein, Dolomit, Quarz und Tonschiefer 25 bis 50 Prozent (WISMUT, 1999). Die Halden um den Tagebau Trünzig bestehen nur aus den Deckschichten über dem ersten Erzhorizont: Im Umfeld der Industriellen Absetzanlage (IAA) Trünzig dominieren Gesteine des Buntsandsteins und der Oberen Roten Folge, untergeordnet treten auch Gesteine des Plattendolomits, der Oberen Grauen Folge sowie der quartären Ablagerungen auf (C & E CONSULTING, 1995, Tab. 2.1). Z. T. wurden Nebengesteine mit beträchtlichen Urangehalten auf die Halden verbracht, woraus sich die teilweise deutlich erhöhte Radioaktivität erklären lässt.

2.1.2. Westhalde

Für die Untersuchungen wurde ein 4 ha großes quadratisches, flachwelliges Areal im Bereich der Westhalde (Abb. 2.1 und 2.3) ausgewählt, die eine der größten Halden im Gebiet ist (90 ha Aufstandsfläche, 9 Mio. m³ Volumen (BRENK SYSTEMPLANUNG, 1996)) und im Westen der Industriellen Absetzanlage Trünzig vorgelagert ist. Die Aufschüttung der Westhalde endete 1957. Ab 1964/65 wurden umfangreiche Erdbewegungs- und Planierungsarbeiten durchgeführt (C & E CONSULTING, 1995). Es wurden vor allem Planierungsarbeiten zum Haldenabtrag und zum Auffüllen von Vertiefungen durchgeführt, um sanft geneigte bis ebene Flächen für die Landwirtschaft zu schaffen. Zu diesem Zweck wurden z. T. auch noch vorhandene natürliche Bodenbildungen abgetragen (WISMUT, 1999). Das Haldenplateau ist von zweischürigen Fettwiesen mit zeitweiliger Beweidung bedeckt. Im Bereich der Böschungen ist die Halde bewaldet. Insgesamt wurden hier in quadratischem Raster 25 Messflächen (je 9 m²) im Abstand von 50 Metern für die Boden- und Pflanzenprobenahme eingerichtet (siehe Abschnitt 2.3.2.).

2.1.3. Halde Sorge-Settendorf

Ein weiteres Areal von 1 ha Größe (Abb. 2.3) wurde im Bereich der Halde Sorge-Settendorf (südlich der Industriellen Absetzanlage Trünzig) angelegt. Hier war laut WISMUT-Umweltkataster (1996) mit gegenüber der Testfläche auf der Westhalde erhöhten Urangehalten zu rechnen. In diesem Bereich begannen 1951 die Tagebauaktivitäten der WISMUT (WISMUT, 1999). 1962 bis 1965 erfolgten umfangreiche Wiederurbarmachungsarbeiten (C & E CONSULTING, 1995). Die Aufstandsfläche der Halde beträgt ebenfalls 90 ha (BRENK SYSTEMPLANUNG, 1996), sie überdeckt vorwiegend in geringer Mächtigkeit den ehemaligen Tagebau (Volumen 1,8 Millionen m³). Das Haldenplateau wird ebenfalls als Wirtschaftswiese genutzt. Auf diesem Plateau wurden neun weitere Parzellen für die Probenahme im Abstand von jeweils 50 Metern eingerichtet (siehe Abschnitt 2.3.2.).

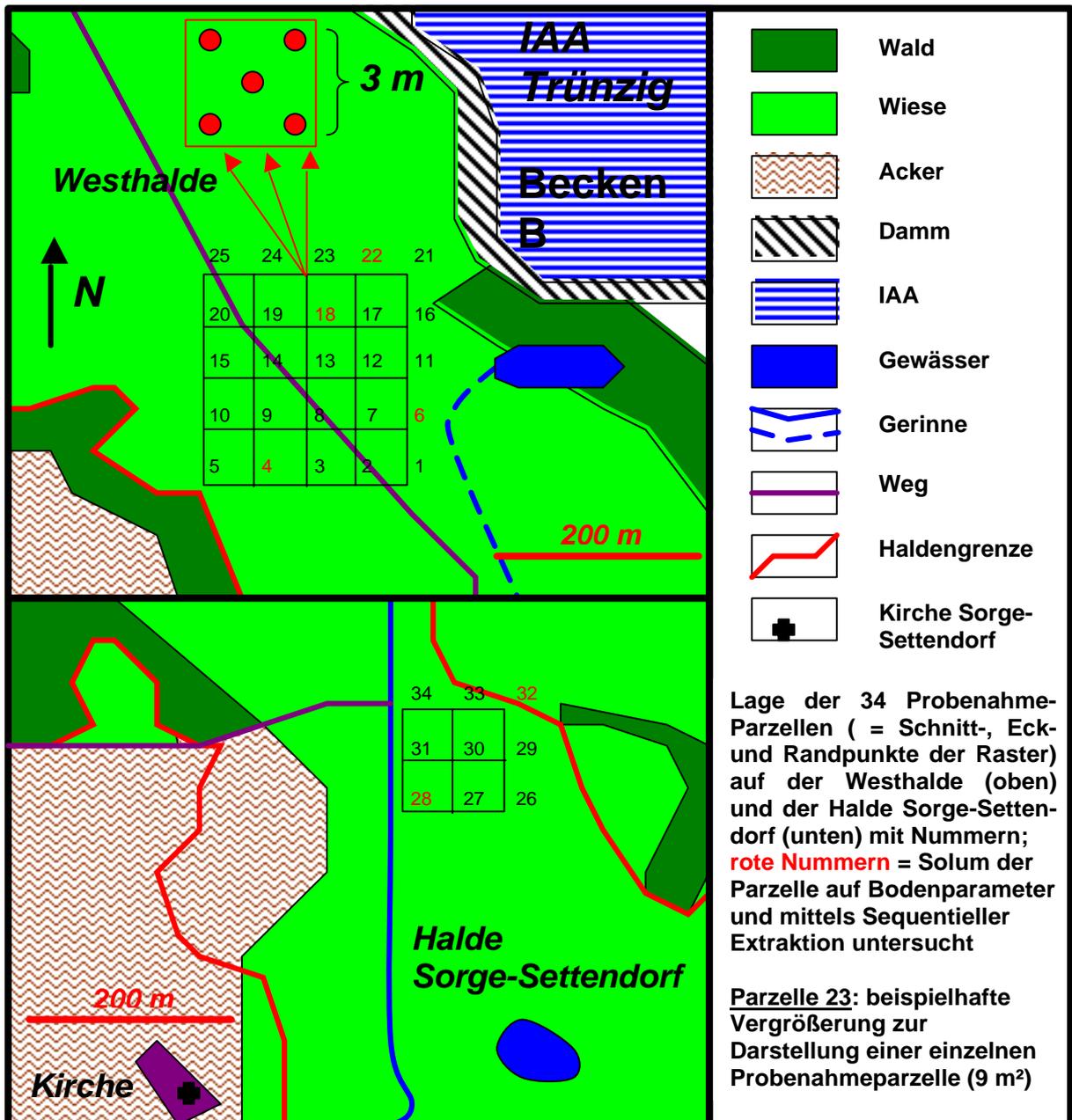


Abb. 2.3: Lage der 34 Untersuchungspartellen auf den Halden (Quadrate mit 50 m Seitenlänge entsprechen *nicht* den Partellen, Partellen von 3 x 3 m sind jeweils 50 m voneinander entfernt)

2.2. Elementauswahl

Laut WISMUT (1996, Umweltkataster, Tab. 2.3) treten auf den Plateaus der beiden Halden neben erhöhten Urankonzentrationen vor allem für Cadmium, Kupfer, Zink und Arsen Boden-Grenzwertüberschreitungen auf (bei Bezugnahme auf BBODSCHV, 1999). Es wurden die in Tabelle 2.3 genannten Elemente (außer Radium) für alle folgenden Untersuchungen herangezogen. Zusätzlich wurde das Element Chrom in die Untersuchungen mit einbezogen. Radionuklide wie Radium sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Der Gegenüberstellung mit den Daten der Gesamthalde

ist zu entnehmen, dass im Bereich des Testareals auf der Westhalde deutliche Erhöhungen der Schwermetallgehalte vorliegen.

Tab. 2.3: Schwermetall-Daten des WISMUT-Umweltkatasters (1996) zur Testfläche auf der Westhalde (0 - 1 m Tiefe, Königswasserextraktion)

	Ra-226	U	As	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
	[Bq/g]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Minimum (n=9)	0,33	6,8	81,6	0,5	19,0	78,3	40,8	22,8	104,0
Maximum (n=9)	1,28	30,4	211,3	15,2	59,2	119,0	101,8	69,6	1577,9
Mittel Testfläche	0,74	18,5	136,6	6,5	28,8	89,9	62,9	46,3	782,0
Mittel Gesamthalde	0,37	11,3	86,4	1,8	18,8	75,5	38,7	29,8	243,2

2.3. Methoden

2.3.1. Einmessung der Beprobungsflächen

Im Gebiet des Testareals auf der Westhalde wurde ein systematisches quadratisches Probenahmeraster (WESOLY, 1998) mit 25 Einzelparzellen angelegt, auf der Halde Sorge-Settendorf ein kleineres entsprechendes Areal mit neun Messpunkten (Abb. 3). Die Einmessung der Testfelder erfolgte mit Kompass, Fluchtstangen und Maßband. Hierbei konnten von der WISMUT-AG eingemessene Fixpunkte als Referenz verwendet werden. Der Abschlussfehler der Vermessungsarbeiten betrug in beiden Fällen weniger als 0,5 m. Alle Einzelpunkte wurden mit elektromagnetischen Unterflurmarken versehen.

2.3.2. Probenahme

Bodenprobenahme: Die Bodenbeprobung erfolgte im Winter 1997/1998. Hierbei wurden mittels PÜRCKHAUER-Bohrstock Sondierungen bis maximal 1 m Tiefe durchgeführt. Die Beschreibung des Materials erfolgte nach der Bodenkundlichen Kartieranleitung (AG BODEN, 1994, KA 4). Die zwei Oberbodenhorizonte (Oh und Ah) wurden mit dem Spaten beprobt. Für die tieferen Lagen konnte aufgrund der Entstehungsart durch Planieren keine Horizontierung festgestellt werden. Daher erfolgte hier eine tiefenproportionale Bodenbeprobung mit der PÜRCKHAUER-Peilstange. Auf jeder der 34 Messflächen von neun Quadratmetern Größe wurde an jeweils fünf Einzelpunkten (in Abb. 2.3 exemplarisch für Parzelle 23) in Anlehnung an KRAUß (1997) horizontweise/tiefenstufenweise Material entnommen und zu einer Mischprobe für den jeweiligen Horizont bzw. die jeweilige Tiefenstufe vereinigt (SCHLICHTING et al., 1995).

Pflanzenprobenahme: Für die Untersuchungen wurden drei dominante dikotyle Arten neben den Gramineen der Fettwiesengesellschaft (v. a. *Festuca pratensis* – Wiesen-Schwingel) ausgewählt: *Trifolium repens* (Weißklee) und *Trifolium pratense* (Wiesenklee) als Mischprobe, *Taraxacum officinale* (Gemeiner Löwenzahn) sowie *Achillea millefolium* (Schafgarbe). Die Gräser wurden wie der Klee in Form von Mischproben geerntet. Die erste Probenahme wurde am 27. April 1998 auf der Westhalde und am 4. Mai 1998 auf der Halde Sorge-Settendorf auf den insgesamt 34 Parzellen von jeweils 9 m² Größe durchgeführt. Die zweite Probenahme erfolgte am 22. September 1998 (Westhalde) bzw. am 29. September 1998 (Halde Sorge-Settendorf). Hierbei wurde darauf geachtet, dass die jeweilige Parzelle für jede Pflanzenart möglichst homogen, d. h. auf der gesamten Fläche von 9 m² beprobt wurde. Darüber hinaus erfolgte immer eine Vegetationsaufnahme nach BRAUN-BLANQUET (1964), um die Flächenanteile der Einzelspezies quantifizieren zu können.

2.3.3. Probenvorbereitung:

Bodenproben: Die Bodenproben wurden luftgetrocknet und anschließend auf 2 mm Korngröße abgesiebt, der so gewonnene Feinboden wurde für die weiteren Untersuchungen herangezogen. Die Bestimmung des Skelettanteiles erfolgte mittels Waage.

Pflanzenproben: Das Material wurde sortiert, um Beimengungen anderer Arten sowie vertrocknete Blätter zu entfernen. Anschließend erfolgte die Lufttrocknung.

2.3.4. Bestimmungsgrößen:

2.3.4.1. Bodenphysikalische Parameter

- **Korngrößenanalyse** nach KÖHN (DIN 19683 Blatt 1 und 2): Nasssiebung der Fraktionen 0,063-2,000 mm, Pipettanalyse der Fraktionen < 0,063 mm; Dispergierung mit (NaPO₃)₆ und NaCO₃

2.3.4.2. Bodenchemische Parameter (ohne Schwermetalle)

- **KAK_{pot}:** Bestimmung der potentiellen Kationen-Austausch-Kapazität (AK_{pot}) an carbonathaltigen Böden nach MEHLICH (MB BZE im Wald E.2.2., 1990)
- **CaCO₃:** Schnellbestimmung des Carbonatgehaltes mittels Scheibler-Apparatur (Zerstörung mit HCl; gasvolumetrische Bestimmung des entwickelten CO₂ unter Berücksichtigung des Temperatur- und Druckeinflusses) (SCHLICHTING et al. 1995)
- **pH-Werte:** Bestimmung erfolgte mit einem Metrohm pH-Meter in 0,01 molarer CaCl₂-Lösung (MB VDLUFA Bd. I A 5.1.1, 1991)
- **C_{org}:** Bestimmung des organischen Kohlenstoffes mittels Elementaranalyse

- **N_t**: Bestimmung von Gesamtstickstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse) DIN ISO 13878
- **P_{CAL}**: Bestimmung von Phosphor im Calciumacetatlaktatauszug (CAL) (MB VDLUFA Bd. I A 6.2.1.1)
- **K_{CAL}**: Bestimmung von Kalium im Calciumacetatlaktatauszug (CAL) (MB VDLUFA Bd. I A 6.2.1.1)
- **Mg_{verf.}**: Bestimmung des pflanzenverfügbaren Magnesiums im CaCl₂-Auszug (MB VDLUFA Bd. I A 6.2.4.1)

2.3.4.3. Schwermetallbestimmung in Böden und Pflanzen

2.3.4.3.1. Aufschluss- und Extraktionsverfahren

a) Königswasserextraktion

Die häufig verwendeten Begriffe „Totalaufschluss“ bzw. „Ermittlung von Gesamtbodengehalten“ sind für die Königswasserextraktion (siehe Abb. 2.4) nicht ganz korrekt. Allerdings ist das Verfahren (MB VDLUFA Bd. I A 2.4.3.1) wesentlich einfacher handhabbar und in der Routineanalytik weiter verbreitet als ein wirklicher

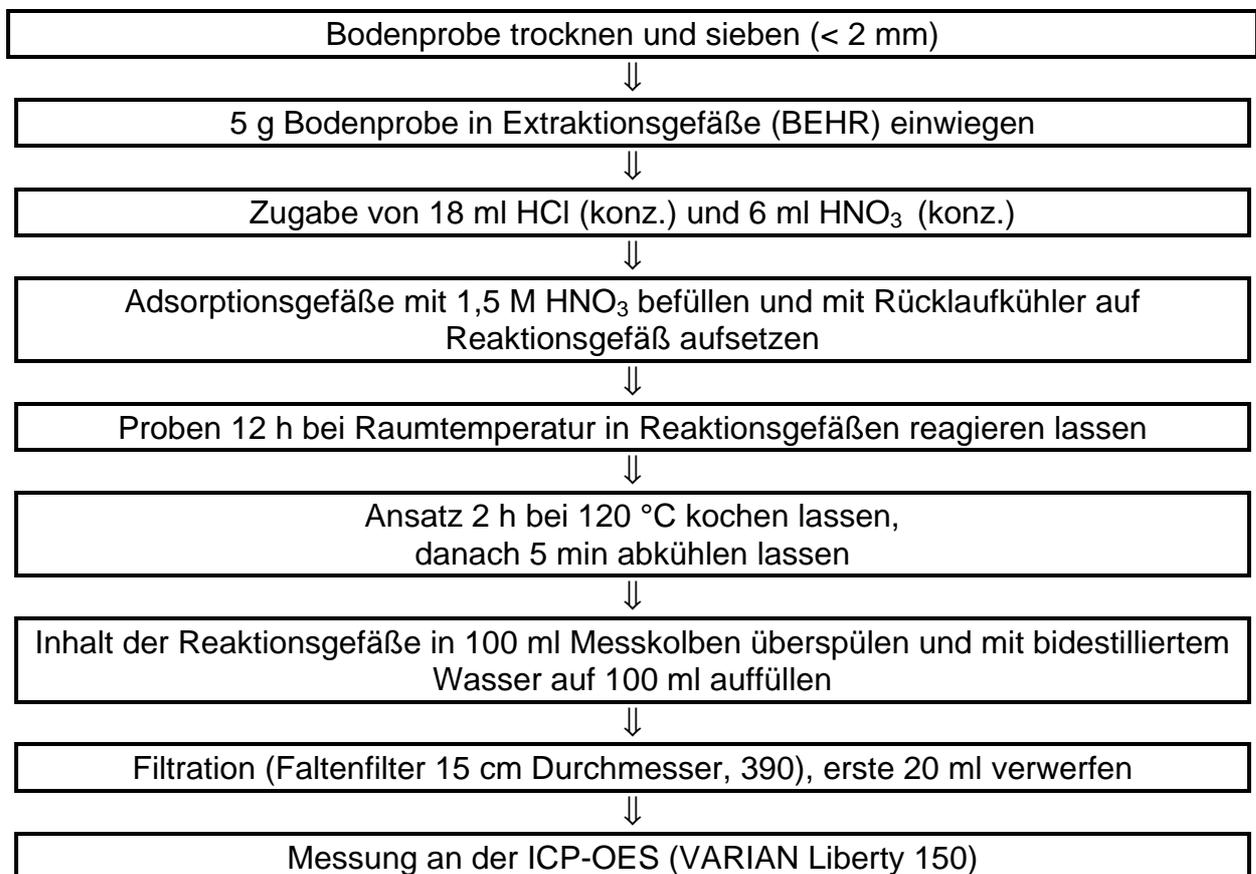


Abb. 2.4: Standardanalysenschema der Königswasserextraktion

Totalaufschluss mit einem Säuregemisch aus Salpetersäure, Flusssäure und Perchlorsäure (siehe auch Abschnitt 3.3.). Mit dem Königswasserextrakt werden die Schwermetalle nicht vollständig in Lösung gebracht (LEWANDOWSKI et al., 1997). Der prozentuale Anteil der mittels Königswasser extrahierten Schwermetallfraktion am Schwermetallgesamtgehalt hängt von der Bodenart und dem jeweiligen Schwermetall ab. Nach HORNBERG & LÜER (1999) beträgt der Königswasseranteil am Gesamtgehalt für folgende Elemente im Mittel: Arsen 80 Prozent, Cadmium 91 Prozent; Kobalt 89 Prozent, Chrom 70 Prozent, Kupfer 95 Prozent, Nickel 94 Prozent, Blei 78 Prozent, Zink 91 Prozent. Dennoch werden im folgenden der Einfachheit halber die mit der Methode ermittelten Werte als Gesamtbodengehalte bezeichnet. Als Synonym wird auch der Begriff „pseudototale Gehalte“ verwendet.

b) Bestimmung der mobilen Elementfraktionen mittels Ammoniumnitratextraktion

Die Extraktion von Böden mit 1 M Ammoniumnitratlösung (DIN 19730, Abb. 2.5) ist eine Möglichkeit, die Mobilität von Schwermetallen in Böden zu bestimmen (PRÜß, 1992). Daher ist die Methode (wie auch die Königswasserextraktion) in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) in Form von Maßnahmen- und Prüfwerten verankert, bei deren Überschreitung gezielte Untersuchungen oder Sanierungsschritte einzuleiten sind. Zur Eignung der Methode für die Prognose der Pflanzenverfügbarkeit von Uran liegen bisher keine Literaturdaten vor.

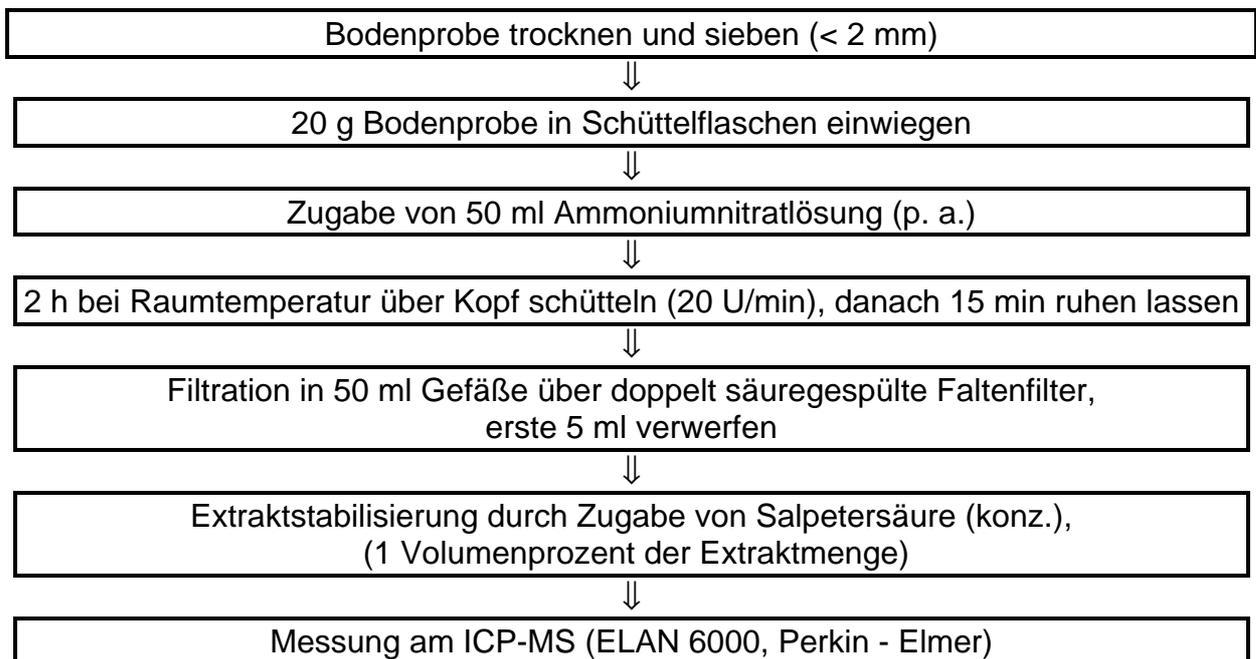


Abb. 2.5: Standardanalytisches Schema der Ammoniumnitratextraktion

c) Sequentielle Extraktion nach ZELEN & BRÜMMER (1989)

Um Schwermetallanreicherungen bezüglich ihrer ökologischen Wirksamkeit in Böden charakterisieren zu können, ist es notwendig, die Bindungsformen der Metalle zu betrachten, um die Gehalte an mobilen, nachlieferbaren und fixierten

Schwermetallen abschätzen zu können. In Deutschland ist hierfür das optimierte sequentielle Verfahren nach ZEIEN & BRÜMMER (1989, Tab. 2.4) am gebräuchlichsten, das speziell für oxidierte, mäßig carbonathaltige bis carbonatfreie Böden aus mehreren älteren sequentiellen Prozeduren (z. B. TESSIER et al., 1979, SHUMAN, 1985) entwickelt wurde. In den ersten beiden Schritten erfolgt eine Fraktionierung nach der Mobilität, in den weiteren Schritten nach den Bindungsformen der Schwermetalle. Für die Bindungsformen von Uran sind bisher keine Datensätze, die mit diesem Verfahren ermittelt wurden, publiziert. Die siebte Fraktion (residual gebunden) wurde nur für sieben Proben in zwei Parallelen ermittelt, in der Regel wurde diese Fraktion durch Subtraktion der ersten sechs Fraktionen von den mit der Königswasserextraktion ermittelten Gehalten berechnet.

Tab. 2.4: Sequentielle Extraktion nach ZEIEN & BRÜMMER (1989)

Fraktion	Extraktionsmittel	Schütteldauer
1. mobil (F1)	1 M NH_4NO_3	24 h
2. leicht nachlieferbar (F2)	1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 6,0)	24 h
3. in Manganoxiden okkludiert (F3)	0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 6,0)	30 min
4. organisch gebunden (F4)	0,025 M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ (pH 4,6)	90 min
5. in schlecht kristallinen Fe-Oxiden okkludiert (F5)	0,2 M $\text{NH}_4\text{-Oxalatpuffer}$ (pH 3,25)	4 h
6. in gut kristallinen Fe-Oxiden okkludiert (F6)	0,1 M Ascorbinsäure im 0,2 M $\text{NH}_4\text{-Oxalatpuffer}$ (pH 3,25)	30 min (kochen)
7. residual gebunden (F7)	konz. HClO_4 + konz. HNO_3 + konz. HF	3 h (kochen)

d) Quantitative Bestimmung der Schwermetalle in Pflanzenproben mittels mikrowellenbeheiztem Druckaufschluss

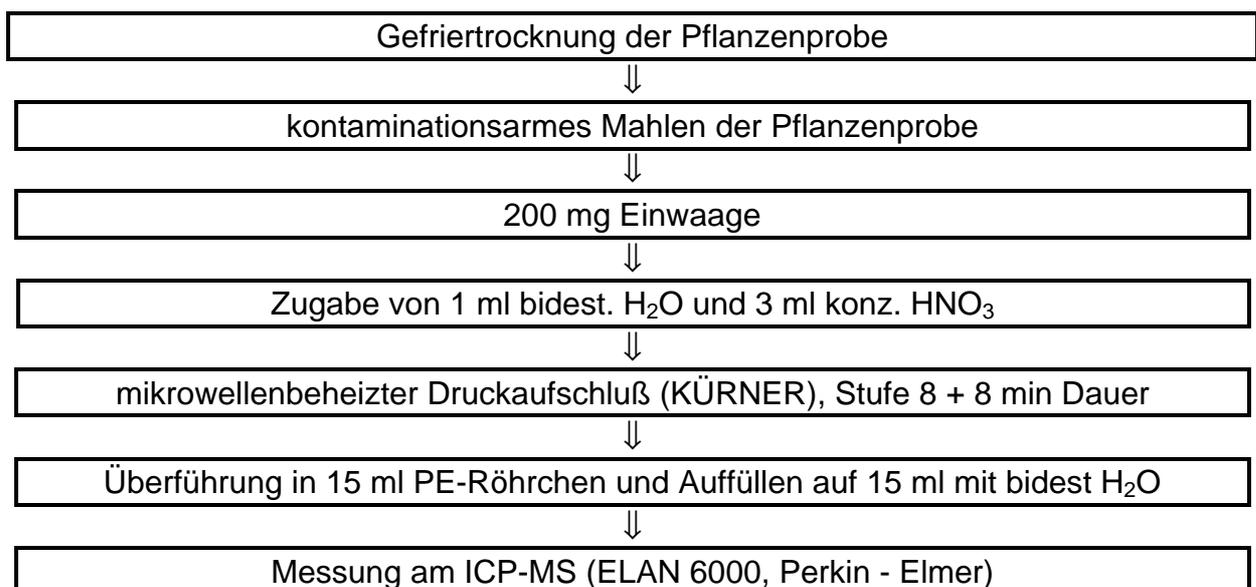


Abb. 2.6: Standardanalysenschema der Pflanzenaufschlüsse

Mittels des Mikrowellendruckaufschluss-Verfahrens in Kombination mit der ICP-MS lässt sich die aktuelle Pflanzenverfügbarkeit von Schadelementen wie Schwermetallen bestimmen (LEITERER et al., 1997; Abb. 2.6). Dies ist in Hinblick auf die Anreicherung toxischer Elemente in Nahrungsketten von besonderer Bedeutung. Da die betreffenden Elemente meist in geringen Konzentrationen in den Pflanzen vorliegen, ist die ICP-MS mit ihrer hohen Nachweiskraft für solche Untersuchungen besonders geeignet.

2.3.4.3.2. Messmethoden

a) ICP-OES

Das Verfahren basiert auf der Messung der Lichtemission eines flammenähnlichen Plasmas mit Ringstruktur, das durch einen Quarzbrenner (drei konzentrische Quarzrohre) erzeugt wird (ALLOWAY, 1999, HEIN & KUNZE, 1994). Ein Plasma ist ein heißes, neutrales und elektrisch leitendes Gemisch aus frei beweglichen Elektronen, positiven Ladungsträgern und elektrisch neutralen Atomen/Molekülen. Die Elektronen werden im ionischen Argon-Plasma (Argonfluss 11-15 l/min) mit einem hochfrequenten elektromagnetischen Feld von Induktionsspulen gekoppelt. Das Plasma wird durch den hindurchfließenden Strom geheizt, es entstehen lawinenartig Argonionen (Ar^+) und Elektronen. Die Probenlösung wird durch einen pneumatischen Zerstäuber in Aerosolform in die in der Messzone ca. 6500 K heiße Plasmafackel eingeführt. Die Atome und Ionen werden angeregt und geben ihre Energie in Form der Lichtemission ab. Die Differenz der Energiezustände bedingt die Wellenlänge der emittierten Strahlung. Die unterschiedlichen Emissionslinien werden für die Analyse genutzt. Das emittierte Licht wird nach der spektralen Zerlegung auf geeigneten Detektoren (Photomultiplier oder Halbleiterdetektoren) registriert und verstärkt. Die Signalauswertung erfolgt mittels PC. Die angewendeten Messbedingungen sind in Tabelle 2.5 dargestellt.

Tab. 2.5: Messbedingungen der ICP-OES für Schwermetallanalytik

Messgerät:	ICP-AES VARIAN Liberty 150, Serie II
Plasmaleistung:	1100 W
PMT Spannung:	750 V
Plasmagasstrom:	15 l/min
Hilfsgasstrom:	1,5 l/min
Zerstäubergasstrom:	1,5 l/min
Pumprate:	15 rpm
Einzelmessungen/Messwert:	3
Messzeit/Probe:	12 s
Spülzeit (Waschzeit):	10 s

b) ICP-MS

Die ICP-MS besteht aus der Kopplung eines Quadrupol Massenspektrometers mit einem waagrecht angeordneten ICP als Ionenquelle (HEIN & KUNZE, 1994). Auf diese Weise wird eine simultane Bestimmung nahezu aller Elemente des Periodensystems im ng/l-Bereich ermöglicht. Neben der enormen Nachweisempfindlichkeit zeichnet

sich die ICP-MS durch hohe Analysengeschwindigkeit und einen großen dynamischen Arbeitsbereich aus. Die im Argon-Plasma erzeugten Ionen werden einem sehr empfindlichen Detektor, dem Quadrupol-Massenspektrometer (Hochvakuum), zugeführt, das aus vier parallel angeordneten ca. 20 cm langen Stabelektroden besteht. Das Interface dient der Kopplung von ICP und MS: Durch zwei wassergekühlte Lochblenden (Konen) mit 1 mm Bohrungsdurchmesser gelangen die Ionen aus dem bei Normaldruck betriebenen Plasma über eine bei Unterdruck betriebene Zwischenstufe in die Ionenoptik (ebenfalls Hochvakuum). Hier werden die Lichtquanten aus dem Plasma abgefangen, während die Ionen zu einem dünnen Strahl gebündelt werden. An die Stäbe des MS wird eine aus Gleichspannung und hochfrequenter Wechsellspannung zusammengesetzte Spannung angelegt. Nach der Passage des Interface-Systems, fliegen die in der ICP-Fackel erzeugten Ionen auf einer Spiralbahn durch das Stabsystem. Hier erfolgt die Auftrennung der Ionen nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis. Unter definierten Bedingungen gelangen nur Ionen gleicher Massenzahl pro Ladung durch das Quadrupolfeld. Nur Ionen mit begrenzter Schwingungsamplitude erreichen den Detektor am Ausgang des Massenfilters und erzeugen einen elektrischen Impuls, der mit einem Vorverstärker verstärkt wird. Ionen mit instabiler Bahn gehen der Messung verloren. Störungen entstehen vor allem durch Matrixeffekte und durch Molekülionen: Diese können nicht von einwertigen Ionen gleicher Massenzahl unterschieden werden ($^{40}\text{Ar}^{12}\text{C} = ^{52}\text{Cr}$). Die angewendeten Messbedingungen sind in Tabelle 2.6 dargestellt.

Tab. 2.6: Messbedingungen ICP-MS für Schwermetallanalytik (Ammoniumnitratextraktion und sequentielle Extraktion, Veränderungen für Pflanzenaufschlüsse in eckigen Klammern [])

Messgerät:	ICP-MS ELAN 6000 (Perkin Elmer Sciex)
Plasmaleistung:	1100 W
Plasmagasstrom:	15 l/min
Hilfsgasstrom:	1 l/min
Zerstäubergasstrom:	0,86 l/min
Signalauswertung:	Peaksprung (Peakmaximummethode, 1 Punkt/Peak)
Auflösung:	0,86 amu bei ^{103}Rh
Integrationszeit/Messpunkt:	50 ms [40 ms]
Integrationen/Einzelmessdurchlauf:	20
Einzelmessungen/Messwert:	5
Messzeit/Probe:	60,2 s
Probenvorspülzeit:	15 s (48 U/min) // 40 s (24 U/min) [15 s (48 U/min) // 45 s (24 U/min)]
Zwischenspülzeit (Waschzeit):	30 s (48 U/min) [50 s (48 U/min)]
Interner Standard:	^{103}Rh (20 µg/l)

2.3.4.3.3. Kalibration, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Kalibration bei der Königswasserextraktion wurde mittels dreier matrixangepasster externer Multielement-Standards durchgeführt. Die Kalibration aller Extraktionslösungen, die an der ICP-MS gemessen wurden, erfolgte mit einer in drei unterschiedlichen Konzentrationsstufen aufgestockten Probenextraktionslösung.

Zur Addition wurde der Multielementstandard ICP-Multielementstandard VI (Merck) verwendet. Als interner Standard fungierte bei allen Analysen (ausgenommen die Königswasserextraktion) Rhodium.

Tabelle 2.7 zeigt Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Königswasserextraktion, die (wie auch bei allen weiteren Extraktionsverfahren) nach der Leerwertmethode (DIN 32645, $p=0,95$; $k=3$) ermittelt wurden. Die Bestimmungsgrenzen der Königswasserextraktion sind für die weitere Auswertung kaum relevant, weil sie nur in seltenen Fällen (nur bei Cadmium) unterschritten wurden.

Tab. 2.7: Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der Königswasserextraktion (ICP-OES)

Element	NWG [mg/l]	NWG [mg/kg]	BG [mg/kg]
Arsen	0,049	1,9	5,8
Blei	0,020	0,79	2,4
Cadmium	0,0014	0,28	0,83
Chrom	0,0032	0,64	1,9
Kobalt	0,0032	0,65	1,9
Kupfer	0,0015	0,30	0,90
Nickel	0,0075	1,5	4,5
Uran	0,049	2,0	5,9
Zink	0,0019	0,39	1,2

Tabelle 2.8 zeigt Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Ammoniumnitratextraktion, die im allgemeinen wesentlich niedriger liegen, als diejenigen der Königswasserextraktion. Die niedrigsten Werte ergaben sich für das Uran, was auf die sehr niedrigen Blindwerte für dieses Element zurückzuführen ist. Für Zink wurden aufgrund erhöhter Blindwerte hohe Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ermittelt, letztere wurde allerdings nur in sieben Bodenproben unterschritten. Für Chrom lagen hingegen die Messwerte nur in Ausnahmefällen über der Bestimmungsgrenze. In den tieferen Horizonten lagen die Messwerte für Arsen und Blei häufig unter der Bestimmungsgrenze. Uran ließ sich in der Regel gut messen.

Tab. 2.8: Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der Ammoniumnitratextraktion (ICP-MS)

Element	NWG [$\mu\text{g/l}$]	NWG [$\mu\text{g/kg}$]	BG [$\mu\text{g/kg}$]
Arsen	0,094	2,4	7,0
Blei	0,063	1,6	4,8
Cadmium	0,016	0,40	1,2
Chrom	0,13	3,2	9,5
Kobalt	0,0052	0,13	0,39
Kupfer	0,040	1,0	3,0
Nickel	0,13	3,4	10
Uran	0,0035	0,088	0,26
Zink	3,75	94	281

Eine große Bedeutung hatten die Bestimmungsgrenzen für die Auswertung der Messergebnisse der Pflanzenproben von den Haldenstandorten nur für die Elemente Blei und Arsen (Tab. 2.9). Uran ließ sich aufgrund der niedrigen Blindwerte wider Erwarten in knapp 99 Prozent der Pflanzenproben problemlos messen.

Tab. 2.9: Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der Pflanzenaufschlüsse (ICP-MS)

Element	NWG [$\mu\text{g/l}$]	NWG [$\mu\text{g/kg}$]	BG [$\mu\text{g/kg}$]
Arsen	0,069	26	78
Blei	0,046	17	52
Cadmium	0,013	4,9	15
Chrom	0,067	25	76
Kobalt	0,0052	2,0	5,9
Kupfer	0,065	24	73
Nickel	0,093	35	105
Uran	0,0019	0,71	2,1
Zink	0,67	252	756

Tab. 2.10: Gegenüberstellung von Mess- und zertifizierten Werten der Bodenproben (bzw. Mess- und Ringversuchsmittelwerten für die Probe „lufa“)

Element	Probe	gemessene Konz. [mg/kg]	zertifizierter Wert [mg/kg]*	Vertrauensbereich
Arsen	brm 01	147	160,5	112,3 - 208,7
	brm 03	13,4	11,5	7,02 - 15,98
	soil 7	5,4	13,4	12,5 - 14,2
Cadmium	brm 01	24,4	27,4	23,3 - 31,5
	brm 03	30,6	36,5	31,2 - 41,9
	lufa	< BG	0,28	
Chrom	brm 01	106	107,5	84,9 - 130,1
	brm 03	5280	6010	5108 - 6912
	soil 7	50,8	60	49 - 74
	lufa	37,6	33,4	
Kobalt	soil 7	8,1	8,9	8,4 - 10,1
Kupfer	brm 01	184	181	153,8 - 208,2
	brm 03	508	592	503,2 - 680,8
	soil 7	10,9	11	9,0 - 13
	lufa	21,7	21,8	
Nickel	brm 01	64,8	68	57,8 - 78,2
	brm 03	189,3	221,6	179,3 - 242,7
	soil 7	23,9	26	21 - 37
	lufa	27,7	26,85	
Zink	brm 01	932	995,9	847 - 1145
	brm 03	2620	2850	2422 - 3278
	soil 7	106,4	104	101 - 113
	lufa	56,8	69,3	

*oder Ringversuchs-Mittelwert

2.3.4.3.4. Analytische Qualitätssicherung

Die Königswasserextraktion und der Mikrowellendruckaufschluss wurden im Labor mittels zertifizierter Proben oder Ringversuchsproben überprüft. Eine solche Überprüfung war für die Ammoniumnitratextraktion und die sequentielle Extraktion nicht möglich, weil hierfür zertifizierte Materialien (noch) nicht erhältlich sind.

a) Qualitätssicherung Königswasserextraktion

Tabelle 2.10 ist zu entnehmen, dass die Messwerte im allgemeinen gut mit den zertifizierten Werten oder den Ringversuchsmittelwerten übereinstimmen. Eine Abweichung tritt bei der Probe soil 7 für das Arsen auf, wobei der Wert von 13,4 mg/kg jedoch nicht zertifiziert ist. Der Cadmiumwert für die Probe brm 03 ist etwas zu niedrig, wobei weder schlechte Parallelen noch ein hoher Blindwert als Ursache in Frage kommen. Der Kobaltwert für soil 7 liegt knapp außerhalb des Vertrauensbereiches, ein Messwert von 8,1 mg/kg anstelle von 8,9 mg/kg erscheint dennoch als akzeptabel.

Tab. 2.11: Gegenüberstellung von Mess- und zertifizierten Werten der Pflanzenproben (bzw. Mess- und Ringversuchsmittelwerten für die Probe IPE 124)

Element	Probe	gemessene Konz. [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	zertifizierter Wert [$\mu\text{g}/\text{kg}$]*	Vertrauensbereich
Arsen	VTL-2	930	969	897 - 1041
	IPE 124	362	414	333 - 495°
Blei	VTL-2	26558	22100	20900 - 23300
	BCR 62	29433	25000	23500 - 26500
	IPE 124	1071	881	696 - 1066°
Cadmium	VTL-2	1522	1520	1350 - 1690
	BCR 62	86,5	100	80 - 120
	IPE 124	39,3	55	37,6 - 72,4°
Chrom	VTL-2	1399	1870	1710 - 2030
	IPE 124	889	830	618 - 1042°
Kobalt	VTL-2	420	429	403 - 455
	IPE 124	306	263	207 - 319°
Kupfer	VTL-2	20363	18200	17300 - 19100
	BCR 62	44863	46600	44800 - 48400
	IPE 124	4708	4480	3820 - 5140°
Nickel	VTL-2	2060	1980	1770 - 2190
	IPE 124	1220	1053	859 - 1247°
Zink	VTL-2	42934	43300	41200 - 45400
	BCR 62	14325	16000	15300 - 16700
	IPE 124	18959	20200	18200 - 22200°
Uran	VTL-2	129	163	155 - 171

*oder Ringversuchs-Mittelwert

°Mittelwert \pm Standardabweichung

VTL-2 = Tabakblätter; BCR 62 = Olivenblätter; IPE 124 = Luzerne

b) Qualitätssicherung Pflanzenaufschlüsse

Alle Referenzproben wurden je dreimal aufgeschlossen. Für Blei traten bei den Referenzproben z. T. deutliche Überbefunde auf (Tab. 2.11): Die Werte lagen um 18 bis 22 Prozent über den zertifizierten Werten. Eine Ursache konnte hierfür nicht ermittelt werden. Chrom ließ sich in der Tabakblätter-Probe nur schlecht messen. Dies ist auf einen Anteil des Chroms an den residualen Gerüstsilikaten in der Aufschlusslösung zurückzuführen: Diese Silikatschleier treten häufig nach dem Mikrowellenaufschluss auf und führen zu Chrom-Minderbefunden. Für Kupfer (zertifizierter Wert plus 12 Prozent) und Zink (zertifizierter Wert minus 11 Prozent) traten je einmal leichte Abweichungen vom Vertrauensbereich auf.

Für Uran stand nur ein Probenmaterial VTL-2 (Tabakblätter) zur Verfügung. Der analysierte Wert von 129 µg/kg wurde durch eine zweite unabhängige Analyse (Aufschluss mit System Multiwave, Messung ELAN 6000) im Labor der TLL mit 128 µg/kg bestätigt. Wenn man die Richtigkeit des zertifizierten Wertes der Probe VTL-2 postuliert, lässt sich die Ursache für den 20-prozentigen Minderbefund evtl. analog zum Chrom in einer teilweisen Bindung des Uran an die silikatische Fraktion vermuten. In der Literatur konnten dazu jedoch keine Hinweise gefunden werden.

2.3.5. Statistische Auswertungen

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mit den Programmen *SPSS 10.0 for Windows* und *Microsoft Excel 2000*. Die Daten der Freilanduntersuchungen an Böden und Pflanzen wurden mit dem KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test auf Normalverteilung geprüft: 60 Prozent der Datensätze waren normalverteilt (wobei die durch den PEARSON-Testes ermittelten Ausreißer eliminiert wurden), insgesamt 93 Prozent normal- oder log-normalverteilt. Daher wurden im folgenden so weit wie möglich auch nicht-parametrische Tests eingesetzt. Die angewandten und im Text erwähnten Testverfahren sind bei BÜHL & ZÖFEL (2000) beschrieben.

Alle Proben wurden, soweit im Text nicht anders vermerkt, in zwei Parallelen aufgeschlossen und gemessen. Die in dieser Arbeit präsentierten Werte stellen das arithmetische Mittel dieser parallelen Messungen dar.

3. Schwermetalle in den Haldenböden

3.1. Allgemeine Charakterisierung der Böden

3.1.1. Einführung

In diesem Abschnitt soll zunächst die Entstehung der anthropogenen Haldenböden erläutert werden, wofür einerseits die zur Verfügung stehenden Unterlagen genutzt und andererseits Zeitzeugen befragt wurden. Danach wird eine Klassifikation dieser Bodenbildungen durchgeführt. Die bodenmechanischen und bodenchemischen Eigenschaften der Böden werden beschrieben. Die Körnung aller 34 Profile wurde mit der Fingerprobe ermittelt (AG Boden, 1994); für sechs, im folgenden „Referenzprofile“ genannte Profile wurde die Textur laboranalytisch untersucht. Die sechs Profile (davon vier auf der Westhalde, zwei auf der Halde Sorge-Settendorf) wurden entweder nach ihrer Belastung (besonders niedrig oder besonders hoch), nach ihrer geografischen Lage oder aufgrund von feldbodenkundlichen Kriterien ausgewählt. Auch die bodenchemischen Eigenschaften dieser sechs Referenzprofile wurden nach den in Abschnitt 2 (Material & Methoden) genannten Methoden besonders intensiv untersucht. Die Referenzprofile wurden überdies für die Untersuchung der Schwermetallbindungsformen herangezogen (Abschnitt 3.3.).

3.1.2. Ergebnisse und Diskussion

3.1.2.1. Genese der Haldenböden

Die Böden der verebneten Toplagen der beiden Halden sind eindeutig anthropogene Bildungen. Unterhalb der Graswurzelfilz- und Ah-Horizonte lassen sich aufgrund der großen Heterogenität der Substrate meist keine Horizonte im eigentlichen Sinne ausgrenzen. Dies ist einerseits auf die regellose Schüttung der Halden zurückzuführen: Es ist nicht rekonstruierbar, welches Abraummateriale auf welche Halde verbracht wurde (C & E CONSULTING, 1995). Andererseits wurden umfangreiche Haldenrekultivierungsarbeiten durchgeführt, bei denen im Bereich der Halde Sorge-Settendorf 1962 bis 1965 zahlreiche kleinere Halden planiert und eingeebnet wurden (C & E CONSULTING, 1995). 1964/65 wurden laut derselben Quelle umfangreiche Erdbewegungs- und Planierungsarbeiten im Bereich der Westhalde durchgeführt. Durch diese Vorgänge wurden die bergmännisch aufgehaldeten Substrate ein zweites mal durchmischt. Im Nordosten des Haldenkomplexes Sorge-Settendorf wurde zudem vor den Planierungsarbeiten eine Hausmülldeponie des Landkreises Greiz betrieben. Auf Einträge aus dieser Deponie, die außerhalb des Untersuchungsareales lag, bzw. auf dem Deponiebetrieb beruhen vermutlich die bei zwei PÜRCKHAUER-Sondierungen aufgetretenen geringen Mengen an Glas und Kunststoffmaterial.

Ein kleiner Teil der bereits rekultivierten Westhalde wurde 1975 bis zur ehemaligen Tagebausoale abgetragen, um Abdeckmaterial für den Spülstrand der IAA Trünzig zu gewinnen (ebenfalls WISMUT, 1999). Nach Aussage von einigen an allen Rekultivierungsarbeiten beteiligten Zeitzeugen (siehe Danksagung) bei einer Feldbegehung im Jahr 2002 war davon allerdings nicht der Bereich berührt, in dem für die vorliegende Untersuchung das 4 ha große Testareal angelegt wurde. Dem widerspricht eine interne, unveröffentlichte (allerdings nicht maßstabsgerechte)

Skizze der WISMUT, nach der doch die Parzellen 16, 21, 22 und 23 betroffen sein könnten. Eine exakte Klärung des Sachverhaltes erscheint nicht mehr möglich. Auch die Bohrstocksondierungen erbrachten diesbezüglich kein schlüssiges Bild.

Wesentlich ist, dass nach allen Planierungsarbeiten (der Wiederurbarmachung) *keine Abdeckung* im eigentlichen Sinne aus Böden der Umgebung (Humus, Lößlehm bzw. „Mutterboden“) auf die planierten Flächen ausgebracht wurde (GÖLDNER, 1973 und ZEITZEUGEN, 2002), weil das Haldenmaterial als „kulturfähig“ eingestuft wurde. Die Rekultivierungsmaßnahmen werden detailliert bei GÖLDNER (1973) beschrieben: Ackerbau war aufgrund der vielen Steine (z. T. größer 1 m³) unmöglich, mit Hilfe von Eggen wurde aber die oberste Schicht aufgelockert. Danach wurde eine Grunddüngung (Phosphor, Kalium, Stickstoff) ausgebracht. Die Aussaat musste dichter erfolgen als auf normalen landwirtschaftlichen Flächen. Im ersten Jahr wurde nur Steinklee (*Melilotus officinalis* (L.) Pallas), im folgenden Jahr eine Wiesenmischung ausgesät. Nach der Umwandlung der Haldenflächen in Grünland wurde Kompost, der im wesentlichen aus Geflügelkot, Sägemehl, Pferdemist und lockerer Erde gewonnen wurde, mehrfach (evtl. sogar langjährig bis 1990) ausgebracht, um die Humusbildung zu fördern und die Nährstoffversorgung zu verbessern (siehe auch GÖLDNER, 1966). Überdies wurde und wird auf den Flächen in großem Umfang Güllewirtschaft betrieben (ZEITZEUGEN, 2002 und eigene Beobachtungen). Zur Pflege der Flächen, die beweidet werden, werden zweimal jährlich Wiesenwalzen eingesetzt.

3.1.2.2. Klassifikation der Haldenböden

Im Normalfall finden sich auf allen Halden Böden der Horizontfolge Graswurzelfilz (= Oh)-Ah-jlCv1-jlCv2-jlCv3 (AG BODEN, 1994), wobei Cv1 bis Cv3 experimentell festgelegte Tiefenstufen kennzeichnen. Die Cv-Horizonte bestehen aus sandig-leh-

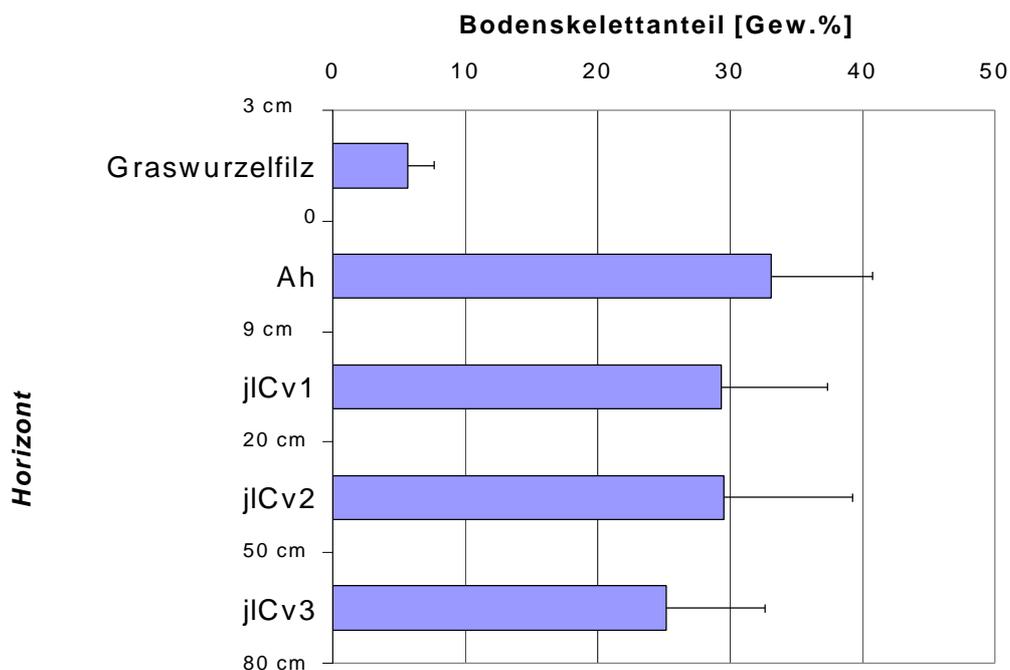


Abb. 3.1.1: Gemittelttes Tiefenprofil der Skelettanteile aller 34 Bodenprofile (Mediane mit MAD-Werten)

migem bis lehmig-sandigem Haldensubstrat. Damit sind die entstandenen Böden als anthropogene Ah-C-Böden anzusprechen. Weil der Carbonatgehalt der Böden in der Regel über 2 Prozent liegt (Tab. 3.1.2), erscheint eine Einstufung als anthropogene Pararendzinen gerechtfertigt. Die WRB-Nomenklatur (BAILLY & NIEDER, 2001) erlaubt eine Einstufung als „Anthropic Regosols“. In Senkenlagen treten schwache Pseudovergleyungen (siehe auch Abb. 3.1.2) der Pararendzinen auf. Dies ist auch auf starke Verdichtungen durch Kipperbefahrungen während der Verstärkung und auf den Planiererraupeneinsatz zurückzuführen. Z. T. ist in diesen Bereichen die Oberflächenvernässung monatelang zu erkennen.

3.1.2.3. Texturanalysen und Skelettanteile

Die Haldenböden sind mit **Skelettanteilen** ($\varnothing > 2$ mm) von durchschnittlich ca. 30 Gewichtsprozenten mittel grusig/steinig (SCHLICHTING et al., 1995). Abbildung 3.1.1 zeigt das gemittelte Tiefenprofil aller 34 Standorte. Während der Graswurzelfilz skelettarm ist, wurden für die Ah-Horizonte die höchsten Skelettanteile ermittelt. Dies ist sicher auch auf die Beprobung mit dem Spaten zurückzuführen, bei der gegenüber der Bohrstockbeprobung weniger Skelettverluste auftreten. Alle tieferen Horizonte wurden mit der PÜRCKHAUER-Peilstange beprobt. Der tiefste Horizont zeigt die geringsten Skelettanteile: Möglicherweise spielen hier Gesteinsverluste beim Herausziehen der Peilstange eine Rolle. Andererseits tritt der verminderte Skelett-

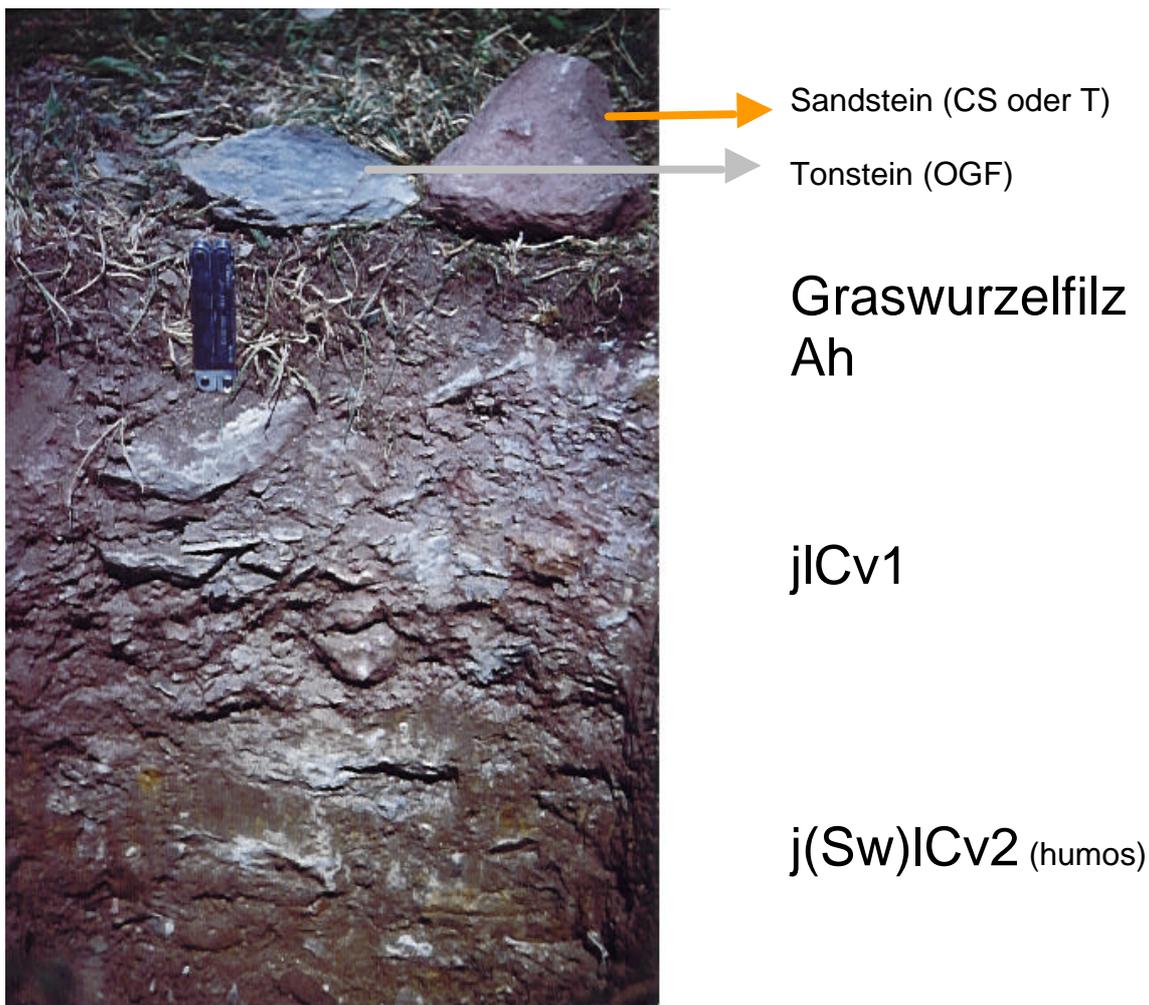


Abb. 3.1.2: Steiniges, schwach pseudovergleytes Bodenprofil mit Horizontfolge und typischen Gesteinen im Bereich der Westhalde (Senkenlage); Maßstab = 10 cm

gehalt der tiefsten Horizonte bevorzugt bei den neun Profilen der Halde Sorge-Settendorf auf. Dieser Befund lässt sich nur schwer erklären, weil auf der Halde Sorge-Settendorf mit einem sehr kleinräumigen Wechsel von planiertem und geschüttetem Material zu rechnen ist. Grus und Steine (kantig) sind sehr heterogen in den Profilen (Abb. 3.1.2) verteilt, wobei die Hauptkomponenten mesozoische Ton- und Sandsteine sind.

Die laboranalytisch bestimmten **Bodenarten** sind in Tabelle 3.1.1 zusammengestellt. Hierbei handelt es sich um die Bodenartenuntergruppen laut AG BODEN (1994). Bei allen Profilen mit Ausnahme von Profil 18 dominiert die Bodenartenhauptgruppe Lehm. Nur bei Profil 18 herrscht Schluff vor. Dieses schwach pseudovergleyte Profil nimmt auch hinsichtlich seines Schwermetallstatus eine Sonderstellung ein (siehe Abschnitt 3.3.). Der hohe Anteil feinerer Bestandteile (69 Prozent Partikel < 20 µm; entspricht mU und kleinere Korngrößen) im vierten Horizont führt zu den Staunässeerscheinungen (v. a. Rostflecken). Überdies ließ sich hier nur bis 50 cm Tiefe bohren, der dichtlagernde Untergrund kann ebenfalls stauend wirken.

Betrachtet man die Körnungssummenkurven (Beispiel siehe Anhang) der Profile, so verlaufen sie für alle Horizonte weitgehend parallel. Dieser Befund spricht (wie die Angaben bei GÖLDNER, 1973) gegen eine nachträgliche Abdeckung des Haldenmaterials, beispielsweise mit Lösslehm.

Tab. 3.1.1: Bodenarten der sechs Referenzprofile (Laboranalysen)

Horizont Nr.	<i>Westhalde</i>				<i>H. Sorge-Settendorf</i>	
	Profil 4	Profil 6	Profil 18	Profil 22	Profil 28	Profil 32
1	Ls2	Ls2	Lu	Uls	Slu	Ls2
2	Ls2	Ls2	Lu	Ls2	Slu	Ls2
3	Lu	Ls2	Uls	Sl4	Sl4	Ls2
4	Slu	Lu	Lu	Sl3		Lu
5	Slu	Slu		Slu		

3.1.2.4. Bodenchemische Parameter und Nährstoffe

Tabelle 3.1.2 zeigt die bodenchemischen Parameter für das Solum der vier repräsentativen Messparzellen (Referenzprofile) der Westhalde. Tabelle 3.1.3 enthält dieselben Angaben für zwei Referenzprofile der Halde Sorge-Settendorf. Neben diesen Daten stehen noch die pH-Werte für *alle 34* untersuchten *Gesamt-Bodenprofile* zur Verfügung, außerdem wurden für die *34 obersten (Graswurzelfilz)-Horizonte* die (verfügbaren) Mengenelemente (Phosphor, Kalium, Magnesium, Stickstoff) sowie der Anteil des organischen Kohlenstoffes bestimmt.

Betrachtet man zunächst die Mediane der **pH-Werte** getrennt nach den beiden Halden (Abb. 3.1.3), so ist für beide Haldenstandorte eine signifikante Zunahme (parametrische Tests wie auch nicht-parametrische Tests) mit der Tiefe zu erkennen. Der größte Sprung ist auf der Halde Sorge-Settendorf von der Auflage zum Ah-Horizont zu verzeichnen. Neben der natürlichen Versauerungstendenz mitteleuropäischer terrestrischer Böden (z. B. durch die Protonenproduktion von Pflanzenwurzeln bei der Nährstoffaufnahme sowie mikrobielle Oxidation) und dem

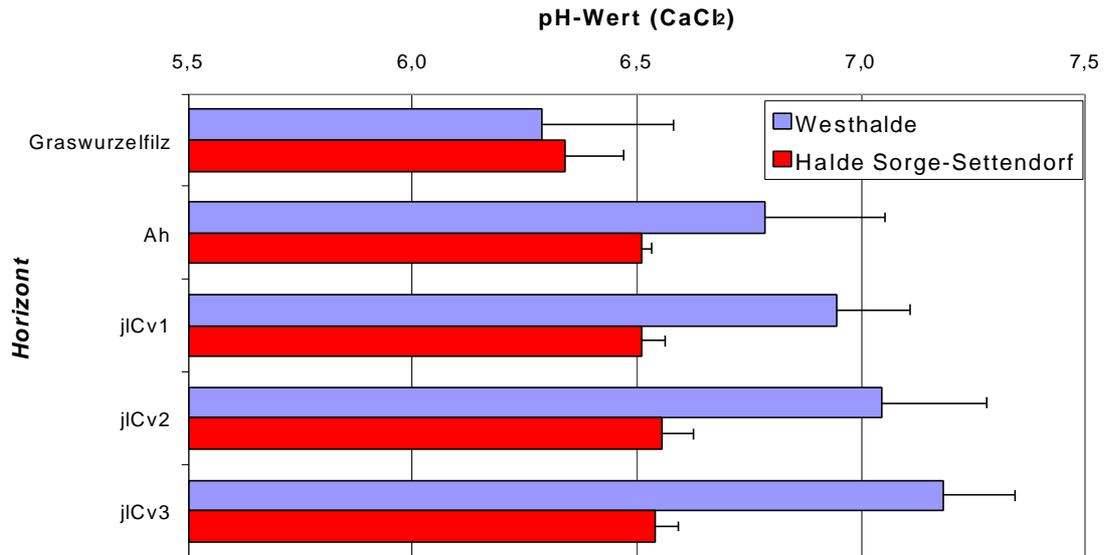


Abb. 3.1.3: pH-Tiefenprofile (Mediane mit MAD-Werten) für Westhalde (n = 25) und Halde Sorge-Settendorf (n = 9)

Eintrag saurer Niederschläge (ULLRICH, 1997) können die Düngung mit Ammoniumsalzen und vor allem Gülle (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998) hierfür verantwortlich sein. Von GÖLDNER (1973) wird für den Haldenrohboden der Westhalde ein pH-Wert von 7,6 angegeben. Bemerkenswert ist demnach, dass die genannten Prozesse innerhalb von 35 Jahren zu einer derart deutlichen pH-Wert-Absenkung geführt haben. Der pH-Wert ist die Mastervariable für die Mobilität anorganischer Schadstoffe (HORNBERG et al., 1995), damit ist in den oberen Horizonten mit einer erhöhten Schwermetallmobilität zu rechnen. Allerdings ist die pH-Wert-Zunahme für die Halde Sorge-Settendorf weniger stark ausgeprägt. Nachdem davon auszugehen ist, dass beide Halden etwa gleichzeitig rekultiviert wurden (siehe Abschnitt 3.1.2.1.), kommt unterschiedliche Entkalkung des Bergematerials im Laufe der relativ kurzen Zeit als Ursache nicht in Frage. Auch sind die **Calciumcarbonat**anteile (höchstens 7,26 Prozent, am geringsten i. d. R. für die Graswurzelfilz-Horizonte) beider Halden relativ ähnlich (Tab. 3.1.2 und Tab. 3.1.3). Eher spielt die Lithologie des Substrates eine Rolle: Im Bereich der Halde Sorge-Settendorf ist mit der Oberen Grauen Folge (enthält auch Dolomitkonkretionen, WISMUT 1999) und Culmischer Sandstein zu rechnen, wohingegen die Westhalde verstärkt noch weitere basisch wirkende Komponenten, wie den Plattendolomit enthalten kann (siehe auch Abb. 2.2). Grundsätzlich sind die pH-Werte der oberen Horizonte als relativ hoch einzustufen und der Kalkbedarf ist aus landwirtschaftlicher Sicht gering (TLL, 1998).

Die C_{org} -Gehalte der *Graswurzelfilz-Horizonte* sind außergewöhnlich hoch, im Bereich des pseudovergleyten Profils 18 werden sogar 30,1 Prozent erreicht, was einem Humusanteil von ca. 52 Prozent entspricht; der C_{org} -Median aller 34 Graswurzelfilz-Horizonte liegt bei 16,4 Prozent. Diese Anteile übersteigen die Werte, die in den obersten Horizonten unter Dauergrünland erreicht werden (Humusanteil laut SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1998) bei maximal 15 Prozent) und sind mit Sicherheit auf die häufige Ausbringung von Geflügelkompost sowie die intensive Güllewirtschaft (80 bis 100 m³ ha/Jahr) und die Dungzufuhr durch die Beweidung mit Färsen zurückzuführen. Nach der Beweidung wird der Rinderdung durch Mulchen

Tab. 3.1.2: Bodenchemische Daten von vier repräsentativen Profilen (Referenzprofile) der Westhalde

Horizont (Profil 4)	Ober- grenze [cm]	Unter- grenze [cm]	C_{org} [%]	pH	CaCO₃ [%]	KAK_{pot} [cmol _c /kg]	BS [%]	N_t [%]	P_{CAL} [mg/100g Boden]	K_{CAL}	Mg_{verf}
Graswurzelfilz	4	0	23,4	5,4	0,59	62,0	63	1,90	11,8	79	64,5
Ah	0	10	2,3	6,5	3,63	9,9	73	0,12	2,5	17	28,0
jIcV1	10	20	1,5	6,8	3,73	7,7	100	0,05	1,0	14	22,0
jIcV2	20	50	2,0	6,9	7,26	6,6	n.b.	0,04	1,1	11	19,9
jIcV3	50	86	1,7	6,9	5,21	n.b.	n.b.	0,04	0,9	11	23,1

Horizont (Profil 6)	Ober- grenze [cm]	Unter- grenze [cm]	C_{org} [%]	pH	CaCO₃ [%]	KAK_{pot} [cmol _c /kg]	BS [%]	N_t [%]	P_{CAL} [mg/100g Boden]	K_{CAL}	Mg_{verf}
Graswurzelfilz	3	0	18,7	6,2	0,49	47,0	73	1,59	51,2	149	66,0
Ah	0	12	1,9	6,0	0,79	12,7	69	0,19	6,5	35	19,8
jIcV1	12	20	1,7	6,6	0,69	12,1	96	0,16	4,4	15	22,9
jIcV2	20	50	1,8	6,8	4,91	10,3	95	0,10	3,1	11	27,4
jIcV3	50	81	1,8	6,7	5,20	n.b.	n.b.	0,04	0,5	12	22,5

Horizont (Profil 18)	Ober- grenze [cm]	Unter- grenze [cm]	C_{org} [%]	pH	CaCO₃ [%]	KAK_{pot} [cmol _c /kg]	BS [%]	N_t [%]	P_{CAL} [mg/100g Boden]	K_{CAL}	Mg_{verf}
Graswurzelfilz	3	0	30,1	6,8	0,98	67,0	79	2,51	16,6	73	82,5
SwAh	0	6	2,4	7,1	4,22	12,3	96	0,12	2,9	15	31,9
jSwIcV1	6	30	1,7	7,4	6,08	8,2	91	0,04	0,7	11	28,0
jSdIcV2	30	50	0,5	7,5	2,94	7,7	97	0,03	1,5	14	28,1

Horizont (Profil 22)	Ober- grenze [cm]	Unter- grenze [cm]	C_{org} [%]	pH	CaCO₃ [%]	KAK_{pot} [cmol _c /kg]	BS [%]	N_t [%]	P_{CAL} [mg/100g Boden]	K_{CAL}	Mg_{verf}
Graswurzelfilz	2	0	13,1	6,8	0,59	46,0	79	1,05	6,4	61	66,5
Ah	0	3	1,7	7,1	3,34	n.b.	n.b.	0,09	0,9	16	27,2
jIcV1	3	20	1,4	7,3	4,81	5,8	86	0,05	0,7	8	19,9
jIcV2	20	50	1,0	7,3	5,00	4,2	100	0,00	0,7	9	17,9
jIcV3	50	82	0,8	7,3	5,10	n.b.	n.b.	0,07	0,6	12	27,5

zusammen mit den überlagerten unzersetzten Gräsern zerkleinert und homogenisiert. Zusätzlich kommt im Bereich feuchter Senken verzögerter Abbau der organischen Substanz unter eher reduzierenden Bedingungen als C_{org} -Quelle in Frage. Ob auch verminderte mikrobielle Aktivität infolge hoher Schwermetallbelastung (FLIEßBACH & REBER, 1991) und Verdichtung zur Anreicherung beiträgt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Die C_{org} -Gehalte der *Ah*-Horizonte entsprechen mit Werten um etwa 2 Prozent den Gehalten, die in *Ah*-Horizonten von Wald- oder Ackerböden vorkommen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998). Die relativ hohen C_{org} -Anteile der *jIcV*-Horizonte (bis maximal 2 Prozent im Profil 4) können z. T. auf die Durchmischung von *Ah*, *Ap* oder Graswurzelfilz-Material bei der Haldenplanierung zurückzuführen sein; von größerer Bedeutung ist aber, dass die Zechsteinsedimente geogen hohe Anteile von org. Substanz enthalten können (z. B. OGF, C & E CONSULTING, 1995), die auch bei der

Tab. 3.1.3: Bodenchemische Daten von zwei repräsentativen Profilen (Referenzprofile) der Halde Sorge-Settendorf

Horizont (Profil 28)	Ober- grenze [cm]	Unter- grenze [cm]	C_{org} [%]	pH	CaCO₃ [%]	KAK_{pot} [cmol _c /kg]	BS [%]	N_t [%]	P_{CAL} [mg/100g Boden]	K_{CAL}	Mg_{verf}
Graswurzelfilz	2	0	14,0	6,3	2,39	47,0	84	1,31	38,8	58	72,0
jlCvAh	0	20	1,9	6,5	2,89	11,0	88	0,14	3,4	15	42,0
jlCv1	20	50	0,9	6,6	4,78	5,6	100	0,03	1,0	11	25,4

Horizont (Profil 32)	Ober- grenze [cm]	Unter- grenze [cm]	C_{org} [%]	pH	CaCO₃ [%]	KAK_{pot} [cmol _c /kg]	BS [%]	N_t [%]	P_{CAL} [mg/100g Boden]	K_{CAL}	Mg_{verf}
Graswurzelfilz	3	0	15,8	6,4	1,69	58,0	82	1,45	35,9	113	78,0
jlCvAh	0	20	2,6	6,5	4,09	12,5	88	0,18	3,8	27	33,6
jlCv1	20	50	1,3	6,4	4,09	8,7	84	0,07	1,4	20	22,9
jlCv2	50	90	1,1	6,1	1,00	10,0	59	0,11	1,3	17	21,8

Lagerstättenbildung eine Rolle spielten (siehe Abschnitt 2.1.). Im oberen Erzhorizont tritt überdies auch inkohlte organische Substanz auf (WISMUT, 1999). Außerdem kommt als C-Quelle die Gülle in Frage.

Aufgrund des hohen Anteils an organischer Substanz ist in den Auflagehorizonten auch die **potentielle KAK** (KAK_{pot} bei pH 8,1 bestimmt) sehr hoch. Der maximale Wert von 67 cmol_c/kg wird im Graswurzelfilz-Horizont des Profils 18 erreicht, wo auch der C_{org}-Gehalt am höchsten ist. Die Referenzböden beider Halden unterscheiden sich hinsichtlich dieses Parameters nicht. In den Ah-Horizonten liegt die KAK_{pot} bei durchschnittlich etwa 12 cmol_c/kg, um zu den jlCv-Horizonten hin nochmals leicht auf Werte um 8 cmol_c/kg abzusinken. Haupt-Sorptionspartner sind hier Sesquioxide und Tonminerale. Die hohe Sorptionsfähigkeit der Graswurzelfilz-Horizonte ist für die Nährstoffversorgung der Pflanzen von großer Bedeutung; entsprechend intensiv ist hier die Durchwurzelung.

Der Anteil der basischen Kationen an der KAK_{pot} wird als **Basensättigung BS** bezeichnet. Nach der Einteilung bei SCHLICHTING et al. (1995) sind die Haldenböden basenreich (50 bis 80 Prozent) bis sehr basenreich oder basengesättigt (80 – 100 Prozent). Die BS nimmt, entsprechend der pH- und CaCO₃-Zunahme mit der Tiefe ebenfalls zu, wobei das Calcium, wie in vielen Kulturböden (SCHLICHTING et al., 1995), meist mehr als 80 Prozent der BS ausmacht.

Die **Nährstoffversorgung** der Böden kann als gut bis sehr gut bezeichnet werden. Allerdings muss zwischen den beiden Halden differenziert werden, weil die Flächen von verschiedenen Agrargenossenschaften bewirtschaftet werden. Die neun auf ihre Nährstoffversorgung hin untersuchten Graswurzelfilz-Horizonte der Halde Sorge-Settendorf wiesen signifikant höhere Gehalte (T-Test) an verfügbarem Phosphor, Kalium und Magnesium auf, als die 25 untersuchten Auflagehorizonte der Westhalde (Tab. 3.1.4).

Grundsätzlich ist die Graswurzelfilz-Lage weitaus nährstoffreicher als die Ah- und jlCv-Horizonte, dies ist vor allem auf den Einfluss der Düngung zurückzuführen; daher ist die Auflage auch von besonderer Bedeutung für die Nähr- und Schadele-

Tab. 3.1.4: Medianwerte der untersuchten Makronährstoffe der Graswurzelfilz-Horizonte und Gegenüberstellung der Werte der Haldenrohböden vor der Rekultivierung

<i>Standort</i>	<i>Nt</i> [%]	<i>P_{CAL}</i>	<i>K_{CAL}</i> [mg/100g Boden]	<i>Mg_{verf}</i>
Westhalde (n = 25)	1,3	12,3	66,0	65,5
Halde Sorge-Settendorf (n = 9)	1,6	27,5	113,0	88,5
Westhalde, GÖLDNER (1973)	k. A.	1	24	22

mentaufnahme. In Tabelle 3.1.4 sind auch die Nährstoffgehalte aufgeführt, die von GÖLDNER (1973) für den Haldenrohboden der Westhalde vor der Rekultivierung angegeben werden: Diese Werte stimmen, abgesehen von einem leicht höheren Kaliumwert, gut mit den aktuellen Werten der Cv-Horizonte überein. Die starke Nährstoffzufuhr durch Kompost, Gülle und Mineraldünger wirkt sich also vor allem in Graswurzelfilz- und Ah-Horizonten aus. Die Cv-Horizonte scheinen demgegenüber seit 1973 leicht an Kalium verarmt zu sein.

Die **Gesamtstickstoff-Werte** sind in den Graswurzelfilz-Horizonten deutlich erhöht: Sie liegen immer über 1 Prozent, auch die Ah-Horizonte zeigen noch leichte Erhöhungen gegenüber dem jCv-Substrat. Dies ist auf den in der organischen Substanz gebundenen Stickstoff zurückzuführen.

Betrachtet man die **verfügbaren Phosphorgehalte** der Auflagehorizonte, so sind diese mit Ausnahme des Profils 22 als sehr hoch einzustufen, was auch auf den phosphor-reichen Geflügel-Kompost zurückzuführen ist. Eine Düngung ist auf beiden Flächen nicht erforderlich. Auch der Phosphor ist in der Auflage gegenüber dem Mineralboden immens erhöht; dies trifft ebenso für das **verfügbare Kalium** zu, es ist ebenfalls der Gehaltsklasse E (= sehr hoher Gehalt, TLL, 1998) zuzurechnen. Die vorhandenen Mengen sind so hoch, dass eine Kalium-Düngung nicht erforderlich ist. Die Kaliumgehalte im Unterboden nähern sich dem anzustrebenden Gehalt, sind aber immer noch hoch; hierbei spielt auch geogenes Kalium eine Rolle (z. B. in Tonmineralien etc.).

Die Gehalte an **verfügbarem Magnesium** sind außerordentlich hoch, die höchsten Werte werden wiederum in der Graswurzelfilz-Lage erreicht, allerdings sind auch in den Unterbodenhorizonte sehr hohe Mengen an verfügbarem Magnesium vorhanden. Aufgrund dieser Überversorgung erscheint eine Düngung langfristig als nicht sinnvoll.

3.1.3. Zusammenfassung

- Bei den Rekultivierungsarbeiten wurden die beiden Halden lediglich planiert. Eine Abdeckung des fruchtbaren Haldensubstrates erfolgte nicht. Nach der Rekultivierung setzte intensive Kompost- und Güllewirtschaft ein.
- Der vorherrschende Bodentyp der Halden ist eine anthropogene Pararendzina.
- Der Skelettanteil ist mittelstark, die vorherrschenden Bodenarten sandiger Lehm und lehmiger Sand.

-
- Die pH-Werte der Graswurzelfilz-Horizonte sind am geringsten, sie nehmen aufgrund der allgemeinen Versauerung mit der Bodentiefe zu; das Tiefenprofil der pH-Werte der beiden Halden ist unterschiedlich. Als Ursache kommen basisch wirkende Komponenten (z. B. Plattendolomit) im Bereich der Westhalde in Frage; mit der Tiefe nehmen die CaCO_3 -Gehalte zu.
 - Die C_{org} -Gehalte der Graswurzelfilz-Horizonte sind außergewöhnlich hoch; Ursache können die langjährige Kompost- und Güllewirtschaft sein. In pseudovergleyten Bereichen können zeitweilig reduzierende Bedingungen im Stauwasserbereich zu erhöhten C_{org} -Gehalten führen.
 - Die relativ hohen C_{org} -Gehalte der Mineralbodenhorizonte sind auch geogen bedingt.
 - Die KAK_{pot} ist für die Graswurzelfilz-Lagen aufgrund des hohen Anteils an organischer Substanz am höchsten.
 - Die Nährstoffversorgung der Böden mit Makronährelementen ist sehr gut bis gut, die Graswurzelfilz-Lagen sind extrem nährstoffreich. Allerdings besteht ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Halden, die Fläche auf der Halde Sorge-Settendorf wurde offenbar intensiver gedüngt.

3.2. Schwermetallgesamtgehalte und mobile Anteile

3.2.1. Einführung

Um die Mobilität der Elemente in den Böden der beiden Halden zu beschreiben, wurden zunächst die beiden Standardverfahren Königswasserextraktion (gesamte Gehalte, siehe auch Abschnitt 2.3.4.3.1.) und Ammoniumnitratextraktion (mobile Elementfraktion) eingesetzt. Die Böden aller 34 Parzellen wurden mit diesen beiden Methoden horizontweise bis 50 cm Tiefe untersucht. Zur Aufklärung von Vorgängen des Transportes von Schwermetallen aus geo- oder pedogenen Substraten in die Biosphäre sind Daten über den Gesamtgehalt und den mobilen Anteil eine unentbehrliche Voraussetzung.

3.2.2. Ergebnisse und Diskussion

3.2.2.1. Gesamtgehalte der Graswurzelfilz-Horizonte und Grenzwerte

Auf den untersuchten Flächen liegt eine große Vielfalt von Schwermetallen und Radionukliden in unterschiedlicher Konzentration vor. Um den Schwermetallstatus der Haldenböden einschätzen zu können, ist es sinnvoll, die mittels Königswasserextraktion ermittelten „ökologisch relevanten Gesamtgehalte“ (BRÜMMER et al., 1998) des obersten Horizontes mit den Grenzwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBODSCHV, 1999) für Grünlandflächen zu vergleichen. Diese Grenzwerte (Maßnahmen-, Prüf- und Vorsorgewerte) beziehen sich auf eine Probenahmetiefe von 10 cm. Die beprobte Graswurzelfilz-Lage ist durchschnittlich etwa 3 cm mächtig. Da die Schwermetallgehalte mit der Tiefe ansteigen, dürften die realen Gehalte der obersten 10 cm-Schicht noch höher liegen. Allerdings ändert dies nichts an der Größenordnung der Werte, daher ist der vorgenommene Vergleich durchaus gerechtfertigt.

Die weitaus höchsten Schwermetallkonzentrationen werden vom Zink erreicht (Abb. 3.2.1), außer Cadmium (5,3 mg/kg) liegen alle weiteren Elemente zwischen 10 und 100 mg/kg. Aus Sicht der Bodenschutzverordnung ist das Arsen der Hauptbelastungsfaktor der Flächen, hier wird der *Maßnahmenwert* von 50 mg/kg überschritten. Demnach liegt eine Altlast vor, für die eine Sanierung erforderlich ist. Überdies werden Vorsorgewerte für lehmige/schluffige Böden für die Elemente Zink, Kupfer und Cadmium überschritten. Dies heißt allerdings nicht, dass an Einzelpunkten nicht auch deutlich höhere Belastungen vorliegen können. So wurden beispielsweise 91,4 mg/kg Cadmium in der Graswurzelfilz-Lage der Parzelle 18 gemessen. Im Ah-Horizont werden überdies im Mittel (Median) auch die Vorsorgewerte für Nickel (50 mg/kg) und Blei (70 mg/kg) erreicht.

Die Konzentration des Urans ist an den Beprobungs-Standorten von besonderem Interesse. In der Auflage wurden maximal 63,4 mg/kg gemessen. Der Median von 20,6 mg/kg liegt etwa achtfach über dem mittleren Urangehalt von Krustengesteinen (2,5 mg/kg, EDWARDS et al., 1999). Ein inoffizieller Uran-Sanierungsschwellenwert aus den USA wird von ROH et al. (2000) mit 52 mg/kg angegeben, während die STRAHLENSCHUTZKOMMISSION (1992) einen Grenzwert von 80 mg/kg (entspricht 1000 Bq/kg) festgesetzt hat. Dieser Wert wird nur in den jeweils vierten Horizonten auf der

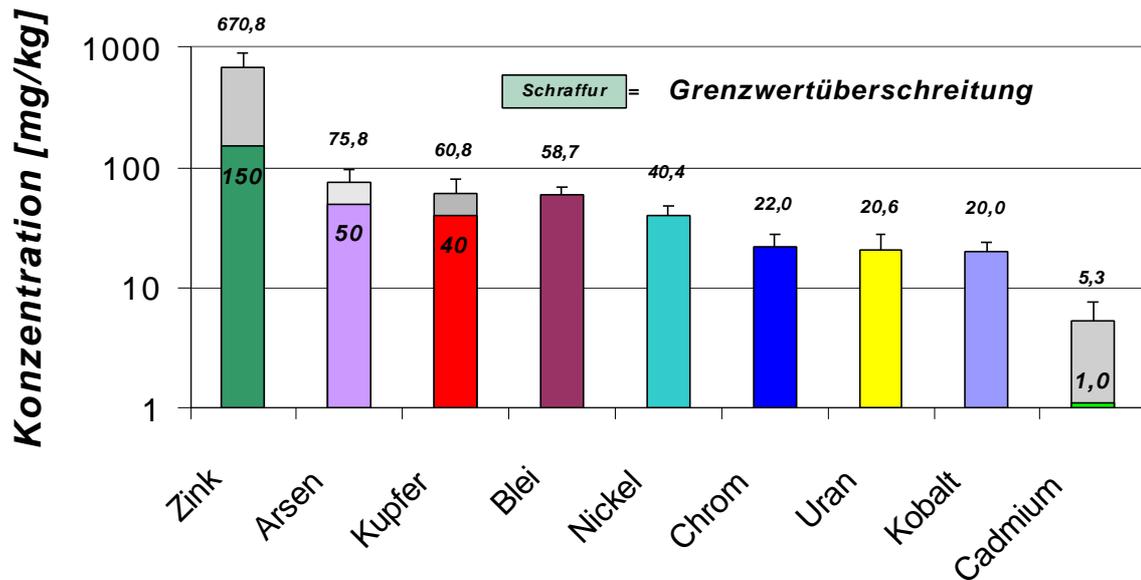


Abb. 3.2.1: Medianwerte der Schwermetallbelastung der Graswurzelfilz-Horizonte aller 34 Standorte in logarithmischer Auftragung (mit MAD-Werten als Abweichung)

Halde Sorge-Settendorf auf einer Messfläche genau erreicht und auf zwei weiteren überschritten, wenn man den Beprobungshorizont Graswurzelfilz verlässt.

3.2.2.2. Über das Gesamtprofil gemittelte Schwermetallverteilung (Gesamtgehalte und mobile Anteile)

Die vertikale Verteilung von Schwermetallen im Solum kann von lithogenen, pedogenen oder anthropogenen Faktoren bestimmt werden (FILIPINSKI & GRUPE, 1990). So wurde/wird beispielsweise Blei aus Autoabgasen im Oberboden angereichert, während Nickel und Zink durch Tonverlagerung in Bt-Horizonten von Parabraunerden akkumulieren können.

Tabelle 3.2.1 zeigt die Medianwerte der neun Elemente bis in 50 cm Tiefe. Die Streuung der Werte (MAD) ist relativ stark. Alle Elemente außer Blei und Chrom zeigen eine mehr oder weniger deutliche Zunahme mit der Tiefe, wobei Kupfer nur bis zum dritten Horizont ansteigt und danach wieder abfällt. Mit Ausnahme von Kupfer und Cadmium sind diese Zunahmen der Gesamtgehalte auch signifikant (KRUSKAL-WALLIS-Test). Die Schwermetall-Tiefenfunktion der vorliegenden Böden hängt sicher auch von der heterogenen Schüttung der Halden und den ungeordneten Planierungsmaßnahmen bei der Rekultivierung ab. Horizontgebundene Schwermetallmuster waren daher nicht zu erwarten und sind zunächst überraschend.

Die ammoniumnitratlöslichen, mobilen Anteile sind bei den vorliegenden relativ hohen pH-Werten meist entsprechend gering. Nur Cadmium und Zink erreichen Medianwerte über ein Prozent. Beim Chrom ist der mobile Anteil gleich Null (Tab. 3.2.1). Was die Veränderungen des mobilen Anteils im Tiefenprofil für Nickel und Cadmium anbelangt, so nehmen die ammoniumnitratextrahierten Mengen signifikant und gleichsinnig mit der Tiefe und der Zunahme der Gesamtgehalte zu. Bei Kupfer, Arsen, Kobalt und Blei nehmen diese Mengen hingegen signifikant mit der Tiefe ab.

Tab. 3.2.1: Vertikale Schwermetallverteilung: Mediane aller Standorte
(KW = Königswasserextraktion, AN = Ammoniumnitratextraktion; MAD = Median absolute deviation)

Arsen	KW [mg/kg]	MAD	AN [µg/kg]	MAD	mobiler Anteil [%]
Graswurzelfilz	75,8	18,3	190	58,1	0,25
Ah	169	52,7	21,8	7,45	0,01
jICv1	174	44,3	10,9	3,73	0,01
jICv2	175	47,4	< BG*	-	< 0,004
Blei	KW [mg/kg]	MAD	AN [µg/kg]	MAD	mobiler Anteil [%]
Graswurzelfilz	58,7	10,7	25,6	10,8	0,04
Ah	84,8	29,7	12,3	7,50	0,01
jICv1	84,6	30,3	8,00	3,24	0,01
jICv2	81,3	28,2	5,00	0,28	0,01
Cadmium	KW [mg/kg]	MAD	AN [µg/kg]	MAD	mobiler Anteil [%]
Graswurzelfilz	5,3	2,5	111	47,1	2,11
Ah	7,1	3,3	154	79,2	2,16
jICv1	7,4	4,0	178	144	2,41
jICv2	8,6	4,4	342	210	3,98
Chrom	KW [mg/kg]	MAD	AN [µg/kg]	MAD	mobiler Anteil [%]
Graswurzelfilz	22,0	6,05	< BG*	-	< 0,04
Ah	24,5	3,80	< BG*	-	< 0,04
jICv1	22,7	3,70	< BG*	-	< 0,04
jICv2	21,0	3,35	< BG*	-	< 0,05
Kobalt	KW [mg/kg]	MAD	AN [µg/kg]	MAD	mobiler Anteil [%]
Graswurzelfilz	20,0	3,75	83,9	24,1	0,42
Ah	31,2	4,21	22,9	8,64	0,07
jICv1	35,8	4,77	17,9	12,7	0,05
jICv2	37,1	8,64	14,4	10,7	0,04
Kupfer	KW [mg/kg]	MAD	AN [µg/kg]	MAD	mobiler Anteil [%]
Graswurzelfilz	60,8	18,8	440	140	0,72
Ah	81,5	22,5	507	220	0,62
jICv1	100	42,7	249	173	0,25
jICv2	83,0	31,5	184	102	0,22
Nickel	KW [mg/kg]	MAD	AN [µg/kg]	MAD	mobiler Anteil [%]
Graswurzelfilz	40,4	7,07	208	57,2	0,51
Ah	64,1	11,4	313	126	0,49
jICv1	71,4	14,3	355	262	0,50
jICv2	75,5	11,1	516	301	0,68
Uran	KW [mg/kg]	MAD	AN [µg/kg]	MAD	mobiler Anteil [%]
Graswurzelfilz	20,6	7,11	23,8	10,0	0,12
Ah	30,9	13,4	6,30	4,44	0,02
jICv1	33,3	14,2	15,9	15,6	0,05
jICv2	39,1	16,7	94,4	93,1	0,24
Zink	KW [mg/kg]	MAD	AN [µg/kg]	MAD	mobiler Anteil [%]
Graswurzelfilz	671	228	7844	4541	1,17
Ah	913	341	6717	5566	0,74
jICv1	906	389	4728	3927	0,52
jICv2	1166	509	9129	6520	0,78

* = mehr als 50 % der Werte kleiner Bestimmungsgrenze (BG)

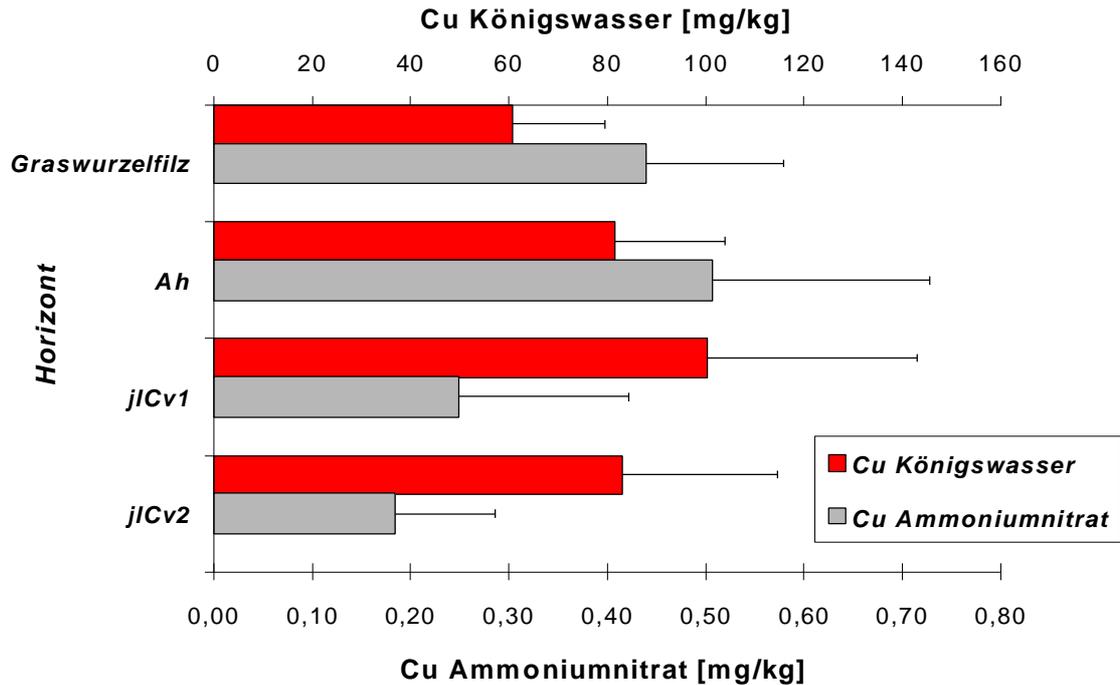


Abb. 3.2.2: Tiefenverteilung von Kupfer, dargestellt sind Gesamtgehalte und mobile Anteile (Mediane, MAD-Werte als Streuungsmaß)

Das mobile Uran nimmt erst ab und anschließend wieder zu, beim mobilen Zink gibt es hingegen überhaupt keine signifikanten Unterschiede. Offenbar spielt bei den Elementen Arsen, Blei, Kobalt und Kupfer die organische Substanz in den zwei oberen Horizonten eine besondere Rolle bei der Bereitstellung mobiler Schwerme-

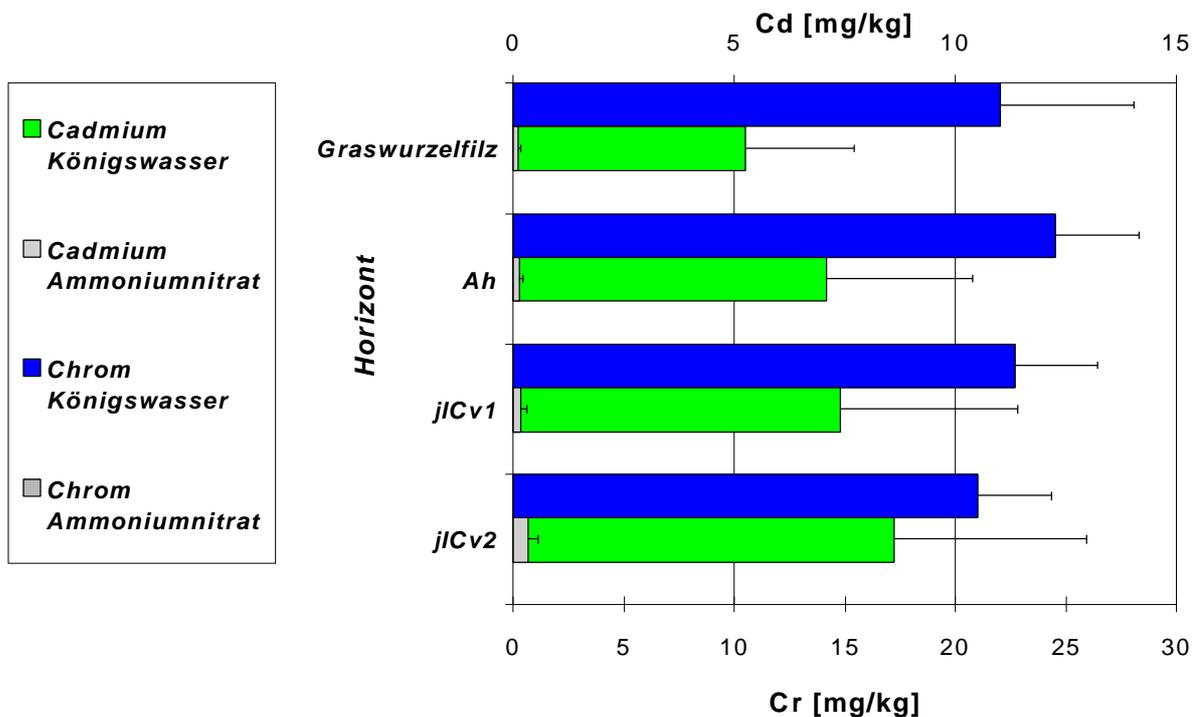


Abb. 3.2.3: Tiefenverteilung von Cadmium und Chrom (Gesamtgehalte und mobile Anteile, Mediane, MAD-Werte als Streuungsmaß)

tallanteile. Besonders für Blei und Kupfer ist eine Affinität zur organischen Substanz auch in der Literatur beschrieben: Das Kupfer wird komplex an niedermolekulare organische Verbindungen adsorbiert, die leicht zu mobilisieren sind (SCHULTE & BLUM, 1997), dementsprechend sind die mobilen Kupferanteile in den Graswurzelfilz- und Ah-Horizonten entsprechend hoch (Abb. 3.2.2). Blei wird an die organische Substanz der Böden adsorbiert (LEWANDOWSKI et al., 1997). In begrenztem Umfang scheinen auch Uran und Zink aus der organischen Substanz durch NH_4NO_3 mobilisiert zu werden.

Die Tiefenverteilung eines vergleichsweise immobilen Elementes (Chrom) wird in Abbildung 3.2.3 derjenigen des mobileren Cadmium gegenübergestellt: Cadmium zeigt eine zwar nicht signifikante, aber dennoch deutliche Zunahme mit der Tiefe, während Chrom eher ab- als zunimmt. Gleichzeitig ist der mobile Chromanteil faktisch gleich null. Es besteht ein allgemeiner Trend der Zunahme der mobileren Elemente mit der Tiefe, während die immobilen Schwermetalle Blei und Chrom annähernd gleichverteilt sind.

Der Anteil des mobilen Cadmium steigt von durchschnittlich $111 \mu\text{g}/\text{kg}$ auf $342 \mu\text{g}/\text{kg}$ an. In allen Horizonten ist der baden-württembergische Prüfwert für das Schutzgut Bodensickerwasser (ammoniumnitratextrahierbares Cadmium größer als $0,1 \text{ mg}/\text{kg}$, UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG (1993)) überschritten, somit ist auf den Testflächen mit einem Austrag von Cadmium aus den Haldenböden in das Grundwasser zu rechnen. Mit Sicherheit findet ein solcher Austrag auch für Zink statt.

Abbildung 3.2.4 zeigt die Tiefenfunktion des Uran: Obwohl es zu den eher immobilen und stark adsorbierenden Elementen gezählt werden muss (siehe Abschnitt 5.2.), zeigt es doch ebenfalls eine Zunahme der Gesamtgehalte mit der Tiefe. Die mobilen Anteile sind immer kleiner als 0,25 Prozent, auffällig ist ein relatives Maximum im Graswurzelfilz-Horizont.

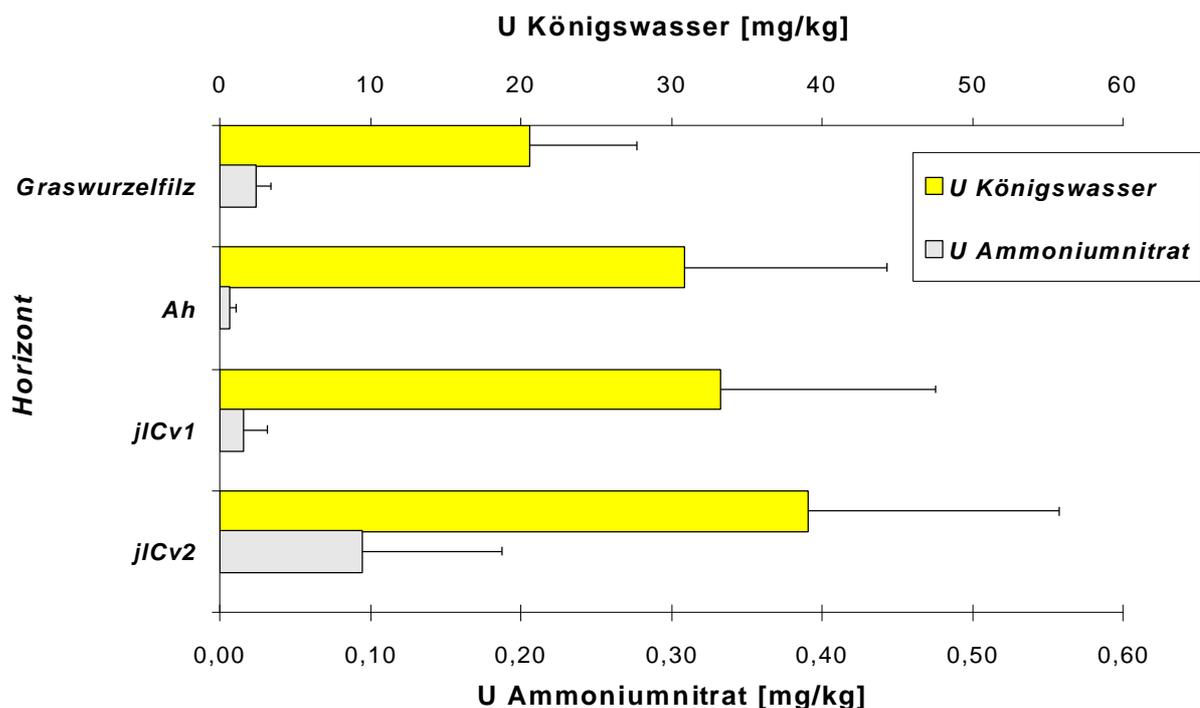


Abb. 3.2.4: Tiefenverteilung von Uran
(Gesamtgehalte und mobile Anteile, Mediane, MAD-Werte als Streuungsmaß)

zonte auf der Halde Sorge-Settendorf signifikant erhöht sind. In Abschnitt 4 soll geklärt werden, inwieweit sich die (z. T. schwer interpretierbaren) Standortunterschiede zwischen den beiden Halden auch in den Schwermetallverteilungen der Vegetation widerspiegeln.

3.2.2.4. Beziehungen zwischen Gesamtgehalt und mobilen Anteilen (Korrelationen)

Die mittels Königswasserextraktion ermittelten Gesamtgehalte werden in Tabelle 3.2.3 der mobilen Fraktion durch Korrelationsrechnungen gegenübergestellt, um Zusammenhänge zwischen beiden Größen herauszuarbeiten. Für Arsen, Blei und Chrom, die die geringsten bzw. fast gar keine mobilen Anteile aufweisen, bestehen dementsprechend auch keine signifikanten Beziehungen. Für das ebenfalls kaum mobile Uran besteht eine hoch signifikante Beziehung nur für die Graswurzelfilz-Horizonte, was als Hinweis auf eine geringfügig mobilisierende Wirkung von Ammoniumnitrat für niedermolekulare organische Uran-Komplexe gewertet werden kann (WELP et al., 1999). Die Elemente mit den höchsten mobilen Anteilen (Cadmium > Zink > Kupfer, siehe Tab. 3.2.1) korrelieren in allen Horizonten hochsignifikant, je höher der Gesamtgehalt ist, desto höher ist auch der mobile Anteil, was eine verstärkte Pflanzenaufnahme erwarten lässt (siehe Abschnitt 4). Nickel ähnelt diesen Elementen; das weniger mobile Kobalt nimmt diesbezüglich eine Zwischenstellung ein.

Tab. 3.2.3: Korrelationen zwischen königswasserextrahierbaren Gehalten (KW) und mobilen, ammoniumnitratextrahierbaren Gehalten (AN) für die Einzelhorizonte (N = 34; ** = hochsignifikant auf 0,01-Niveau, * = signifikant auf 0,05-Niveau)

PEARSON-Korrelationskoeffizienten	Graswurzelfilz KW - AN	Ah KW - AN	jICv1 KW - AN	jICv2 KW - AN
Arsen	-	-	-	-
Blei	-	-	-	-
Cadmium	0,880**	0,923**	0,839**	0,679**
Chrom	-	-	-	-
Kobalt	0,685**	-	0,382*	-
Kupfer	0,983**	0,809**	0,915**	0,731**
Nickel	0,949**	0,764**	0,601**	0,391*
Uran	0,712**	-	-	-
Zink	0,955**	0,892**	0,800**	0,616**

In den Graswurzelfilz-Horizonten korrelieren die mobilen und Gesamtgehalte allgemein stärker als in den Unterbodenhorizonten, was auf die niedrigeren pH-Werte und lösliche metallorganische Komplexe zurückgeführt werden kann. Sollten die pH-Werte der Böden weiter absinken, ist mit verstärkter Schwermetallmobilisierung in allen Horizonten zu rechnen.

3.2.2.5. Einfluss des pH-Wertes auf die Mobilität der Elemente

Nach WELP et al. (1999) ist der pH-Wert des Bodens eine Mastervariable für die Mobilität von Schwermetallen. In diesem Abschnitt soll daher der Zusammenhang

zwischen dem pH-Wert und der Mobilität der Elemente untersucht werden: Abbildung 3.2.5 zeigt die Abhängigkeit der Mobilität des Bleis vom pH-Wert (dargestellt als prozentualer Anteil des NH_4NO_3 -löslichen Bleis am königswasserextrahierbaren Blei bzw. Bleigesamtgehalt). Offensichtlich nimmt die Mobilität des Bleis mit sinkendem pH-Wert zu, auch wenn der mobile Bleianteil insgesamt relativ niedrig und der Korrelationskoeffizient gering ist. Die höchsten Mobilitäten treten in den Proben des Graswurzelfilz-Horizontes auf, weil diese auch die niedrigsten pH-Werte aufweisen. Die Abbildung (Abb. 3.2.5) entspricht in etwa den Darstellungen, die sich bei WELP et al. (1996) für Blei in Bodenproben aus einem durch jahrhundertelange Bleigewinnung kontaminierten Gebiet in Nordrhein-Westfalen finden. Allerdings ist die Spanne der pH-Werte des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Probenkollektivs geringer als die Werte, die WELP et al. (1996) angeben, insbesondere fehlen Proben mit pH-Werten kleiner als fünf. Die pH-abhängige Verteilung des Kobalts (ohne Abb.) ähnelt stark derjenigen des Bleis. Auch für dieses Element treten die höchsten Mobilitäten im Graswurzelfilz auf. Kobalt tritt (wie Blei) nur in sehr geringen mobilen Anteilen auf. Höher waren (bei ebenfalls bleiähnlicher Verteilung) die mobilen Anteile des Kupfers.

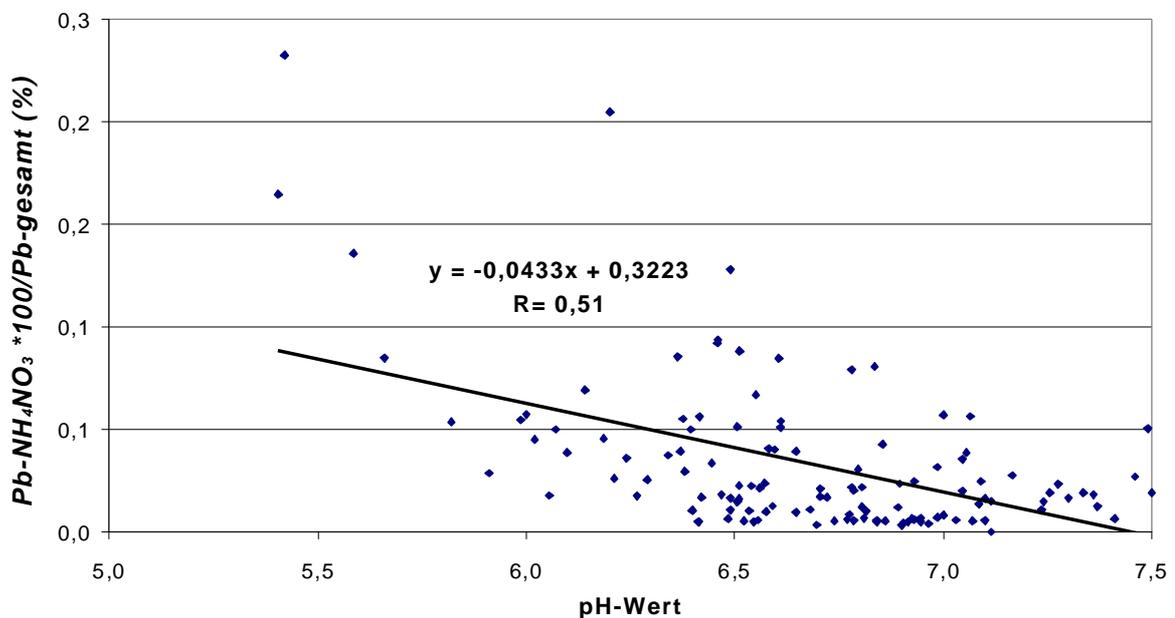


Abb. 3.2.5: NH_4NO_3 -extrahierbarer Bleianteil am Gesamtgehalt in Abhängigkeit vom pH-Wert (CaCl_2) der Bodenproben

Für Cadmium und Nickel hingegen, die in deutlich höheren mobilen Anteilen als Blei und Kobalt vorkommen, ergaben sich keine eindeutigen Trends, obwohl insbesondere für Cadmium ebenfalls eine Zunahme der Mobilität mit fallendem pH-Wert zu erwarten gewesen wäre (WELP et al., 1996). Unter Umständen ist dies auch auf die frühere, das heißt bei höheren pH-Werten einsetzende Mobilisierung des Cadmium zurückzuführen (HORNBERG et al., 1995). Beide Schwermetalle, zeigen allerdings eine überproportionale Zunahme des mobilen Anteils mit der Tiefe, was auf den geringeren Anteil der adsorbierenden organischen Substanz bzw. die geringe KAK (siehe Abschnitt 3.1.2.4.) im jICv1- und jICv2-Horizont zurückzuführen ist (WELP et al., 1996).

Abbildung 3.2.6 zeigt die Verteilung der mobilen Anteile für das Uran in Abhängigkeit vom pH-Wert, aufgeschlüsselt für die einzelnen Horizonte. Auffällig ist (neben dem Fehlen einer eindeutigen Korrelation), dass die Mobilität im Graswurzelfilz sehr ge-

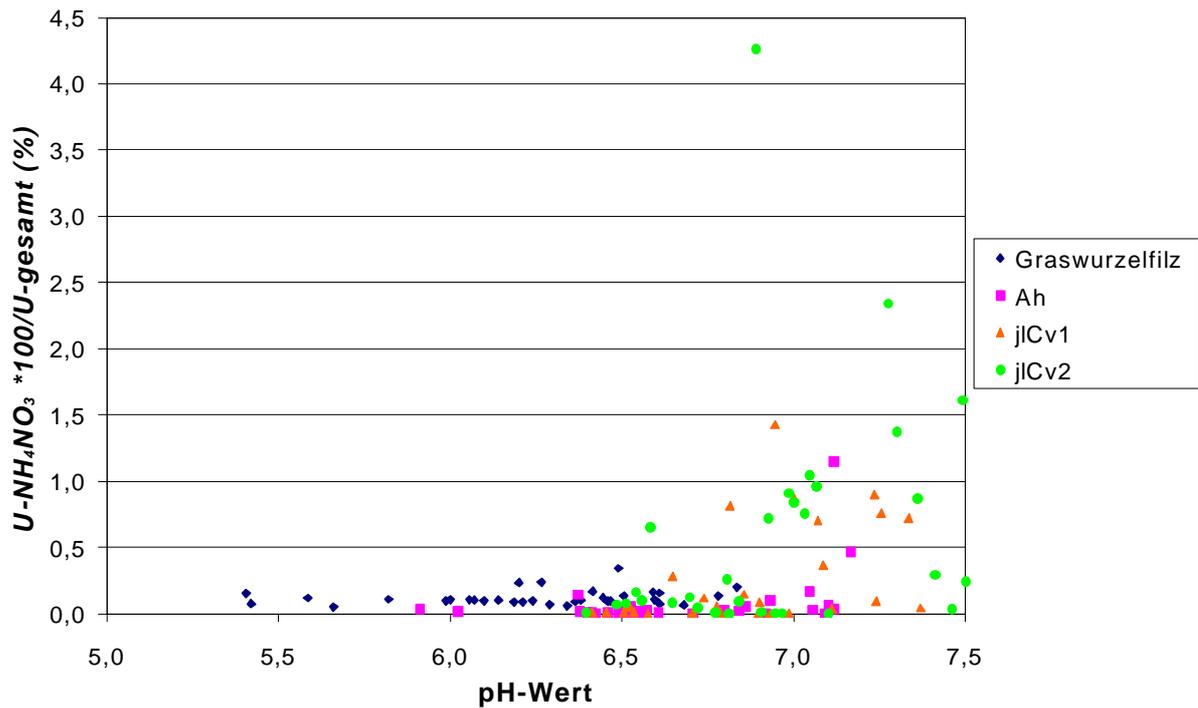


Abb. 3.2.6: NH_4NO_3 -extrahierbarer Urananteil am Gesamtgehalt in Abhängigkeit von pH-Wert (CaCl_2) und Horizontzugehörigkeit der Bodenproben

ring ist, während sie mit der Horizonttiefe und steigendem pH-Wert zunimmt. Als Ursache kommt einerseits eine starke Bindung des Uran an die organische Substanz im Graswurzelfilz (EDWARDS et al., 1999; siehe auch Abschnitt 5.2) und andererseits eine Zunahme des CaCO_3 -Gehaltes mit der Bodentiefe in Betracht: Uran bildet verschiedene lösliche Uranylcarbonat-Spezies (EDWARDS et al., 1999, EBBS et al.,

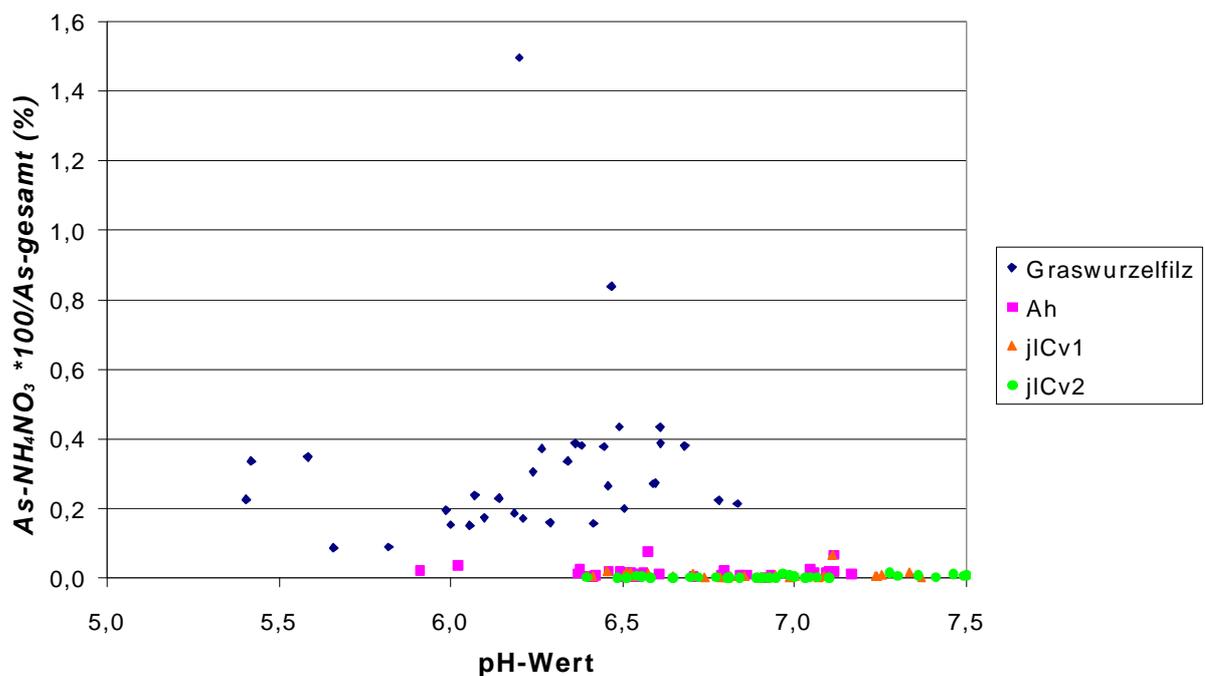


Abb. 3.2.7: NH_4NO_3 -extrahierbarer Arsenanteil am Gesamtgehalt in Abhängigkeit von pH-Wert (CaCl_2) und Horizontzugehörigkeit der Bodenproben

1998) wodurch seine Mobilität erhöht wird. Allerdings liegt der Carbonatgehalt nur für sechs der 34 untersuchten Bodenprofile vor (Tab. 3.1.2 und Tab. 3.1.3). Den vorhandenen Daten ist zu entnehmen, dass die Zunahme des Carbonatgehaltes mit der Bodentiefe variiert, diese Variabilität könnte eine Erklärung für die Streuung der Uranmobilität bei hohen pH-Werten sein.

Arsen (Abb. 3.2.7) verhält sich anders als die bisher betrachteten Schwermetalle: Während alle Mineralbodenhorizonte eine sehr niedrige Mobilität (< 0,1 Prozent) aufweisen, steigt diese im Graswurzelfilz stark bis auf maximal 1,5 Prozent an. Durch Ammoniumnitrat werden hier offenbar schwach an die organische Substanz gebundenes Arsenat oder niedermolekulare organische Arsenverbindungen wie Methylarsonsäure (IRGOLIC, 1994) mobilisiert, während die Bindung des Arsens an Eisenoxide und -hydroxide im Mineralboden (siehe Abschnitt 3.3.3.1) so stark ist, dass Ammoniumnitrat keine nennenswerte Mobilisierung bewirkt.

Grundsätzlich zeigt sich auch für Zink eine Zunahme der Mobilität mit sinkendem pH-Wert, wiederum beinhalten die Graswurzelfilz-Horizonte mit ihren niedrigeren pH-Werten relativ hohe mobile Anteile (Abb. 3.2.8). Dieses Verhalten wird auch von WELP et al. (1996) beschrieben. Allerdings gilt dieser Trend nicht durchgängig: In Abbildung 3.2.8 sind einige Proben aus den jCv1- und jCv2-Horizonten markiert (Ellipse), in denen Zink bei pH-Werten zwischen 6,5 und 7,0 erstaunlich mobil ist. Als Ursachen kommt die Auflösung relativ löslicher (z. T. amorpher) Zinkhydroxide (KIEKENS, 1999) sowie die deutlich verminderte Kationenaustauschkapazität der Unterböden in Frage.

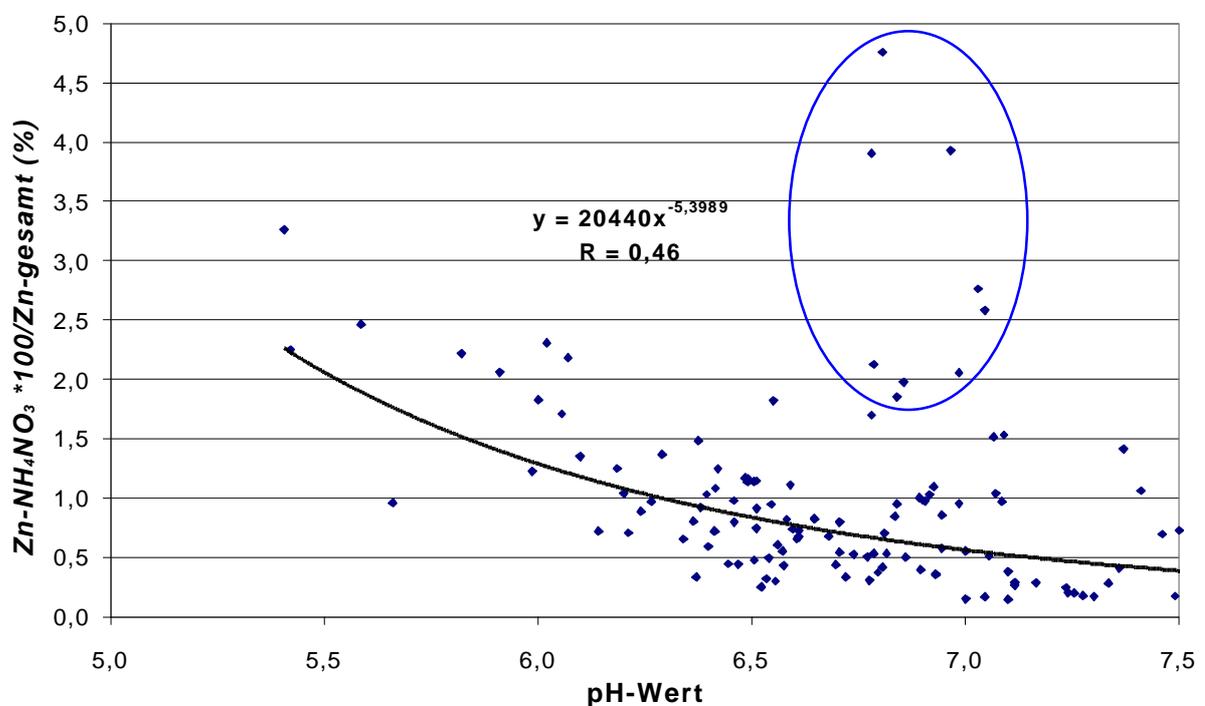


Abb. 3.2.8: NH_4NO_3 -extrahierbarer Zinkanteil am Gesamtgehalt in Abhängigkeit vom pH-Wert (CaCl_2) (Ellipse: Proben der jCv1 und jCv2-Horizonte mit hoher Mobilität)

3.2.2.6. Fallbeispiele für die vertikale Schwermetallverteilung (Gesamtgehalte) und möglicher lateraler Transport

In Abschnitt 3.2.2.2 wurde die Schwermetallverteilung im Tiefenprofil als Medianwert über sämtliche Beprobungsflächen dargestellt. An ausgewählten Fallbeispielen sollen die Tiefenverteilungen eingehender besprochen und mögliche Ursachen für die Konzentrationsverteilungen im Substrat diskutiert werden. Aufgrund der heterogenen Schüttung der Halden und der nachfolgenden (ebenfalls heterogenen) Planierungsarbeiten sowie evtl. auch aufgrund von Bodenbildungsprozessen wie der Pseudovergleyung sind sehr unterschiedliche Schwermetalltiefenverteilungen in den Haldenböden zu erwarten. Überraschenderweise zeigen aber die meisten Profile einen gleichen Trend der Konzentrationszunahme mit der Tiefe, wie dies in Abbildung 3.2.9 anhand der Parzelle 6 dargestellt ist.

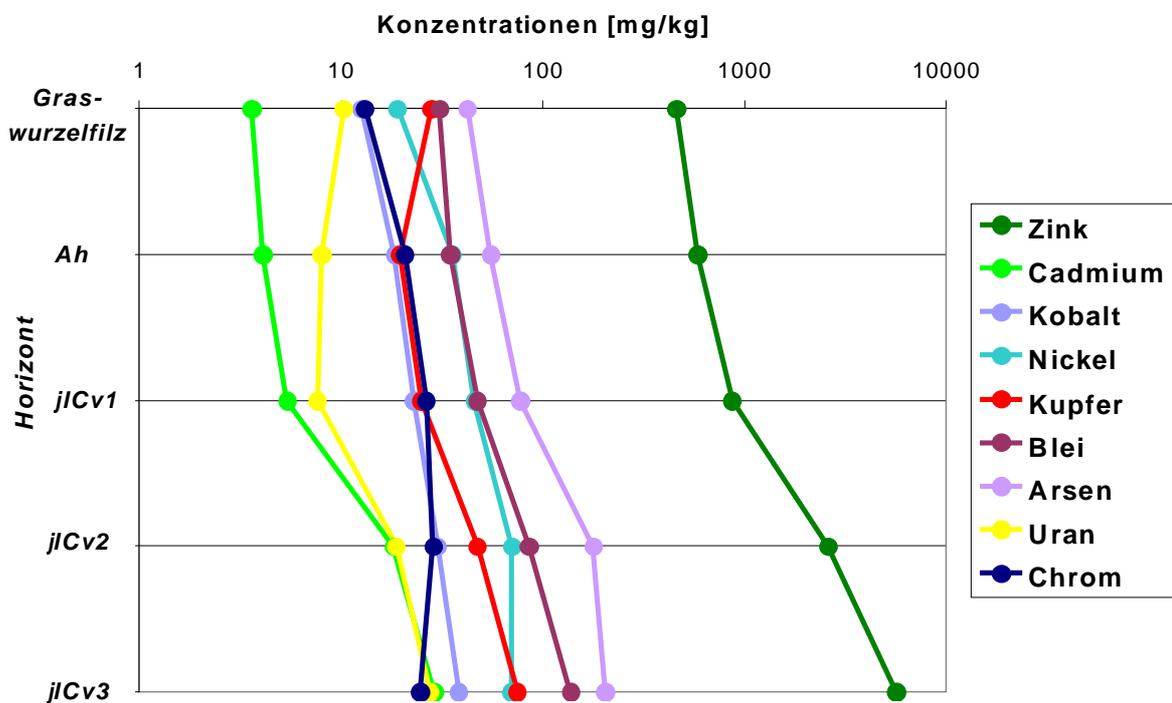


Abb. 3.2.9: Vertikale Schwermetall-Tiefenverteilung Profil 6 (Königswasserextraktion)

Es gibt aber auch Profile, in denen die Tiefenverteilung vom allgemeinen Trend abweicht (Profil 18, Abb. 3.2.10). Bevor zu Abbildung 3.2.10 weiter Stellung genommen wird, sollen erst mögliche Ursachen für die allgemeine Zunahme diskutiert werden. Es kommen folgende Prozesse in Frage: Zunächst können gut pflanzenverfügbare Elemente wie Cadmium und Zink durch Pflanzen aufgenommen werden und mit dem Heu dem System entzogen werden. Dieser Vorgang spielt sich entsprechend den Entzügen mit dem Erntegut auf Äckern ab (UMWELTBUNDESAMT, 2001). Des weiteren kommt gerade für die mobilen Elemente eine Verlagerung in Betracht. Allerdings ist der Zeitraum von ca. 40 Jahren für derart massive Umlagerungen sehr knapp bemessen. Zwar konnten BERGHOFER et al. (1997) für natürliche slowakische Böden eine durchschnittliche Verminderung der Cadmiumgesamtgehalte um 10 Prozent innerhalb von 25 Jahren nachweisen, dennoch sprechen die vorliegenden geringen mobilen Anteile in den Haldenböden gegen eine Verlagerung in großem Umfang. Trotzdem erscheint eine Verlagerung mit der in den

Boden einsickernden Gülle durchaus als plausibel. Entsprechende Ergebnisse lieferten JAPENGA et al. (1992): Sie konnten zeigen, dass Gülle in hohem Umfang komplexierend und damit löslichkeitserhöhend für Schwermetalle wirken kann, wobei hochmolekulare DOM (dissolved organic matter) wie Fettsäuren eine besondere Rolle spielen. Damit erhöhen sich sowohl die Verlagerung im Profil wie auch die Pflanzenaufnahme.

Nach KUPSCH (1999) führen erhöhte Konzentrationen von Huminstoffen zu einer verstärkten Mobilisierung von Uran und seinen radioaktiven Folgeprodukten. Die mobilisierende Wirkung von DOC aus (Biomüll-)Komposten für Schwermetalle wird beispielsweise von AUßENDORF (1994) beschrieben. Auch GÄTH (1998) berichtet von verstärkter Pflanzenaufnahme von Blei und Zink und weist eine Tiefenverlagerung von Zink in Bodenprofilen nach langjähriger Biokompostausbringung nach. Die Frage der Verlagerung und des Entzuges wird in Abschnitt 3.3 anhand der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion nochmals diskutiert. Der Anteil der mobilen Fraktion aller Elemente ist keinesfalls ausreichend, um die postulierten starken Verlagerungsvorgänge innerhalb der Bodenprofile zu erklären.

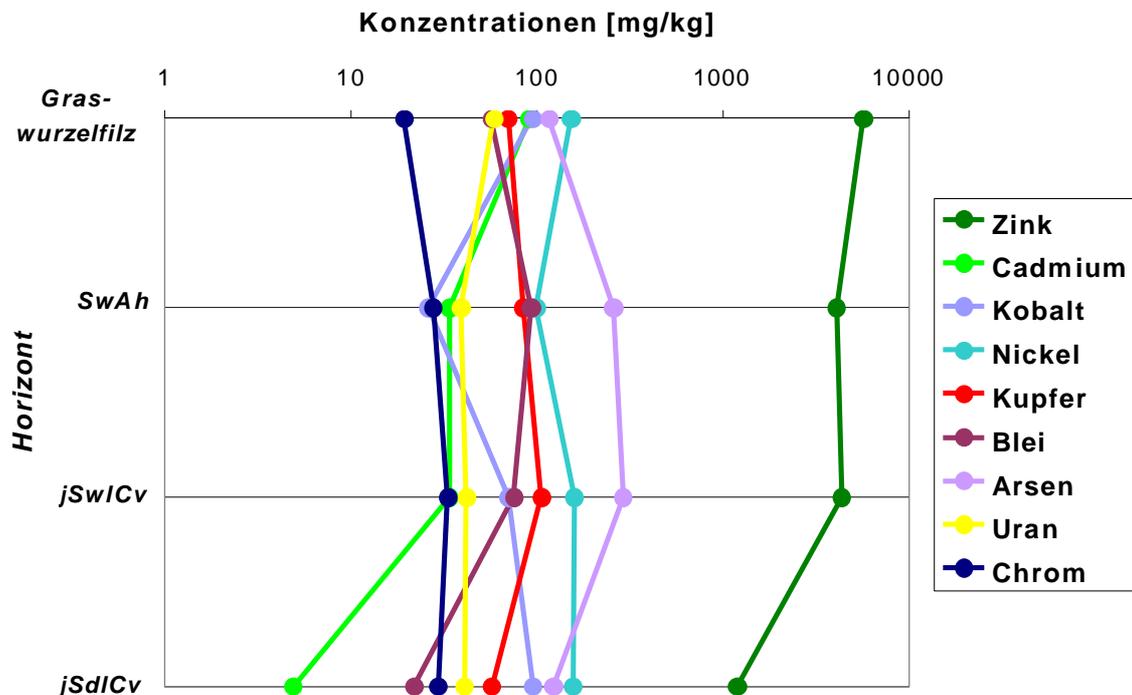


Abb. 3.2.10: Vertikale Schwermetall-Tiefenverteilung des schwach pseudovergleyten Profils 18 (Königswasserextraktion)

In Abweichung zur Schwermetalltiefenverteilung gemäß Abbildung 3.2.9 soll nun eine Begründung für die Konzentrationsverläufe in Abbildung 3.2.10 gegeben werden. Profil 18 zeigt die höchsten Gehalte im Graswurzelfilz. Insbesondere Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt und Uran sind in diesem Horizont angereichert. Nachdem diese Lage unter anderem durch den Einsatz schwermetallarmer Komposte entstanden ist kommt als Ursache für die Anreicherungen nur lateraler Transport bzw. Sicker- und Stauwassereinfluss in Frage. Diese Hypothese wird in Abschnitt 3.3 anhand der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion diskutiert. Einen Hinweis für die Richtigkeit der Annahme einer Schwermetallanreicherung durch Stauwasser liefern die Gesamtgehalte des Graswurzelfilz-Horizontes des zweiten,

ebenso deutlich pseudovergleyten und benachbarten Profils 17: Auch hier findet sich u. a. für die Elemente Cadmium, Zink, Uran und Kobalt eine Anreicherung gegenüber dem Ah-Horizont. Allerdings treten höhere Schwermetallbelastungen des Graswurzelfilzes gegenüber dem Ah-Horizont auch bei nicht pseudovergleyten Profilen auf (Abb. 3.2.11). Auffallend ist aber, dass sich solche Verhältnisse in den beiden am deutlichsten pseudovergleyten Profilen 17 und 18 am häufigsten finden. Außerdem zeigt Abbildung 3.2.11, dass Anreicherungen von Schwermetallen im Graswurzelfilz praktisch ausschließlich im Senkenbereich im Nord-Osten des Testfeldes auf der Westhalde auftreten, in dem auch Stauwasseransammlungen beobachtet wurden. In den Bodenprofilen dieses Bereiches traten nur in vier Fällen hydromorphe Merkmale auf. Offenbar adsorbiert die organische Substanz der Auflage Schwermetalle auch dann direkt aus dem Stauwasser, wenn sich bisher keine Hydromorphien gebildet haben. Dies ist beispielsweise im nicht näher präsentierten Profil 22 der Fall. Lateraler Transport als Quelle von Schwermetallanreicherungen in Böden abflussloser Senken gegenüber Kuppen wird bei FILIPINSKI & GRUPE (1990) für Cadmium beschrieben.

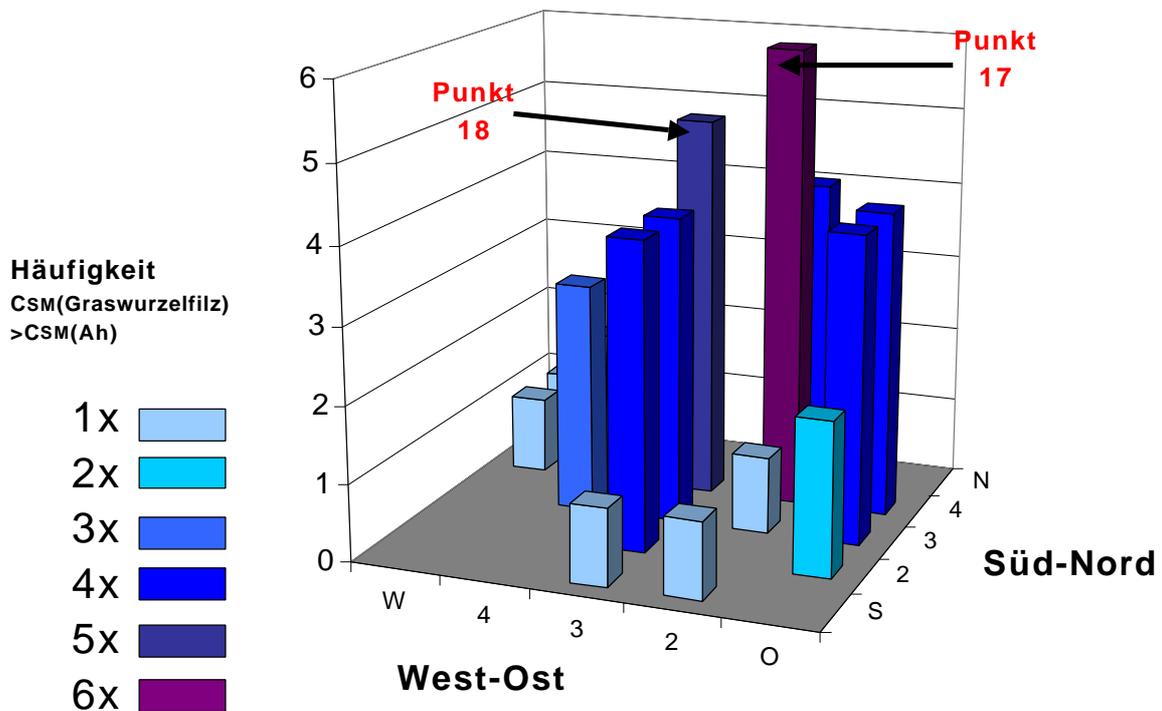


Abb. 3.2.11: Häufigkeit von gegenüber dem Ah-Horizont erhöhten Schwermetallgesamtgehalten im Graswurzelfilz (alle Elemente): Beispielsweise wurde im Graswurzelfilz von Punkt bzw. Parzelle 17 für sechs Elemente eine höhere Konzentration als im Ah-Horizont gemessen

Im Gegensatz zu Profil 18 zeigt sich für Profil 6 wie bereits mitgeteilt für fast alle Elemente eine stetige Zunahme mit der Tiefe. Auffällig sind bei beiden Profilen die parallelen Verläufe der Kurven für Cadmium und Zink, offenbar wird für beide Elemente das Verhalten im Bodenprofil trotz unterschiedlicher Konzentrationsbereiche von den selben Prozessen bestimmt. Zwischen den beiden dargestellten Profiltypen, also der Zunahme und Abnahme der Schwermetallkonzentrationen mit der Tiefe, existieren auch fließende Übergänge.

Auf der Halde Sorge-Settendorf sind die beiden Elemente Kupfer und Chrom im Graswurzelfilz stark angereichert. Für Kupfer kommen Spurenelementdünger oder Pestizidrückstände als Ursache in Frage, die Ursache der erhöhten Chromgehalte können Dünger- oder Kalkgaben sein (McGRATH, 1999).

3.2.2.7. Vertikale Verteilung des mobilen Schwermetallanteils an Fallbeispielen der Profile 6 und 18

Betrachtet man die Verteilung der mobilen Schwermetallanteile im Profil 6 (Abb. 3.2.12) so fallen tendenziell erhöhte Anteile in den beiden humosen Horizonten auf, obwohl die Gesamtmengen deutlich niedriger sind, als im Unterboden (der jICv3-Horizont wurde allerdings nicht mit Ammoniumnitrat untersucht). Möglicherweise sind hier organisch gebundene Schwermetallanteile vergleichsweise leicht durch das Ammoniumion zu mobilisieren.

Die ähnliche Tiefenverteilung der mobilen Schwermetallanteile in den beiden dargestellten Profilen (Abb. 3.2.12 und Abb. 3.2.13) ist umso überraschender, wenn man sich die gegensätzlichen Tiefenfunktionen der Gesamtgehalte der Schwermetalle vor Augen hält. Allerdings gibt es durchaus Unterschiede der Größenordnungen, wie beispielsweise beim Uran. Dennoch bedeutet die Ähnlichkeit, dass bedingt durch die niedrigeren pH-Werte in den Oberbodenhorizonten vergleichbare Anteile an Schwermetallen mobilisiert werden, während in den jICv-Horizonten des Profils 6 tendenziell geringere Anteile mobil sind als in den Unterbodenhorizonten des Profils 18. Die etwas höhere Schwermetallmobilisierung im Profil 6 ist auch auf die niedrigeren pH-Werte der beiden Oberbodenhorizonte (Graswurzelfilz = 6,20; Ah = 6,02) gegenüber Profil 18 (Graswurzelfilz = 6,78; Ah = 7,09) zurückzuführen.

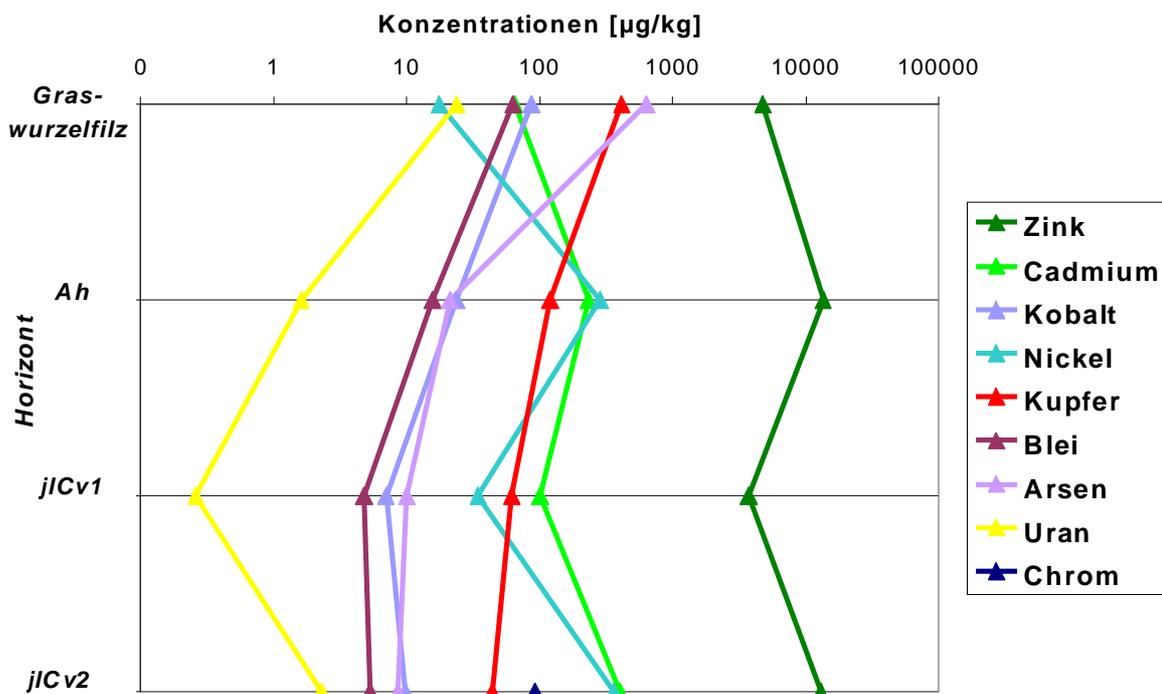


Abb. 3.2.12: Vertikale Tiefenverteilung der mobilen Schwermetallanteile im Profil 6 (Ammoniumnitratextraktion)

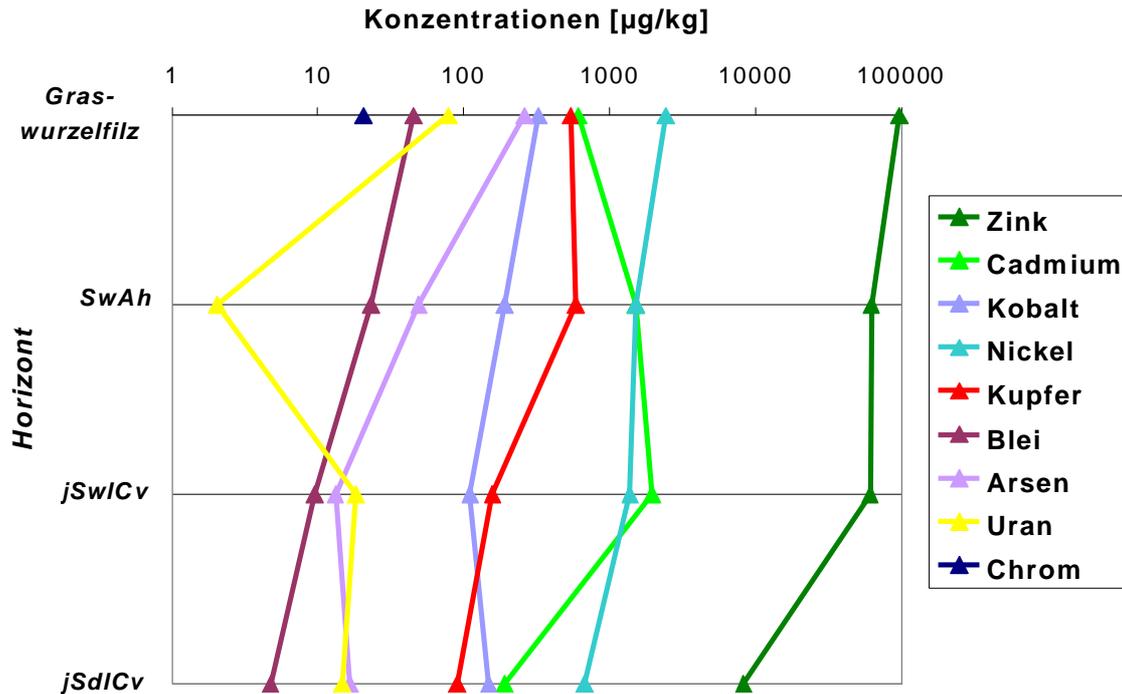


Abb. 3.2.13: Vertikale Tiefenverteilung der mobilen Schwermetallanteile im pseudovergleyten Profil 18 (Ammoniumnitratextraktion)

3.2.3. Zusammenfassung

- Neben dem Uran ist auf den Versuchsflächen insbesondere Arsen als Belastungsfaktor (Maßnahmenwertüberschreitung) von Interesse. Weiterhin treten Vorsorgewertüberschreitungen für Zink, Kupfer, Blei, Nickel und Cadmium auf.
- Die mobileren Elemente zeigen eine deutliche Zunahme mit der Tiefe, während die immobilen Chrom und Blei weitgehend gleichverteilt sind. Als Ursachen kommen DOM-induzierte Komplexierungs- und Verlagerungsprozesse und Entzug durch die Vegetation (Mahd bzw. Beweidung) in Frage. Erhöhte DOM-Konzentrationen sind einerseits durch die Kompostwirtschaft und andererseits durch massive Gülleausbringungen zu erwarten.
- Die mobilen Anteile sind für alle Elemente aufgrund der vorherrschenden, vergleichsweise hohen pH-Werte relativ gering (max. ca. vier Prozent für Cadmium).
- Arsen, Blei, Kobalt und Kupfer zeigen (in unterschiedlichem Ausmaß) verstärkte Mobilisierungen aus den Oberbodenhorizonten mit organischem Anteil.
- Chrom ist immobil und gleichmäßig über alle Horizonte verteilt.
- Zumindest für Cadmium und Zink ist mit einem Austrag in das Grundwasser zu rechnen.
- Die Urangelhalte nehmen mit der Tiefe zu, die Gesamtgehalte der Graswurzelfilz-Horizonte korrelieren mit dem mobilen Anteil.
- Die Elemente Blei, Kupfer, Cadmium und Uran sind (im Gegensatz zum Chrom) in den Böden der Halde Sorge-Settendorf signifikant höher konzentriert als auf der Westhalde.
- Für die mobileren Elemente bestehen hoch signifikante Korrelationen der Gesamtgehalte mit den mobilen Anteilen in allen Horizonten.

-
- Grundsätzlich erhöhen sich die mobilen Schwermetallanteile mit sinkendem pH-Wert, allerdings sind für die untersuchten Elemente verschiedenartige mobilitätserhöhende bzw. mobilitätsmindernde Prozesse und Faktoren wirksam: Beispielsweise wird der mobile Urananteil in Gegenwart von Carbonaten vermutlich erhöht, durch organische Substanz dagegen vermindert.
 - Durch Stauwassereinfluss werden in Senkenlagen Schwermetalle im Graswurzelfilz angereichert (lateral Transport).
 - Die Gesamtverläufe der Schwermetallgehalte (mobil und gesamt) in den Bodenprofilen sind sehr variabel, herausragend ist der Schwermetallstatus des pseudovergleyten Profils 18 hinsichtlich Konzentrationen und Verteilung.

3.3. Schwermetallbindungsformen in Haldenböden

3.3.1. Einführung

Sechs ausgewählte Bodenprofile, die auch für die Nährstoff- und Körnungsuntersuchungen herangezogen wurden, sind vollständig (d. h. mindestens bis 50 cm Tiefe) mit der sequentiellen Extraktion nach ZEIEN & BRÜMMER (1989, Auflistung siehe Tab. 2.4) untersucht worden. Dieses Verfahren wird mittlerweile in Deutschland von einigen Arbeitsgruppen zur Untersuchung von Schwermetallbindungsformen in (höchstens) mäßig carbonathaltigen und oxidierten Böden eingesetzt. Das Prinzip der sequentiellen Verfahren wird bei FEDERER (1993) beschrieben: Mit der sequentiellen Extraktion „wird versucht, durch zunehmende Stärke der Extraktionsmittel die Schwermetalle entsprechend ihrer Bindungsformen getrennt zu erfassen. Damit sollen Aussagen über die ökologische Verfügbarkeit der Schwermetalle getroffen werden“. Allerdings sollte immer berücksichtigt werden, dass eine exakte Zuordnung der Bindungsformen zum jeweiligen Extraktionsmittel nicht möglich ist (LEWANDOWSKI et al., 1997).

Für die vorliegende Arbeit war vor allem die zweite Fraktion von großem Interesse, weil sie neben der mobilen Fraktion von großer Bedeutung für die Pflanzenaufnahme von Schwermetallen ist (freundl. Mitt. W. WILCKE, Univ. Bayreuth, 2001). Die Summe der ersten vier Fraktionen (F1 – F4) wird häufig als potentiell mobilisierbarer Pool (DUDEL et al., 1997) bezeichnet, der sowohl für Prognosen des Schadstofftransfers vom Boden ins Grundwasser wie auch für die längerfristige Pflanzenaufnahme von Bedeutung ist (BRÜMMER et al., 1998). Insbesondere Elemente, deren Pflanzenverfügbarkeit weniger pH-abhängig ist (wie z. B. Kupfer) zeigen gute Beziehungen zwischen Pflanzengehalten und den mit EDTA extrahierbaren Gehalten (LIEBE et al., 1997). Auch für die orale Ingestion von Böden sind diese Fraktionen von Bedeutung (BRÜMMER et al., 1998).

3.3.2. Zusätzliche Erläuterungen zum methodischen Vorgehen und Qualitätssicherung

Das angewandte sequentielle Verfahren wird in Tabelle 2.4 vorgestellt. Wie schon in Abschnitt 2.3.4.3.1 erwähnt, werden Schwermetalle durch den Königswasser-aufschluss nicht vollständig erfasst. Daher wurde für einige Proben mit dem Bodenrückstand nach der sechsten Extraktionsstufe (Ascorbinsäure und Oxalatpuffer) auch der bei ZEIEN & BRÜMMER (1989) beschriebene Totalaufschluss durchgeführt. Hierbei wurden Perchlorsäure, Salpetersäure und Flußsäure eingesetzt; die Messung der acht Elemente (außer Chrom) erfolgte an der ICP-MS. In der Literatur wird auch der Einsatz von Königswasser für die Residualfraktionen nach sequentiellen Verfahren beschrieben (HOWE et al., 1999). Chrom konnte mit der sequentiellen Extraktion nicht erfasst werden, weil zwei der sieben Extraktionsmittel (Ammoniumacetat und EDTA) organische Anteile aufweisen. Der organische Kohlenstoff reagiert im Plasma der ICP-MS mit dem Trägergas Argon zu einem Molekulation der Massenzahl 52. Diese Massenzahl hat auch Chrom, das Gerät wird „blind“ gegenüber Chrom.

Tab. 3.3.1: Gegenüberstellung der Königswasser-Werte (KW) mit Summen der Fraktionen F1 - F7

	Königs- wasser- Extraktion	Summe der Fraktionen 1 - 7	Anteil Summe Fraktionen 1 -7 an KW-Gehalt	Königs- wasser- Extraktion	Summe der Fraktionen 1 - 7	Anteil Summe Fraktionen 1 -7 an KW-Gehalt
Parzelle/ Horizont	Arsen [mg/kg]	Arsen [mg/kg]	Arsen [%]	Blei [mg/kg]	Blei [mg/kg]	Blei [%]
4 1	105	90	86	60,1	61,1	102
4 2	267	210	79	94,3	96,7	102
4 3	247	244	99	84,1	95,5	113
18 1	117	105	90	57,1	49,4	87
18 2	259	256	99	93,1	87,5	94
18 3	291	245	84	75,3	73,8	98
18 4	123	152	123	21,9	29,2	133
Parzelle/ Horizont	Cadmium [mg/kg]	Cadmium [mg/kg]	Cadmium [%]	Kobalt [mg/kg]	Kobalt [mg/kg]	Kobalt [%]
4 1	7,00	6,47	92	22,3	19,5	88
4 2	13,4	15,8	119	30,5	28,1	92
4 3	9,95	12,8	129	39,7	38,8	98
18 1	91,4	75,8	83	95,0	67,5	71
18 2	34,2	35,3	103	26,1	26,1	100
18 3	34,0	37,1	109	70,6	60,2	85
18 4	4,90	6,83	139	95,7	98,1	103
Parzelle/ Horizont	Kupfer [mg/kg]	Kupfer [mg/kg]	Kupfer [%]	Nickel [mg/kg]	Nickel [mg/kg]	Nickel [%]
4 1	41,3	37,8	92	39,6	39,6	100
4 2	60,1	50,8	84	75,0	71,7	96
4 3	68,5	58,1	85	86,0	82,9	96
18 1	70,1	60,3	86	153	132	86
18 2	84,6	74,7	88	99,1	99,6	100
18 3	106	78,1	74	160	138	86
18 4	57,5	54,8	95	156	157	100
Parzelle/ Horizont	Uran [mg/kg]	Uran [mg/kg]	Uran [%]	Zink [mg/kg]	Zink [mg/kg]	Zink [%]
4 1	19,2	22,0	114	700	683	97
4 2	44,0	45,3	103	2017	2164	107
4 3	49,8	57,3	115	1704	1756	103
18 1	58,8	43,2	73	5687	4906	86
18 2	39,2	46,1	118	4077	4051	99
18 3	42,0	44,2	105	4337	3881	89
18 4	41,0	41,2	100	1195	1390	116

Tabelle 3.3.1 zeigt zur Qualitätssicherung der sequentiellen Extraktion die Ergebnisse der Gegenüberstellung der Werte der Königswasserextraktion mit den summierten Werten der kompletten Extraktion nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) für drei

Bodenhorizonte des Profils 4 und vier Horizonte des Profils 18. Setzt man für die einzelnen extrahierten Schwermetalle die Bodenkonzentrationen nach Königswasseraufschluss gleich 100 Prozent, so ergeben sich nach der Summenbildung der sieben Fraktionen folgende Werte: Der Mittelwert für alle Schwermetalle beträgt etwa 100 Prozent, ein Minimum von 71 Prozent (Kobalt in Horizont 18-1) steht einem Maximum von 139 Prozent (Cadmium in Horizont 18-4) gegenüber. Diese Abweichungen erscheinen als akzeptabel, wenn man bedenkt, dass sich mit der siebenstufigen Extraktion auch die Fehlermöglichkeiten deutlich erhöhen. Eine Ursache von größeren Abweichungen sind außerdem niedrige Gesamtgehalte, wie sie beispielsweise beim Cadmium in allen Horizonten der Parzelle 4 und auch im Horizont 18-4 auftreten. Bei niedrigen Gesamtgehalten verliert die sequentielle Extraktion notgedrungen an Trennschärfe. Überdies ist zu berücksichtigen, dass sich auch bei vorschriftsmäßiger Durchführung der sequentiellen Extraktion die Totalgehalte durch Aufsummieren nur fehlerhaft ermitteln lassen (LEWANDOWSKI et al., 1997). Insgesamt erscheint es nach den Ergebnissen in Tabelle 3.3.1 als gerechtfertigt, die vorhandenen, mittels Königswasserextraktion ermittelten Daten als Gesamtmenge des jeweiligen Elementes in den sequentiell untersuchten Bodenproben heranzuziehen, ohne die Aussagen über die Residualfraktionen nennenswert zu verfälschen.

3.3.3. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden werden ausgewählte Profilstudien zur Verteilung von Schwermetallen auf die einzelnen Bindungsformen für alle acht untersuchten Elemente in alphabetischer Reihenfolge vorgestellt.

3.3.3.1. Arsen

Die organisch gebundenen Arsenanteile sind in allen sechs in dieser Arbeit untersuchten Bodenprofilen eher gering (Höchstwert: 8,1 Prozent im Graswurzelfilz von Profil 28). Dies ist auch Abbildung 3.3.1 zu entnehmen: Der überwiegende Teil des Arsens ist in den Eisenoxidfraktionen (entsprechend LOMBI et al., 2000 sowie IRGOLIC, 1994) gebunden, wobei die Anteile in den gut kristallinen Oxiden überwiegen. DMT (1994) ermittelten für Proben von der Waldhalde und der Gauernhalde mit dem Verfahren nach FÖRSTNER & CALMANO (1982) ebenfalls hohe Arsenanteile in der Eisenoxidfraktion sowie in der Residualfraktion. Die Gesamtkonzentration des Arsens erreicht im jIcV3-Horizont 203 mg/kg, was gegenüber den durchschnittlichen Gehalten von Erstarrungs- und Sedimentgesteinen von ca. 2 mg/kg (O'NEILL, 1999) eine erhebliche Anreicherung bedeutet. Trotz der starken Anreicherung mit der Tiefe erscheint eine Verlagerung von Arsen aufgrund des überwiegenden Anteiles der schwer mobilisierbaren Bindungsformen in diesem Profil ausgeschlossen. Nur im Graswurzelfilz treten überhaupt geringe mobile bzw. nachlieferbare Anteile auf. Ein ähnliches Bild ergaben auch die übrigen fünf Profile, von denen das schwach pseudovergleyte Profil 18 in Abbildung 3.3.2 dargestellt ist. Auch hier dominieren die gleichen Bindungsformen

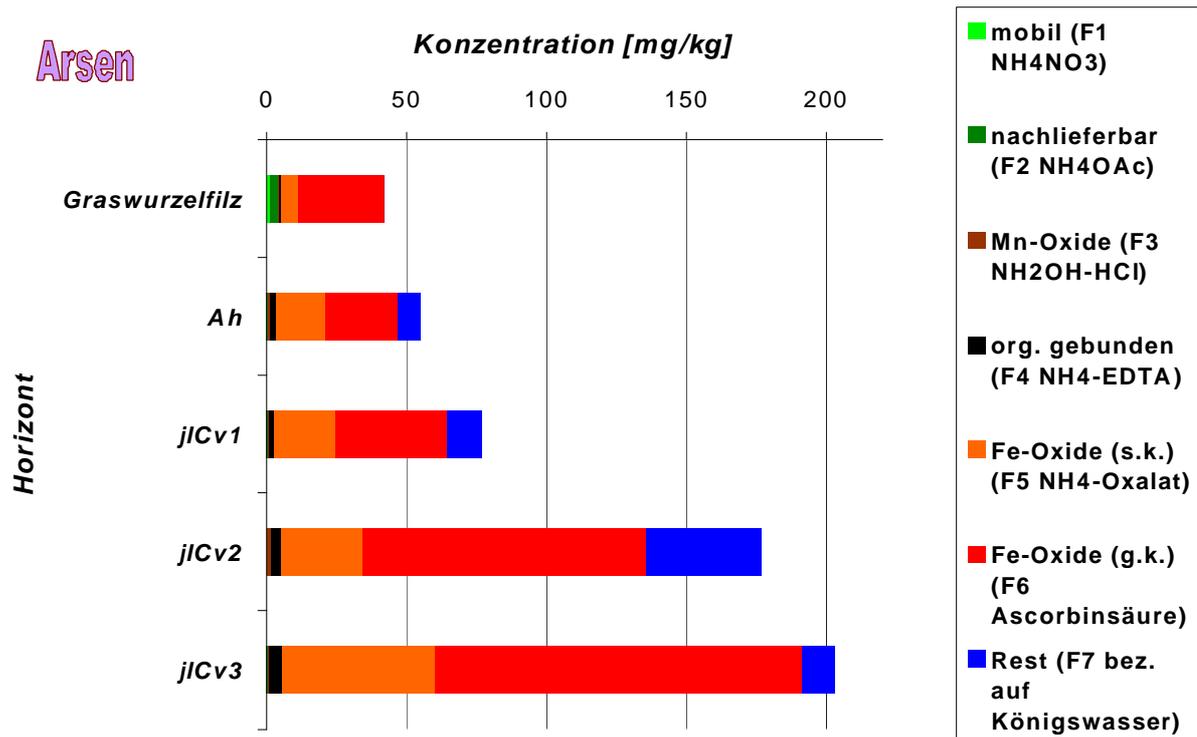


Abb. 3.3.1: Verteilung von Arsen auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 6

wie in Profil 6. Allerdings muss bei der Interpretation dieser Ergebnisse berücksichtigt werden, dass in von Stauwasser beeinflussten Böden im Jahresverlauf stark wechselnde geochemische Verhältnisse vorliegen; durch die Trocknung der Proben von pseudovergleyten Profilen wird eine trockene Periode simuliert. Um auch Aussagen über die Mobilität der Schwermetalle unter reduzierenden Bedingungen zu ermöglichen, müssten die Böden in einer Stickstoffatmosphäre beprobt und extrahiert werden (EINAX & NISCHWITZ, 2001).

Der Anteil der ökologisch relevanten Arsenanteile im Profil 18 ist gering, darum findet sich Arsen trotz hoher Totalgehalte im Substrat auch nur in geringen Konzentrationen in den Pflanzen wieder (siehe Abschnitt 4.). Ein Einfluss der Pseudovergleyung auf die Bindungsformen lässt sich aus oben genannten Gründen genauso wenig ableiten, wie eine vertikale Verlagerung, obwohl bekannt ist, dass in Stauwasserböden der Anteil der Arsenate zugunsten der Arsenite reduziert ist (O'NEILL, 1999). Gegen eine Verlagerung des Arsens sprechen auch die in den Mineralbodenhorizonten gleich verteilten Mediane der Gesamtgehalte aller 34 Profile (siehe Abschnitt 3.2.2.2.).

LOMBI et al. (2000) untersuchten die Bindungsformen von Arsen-kontaminierten österreichischen Böden mittels einer achtstufigen sequentiellen Extraktion, die teilweise auf dem Verfahren von ZEIEN & BRÜMMER (1989) beruht. Das meiste Arsen fand sich auch hier in den schlecht bzw. gut kristallinen Eisenoxiden. Obwohl das Extraktionsverfahren nicht für anionische Schadelemente entwickelt wurde, lassen sich durchaus plausible Resultate erzielen (freundl. Mitt. G. WELP, Univ. Bonn, 2002), wobei eine Arbeitsgruppe der Bonner Universität im Gegensatz zu den vorliegenden Ergebnissen auch hohe Anteile von Arsen in der organischen Fraktion fand (WELP et al., 1995).

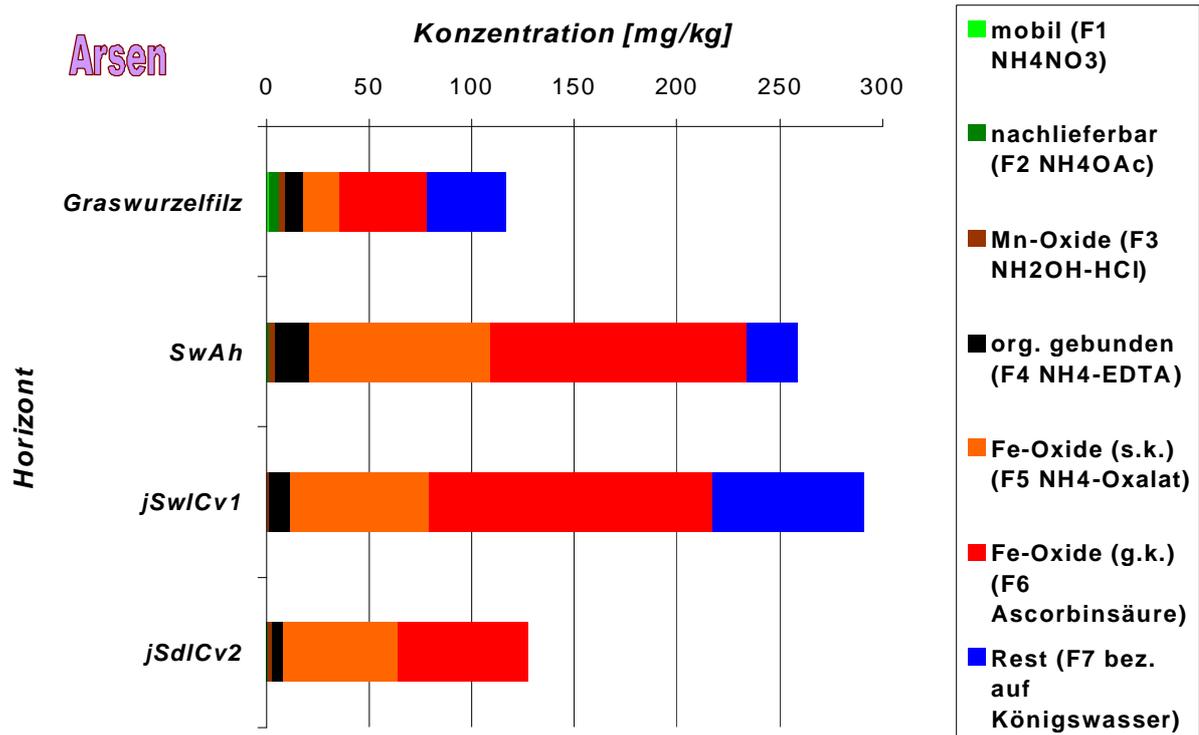


Abb. 3.3.2: Verteilung von Arsen auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18

3.3.3.2. Blei

Neben Chrom gehören Blei und Arsen zu den weitgehend immobilen Elementen. Abbildung 3.3.3 zeigt die Tiefenverteilung von Blei im Profil 4, das zu den Profilen in Kuppenlage zählt. Interessanterweise ist es mit der Blei-Verteilung des schwach pseudovergleyten Profils 18 (nicht abgebildet) *praktisch identisch*: Sowohl bezüglich der Verteilung des Bleis wie auch hinsichtlich der Gesamtkonzentrationen.

Dennoch fällt gegenüber dem Arsen eine deutliche Erhöhung des nachlieferbaren Anteiles auf, wobei der mobile Anteil (1. Fraktion) nur in Ausnahmefällen jenseits der Bestimmungsgrenze liegt. Weiterhin ist der hohe organisch gebundene Bleianteil bemerkenswert: Der Durchschnitt aller Profile und Horizonte in der organischen Fraktion beträgt ca. 27 Prozent des Gesamtleis. Blei bindet sich offenbar auch gut an den geogenen organischen Kohlenstoffanteil in den tieferen Horizonten. Die Affinität des Bleis zu dieser Fraktion wird von einer Reihe von Autoren, u. a. auch von ZEIEN & BRÜMMER (1991a), DAVIES (1999) und LEWANDOWSKI et al. (1997) beschrieben. Auch von DMT (1994) wurde in Proben zweier WISMUT-Halden eine hohe Affinität des Bleis zu sulfidisch-organischen Bindungen, aber auch zu Carbonaten beobachtet. KHAN & FRANKLAND (1984) beschreiben, dass künstlich zu Böden dotiertes, lösliches Blei innerhalb einer Stunde in eine mit EDTA extrahierbare Form umgewandelt wird. Außerdem ordnen ZEIEN & BRÜMMER (1991a) das Blei den Manganoxiden und den schlecht kristallinen Eisenoxiden zu, was mit den Verteilungen der Abbildungen 3.3.3 und 3.3.4 übereinstimmt: Die schlecht kristallinen Eisenoxide binden immer einen höheren Bleianteil (ca. 19 Prozent) als die gut kristallinen (ca. 11 Prozent). Ein erheblicher Bleianteil (durchschnittlich 30 Prozent für alle untersuchten Bodenprofile) findet sich auch in der Residualfraktion.

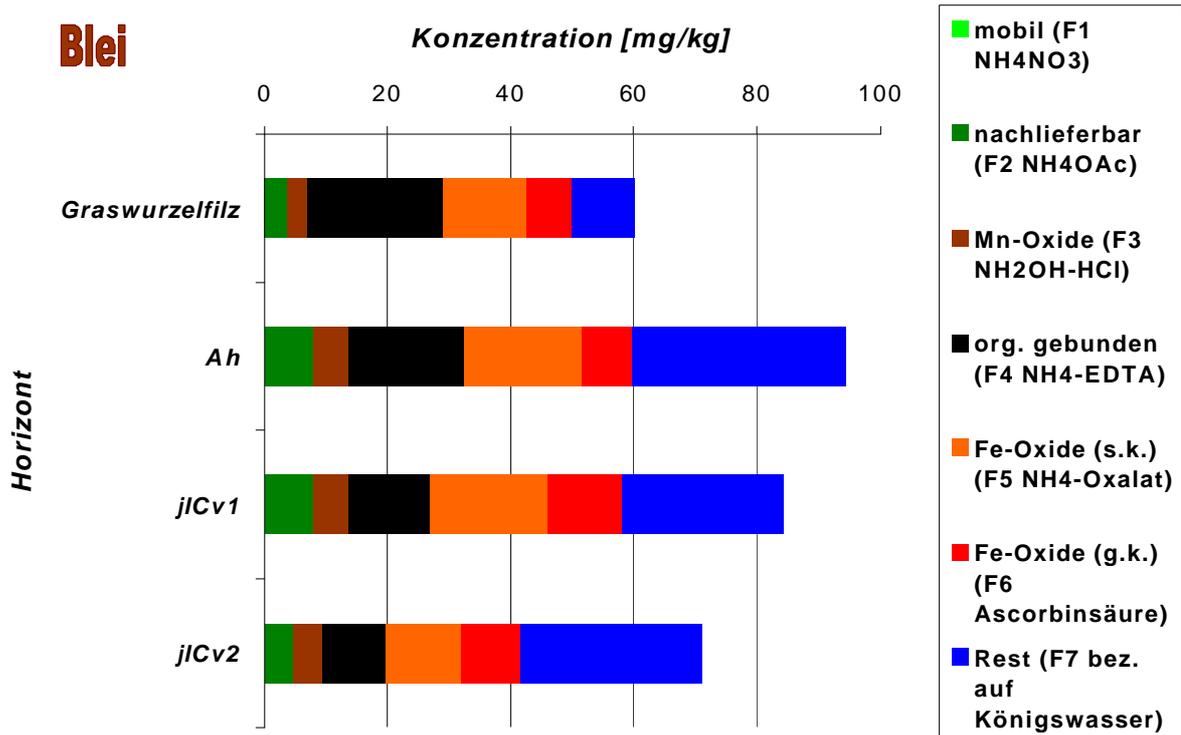


Abb. 3.3.3: Verteilung von Blei auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 4

Somit bindet sich das als immobil geltende Blei gegenüber Arsen doch relativ stark in den Fraktionen zwei bis vier, was potentiell auch für Verlagerungsprozesse spricht. Demgegenüber stehen die Gleichverteilung des Bleis in den Gesamtgehalten der Mineralbodenhorizonte und die geringen Anteile in der mobilen Fraktion. Zur endgül-

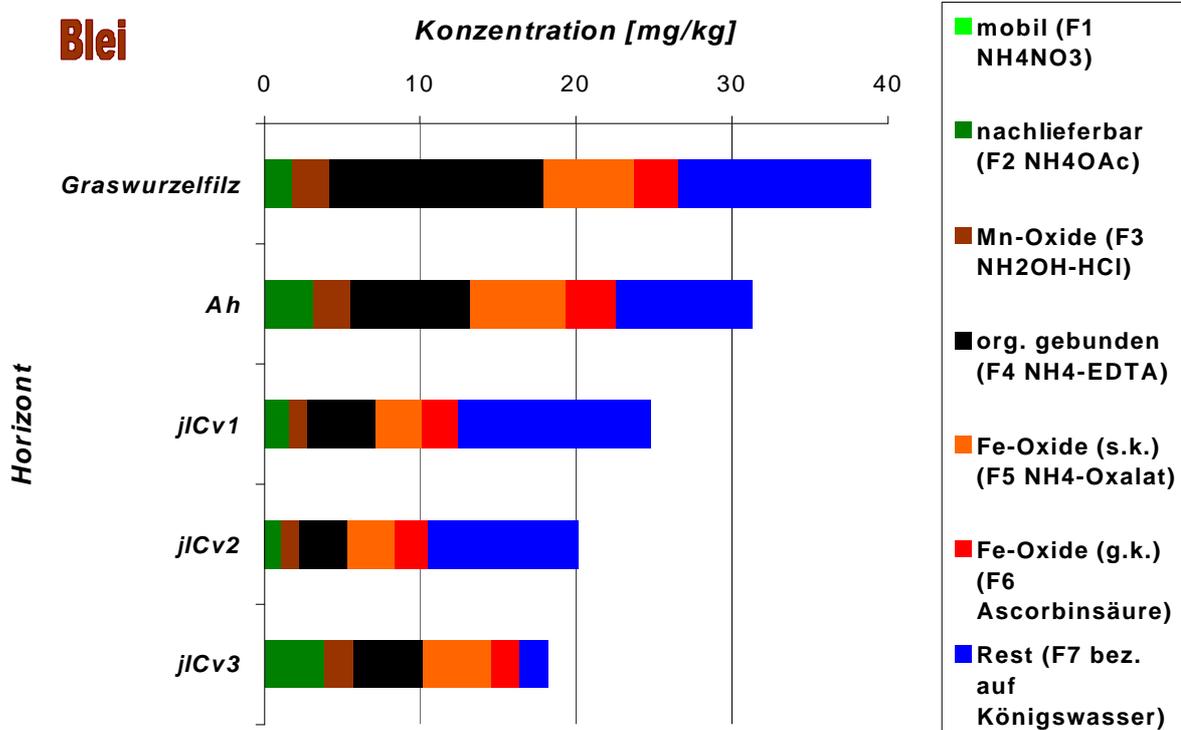


Abb. 3.3.4: Verteilung von Blei auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 22

tigen Klärung der Frage der Schwermetallverlagerung durch Gülle und DOC in den Profilen der Halden müssten Säulen- oder Monitoringboxversuche durchgeführt werden.

Auch das Profil 22, bei dem unter Umständen auch eine erst späte Planierung (1975) in Frage kommt (siehe Abschnitt 3.1.2.1.), zeigt eine ähnliche Verteilung des Bleis auf die einzelnen Fraktionen wie das Profil 4. Allerdings sind die Gesamtgehalte an Blei hier wesentlich niedriger und nehmen mit der Tiefe ab. Außerdem zählt das Profil zu denjenigen der Senkenlagen mit zumindest zeitweiliger Stauwasserbildung. Falls diese einen Einfluss auf die Anreicherung des Bleis im Oberboden und speziell im Graswurzelfilz haben sollte, müsste diese Anreicherung auch im Profil 18 auftreten, was (wie schon oben erwähnt) nicht der Fall ist. Dennoch lässt sich ein Stauwassereinfluss nicht mit Sicherheit ausschließen, doch spielt in Profil 4 wohl auch die zufällige Schüttung des Haldenbodens für die Bleiverteilung eine Rolle. Ein atmogener Bleieintrag als Quelle des Bleis im Oberboden ist auszuschließen. Dieser müsste sich in einer deutlichen Bleianreicherung in den ersten beiden Fraktionen im Oberboden niederschlagen (WILCKE et al., 1999).

3.3.3.3. Cadmium

Von den bisher beschriebenen Elementen hebt sich das Cadmium durch den außergewöhnlich hohen Anteil der ersten beiden Fraktionen ab. Das Profil 4 in Kuppenlage (Abb. 3.3.5) zeigt allgemein relativ niedrige Cadmium-Gesamtkonzentrationen. Hohe Cadmiumkonzentrationen in den ersten beiden Fraktionen werden, je nach Bodenreaktion und Belastung, auch von ZEIEN & BRÜMMER (1991a) beschrieben. Aufgrund der hohen Anteile der mobilen und der nachlieferbaren Fraktion (im Graswurzelfilz zusammen ca. 32 Prozent, im jICv1 ca. 71 Prozent) erscheinen erhebliche Verlagerungen wie auch Pflanzenentzüge grundsätzlich möglich. Die Eisenoxide spielen als Cadmium-Sorbenten nur eine geringe Rolle, nennenswerte Cadmiumanteile in der organischen Substanz treten nur im Graswurzelfilz auf. In diesem Horizont spielen auch die Manganoxide eine gewisse Rolle (ebenfalls bei ZEIEN & BRÜMMER, 1991a). Der Anteil des Cadmiums in der Residualfraktion liegt durchschnittlich bei etwa 24 Prozent, evtl. wird Cadmium relativ schnell durch Tonmineral- und Silikatverwitterung freigesetzt.

Das schwach pseudovergleyte Profil 18 (Abb. 3.3.6) kontrastiert stark zu Profil 4: Einerseits erreicht Cadmium hier im Graswurzelfilz eine extreme Gesamtkonzentration von 91,4 mg/kg, andererseits nehmen die Gesamtgehalte mit der Tiefe deutlich ab, im jSdICv2 beträgt der königswasserextrahierbare Gehalt nur mehr 4,9 mg/kg. Abbildung 3.3.6 zeigt hier auch die Grenzen des sequentiellen Verfahrens auf: Die Summen der ersten sechs Fraktionen (6,0 mg/kg) sind höher als der (pseudototale) Gesamtgehalt, was auf die schon weiter oben erwähnte Fehlersummierung zurückzuführen ist. Für niedrige Gesamtgehalte reicht die Trennschärfe des Verfahrens also nicht aus. Dennoch zeigen die Tiefenverteilungen, dass im gesamten Profil die ökologisch relevanten ersten vier Fraktionen dominieren, die Cadmiumanreicherung im Graswurzelfilz mit seinem hohen Anteil an C_{org} und der daher ebenfalls sehr hohen KAK erscheint als extrem und ist eigentlich nur durch Anreicherung des toxischen Schwermetalls aus dem Stauwasser zu erklären. Eine Anreicherung von Schwermetallen durch kontaminiertes Überschwemmungswasser

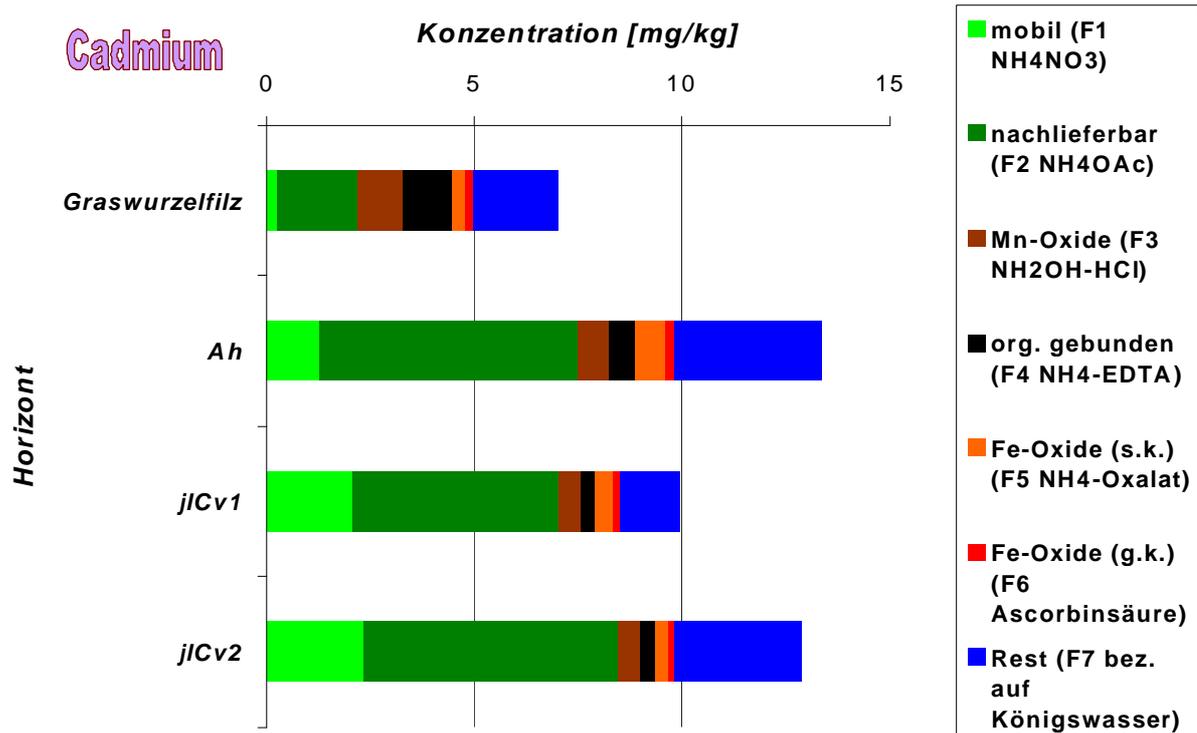


Abb. 3.3.5: Verteilung von Cadmium auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 4

in der verfügbaren Fraktion (seq. Extr.: BCR-Verfahren) von flussnahen Oberböden wurde von DIAZ-BARRIENTOS et al., (1999) für Zink und Blei beschrieben. Wahrscheinlich traf dies auch für Cadmium zu, allerdings traten bei diesem Element in der genannten Studie Messprobleme auf. Eine starke Anreicherung von Cadmium in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion (bis zu 60 Prozent des Gesamtgehaltes, ebenfalls nach ZEIEN & BRÜMMER, 1989) in Oberbodenhorizonten von regelmäßig überfluteten Auenböden der Saale-Elbe-Mündung fanden SWATON et al. (2001). Zu einem ähnlichen Ergebnis kam KRAUß (1997) bei der Untersuchung slowakischer Auenböden nicht nur für Cadmium, sondern darüber hinaus auch für Kupfer, Blei und Zink.

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit für hohe Schwermetallgehalte im Graswurzelfilz besteht in der wiederholten Ausbringung von schwermetallhaltigem Kompost, was aber nicht erklären würde, warum dies ausschließlich und wiederholt nur in der Senke geschehen sein soll und vor allem die hochmobilen Elemente Cadmium und Zink betrifft. Wie anhand des Kupfers im Bereich der Halde Sorge-Settendorf noch zu zeigen sein wird (siehe Abschnitt 3.3.3.5.) verteilen sich anthropogene Schwermetallgaben offenbar zügig auf verschiedene Fraktionen. Genauso hat sich auch das Cadmium aus dem Stauwasser gleichmäßig auf die zweite, dritte und vierte Fraktion verteilt. In den beiden Sw-Horizonten ist der prozentuale Anteil der ersten vier Fraktionen sogar noch höher als im Graswurzelfilz, was ebenfalls auf eine erheblich Cadmiummobilität schließen lässt. In dem dichten jSd1Cv2-Horizont findet sich dagegen nur wenig Cadmium. Auch im Falle des Cadmiums ist (wie bei allen folgenden Elementen) zu berücksichtigen, dass sich durch die Lufttrocknung der Proben die Bindungsformen gegenüber den zeitweilig reduzierenden Verhältnissen im Pseudogley verändern: Die Verteilung in Abbildung 3.3.6 spiegelt also die oxidierenden Bedingungen in Trockenphasen wieder.

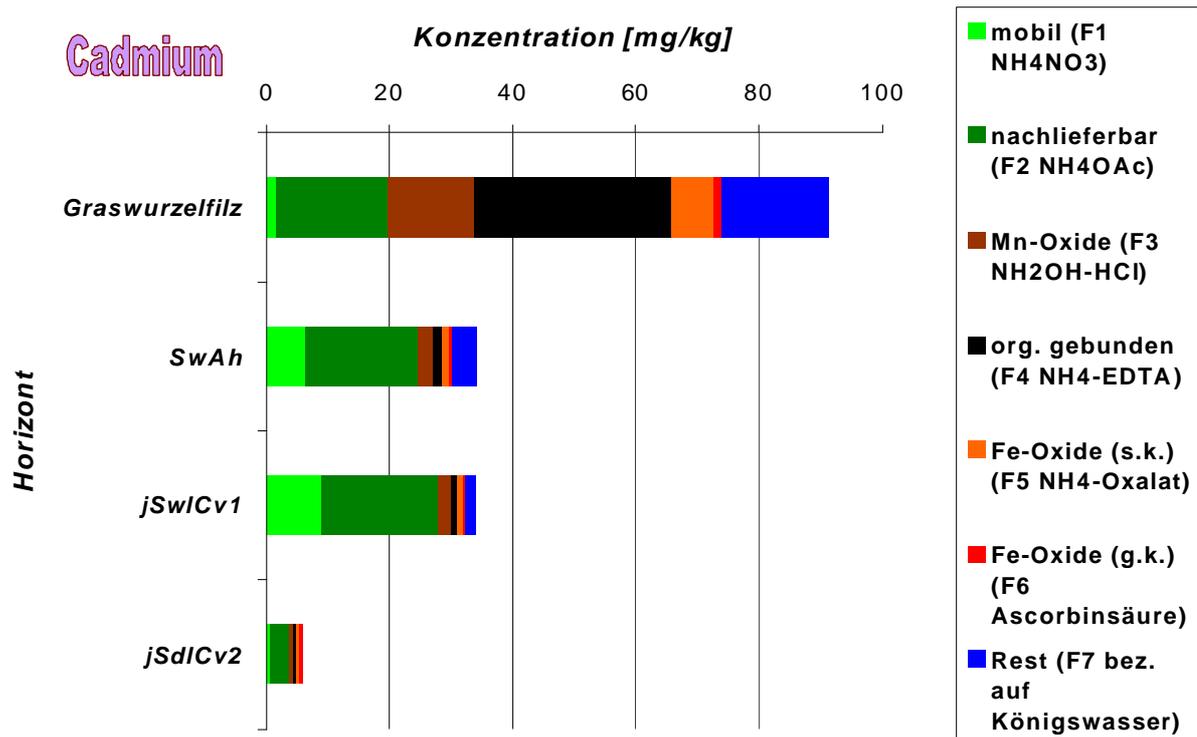


Abb. 3.3.6: Verteilung von Cadmium auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18

3.3.3.4. Kobalt

Auch Kobalt zeigt im Graswurzelfilz des Profils 18 (Abb. 3.3.7) eine deutliche Anreicherung, wobei überraschenderweise die gut kristallinen Eisenoxide den größten Anteil ausmachen. Die Dominanz der gut kristallinen Eisenoxide war in fünf der sechs untersuchten Graswurzelfilz-Horizonte nachzuweisen und kann bisher nicht erklärt werden, weil die Bedeutung dieser Sorbenten für andere Schwermetalle mit der Tiefe (z. B. für Uran und Zink) eher zuzunehmen scheint (entsprechend einer abnehmenden Verwitterungsintensität mit der Bodentiefe). Nur im Graswurzelfilz des Profils 28 (Abb. 3.3.8) ist die Fe-Oxidfraktion des Kobalt schwächer als in allen anderen organischen Horizonten ausgeprägt. Möglicherweise ist diese Fe-Oxidfraktion auf den Erdbestandteil des Kompostes zurückzuführen. Das Bodenmaterial hat wahrscheinlich einen hohen Eisenoxidanteil, der in besonderer Weise zur Kobaltsorption befähigt ist.

Die Manganoxide spielen erst in den beiden Unterbodenhorizonten des Profils 18 eine wichtige Rolle, obwohl in den Bohrprofilen keine (staunässebedingten) Mangankonkretionen zu erkennen waren, wahrscheinlich tritt das Manganoxid in den Böden feindispers auf. Auch nach ZEIN & BRÜMMER (1991a) ist Kobalt vor allem in den Manganoxiden und z. T. auch in den kristallinen Eisenoxiden gebunden. Die starke Mn-Oxid Bindung ist auf den isomorphen Ersatz des Mangans durch Kobalt im Kristallgitter zurückzuführen (SMITH & PATERSON, 1999). Die Anreicherung manganoxidgebundenen Kobalts in den Unterböden (Abb. 3.3.7 und Abb. 3.3.8) lässt auf Mangananreicherungen in den entsprechenden Horizonten schließen. Mangan ist leicht verlager- und auswaschbar (HINTERMAIER-ERHARD & ZECH, 1997). Der Mangan-gebundene Kobaltanteil ist im jICv1-Horizont des Profils 28 (Abb. 3.3.8) mit

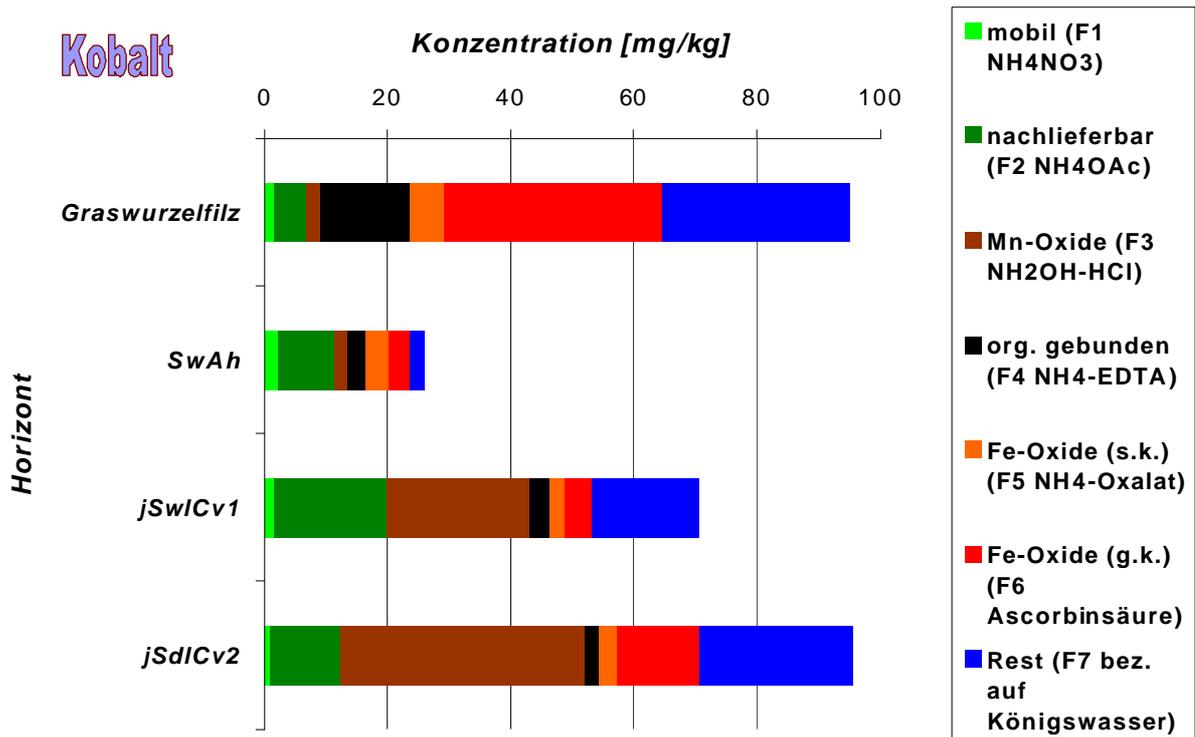


Abb. 3.3.7: Verteilung von Kobalt auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18

ca. 64 Prozent des Gesamtkobalts sehr hoch. Der Anteil des organisch gebundenen Kobalts nimmt dagegen in der Regel mit der Abnahme des C_{org} mit der Tiefe ab. Der residuale Kobaltanteil liegt im Mittel aller Profile bei ca. 22 Prozent.

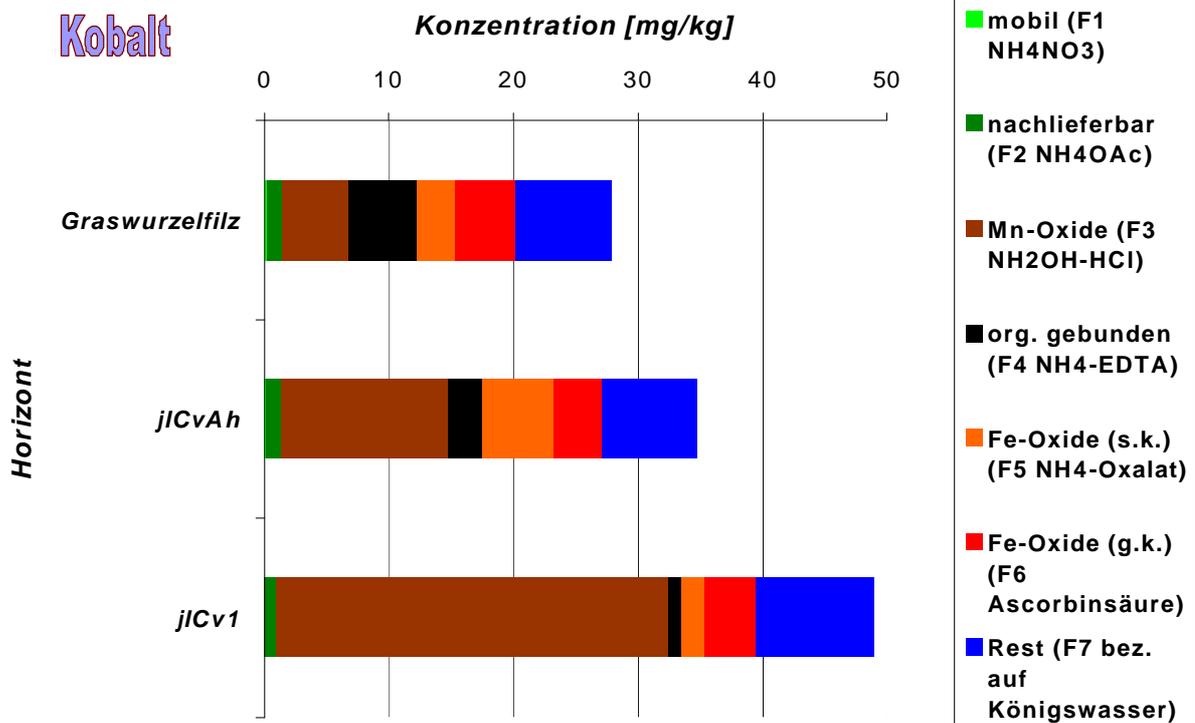


Abb. 3.3.8: Verteilung von Kobalt auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 28

3.3.3.5. Kupfer

Kupfer gehört laut KRAUß (1997) zu den durch Überflutung von Auenböden in den bioverfügbaren Fraktionen angereicherten Elementen. Insofern ist das Fehlen einer Anreicherung im Graswurzelfilz des schwach pseudovergleyten Profils unerwartet (Abb. 3.3.9). Auch im ebenfalls in Senkenlage befindlichen Profil 22 (nicht abgebildet) trat keine höhere Kupferkonzentration im Graswurzelfilz auf. Eine Erklärungsmöglichkeit wird bei DUDEL et al. (1997) beschrieben: Die Verlagerung löslicher organischer Kupfer-Komplexe aus humusreichen Horizonten in tiefere Bodenhorizonte (im Gegensatz zu Blei, dass stärker an die feste org. Substanz bindet). Dieser Theorie würde die Oberbodenverteilung des Kupfer in den beiden stauwasserbeeinflussten Böden 18 und 22 entsprechen. Auch ließe sich so der relativ hohe organisch gebundene Anteil im SwAh (ca. 36 Prozent) erklären.

Neben dem hohen Kupferanteil in der organischen Fraktion auch tieferer Horizonte fällt ein deutlicher Kupferanteil in der nachlieferbaren Fraktion auf (bis ca. 14 Prozent im jSdICv2), damit zählt Kupfer zu den mäßig mobilen Elementen. Kupfer ist laut ZEIEN & BRÜMMER (1991a) wie im Profil 18 vor allem in der organischen Substanz und in schlecht kristallinen Eisenoxiden angereichert. Die sequentiellen Untersuchungen von DMT (1994) an der Wald- und Gauernhalde ergaben neben hohen Residualanteilen ebenfalls viel Kupfer in der organisch/sulfidischen Fraktion und teilweise auch relativ viel Kupfer in der Eisenoxidfraktion. DUDEL et al. (1997) fanden in Böden auf sächsischen Uranhalden hohe Kupferanteile in den Fraktionen vier (org.), fünf (s. k. Fe-Oxide) und sieben (Rest) des Verfahrens nach ZEIEN & BRÜMMER (1989). Kupferanreicherungen in der Fraktion vier wurden überraschenderweise auch in C_{org}-armen Böden vorgefunden.

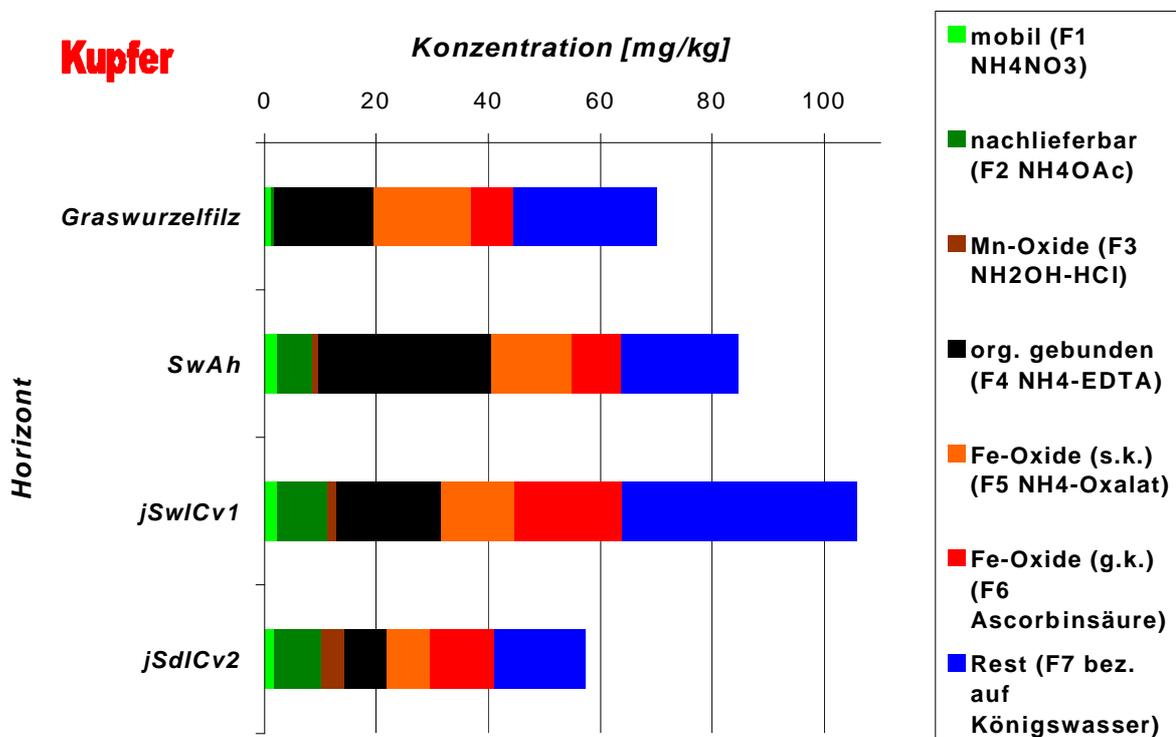


Abb. 3.3.9: Verteilung von Kupfer auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18

Die Kupfer-Gesamtkonzentrationen sind im Bereich der Halde Sorge-Settendorf deutlich höher als in den Westhalde-Böden. Im Graswurzelfilz-Horizont des Profils 31 werden sogar 1157 mg/kg erreicht. Auffallend ist, dass bei fünf der neun untersuchten Profile auf der Halde Sorge-Settendorf der Kupfergesamtgehalt im Graswurzelfilz (z. T. deutlich) höher liegt als im jeweils zweiten Horizont. In Profil 28 (Abb. 3.3.10) wird dieser Sachverhalt offensichtlich, der Gesamtkupfergehalt ist im Graswurzelfilz etwa vierfach höher als im Ah-Horizont.

Hohe Gehalte an Kupfer in der Auflage können zum einen auf die Ausbringung von Substrat mit Pestizidrückständen zurückzuführen sein (freundl. Mitt. E. KOTHE, Univ. Jena, 2002) oder durch massiven Einsatz von Schweine-/Geflügelgülle verursacht werden, die laut BAKER & SENFT (1999) bis zu 1990 mg Cu/kg enthalten kann. Eine mögliche Quelle ist die Zufütterung von Kupfersulfat zur Wachstumsfütterung der Tiere. Natürlich ist auch eine andere Kompostausbringung als auf der Westhalde möglich.

Falls das Kupfer im Graswurzelfilz von Profil 28 anthropogen ausgebracht wurde, so ist der hohe Anteil in der Residualfraktion verwunderlich (ca. 39 Prozent). Am ehesten ist diese Anreicherung noch bei der Kompostherstellung vorstellbar, wenn kupferhaltiger Dung mit (evtl. kupferreichem) Bodenmaterial vermischt wird. Nur die Gülleausbringung als Kupferquelle kann aufgrund des hohen Residualanteiles ausgeschlossen werden.

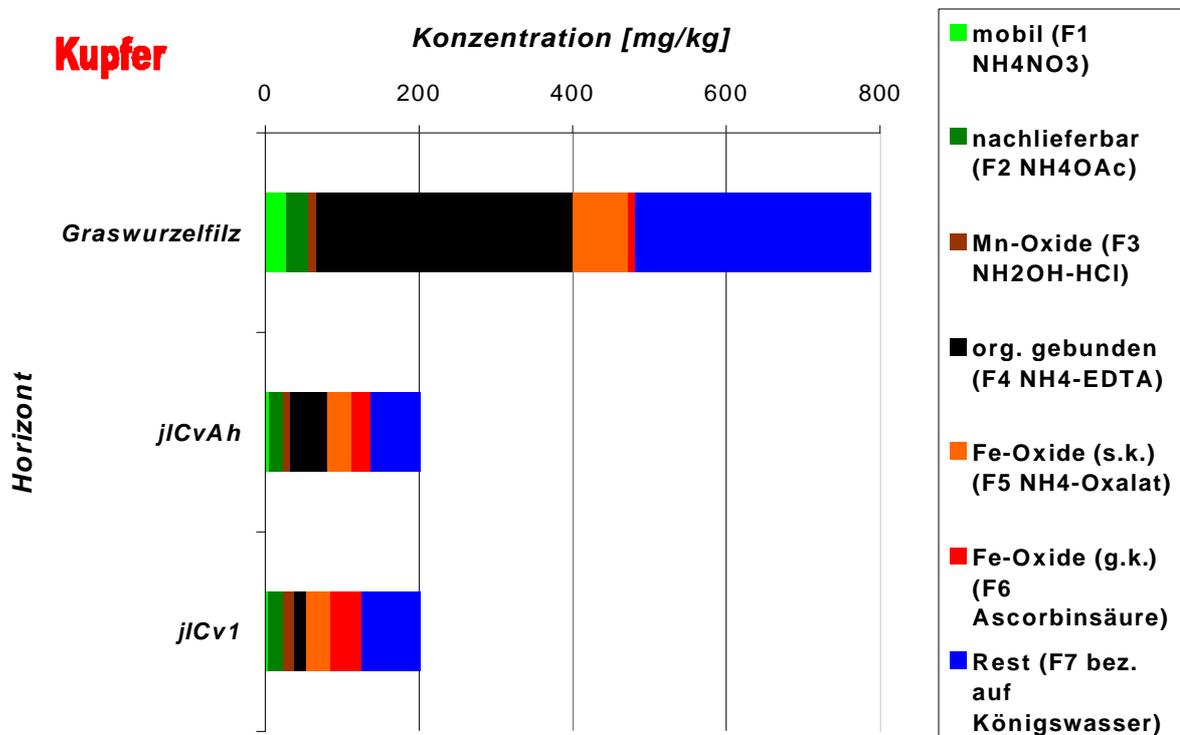


Abb. 3.3.10: Verteilung von Kupfer auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 28

3.3.3.6. Nickel

Gegenüber den Angaben bei DMT (1994) ist in den Profilen 6 und 18 (Abb. 3.3.11 und 3.3.12) der mobile und nachlieferbare Nickelanteil erhöht. Die relativ hohe Gesamtmenge wie auch der hohe organisch gebundene Anteil im Graswurzelfilz von Profil 18 (34 Prozent) sind wahrscheinlich (analog zu Kobalt und Cadmium) auf den Stauwassereinfluss zurückzuführen. Hohe Anteile finden sich entsprechend den Literaturangaben (ZEIEN & BRÜMMER, 1991a) in der Residualfraktion und in den gut kristallinen Eisenoxiden. Mit der Tiefe nehmen die Nickelkonzentrationen in den Manganoxiden zu.

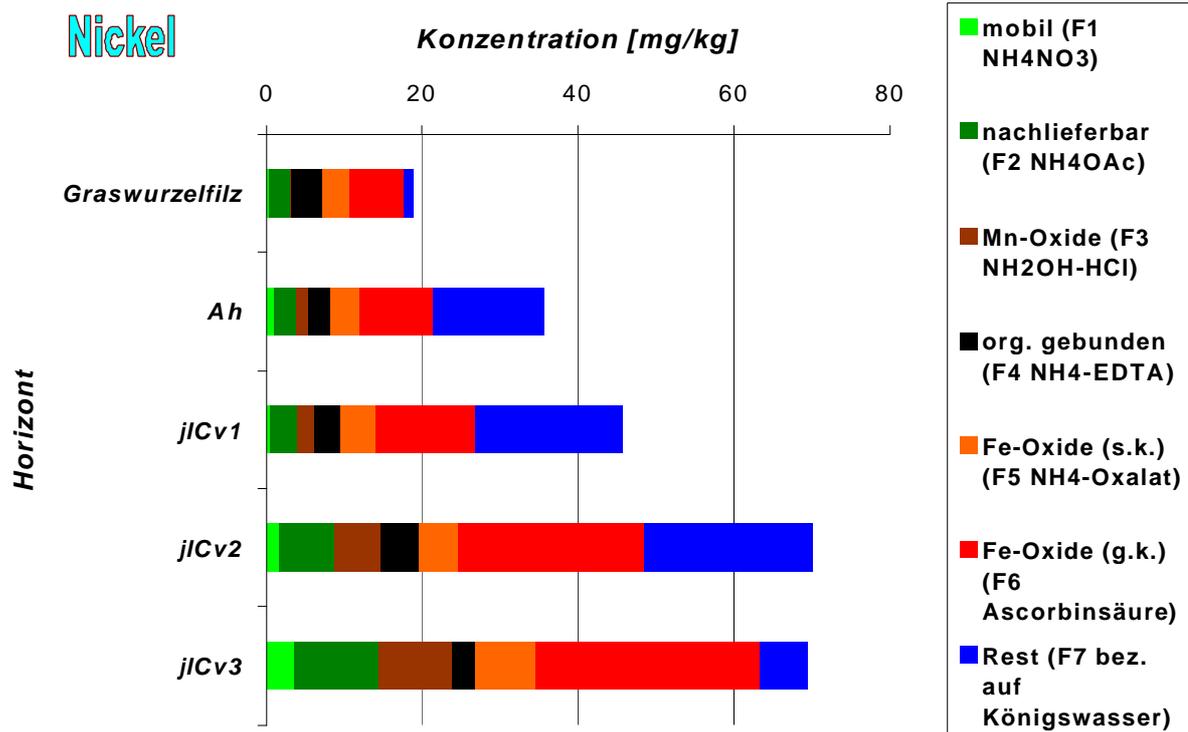


Abb. 3.3.11: Verteilung von Nickel auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 6

Die Tiefenverteilung des Nickels (Abb. 3.3.11) ähnelt bezüglich der Gesamtgehalte derjenigen des Arsens (Abb. 3.3.1). Allerdings ist der mobilisierbare Pool (Fraktionen 1 bis 4) im Falle des Nickel wesentlich höher. Dennoch kann aus dem Nickel-Verteilungsmuster keine Nickelverlagerung abgeleitet werden. Wie schon unter Abschnitt 3.3.3.2 (Blei) dargestellt, ist die Frage der Schwermetallverlagerung durch DOC-Einfluss nur durch gesonderte Freilanduntersuchungen zu klären.

Nickel ist ein Element, das im Bereich der WISMUT z. T. in hohen Konzentrationen auftritt. So ist es neben Blei, Zink, Kupfer und Vanadium ein mengenmäßig wichtiger Bestandteil der Tailings (Aufbereitungsrückstände in Industriellen Absetzanlagen; SCHULZE, 1993). Laut DMT (1994) ist Nickel in den Proben von der Wald- und der Gauernhalde relativ gut wasserlöslich und es wird kaum an Austauschpositionen gebunden; hierauf wird der hohe Anteil des Nickels in den Sickerwässern zurückgeführt (!). Außerdem wird die hohe Affinität des Nickels zu den Eisen- und Mangan-Oxihydroxiden mit der chemischen Verwandtschaft zu Eisen und Mangan begründet.

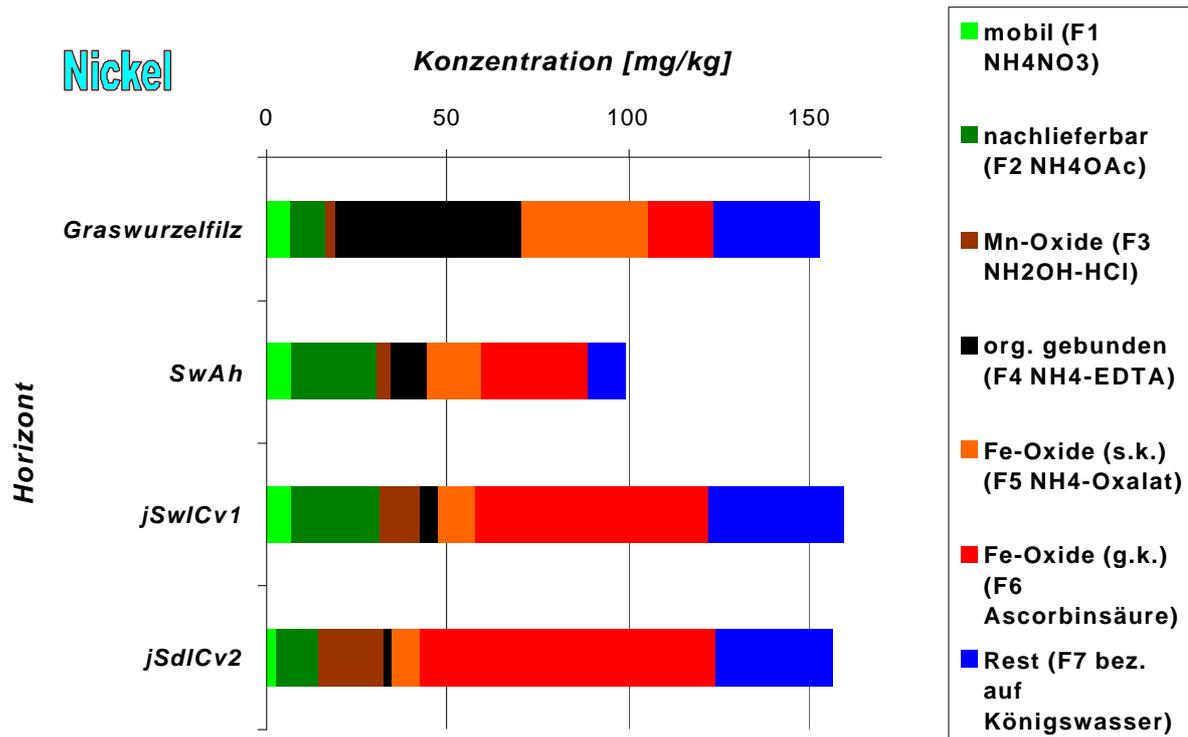


Abb. 3.3.12: Verteilung von Nickel auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18

Nickel wird nach KRAUß (1997) zusammen mit Chrom in slowakischen Auen- und Terrassenböden vor allem durch atmosphärische Deposition angereichert. Als Quelle kommt vornehmlich die Verbrennung von Heiz- und Treibstoffen in Frage (MC GRATH, 1999). MC GRATH, (1999) berichtet auch, dass über 50 Prozent des Nickels in der Residualfraktion gebunden sein können, 20 Prozent in der Eisen- und Manganoxidfraktion, ein erheblicher Teil in der Carbonatfraktion und ein nur geringer Anteil in der austauschbaren und organischen Fraktion, wobei die organische Fraktion in klärschlammbehandelten Böden an Gewicht gewinnt.

3.3.3.7. Uran

Vergleicht man die Resultate der vorliegenden Untersuchung mit den Ergebnissen von DUDEL et al. (1997) zur sequentiellen Uranextraktion von sächsischen WISMUT-Halden (ebenfalls nach ZEIN & BRÜMMER, 1989), so fällt zunächst auf, dass in beiden Fällen nur sehr geringe Urananteile in der organischen Fraktion auftreten. Dieses Ergebnis widerspricht den eigenen Uran-Adsorptionsversuchen (Abschnitt 5.2.) für den Niedermoorboden sowie weiteren Literaturangaben zur Bodenchemie des Urans (z. B. EDWARDS et al., 1999; BONOTTO & ANDREWS, 1999; ZHANG et al. 1996, DOWDALL & O'DEA, 1999). Ein separater Versuch zur Extraktion von Schwermetallen mit Ammonium-EDTA bei pH 4,6 ergab, dass Uran im Gegensatz zu Zink bei weitem nicht vollständig extrahiert wurde. Auch EBBS et al. (1998) erreichten mit Na-EDTA *keine* Uran-Mobilisierung. Eine wesentlich höhere Extraktionseffizienz bezüglich Uran erzielte dagegen NIRDOSH (1999) mit EDTA bei pH 9,5. Offenbar führt bei alkalischen Verhältnissen die Deprotonierung des EDTA zu verstärkter Komplexbildung mit dem Uranyl kation. Uranyl-Komplexe sind die vorherrschende Uranspezies in Böden (WELP, 2001). Daher sind in den Abbildungen 3.3.13, 3.3.14

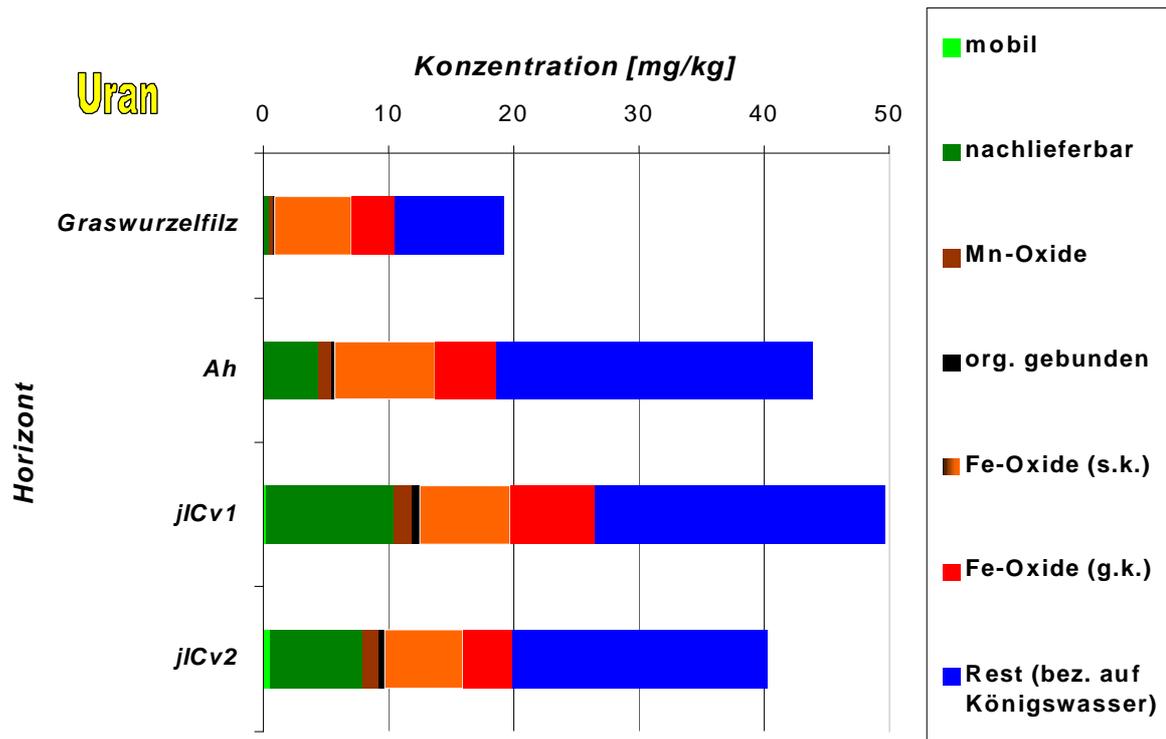


Abb. 3.3.13: Verteilung von Uran auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 4 (Extraktionsmittel siehe Abb. 3.3.12)

und 3.3.15 zwischen der meist sehr schmalen organischen Fraktion und der viel größeren Fraktion der schlecht kristallinen Eisenoxide fließende Übergänge dargestellt. Es ist davon auszugehen, dass nicht extrahiertes organisch gebundenes Uran bei pH 3,25 mit dem Ammoniumoxalatpuffer gelöst wird.

Abbildung 3.3.13 zeigt die Tiefenverteilung des Urans für das Kuppenprofil 4. Der potenziell mobilisierbare Pool (F1-F4) erreicht entsprechend den Ergebnissen von DUDEL et al. (1997) zumindest in den beiden Unterbodenhorizonten die 20-Prozent-Marke. Ist der organisch gebundene Anteil in Graswurzelfilz und Ah-Horizont noch größer, wovon auszugehen ist, dann wären auch im Oberboden 20 Prozent in diesem Pool möglich. Bei fortschreitender Versauerung sind nennenswerte Mobilisierungstendenzen vorstellbar.

In der Regel liegt der Anteil des Urans in der Residualfraktion entsprechend DHOUM & EVANS (1998) über 35 Prozent, in Einzelfällen werden sogar 60 Prozent erreicht. Betrachtet man alle sechs in der vorliegenden Arbeit sequentiell untersuchten Profile, so halten sich im Unterboden die Uranfraktionen in schlecht und gut kristallinen Eisenoxiden etwa die Waage, der hohe Anteil der schlecht kristallinen Fraktion in den Graswurzelfilz-Horizonten (z. B. Profil 18, Abb. 3.3.14) ist höchstwahrscheinlich auf aus der organischen Fraktion nicht aufgeschlossenes und verschlepptes Uran zurückzuführen. In Profil 18 nimmt der Anteil des Urans in den gut kristallinen Eisenoxiden mit der Tiefe stetig zu, was auf den Einfluss der Verwitterung im Oberboden zurückzuführen ist. Überdies ist in den Profilen 18 und 22 Uran scheinbar deutlich (und übereinstimmend mit Blei, Cadmium, Kobalt und Nickel) durch den Stauwassereinfluss im Senkenbereich im Graswurzelfilz angereichert.

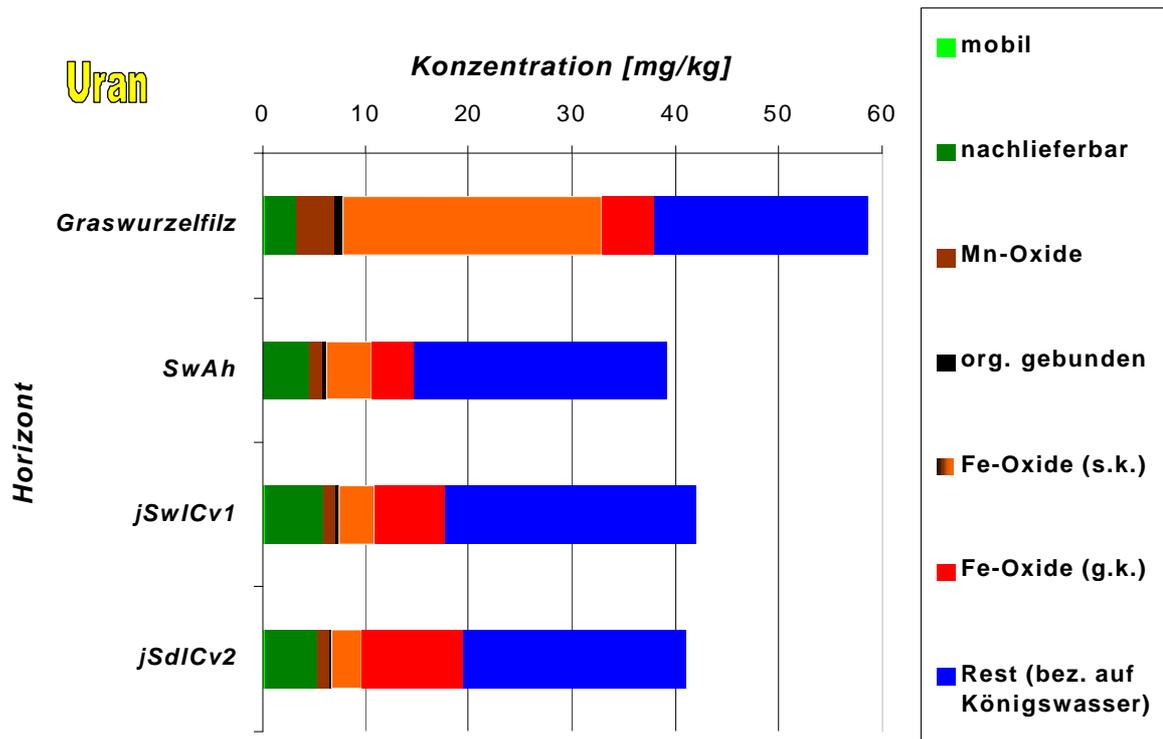


Abb. 3.3.14: Verteilung von Uran auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18 (Extraktionsmittel siehe Abb. 3.3.12)

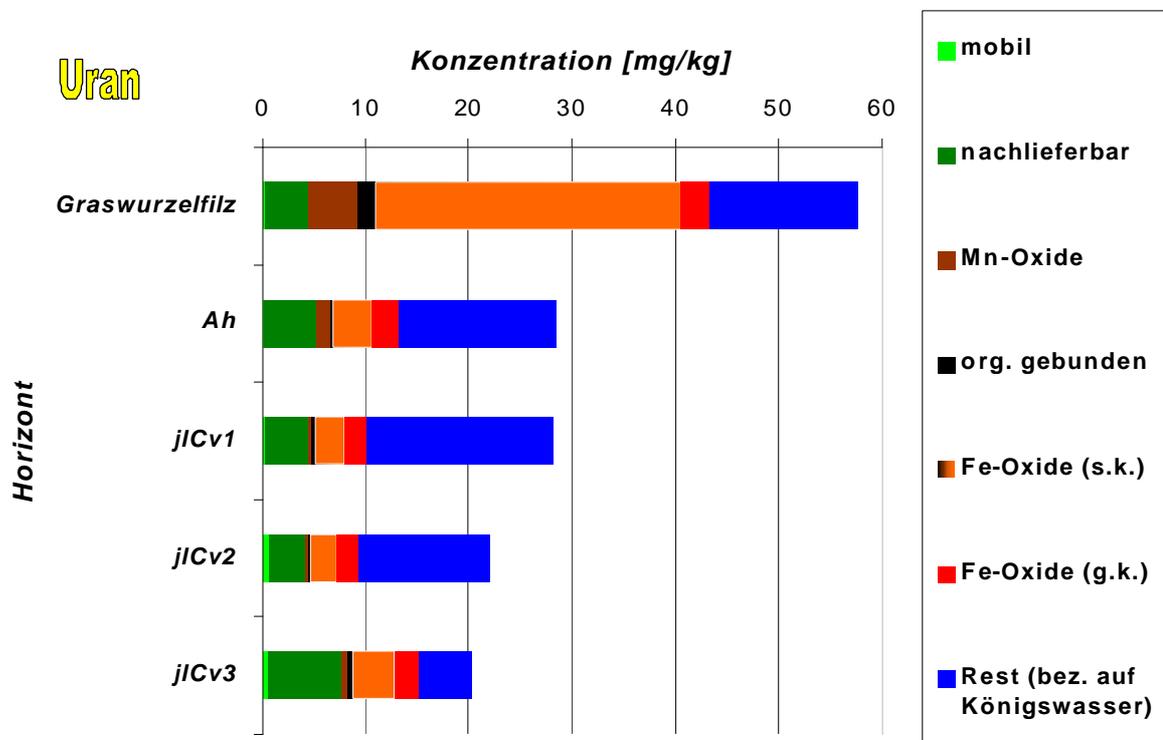


Abb. 3.3.15: Verteilung von Uran auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 22 (Extraktionsmittel siehe Abb. 3.3.12)

In den Auflagenhorizonten beider Profile erreicht der Gesamtgehalt an Uran knapp 60 mg/kg, die Verteilung auf die verschiedenen Fraktionen ist ähnlich: Der Manganoxid-gebundene Urananteil ist gegenüber den tieferen Horizonten in beiden Auflagenhorizonten leicht erhöht.

DUDEL et al. (1997) verglichen Uran-Haldenböden mit nahegelegenen natürlichen Braunerden und stellten in letzteren (bei erheblich niedrigeren Gesamtgehalten) deutlich höhere Anteile in der Residualfraktion fest. Mobiler und nachlieferbarer Urananteil fehlen in den sauren Braunerden fast völlig, was auf den niedrigen pH-Wert zurückgeführt wird. In den sächsischen Haldenböden dagegen dominiert das Uran in den schlecht kristallinen Eisenoxiden, 10 bis 20 Prozent des Urans sind mobil und nachlieferbar, kalkgebundenes Uran wird mit der zweiten Fraktion erfasst. Der potenziell mobilisierbare Pool (F1-F4) erreicht dort 20 bis 30 Prozent. Er wird allmählich pflanzenverfügbar.

Obwohl die Ergebnisse von DUDEL et al. (1997) auch mit dem Verfahren nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) erzielt wurden, ist zu bedenken, dass die Halden in Sachsen aus geologisch völlig anderem Material geschüttet wurden (v. a. Phyllite und Diabase, daneben granitische Magmatite) als die Böden der vorliegenden Untersuchung.

In einem durch Tailings mit Uran kontaminierten Boden aus Kanada fanden DHOUM & EVANS (1998) 20 Prozent des Urans in Carbonaten, 10 Prozent in Mineraloxiden und 20 Prozent in der organischen Fraktion (BCR-Verfahren), der Rest trat in der Residualfraktion auf. Auch HOWE et al. (1999) beschreiben einen relativ hohen Anteil von Uran aus kontaminierten Hafensedimenten in der organischen und sulfidischen Fraktion der BCR-Prozedur. Die Verteilung des Urans in den Sedimenten ähnelte derjenigen in den entsprechenden Uranerzen. Die von DMT (1994) mit dem Verfahren nach FÖRSTNER & CALMANO (1982) untersuchten Proben von der Waldhalde und der Gauernhalde zeigten ebenfalls einen nennenswerten Urananteil in der organisch-sulfidischen Fraktion. Dies entspricht den Vorstellungen zur Genese der Lagerstätte, nach denen das Uran feindispers an Tone und organische Substanz gebunden wird. Bemerkenswert war darüber hinaus ein Urananteil von zusammen 15 Prozent in der wasserlöslichen und austauschbaren Fraktion. Nimmt man noch die carbonatische Fraktion hinzu, so waren in den Proben ca. 25 Prozent des Urans löslich. Dementsprechend gilt das Uran als eher mobiles Element (DOWDALL & O'DEA, 1999).

Nach DMT (1994) ist der hohe Anteil des Urans in den Eisenoxihydroxiden der Wald- und Gauernhalde unter Umständen sekundärer Natur, soweit diese Oxide aus der Pyritoxidation hervorgegangen sind.

3.3.3.8. Zink

Laut ZEIEN & BRÜMMER (1991a) findet sich Zink hauptsächlich in den beiden Eisenoxidfraktionen sowie je nach Bodenreaktion in der mobilen oder leicht nachlieferbaren Fraktion. Das Zink ist in den Böden der Westhalde und der Halde Sorge-Settendorf auffallend stark in der nachlieferbaren Fraktion vertreten. Im Profil 4 (Abb. 3.3.16) machen die ersten beiden Fraktionen zusammen durchschnittlich etwa 33 Prozent des gesamten Zink aus. Carbonatisch gebundenes Zink ist in der zweiten Fraktion zu erwarten. Von großer Bedeutung sind auch die schlecht kristal-

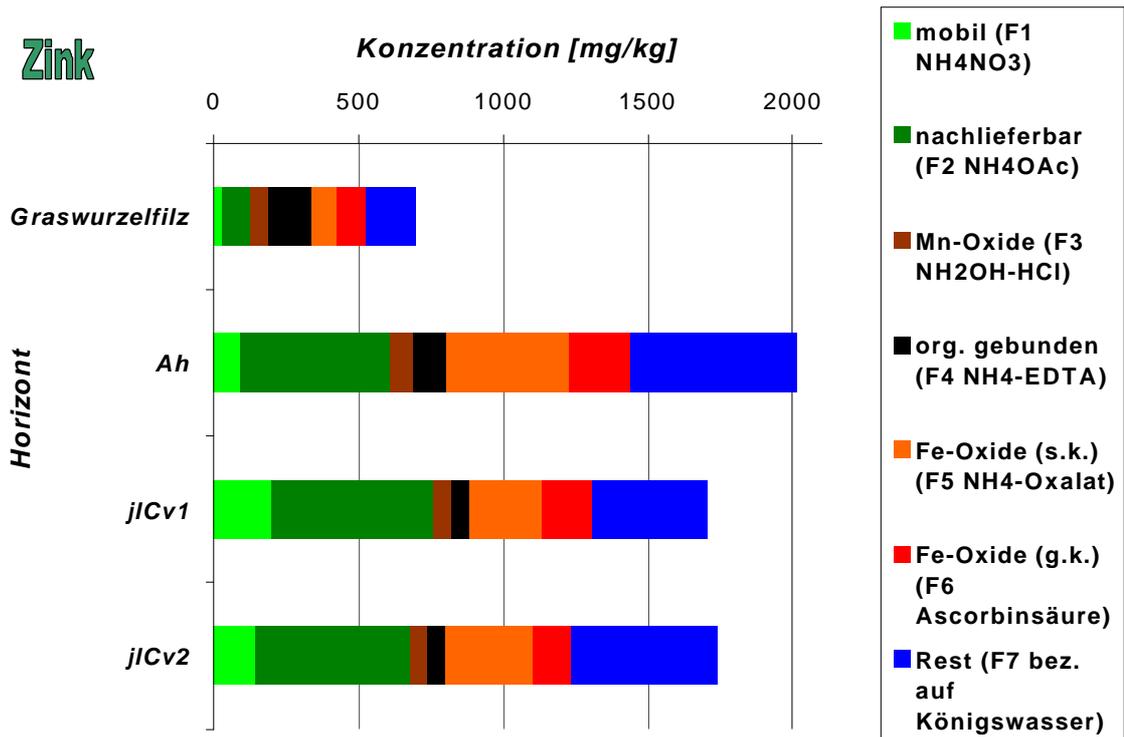


Abb. 3.3.16: Verteilung von Zink auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 4

line Eisenoxid- und die Residualfraktion. Nachdem der mobile und potenziell mobilisierbare Anteil im Profil 4 bis zu 50 Prozent ausmacht, ist eine Zinkverlagerung und ein umfangreicher Zinkentzug durch die Vegetation (siehe Abschnitt 4.) möglich.

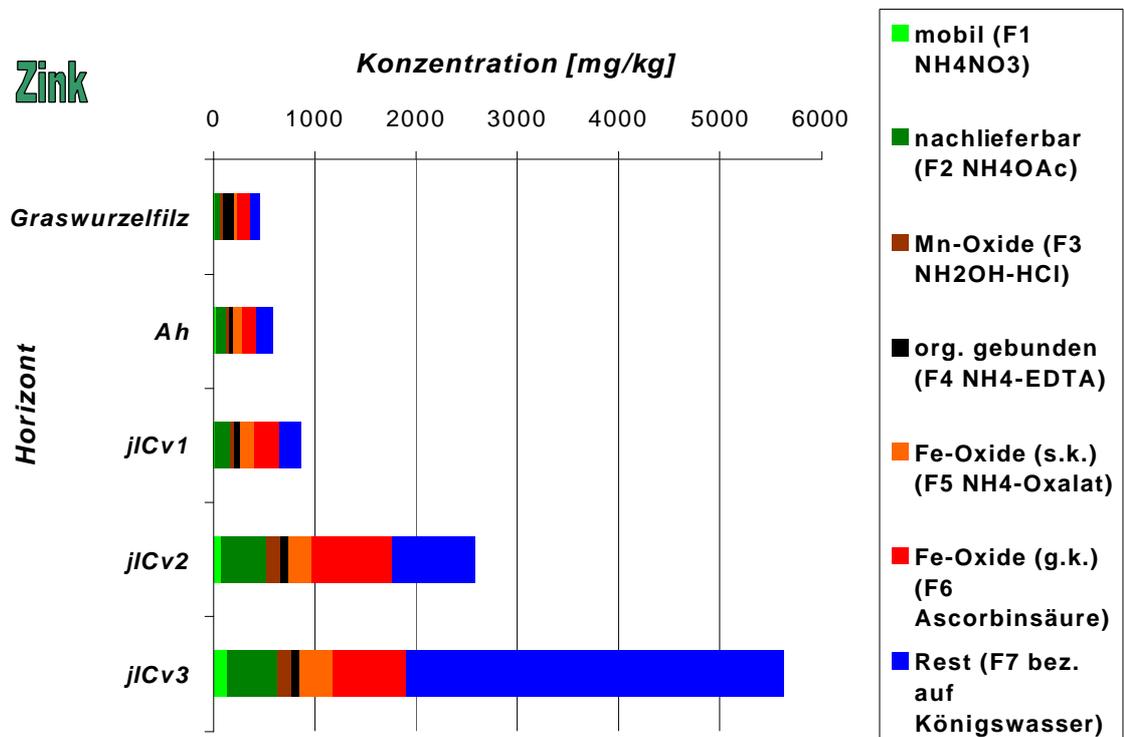


Abb. 3.3.17: Verteilung von Zink auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 6

Abbildung 3.3.17 zeigt die Tiefenverteilung des Zinks im Profil 6: Auffallend ist zunächst die extrem hohe Gesamtkonzentration im jICv3-Horizont (5628 mg/kg). Etwa 66 Prozent dieser Menge befinden sich in der Residualfraktion. In den anderen Horizonten ist dieser Anteil allerdings wesentlich niedriger (22 bis 32 Prozent), hier überwiegt das Zink in den Eisenoxiden und der mobile und nachlieferbare Anteil ist höher. Die Fraktionen 1 bis 4 erreichen im Graswurzelfilz zusammen 43 Prozent, in den folgenden drei Horizonten im Mittel ca. 27 Prozent; das heißt, dass auch hier Verlagerungsprozesse wahrscheinlich sind. Der extreme Residualanteil im tiefsten Horizont wird allerdings geogen bedingt sein.

Abbildung 3.3.18 zeigt die Zinkverteilung im pseudovergleyten Profil 18. Im Graswurzelfilz wird hier ebenfalls eine extreme Gesamtkonzentration von 5687 mg/kg Zink erreicht. 71 Prozent dieser Menge stammen aus dem mobilisierbaren Pool der Fraktionen 1 mit 4. Diese Verteilung spricht für die bei anderen Elementen (z. B. Uran und Blei) schon mehrfach postulierte Anreicherung im Graswurzelfilz durch Stauwassereinfluss, die für Zink im übrigen auch im Profil 22 auftritt. In den Sw-Horizonten des Profils 18 liegt der mobilisierbare Pool immerhin noch bei etwa 54 Prozent der Gesamtkonzentrationen, die 4077 und 4337 mg/kg betragen. Im Sd-Horizont sind sowohl der mobilisierbare Anteil (F1 bis F4: 36 Prozent) wie auch die Gesamtkonzentration (1195 mg/kg) niedriger, dennoch ist das Zink in diesem Horizont immer noch sehr mobil. Allerdings ist auch im Falle des Zinks bei reduzierenden Verhältnissen mit Umverteilungen zwischen den Bindungsformen zu rechnen.

Auch mit Zink belastetes Flusswasser führt zu einer Anreicherung des Elementes in den verfügbaren Fraktionen der Oberböden im Überflutungsbereich (DIAZ-BARRIENTOS et al., 1999). KRAUß (1997) stellte dementsprechend in slowakischen Auenböden durch Abwässer von Erzaufbereitungsanlagen eine Anreicherung von

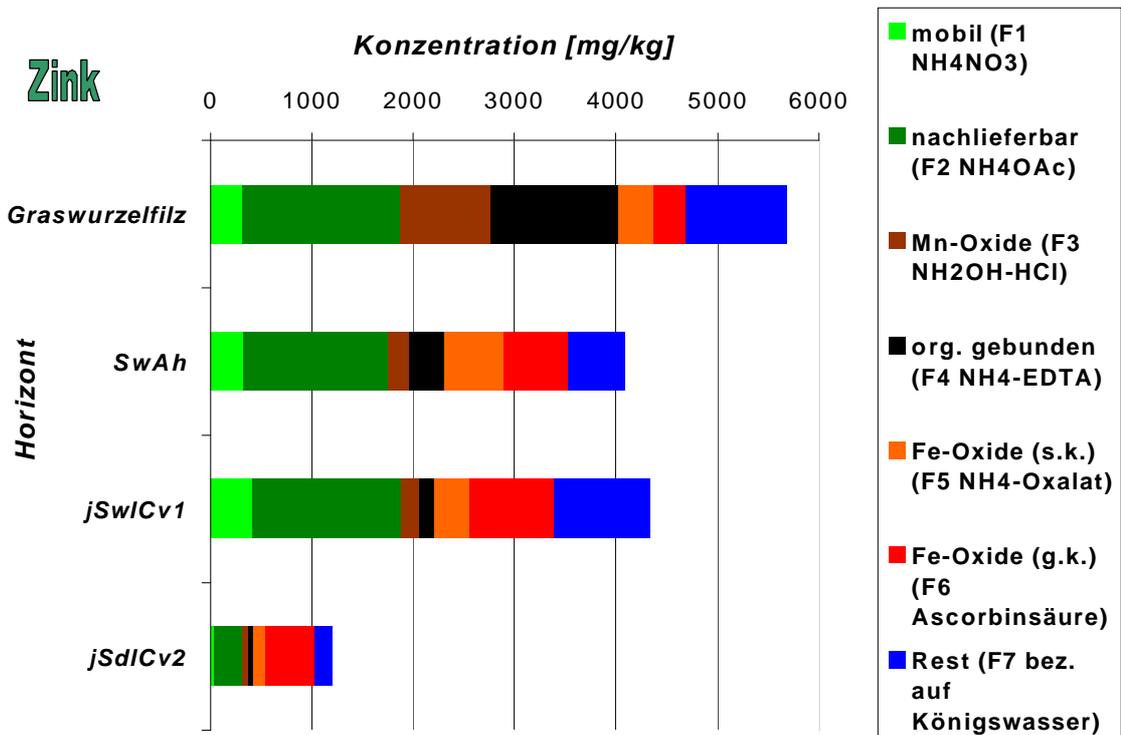


Abb. 3.3.18: Verteilung von Zink auf die verschiedenen Fraktionen im Bodenprofil 18

Zink in den mobilen und potentiell mobilisierbaren Fraktionen 1 bis 4 fest. Auch in den nicht dargestellten Profilen der Halde Sorge-Settendorf erreicht der mobilisierbare Pool (F1 bis F4) 30 bis 60 Prozent der gesamten Zinkkonzentration. Möglicherweise wird also auch hier Zink im Boden verlagert.

Rein atmosphärisches Zink findet sich nach WILCKE et al. (1999) vor allem in den ersten beiden Fraktionen von A-Horizonten. In den Proben von der Wald- und Gauernhalde wurde Zink von DMT (1994) in hohen bis sehr hohen Anteilen in der Residualfraktion gefunden. Von Bedeutung waren ferner die organisch/sulfidische Fraktion sowie die Eisenoxihydroxide. Zum Teil war Zink auch carbonatisch gebunden, die austauschbare Fraktion war eher von untergeordneter Bedeutung.

3.3.3.9. Abschließender Elementvergleich

Über die Bodenprofiluntersuchungen hinaus wurde auch eine relativ hoch mit Uran belastete Bodenprobe (110 mg/kg) von einem Acker nahe der Halde Sorge-Settendorf untersucht. Die Probe stammt nicht von der Halde selbst sondern von einem natürlich mit Uran angereicherten Standort. In Abbildung 3.3.19 ist die Verteilung der Schwermetalle auf die verschiedenen Fraktionen dieser Probe mit den jeweiligen Gesamtgehalten dargestellt. Neben dem Uran fallen die extrem hohen Zink-, Kupfer- und Arsengehalte auf.

Übersichtlicher ist aber die Darstellung der relativen Anteile der Bindungsformen der einzelnen Elemente an dieser Ap-Probe (Abb. 3.3.20). Allerdings ist die prozentuale Verteilung des Cadmiums auf die Fraktionen aufgrund der geringen Gesamtmenge

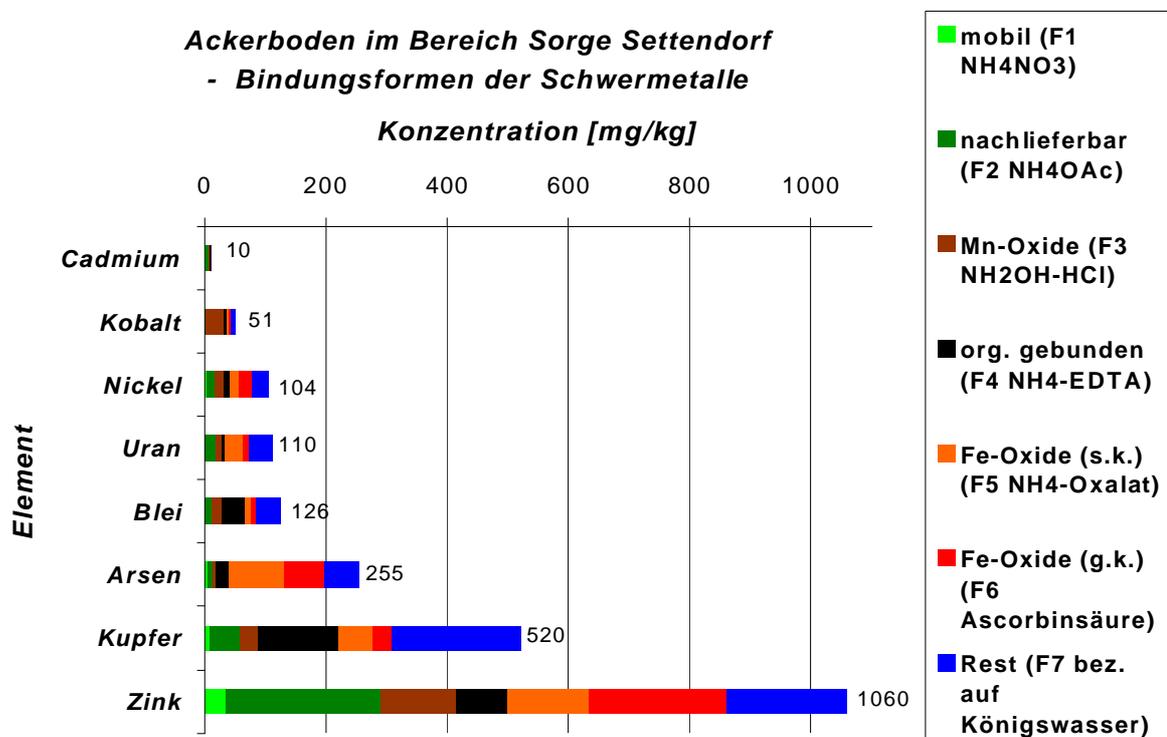


Abb. 3.3.19: Verteilung von Schwermetallen auf die verschiedenen Fraktionen in der Ackerbodenprobe Sorge-Settendorf (Ap-Horizont) mit Gesamtgehalten

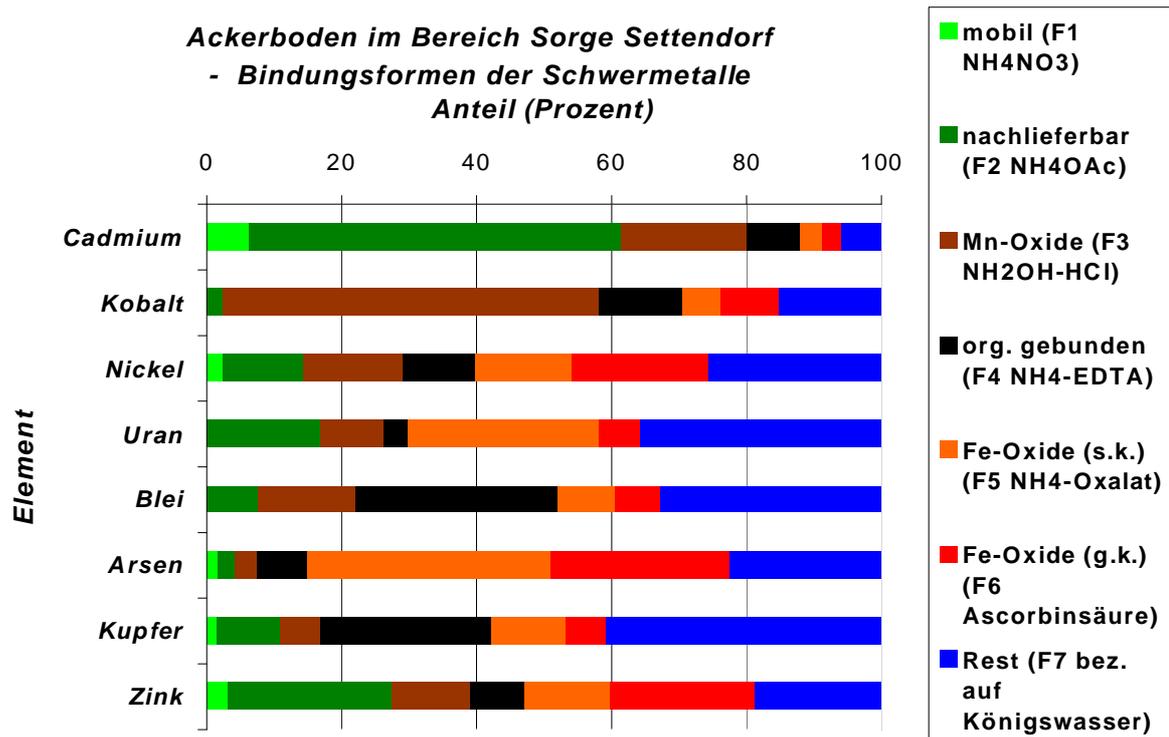


Abb. 3.3.20: Relative Verteilung von Schwermetallen auf die verschiedenen Fraktionen in der Ackerbodenprobe Sorge-Settendorf (Ap-Horizont)

des Cadmiums und der daraus resultierenden, schon weiter oben erwähnten geringen Trennschärfe der sequentiellen Extraktion fraglich.

Kobalt ist in den Manganoxiden angereichert, Nickel ähnelt (bis auf einen höheren mobilen und organischen Anteil) dem Uran. Für Blei und Kupfer ist die organische Fraktion von besonderer Bedeutung. Arsen ist das Element mit dem geringsten mobilisierbaren Pool (F1 bis F4). Zink ist stark in den ersten beiden Fraktionen vertreten und aufgrund seiner hohen Gesamtkonzentration das Schwermetall mit den mit Abstand höchsten absoluten mobilen und pflanzenverfügbaren Anteilen.

3.3.4. Zusammenfassung

- Die parallele Bestimmung der Königswassergehalte ist zur rechnerischen Ermittlung der Residualfraktion geeignet.
- Die Ergebnisse der Untersuchungen der Bodenprofile mit Stauwassereinfluss gelten nur für oxidierende/trockene Bedingungen.
- Arsen dominiert in den Eisenoxidfraktionen und ist das Element mit der geringsten Mobilität.
- Blei wird verstärkt in der organischen Fraktion angereichert.
- Cadmium erreicht außerordentlich hohe mobile und nachlieferbare Anteile.
- Kobalt wird am stärksten in den Manganoxiden und z. T. auch in den schlecht kristallinen Eisenoxiden der Graswurzelfilz-Horizonte gebunden.
- Kupfer wird besonders in der organischen Substanz gebunden, wahrscheinlich dominieren niedermolekulare Verbindungen. Im Bereich der Halde Sorge-

Settendorf wurde Kupfer durch landwirtschaftliche Maßnahmen in den Graswurzelfilz-Horizonten angereichert.

- Nickel zählt zu den mobileren Elementen und zeigt auch eine hohe Affinität zu den Eisen- und Manganoxiden.
- Die organische Uranfraktion lässt sich offenbar mit Ammonium-EDTA bei pH 4,6 nicht bestimmen, obwohl Uran nach zahlreichen Literaturangaben und entsprechend den eigenen Adsorptionsversuchen durchaus organisch gebunden wird. Bei hohen pH-Werten ist in der Literatur eine komplexierende Wirkung von EDTA auf Uran belegt.
- Auch Uran zählt wie Nickel zu den mobileren Elementen und wird wie Cadmium, Zink, Kobalt und evtl. Nickel lateral in die Senken transportiert und in den Graswurzelfilz-Horizonten angereichert.
- Zink ist hochmobil und aufgrund der hohen Konzentrationen das am stärksten verlagerbare und pflanzenverfügbare Schwermetall.
- Eine vertikale Schwermetallverlagerung erscheint für Cadmium und Zink sehr wahrscheinlich, für alle Schwermetalle sollten weitere Messungen im Freiland (Monitoringboxen, Saugkerzen) oder Labor (Säulenperkolations) durchgeführt werden. Die Standorte würden sich als Modell-Messflächen zur mobilisierenden Wirkung von intensiver Güllewirtschaft eignen.

4. Schwermetalle in Haldenpflanzen und Boden-Pflanze-Transfer

4.1. Einführung

Grundanliegen der vorliegenden Arbeit ist es, Bio-Geo-Interaktionen zu untersuchen. Der Transferfaktor ist beispielsweise (neben Transferfunktionen) eine Möglichkeit, diese Zusammenhänge zu beschreiben. Zunächst sollen in diesem Kapitel die ökologisch relevanten Schwermetallgehalte in der oberirdischen Biomasse der Pflanzen auf den beiden Testflächen zu den Erntezeitpunkten im April/Mai und im September 1998 beschrieben und mit Literaturdaten verglichen werden (Methoden siehe Abschnitt 2.). Anschließend werden Boden-Pflanze-Transferfaktoren und Transferfunktionen (im Sinne von Korrelationsfunktionen) vorgestellt, wobei der Bezug zu den mobilen Bodengehalten im Vordergrund steht. Im entsprechenden Abschnitt werden die Elemente in alphabetischer Reihenfolge behandelt. Schließlich wird auch der Einfluss der verschiedenen Bodenhorizonte und des pH-Wertes des Bodens mit berücksichtigt. Mit Hilfe der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion soll versucht werden, neben den mobilen, mit Ammoniumnitrat bestimmten Anteilen weitere Pools für die Pflanzenaufnahme zu identifizieren.

4.2. Ergebnisse und Diskussion

4.2.1. Schwermetallgehalte in Pflanzen

Im folgenden werden die Schwermetalle entsprechend ihrer Konzentrationsniveaus (beginnend mit dem hoch konzentrierten Zink und endend mit dem nur in geringen Mengen auftretenden Elementen Arsen und Uran) abgehandelt:

Hohe Schwermetallkonzentrationen wurden, entsprechend den hohen Bodenkonzentrationen und der hohen Mobilität (siehe Abschnitt 3.2.), für Zink gefunden (Tab. 4.1). Alle Medianwerte sind im Vergleich zu unbelasteten Pflanzen erhöht, Werte über 150 mg/kg für Löwenzahn und Schafgarbe können als stark erhöht (AUA-JENA) bezeichnet werden. Kupfer erreichte nach dem Zink die zweithöchsten Pflanzenkonzentrationen, Werte von 10 bis 20 mg/kg können als geringfügig belastet bezeichnet werden (ebenfalls AUA-JENA). Nickel lag immer im Bereich zwischen 1 und 4 mg/kg, die Pflanzen können als unbelastet oder geringfügig belastet eingestuft werden. Kritische Konzentrationen für die Aufnahme der Pflanzen durch Weidetiere werden für Cadmium bei Löwenzahn und Schafgarbe erreicht (mehr als 1 mg/kg TM, FUTTERMITTELVERORDNUNG, 2000). Obwohl Chrom im Ammoniumnitratextrakt praktisch nicht nachweisbar war, findet doch ein deutlicher Transfer in die oberirdischen Pflanzenteile statt, möglicherweise schöpfen die Pflanzen das Chrom aus der nachlieferbaren Fraktion ab. Diese Frage kann hier nicht geklärt werden, weil Chrom in den Extrakten der sequentiellen Extraktion nicht gemessen werden konnte (siehe Abschnitt 3.3.2.). Die Chromgehalte der Pflanzen entsprechen durchschnittlichen repräsentativen Gesamtgehalten (HOCK & ELSTNER, 1995). Eine atmosphärische Deposition von Chrom scheidet (wie auch für Blei) als Ursache der Pflanzengehalte aus, weil keine starken Emittenten in der näheren Umgebung der Testflächen vorhanden sind. Auch Bodestaub ist aufgrund der dichten Vegetationsdecke und der Beschaffenheit des Graswurzelfilzes als Quelle für Schwermetallbelastungen auszuschließen, lediglich der Staub eines über die West-

Tab. 4.1: Schwermetall-Pflanzenkonzentrationen beider Ernten [mg/kg]
 [Medianwerte für alle Standorte mit MAD-Werten,
gelb = Grenzwertüberschreitung laut FUTTERMITTELVERORDNUNG (2000)]

[mg/kg]		Gras		Klee		Löwenzahn		Schafgarbe	
		1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Arsen	Median	<0,078	<0,078	<0,078	0,21	0,091	<0,078	0,094	0,092
	MAD	-	-	-	0,13	0,013	-	0,016	0,014
Blei	Median	<0,052	0,24	0,45	0,13	0,30	0,86	0,40	0,24
	MAD	-	0,08	0,14	0,08	0,19	0,53	0,25	0,15
Cadmium	Median	0,25	0,27	0,086	0,10	3,43	5,20	1,76	4,69
	MAD	0,12	0,14	0,047	0,07	0,98	2,61	0,74	2,10
Chrom	Median	1,19	0,84	0,75	1,44	0,43	0,50	1,15	0,86
	MAD	0,45	0,14	0,26	0,86	0,16	0,19	0,45	0,41
Kobalt	Median	0,040	0,060	0,23	0,20	0,12	0,18	0,19	0,27
	MAD	0,015	0,030	0,07	0,05	0,03	0,05	0,03	0,06
Kupfer	Median	8,36	10,0	9,16	8,05	12,3	14,0	12,7	12,6
	MAD	1,76	1,4	1,33	0,52	1,9	1,2	1,3	1,4
Nickel	Median	2,50	2,30	3,03	2,38	2,75	1,93	3,69	3,21
	MAD	0,57	0,52	1,56	0,63	0,79	0,53	0,58	0,82
Uran	Median	0,021	0,012	0,070	0,055	0,040	0,093	0,029	0,031
	MAD	0,014	0,009	0,036	0,044	0,023	0,059	0,009	0,017
Zink	Median	91,3	72,9	60,3	49,2	131	176	157	175
	MAD	22,5	27,0	14,9	15,4	31	60	51	68

halde führenden Wanderweges könnte an trockenen Tagen zur Pflanzenbelastung beitragen. Die Bleikonzentrationen der Pflanzen sind relativ gering (Tab. 4.1), was der niedrigen Mobilität des Elementes im Boden entspricht, die Proben können als unbelastet bis niedrig belastet bezeichnet werden. Kobalt erreicht gegenüber den niedrig konzentrierten Elementen Arsen und Uran leicht erhöhte Werte, die Pflanzen können aber als unbelastet bezeichnet werden. Die niedrigen Konzentrationen an Uran und Arsen lassen sich durch geringe Mobilität und/oder geringen Wurzel-Spross-Transfer erklären. Bemerkenswert ist aber, dass sich das Uran in fast allen Pflanzenproben (236 von insgesamt 240 Messungen) problemlos nachweisen ließ. Die Uran-Konzentrationsspanne in den Pflanzen (2,1 bis 2051 µg/kg) entspricht der Größenordnung, die STEUBING et al. (1989) in Pflanzen eines Urananomalien-Gebietes bei Aigendorf (Baden-Württemberg) fanden (1 bis 5600 µg/kg), wobei die mittlere Urankonzentration in den Sauergräsern (*Carex spec.*) bei 77 µg/kg lag (etwas höheres Niveau als die Gräser der WISMUT-Halden).

Entsprechend den Literaturangaben (z. B. SCHIMMING, 1990) sind in der Regel die Schwermetallkonzentrationen in den Wurzeln höher als in den Blättern, diese wiederum sind höher als die Gehalte in Früchten und Samen. Daher ist in den Wurzeln der Fettwiesenvegetation mit hohen gebundenen Schwermetallanteilen zu rechnen.

Insgesamt ergibt sich aus Tabelle 4.1 folgende Konzentrationsreihung der neun untersuchten Schwermetalle in der oberirdischen Biomasse:

Zink >> Kupfer >> Nickel > Cadmium > Chrom > Blei > Kobalt > Arsen ≈ Uran

Bildet man Mittelwerte aus der ersten und der zweiten Ernte, so werden durch den Klee dreimal die höchsten Konzentrationen aller Pflanzenarten bzw. -gruppen erreicht (Arsen, Chrom und Kobalt). Dies lässt sich durch die besondere Fähigkeit der Leguminosen erklären, Mineralstoffe aufzunehmen. Unter anderem ist dies auf deren hohe Wurzel-KAK zurückzuführen (HOCK & ELSTNER, 1995). Viermal wird das höchste Schwermetallniveau vom Löwenzahn erreicht (Blei, Cadmium, Kupfer, Zink), was seiner Fähigkeit zur Schwermetallakkumulation entspricht (DJINGOVA & KULEFF, 1994). Die Konzentrationen im Gras waren im allgemeinen eher gering, was auf die vergleichsweise hohe Biomasseproduktion der Gräser zu den Erntezeitpunkten zurückzuführen ist: Offenbar ist dies die Ursache für eine „Verdünnung“ im Pflanzengewebe. Für Zink und Nickel finden sich (jeweils im Mittel) die höchsten Niveaus der Gehalte in der Schafgarbe.

Die Median-Werte der Schwermetallkonzentrationen in den Gräsern entsprechen für die Elemente Kupfer, Zink, Kobalt, Chrom und Nickel *größenordnungsmäßig* den Konzentrationen, die FIEDLER & HÖHNE (1984) durchschnittlich im Spross von *Calamagrostis villosa* in Waldbeständen fanden. Lediglich der Cadmium-Mittelwert der Gräser auf der Westhalde ist deutlich erhöht, wohingegen die Bleikonzentration niedriger als bei den Waldgräsern ist.

HASSELBACH & v. BOGUSLAWSKI (1991) legten einen Datensatz über die Konzentrationen von Cadmium, Zink, Kupfer, Nickel und Blei in Weidelgras aus einem langjährigen Gefäßversuch mit fünf schwermetallbelasteten Böden vor: Die Mediane stimmen (mit Ausnahme des Bleis) *größenordnungsmäßig* sehr gut mit den Daten der Gräser von der Westhalde überein.

Einer Untersuchung von STÜNZI (1998) zufolge fand sich beim Vergleich der Akkumulation von Spurenelementen in Wiesenpflanzen auf 58 Schweizer Standorten bezüglich Cadmium für die in der vorliegenden Untersuchung bearbeiteten Arten folgende Reihenfolge: Cd Löwenzahn > Cd Schafgarbe > Cd Gras > Cd Klee. Diese Abfolge gilt auch für die beiden WISMUT-Haldenstandorte. Derart ähnliche Reihungen fanden sich allerdings nicht für Zink, Kupfer und Arsen. Die absoluten Schwermetallgehalte (mit Ausnahme des Kupfers) liegen auf den Halden jedoch etwas höher als die höchsten Werte in der Schweiz.

DJINGOVA & KULEFF (1994) untersuchten Löwenzahn aus dem Fichtelgebirge, das als eine normal belastete „Hintergrund“-Region eingestuft wurde. Die Haldenböden weisen demgegenüber deutlich höhere Zink und Cadmium-Werte auf, die *Taraxacum officinale*-Proben aus dem Fichtelgebirge waren dagegen stärker mit Blei und Kupfer belastet.

In der Literatur sind wesentlich höhere Blei- und Zink-Maximalgehalte als in der vorliegenden Untersuchung in Pflanzen aus der Umgebung von Metallhütten beschrieben (offenes Blattgemüse; ERNST & JOOSSE-VAN DAMME, 1983; zitiert in FIEDLER & RÖSLER, 1993). Diese Werte sind durch jahrzehntelange atmosphärische Deposition und starke Anreicherung im Oberboden sowie durch direkte Aufnahme

der Schwermetalle aus der Luft zu erklären. Auch sind in der Literatur wesentlich stärkere Anreicherungen von Blei und Zink in Kräutern auf stärker belasteten Haldenstandorten beschrieben [z. B. SIEGHARDT (1987) für Bleibergbauhalden in Österreich].

Von besonderem Interesse ist der Vergleich der beiden Ernten vom April/Mai bzw. September 1998: Das Ergebnis ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. In 16 Fällen ist kein signifikanter Trend zu beobachten, in 15 Fällen steigen die Konzentrationen und fünf mal war eine Konzentrationsabnahme im Vergleich zur ersten Ernte zu verzeichnen. Damit überwiegt der Trend zur Konzentrationszunahme. DJINGOVA & KULEFF (1994) beschreiben für den Löwenzahn (*Taraxacum officinale*) maximale Schwermetallgehalte im Herbst, was sich gut mit der vorliegenden Untersuchung deckt: Für sechs Schwermetalle war eine Zunahme zu verzeichnen, nur beim Nickel fand eine Abnahme statt. Laut V. KÖNIG (TLL-Jena, freundl. Mitt., 2001) sind diese tendenziellen Konzentrationszunahmen auf die Abnahme des Trockengewichtes bzw. der Biomasseproduktion im Jahresverlauf zurückzuführen. Auffallend ist, dass signifikante Konzentrationsabnahmen pflanzenartenabhängig nur bei den Elementen auftraten, die in den höchsten Mengen in den Pflanzen angereichert vorlagen (Zink, Nickel und Kupfer). Offenbar spielen bei höheren Aufnahmezeiten Fluktuationen eine größere Rolle. Insbesondere beim Zink war für zwei Arten eine Zunahme und für zwei Arten eine Abnahme festzustellen. Am häufigsten traten die Konzentrationsminderungen beim Klee auf. Laut DJINGOVA & KULEFF (1994) sind bei Weidekräutern, zu denen der Klee zählt, die höchsten Konzentrationen nicht im Herbst, sondern im Winter zu erwarten. Dasselbe gilt für Gräser; in der vorliegenden Untersuchung waren im Gras die geringsten saisonalen Gehaltsschwankungen von allen Pflanzenarten messbar. Besonders auffallend sind die Blei-Konzentrationszunahmen für Gräser im Jahresverlauf: In der ersten Ernte war vor allem in den Pflanzen von der Westhalde praktisch kein Blei messbar, möglicherweise wird das Blei von den frischen Gräsern kaum aufgenommen und erst im Jahresverlauf durch die Durchbrechung einer Wurzel-Spross-Barriere in der oberirdischen Biomasse akkumuliert.

Tab. 4.2: Trends der Schwermetallgehalte der Pflanzen aller untersuchten Standorte

(Δ = Zunahme von 1. Ernte zu 2. Ernte,

γ = Abnahme von 1. Ernte zu 2. Ernte,

*** = sehr hoch signifikant; * = signifikant

leere Zelle = kein signifikanter Unterschied, *WILCOXON-Test*)

	Gras	Klee	Löwenzahn	Schafgarbe
Arsen		Δ^*		
Blei	Δ^{***}		Δ^{***}	
Cadmium		Δ^{***}	Δ^{***}	Δ^{***}
Chrom		Δ^{***}		
Kobalt	Δ^{***}		Δ^{***}	Δ^*
Kupfer		γ^{***}	Δ^*	Δ^*
Nickel		γ^*	γ^{***}	
Uran			Δ^{***}	
Zink	γ^*	γ^{***}	Δ^{***}	Δ^*

Neben dem Vergleich der Ernten sind auch die Standortsunterschiede zwischen der Westhalde (25 Parzellen) und der Halde Sorge-Settendorf (neun Parzellen) von besonderem Interesse. Ein Vergleich der Bodenkonzentrationen (siehe Abschnitt 3.2.2.3.) erbrachte, dass für die Elemente Blei, Kupfer, Cadmium und Uran auf der Halde Sorge-Settendorf signifikant höhere Konzentrationen vorliegen, lediglich Chrom ist dort geringer konzentriert; Arsen, Nickel, Zink und Kobalt liegen für beide Standorte in ähnlichen Konzentrationen im Boden vor. Tabelle 4.3 zeigt, ob für die beiden Halden unterschiedliche Konzentrationsniveaus in den Pflanzen nachweisbar waren. In 37 von 72 Fällen waren keine Unterschiede vorhanden, 27 mal war das Konzentrationsniveau auf der Halde Sorge-Settendorf höher, nur in fünf Fällen waren auf der Westhalde höhere Konzentrationen nachweisbar. In drei Fällen wurde für die erste Ernte der Schafgarbe zwar ebenfalls geringere Konzentrationen auf der Halde Sorge-Settendorf ermittelt, allerdings lagen hier jeweils nur zwei Proben bzw. Messwerte für die südlicher gelegene Halde Sorge-Settendorf vor, daher ist ein statistischer Vergleich nicht sinnvoll.

Tab. 4.3: Trends der Schwermetallkonzentrationen der Pflanzen zwischen den Standortgruppen Westhalde und Sorge-Settendorf

(Å = Höhere Konzentrationen auf Halde Sorge-Settendorf

y = Höhere Konzentrationen auf Westhalde

*** = sehr hoch signifikant; ** = hoch signifikant * = signifikant

leere Zelle = kein signifikanter Unterschied der Halden,

(y*) = sehr wenig Daten für Vergleich, *U-Test nach MANN und WHITNEY*)

	Gras		Klee		Löwenzahn		Schafgarbe	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Arsen		Å**				Å***		Å**
Blei	Å***	Å***	y*	Å***				
Cadmium	Å*		Å**	Å*	■	■	■	■
Chrom	y*				Å*	Å***	(y*)	
Kobalt	Å*	Å***	y*			Å***		
Kupfer	Å***	Å**	Å***		Å***	Å***	(y*)	Å*
Nickel			y**	y*			(y*)	
Uran	Å**	Å***		Å***	Å**	Å***		Å**
Zink	Å**							

Am deutlichsten sind auf der Halde Sorge-Settendorf die höheren Konzentrationsniveaus für Uran und Kupfer ausgeprägt: In jeweils sechs Fällen sind signifikante Erhöhungen nachweisbar. Auch für Arsen, Blei, Cadmium und Kobalt treten tendenziell höhere Werte auf der südlicheren Halde auf. Zink, Chrom und Nickel sind in den Pflanzen annähernd gleichverteilt. Allerdings fanden sich beim Klee für das Nickel in beiden Ernten signifikant niedrigere Konzentrationen auf der Halde Sorge-Settendorf, obwohl die absoluten Werte sowohl für mobiles Nickel, wie auch für die Nickelgesamtgehalte für die Böden dieser Halde höher lagen als für diejenigen der Westhalde. Möglicherweise ist dies auf den etwas verminderten mobilen und leicht nachlieferbaren Nickel-Pool (F1 – F2) in den Böden der Halde Sorge-Settendorf zurückzuführen.

4.2.2. Transferfaktoren

Um den Transfer von Schwermetallen aus dem Boden in die Pflanze zu beschreiben, kann man sich des sogenannten Transferfaktors bedienen: Er dient als Maßzahl für den von Pflanzen dem Boden entnommenen Schwermetallanteil (LÜBBEN & SAUERBECK, 1991):

$$\text{Transferfaktor (TF)} = \frac{\text{Konzentration (mg/kg TS) in der Pflanze (oberirdisch)}}{\text{Konzentration (mg/kg TS) im Boden}}$$

Allerdings sind diese Transferfaktoren stark vom pH-Wert, vom Tongehalt, von der organischen Substanz, von der Schwermetallkonzentration im Boden sowie von Pflanzenfaktoren abhängig. Sie können für verschiedene Standorte oder auch Pflanzenteile stark schwanken. Dennoch wurden für die vorliegenden Datensätze vor allem deshalb Transferfaktoren errechnet, um einen Vergleich zwischen verschiedenen Elementen und Pflanzengruppen zu ermöglichen (Tab. 4.4). Zu diesem Zweck wurde nur der oberste, stark durchwurzelte Graswurzelfilz-Horizont

Tab. 4.4: Transferfaktoren: Medianwerte und Extrema aller Proben sowie Rangfolge der Schwermetalle
(1 = höchste Transferfaktoren, 9 = niedrigste Transferfaktoren)

		Gras	Klee	Löwenzahn	Schafgarbe	Rang
Arsen	Median	0,0012	0,0014	0,0013	0,0014	9
	Minimum	0,0005	0,0006	0,0005	0,0005	
	Maximum	0,0093	0,0105	0,0159	0,0755	
Blei	Median	0,0027	0,0056	0,0080	0,0051	7
	Minimum	0,0006	0,0008	0,0008	0,0009	
	Maximum	0,0248	0,0382	0,0497	0,0892	
Cadmium	Median	0,0488	0,0193	0,7128	0,5981	1
	Minimum	0,0084	0,0046	0,3381	0,0949	
	Maximum	0,1722	0,0981	3,0767	2,1649	
Chrom	Median	0,0420	0,0496	0,0244	0,0462	5
	Minimum	0,0076	0,0050	0,0056	0,0085	
	Maximum	0,4037	0,5154	0,2194	0,3645	
Kobalt	Median	0,0024	0,0100	0,0073	0,0111	6
	Minimum	0,0008	0,0036	0,0030	0,0052	
	Maximum	0,0194	0,0212	0,0312	0,0424	
Kupfer	Median	0,1324	0,1331	0,1810	0,2144	3
	Minimum	0,0110	0,0068	0,0134	0,0467	
	Maximum	0,3477	0,3076	0,4786	0,7745	
Nickel	Median	0,0591	0,0589	0,0528	0,0829	4
	Minimum	0,0210	0,0183	0,0207	0,0283	
	Maximum	0,4568	0,7355	0,2776	0,3549	
Uran	Median	0,0010	0,0032	0,0038	0,0016	8
	Minimum	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	
	Maximum	0,0086	0,0438	0,0243	0,0681	
Zink	Median	0,1277	0,0801	0,2297	0,2392	2
	Minimum	0,0412	0,0232	0,0903	0,0509	
	Maximum	0,2911	0,2994	0,8381	0,9759	

herangezogen. Nachdem die Schwermetallkonzentrationen auf den Versuchsflächen mit der Tiefe generell zunehmen, ist für die tiefer liegenden Horizonte mit niedrigeren Transferfaktoren zu rechnen. Nach ALLOWAY (1999) sind für die Elemente Cadmium und Zink Transferfaktoren von 1 bis 10 zu erwarten. Für Kupfer wird 0,1 bis 10, für Nickel 0,1 bis 1,0 angegeben. Für Arsen, Kobalt, Chrom und Blei sind Werte zwischen 0,01 und 0,1 normal. Demnach werden Cadmium und Zink am leichtesten von allen Metallen aufgenommen und verlagert.

In Tabelle 4.4 sind die Medianwerte der Transferfaktoren beider Ernten und aller Standorte angegeben. Die Transferfaktoren liegen wesentlich niedriger als die oben angeführten Literaturdaten. Dies ist mit Sicherheit auf die relativ geringe Mobilität aller Elemente in den Haldenböden zurückzuführen. Dennoch stimmt die Rangfolge der Metalle sehr gut mit derjenigen der Literatur-Transferfaktoren überein. Cadmium erreicht die höchsten Medianwerte, der maximale Transferfaktor beträgt 3,08 (Löwenzahn). Für Zink wird die bei ALLOWAY (1999) angegebene Spanne selbst von den Maximalwerten knapp verfehlt. Für Kupfer (3. Rang) liegen die errechneten Faktoren an der Untergrenze der zu erwartenden Spanne. Nickel wird etwas schwächer transferiert. Chrom nimmt eine Mittelstellung ein. Kobalt, Blei, Uran und Arsen zeigen sehr niedrige Transferfaktoren, wobei Uran noch etwas höhere Werte erreicht als das extrem immobile Arsen (siehe Abschnitt 3.3). STEUBING et al. (1989) geben jedoch für Uran in Holunderblättern Transferfaktoren an, die um eine Größenordnung höher liegen. Laut MORTVEDT (1994) liegt das geometrische Mittel der Uran-Transferfaktoren für sehr verschiedenartige Pflanzen bei 0,0045. In Übereinstimmung damit ist der Urantransfer auf den Versuchspartzen sehr gering.

Betrachtet man die Transferfaktoren der unterschiedlichen Pflanzen, so fällt auf, dass die Gräser allgemein niedrige Faktoren aufweisen, während die Schafgarbe die stärkste Akkumulationsneigung zeigt. Allerdings liegt diese Schwermetallaufnahme weit unterhalb des Anreicherungsvermögens von ausgesprochenen Metallophyten wie Taubenkropf-Leimkraut (*Silene cucubalus*) oder einigen *Thlaspi*-Arten (ERNST, 1974). Für Uran, Cadmium und Blei erreicht der Löwenzahn entsprechend seiner starken absoluten Schwermetallanreicherung (Tab. 4.1) die höchsten Transferfaktoren. Bei der Bestimmung der Transferfaktoren bleibt definitionsgemäß der Schwermetallentzug je Bodenflächen-, Volumen- oder Zeiteinheit unberücksichtigt.

4.2.3. Transferfunktionen (Korrelationen)

Der Zusammenhang zwischen den Schwermetallkonzentrationen im Boden und in den Pflanzen kann ausgehend von pflanzenphysiologischen Erkenntnissen grundsätzlich mittels pflanzenspezifischer Sättigungskurven beschrieben werden (KRAUß, 1997). Die Ursache für dieses Verhalten ist, dass Pflanzen bei niedrigen Metallkonzentrationen in der Bodenlösung die Aufnahme verstärken, bei höheren hingegen vermindern, um einen engen Konzentrationsspielraum in der Zelle zu gewährleisten (MARSCHNER, 1995). Ein erster Schritt zum Studium dieser Zusammenhänge wurde in dieser Arbeit getan, indem Korrelationskoeffizienten zwischen Schwermetallgehalten in Pflanzen und den Schwermetallkonzentrationen im Königswasserextrakt (pseudototale Gehalte) oder im Ammoniumnitratextrakt (mobile Gehalte) bestimmt wurden. Im folgenden werden lineare Beziehungen, soweit möglich, durch nicht-parametrische Rangkorrelationskoeffizienten nach SPEARMAN beschrieben, die in der Regel etwas niedriger ausfallen als der

parametrische Korrelationskoeffizient nach PEARSON. Für die Darstellung von logarithmischen Zusammenhängen wurden allerdings parametrische Korrelationskoeffizienten herangezogen. Als Bezugsbasis dienen die königswasserextrahierbaren und die mobilen Gehalte, wobei letztere nicht notwendigerweise bessere Boden-Pflanze-Korrelationen erzeugen, als die pseudototalen Gehalte (WELP et al., 1996). Dennoch sind ammoniumnitrat-extrahierbare Anteile für die Einschätzung der absoluten mobilen Mengen notwendig. Grundsätzlich ist bei den im Untersuchungsgebiet vorliegenden pH-Werten mit engen Korrelationen zu rechnen (freundl. Mitt. W. WILCKE, Univ. Bayreuth, 2001). Erst bei niedrigeren pH-Werten und höheren Mobilitäten nimmt die Stärke der Zusammenhänge ab. Im folgenden werden die Schwermetalle weitgehend in alphabetischer Reihenfolge behandelt.

Für **Arsen** und **Chrom** (Chrom wird wegen ähnlicher Befunde wie für Arsen hier vorgezogen) ergaben sich praktisch keine signifikanten Beziehungen zwischen den mobilen oder Gesamtgehalten und den Pflanzenkonzentrationen. Daher wurden für beide Elemente keine Korrelationstabellen eingefügt. Bei der Bewertung der Korrelationskoeffizienten sollte allerdings immer berücksichtigt werden, dass auch schwache Tendenzen vorliegen können, die sich nicht durch signifikante Korrelationskoeffizienten beschreiben lassen (WELP et al., 1996), z. B. wenn die Streuung der Bodenvariablen (Gesamtgehalte oder mobiler Anteil) zu gering ist. Im Falle des Arsens ist das Fehlen von signifikanten Korrelationen zwischen Pflanzenkonzentrationen und mobilem Anteil auch auf die starke Bindung des Metalloids in Eisenoxiden und der Residualfraktion zurückzuführen sowie auf generell sehr niedrige Anteile in den Fraktionen F1 bis F4 (siehe Abschnitt 3.3.3.1.). Chrom war in allen Horizonten nur in wenigen Ausnahmefällen im Ammoniumnitratextrakt nachweisbar. Bei KRAUß (1997) ist belegt, dass Chrom auch in den Fraktionen F1 bis F4 einer sequentiellen Extraktion (ZEIEN & BRÜMMER, 1989) von slowakischen Auenböden sehr niedrig konzentriert vorliegt. Dementsprechend sind die Chromgehalte der Pflanzen relativ niedrig, was auch auf die Festlegung von Chrom im Boden zurückzuführen sein kann. Hierbei spielen evtl. die Bildung von sehr stabilen organischen Komplexen sowie von Chrom(III)-Niederschlägen eine Rolle (MC GRATH, 1999).

In Tabelle 4.5 sind die signifikanten Korrelationen zwischen den Boden- und den Pflanzengehalten für das **Blei** zusammengestellt (wobei leere Zellen immer das Fehlen von signifikanten Korrelationen bedeuten). In Abschnitt 4.2.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass Blei im Gras des Areals auf der Westhalde in messbaren Konzentrationen erst im Herbst auftrat. Auch auf der Halde Sorge-Settendorf kam es zu einer deutlichen Konzentrationserhöhung. Bezeichnenderweise existieren *keinerlei* signifikante Beziehungen zwischen den Bleigehalten aller Pflanzen der ersten Ernte und den Bodengehalten. Erst mit der zweiten Ernte kommt es zu signifikanten Korrelationen zwischen den pseudototalen Gehalten und den Pflanzengehalten; die geringen, mit Ammoniumnitrat extrahierbaren Mengen haben offensichtlich keinen rechnerisch fassbaren Einfluss auf die Pflanzenaufnahme. Von größerer Bedeutung ist der potentiell verfügbare Pool (F1 bis F4, Abschnitt 4.2.5.). Erst bei deutlich tieferen pH-Werten wären für das Blei größere mobile, durch Ammoniumnitrat extrahierbare Anteile denkbar (ZEIEN & BRÜMMER, 1991b). Geringe Korrelations-Koeffizienten für die Schafgarbe können (nicht nur für Blei) auf ihren vergleichsweise geringen Deckungsgrad auf den Versuchspartellen und auf eine geringe Durchwurzelung zurückzuführen sein.

Tab. 4.5: Korrelationen zwischen Blei-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen (**= hoch signifikant, *= signifikant); *leere Zelle = keine signifikante Korrelation (gilt auch für alle weiteren Tabellen dieses Kapitels)*

Blei SPEARMAN-RHO- Korrelationskoeffizient ¹	Gras		Klee		Löwenzahn		Schafgarbe	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz KW		0,453**		0,456*		0,461**		
Graswurzelfilz AN								
Ah KW		0,558**		0,816**		0,688**		0,535**
Ah AN								
iCv1 KW		0,636**		0,771**		0,648**		
iCv1 AN		0,579**						
iCv2 KW		0,674**		0,684**		0,776**		0,414*
iCv2 AN								

¹Im Statistik-Programm SPSS für diesen Korrelationstest keine Ausgabe von sehr hoch signifikanten Koeffizienten

Obwohl die Bodenproben im Winter 1997 gezogen wurden, existieren relativ starke Korrelationen vor allem für den Ah-Horizont und die zweite Ernte. Offenbar wird das Blei erst im Jahresverlauf verstärkt von den Pflanzen aufgenommen bzw. verlagert, eventuell lassen sich die vergleichsweise niedrigen Korrelationen für den Graswurzelfilz mit der stärkeren Bindung des Bleis an die organische Substanz erklären. Nachdem die Bleigesamtgehalte in den Mineralbodenhorizonten gleichmäßig verteilt sind, bestehen auch signifikante Korrelationen der Pflanzengehalte mit den beiden tieferen Horizonten. Die Rolle der Durchwurzelungscharakteristik für den Schwermetalltransfer ist noch kaum erforscht und soll anhand der vorliegenden Ergebnisse nur andiskutiert werden. Nach KUTSCHERA & LICHTENEGGER (1992) erreicht der bei den Gräsern dominierende Wiesenschwingel auf normalen Böden 160 cm Durchwurzelungstiefe. Schafgarbenarten wurzeln normalerweise von den Untersuchungspflanzen mit etwa 50 cm am wenigsten tief, der Wiesenklee kann tiefer, der Löwenzahn wesentlich tiefer wurzeln (bis 240 cm) KUTSCHERA et al. (1992). Letzterer durchwurzelt aber die obersten 5 cm besonders intensiv. Der stark durchwurzelte Graswurzelfilz der Haldenböden entspricht diesem obersten Horizont. Aufgrund der Verdichtung des Haldenmaterials ist im Mineralboden aber mit eher geringen Durchwurzelungstiefen zu rechnen. Im Gelände waren bis in 50 cm Tiefe Feinwurzeln feststellbar. Den verschiedenen Pflanzenarten waren diese Wurzeln nicht zuzuordnen. Daher müssen die Korrelationsmatrizen hinsichtlich der Durchwurzelung vorsichtig bewertet werden. Aus engen Korrelationen für zwei verschiedene Horizonte kann nicht in jedem Fall gefolgert werden, dass die Pflanzen aus beiden Horizonten gleichmäßig Schwermetalle aufnehmen, weil meist auch die mobilen und pseudototalen Gehalte verschiedener Horizonte stark miteinander korrelieren. Auch korreliert die Durchwurzelung nicht immer mit dem Nähr- oder Schadelementtransfer (freundl. Mitt. H. BERGMANN, Univ. Jena, 2002).

Für **Cadmium** ergibt sich ein völlig anderes Bild (Tab. 4.6). Fast alle Pflanzengehalte korrelieren mit den beiden Bodenparametern Gesamt-Cadmium bzw. mobiles Cadmium, wobei zu berücksichtigen ist, dass aufgrund der außerordentlich hohen Belastung von Parzelle 18 teilweise die Tendenz zu Zweipunkt-Korrelationen besteht (siehe auch Abb. 4.5 für Zink). Die Beziehungen zwischen den mobilen Anteilen (NH₄NO₃-Extrakt) und den Pflanzengehalten sind meist enger als die Korrelationen

Tab. 4.6: Korrelationen zwischen Cadmium-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen (**= hoch signifikant, *= signifikant)

Cadmium SPEARMAN-RHO- Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn		Schafgarbe	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz KW	0,656**	0,580**	0,674**	0,675**	0,523**	0,675**		0,596**
Graswurzelfilz AN	0,713**	0,736**	0,653**	0,802**	0,753**	0,851**	0,779**	0,912**
Ah KW	0,595**	0,559**	0,698**	0,771**	0,551**	0,686**	0,863**	0,713**
Ah AN	0,672**	0,613**	0,756**	0,713**	0,667**	0,725**	0,896**	0,863**
iCv1 KW	0,727**	0,684**	0,762**	0,718**	0,588**	0,746**	0,752**	0,731**
iCv1 AN	0,804**	0,611**	0,554**	0,597**	0,501**	0,607**	0,638**	0,564**
iCv2 KW			0,685**		0,518**	0,618**	0,656**	0,526**
iCv2 AN	0,659**	0,501**	0,551**		0,523**	0,632**	0,451*	0,436*

zwischen den Pflanzen- und den pseudototalen Gehalten (Königswasserextrakt). Mit Hilfe der mobilen Gehalte ist der Cadmium-Pflanzentransfer also besser beschreibbar. Dies entspricht den Ergebnissen von HORNBERG (1991). Beispielhaft sind diese Beziehungen zwischen den mobilen Gehalten der Graswurzelfilz-Horizonte und dem Cadmium im Löwenzahn in Abbildung 4.1 dargestellt.

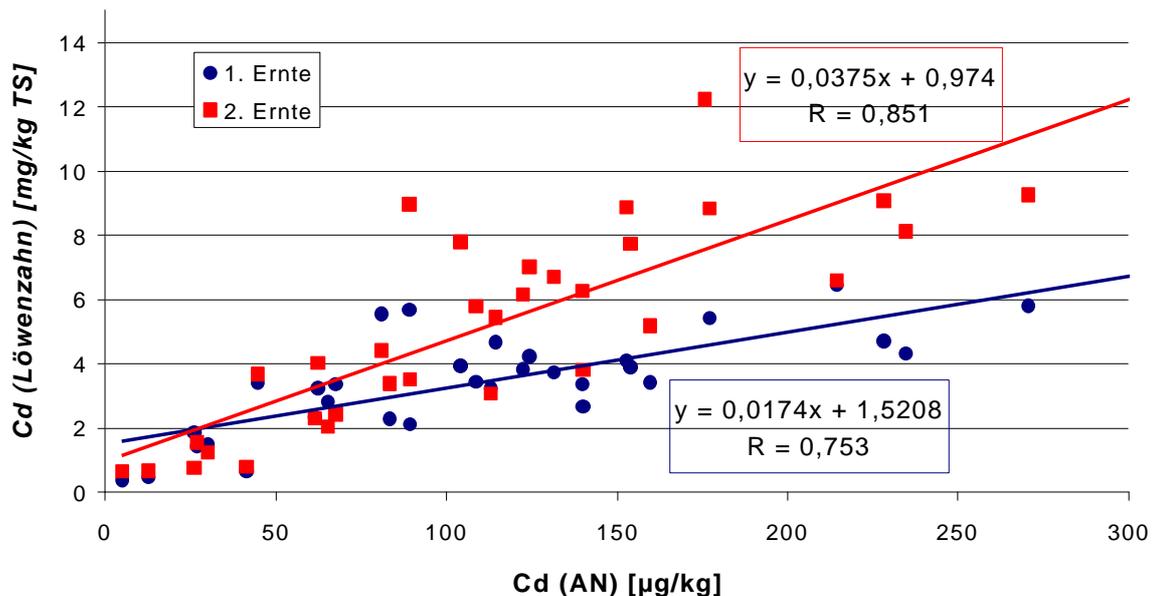


Abb. 4.1: Lineare Korrelationen zwischen den ammoniumnitratextrahierbaren Cadmiumanteilen (AN) in den Graswurzelfilz-Horizonten und den Cadmiumgehalten im Löwenzahn (SPEARMAN-Korrelationskoeffizienten)

Auffallend ist die verstärkte Schwermetallaufnahme im Herbst. Die Korrelationskoeffizienten sind für Freiland-Daten, die nicht in Gewächshausversuchen ermittelt wurden, relativ gut. Auch ist die hohe Streuung der Werte typisch für Cadmium und auch für das weiter unten abgehandelte Zink (siehe auch PRÜß, 1992). Bemerkenswert ist, dass die hoch mit Cadmium belastete Parzelle 18 die einzige ist, auf der Löwenzahn zu beiden Zeitpunkten fehlt, möglicherweise aufgrund toxischer Effekte.

Die Korrelationen nehmen mit der Bodentiefe ab, was als Hinweis auf eine bevorzugte Cadmiumaufnahme aus den oberen Horizonten und den Anstieg der pH-Werte mit der Tiefe gewertet werden kann. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass auch für das Cadmium die Bodenwerte eng miteinander korrelieren. Auf den Rückgang der Ammoniumnitrat-Korrelationskoeffizienten mit der Tiefe für die Schafgarbe könnte ihre vergleichsweise geringe Durchwurzelung einen Einfluss haben. Die Schafgarbe weist aber auch die höchsten Korrelationskoeffizienten für mobiles Cadmium im Graswurzelfilz auf.

Die **Kobalt**-Pflanzengehalte sind, was die Mineralbodenhorizonte betrifft, deutlich schwächer korreliert (Tabelle 4.7) als die entsprechenden Werte für Cadmium. Die stärksten Beziehungen bestehen zu den pseudotalen Gehalten des Graswurzelfilzes. Obwohl der mobile Anteil in diesem Horizont deutlich höher ausfällt als in den tiefer gelegenen Horizonten (Tab. 3.2.1), besteht nur ein schwacher Zusammenhang für die jeweils zweite Ernte von Gras und Klee. Nachdem die mobilen Anteile der Mineralbodenhorizonte gegenüber denjenigen von Cadmium und auch gegenüber dem mobilen Anteil des Kobalts im Graswurzelfilz wesentlich geringer sind und die Bodenwerte schwächer untereinander korrelieren als beim Cadmium, ist es nicht verwunderlich, dass für die Pflanzengehalte zu den tieferen Horizonten nur vergleichsweise schwache Beziehungen existieren. Außerdem führen niedrige Gehalte aufgrund größerer Fehler zu größeren Streuungen und damit wiederum verminderten Korrelationen. Das Fehlen von Kobaltkorrelationen für die Schafgarbe und den Mineralboden könnte unter anderem auch auf deren geringe Durchwurzelung und/oder den geringen Deckungsgrad zurückzuführen sein.

Tab. 4.7: Korrelationen zwischen Kobalt-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen (**= hoch signifikant, *= signifikant)

Kobalt SPEARMAN-RHO- Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn		Schafgarbe	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz KW	0,625**	0,546**		0,525**	0,427*	0,473**	0,484*	0,547**
Graswurzelfilz AN		0,386*		0,391*				
Ah KW								
Ah AN	0,412*		0,523**	0,428*				
iICv1 KW		0,347*						
iICv1 AN	0,451**				0,382*	0,357*		
iICv2 KW	0,403*	0,473**				0,531**		
iICv2 AN								

Die Abhängigkeit der **Kupfer**konzentrationen in den Pflanzen von den Bodenparametern ammoniumnitrat- bzw. königswasserextrahierbares Kupfer lässt sich im allgemeinen nicht durch lineare Zusammenhänge beschreiben: Es herrschen logarithmische Funktionen vor, weil die Streuung der beiden Bodenparameter relativ groß ist und bei niedrigen Ionenkonzentrationen die Aufnahme verstärkt, bei hohen hingegen vermindert wird (NISSEN, 1996). ALTMANN (1996) vermutet aufgrund ähnlicher Befunde für Bohnen eine physiologische Grenze für die Kupferaufnahme. Möglicherweise würden sich auch für andere Elemente bei entsprechend großer Spannweite der Werte logarithmische Sättigungsfunktionen ergeben (z. B. KRAUß, 1997), die besten Anpassungen wurden aber mit Ausnahme des Kupfers immer mit linearen Funktionen erzielt. In Abbildung 4.2 ist exemplarisch die Beziehung des

Kupfers im Löwenzahn zu den mobilen Anteilen im Graswurzelfilz dargestellt. Obwohl die logarithmische Trendlinie der zweiten Ernte bei hohen Bodenkonzentrationen niedriger liegt, als diejenige der ersten Ernte sind die Löwenzahn-Kupfergehalte der zweiten Ernte signifikant höher als diejenigen der ersten Ernte (siehe Tab. 4.2). Beim Zustandekommen der logarithmischen Funktionen spielt sicher auch das höhere Kupferkonzentrationsniveau in den Böden der Halde Sorge-Settendorf eine Rolle.

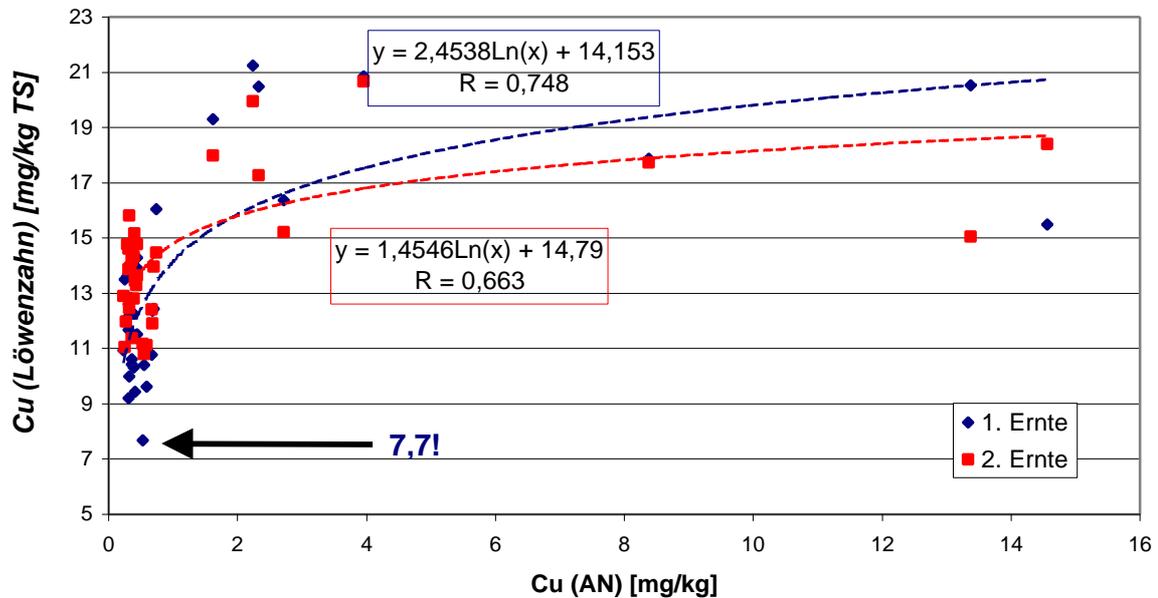


Abb. 4.2: Logarithmische Korrelationen zwischen den ammoniumnitratextrahierbaren Kupferanteilen (AN) in den Graswurzelfilz-Horizonten und den Kupfergehalten im Löwenzahn (PEARSON-Korrelationskoeffizienten)

In Tabelle 4.8 sind die Zusammenhänge zwischen den Kupfer-Pflanzengehalten und den mobilen sowie königswasserextrahierbaren Kupfergehalten im Boden dargestellt. Meist ergaben sich für logarithmische Anpassungen die besseren (parametrischen) PEARSON-Korrelationskoeffizienten (rot). Waren sie höher als die linearen (nicht parametrischen) SPEARMAN-Korrelationskoeffizienten (blau), so wurden sie zur Beschreibung des Zusammenhanges ausgewählt. In nur vier Fällen war die lineare Anpassung besser. Nicht parametrische logarithmische Anpassungen lassen sich mit SPSS oder Excel nicht berechnen.

Die Konzentrationsminderung des Kupfers im Klee der zweiten Ernte (Tab. 4.2) führt zum Verlust aller signifikanten Korrelationen. Für Gras und Klee bestehen etwas engere Korrelationen zwischen dem mobilen Kupfer des Graswurzelfilzes und den Pflanzengehalten. Grundsätzlich sind die Korrelationen zwischen den pseudototalen Gehalten und den Pflanzenwerten jedoch stärker (entsprechend WELP et al., 1996), auch wenn sich die Korrelationskoeffizienten meist in ähnlichen Größenordnungen bewegen. Eine deutliche Abnahme der Korrelationskoeffizienten mit der Tiefe stellte sich nur für den Klee und z. T. (aus den schon beim Kobalt angeführten Gründen) für die Schafgarbe ein. Die zweite Ernte korreliert mit Ausnahme der Schafgarbe schwächer als die erste Ernte mit den Schwermetallen im Boden, was hinsichtlich der einmaligen Bodenprobenahme im Winter folgerichtig erscheint: Es kann eine Veränderung der bodenchemischen Verhältnisse eingetreten sein, wenngleich WELP et al. (1996) eine starke Korrelation der NH_4NO_3 -extrahierbaren Gehalte von zwei

Tab. 4.8: Korrelationen zwischen Kupfer-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen (**= sehr hoch signifikant, *= hoch signifikant, = signifikant) **rot** = PEARSON-Korrelationskoeffizient für logarithmische Kurvenanpassung (param.) **blau** = SPEARMAN-Korrelationskoeffizient (linear, nicht parametrisch)

Kupfer PEARSON- (SPEARMAN) Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn		Schafgarbe	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz KW	0,846***	0,524*	0,727**		0,754***	0,698***	0,544*	0,645**
Graswurzelfilz AN	0,852***	0,533**	0,766**		0,748***	0,663***	0,538*	0,6**
Ah KW	0,804***	0,517**	0,760***		0,758***	0,618***	0,469*	0,614**
Ah AN	0,773***	0,346*	0,671***		0,685***	0,449**		0,508**
iICv1 KW	0,814***	0,425*	0,693**		0,718***	0,612***	0,457*	0,570**
iICv1 AN	0,823***		0,616***		0,704***	0,541**		0,437*
iICv2 KW	0,830***	0,466**	0,697***		0,796***	0,669***	0,568**	0,644**
iICv2 AN	0,660***		0,526**		0,584***			0,4*

Probenahmeterminen beschreiben. Die Korrelationsabnahme mit der zweiten Ernte steht im Gegensatz zu den Ergebnissen für Blei. Offenbar steht das (mobile) Kupfer als Mikronährstoff den oberirdischen Pflanzenteilen schneller zur Verfügung. Evtl. spielt auch eine allgemein höhere Mobilisierungsdynamik des Elementes eine Rolle, worauf auch die gegenüber dem Blei erhöhten mobilen Anteile hinweisen (Tabelle 3.2.1). Die schwächeren Korrelationen der ersten Schafgarbeernte können auch auf die geringe Größe (maximal 10 cm) der Pflanzen zurückgeführt werden, evtl. findet in den jungen Pflanzen der Kupfertransfer in die oberirdischen Pflanzenteile noch verzögert statt. Hierfür spricht auch die signifikante Zunahme der Schafgarbegehalte mit der zweiten Ernte (siehe Tab. 4.2). Auch für das relativ mobile Element Zink ist ein derartiger Trend feststellbar (signifikante Gehaltserhöhung und enger werdende Korrelationen mit der zweiten Schafgarbeernte).

In Abbildung 4.3 sind die ammoniumnitratlöslichen **Nickel**gehalte der Graswurzelfilz-Horizonte den Nickelgehalten des Klees gegenübergestellt. Diese Abbildung steht exemplarisch für Verhältnisse, bei denen *keine* Korrelationen zwischen Pflanzen- und Bodengehalten zustande kamen. Am Punkt 18 liegen extreme mobile Bodengehalte vor (2,43 mg/kg). Dennoch reagiert der Klee nicht mit verstärkter Nickelaufnahme: Es bestehen für beide Ernten keine Korrelationen zwischen den Bodenparametern und den Pflanzen. Die Nickelgehalte der Pflanzen sinken mit der zweiten Ernte deutlich ab. Aus Tabelle 4.9 geht hervor, dass auch für die anderen Horizonte keinerlei signifikante Korrelationen zwischen den Nickelgehalten im Klee und den Bodenkonzentrationen existieren. Dies ist überraschend, weil ALTMANN (1996) für eine andere Leguminose, die Buschbohne, signifikante Korrelationen zwischen mobilem Boden-Nickel und Nickel in den Pflanzen fand. Allerdings variiert laut MARSCHNER (1995) die Nickelaufnahme bzw. der Wurzel-Spross-Transfer für unterschiedliche Pflanzenarten relativ stark. Außerdem ist bekannt, dass Nickel von den *Fabaceen* sehr stark in den Samen angereichert wird (ebenda). KRAUß (1997) konnte für die Nickelaufnahme von Weizen in Gefäß- wie auch in Freilandversuchen ebenfalls keine signifikanten Beziehungen ermitteln. In ihrer Untersuchung erhielt ALTMANN (1996) für die mobilen Nickelanteile wesentlich bessere Korrelationen als für die königswasserextrahierbaren Gehalte. Auch in der vorliegenden Arbeit waren die Korrelationen zwischen den Gras-, Löwenzahn- und Schafgarbe-Nickelgehalten und den mobilen Anteilen meist besser, allerdings klafften die Koeffizienten für die

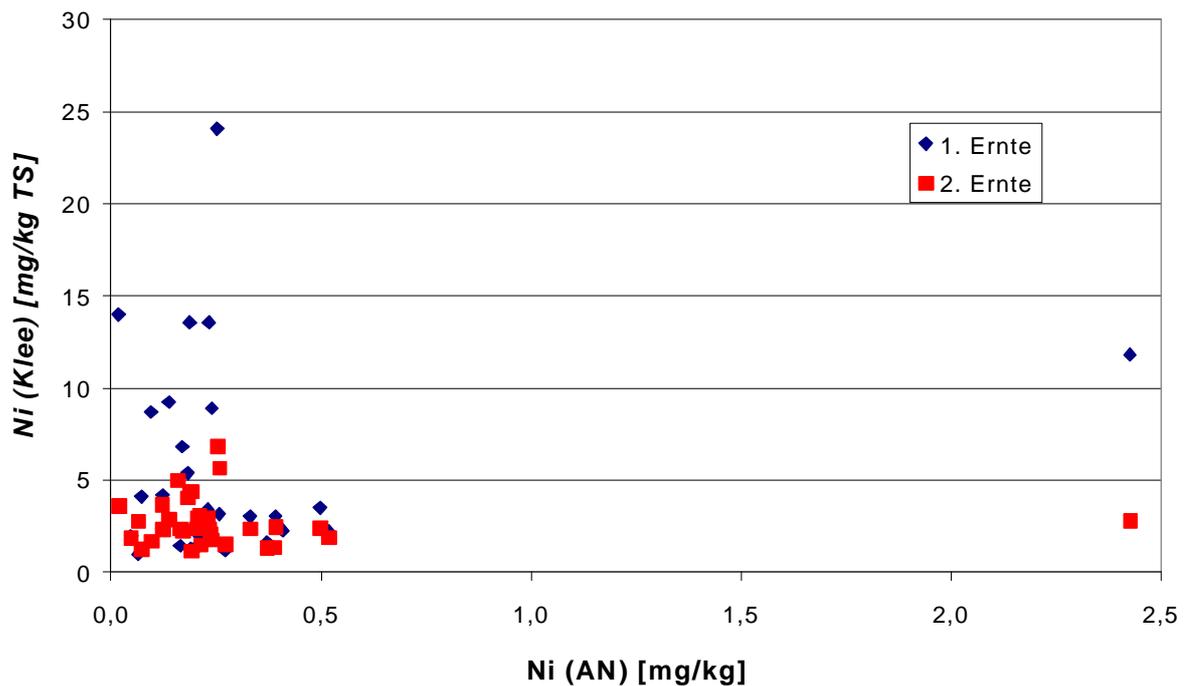


Abb. 4.3: Korrelationen (nicht signifikant) zwischen den ammoniumnitratextrahierbaren Nickelanteilen (AN) in den Graswurzelfilz-Horizonten und den Nickelgehalten im Klee

Tab. 4.9: Korrelationen zwischen Nickel-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen (**= hoch signifikant, *= signifikant)

Nickel SPEARMAN-RHO- Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn		Schafgarbe	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz KW		0,528**				0,411*		0,447*
Graswurzelfilz AN	0,514**	0,506**				0,381*		0,525**
Ah KW	0,399*	0,590**			0,453**	0,697**		
Ah AN	0,607**	0,605**			0,529**	0,684**		0,410*
jICv1 KW	0,467**	0,613**			0,564**	0,684**		
jICv1 AN	0,659**	0,678**			0,669**	0,728**		0,498*
jICv2 KW		0,408*			0,358*	0,711**		
jICv2 AN	0,429*	0,470**			0,393*	0,668**	0,465*	0,461*

beiden Extraktionsmethoden weniger weit auseinander. Bei niedrigeren pH-Werten wäre mit noch stärkeren Korrelationen zu rechnen (MC GRATH, 1999). Die hohen Korrelationen bei ALTMANN (1996) können darauf zurückgeführt werden, dass kontrollierte Parzellenversuche auf homogenisierten Böden mit nur einer Pflanzenart durchgeführt wurden.

Eine eindeutige Abnahme der Korrelationskoeffizienten mit der Bodentiefe wie beim Cadmium konnte für das Nickel nicht festgestellt werden, allerdings sind die Korrelationskoeffizienten im jICv2-Horizont vergleichsweise niedrig. Eine Ausnahme stellt die zweite Ernte des Löwenzahns dar: Hier gewinnen die Nickel- (wie auch die Cadmium- und teilweise auch die Zink-) Korrelationen des jICv2-Horizontes mit der

Zeit deutlich an Stärke. Dies kann als Hinweis auf eine intensivere und tiefere Durchwurzelung im Jahresverlauf durch den relativ tief wurzelnden Löwenzahn gewertet werden.

Tab. 4.10: Korrelationen zwischen Uran-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen (**= hoch signifikant, *= signifikant)

Uran SPEARMAN-RHO- Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn		Schafgarbe	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz KW	0,640**	0,449*		0,488**	0,356*	0,478**		0,433*
Graswurzelfilz AN	0,492**							
Ah KW	0,500**	0,461**		0,533**		0,641**		
Ah AN								
iICv1 KW	0,490**	0,474**		0,538**		0,586**		
iICv1 AN								-0,531**
iICv2 KW	0,429*	0,467**		0,480**		0,580**		
iICv2 AN								-0,496*

Bei der Betrachtung der Zusammenhänge für **Uran** (Tab. 4.10) ist zunächst zu berücksichtigen, dass die Uran-Pflanzengehalte generell niedrig sind und die analytisch bedingte Streuung der Messwerte Korrelationen erschwert. In Tabelle 4.10 fällt auf, dass ähnlich dem Blei die Korrelationen der zweiten Ernte deutlicher ausgeprägt sind als diejenigen für die erste Ernte, obwohl nur für den Löwenzahn eine signifikante Uran-Konzentrationszunahme zum Herbst hin festzustellen war (Tab. 4.2). Die ammoniumnitratlöslichen Anteile korrelieren nur in einem einzigen Fall (Gras-Graswurzelfilz, erste Ernte, siehe Abb. 4.4) signifikant. Dies ist auf die vergleichsweise geringen mobilen Anteile zurückzuführen, bessere Korrelationen wurden teilweise für die bedeutendere nachlieferbare, mit Ammoniumacetat extrahierbare Fraktion (siehe Abschnitt 4.2.5.) erzielt (siehe auch SHEPPARD & EVENDEN, 1992). Offenbar gewinnt im Laufe des Jahres der königswasserextrahierbare Pool an Bedeutung, (obwohl die Korrelationen niemals hoch sind), weil

- a) entweder das Uran erst nach und nach mobilisiert wird (z. B. durch steigende Temperaturen) und sich die Verteilung der Bodenkonzentrationen sowie der Uranspiegel in Pflanzenspross und -blättern dadurch (auch ohne signifikante absolute Urangehaltserhöhung in den oberirdischen Pflanzenteilen) einander angleichen (von besonderem Interesse wäre daher ein Jahresgang der mit Ammoniumacetat extrahierbaren nachlieferbaren Uranfraktion)
- b) oder das Uran im Laufe der Vegetationsperiode zunächst in den Wurzeln angereichert (siehe Abschnitt 5.1.) und deutlich langsamer als Zink oder Cadmium in Spross und Blätter verlagert wird, wobei dieser saisonale Trend nicht für das Gras existiert. Als Ursache kommt die vergleichsweise hohe Biomasseproduktion und Stoffwechselaktivität der Gräser zum ersten Erntetermin in Frage, (auch im Gefäßversuch zeigte *Festuca pratensis* die höchste bzw. schnellste oberirdische Urananreicherung, siehe Abschnitt 5.1.).

Unter Umständen spielen sich beide Vorgänge auch gleichzeitig ab.

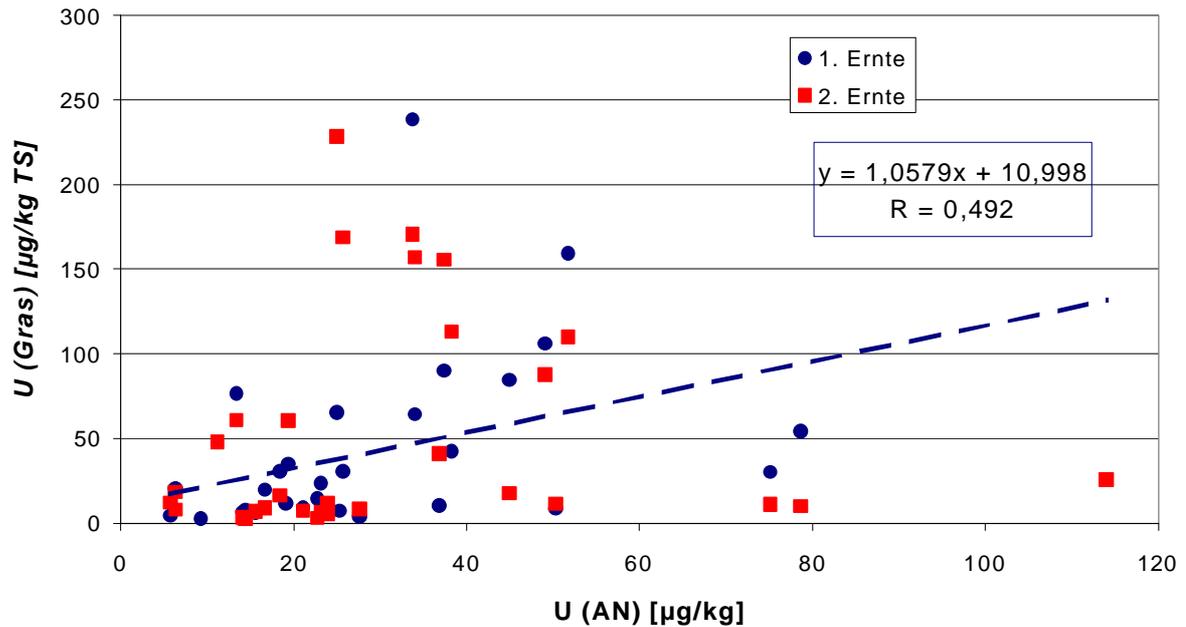


Abb. 4.4: Lineare Korrelationen zwischen den ammoniumnitratextrahierbaren Urananteilen (AN) in den Graswurzelfilz-Horizonten und den Urangelhalten im Gras (SPEARMAN-Korrelationskoeffizient)

Für die zwei tiefergelegenen ICv-Horizonte traten auch zwei signifikante negative Korrelationen des ammoniumnitratlöslichen Urans mit den Schafgarbe-Urangelhalten der zweiten Ernte auf. Dies ist auf einen extremen Schafgarbegehalt auf Parzelle 29 zurückzuführen (2,05 mg/kg = höchster überhaupt gemessener Uran-Pflanzengehalt), der sich weder durch den nicht auffälligen pseudototalen, noch durch den (eher geringen) mobilen Bodengehalt der beiden Horizonte bzw. des gesamten Solums erklären lässt. Es handelt sich bei diesem Schafgarbe-Messwert nicht um einen Ausreißer, weil der Wert durch zwei sehr gute Parallelen abgesichert ist. Eine Ursache könnte sein, dass die (niemals flächendeckende) Schafgarbe innerhalb der Parzelle auf Bereichen mit außerordentlich hoher Uranverfügbarkeit wuchs, die durch die Bodenprobenahme nicht erfasst wurden.

Neben Cadmium ist **Zink** das Element mit der am stärksten ausgebildeten Korrelationsmatrix (Tab. 4.11). Allerdings kommen auch Zweipunktkorrelationen vor (exemplarisch hierfür Abbildung 4.5), die auf die sehr hohen Zinkkonzentrationen im Solum der Parzelle 18 zurückzuführen sind. Dennoch ergeben sich auch für den Löwenzahn, der auf Parzelle 18 nicht vorkam, signifikante Korrelationen. Im Unterschied zum Cadmium stellten sich meist bessere Korrelationen für die königswasserextrahierbaren Mengen ein, nur in sieben Fällen sind die Korrelationen für den mobilen Anteil enger. Mit den pseudototalen Gehalten wachsen auch die für das Zink relativ hohen nachlieferbaren und pflanzenverfügbaren Konzentrationen (siehe Abschnitt 3.3.3.8), dies kommt als Erklärung für die besseren Korrelationen der Pflanzengehalte mit den königswasserextrahierbaren Gehalten in Frage. Allerdings gilt dies genauso für Cadmium. Im übrigen liegen auch Untersuchungen vor (WELP et al., 1996), bei denen sich weder für die pseudototalen noch für die mobilen Gehalte im Boden Korrelationen mit den Zink-Pflanzengehalten im Grünlandgras ergaben.

Tab. 4.11: Korrelationen zwischen Zink-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) sowie den ammoniumnitratlöslichen (AN) Bodenkonzentrationen (**= hoch signifikant, *= signifikant)

Zink SPEARMAN-RHO- Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn		Schafgarbe	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz KW	0,649**	0,570**	0,556**	0,521**	0,767**	0,793**	0,457*	0,640**
Graswurzelfilz AN	0,391*	0,483**	0,709**	0,693**	0,650**	0,724**	0,502*	0,642**
Ah KW	0,573**	0,542**	0,571**	0,585**	0,814**	0,828**	0,752**	0,758**
Ah AN		0,501**	0,689**	0,583**	0,517**	0,645**	0,676**	0,643**
iICv1 KW	0,525**	0,652**	0,735**	0,591**	0,735**	0,809**	0,696**	0,770**
iICv1 AN	0,505**	0,477**	0,605**	0,550**	0,774**	0,648**	0,536*	0,652**
iICv2 KW		0,582**	0,657**	0,388*	0,505**	0,696**	0,648**	0,774**
iICv2 AN		0,460**	0,645**	0,374*	0,631**	0,568**		0,638**

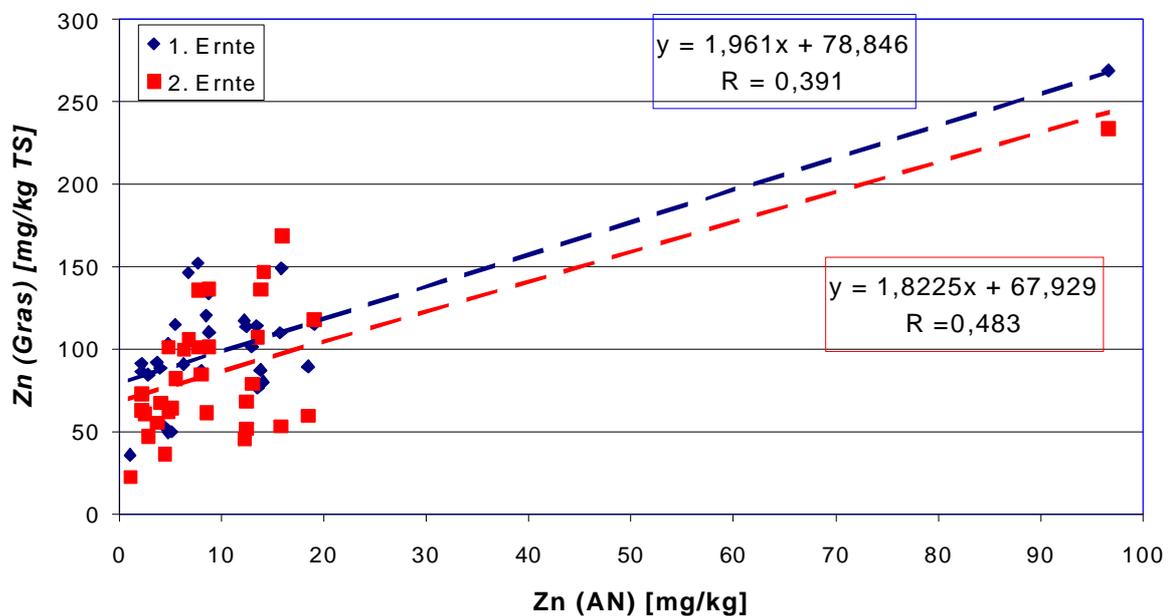


Abb. 4.5: Lineare Korrelationen zwischen den ammoniumnitratextrahierbaren Zinkanteilen (AN) in den Graswurzelfilz-Horizonten und den Zinkgehalten im Gras (SPEARMAN-Korrelationskoeffizient)

Wie aus Tabelle 4.2 zu entnehmen ist, nehmen die Zinkgehalte mit der zweiten Ernte für Löwenzahn und Schafgarbe signifikant zu, damit verbessern sich auch die Korrelationskoeffizienten für diese Pflanzen. Für Gras und Klee ergaben sich signifikante Abnahmen, entsprechend sinken auch die Korrelationskoeffizienten mit dem Jahresverlauf häufiger. Am deutlichsten ist dies wiederum beim Klee ausgeprägt, eine ähnliche Tendenz war schon für Kupfer zu beobachten. Dies steht mit der schon erwähnten Eigenschaft des Klees im Einklang, die maximalen Schwermetallkonzentrationen erst im Winter zu erreichen (DJINGOVA & KULEFF, 1994). Ein Trend zur Korrelationsabnahme mit der Bodentiefe ist für das Zink etwas schwächer ausgeprägt als beim Cadmium, die Schafgarbe korreliert stärker mit dem Ah-Horizont als mit dem Graswurzelfilz. Auch hier gilt es allerdings zu beachten, dass die Zinkbodenwerte aller Horizonte *ausnahmslos* signifikant miteinander korrelieren.

4.2.4. Einfluss des pH-Wertes auf den Boden-Pflanze-Transfer

Im Allgemeinen nimmt die Mobilität der Schwermetalle mit sinkendem pH-Wert zu (WELP et al., 1999). Dementsprechend ist auch ein Einfluss des pH-Wertes auf die Pflanzenaufnahme von Schwermetallen zu erwarten. Dieser Zusammenhang wurde durch multiple lineare Regressionsrechnungen überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.12 dargestellt. Allerdings wurde, um einen Vergleich zu ermöglichen, im Falle des Kupfers nicht auf die in Tabelle 4.8 zusammengestellten logarithmischen PEARSON-Korrelationskoeffizienten zurückgegriffen, sondern die (naturgemäß schwächeren) linearen PEARSON-Korrelationskoeffizienten aufgeführt. Dies ist notwendig, weil es sich bei der multiplen Regression um ein lineares Verfahren handelt, mithilfe dessen der Einfluss mehrerer (im vorliegenden Fall zweier) Eingangsparameter auf eine abhängige Variable (Schwermetallkonzentration) ermittelt wird. In Tabelle 4.12 finden sich daher unter den linearen (schon aus Abschnitt 4.2.3 bekannten) bivariaten Korrelationskoeffizienten kursiv gedruckt die jeweiligen multiplen Korrelationskoeffizienten, die sich aus der zusätzlichen Berücksichtigung des pH-Wertes ergeben.

Die entsprechenden Berechnungen wurden nur für den Graswurzelfilz durchgeführt, weil hier zum einen die niedrigsten pH-Werte und die größte pH-Spanne (1,7 Einheiten) vorlagen. Zum anderen erreichen einige Elemente im Graswurzelfilz die höchste Mobilität (mobile Anteile von Arsen, Blei, Kobalt, Kupfer, Zink; siehe Tabelle 3.2.1). Überdies ist dieser Horizont weitaus intensiver durchwurzelt und viel stärker mit Nährstoffen ausgestattet, als die Mineralbodenhorizonte (siehe Abschnitt 3.1.2.4.). Somit kommt ihm auch für die Schwermetallaufnahme eine Schlüsselstellung zu, was sich z. T. auch in vergleichsweise engen Korrelationskoeffizienten widerspiegelt (Tabellen 4.5 bis 4.11).

Vergleicht man die (kursiv gedruckten) Werte der multiplen Regression mit den darüber stehenden bivariaten PEARSON-Korrelationskoeffizienten, so erkennt man, dass nur in fünf Fällen die letzteren bessere Ergebnisse liefern, als die multiplen Regressionen. In drei Fällen ergab sich keine Veränderung der Koeffizienten; in ca. 88 Prozent aller signifikanten Beziehungen wurde durch die Miteinbeziehung des pH-Wertes eine Verbesserung des Korrelationskoeffizienten erreicht. In vielen Fällen sind diese Verbesserungen allerdings nur marginal, beinahe ebenso häufig jedoch deutlich bis erheblich.

Betrachtet man neben den multiplen Korrelationskoeffizienten auch die von *SPSS for Windows 10.0* ausgegebenen Gleichungen der entsprechenden Regressionen, so ergeben sich für die Elemente **Cadmium**, **Kupfer**, **Nickel** und **Zink** beim Vergleich der bivariaten Korrelationen mit den multiplen Regressionen folgende Zusammenhänge:

- Je höher der pseudototale Schwermetallgehalt und je tiefer der pH-Wert desto stärker auch die Aufnahme in die oberirdischen Pflanzenteile, bzw.
- Je höher der mobile Schwermetallanteil und je tiefer der pH-Wert desto stärker auch die Aufnahme in die oberirdischen Pflanzenteile.

Diese beiden Befunde für die oben genannten Elemente bedingen einander durch die engen Korrelationen zwischen mobilen und pseudototalen Gehalten (Tabelle 3.2.3) im Graswurzelfilz. Dieses Ergebnis deckt sich mit Angaben von WELP et al. (1999), wonach sich die Schwermetallgehalte im Weizenkorn mit ähnlicher statis-

Tab. 4.12: Lineare Korrelationen zwischen den Schwermetall-Pflanzengehalten und den königswasserextrahierbaren (KW) bzw. den ammoniumnitratlöslichen (AN) Gehalten in den Graswurzelfilz-Horizonten (leere Zelle = keine signifikanten Korrelationen); *kursiv = Berechnung von multiplen Korrelationskoeffizienten unter Einbeziehung des pH-Wertes*

Graswurzelfilz	Gras		Klee		Löwenzahn		Schafgarbe	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Arsen KW								
As KW & pH								
As AN								
As AN & pH								
Blei KW		0,538**		0,569**		0,539**		0,433*
Pb KW & pH		0,610**		0,675**		0,571**		
Pb AN					0,427*			
Pb AN & pH								
Cadmium KW	0,653**	0,634**	0,850**	0,570**	0,484**	0,662**		0,673**
Cd KW & pH	0,709**	0,647**	0,856**	0,623**	0,672**	0,707**	0,641*	0,827**
Cd AN	0,772**	0,799**	0,865**	0,725**	0,750**	0,817**	0,803**	0,892**
Cd AN & pH	0,777**	0,800**	0,873**	0,729**	0,774**	0,824**	0,807**	0,924**
Chrom KW								
Cr KW & pH								
Cr AN								
Cr AN & pH				(0,981*)				
Kobalt KW	0,654**	0,371*	0,694**	0,588**	0,580**	0,453**	0,515*	0,695**
Co KW & pH	0,666**	0,435*	0,733**	0,604**	0,635**	0,454*		0,696**
Co AN			0,602**	0,800**	0,541**			0,439*
Co AN & pH			0,734**	0,854**	0,705**			
Kupfer KW	0,702**	0,464**	0,491**		0,590**	0,578**	0,601**	0,665**
Cu KW & pH	0,702**	0,496*	0,496*		0,610**	0,589**	0,640*	0,671**
Cu AN	0,646**	0,397*	0,434*		0,535**	0,486**	0,536*	0,609**
Cu AN & pH	0,647**	0,436*	0,439*		0,561**	0,501*	0,611*	0,609**
Nickel KW		0,668**				0,390*		
Ni KW & pH		0,675**				0,570**		
Ni AN		0,635**				0,433*		
Ni AN & pH		0,641**				0,592**		
Uran KW	0,664**	0,489**	0,373*	0,440*	0,539**	0,620**		
U KW & pH	0,686**	0,489*	0,496*	0,440*	0,603**	0,622**		
U AN	0,370*		0,372*					
U AN & pH	0,441*		0,486*		0,450*			
Zink KW	0,811**	0,726**	0,839**	0,557**	0,701**	0,801**		0,778**
Zn KW & pH	0,820*	0,746**	0,864**	0,645**	0,734**	0,816**	0,609*	0,828**
Zn AN	0,760**	0,678**	0,855**	0,596**	0,590**	0,627**	0,479*	0,742**
Zn AN & pH	0,764**	0,679**	0,857**	0,641**	0,601**	0,643**		0,761**

blau = lineare, parametrische Korrelation anstelle der Werte in Tabelle 4.8;

Chrom AN & pH = sehr wenig Datenpaare für sinnvolle Auswertung

tischer Güte als einfache Funktion der Elementgehalte der mobilen Fraktion oder als multiple Funktion von Boden-pH-Wert und Elementgesamtgehalt beschreiben lassen.

Für **Blei** gilt, dass sich drei der vier vorhandenen signifikanten Korrelationen zwischen Gesamtgehalt und Pflanzen der zweiten Ernte durch Berücksichtigung des pH-Wertes verbessern. Allerdings werden nach der Regressionsgleichung die Löwenzahn-, Gras- und Kleegehalte umso höher, je *höher* (!) der pH-Wert und der pseudototale Gehalt sind. Dieses Ergebnis widerspricht den Resultaten zur pH-Wert-Abhängigkeit der Bleimobilität (Abb. 3.2.5) sowie den Ergebnissen von LIEBE et al. (1997), wonach für Gras bei sinkenden pH-Werten eine zunehmende Bleimobilität und Pflanzenverfügbarkeit festgestellt wurde. Auffallend ist, dass der Trend „bessere Korrelationen mit steigendem pH-Wert“ bei drei Elementen vorliegt, die in den Pflanzen relativ niedrig konzentriert auftreten: Blei, Kobalt und Uran. Unter Umständen sind diese Resultate also auch das Ergebnis zufälliger Streuungen der Pflanzengehalte. Bei niedrigeren pH-Werten würden diese Trends durch erhöhte mobile Anteile überprägt werden.

Für **Uran** ergab sich dementsprechend: Je höher der Gesamtgehalt bzw. der mobile Anteil und je höher der pH-Wert sind, desto höher ist die Pflanzenaufnahme. Mobiler Anteil und Gesamtgehalt sind im Graswurzelfilz eng korreliert (Tab. 3.2.3). In Abbildung 3.2.6 ist der NH_4NO_3 -extrahierbare Urananteil am Urangesamtgehalt dargestellt, er ist im Graswurzelfilz vergleichsweise gering. Nicht zu erkennen ist in dieser Abbildung, dass der mobile Anteil mit dem pH-Wert im obersten Horizont tendenziell ansteigt. Dies könnte (neben den zufälligen Streuungen) eine Erklärung für die Resultate der multiplen Regression sein. Die bei niedrigen pH-Werten dominierende Uranspezies, das Uranylkation bindet stark an die organische Substanz (Abschnitt 5.2), bei höheren pH-Werten gebildete Spezies sind im Graswurzelfilz möglicherweise mobiler.

Die **Kobalt**mobilität nimmt generell im Graswurzelfilz mit sinkendem pH-Wert (siehe Abschnitt 3.2.2.5.) zu. Zu diesem Ergebnis kamen auch LIEBE et al. (1997), sie fanden die höchsten Kobaltmobilitäten in sauren Waldböden. Daher ist auch der Befund, dass mit steigendem mobilen bzw. Gesamtgehalt und steigendem pH-Wert der Kobaltgehalt der Pflanzen zunimmt überraschend. Bei LIEBE et al. (1997) konnte selbst unter Berücksichtigung der Bodenreaktion keinerlei Zusammenhang zwischen Kobalt in verschiedenen Bodenfraktionen und Kobalt in den Pflanzen festgestellt werden.

4.2.5. Korrelative Beziehungen zwischen den Schwermetallbindungsformen der Böden und den Pflanzengehalten

Ein wesentliches Anliegen der Arbeit besteht darin, den pflanzenverfügbaren (aufnehmbaren) Anteil an Schwermetallen aus Bodensubstraten zu untersuchen. Einem Ansatz von WELP et al. (1996) folgend, wurden daher in den vorangegangenen Abschnitten die Beziehungen zwischen den mobilen, mit Ammoniumnitrat extrahierbaren Schwermetallen und den Schwermetallen in den Pflanzen betrachtet, wobei angenommen wird, dass die mobilen Schwermetallanteile auch pflanzenverfügbar sind. Für verschiedene Elemente konnte diese Hypothese in unterschiedlichem Ausmaß durch Korrelationsrechnungen bestätigt werden. In einigen Fällen lieferten aber auch die Korrelationen zwischen den königswasserextrahierbaren Gehalten und den Pflanzengehalten bessere Ergebnisse.

Da zur Untersuchung der Schwermetallbindungsformen das sequentielle Verfahren nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) eingesetzt wurde, sollte nun in einem weiteren Schritt gefragt werden, ob Beziehungen zwischen den aufsummierten Fraktionen (sogenannten Bodenpools) und der Pflanzenaufnahme existieren. Damit erfährt die standardisierte NH_4NO_3 -Extraktion zur Bestimmung der Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit eine Erweiterung.

Problematisch ist, dass für diese statistischen Analysen maximal sechs Boden-Pflanze-Wertepaare zur Verfügung standen, weil nur sechs Bodenprofile mit dem aufwendigen Verfahren nach ZEIEN & BRÜMMER (1989) untersucht werden konnten. Für signifikante Korrelationen wurden mindestens vier Boden-Pflanze-Wertepaare vorausgesetzt, in der Regel lagen aber fünf oder sechs Wertepaare vor. Für Schafgarbe lagen nur zwei (erste Ernte) bzw. drei (zweite Ernte) gemeinsame Wertepaare vor, daher wurde diese Pflanzenart nicht mit in die Auswertungen einbezogen.

Aufgrund dieser im Vergleich zu Ammoniumnitrat- und Königswasserextraktion geringen Datenmenge können in diesem Abschnitt die Resultate als vorläufig bewertet werden. Größere Beweiskraft hätten nur umfangreichere sequentielle Untersuchungen, die allerdings zeitaufwendig und teuer sind. Zu bedenken ist hierbei auch, dass die bei niedrigen Konzentrationen üblichen Streuungen der Messwerte die Signifikanz der Korrelationen beeinträchtigen können. Schon ein einzelner Ausreißer kann auf diese Weise tatsächlich vorhandene Zusammenhänge verschleiern. Auch geringe Konzentrationsspannweiten können zu mangelhaften Korrelationen führen.

Alle Datensätze (jeweils maximal sechs Werte) wurden mittels des KOLMOGOROV-SMIRNOV-Testes nochmals separat auf Normalverteilung geprüft. Diese Bedingung für parametrische Korrelationsrechnungen wurde als erfüllt angenommen, wenn mehr als 75 Prozent der Eingangsdaten normalverteilt waren. Nur Cadmium und Zink konnten demnach nicht mittels des PEARSON-Korrelationsverfahrens untersucht werden, für diese beiden Elemente lag meist keine Normalverteilung vor. Die entsprechenden Zusammenhänge wurden daher mithilfe des nicht parametrischen SPEARMAN-RHO-Korrelationskoeffizienten beschrieben. Für Kupfer wurden die Korrelationskoeffizienten entsprechend Abschnitt 4.2.3 mit logarithmischer Kurvenanpassung errechnet.

Für **Arsen** lagen zu wenige Pflanzengehalte über der Bestimmungsgrenze vor, für **Chrom** konnte aus den in Abschnitt 3.3.2 angeführten Gründen keine sequentielle Extraktion durchgeführt werden. Alle weiteren Elemente werden im folgenden in alphabetischer Reihenfolge behandelt.

Blei korreliert nach Tabelle 4.5 praktisch nicht mit den ammoniumnitrat-extrahierbaren Anteilen, außerdem ließ sich kein Zusammenhang zwischen Gesamtgehalten der Böden und den Bleikonzentrationen der ersten Ernte feststellen. Durch die zusätzlichen Ergebnisse in Tabelle 4.13 werden diese Aussagen noch präzisiert. Den Pflanzenkonzentrationen werden die Bleigehalte in den verschiedenen aufsummierten Pools (nach KRAUß, 1997) gegenübergestellt und

Tab. 4.13: Lineare Korrelationen zwischen Blei-Pflanzengehalten und den verschiedenen relevanten Blei-Bodenpools (**= hoch signifikant, *= signifikant)

Blei PEARSON- Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz F1	0,834*					
Graswurzelfilz F1 – F2						
Graswurzelfilz F1 – F4						
Graswurzelfilz F1 – F7						
Ah F1	0,861*				0,932*	
Ah F1 – F2						
Ah F1 – F4						
Ah F1 – F7						
iICv1 F1	0,925**				0,950*	
iICv1 F1 – F2						
iICv1 F1 – F4						
iICv1 F1 – F7						
iICv2 F1			0,997**		0,893*	
iICv2 F1 – F2						
iICv2 F1 – F4						
iICv2 F1 – F7						
			0,969*			
			0,981*			

Fractionen siehe Material und Methoden

durch Korrelationsrechnungen miteinander verknüpft: F1 (mit Ammoniumnitrat extrahiert) wird als mobiler Schwermetallanteil betrachtet. F1 – F2 (Summe der Fraktionen 1 und 2) umfasst die mobilen und leicht nachlieferbaren Schwermetalle, während F1 – F4 (Summe der Fraktionen 1 bis 4) als potentiell mobilisierbar bezeichnet wird, und die mobile und leicht nachlieferbare Fraktion mit einschließt. F1 – F7 entspricht in dieser Arbeit dem königswasserextrahierbaren oder auch „pseudototalen“ bzw. Gesamtgehalt. Die geringen Korrelationen für Blei im Graswurzelfilz können durch die feste Bindung an die organische Substanz erklärt werden. Auch bei den neuerlichen Korrelationsrechnungen ergaben sich keine Zusammenhänge zwischen den Pflanzenkonzentrationen der ersten Ernte und den Bodenpools. Auch die Gesamtgehalte korrelieren deutlich schwächer (nur viermal) im Vergleich zu den Daten in Tabelle 4.5. Bemerkenswert ist jedoch, dass die häufigsten signifikanten Korrelationen für den mobilisierbaren Pool (F1 – F4) auftraten. Offenbar schöpft ein Teil der untersuchten Pflanzen Blei aus diesem Reservoir ab, es ergaben sich sechs signifikante Korrelationen.

Cadmium kann nach Tabelle 4.6 zu den Elementen gezählt werden, bei denen Boden- und Pflanzengehalte eng korrelieren. Aus Tabelle 4.14 (nicht parametrische Korrelationen) ist ersichtlich, dass für Gras die erste Ernte, für Klee und Löwenzahn aber die zweite Ernte stark mit den Bodenwerten korreliert. Vor allem der Löwenzahn zeigte auch in Tabelle 4.6 im Vergleich zum Gras Zunahmen der Korrelationskoeffizienten mit der zweiten Ernte, was mit einer signifikanten Gehaltserhöhung mit der zweiten Ernte von Klee und Löwenzahn (Tab. 4.2) einhergeht. Bei den niedrigen Cadmiumgehalten der ersten Ernten der beiden krautartigen Pflanzenarten bestehen noch keine signifikanten Korrelationen; wahrscheinlich ist dies auf die vergleichsweise großen Streuungen der niedrigeren Werte zurückzuführen. Wenn allerdings signifikante Korrelationen vorliegen (vor allem für die oberen beiden Mineralbodenhorizonte), dann beziehen sie sich tendenzmäßig auf die oberen beiden Mineralbodenhorizonte (Tab. 4.14: Lineare Korrelationen zwischen Cadmium-Pflanzengehalten und den verschiedenen relevanten Cadmium-Bodenpools (**= hoch signifikant, *= signifikant)

Cadmium SPEARMAN-RHO- Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz F1	0,900*			1,000**		1,000**
Graswurzelfilz F1 – F2		0,943**		0,829*		
Graswurzelfilz F1 – F4		0,886*				
Graswurzelfilz F1 – F7	1,000**			0,943**		
Ah F1				0,943**		0,900*
Ah F1 – F2	0,900*			1,000**		1,000**
Ah F1 – F4	0,900*			1,000**		1,000**
Ah F1 – F7	0,900*			1,000**		1,000**
iICv1 F1				0,943**		0,900*
iICv1 F1 – F2				0,943**		0,900*
iICv1 F1 – F4	0,900*			1,000**		1,000**
iICv1 F1 – F7	0,900*			1,000**		1,000**
iICv2 F1						
iICv2 F1 – F2					0,900*	
iICv2 F1 – F4						
iICv2 F1 – F7					0,900*	

ziell auf alle Schwermetallpools. Dies ist als Hinweis zu verstehen, dass bei mobilen Elementen wie Cadmium die einzelnen Fraktionen und Pools der sequentiellen Extraktion eng miteinander in Beziehung stehen. Aufgrund der hohen Dynamik des Cadmiums ist darum mit vergleichsweise schnellen und fließenden Übergängen zwischen den Fraktionen zu rechnen.

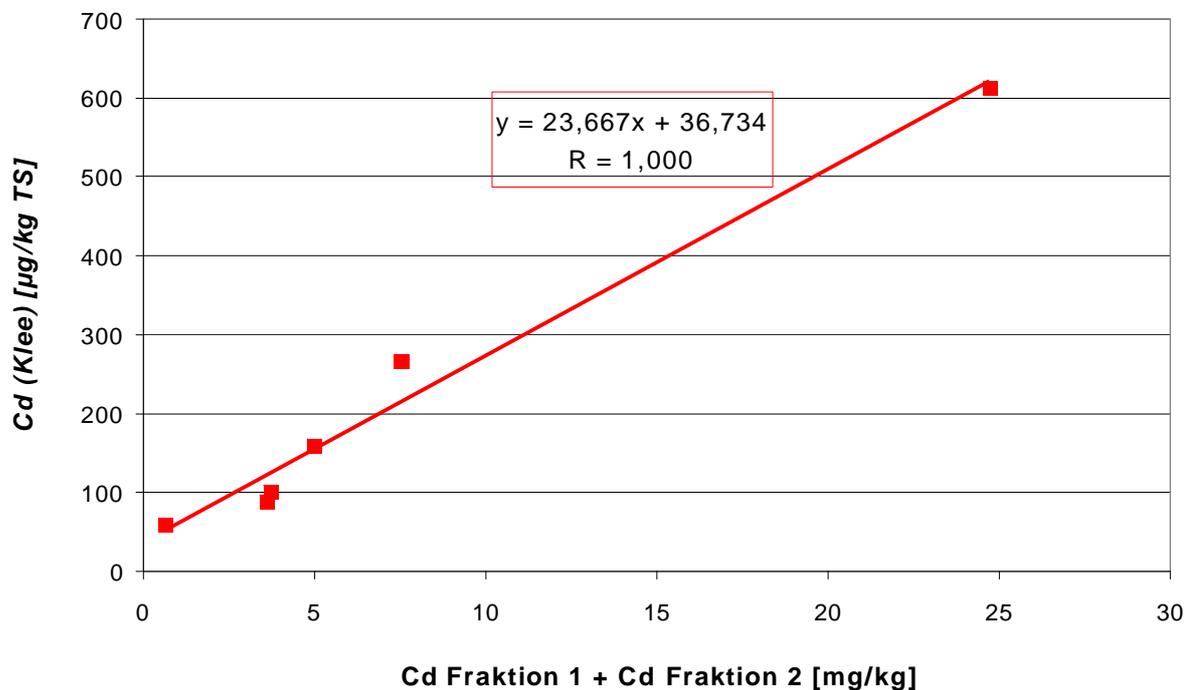


Abb. 4.6: Lineare Korrelation zwischen dem Cadmium in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion (F1 – F2) der Ah-Horizonte und dem Cadmium im Klee der zweiten Ernte (SPEARMAN-Korrelationskoeffizient)

In Abbildung 4.6 ist beispielhaft ein sehr deutlicher Zusammenhang zwischen den ersten beiden Cadmiumfraktionen in den Ah-Horizonten und dem Cadmium im Klee der zweiten Ernte dargestellt. Vor diesem Hintergrund ist verständlich, warum die Miteinbeziehung der zweiten, ammoniumacetatlöslichen Fraktion in die

entsprechenden gesetzlichen Regelwerke zum Bodenschutz diskutiert wird (freundl. Mitt. W. WILCKE, Univ. Bayreuth, 2001).

Für **Kobalt** (ohne Tabelle) bestehen signifikante Korrelationen fast ausnahmslos nur zwischen den beiden Kleeernten und den Pools des Graswurzelfilzes, wobei auch hier wieder die Beziehungen zum F1 – F2-Pool auffallen. Dies ist insofern von Bedeutung, als die nachlieferbare Fraktion wesentlich größer als die mobile Kobaltfraktion ist. Offenbar wird das Kobalt im Klee direkt aus diesem Reservoir gespeist. Entsprechend den schwachen Korrelationen zum Mineralboden (Ammoniumnitrat- und Königswasserextraktion, Tab. 4.7) gibt es mit Ausnahme der ersten Fraktion der Ah-Horizonte (wiederum für Klee) praktisch keine weiteren Korrelationen. Das Fehlen von weiteren Korrelationen ist verwunderlich, weil die nachlieferbare Kobaltfraktion auch in den tieferen Horizonten relativ umfangreich ist (siehe Abb. 3.3.7).

Für **Kupfer** ergeben sich in der Mehrzahl der Fälle durch logarithmische Kurvenanpassungen bessere Korrelationskoeffizienten als durch lineare Korrelationen (Tab. 4.15). Die Gründe für diese Beziehungen wurden bereits in Abschnitt 4.2.3 dargelegt. In Abbildung 4.7 ist eine solche logarithmische Anpassung für den mobilisierbaren Pool und die Kupferkonzentrationen im Gras der ersten Ernte dargestellt, für die zweite Ernte war allerdings eine lineare Anpassung optimal. Die besten Korrelationen werden im Graswurzelfilz erzielt, wobei nochmals daraufhingewiesen sein soll, dass schon geringfügige Messwertschwankungen auf-

Tab. 4.15: Korrelationen zwischen Kupfer-Pflanzgehalten und den verschiedenen relevanten Kupfer-Bodenpools (**= hoch signifikant, *= signifikant);
schwarz = logarithmische Anpassung optimal
rot = lineare Anpassung optimal

Kupfer PEARSON- Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz F1	0,988**	0,866*	0,909*		0,926*	
Graswurzelfilz F1 – F2	0,971**	0,860*			0,948*	
Graswurzelfilz F1 – F4	0,993**	0,867*	0,938*		0,899*	
Graswurzelfilz F1 – F7	0,969**	0,870*	0,901*		0,905*	
Ah F1			0,994**			
Ah F1 – F2			0,970**			
Ah F1 – F4			0,944*			
Ah F1 – F7			0,916*			
iICv1 F1						
iICv1 F1 – F2			0,917*			
iICv1 F1 – F4			0,856*			
iICv1 F1 – F7						
iICv2 F1			0,832*		0,894*	
iICv2 F1 – F2						
iICv2 F1 – F4	0,892*					
iICv2 F1 – F7					0,941*	

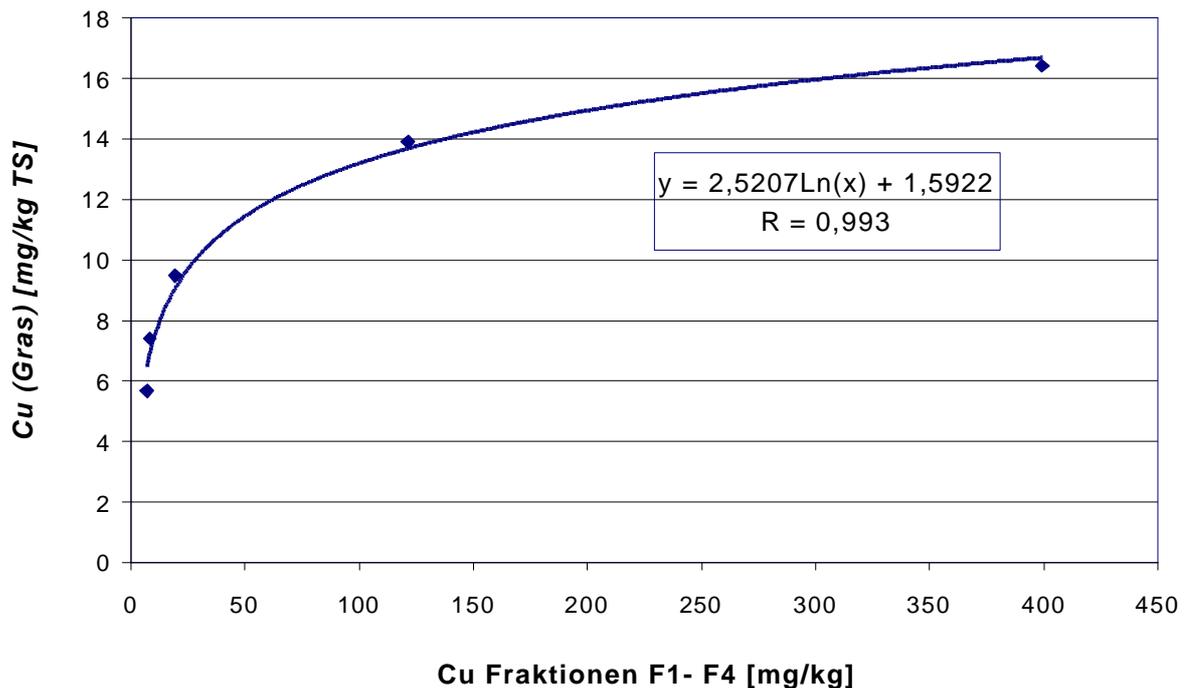


Abb. 4.7: Logarithmische Korrelation zwischen dem Kupfer im mobilisierbaren Pool (F1 – F4) der Graswurzelfilz-Horizonte und dem Kupfer im Gras der ersten Ernte (PEARSON-Korrelationskoeffizient)

grund der geringen Probenzahl zum Verlust der rechnerischen Beziehungen führen können. Nachdem im Graswurzelfilz der weitaus überwiegende Anteil des mobilisierbaren Kupfers organisch gebunden vorliegt (siehe Abbildungen 3.3.9 und 3.3.10), ist die Vermutung naheliegend, dass diese Fraktion auch für die Kupferaufnahme durch die Pflanzen zur Verfügung steht. Eine enge Beziehung des mobilisierbaren Pools (F1 – F4) im Boden zur Kupfer-Pflanzenaufnahme fand KRAUß (1997) auch in Gefäßversuchen zur Schwermetallaufnahme durch Weizen. Mit der Bodentiefe verliert der mobilisierbare Pool tendenziell an Bedeutung, daher verlieren sich auch die entsprechenden Korrelationen im Mineralboden.

Für **Nickel** ergaben sich im wesentlichen nur für die Ah- bzw. jCv1-Horizonte und die erste Ernte des Grases signifikante Beziehungen zu den einzelnen Schwermetallpools, daher wurde auf eine Wiedergabe der entsprechenden Korrelationstabelle verzichtet. Für den Graswurzelfilz ergaben sich keinerlei positive Korrelationen, nur der mobile und leicht nachlieferbare Pool (F1 – F2) korrelierte in einem Fall negativ mit der ersten Löwenzahnernte. Möglicherweise wird Nickel so fest an die organische Substanz gebunden, dass es zu einer verminderten Versorgung der Pflanzen aus dem Wurzelfilz kommt. Auch in Tabelle 4.9 sind die Korrelationen zwischen den beiden oberen Mineralbodenhorizonten und den Nickelgehalten von Gras und Löwenzahn enger als die Beziehungen zum Graswurzelfilz. KRAUß (1997) fand für größere Datensätze keine Zusammenhänge zwischen den Nickelpools der sequentiellen Extraktion und den Nickelgehalten von Weizenpflanzen.

In Tabelle 4.16 sind die Korrelationen des **Urans** in den aufsummierten Fraktionen der sequentiellen Extraktion mit den Pflanzengehalten zusammengestellt. Nur dreimal treten (ausschließlich im Mineralboden!) signifikante Korrelationen der mo-

Tab. 4.16: Lineare Korrelationen zwischen Uran-Pflanzengehalten und den verschiedenen relevanten Uran-Bodenpools (**= hoch signifikant, *= signifikant)

Uran PEARSON- Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz F1						
Graswurzelfilz F1 – F2					0,949*	
Graswurzelfilz F1 – F4	0,898*				0,930*	
Graswurzelfilz F1 – F7	0,901*				0,925*	
Ah F1	0,897*		0,964**			
Ah F1 – F2				0,919**		0,961**
Ah F1 – F4		0,831*		0,922**		0,953*
Ah F1 – F7						
iICv1 F1						
iICv1 F1 – F2						0,882*
iICv1 F1 – F4						0,906*
iICv1 F1 – F7						
iICv2 F1					0,884*	
iICv2 F1 – F2				0,832*		0,985**
iICv2 F1 – F4				0,826*		0,982**
iICv2 F1 – F7						0,975**

bilen, mit Ammoniumnitrat extrahierbaren Fraktion mit den Urangelhalten von Gras, Klee und Löwenzahn auf. Dieses Ergebnis entspricht dem Befund aus Tabelle 4.10. Die geringen Korrelationen für den Graswurzelfilz stimmen mit den Ergebnissen von SHEPPARD & EVENDEN (1992) überein, wonach die Bioverfügbarkeit des Urans negativ mit der Kationenaustauschkapazität der Böden korreliert. Häufiger (insgesamt sechsmal) korreliert dagegen das Uran des mobilen und nachlieferbaren Pools (F1 – F2) mit den Urankonzentrationen in Klee und Löwenzahn, wobei zwei dieser fünf Korrelationen für den tiefen iICv2-Horizont zustande kamen. Dies kann als ein Hinweis auf eine tiefe Durchwurzelung (Löwenzahn) bzw. Uraufnahme aus den stärker mit Uran angereicherten tieferen Horizonten gewertet werden. Die Tendenz zu Korrelationen zwischen den F1 – F2-Pools und den Pflanzenkonzentrationen entspricht den Ergebnissen von SHEPPARD & EVENDEN (1992), die gute Korrelationen der Uran-Bioverfügbarkeit in Rettich und Regenwürmern mit ammoniumacetat-extrahierbarem Uran erzielten. In Abbildung 4.8 ist eine solche Beziehung für die erste Löwenzahnernte dargestellt. Für die im Vergleich zu den anderen Elementen relativ geringen Urankonzentrationen in den Pflanzen (entspricht hoher Streuung) ist diese Beziehung bemerkenswert gut. Der Trend zu stärkeren Beziehungen hin zur zweiten Ernte (Interpretationsmöglichkeiten siehe Abschnitt 4.2.3) gilt auch für Tabelle 4.16.

Noch häufiger als mit dem mobilen und leicht nachlieferbaren Pool (F1 – F2) korrelierte das Uran in den Pflanzen mit den mobilisierbaren Pools (F1 – F4), und zwar insgesamt achtmal. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass die organisch gebundene Uranfraktion durch das Extraktionsmittel Ammonium-EDTA nicht erfasst wurde. De facto liegt also im Falle des Urans nicht der gesamte mobilisierbare Pool vor. Dennoch kann aus den Korrelationen gefolgert werden, dass vor allem die Pflanzen der zweiten Ernte Uran aus diesem Reservoir abschöpfen.

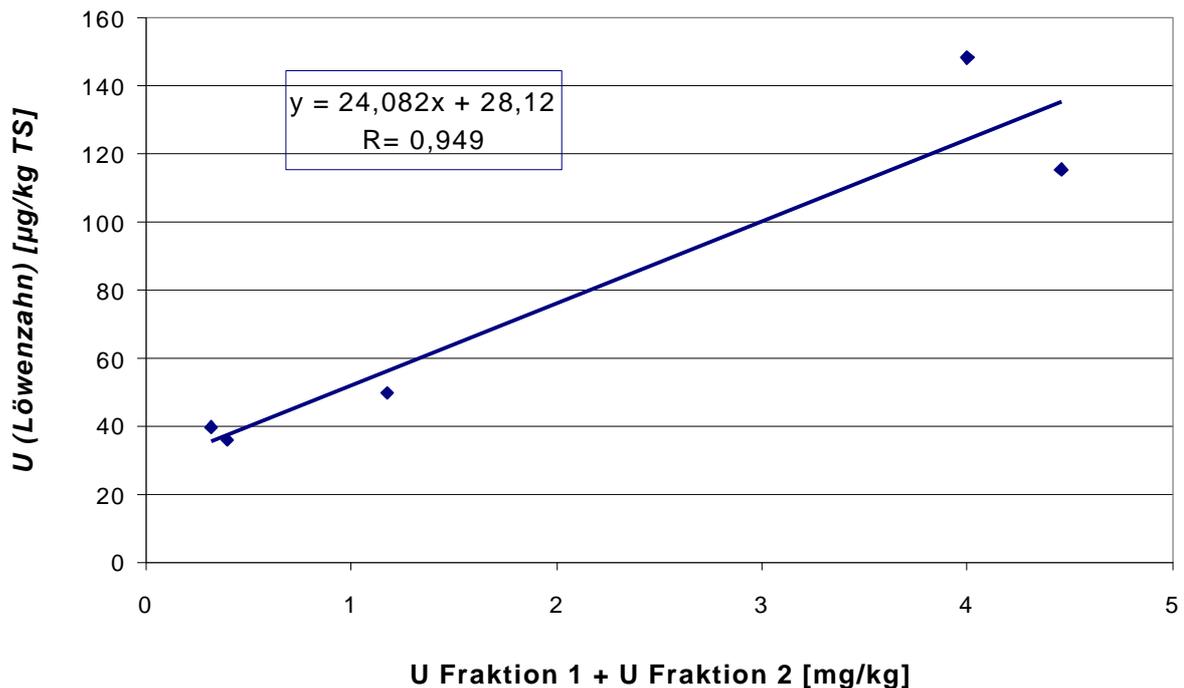


Abb. 4.8: Lineare Korrelation zwischen dem Uran in der mobilen und leicht nachlieferbaren Fraktion (F1 – F2) der Graswurzelfilz-Horizonte und dem Uran im Löwenzahn der ersten Ernte (PEARSON-Korrelationskoeffizient)

Zink (Tab. 4.17) war laut KOLMOGOROV-SMIRNOV-Test in der Mehrzahl der Fälle nicht normalverteilt. Nachdem aber die logarithmische Kurvenanpassung gute bis sehr gute Korrelationskoeffizienten lieferte (siehe Abb. 4.9), ist davon auszugehen, dass die Daten log-normal-verteilt sind. Daher wurde in Tabelle 4.17 den logarithmischen PEARSON-Korrelationskoeffizienten vor den (nicht parametrischen) SPEARMAN-RHO-Korrelationskoeffizienten der Vorzug gegeben: Nur wenn keine signifikante logarithmische Kurvenanpassung errechnet wurde ist ein eventuell vorliegender nicht parametrischer Koeffizient eingetragen worden.

Die Vielzahl der Korrelationen entspricht der relativ hohen Mobilität des Elementes (Tabelle 4.11). In fünf Fällen liegen für eine Pflanzenart oder -gruppe in einem Horizont signifikante Korrelationen für alle vier getesteten Pools vor. In vier weiteren Fällen korrelieren jeweils drei Pools. Dies spricht (ähnlich wie beim Cadmium) für enge Zusammenhänge zwischen den einzelnen Fraktionen und eine allgemein hohe Dynamik des Zinks; auch KRAUß (1997) fand für die Zinkaufnahme von Weizenpflanzen entsprechende Verhältnisse und Korrelationen. Allerdings überrascht, dass im Gegensatz zu Tabelle 4.11 keine Beziehungen zwischen den Fraktionen des jCv2-Horizontes und den Pflanzengehalten existieren. Unter Umständen ist dies auf die geringe Anzahl der Daten zurückzuführen: Auch in Tabelle 4.11 nehmen die Koeffizienten tendenziell mit der Tiefe ab, „mittlere“ Korrelationen traten aber bei der Verrechnung der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion mit den Pflanzengehalten wegen der wenigen Datenpaare nicht auf. Unter Umständen spielt auch die hohe Konzentration des Zinks im tiefsten Horizont eine Rolle, weil diese mit einer entsprechend erhöhten Streuung der Werte einhergeht. Der signifikante Rückgang der Zinkkonzentrationen von Gras und Klee mit der zweiten Ernte (Tab. 4.2) spiegelt sich in einem Verlust von Korrelationen wieder, während die Zinkzunahme zu verstärkten Korrelationen für den Löwenzahn führt.

Tab. 4.17: Korrelationen zwischen Zink-Pflanzengehalten und den verschiedenen relevanten Zink-Bodenpools (**= hoch signifikant, *= signifikant)
 schwarz = logarithmische Anpassung
 rot = lineare Korrelation (nicht parametrisch)

Zink PEARSON- Korrelationskoeffizient SPEARMAN-RHO- Korrelationskoeffizient	Gras		Klee		Löwenzahn	
	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	1. Ernte	2. Ernte
Graswurzelfilz F1	0,917*	0,881*	0,898*	0,911*		
Graswurzelfilz F1 – F2	0,984**	0,912*	0,904*			0,986**
Graswurzelfilz F1 – F4	0,995**	0,915**	0,918*		0,931*	
Graswurzelfilz F1 – F7	0,988**	0,916**	0,906*		0,936*	0,907*
Ah F1						
Ah F1 – F2	0,907*				0,903*	0,900*
Ah F1 – F4	0,931*				0,924*	0,879*
Ah F1 – F7	0,903*				0,899*	0,893*
iICv1 F1	0,900*				0,900*	0,900*
iICv1 F1 – F2	0,900*				0,881*	0,900*
iICv1 F1 – F4	0,904*				0,904*	0,900*
iICv1 F1 – F7	0,927*					1,000**
iICv2 F1						
iICv2 F1 – F2						
iICv2 F1 – F4						
iICv2 F1 – F7						

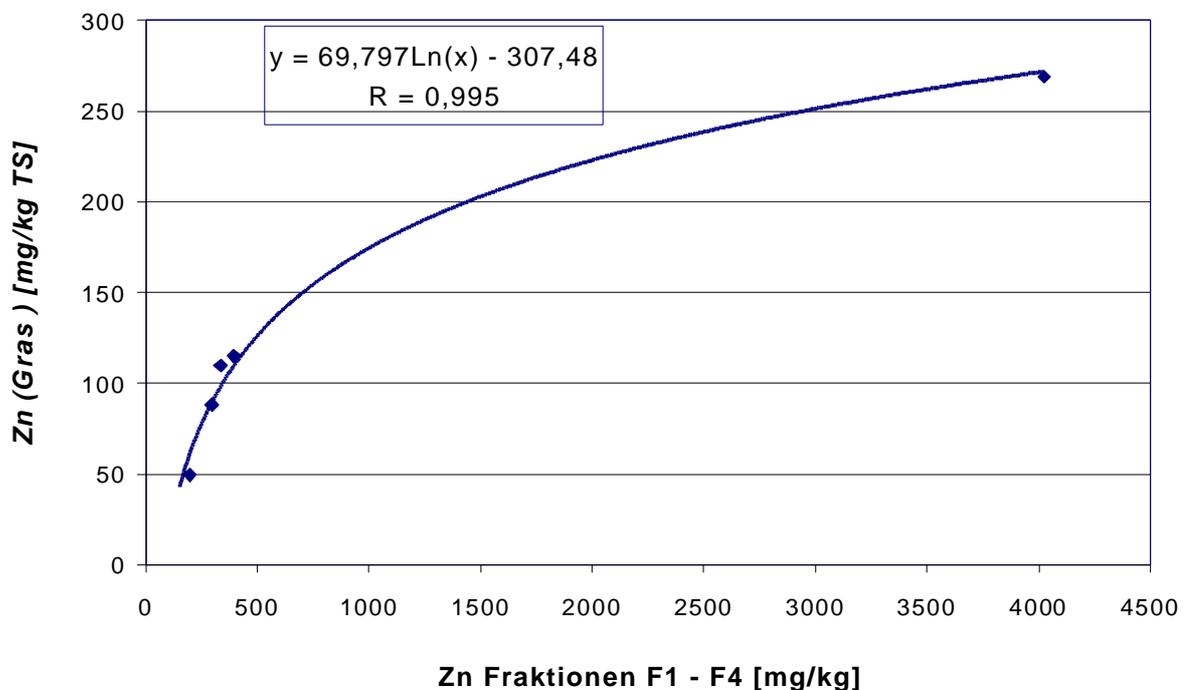


Abb. 4.9: Logarithmische Korrelation zwischen dem Zink im mobilisierbaren Pool (F1 – F4) der Graswurzelfilz-Horizonte und dem Zink im Gras der ersten Ernte (PEARSON-Korrelationskoeffizient)

4.3. Zusammenfassung

- Cadmium und Zink sind in der Fettwiesenvegetation relativ stark angereichert, die WISMUT-typischen Elemente Uran und Arsen treten in vergleichsweise niedrigen Konzentrationen auf.
- Im allgemeinen gilt für die Pflanzen folgende Konzentrationsreihung: Zink >> Kupfer >> Nickel > Cadmium > Chrom > Blei > Kobalt > Arsen \approx Uran.
- Die krautartigen Pflanzen reichern die Schwermetalle verhältnismäßig stark an, die Gräser zeigen dagegen eher niedrige Anreicherungen.
- Eine atmosphärische Deposition von Schwermetallen auf die Pflanzen der Testareale ist für das Untersuchungsgebiet auszuschließen.
- Prinzipiell nehmen die Pflanzenkonzentrationen mit der zweiten Ernte zu, was auf eine verminderte Biomasseproduktion im Laufe des Jahres zurückzuführen ist.
- Neben Arsen, Blei, Cadmium und Kobalt sind vor allem die Elemente Uran und Kupfer in den Pflanzen der Halde Sorge-Settendorf angereichert.
- Die Transferfaktoren der Pflanzen sind aufgrund der allgemein niedrigen Schwermetallmobilität gering; die höchsten Faktoren werden für Cadmium und Zink, die niedrigsten für Blei, Uran und Arsen ermittelt.
- Die mobilen und königswasserextrahierbaren Gehalte von Chrom und Arsen korrelieren nicht mit den Pflanzengehalten, für alle anderen Elementen existieren (in unterschiedlichem Umfang) derartige Beziehungen.
- Die Bleigehalte der Pflanzen korrelieren erst für die zweite Ernte mit den pseudototalen Bodengehalten, dies lässt auf jahreszeitabhängige Verlagerungsprozesse schließen. Für den mobilisierbaren Pool (F1 – F4) existieren (im Gegensatz zur mobilen Fraktion) signifikante Korrelationen zu den Pflanzengehalten der zweiten Ernte.
- Cadmium korreliert (bei einer stark ausgeprägten Korrelationsmatrix) entsprechend den Literaturangaben stärker mit den mobilen Anteilen als mit den pseudototalen Gehalten. Die hohe Streuung der Daten ist typisch für dieses Element. Die Abnahme der Korrelationskoeffizienten mit der Tiefe kann als Hinweis auf eine bevorzugte Aufnahme aus den oberen Horizonten gewertet werden. Die Cadmiumgehalte der Pflanzen korrelieren tendenziell mit allen geprüften Schwermetallpools, dies ist ein Hinweis auf die hohe Mobilität und Dynamik des Schwermetalls.
- Für Kobalt, das weniger mobil als Cadmium ist, fallen insbesondere die Beziehungen zum Mineralboden (ammoniumnitratlösliches und königswasserextrahierbares Kobalt) deutlich schwächer aus. Signifikante Beziehungen zu den relevanten Schwermetallpools existieren fast ausschließlich für den Klee und die Graswurzelfilz-Horizonte.
- Die Kupfergehalte der Pflanzen sind meist logarithmische Funktionen der mobilen oder pseudototalen Gehalte, etwas stärkere Beziehungen existieren für die letzteren. Die zweite Ernte korreliert (im Gegensatz zu Blei) schwächer mit den Bodenwerten als die erste Ernte. Aus den Befunden der sequentiellen Extraktion der Graswurzelfilze und den Korrelationen der Pflanzengehalte zu den Schwermetallpools wird abgeleitet, dass die Pflanzen Kupfer verstärkt aus dem mobilisierbaren Pool (F1 – F4) des obersten Horizontes aufnehmen.
- Das komplette Fehlen von Boden-Klee-Korrelationen hinsichtlich mobiler und königswasserextrahierbarer Nickelgehalte ist überraschend, bei den anderen Pflanzen sind die Korrelationen zu den mobilen Anteilen etwas enger. Die Nickelgehalte der Pflanzen korrelieren für den Graswurzelfilz niemals positiv mit den Schwermetallpools und für den Mineralboden nur in Ausnahmefällen.

-
- Auch für Uran ergab sich eine jahreszeitlich bedingte Angleichung der Pflanzengehalte an die Bodenverhältnisse, allerdings bezog sich diese fast ausschließlich auf die (pseudototalen) Gesamtgehalte. Die hohe KAK des Graswurzelfilz wirkt sich negativ auf die Uranverfügbarkeit aus. Entsprechend den Literaturangaben korrelieren die Uran-Pflanzengehalte mit dem mobilen und leicht nachlieferbaren Pool (F1 – F2). Noch häufiger korreliert das Uran sogar mit dem mobilisierbaren Pool (F1 – F4), wobei dieser durch das angewandte Extraktionsverfahren nicht komplett erfasst wurde.
 - Die Korrelationen zwischen Boden- und Pflanzengehalten des Zinks sind im allgemeinen gut. Es ergaben sich engere Beziehungen der Pflanzengehalte zu den Gesamtgehalten als zu den mobilen Anteilen. Mit dem Anwachsen oder Absinken der Pflanzenkonzentrationen zum Herbst steigen oder sinken auch die Korrelationskoeffizienten. Die relativ dichte Korrelationsmatrix des Zinks für die verschiedenen Pools spricht (ähnlich dem Cadmium) für die hohe Dynamik und Mobilisierbarkeit des Elementes.
 - Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink werden bei sinkenden pH-Werten verstärkt durch die Pflanzen aufgenommen.
 - Blei, Kobalt und Uran werden bei höheren pH-Werten verstärkt aufgenommen; diese Elemente sind in den Pflanzen vergleichsweise niedrig konzentriert, evtl. ist der Befund auf zufällige Streuungen zurückzuführen. Bei deutlich tieferen pH-Werten wäre dennoch mit verstärkter Aufnahme zu rechnen. Uran wird als Uranylkation bei niedrigen pH-Werten fest an die organische Substanz gebunden und weniger durch die Pflanzen aufgenommen, bei höheren pH-Werten existieren evtl. mobilere und besser pflanzenverfügbare Spezies.

5. Begleitende experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von Uran im System Boden-Pflanze

5.1. Gefäßversuch zur Uranaufnahme durch Jungpflanzen

5.1.1. Zielstellung

Mit dem Gefäßversuch sollten folgende Ziele verfolgt werden:

- Vergleich der Uranaufnahme von Pflanzenarten der Versuchsflächen mit einer ausgewiesenen Uranakkumulatorpflanze (Rote Bete, EBBS et al., 1998) und dem Hafer als verstärkt Schwermetall-akkumulierender Getreideart (LÜBBEN & SAUERBECK, 1991)
- Ermittlung der Wurzel-Spross-Verteilung von Uran in Jungpflanzen auf Sandsubstrat bei unterschiedlichen Konzentrationen (Uran-Konzentrationsbestimmungen in Wurzelproben vom Versuchsstandort schwer durchführbar!)
- Untersuchung des Einflusses der Gegenwart von Phosphat auf die Wurzelaufnahme von Uran
- Überdies sollte der Versuch Hinweise auf Prozesse der Uranaufnahme erbringen

5.1.2. Durchführung

Die Versuche erfolgten in Neubauerschalen, die mit lufttrockenem Quarzsand gefüllt wurden (600 g pro Neubauergefäß; pH 6,5 entsprechend den pH-Werten der Auflagenhorizonte der Versuchsflächen). Neben einer uranfreien Variante wurde das Uran in Form von Uranylнитrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Merck) in drei Konzentrationsstufen dem Sandsubstrat zugesetzt. Die sechswertigen Uranylspezies wurden eingesetzt weil sie in Pedo- und Biosphäre dominieren (EBBS et al., 1998, freundl. Mitt. G. BERNHARD, FZ-Rosendorf, 2001). Die niedrigste Konzentrationsstufe entsprach der mittleren mobilen Urankonzentration (Ammoniumnitratextrakt) in der stark durchwurzelt organischen Auflage (Graswurzelfilz-Horizont) auf der Westhalde (= 2,8 µg/kg). In der zweiten Stufe wurde diese Konzentration um den Faktor 50 (= 138,9 µg/kg), in der höchsten dann nochmals um den Faktor 100 erhöht (= 13,9 mg/kg). Jede Variante wurde parallel in zwei Neubauerschalen mit durchschnittlich etwa 50 Einzelpflanzen pro Gefäß angesetzt. Die Nährstoffversorgung wurde durch die in Tabelle 5.1.1 dargestellte Nährstofflösung gewährleistet.

Phosphat wurde *nur* bei der 0-Variante (Referenzvariante) gegeben, um die Ausfällung von schwer löslichen und nicht verfügbaren Uranylphosphaten im uranylhaltigen Substrat zu verhindern; beim Hafer als Standardpflanze der Arbeitsgruppe wurde die zweithöchste Uran-Konzentrationsstufe zusätzlich mit einer Phosphat-Variante durchgeführt, um den Einfluss der Uranylphosphatausfällung auf die Uranaufnahme zu ermitteln.

Als Testpflanzen dienten neben Hafer (*Avena sativa* L., Sorte „Poretto“, Abb. 5.1.1), und Roter Bete (*Beta vulgaris* L., Sorte „Rote Kugel 2“, Abb. 5.1.1) gemäß Punkt 5.1.1 Wiesenschwingel (*Festuca pratensis* Huds., Sorte „Leopard“) und Rotklee (*Trifolium pratense* L., Sorte „Renova“). Die ebenfalls getestete Schafgarbe (*Achillea millefolium* L., Sorte „Proa“) eignete sich für den Gefäßversuch nicht.

Tab. 5.1.1: Nährstoffgehalte im Sandsubstrat des Gefäßversuchs (P-Gabe nur bei Bedarf)

Makronährstoff	als	g/Gefäß	g/kg Sand
N	NH ₄ NO ₃	0,1	0,17
P	K ₂ HPO ₄	0,07	0,12
K	K ₂ SO ₄	0,175	0,29
Mg	MgSO ₄	0,08	0,13
Ca	CaSO ₄	0,08	0,13

Mikronährstoff	als	mg/Gefäß	mg/kg Sand
Fe(III)	Chelaplex	1,2	2,00
B	Na ₂ B ₄ O ₇ * 10 H ₂ O	0,12	0,20
Cu	Cu(NO ₃) ₂ * 4 H ₂ O	0,3	0,50
Mn	MnCl ₂ * 4 H ₂ O	0,3	0,50
Mo	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ * 4H ₂ O	0,12	0,20
Zn	ZnSO ₄ * 7H ₂ O	0,5	0,83



Abb. 5.1.1: Jungpflanzen in Neubauerschalen nach 3 Wochen: Links Rote Bete, rechts Hafer

Wiesenschwingel, Rotklee und die ursprünglich eingeplante Schafgarbe wurden als standorttypische Pflanzen der Beprobungsfläche ausgewählt. Die Pflanzen wurden täglich bis zu einem definierten Feuchtegehalt gegossen (70 ml H₂O/Gefäß = ca. 12 Prozent).

Die Ernte der Pflanzen erfolgte fünf Wochen nach der Aussaat. Die Pflanzen wurden in Wurzeln und Spross getrennt, beim Hafer konnte zusätzlich eine Auftrennung in Stängel und Blätter erfolgen. Die Wurzeln wurden aus dem Sand herauspräpariert und fünfmal mit fließendem bidestilliertem Wasser gereinigt. Alle Pflanzenteile wurden bei 60 °C getrocknet und anschließend gemahlen und analysiert.

5.1.3. Ergebnisse und Diskussion

5.1.3.1. Uranaufnahme durch die Pflanzen in Abhängigkeit von Konzentration und Pflanzenart

Grundsätzlich steigt die Uranaufnahme der Pflanzen über die Wurzeln und Spross mit steigendem Uranangebot im Sandboden an (Tab. 5.1.2). Zunächst soll die Wurzel-Spross-Verteilung des Urans beim *Hafer* betrachtet werden. Nur bei der *höchsten* Urankonzentration fand auch ein Transfer in die oberirdischen Pflanzenteile des Hafers statt: Im Spross fanden sich 1,37 mg/kg Pflanze (Tab. 5.1.2, Abb. 5.1.3). Damit überstieg die Urankonzentration in den Wurzeln (1920,79 mg/kg) diejenige in der oberirdischen Biomasse um den Faktor 1400 (vgl. Tab. 5.1.3). Offenbar ist Uran ein Element, das (wie Chrom und Blei, FIELDLER & RÖSLER, 1993) nur sehr schwer beweglich ist und vorwiegend in der Wurzel angereichert wird. Allerdings lässt sich nicht abschätzen, wie viel Uran den Wurzeln oberflächlich anhaftet, und wie viel tatsächlich in die Wurzeln eindringt. Der größte Teil des Urans in den Wurzeln scheint als Autunit ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{PO}_4$) in den Wurzelspitzen auszukristallisieren (CANNON, 1957) bzw. in den Zellwänden der Wurzeln festgelegt zu werden. Auch neuere Untersuchungen von GÜNTHER et al. (2000) deuten auf Phosphat-Komplexierungen in allen Pflanzenteilen hin, in denen Uran in der Oxidationsstufe (VI) vorliegt. Auch die Uranylionen-Adsorption an Carboxylgruppen von organischen Verbindungen des Apoplasten wie beispielsweise Polygalacturonsäure werden vorgeschlagen (DUSHENKOV et al., 1997).

Tab. 5.1.2: Urankonzentrationen in den Versuchspflanzen

Urankonzentration	<i>Hafer</i> *		<i>Rote Bete</i>		<i>Rotklee</i>		<i>Schwingel</i>	
	Wurzel [mg/kg]	Spross [mg/kg]	Wurzel [mg/kg]	Spross [mg/kg]	Wurzel [mg/kg]	Spross [mg/kg]	Wurzel [mg/kg]	Spross [mg/kg]
0	< BG							
2,8 µg/kg (≅ Standort)	2,88	< BG	2,07	0,03	0,55	0,04	0,85	0,21
138,9 µg/kg	41,33	< BG	20,59	0,30	7,38	0,93	7,97	0,99
13,9 mg/kg	1920,79	1,37	1125,76	32,34	617,75	10,93	558,32	52,82

* *Hafer*: Konz. im Spross als gewichtetes Mittel der Konz. in Blättern und Sprossachsen

Dieser Trend zur Anreicherung in den Wurzeln gilt auch für die anderen Versuchspflanzen: Bei allen Varianten ist die Konzentration des Urans in den Wurzeln weit höher als in den oberirdischen Pflanzenteilen. Der *Hafer* weist von allen Pflanzen die höchsten Akkumulationen im Wurzelwerk (Abb. 5.1.2) auf, was sicher auch auf dessen gute Entwicklung und die vergleichsweise intensive Durchwurzelung der Versuchsgefäße zurückzuführen ist. Gefolgt wird der *Hafer* von der *Roten Bete*, die in der Literatur (neben der Saatwicke *Vicia sativa*) als ausgesprochener Uran-Akkumulator beschrieben wird (EBBS et al., 1998). Bei *Rotklee* und *Wiesenschwingel* halten sich die Wurzelkonzentrationen in etwa die Waage.

Trotz der hohen Wurzelanreicherung sind die Urankonzentrationen im Spross des Hafers am geringsten; in den zwei niedrigeren Uranvarianten war im Gegensatz zu den anderen Versuchspflanzen keine Verlagerung in die oberirdischen Pflanzenteile messbar (Abb. 5.1.3): Offenbar verfügt *Hafer* über eine wirksame Wurzel-Spross-Barriere für den Urantransport, wie sie für Blei und Chrom vielfach in der Literatur

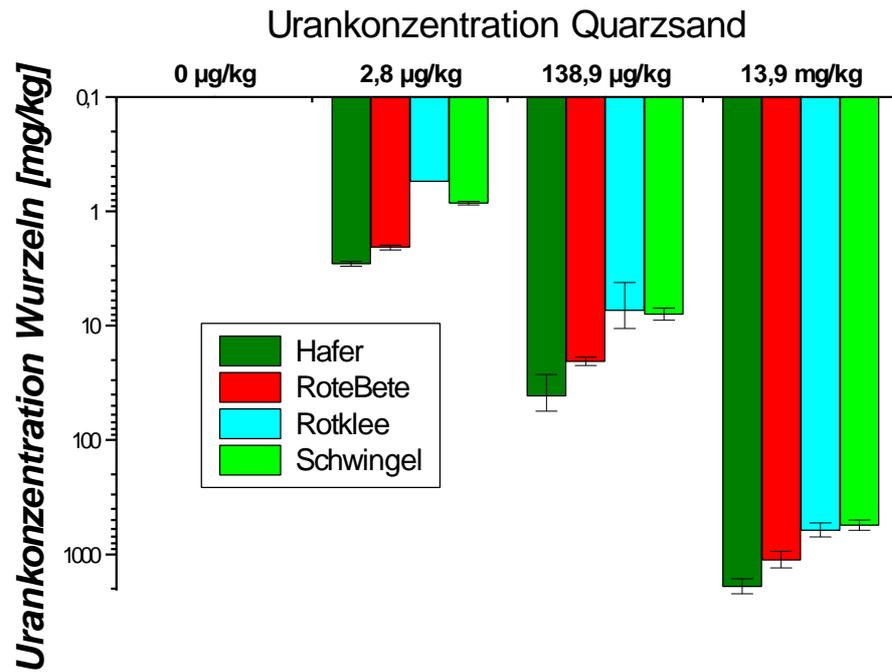


Abb. 5.1.2: Urankonzentrationen in den Wurzeln bei steigendem Urangehalt im Sandsubstrat (in logarithmischer Auftragung)

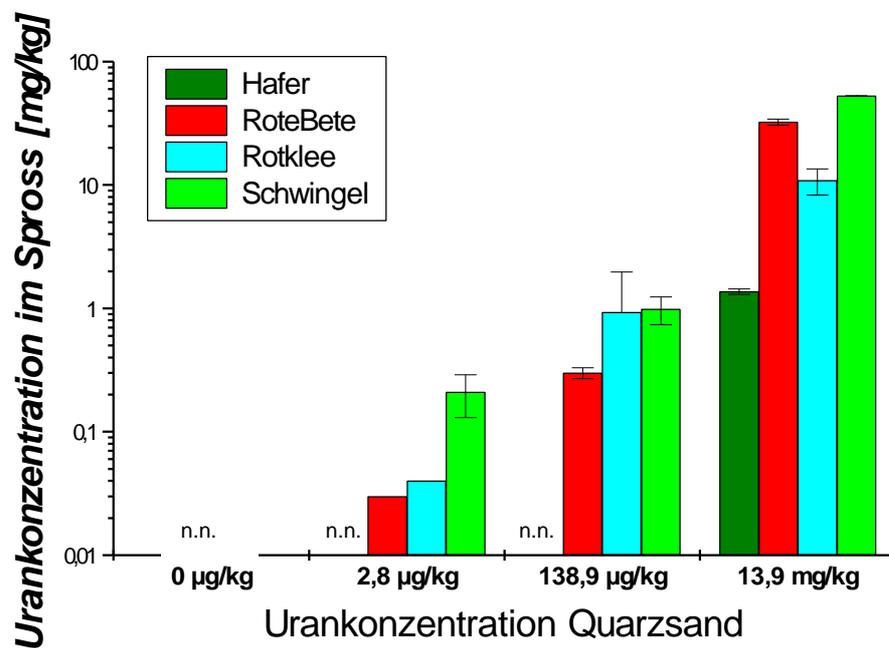


Abb. 5.1.3: Urankonzentrationen im Spross bei steigendem Urangehalt im Sandsubstrat (in logarithmischer Auftragung)

beschrieben wird (z. B. MACHELETT, 1988). Allerdings ist hier zu berücksichtigen, dass der Hafer die weitaus höchste oberirdische Biomasse produzierte, d. h. es ist mit einer Art Verdünnungseffekt zu rechnen. Der tatsächliche Entzug durch den Hafer wird in Abschnitt 5.1.3.4 beschrieben.

Die Urankonzentration im Spross der Roten Bete ist in den niedrig konzentrierten Varianten überraschenderweise relativ geringer, als in Rotklee und Wiesenschwingel. Nur bei der hoch konzentrierten Variante übertrifft die Bete den Klee, der deutlich unter toxischen Effekten zu leiden hatte (siehe Abschnitt 5.1.3.3). Der Wiesenschwingel akkumulierte von den Testpflanzenarten bei allen Konzentrationsstufen das meiste Uran. Nur bei der 138,9 µg U/kg - Variante war das Uran in Rotklee und Wiesenschwingel etwa gleich konzentriert.

Die Uran-**Wurzel-Spross-Konzentrationsverhältnisse** der untersuchten Pflanzen sind in Tabelle 5.1.3 dargestellt. CANNON (1960a+b; zitiert in ALLOWAY, 1999), fand bei tiefwurzelnenden *Quercus*- und *Juniperus*-Pflanzen Konzentrationsverhältnisse von 19 bis 200. Bei flachwurzelnenden Arten betragen die Verhältniszahlen 0,5 bis 5,6. Diese Daten sind nur eingeschränkt mit den Werten der vorliegenden Untersuchung vergleichbar, da das Verhältnis stark vom pH-Wert und anderen Faktoren abhängt und das Uran im hier dargestellten Experiment in gut bioverfügbarer Form vorlag. Sie zeigen jedoch, dass Uran auch hier stark in den Wurzeln angereichert wurde. In der vorliegenden Untersuchung trifft dies insbesondere für den Hafer zu. Auch die Rote Bete reichert das Uran stark in den Wurzeln an, der Wiesenschwingel hingegen neigt zu einer verstärkten Uranverlagerung in den Spross. Rotklee nimmt eine Mittelstellung ein: Die Pflanzen waren bei der höchsten Urankonzentration (größte Verhältniszahl) jedoch durch toxische Effekte beeinflusst.

Tab. 5.1.3: Wurzel-Spross-Konzentrationsverhältnisse¹ für Uran in Abhängigkeit von Pflanzenart und Urangehalt im Sandsubstrat

Urankonzentration	<i>Hafer</i>	<i>Rote Bete</i>	<i>Rotklee</i>	<i>Schwingel</i>
2,8 µg/kg	-	69	14	4
138,9 µg/kg	-	69	8	8
13,9 mg/kg	1402	35	57	11

¹ = Quotient c(Wurzel)/c(Spross)

5.1.3.2. Uranaufnahme durch die Wurzeln in Abhängigkeit von Phosphat

Die steigende Akkumulation von Uran in den Haferwurzeln macht nochmals Abbildung 5.1.4 deutlich: Je höher die verfügbare Urankonzentration, desto höher die Aufnahme durch die Wurzeln; in Gegenwart von Phosphat fallen schwerlösliche Uranylphosphate aus, die Uranaufnahme wird drastisch um 86 Prozent auf einen Wert von 0,048 µg/Pflanze reduziert. Auch bei der mit Phosphat gedüngten Variante mit Uranzufuhr fand kein Transfer des Urans in die oberirdische Biomasse statt (daher nicht gesondert dargestellt).

5.1.3.3. Einfluss von Uran auf das Pflanzenwachstum

Die Bestimmung des Pflanzenwachstums wird aus folgenden Gründen hier vorgestellt: Zunächst um herauszufinden, ob der Konzentrationsanstieg das Ergebnis einer Wachstumshemmung und somit das Resultat einer Aufkonzentrierung ist, oder ob tatsächlich eine erhöhte Aufnahme des steigenden Urangehaltes im Sandsubstrat zu einer Konzentrationszunahme führte. Überdies ist natürlich für die Ergebnisbe-

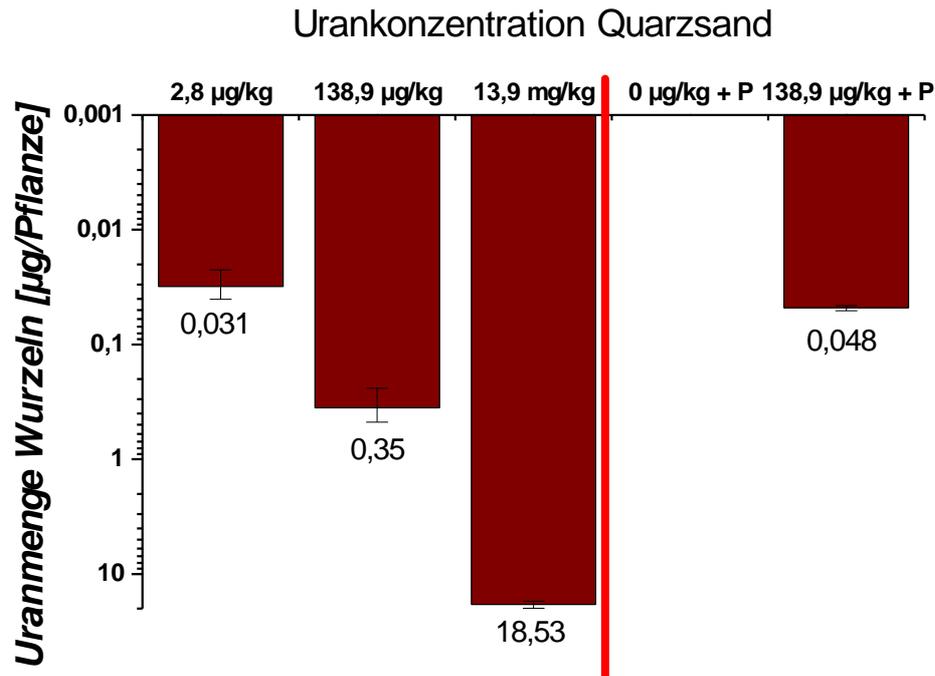


Abb. 5.1.4: Uranakkumulation in Haferwurzeln bei steigendem Urangehalt im Sandsubstrat (in logarithmischer Auftragung)

wertung auch von Bedeutung, ob ein Verzicht auf die Phosphatzufuhr das Pflanzenwachstum signifikant beeinflusst.

Bei der Betrachtung der Pflanzen-Trockengewichte (Tab. 5.1.4) fällt zunächst auf, dass bei Hafer trotz zunächst 50-facher, und dann 5000-facher Steigerung der Uranyl-Ionenkonzentration im Sandsubstrat kein signifikanter Einfluss auf das Spross- und Wurzelwachstums (Abb. 5.1.5) festzustellen ist. Hafer erwies sich so als relativ robust, während die Rote Bete leicht und Rotklee deutlich (Abb. 5.1.6) reduzierte Wurzel- und Sprossgewichte bei 13,9 mg/kg Uran aufwiesen. Bei der höchsten Konzentration war auch die Wurzelbildung des Wiesenschwingers eingeschränkt. Rotklee erwies sich eindeutig als Uran-sensitiv. Bei der hohen Urangabe macht sich die toxische Wirkung des Urans durch einen verkümmerten Wuchs, d. h. eine Reduzierung der Durchwurzelung um mehr als die Hälfte und durch eine Reduzierung des Spross-Trockengewichtes um etwa die Hälfte (12,3 mg \Rightarrow 5,8 mg/Pflanze) bemerkbar.

In der Literatur finden sich ganz unterschiedliche Angaben zur Phytotoxizität von Bodenuran (ALLOWAY, 1999²): Schon bei Gehalten von 5 mg/kg wurden toxische Wirkungen beschrieben, während andere Untersuchungen auch bei Urangehalten von 500 bis 5000 mg/kg keine Toxizität feststellten. Diese Konzentrationen sind allerdings nicht mit den Gehalten in Quarzsandexperimenten vergleichbar, weil im vorliegenden Versuch mit einer hohen Uranverfügbarkeit gegenüber natürlichen oder anthropogenen Böden gerechnet werden muss, da Uran hier als wasserlösliches Uranylinitrat der Sandkultur zugegeben wurde. Überhöhte Urangehalte in Pflanzen

² keine Angaben zu den Pflanzenarten

Tab. 5.1.4: Einfluss steigender Urankonzentration im Sandsubstrat auf die Biomassebildung der Versuchspflanzen

Urankonzentration Sand		<i>Hafer</i>		<i>Rote Bete</i>		<i>Rotklee</i>		<i>Schwingel</i>	
		Mittelwert Trockengew. [mg/Pflanze]	S	Mittelwert Trockengew. [mg/Pflanze]	S	Mittelwert Trockengew. [mg/Pflanze]	S	Mittelwert Trockengew. [mg/Pflanze]	S
2,8 µg/kg (standortbezogene Uran-Referenz)	Blatt	26,2	0,8						
	Spross	10,9	1,3	12,9	0,8	14,3	1,5	5,3	0,7
	Wurzel	10,9	3,6	2,0	0,3	1,7	0,1	4,1	0,8
138,9 µg/kg	Blatt	24,0	0,3						
	Spross	9,8	0,6	11,8	0,9	12,3	4,1	4,3	1,7
	Wurzel	8,7	0,3	1,7	0,0	1,8	0,7	2,9	2,6
13,9 mg/kg	Blatt	25,6	3,1						
	Spross	9,1	1,9	10,3	0,8	5,8	1,9	6,2	0,5
	Wurzel	9,8	2,2	1,4	0,4	0,7	0,4	1,6	0,1
0 + P	Blatt	29,3	3,5						
	Spross	10,5	2,5	20,2	0,1	14,8	0,3	8,0	5,4
	Wurzel	9,2	0,0	2,2	0,3	0,5	0,2	2,9	1,2
138,9 µg/kg + P	Blatt	31,1	5,4						
	Spross	11,9	2,7						
	Wurzel	7,4	1,0						

wirken sich in Genmutationen, verformten Früchten, sterilen Blütenformen und gestielten Blattrosetten aus (SHEPPARD et al., 1992).

Tendenziell waren alle Pflanzen in Gegenwart von Phosphat etwas wüchsiger (Tab. 5.1.4). Das reduzierte Trockengewicht der Haferpflanzen in den phosphatfreien Varianten ist nicht auf Urantoxizität, sondern auf den P-Mangel zurückzuführen. Dies

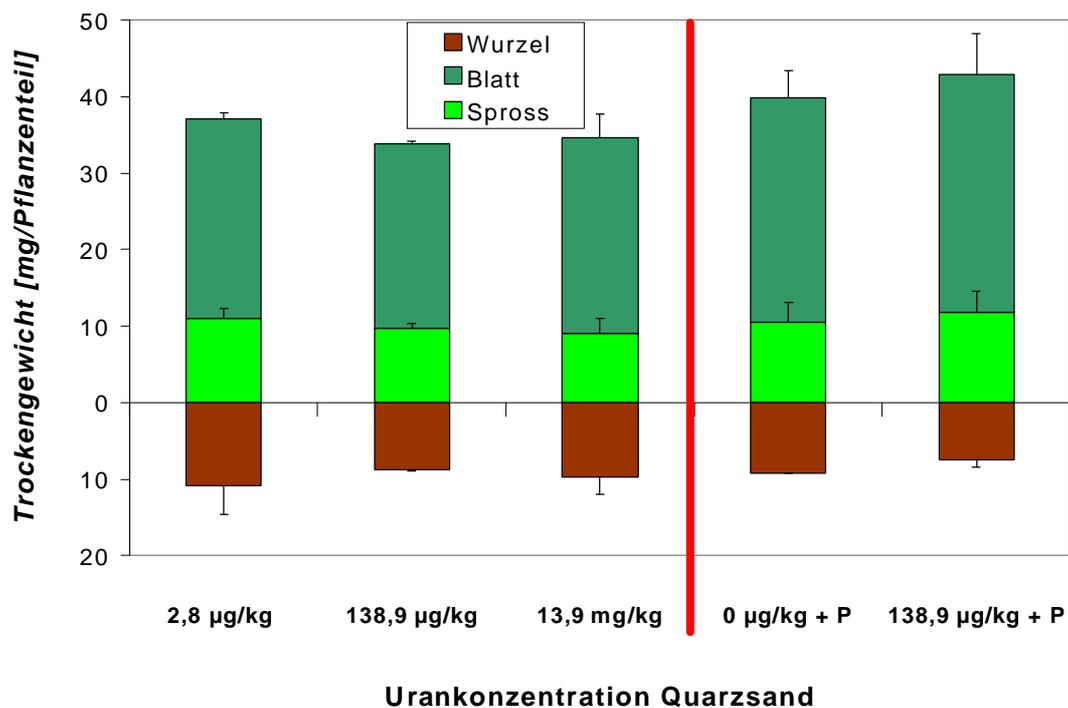


Abb. 5.1.5: Einfluss steigender Urankonzentration im Sandsubstrat auf die Biomassebildung von Hafer unter Berücksichtigung des Phosphatgehaltes

wird durch das maximale Wachstum der Jungpflanzen in der phosphatgedüngten Variante mit gleichzeitiger Urangabe belegt (Abb. 5.1.5). Der Rotklee reagierte auf den induzierten Phosphatmangel zunächst mit einer stärkeren Durchwurzelung des Quarzsandes gegenüber der phosphatgedüngten Variante (Abb. 5.1.6).

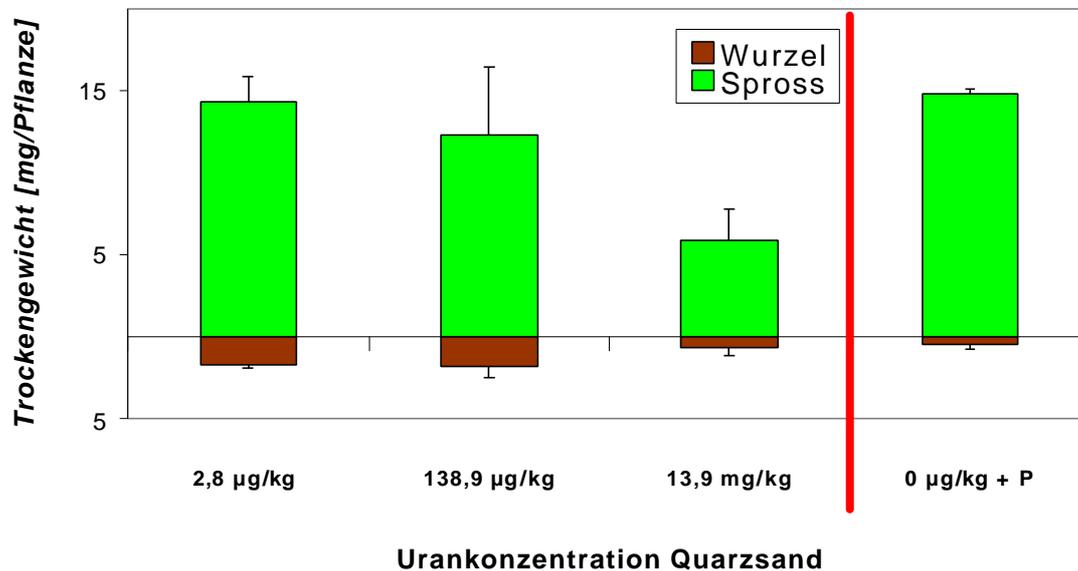


Abb. 5.1.6: Einfluss steigender Urankonzentration im Sandsubstrat auf die Biomassebildung von Rotklee

5.1.3.4. Transferfaktoren und Entzug

In Tab. 5.1.5 sind die Boden-Pflanze-**Transferfaktoren** [= $c(U)\text{-Pflanze}/c(U)\text{-Boden}$] für das Uran angegeben. Die Werte zeigen, dass das gut lösliche Uranylkatation bzw. Uranylhydroxy-Komplexe offenbar leicht durch Pflanzen aufgenommen und verlagert werden können. In der Literatur sind für Uran Transferfaktoren in der Größenordnung von 0,00021 bis 0,0018 angegeben (WHICKER et al., 1999). Maximal werden in Freilandexperimenten anderer Arbeitsgruppen Werte von 10^{-1} erreicht (WHICKER & SCHULTZ, 1982). Überdies finden sich hohe Transferfaktoren (zwischen 1 und 10) nur für die mobilen Elemente Cadmium und Zink (LÜBBEN & SAUERBECK, 1991). Die eigenen, im Rahmen dieser Studie im Freiland ermittelten Transferfaktoren für Uran (siehe Abschnitt 4.2.2.) bewegten sich in der Größenordnung von 10^{-3} für Gras und $3,2 \cdot 10^{-3}$ für Klee. Im Freiland transferiert der Klee im Gegensatz zum Gefäßversuch also stärker als das Gras; dies ist evtl. auf die Zusammensetzung der Grasproben aus verschiedenen Arten zurückzuführen, während für den Gefäßversuch nur *Festuca pratensis* herangezogen wurde.

Tab. 5.1.5: Boden-Pflanze-Transferfaktor³ für Uran in Abhängigkeit von Pflanzenart und Urangehalt im Sandsubstrat

Urankonzentration	Hafer	Rote Bete	Rotklee	Schwingel
2,8 µg/kg	-	10,71	14,29	75,00
138,9 µg/kg	-	2,16	6,70	7,13
13,9 mg/kg	0,10	2,33	0,79	3,80

³ = Quotient $c(\text{Spross})/c(\text{Sandsubstrat})$

Diese oben genannten Befunde deuten auf eine grundsätzlich sehr geringe Pflanzenverfügbarkeit des in Freiland-Böden vorliegenden Urans hin (siehe auch Abschnitt 3.3). Das Uran des Gefäßversuches ist hingegen großteils pflanzenverfügbar. Daraus resultieren die relativ hohen Transferfaktoren, die Ausdruck für die eigentliche Pflanzenaufnahme von Uran sind, also unabhängig von Bodenfaktoren. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass auch der Quarzsand in gewissem Umfang Uran adsorbiert (siehe Abschnitt 5.2.). Die höchsten Transferfaktoren werden bei der niedrigsten Bodenkonzentration erreicht. Mit zunehmender Bodenkonzentration verringern sich die Transferfaktoren vom niedrigsten zum höchsten U-Angebot (bei Zunahme der Bodenkonzentration um den Faktor 5000) deutlich, z. T. auf Werte kleiner 10 Prozent (bei Rotklee und Schwingel). Dies bedeutet, dass bei niedrigen Urankonzentrationen ermittelte Transferfaktoren nicht auf höher kontaminierte Standorte übertragbar sind. Eine Abnahme der Transferfaktoren mit zunehmender Konzentration von Uran im Bewässerungswasser von Gemüse wird von LAKSHMANAN & VENKATESWARLU (1988) beschrieben; auch LÜBBEN & SAUERBECK (1991) beschrieben für andere Elemente solch einen Effekt. Als Grund geben letztere luftbürtige Schadstoffeinträge an, die sich bei niedrigen Konzentrationen bemerkbar machen. Dieser Erklärungsansatz scheidet im vorliegenden Fall allerdings aus, weil in den Null-Varianten kein Uran gemessen werden konnte. Wahrscheinlicher ist, dass sich die Pflanzen physiologisch einer Uranaufnahme widersetzen, evtl. spielt auch die Autunitbildung in den Wurzeln eine Rolle. Offenbar streben die Pflanzen einer Uran-Sättigung im Gewebe entgegen (siehe auch Kupfer, Abschnitt 4.2.3.). Sättigungsfunktionen wurden von CLARKSON (1965) z. B. für Calcium in *Agrostis setacea* beschrieben.

Tab. 5.1.6 zeigt den tatsächlichen **Uranentzug** der Versuchspflanzen, d. h. die pro Gefäß in die oberirdische Biomasse transferierte Uranmenge. Die maximale Menge wurde durch die Rote Bete und den Wiesenschwingel beim höchsten Uranangebot dem Sandboden entzogen (jeweils ca. 16 µg). Rote Bete und Hafer erreichten beim selben Level nur 3,2 bzw. 2,06 µg. Damit wurden in dieser hohen Konzentrationsstufe maximal nur 0,2 Prozent der gesamten vorhandenen Uranmenge aus dem Boden extrahiert. Bei der niedrigsten Konzentrationsstufe (1,67 µg Uran/Gefäß) werden, mit Ausnahme von Hafer, immerhin ca. 2 bis 3 Prozent des verfügbaren Urans in den Spross verlagert. Das heißt, dass die Pflanzen bei geringerem Uranangebot eine deutlich höhere Extraktionsleistung zeigen. Dennoch sind diese Aufnahmemengen im Hinblick auf Phytoremediationsstrategien minimal, wobei zu berücksichtigen ist, dass ausgewachsene Pflanzen eine weit höhere Biomasse produzieren, als die getesteten Jungpflanzen. Überdies ist von Bedeutung, dass in natürlichen oder anthropogen kontaminierten Böden nur ein Bruchteil des gesamten Bodenurans für die Pflanzenaufnahme zur Verfügung steht. Allerdings

Tab. 5.1.6: Gesamte oberirdische Uranmenge (Entzug) [µg] in Pflanzen und prozentualer Anteil des Entzuges an der gesamten im Gefäß angebotenen Uranmenge

Gesamte angebotene Uranmenge/Gefäß	Hafer	Rote Bete	Rotklee	Schwingel
1,67 µg	-	0,03 (1,66%)	0,03 (1,55%)	0,05 (3,26%)
83,31 µg	-	0,24 (0,28%)	0,57 (0,68%)	0,21 (0,25%)
8,33 mg	2,06 (0,02%)	16,46 (0,20%)	3,20 (0,04%)	16,25 (0,20%)

lassen sich die Aufnahmemengen durch pH-Wert-Absenkungen oder Zugabe von chelatisierenden Substanzen wie Zitronensäure erheblich steigern (EBBS et al., 1998).

5.1.4. Zusammenfassung

- Die Konzentration des Urans in den Pflanzenwurzeln übersteigt die Konzentrationen in den oberirdischen Pflanzenteilen drastisch.
- Beim Hafer scheint eine Wurzel-Spross-Barriere für die Uranverlagerung zu existieren.
- Der Wiesenschwingel akkumulierte (im Gegensatz zu den Freilandresultaten) oberirdisch das meiste Uran, er übertraf auch die Rote Bete.
- Die höchste Urankonzentration hatte toxische Wirkung auf den Rotklee.
- In Gegenwart von Phosphaten wird die Wurzel-Uranaufnahme deutlich reduziert.
- Die Transferfaktoren im Gefäßversuch liegen um mindestens drei Größenordnungen höher als die im Freiland ermittelten Werte, was auf die hohe Verfügbarkeit des Uranylkatons und von Uran-Hydroxy-Komplexen im Modellsystem und die pflanzeigene Aufnahmekapazität zurückzuführen ist.
- Bei hohen Urankonzentrationen werden die Transferfaktoren deutlich reduziert.
- Der Uranbodenentzug durch die Pflanzen liegt bei maximal 3,26 Prozent der angebotenen Uranmenge und ist somit weit niedriger als die durch konventionelle Phytoremediations-Strategien anzustrebenden Werte.

5.2. Uran-Adsorptionsversuch

5.2.1. Einführung und Zielstellung

Die Beziehungen zwischen der ökologisch sehr wichtigen gelösten Schwermetallfraktion und der vom Boden adsorbierten Menge werden experimentell durch Adsorptionsisothermen dargestellt. Zur Ermittlung dieser Funktionen werden steigende Mengen des zu untersuchenden Elements in gelöster Form zum Boden gegeben; dieser Ansatz wird geschüttelt, bis sich ein neues Gleichgewicht zwischen der Schwermetallkonzentration in wässriger Lösung und den adsorbierten Anteilen einstellt. Danach wird die Konzentration des Elements in der gelösten Phase bestimmt und aus der Differenz zwischen zugegebener und gemessener Menge die vom Boden adsorbierte bzw. gefällte Fraktion errechnet. Je nach Zusammensetzung der Böden unterscheiden sich die hieraus abgeleiteten Isothermen beträchtlich. Daher ist es sinnvoll, die Versuche mit einem breiten Spektrum von Bodenproben unterschiedlicher Herkunft durchzuführen.

Mit dem Adsorptionsversuch sollten folgende Fragestellungen bearbeitet werden:

- Dominieren bei der Uranyl-Adsorption Sorptions- oder Fällungsprozesse?
- Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Sorptionsparametern verschiedener Böden und den Bodeneigenschaften.
- Wie verhalten sich Uranylionen im Vergleich zu Zn^{2+} -Ionen als Referenz?
- Wie lassen sich die Ergebnisse in veröffentlichtes Datenmaterial zu weiteren Schwermetallen einordnen?

5.2.2. Durchführung

Die Experimente wurden in Anlehnung an die veröffentlichten Versuchsvorschriften von WELP & BRÜMMER (1999) sowie SCHULTE & BEESE (1994) durchgeführt.

Uran wurde als Uranylнитrat ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, Merck), Zink in Form von Zinknitrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$, Merck) zugegeben. Es wurden sechs bis elf verschieden konzentrierte Lösungen angesetzt, wobei 0,01 M $Ca(NO_3)_2$ -Lösung als Hintergrundelektrolyt diente. 5 g Boden wurden mit 25 ml Lösung versetzt und 40 Stunden bei 20 – 25 U/min geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren (10 min, 3000 U/min) wurde der Überstand durch säuregespülte Faltenfilter filtriert und durch Zugabe von 250 μ l konz. Salpetersäure stabilisiert. Die Metallkonzentrationen wurden mittels ICP-OES im Filtrat gemessen.

Die bodenbürtige, an Sorptionsprozessen beteiligte Fraktion von Zink („*native pool*“ nach WELP & BRÜMMER, 1999) wurde durch Extraktion mit 0,025 M $(NH_4)_2EDTA$ (pH 4,6) bestimmt: Hierdurch soll die gesamte an Austauscheroberflächen sorbierte und organisch gebundene Fraktion (siehe auch Abschnitt 3.3.) ermittelt werden. 8 g Boden wurden mit 20 ml EDTA-Lösung versetzt, 16 Stunden geschüttelt und danach 30 min bei 9000 U/min zentrifugiert. Der Überstand wurde ebenfalls durch säuregespülte Faltenfilter filtriert und durch Zugabe von 250 μ l konz. Salpetersäure stabilisiert. Zink und Uran wurden mittels ICP-MS im Extrakt gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass EDTA zur Uranextraktion nicht geeignet ist: Daher wurde der bodenbürtige Urananteil entsprechend den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion für andere Haldenböden geschätzt.

Die Metallretention durch die untersuchten Proben wurde entweder durch die FREUNDLICH- oder durch die LANGMUIR-Gleichung beschrieben (WELP & BRÜMMER,1999, Gleichungen siehe Anhang). Hierbei wird die gelöste Menge (im folgenden c) gegen die sorbierte bzw. ausgefällte Menge (im folgenden s) aufgetragen. Der wesentliche Unterschied der beiden Isothermentypen besteht darin, dass bei der LANGMUIR Isotherme ein Sorptionsmaximum gegeben ist, während im Falle der FREUNDLICH Isotherme die Sorption gegen unendlich strebt. Der K_F -Wert ist eine Größe, mit deren Hilfe das Sorptionsverhalten unterschiedlicher Metalle an (verschiedenen) Böden charakterisiert werden kann, er beschreibt die Konzentration des adsorbierten Stoffes in mg/kg Boden bei einer Lösungskonzentration von 1 mg/l. Die Regressionsanalysen und Kurvenanpassungsrechnungen zur Ermittlung der K_F Werte wurden mit Hilfe des Softwareprogrammes *SPSS 10,0 for Windows* und der im Anhang aufgeführten Gleichungen durchgeführt.

5.2.3. Versuchsböden

In Tabelle 5.2.1 werden die Bodenproben charakterisiert, die in den Uran-Adsorptionsversuch miteinbezogen wurden. Die Bodenprobe 23-2 (Ah-Horizont) von der Westhalde wurde wegen ihrer relativ geringen Urangehalte ausgewählt (17,3 mg/kg), während der Ackerboden aus dem Bereich der Halde Sorge-Settendorf mit 110 mg/kg die maximal kontaminierte Variante darstellt. Bezüglich C_{org} -Gehalt und pH-Wert ähnelten sich die beiden Proben.

Tab. 5.2.1: Kenngrößen der Versuchsböden bzw. -horizonte (*Schätzwert)

Parameter	Haldenboden Westhalde 23-2 (Ah)	Ackerboden Halde Sorge- Settendorf (Ap)	Nieder- moor Fehrbellin (nHAp)	Kalk- tscherno- sem Kösnitz (Acxp) (auf Löss)	Pseudogley Miesitz (Ap) (auf Buntsand- steinverwitterung)
pH _{CaCl₂}	6,49	6,6	5,4	7,2	6,5
Feinanteil (T + fU)	n.b.	n.b.	6	27	11,5 Ton:7,8
Körnung	Lu	Lu	n.b.	n.b.	n.b.
C_{org} [%]	ca. 2,0*	2,5	28,1	2,0	0,8
N_t [%]	n.b.	2,06	1,30	0,14	n.b.
CaCO ₃ [%] [Stufe]	c1 <0,5	c1 <0,5	0,5	5,3	0,4
Zn _{Köwa} [mg/kg]	1011	1060	8,4	6,8	6,0
U _{Köwa} [mg/kg]	17,3	110	n.b.	n.b.	n.b.
Zn _{EDTA} [mg/kg]	267	427	4,2	(7,1)	5,0
U _{Bod.-bürtig} [mg/kg]	4,5*	30,0*	n.b.	n.b.	n.b.

Die neben den uranhaltigen Böden vom Standort Seelingstädt (23-2-Westhalde, Acker Sorge-Settendorf) getesteten unbelasteten Bodensubstrate von außerhalb des WISMUT-Bereiches sollten ein möglichst breites Spektrum an Eigenschaften

repräsentieren (Tab. 5.2.1), es wurden somit ein Niedermoorboden (nHAp-Horizont) mit hohem Anteil an organischer Substanz und pH-Wert 5,4, ein Ap-Horizont eines Pseudogleys (auf Buntsandsteinverwitterung) mit pH-Wert 6,5 sowie ein Acxp-Horizont eines Kalktschernosems (auf Löss) mit pH-Wert 7,2 mit einbezogen. Zusätzlich wurde Quarzsand als „Minimaladsorbens“ ausgewählt (pH-Wert 6,5).

5.2.4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse des Versuches für die uranhaltigen Böden sind in Abbildung 5.2.1 dargestellt. Zur adsorbierten Menge wurde die bodenbürtige, an Sorptionsprozessen beteiligte Fraktion des Uran (EDTA-extrahierbare Menge) hinzuaddiert.

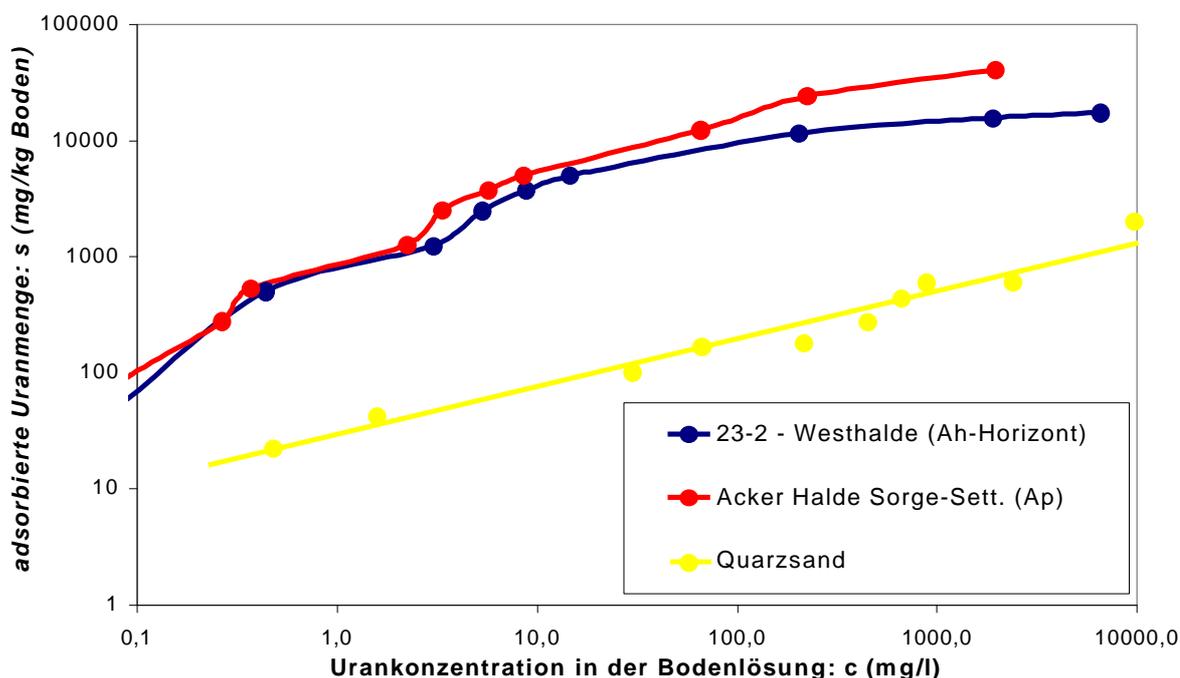


Abb. 5.2.1: Adsorptionsisothermen der WISMUT-Böden sowie des Quarzsandes (Gleichgewicht nach 40 h Schütteln)

Erwartungsgemäß adsorbiert der Quarzsand sehr viel weniger Uran als die Testböden, die Zunahme der adsorbierten Anteile ist bei logarithmischer Auftragung in etwa linear. Die Sorption erreicht selbst beim höchsten Punkt der Isotherme nur ca. 12 Prozent der vom Ah Horizont adsorbierten Uranmenge. Leichte Abweichungen vom Geradenverlauf, insbesondere beim Startpunkt, dürften auf Messwertungenauigkeiten im niedrigen Konzentrationsbereich zurückzuführen sein. Ein Sorptionsmaximum wurde nicht erreicht. Die weitgehende Übereinstimmung des Kurvenverlaufes bei den zwei in unterschiedlichem Ausmaß mit Uran belasteten Böden aus dem Bereich des Sanierungsbetriebes Seelingstädt ist aus den Bodenkennwerten (Tab. 5.2.1) zwanglos ableitbar. Erwartungsgemäß beeinflusst der durch die Königswasserextraktion ermittelte Urangehalt die Sorptionsfähigkeit der Böden nicht. Dies ist auf die geringe Verfügbarkeit großer Urananteile zurückzuführen (siehe Abschnitt 3.3.3.7), die nicht zum Austauscherkomplex gehören. Der Kurvenverlauf des Ah-Horizontes und des belasteten Ap-Horizontes sind nahezu identisch. Dieser ähnliche Kurvenverlauf, der einem Sättigungswert zuzustreben scheint (LANGMUIR-Isothermen), ist wahrscheinlich auf eine gleichartige

Ausstattung mit Tonmineralien, Sesquioxiden und organischer Substanz zurückzuführen. Ein pH-Wert-Einfluss ist für diese Proben auszuschließen. Es ist fraglich, warum der Ackerboden einen deutlich höheren Sorptions-Sättigungswert aufweist. Evtl. spielen auch eine möglicherweise unterschiedliche Zusammensetzung der organischen Substanz sowie Gehaltsunterschiede [23-2 Ah = 2,0 % C_{org} (Schätzwert)] derselben eine Rolle.

Erst bei der Niedermoor-nHAp-Probe mit 28,1 Prozent organischem Kohlenstoff (siehe Abb. 5.2.2) wird die Humuskomponente als Sorbent für das Uranyl kation eindeutig wirksam. Der hohe Anteil an organischer Substanz (28,1 Prozent) führt zu einem relativ steilen Anstieg und starker Adsorption, obwohl der pH-Wert relativ niedrig ist (5,4). Die Abweichungen von der Geraden sind wahrscheinlich auf die Heterogenität des organischen Austauscherkomplexes zurückzuführen. Beim Moorboden wird die höchste adsorbierte Uranmenge erreicht, es liegt eine FREUNDLICH-Isotherme (bzw. eine Abfolge zweier FREUNDLICH-Isothermen unterschiedlicher Steigung) vor. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von BONOTTO & ANDREWS (1999), die hohe Adsorptionskoeffizienten für UO_2^{2+} (Uranyl) an Torf und amorphen Eisenoxiden sowie mittlere Werte für Göthit und Montmorillonit fanden. Unter Umständen ist auch beim Acxp-Horizont-Material des Kalktschernosems die organische Substanz als Sorbent für das Uranylion von Bedeutung ($C_{org} = 2,0$ Prozent), hier steigt die Isotherme ähnlich, aber schwächer als beim Moorboden. Ein Sorptionsmaximum wird trotz hoher Zugaben nicht erreicht. Als Sorbenten kommen neben der organischen Substanz v. a. Tonminerale in Frage.

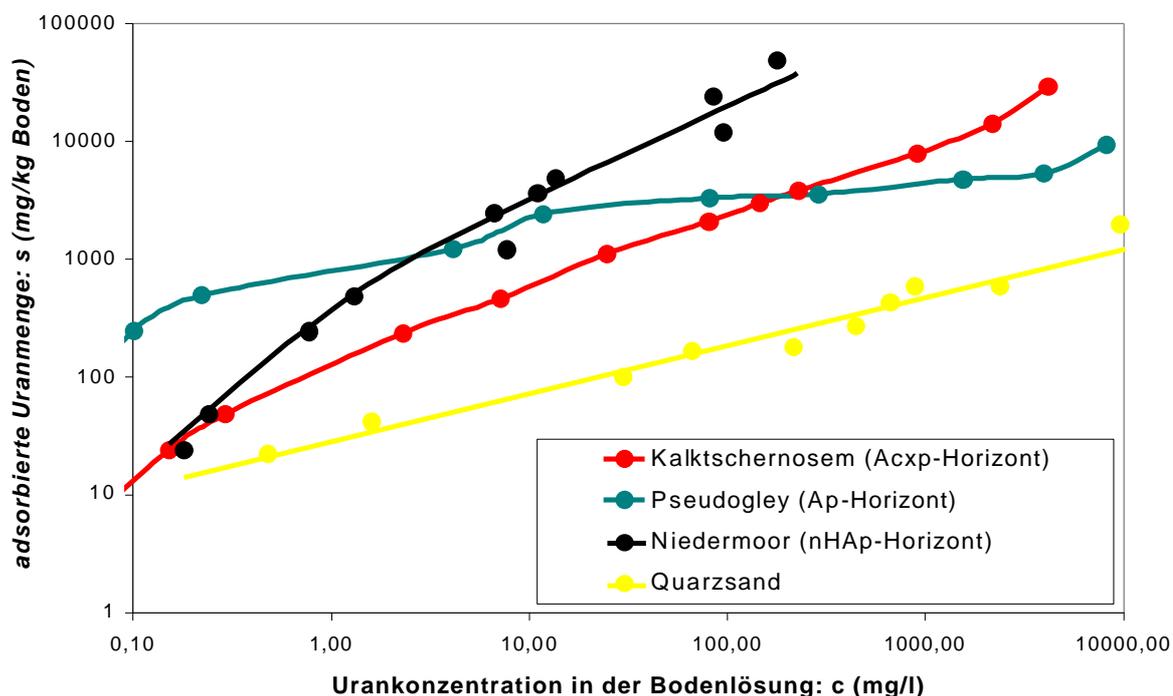


Abb. 5.2.2: Adsorptionsisothermen der Vergleichsböden sowie des Quarzsandes (Gleichgewicht nach 40 h Schütteln)

Das Uranyl kation weist offenbar eine starke Affinität zum Humus (insbesondere des Moorbodens) auf. Dies kann als weiterer Hinweis darauf gewertet werden, dass das EDTA als Extraktionsmittel für organisch gebundenes Uran nicht geeignet ist (siehe Abschnitte 3.3.3.7. und 5.2.2.).

Besonders auffällig ist in Abbildung 5.2.2 das Verhalten des Urans gegenüber dem Ap-Horizont des Pseudogleys. Schon bei geringen Konzentrationen in der Bodenlösung ist der sorbierte Anteil relativ hoch. Als Ursache kommen evtl. Eisenoxide des Stauwasserbodens oder ein erhöhter Gehalt an verfügbarem Phosphor ($P_{CAL} = 22 \text{ mg}/100 \text{ g Boden}$) in Frage, der zur Ausfällung schwerlöslicher Uranylphosphate (EBBS et al., 1998) führen kann. Nach der Absättigung der Fällungspartner/Sorbenten des Uranylkations steigt die Isotherme nur noch schwach an, was auf unspezifische Bindungsformen schließen lässt.

Die Ergebnisse zur Uranyl-Adsorption sollen nun mit dem Verhalten des Zinks verglichen werden. Die Adsorptionsisothermen für Zink sind ausnahmslos lineare FREUNDLICH-Isothermen (Abb. 5.2.3). Bei der Ah-Haldenprobe macht sich der relativ hohe bodenbürtige Anteil bemerkbar, die Bodenprobe adsorbiert Zink in ähnlichem Umfang wie die Acxp-Probe des Kalktschernosems. Im folgenden soll die Adsorption von Zink und Uran mittels der K_F -Werte quantifiziert werden.

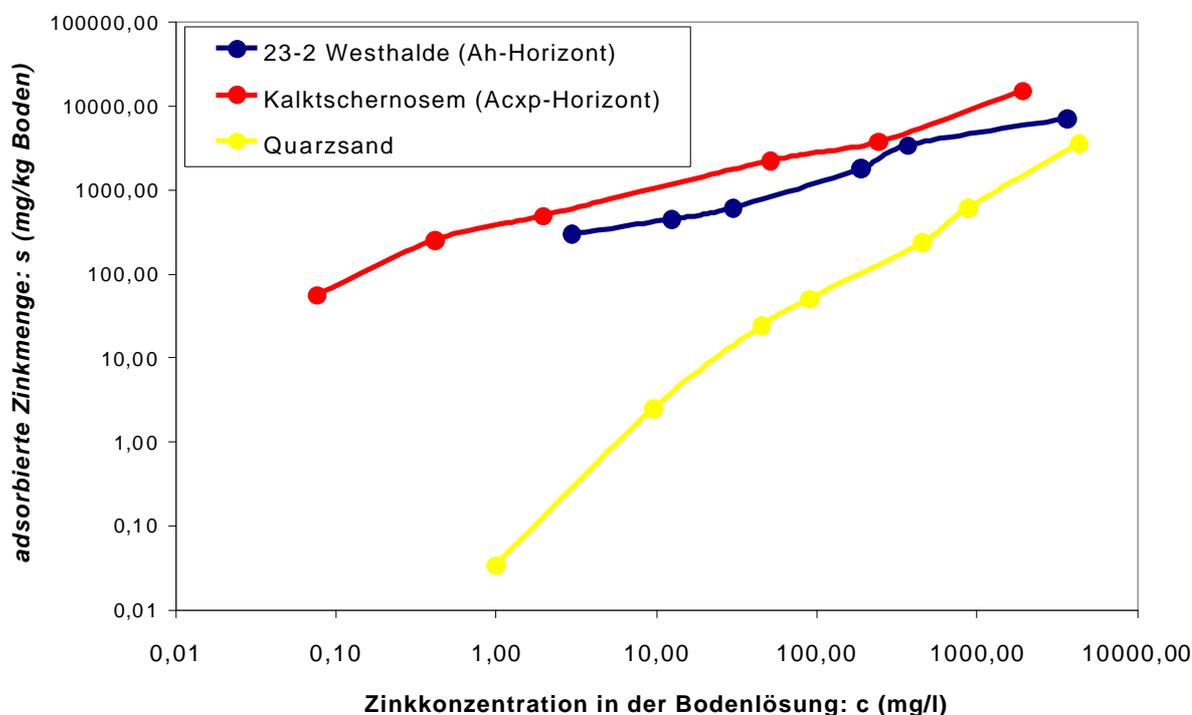


Abb. 5.2.3: Zink-Adsorptionsisothermen Quarzsand, Halden- und Lössboden (Gleichgewicht nach 40 h Schütteln)

Sieben der neun untersuchten Datensätze zur Adsorption von Uran und Zink genügten den Anforderungen der linearisierbaren FREUNDLICH-Gleichung, die Ergebnisse für die Uran-Adsorption an die zwei Bodenproben aus dem Seelingstädter Revier ließen sich mittels der LANGMUIR-Isotherme fassen.

Tabelle 5.2.2 zeigt die über die verschiedenen Regressionsverfahren ermittelten K_F -Werte für Uran und Zink sowie die entsprechenden Sorptionsklassen nach WELP & BRÜMMER (1999). Auffallend ist, dass Uran in Form von UO_2^{2+} (ähnlich dem Blei) zu den stark adsorbierten Elementen zählt: Es befindet sich (mit Ausnahme des Quarzsandes als Minimumsorbent) immer in den Adsorptionsklassen D (hoch) und E (sehr hoch). Ein Extremwert (743 mg/kg) wird beim Pseudogley-Ap entweder durch starke Sorption an Eisenoxiden oder durch eine schnelle Uranylphosphatausfällung

erreicht. Solche Größenordnungen werden auch von Blei in Böden mit mittleren bis hohen pH-Werten (WELP & BRÜMMER, 1999) erreicht. Die zwei Haldenböden zeigen für Uran K_F -Werte der gleichen Größenordnung. Diese Ergebnisse sprechen gegen eine Verlagerung von Uran in Form von Uranyl-kationen in den Haldenböden, eher ist diese in Form von Uranyl-Carbonato-Komplexen oder als lösliche organische Uran-Komplexe vorstellbar (DILLING et al., 2001).

Tab. 5.2.2: K_F -Werte für Uran und Zink in den untersuchten Bodenproben (* = extrapoliert), Sorptionsklassen nach WELP & BRÜMMER (1999) für Uran und Zink (A = sehr niedrig, $K_F < 2$; B = niedrig, $K_F = 2-20$; C = mittel, $K_F = 20-50$; D = hoch, $K_F = 50-200$; E = sehr hoch, $K_F > 200$)

Parameter	Halden- boden Westhalde 23-2 (Ah)	Acker- boden Halde Sorge- Settendorf (Ap)	Nieder- moor Fehrbellin (nHAp)	Kalk- tscherno- sem Kösnitz (Acxp) (auf Löss)	Pseudogley Miesitz (Ap) (auf Buntsand- steinverwitterung)	Quarz- sand
$\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$	6,49	6,6	5,4	7,2	6,5	6,5
K_F - Uran [mg/kg]	293 E	296 E	242 E	88 D	743 E	21 C
K_F - Zink [mg/kg]	153* D	n.b.	n.b.	296 E	n.b.	0,08 A

Der Fehrbelliner Niedermoorboden adsorbiert trotz niedrigem pH-Wert relativ stark, wobei auch hier der hohe C_{org} -Anteil dominiert. Der K_F -Wert des Acxp-Horizontes der Kalkschwarzerde fällt demgegenüber deutlich ab, obwohl er immer noch zur Klasse D zählt. Die organische Substanz des Moorbodens spielt demnach eine größere Rolle als die Tonmineralausstattung und die organische Substanz des Kalktscherno-sems.

Auch ist die Zink-Adsorption des letzteren deutlich höher als die Uran-Adsorption (K_F -Wert Zn = 296 mg/kg; K_F -Wert U = 88 mg/kg). Dies kann auf die Bildung von löslichen Uranyl-Carbonat-Komplexen (bei 5,3 % CaCO_3 -Gehalt) bei hohem pH-Wert zurückgeführt werden (EBBS et al., 1998), während hohe pH-Werte in der Regel zu einer hohen Zink-Adsorption führen (WELP & BRÜMMER, 1999, Beispiel eines kalkreichen Regosols, K_F -Klasse E). Im vorliegenden Fall können Tonmineralien als Adsorptionspartner, aber auch Ausfällungen von Zinkcarbonaten (vgl. Tab. 5.2.1), -hydroxiden, -phosphaten, -sulfiden und verschiedenen organischen Anionen in Verbindung mit Zink (KIEKENS, 1999) eine Rolle spielen.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen Uran und Zink zeigt sich bei den FREUNDLICH-Sorptions-Konstanten für Quarzsand (Zink Klasse A, Uran Klasse C). Als typische Vertreter der schlecht adsorbierenden Elemente (K_F -Wert-Klassen vor allem A und B) gelten dagegen Magnesium und Strontium (WELP & BRÜMMER, 1999). Bei der Probe 23-2 (Ah) spielt für den (extrapolierten) Zink- K_F -Wert der hohe EDTA-lösliche Zinkanteil eine Rolle.

Um eine deutliche pH-Wert-Abhängigkeit der Uran-Adsorption herauszuarbeiten, reichten die pH-Wert-Unterschiede der Testböden nicht aus, allerdings traten (abgesehen vom Quarzsand, der nicht als Boden im eigentlichen Sinne gelten kann)

beim niedrigsten und beim höchsten pH-Wert die geringsten K_F -Werte auf. Bei der Bewertung der Ergebnisse sollte berücksichtigt werden, dass nur Oberbodenhorizonte untersucht wurden, deren K_F -Werte aufgrund von höheren Anteilen an Sorbenten wie der organischen Substanz meist deutlich über denen der Unterböden liegen (THIELE & LEINWEBER, 2001).

5.2.5. Zusammenfassung

- Uran in Form von Uranylkationen gehört (wie Blei) grundsätzlich zur Gruppe der stark sorptiv gebundenen Elemente (Sorptionsklassen D und E), daher ist eine Tiefenverlagerung als UO_2^{2+} in den Haldenböden kaum zu erwarten.
- Die (Halden-)Böden aus der WISMUT-Region ähneln sich bezüglich ihres Adsorptionsverhaltens stark, das Ausmaß der Vorbelastung mit Uran hat keinen Einfluss auf die Uranyl-Adsorption.
- In der Regel dominiert die Adsorption gegenüber Fällungsprozessen, letztere könnte in einem Fall (Pseudogley) bei niedrigen Konzentrationen aufgetreten sein.
- Die organische Substanz, Tonminerale und Eisenoxide sind wichtige Sorbenten für das Uranylkation, bezüglich anderer Uran-Spezies besteht Forschungsbedarf.
- Bei höheren pH-Werten und in Gegenwart von Carbonat kann auch eine Uran-Desorption auftreten.

5.3. Kinetik der Uranaufnahme durch Wurzeln

5.3.1. Zielstellung

Mit dem Versuch sollten folgende Fragen untersucht werden:

- Wie viel Uran wird von den Wurzeln der Modellpflanze Hafer aus einem Pool von verfügbarem Uran aufgenommen?
- Welchen Zeitverlauf zeigt die Uranbindung an Pflanzenwurzeln?
- Wie verhalten sich die Pflanzen bei unterschiedlichem Uranangebot?
- Kann die Uranbindung an Wurzelbiomassen mit Adsorptionsisothermen beschrieben werden?

5.3.2. Spezifische Aspekte der Durchführung

Als Testpflanze diente Hafer (*Avena sativa* L., Sorte „Alfred“), der in mit 600 g Quarzsand befüllten Neubauerschalen vier Wochen bei dem in Tabelle 5.1.1 angegebenen Nährstoffangebot herangezogen wurde.

Nach der Anzucht wurden die Einzelpflanzen vorsichtig aus dem Sand herausgelöst und gründlich gewaschen. Jeweils zehn Pflänzchen wurden anschließend bis zum Wurzelansatz in Bechergläser mit 100 ml der jeweiligen Uranylнитratlösung ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) getaucht, wobei drei verschiedene Anfangskonzentrationen angeboten wurden (Tab. 5.3.1). Durch behutsames Einblasen von Druckluft wurde für eine Belüftung der Wurzeln und gute Durchmischung gesorgt (Abb. 5.3.1).

Tab. 5.3.1: Anfangs-Urankonzentrationen der Versuchslösungen

Variante	U 1	U 2	U 3
Konzentration[mg/l]	9,25	4,64	1,83

Aus den Bechergläsern wurde nach festgelegten Zeiten (0 min; 2 min; 5 min; 10 min; 15 min; 20 min; 30 min; 120 min; 20 h) jeweils 3 ml Lösung entnommen. Die Urangelhalte dieser Proben wurden an der ICP-MS gemessen.

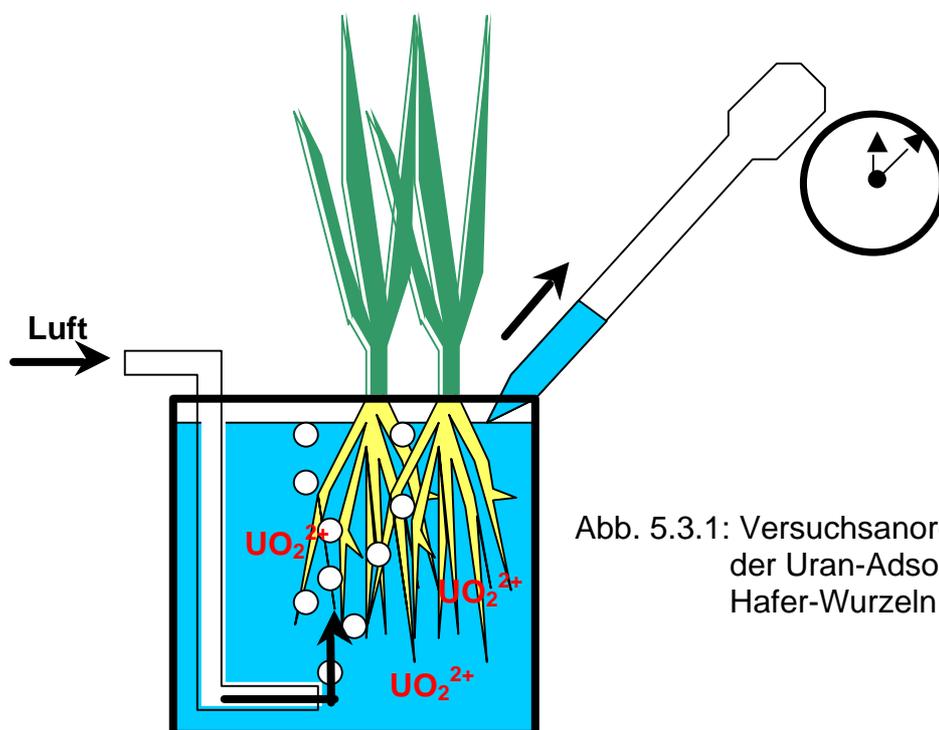


Abb. 5.3.1: Versuchsanordnung zur Kinetik der Uran-Adsorption durch Hafer-Wurzeln

Nach dem Versuch wurden die Wurzeln zweimal in jeweils 100 ml Wasser (bidest.) gewaschen und die Urangelhalte dieser Waschlösungen (W 1 und W 2) ebenfalls bestimmt.

Nach dem Versuch wurden das Frischgewicht der Wurzeln und der Sprosse, die Wurzellänge, die Wurzeloberfläche (beides mit Wurzelzählgerät) sowie das Trockengewicht der Wurzeln gemessen.

5.3.3. Ergebnisse und Diskussion

5.3.3.1. Kinetik der Uranyl-Sorption durch Haferwurzeln

Die nach dem obigen Verfahren ermittelten Urankonzentrationen sind in Tabelle 5.3.2 zusammengestellt. Diese Daten sind überdies in Abbildung 5.3.2 in logarithmischer Auftragung dargestellt. Schon nach zwei Minuten Versuchszeit sinkt die Konzentration des Uran in allen Varianten stark ab. In dieser Phase ist die Adsorptionsrate am größten. Ein ähnliches Verhalten wurde von MARSCHNER (1998) für die Blei-Adsorption an Pilzmyzelien beschrieben, wobei sich nach 60 Minuten eine Blei-Sättigung einstellte. Das Minimum des Urangelhaltes der Lösung wird bei der hoch konzentrierten Version nach 15 Minuten, in der mittleren Variante nach einer halben Stunde (U 2) und in der niedrig konzentrierten Version (U 3) nach 20 Stunden erreicht. Offenbar wurde bei der 9,25 mg/l-Variante innerhalb kürzester Zeit soviel Uran aufgenommen (die Urankonzentration in Lösung wurde um ca. 97 Prozent reduziert), dass unmittelbar danach eine Rückdiffusion und Desorption von Uranylionen oder -Komplexen einsetzte. MARSCHNER (1995) beschreibt eine ähnliche Rückdiffusion für austauschbare Calciumionen aus dem Apoplasten nach 30 Minuten Versuchszeit, während hoch bewegliche Ionen wie das Kaliumion in dieser Zeit größtenteils schon in das Cytoplasma eingedrungen sind und weniger stark zurückdiffundieren. Die Urankonzentration der 9,25 mg/l-Variante steigt nach 120 Minuten wieder auf Werte größer 1 mg/l an, nach 20 Stunden wird ein Endwert von 2,60 mg/l erreicht, was einer Sorption/Aufnahme von 72 Prozent des angebotenen Urans entspricht. Inwieweit toxische Effekte [UO_2^{2+} verändert nach KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) die Permeabilität von Zellmembranen] die vorliegende Kinetik beeinflussen, ließ sich mit diesem Versuch allerdings nicht klären.

Tab. 5.3.2: Urankonzentrationen der Versuchslösungen;
Minima *kursiv*

Zeit (min)	U 1 [mg/l]	U 2 [mg/l]	U 3 [mg/l]
Start = 0	9,25	4,64	1,83
2	3,01	0,24	0,35
5	1,84	0,33	0,20
10	1,40	0,17	0,19
15	0,29	0,32	0,15
20	0,94	0,16	0,18
30	0,69	0,08	0,11
120	1,29	0,14	0,12
1200	2,60	0,28	0,08
W 1	0,07	0,05	0,04
W 2	0,04	0,02	0,01

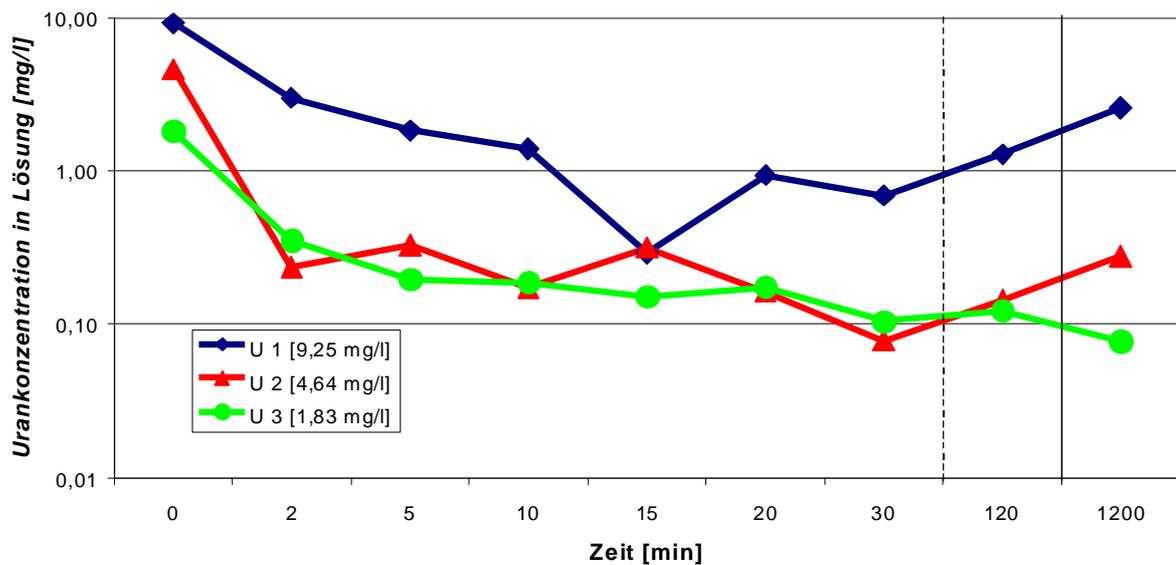


Abb. 5.3.2: Urankonzentrationen der Versuchslösungen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (logarithmische Auftragung)

Auch die mittelstark konzentrierte Lösung zeigt, zeitlich um 15 Minuten versetzt, ein Minimum, dem ebenfalls Rückdiffusion und Desorption folgen. Allerdings bleibt die Urankonzentration in dieser Variante nach 20 Stunden kleiner 1 mg/l.

Bei der niedrigsten Urangabe fällt die Urankonzentration relativ stetig, offenbar konnte das angebotene Uran weitgehend fixiert werden. Die Anfangskonzentration wurde dauerhaft um ca. 96 Prozent gesenkt.

5.3.3.2 Adsorptionsisothermen für die Uranaufnahme nach 20 Stunden

Das Experiment wurde nach 20 Stunden beendet, dieser Endpunkt wurde für die Berechnung der Adsorptionsisothermen herangezogen. Die zu diesem Zeitpunkt vorliegende Urankonzentration der Lösung wird der adsorbierten Uranmenge gegenübergestellt, wobei zum einen die Trockenmasse der Wurzeln, zum anderen aber auch die Wurzeloberfläche als Bezugsbasis herangezogen werden können. Bei der Berechnung der adsorbierten Uranmenge wurde der Entzug von Lösung durch die Probenahme mit berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3.3 zusammengestellt. Die Aussagekraft der Daten wird durch das Vorliegen von nur jeweils drei Messwertpaaren eingeschränkt, dennoch lässt sich ein K_F -Wert für Haferwurzeln (siehe auch Abschnitt 5.2) ableiten.

Tab. 5.3.3: Gelöste und adsorbierte Urananteile nach 20 Stunden

Variante	gelöst [mg/l]	adsorbiert [mg/kg TM]	adsorbiert [mg U/m ²]
U 3	0,08	3696	14,89
U 2	0,28	10221	44,57
U 1	2,60	18334	78,80

Zunächst soll die auf das Trockengewicht der Wurzeln bezogene Adsorption untersucht werden (Abb. 5.3.3). Ob eine FREUNDLICH oder LANGMUIR-Isotherme vorliegt, lässt sich anhand der drei Wertepaare nicht mit Sicherheit festlegen, nachdem die vorhandenen Daten sowohl mit einer logarithmischen Funktion wie auch mit einer LANGMUIR-Isotherme angepasst werden können. Um diese Frage endgültig zu klären, müssten umfangreichere Untersuchungen angestellt werden.

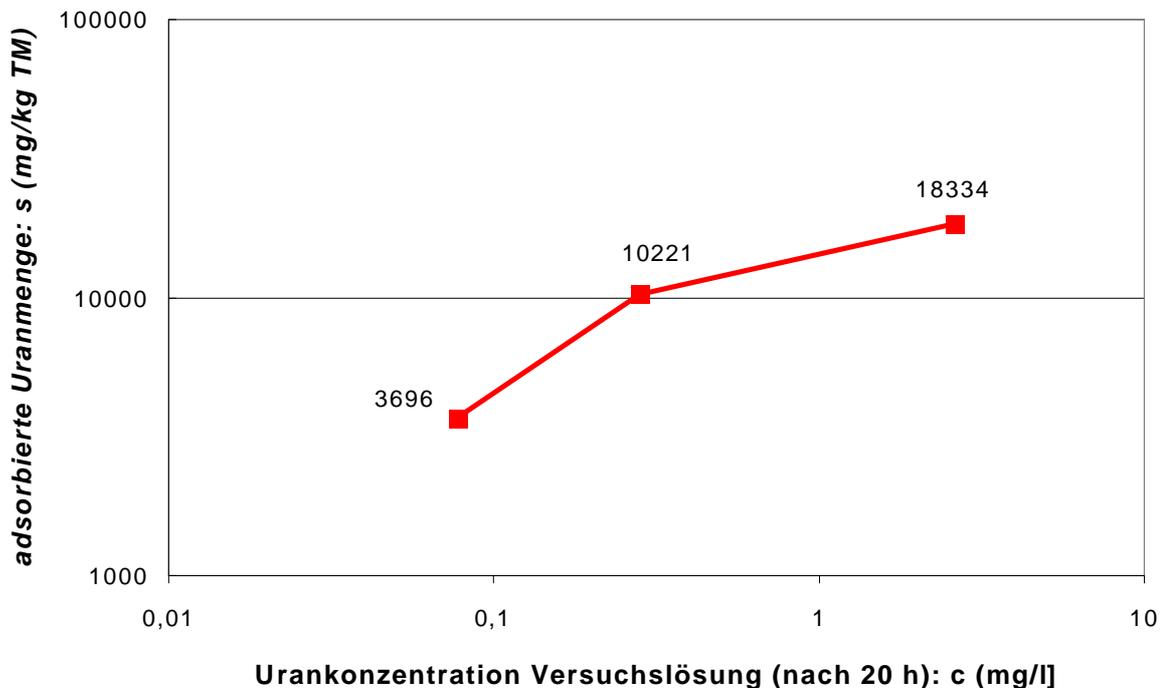


Abb. 5.3.3: Adsorptionsisotherme für Haferwurzeln (bezogen auf das Trockengewicht) mit Angabe der y-Werte

Mittels der logarithmischen Regressionsgleichungen lässt sich ein minimaler K_F -Werte der Haferwurzeln bestimmen: Der K_F -Wert (bei 1 mg/l Lösungskonzentration) beträgt demnach 14681 mg/kg Wurzeltrockenmasse. Der K_F -Wert, der mit Hilfe einer LANGMUIR-Anpassung (SPSS 10,0 for Windows) bei einem Sorptionsgrenzwert von 20000 mg/kg errechnet wurde, liegt dagegen bei 15563 mg/kg.

Die Größenordnung der beiden Werte übersteigt selbst den höchsten K_F -Wert der Böden (Ap-Horizont des Pseudogleys auf Buntsandstein $K_F = 1304$ mg/kg Boden) um mehr als das Zehnfache. Offenbar führt die hohe KAK der (ebenfalls hohen) Wurzeloberfläche (20 - 60 cmol_c/kg, FINCK, 1991) im Verbund mit der Aufnahme in die Pflanzenzellen zu einer stark erhöhten Sorption der lebenden Wurzeln gegenüber den Sorbenten des Bodens.

Vergleicht man die Aufnahme durch die Wurzeln mit den Ergebnissen des Gefäßversuches zur Uranaufnahme durch Jungpflanzen (Abschnitt 5.1), so ist hierfür die Variante Hafer bei 138,9 µg/kg heranzuziehen, da diese Urankonzentration im Boden (Quarzsand) einer Lösungskonzentration von 1,19 mg/l entspricht. Dies ist größenordnungsmäßig mit der niedrigsten Urankonzentration des vorliegenden Versuches (1,83 mg/l) vergleichbar. Im vorliegenden Versuch ist die Adsorption allerdings wesentlich höher (3696 mg/kg gegenüber 41,3 mg/kg im Jungpflanzenversuch).

Dabei spielen mehrere Faktoren eine Rolle: Beim Gefäßversuch war 1.) Quarzsand zugegen, der in gewissem Umfang Uran adsorbiert (siehe Abschnitt 5.2), 2.) mit der Nährlösung eine Vielzahl von Konkurrenzionen vorhanden, 3.) ein fünfwöchiges Wachstum der Messung vorangegangen und 4.) das Waschen der Wurzeln intensiver. Dementsprechend ist die Adsorption, die zudem direkt gemessen und nicht abgeleitet wurde, trotz höherer Urankonzentration in der Ausgangslösung wesentlich geringer.

Grundsätzlich folgen Aufnahmeprozesse durch Wurzeln einer Sättigungskinetik (sog. MICHAELIS-MENTEN-Kinetik, MARSCHNER, 1995), weil die Zahl der Bindungsplätze (z. B. von Trägerproteinen oder in Zellwänden) und auch die Kapazität von Protonen-Efflux-Pumpen begrenzt ist. Allerdings sind Träger und entsprechende Mechanismen für Uranylionen bisher nicht identifiziert, obwohl angenommen wird, dass Uran, das bis in die Triebe von Pflanzen gelangt, in Protein-Komplexen gebunden ist (ALLOWAY, 1999). Sicher ist auch die Auskristallisation von Autunit in den Wurzelspitzen (CANNON, 1957) für die Sättigungskinetik von Bedeutung.

Bezieht man die Adsorption auf die Oberfläche der Wurzeln, so ergibt sich ein ähnliches Bild (Abb. 5.3.4), weil Wurzeloberfläche und Wurzelrockengewicht eng korrelieren. Die Adsorptionsdichten des Urans an der Wurzeloberfläche ($\varnothing 1,17 \cdot 10^{20}$ Ionen/m²) sind wesentlich höher als die Adsorptionsdichten, die für Blei in Böden im Carbonat-Puffer-Bereich (relativ hohe Blei-Adsorption) beschrieben werden ($1,43 \cdot 10^{17}$ Ionen/m² nach SCHULTE & BEESE, 1994).

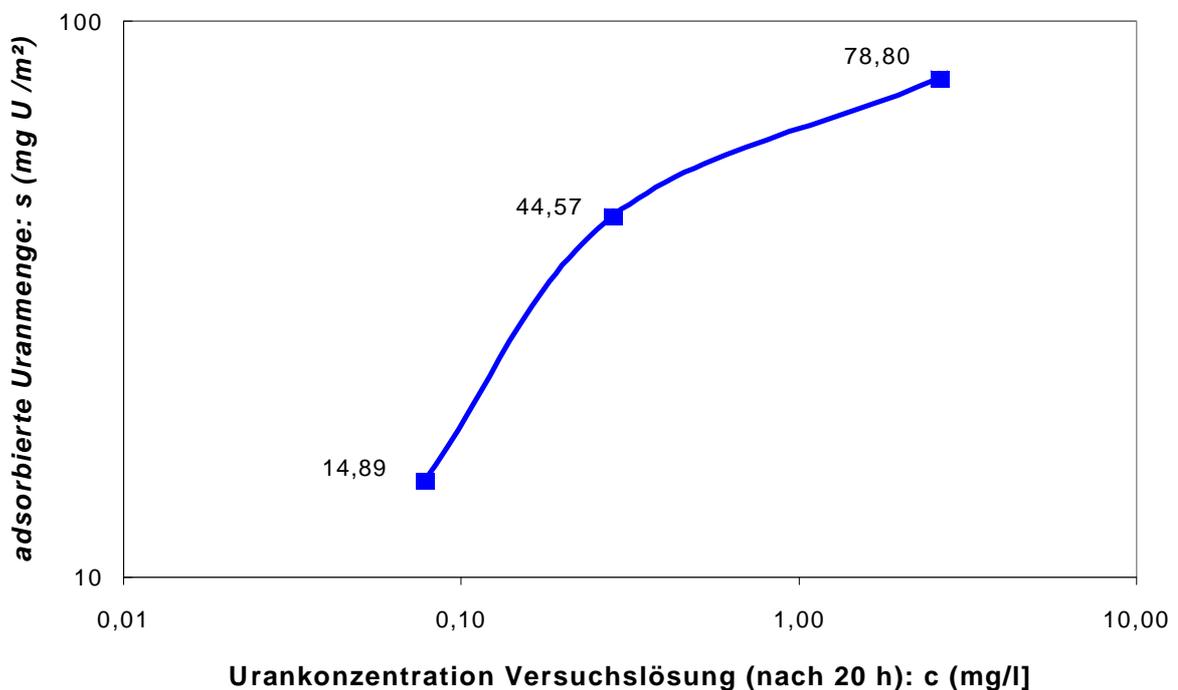


Abb. 5.3.4: Adsorptionsisotherme für Haferwurzeln (bezogen auf die Wurzeloberfläche) mit Angabe der y-Werte

5.3.4. Zusammenfassung

- Die Urankonzentration der Versuchslösung wurde durch die Haferwurzeln nach 20 Stunden um 72 bis 96 Prozent gesenkt.
- Die Adsorptions- bzw. Aufnahme rate war anfangs (nach 2 Minuten) am größten, nach 15 bis 30 Minuten wurden bei den höher konzentrierten Varianten maximale Uranmengen adsorbiert. Nach 30 Minuten setzte hier eine Rückdiffusion des Urans ein, die auch durch toxische Effekte begründet sein kann.
- In der Variante der niedrigsten Urankonzentration wurde fast alles Uran adsorbiert.
- Ob die Aufnahme von Uranyl kationen einer Sättigungskinetik folgt, wie sie für Pflanzenzellen und Wurzeln in der Literatur beschrieben ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.
- Der K_F -Wert der Uran-Adsorption an den Haferwurzeln übersteigt die entsprechenden Werte der Böden um Größenordnungen, lebende Wurzeln sorbieren im niedrigen Konzentrationsbereich also stärker als organische und mineralische Sorbenten.
- Die Adsorption an Wurzeln und Aufnahme des Uran durch Wurzeln ist in realen oder realitätsnäheren Systemen (z. B. Jungpflanzen-Gefäßversuch) aus einer Vielzahl von Gründen mit Sicherheit niedriger.

6. Gesamtdiskussion

6.1. Motivation

Vorrangig sollte mit dieser Arbeit das Verhalten des Urans im System Boden-Pflanze untersucht werden. Außerdem sollten die Mobilität und der Boden-Pflanze-Transfer von Schwermetallen für Bergbauhalden einer ausgewählten geochemischen Uranprovinz näher beleuchtet werden. Bisher wurde in Deutschland das Schwergewicht der Schwermetalluntersuchungen auf (z. T. auch bergbaulich beeinflusste) Auenböden, auf urbane Böden, auf mit Klärschlamm behandelte Flächen sowie auf das direkte Umfeld von Emittenten (Punktquellen wie Metallhütten oder lineare Quellen wie der Straßenverkehr) konzentriert. Ein geeignetes Werkzeug zur Beurteilung der Mobilität von toxischen Elementen sind sequentielle Extraktionsverfahren. Bisher sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Schwermetallbindungsformen kaum mit den Gehalten von Pflanzen in Beziehung gesetzt worden (z. B. KRAUß, 1997, für Weizen auf slowakischen Auenböden). Es sollte daher versucht werden aufzuzeigen, welche Fraktionen an der Pflanzenverfügbarkeit der entsprechenden Elemente beteiligt sind. Auch sind in diesem Zusammenhang noch keine Ergebnisse veröffentlicht, die den Einfluss von verschiedenen belasteten Horizonten auf den Schwermetalltransfer beleuchten.

Bei der sequentiellen Schwermetall-Extraktion von belasteten Böden wurden meist nur die Oberböden bzw. Ap-Horizonte untersucht, komplette Bodenprofilstudien von mehreren Horizonten sind eher die Ausnahme (SWATON et al., 2001). Als zunächst nicht angestrebter Nebeneffekt der Anwendung des Verfahrens von ZEIEN & BRÜMMER (1989) auf sechs Bodenprofile der jungen WISMUT-Halden konnte ein Beitrag zur Erforschung der Pedogenese dieser Böden geleistet werden. Überdies sollte die Eignung weiterer, gesetzlich verankerter Standard-Extraktionsverfahren (Ammoniumnitratextraktion, Königswasserextraktion; BBODSCHV, 1999) zur Beschreibung der Pflanzenverfügbarkeit von Uran untersucht werden. Mithilfe der Extraktionsmittel des sequentiellen Verfahrens konnten potentielle Alternativen zu diesen Standardverfahren untersucht werden, wobei auch Rückschlüsse auf die Mobilität häufiger vorkommender Schwermetalle wie Cadmium und Zink ermöglicht werden sollten. Die Erkundung der Uran-, aber auch der Arsenbindungsformen wurde gezielt angestrebt, um die Eignung von Phytoremediationsstrategien für WISMUT-Standorte auszuloten.

Weil im Gegensatz zu „klärschlamm-typischen“ Schwermetallen wie Cadmium, Kupfer, Blei und Zink bisher kaum Untersuchungen zur Wurzel-Spross-Verteilung und auch zum Adsorptionsverhalten von Uran an Bodensubstraten oder auch Wurzeln vorliegen, wurden begleitend zu den Freilanduntersuchungen Modellexperimente mit einer potentiell mobilen Uranspezies, dem Uranylkation (EBBS, 1998) durchgeführt. Diese Experimente sollten durch die Auswahl standortrelevanter Bodensubstrate und auch Pflanzen mit den Ergebnissen der Haldenuntersuchungen verklammert werden.

In dieser Diskussion wird versucht, die Ergebnisse aus den verschiedenen Kapiteln vergleichend zu besprechen.

6.2. Geochemische Standortmerkmale und Pedogenese

Es handelt sich bei den Haldensubstraten um junge Böden. Anhand der Schwermetall-Untersuchungsergebnisse soll versucht werden, diese Stoffgruppe als Indikator für pedogenetische Prozesse zu nutzen, die in relativ kurzer Zeit abgelaufen sind. Die Tauglichkeit von Schwermetallanalysen zur Beschreibung von pedogenetischen Prozessen ist beispielsweise bei KLEBER et al. (1998) beschrieben. Nach der Ablagerung wurden die Westhalde und die Halde Sorge-Settendorf im Zuge von Rekultivierungsmaßnahmen lediglich planiert, eine Abdeckung mit unbelastetem Bodenmaterial erfolgte nicht, weil das Haldenmaterial als kulturfähig eingestuft wurde. Auf den Untersuchungsflächen der beiden Halden wurden mittels Königswasserextraktion die „gesamten“, „pseudototalen“ Schwermetallgehalte der jungen Böden bestimmt; die Ammoniumnitratextraktion wurde für die Bestimmung der Mobilität eingesetzt. Beide Methoden wurden für das Solum von insgesamt 34 Parzellen angewandt, um eine ausreichende Datenbasis für nachfolgende statistische Auswertungen zu schaffen. Grenzwertüberschreitungen nach Bundesbodenschutzverordnung (BBODSCHV, 1999) treten vor allem für Zink, Arsen, Kupfer und Cadmium auf. Die mobilen Anteile der Schwermetalle sind aufgrund der relativ hohen pH-Werte vergleichsweise gering, das Maximum wird vom Cadmium mit ca. vier Prozent erreicht. Für die mobileren Elemente konnte mit der Bodentiefe eine Konzentrationszunahme der Schwermetalle festgestellt werden, während die immobilen Elemente Blei und Chrom eher gleichverteilt sind. Dieser Sachverhalt wird mit DOM-induzierten Komplexierungs- und Verlagerungsprozessen erklärt, die vor allem durch die intensive Güllewirtschaft erklärbar sind (JAPENGA et al., 1992). Als weitere Ursache kommt der Schwermetallentzug durch die Vegetation in Frage (UMWELTBUNDESAMT, 2001).

Aus den Daten des WISMUT-Umweltkatasters (WISMUT, 1996) war bekannt, dass im Bereich der Halde Sorge-Settendorf mit erhöhten Schwermetallkonzentrationen zu rechnen war. Durch die bodenchemischen Analysen und die statistische Aufbereitung der Daten konnte dieser Trend für Blei, Cadmium, Kupfer und Uran bewiesen werden, wobei nicht nur die Gesamtgehalte, sondern vor allem für Blei und Kupfer auch die mobilen Anteile von dieser standortsbedingten Erhöhung betroffen waren. Insbesondere für Uran und Kupfer spiegelten sich diese erhöhten Konzentrationsniveaus auch in den vier untersuchten Pflanzenarten bzw. -gruppen wieder.

Der vorherrschende Bodentyp der beiden Haldenstandorte ist eine anthropogene Pararendzina, die in Senkenbereichen zur Pseudovergleyung neigt. In diesen Senkenbereichen, die nur im Bereich des Testareales auf der Westhalde vorkommen, im Bereich der Untersuchungsfläche Sorge-Settendorf aber fehlen, konnte eine signifikante Schwermetallanreicherung für eine Reihe von Elementen (z. B. Cadmium, Zink, Uran, Kobalt, Nickel) durch Stauwassereinfluss nachgewiesen werden (Abb. 3.2.11), solche Anreicherungen in abflusslosen Senken sind bisher nur für Cadmium beschrieben (FILIPINSKI & GRUPE, 1990). Besonders prädestiniert für die stauwasserbedingte Anreicherung von Schwermetallen ist offenbar der Graswurzelfilz. Dieser Horizont weist für Grünland außergewöhnlich hohe Anteile an organischer Substanz auf (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998). Als Ursache kommen die Wirtschaftsweise mit Geflügelkompost und eine intensive Güllewirtschaft in Frage, im Bereich der feuchten Senken spielt auch der verzögerte Abbau der organischen Substanz eine Rolle.

Die hohe Sorptionsneigung des Urans für organische Substanz konnte durch den Adsorptionsversuch mit einem Niedermoorboden nachgewiesen werden (Abschnitt 5.2.), für andere Schwermetalle ist dieser Sachverhalt aus der Literatur bekannt (LEWANDOWSKI et al. 1997). Neben dieser Anreicherung der Schwermetalle im organischen Graswurzelfilz durch Pseudovergleyung war mit Hilfe der sequentiellen Extraktion ein Nachweis für einen weiteren Prozess möglich, der auf Bodenbildung beruht: Der Anteil einiger Schwermetalle (z. B. Kupfer, Nickel und Uran) in der schlecht kristallinen Eisenoxidfraktion ist im Graswurzelfilz z. T. höher als der entsprechende Anteil in der gut kristallinen Eisenoxidfraktion. In den Unterböden kehren sich diese Verhältnisse oft um (Abb. 3.3.9 und 3.3.12): Hier sind die Schwermetalle eher in den gut kristallinen Eisenoxiden angereichert. Dies kann als Hinweis auf Verwitterungsprozesse (Umwandlung von gut in schlecht kristalline Eisenoxide) gewertet werden, die in der relativ kurzen Zeit seit der Ablagerung der Böden stattgefunden haben.

6.3. Vergleich der Schwermetallaufnahme durch unterschiedliche Pflanzen / Erntezeitpunkte

Grundsätzlich sind die Schwermetallkonzentrationen in den Haldenpflanzen gering. Wesentlich höhere Konzentrationen werden beispielsweise in der Umgebung von Metallhütten beschrieben (ERNST & JOOSSE-VAN DAMME, 1983). Tendenziell nehmen die Konzentrationen der Schwermetalle im Jahresverlauf zu, weil die Pflanzen im Herbst weniger Biomasse produzieren (freundl. Mitt. V. KÖNIG, 2001). Außerdem sind die Konzentrationen in den Pflanzen (mit Ausnahme des Nickels) auf der Halde Sorge-Settendorf eher höher als auf der Westhalde (Tab. 4.3). Zu berücksichtigen ist auch, dass durch die Mahd seit dem Beginn der Bewirtschaftung der Flächen eine Abschöpfung von (mobilen) Schwermetallen stattgefunden hat. Möglicherweise lag daher das Konzentrationsniveau in den Pflanzen früher etwas höher.

Die mathematischen Transferfunktionen (Zusammenhänge zwischen Boden- und Pflanzenkonzentrationen) die für Arsen und Chrom praktisch völlig fehlten, gehorchten entweder logarithmischen (Kupfer, Abb. 4.2) oder (in der Mehrzahl der Fälle) linearen Anpassungen. Lediglich für die Berechnungen der Korrelationen zwischen den Zink-Bodenpools und den Pflanzengehalten konnten ebenfalls logarithmische Funktionen ermittelt werden. Der Versuch, die Korrelationen der Schwermetallkonzentrationen in den Horizonten mit den Pflanzen mithilfe von Durchwurzelungstiefen zu erklären, brachte nur in wenigen Fällen plausible Ergebnisse, weil (a) keine gesonderten Wurzelaufnahmen durchgeführt wurden und (b) die entsprechenden Korrelationen oft auch auf Korrelationen zwischen den einzelnen Horizonten zurückzuführen sind.

Eine atmosphärisch bedingte Belastung der Pflanzen mit Chrom, Blei und Nickel, wie sie von KRAUß (1997) für Industrieregionen in der Slowakei gefunden wurde, erscheint unter anderem auch aufgrund der Ergebnisse der sequentiellen Bodenextraktion als ausgeschlossen. Nach WILCKE et al. (1999) müssten dann auch deutlich erhöhte Bleianreicherungen in den ersten beiden Bodenfraktionen der Oberböden zu finden sein.

Die Abfolge der oberirdischen Pflanzenkonzentrationen der Schwermetalle stellt sich entsprechend der nachfolgenden Reihe dar (Abschnitt 4.):

Zink >> Kupfer >> Nickel > Cadmium > Chrom > Blei > Kobalt > Arsen ≈ Uran

Zu berücksichtigen ist, dass die Wurzelkonzentrationen der Schwermetalle mit Sicherheit höher als die oberirdischen Gehalte sind (SCHIMMING, 1990, FIEDLER & RÖSLER, 1993), d. h. dass erhebliche Schwermetallmengen in den unterirdischen Pflanzenteilen gebunden vorliegen. Ökologisch relevant sind neben den bedenklich hohen Cadmiumkonzentrationen in Spross und Blättern von Löwenzahn und Schafgarbe auch die Zinkkonzentrationen in denselben Arten. Die Uran- und Arsenwerte der Pflanzen, die auf den WISMUT-Standorten besonders interessieren, sind relativ gering (Tab. 4.1).

Die Arsen-, Chrom- und Kobaltgehalte sind für die Leguminose Klee am höchsten, für Blei, Cadmium, Kupfer und Zink sind die Konzentrationen im Löwenzahn am höchsten, was seiner Neigung zur Schwermetallakkumulation entspricht (DJINGOVA & KULEFF, 1994). Gras scheint dagegen durch hohe Biomasseproduktion vergleichsweise niedrige Schwermetallkonzentrationen zu erreichen.

6.4. Uran im System Boden-Pflanze

Die Konzentrationen des Urans in den Böden der beiden Halden bewegten sich in einem Bereich von ca. 7 bis 110 mg/kg (Abb. 3.3.19). Dieser Extremwert fand sich allerdings nicht in den Böden der Versuchspartellen, wo maximal 92,6 mg/kg gemessen wurden, sondern auf einer etwas abseits gelegenen Ackerfläche nahe der Kirche Sorge-Settendorf. Unter oxidierenden Bedingungen dominieren die sechswertigen Uranylspezies in Pedo- und Biosphäre (EBBS et al., 1998; freundl. Mitt. G. BERNHARD, 2001, Forschungszentrum Rossendorf), dementsprechend sind diese Spezies auch in den Böden der beiden Halden zu erwarten. Die mobilen Urananteile auf den Versuchsfeldern sind gering, sie lagen im Mittel unter 0,25 Prozent. Der höchste überhaupt gemessene Spross-Urangehalt (2,05 mg/kg) der Pflanzen wurde in der Schafgarbe auf Parzelle 29 gefunden; die Medianwerte aller untersuchten Pflanzen waren allerdings viel niedriger (kleiner als 0,093 mg/kg). In der Literatur sind wesentlich höhere Urangehalte z. B. für Zweige von Bäumen beschrieben (teilweise mehr als 1000 mg/kg), die in größerer Tiefe in uranhaltigen Wässern wurzeln (EDWARDS et al., 1999). Die geringen Konzentrationen in den Pflanzen der WISMUT-Halden entsprechen der Größenordnung, die STEUBING et al. (1989) in Pflanzen eines Urananomalien-Gebietes bei Aigendorf (Baden-Württemberg) fanden und können einerseits auf die geringe Mobilität des Urans, andererseits aber auch auf den geringen Wurzel-Spross-Transfer zurückgeführt werden. Im Gefäßversuch zeigte sich eine starke, im Falle des Hafers sogar extreme Anreicherung des Urans in den Wurzeln (Abschnitt 5.1.). Wahrscheinlich wird das Uran in Form von (Calcium-)Uranyl-Phosphat-Komplexen in den Wurzeln (CANNON, 1957) aber auch in entsprechend niedrigeren Konzentrationen in den oberirdischen Pflanzenteilen angereichert (GÜNTHER et al., 2000). Für den Hafer kann aufgrund der Versuchsergebnisse eine Wurzel-Spross-Barriere für das Uran angenommen werden, wie sie in der Literatur für Blei und Chrom beschrieben wird (MACHELETT, 1988). Derartige Wurzelsperren können auch als Schutz- und Entgiftungsfunktion der Pflanzen verstanden werden. Die Ergebnisse der Gefäßversuche waren im Hinblick auf die Entwicklung von Phytoremediationsstrategien für Uran unbefriedigend, weil nur ein geringer Anteil des angebotenen und vergleichsweise mobilen Uranyls von

den Pflanzen aufgenommen und in Spross und Blätter transferiert wurde (Tab. 5.1.6).

Die Batch-Versuche mit unterschiedlichen Böden (Abschnitt 5.2.) zeigten, dass die organische Substanz und vermutlich auch die Tonminerale/Eisenoxide wichtige Sorbenten für das Uranyl kation sind. Uran gehört demnach zu den stark sorptiv gebundenen Elementen und lässt sich mit Blei (WELP & BRÜMMER, 1999) in eine Sorptionsklasse einordnen. Die Sorptionkapazität der Halden-Böden hinsichtlich des dotierten Uranyls ist, unabhängig von der Vorbelastung der Böden, sehr hoch; unter Umständen findet eine Verlagerung in den Bodenprofilen in Form von anderen Spezies (Uranyl-Carbonat- oder organische Uran-Komplexe) statt. Lebende Wurzeln zeigen aufgrund ihrer hohen Austauschkapazität (FINCK, 1991) eine noch wesentlich höhere Sorptionskapazität für Uranyl kationen als mineralische Bodenkompartimente oder die tote organische Substanz (Abschnitt 5.3.). Daher werden Pflanzenwurzeln auch zur Entfernung von Uran aus kontaminierten Wässern (Rhizofiltration) genutzt (DUSHENKOV et al., 1997).

In fast allen untersuchten Pflanzen der beiden Halden (Tab.4.1) konnte Uran problemlos nachgewiesen werden, was aufgrund der geringen mobilen Gehalte nicht unbedingt zu erwarten war. Anhand der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion konnte gezeigt werden, dass die Summe aus der mobilen und der (deutlich größeren) leicht nachlieferbaren Fraktion für die Pflanzenaufnahme von Uran von Bedeutung ist (Abschnitt 4.2.5.). Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten von SHEPPARD & EVENDEN, (1992), die gute Korrelationen zwischen der mit Ammonium-acetat extrahierbaren Bodenfraktion und dem Urangehalt von Rettich und auch Regenwürmern fanden. Auch der mobilisierbare Pool (Fraktionen F1 – F4) zeigt Korrelationen zu den Pflanzengehalten, wobei zu berücksichtigen ist, dass das organisch gebundene Uran bei weitem nicht vollständig durch das Extraktionsmittel Ammonium-EDTA erfasst wurde. In der Literatur fanden sich zahlreiche Angaben zu einer deutlichen Bindungs-Präferenz des Urans für die organische Substanz (z. B. DOWDALL & O'DEA, 1999), was sich auch mit den Ergebnissen des Batch-Versuchs (Abschnitt 5.2.) deckt. Die starke Bindung des Urans an die organische Substanz zeigte sich auch bei der pH-Wert-abhängigen Betrachtung der Uranmobilität (Abb. 3.2.6): Bei niedrigen pH-Werten ist Uran vermutlich als Uranyl kation relativ fest an die organische Substanz gebunden, in den tiefen Horizonten findet eine punktuell kräftige Mobilisierung (wahrscheinlich als Uranyl-Carbonat-Komplex) statt. Weil der mobilisierbare Uran-Pool relativ umfangreich ist, scheint auch ein Austrag von Uran mit dem Sickerwasser aus den Haldenböden denkbar. Dennoch sind die Boden-Pflanze-Transferfaktoren für das Uran sehr gering (Tab. 4.4), was den Angaben bei MORTVEDT (1994) und LAKSHMANAN & VENKATESWARLU (1988) entspricht.

Überraschenderweise korrelierten die (pseudototalen) Urangesamtgehalte meist mit der zweiten Ernte von Gras, Klee und Löwenzahn (Tab. 4.10). Als Erklärung für diese Angleichung im Jahresverlauf kommt einerseits eine jahreszeitlich bedingte Mobilisierung des Urans oder andererseits ein gegenüber anderen Elementen wie Cadmium oder Zink verlangsamer Wurzel-Spross-Transfer in Betracht.

6.5. Elemente geringer Mobilität im System Boden-Pflanze

In diesem Abschnitt sollen exemplarisch Resultate zu Elementen mit niedriger Mobilität diskutiert werden, das heißt Elemente mit geringem NH_4NO_3 -löslichem Anteil am Gesamtgehalt. Zu diesen Elementen zählt auch das Uran, das schon im vorigen Abschnitt diskutiert wurde.

Neben Uran gehören zu den geringfügig mobilen Elementen der Haldensubstrate Arsen, Blei und Chrom. Chrom konnte allerdings aus analytischen Gründen nicht in den Fraktionen der sequentiellen Extraktion gemessen werden. Dennoch erlauben die Pflanzengehalte und die Ergebnisse der Ammoniumnitratextraktion sowie der Königswasserextraktion in Verbindung mit Literaturangaben ausreichende Rückschlüsse auf Mobilität und Transfer. In den Böden ist Chrom (Tab. 3.2.1) gleichmäßig über die Horizonte verteilt. Die geringe Mobilität könnte der Grund für die statistische Gleichverteilung des Elements Chrom über die Horizonte sein. KRAUß (1997) fand im mobilisierbaren Pool ebenfalls nur geringe Konzentrationen von Chrom, es ergaben sich auch keine Korrelationen zwischen den Weizengehalten und den verschiedenen Chrompools im Boden. Die Transferfaktoren für Chrom sind im allgemeinen niedrig (LÜBBEN & SAUERBECK, 1991, Tab. 4.4).

Auch fehlen für das Chrom Korrelationen zwischen den Gesamtgehalten und den Pflanzengehalten. Ein industrieller Einfluss durch atmogene Deposition wie bei KRAUß (1997) scheidet aufgrund der Industrieferne der Standorte als Chromquelle für die Pflanzen aus. Möglicherweise spielt die nicht erfasste nachlieferbare Chromfraktion im Boden bei der Versorgung der Pflanzen mit Chrom eine wichtige Rolle; dies könnte eine Erklärung für im Vergleich zu Uran, Arsen und Blei erhöhte Pflanzengehalte sein.

Die Bleikonzentrationen nehmen nicht mit der Tiefe der Bodenhorizonte zu, auch hier ist es naheliegend aus der geringen Mobilität auf fehlende Verlagerungsprozesse zu schließen. Allerdings ergab sich eine eindeutige pH-Wert-Abhängigkeit der Mobilität: Je tiefer der pH-Wert ist, desto höher ist die Mobilität (entsprechend WELP et al., 1996; Abb. 3.2.5). Nachdem die pH-Werte im Oberboden am niedrigsten sind, ist die Bleimobilität dort auch am höchsten. Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion zeigen, dass Blei vor allem in der organischen Fraktion angereichert ist, wobei neben dem Humus auch geogen erhöhte Kohlenstoffanteile eine Rolle spielen (Abb. 3.3.4). Der große Umfang des mobilisierbaren Pools spricht im Gegensatz zum geringen mobilen Anteil grundsätzlich auch für Verlagerungsprozesse. Die Frage der Schwermetallverlagerungen kann endgültig aber nur durch Freilandversuche (Monitoringboxen, Saugkerzen, etc.) oder durch Säulenexperimente geklärt werden.

Mit der zweiten Ernte kam es vor allem für Gras auf allen Standorten zu einer signifikanten Erhöhung der Bleigehalte (Tab. 4.2). Offenbar wird Blei erst im Jahresverlauf von den Pflanzen verstärkt aufgenommen und verlagert. Die niedrigen Boden-Pflanze-Korrelationen für den Graswurzelfilz (Tab. 4.5) sind sicher auf die feste Bindung des Bleis an die organische Substanz zurückzuführen. Dementsprechend ergaben sich einige gute Korrelationen zwischen den Bleigehalten von Gras, Klee und Löwenzahn und dem mobilisierbaren Bleipool in den Mineralbodenhorizonten.

Arsen tritt im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Elementen im wesentlichen in Form anionischer Spezies auf. Es ist, abgesehen von der relativ niedrigen Konzentration im Graswurzelfilz, wie Blei und Chrom gleichmäßig über die Horizonte verteilt. Betrachtet man die pH-Wert- und horizontabhängige Mobilität des Arsens (Abb. 3.2.7), so fällt auf, dass ausschließlich im Graswurzelfilz erhöhte mobile Anteile auftreten, was auf mobilisierbare organische Arsenverbindungen wie Methylarsonsäure (IRGOLIC, 1994) zurückzuführen ist. Im Mineralboden ist die Mobilität dagegen minimal. Bei den Arsenbindungsformen dominieren die beiden Eisenoxidfraktionen (entsprechend LOMBI et al., 2000) und die Residualfraktion, der mobilisierbare Pool ist sehr gering (Abb. 3.3.1 und 3.3.2). Es ergaben sich dementsprechend keine signifikanten Beziehungen zwischen den mobilen Anteilen oder auch den Gesamtgehalten und den Arsen-Pflanzenkonzentrationen, die Bindungsformenpools konnten aus Mangel an Wertepaaren nicht in Beziehung zu den Pflanzengehalten gesetzt werden. Die Transferfaktoren für Arsen fielen von allen Schwermetallen am niedrigsten aus (Tab. 4.4).

6.6. Mobile Elemente im System Boden-Pflanze

Die höchsten mobilen Anteile wurden von Cadmium und Zink erreicht (Tab. 3.2.1), wobei zu berücksichtigen ist, dass Zink in sehr hohen, Cadmium dagegen in sehr niedrigen Konzentrationen auftritt. Die Zinkgehalte nehmen mit der Bodentiefe zu, die höchsten absoluten ammoniumnitratextrahierbaren Mengen werden im jICv2-Horizont erreicht, wenn diese Zunahme auch nicht signifikant ist. Der mobile Anteil ist aber im Graswurzelfilz am höchsten, hier werden offenbar durch das Extraktionsmittel niedermolekulare organische Zinkverbindungen mobilisiert. Allerdings erreichen auch vereinzelte Proben aus den tieferen Horizonten trotz höherer pH-Werte hohe Mobilitäten. Als Ursache kommt die Auflösung löslicher Zinkhydroxide (KIEKENS, 1999) in Frage. In den Abbildungen 3.3.16 und 3.3.18 fallen die hohen nachlieferbaren Zinkmengen auf, auch die mobilen Anteile sind relativ hoch. Aufgrund dieser hohen Mobilität kommt es zu starken Korrelationen des königswasserextrahierbaren und des ammoniumnitratlöslichen Zinks in und zwischen den Horizonten. Besonders im Bereich der feuchten Senken wird Zink im Graswurzelfilz angereichert. Bisher sind Anreicherungen in den verfügbaren Fraktionen durch Stauwasser nur für mit kontaminiertem Wasser überschwemmte Auenböden beschrieben (DIAZ-BARRIENTOS et al., 1999). Die Gehalte der Haldenpflanzen korrelieren meist besser mit den Gesamtgehalten als mit den mobilen Anteilen; dies kann auf die (prozentuale) Größe des mobilisierbaren Pools und seine Bedeutung für die Pflanzenaufnahme zurückgeführt werden. Für die Korrelationen der Zink-Pools (das heißt für die Pflanzen relevante Summen aus Einzelfraktionen der sequentiellen Extraktion, Abschnitt 4.2.5.) mit den Pflanzengehalten ergaben sich z. T. gute logarithmische Anpassungen (Tab. 4.17), weil durch die Aufsummierung der Fraktionen auch (Prozent-)Bereiche abgedeckt wurden, die von den mobilen Anteilen nicht erreicht wurden. Die überdurchschnittliche Häufigkeit der (positiven) Korrelationen der Zink-Pools mit den Gehalten von Gras, Klee und Löwenzahn spricht, ähnlich wie beim Cadmium, für die hohe Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit des Elementes. Zudem existieren, wie bereits erwähnt, starke Korrelationen der Schwermetallkonzentrationen auch zwischen den Horizonten; man könnte Zink daher auch als vergleichsweise dynamisch bezeichnen.

In Abbildung 3.2.3 ist die (nicht signifikante) Konzentrationszunahme des Cadmiums mit der Bodentiefe dargestellt. Zumindest der mobile Anteil nimmt mit der Tiefe signifikant zu. Allerdings ergab sich für Cadmium keine Zunahme der Mobilität mit fallendem pH-Wert. Die mobile und die leicht nachlieferbare Fraktion zusammen (Pool F1 – F2) erreichen Werte von bis zu 82 Prozent der pseudototalen Cadmiummenge (Abb. 3.3.5 u. 3.3.6). Dadurch erscheinen erhebliche Verlagerungs- und Entzugsvorgänge grundsätzlich möglich. Der durchschnittliche Anteil des Cadmiums in der Residualfraktion beträgt nur 24 Prozent. Besonders auffallend ist der hohe Cadmiumgehalt im Graswurzelfilz des pseudovertigleyten Profils 18 (91,4 mg/kg). Dieser Maximalwert kommt offenbar durch den Einfluss von cadmiumreichem Stauwasser zustande. Ähnliche Cadmiumanreicherungen fanden SWATON et al. (2001) für überflutete Auenböden der Saale-Elbe-Mündung. Mithilfe der mobilen Cadmiumanteile (Tab. 4.6) lässt sich die Cadmiumaufnahme durch Pflanzen im allgemeinen (dank stärkerer Korrelationen) besser beschreiben, als durch die königswasserextrahierbaren Gehalte, auch wenn es durchaus gute Korrelationen zu den pseudototalen Gehalten gibt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Angaben bei HORNBERG (1991) überein. Mit der Bodentiefe nehmen die Cadmium-Boden-Pflanzen-Korrelationen in der Regel ab, was einerseits als Hinweis auf die höheren pH-Werte und die geringere Mobilität verstanden werden kann, andererseits könnte auch die nachlassende Durchwurzelung eine Rolle spielen; allerdings ist der Trend zu solchen nachlassenden Korrelationen mit der Bodentiefe beim ebenfalls mobilen Zink etwas schwächer ausgeprägt.

Beim Cadmium bestehen häufig Korrelationen zwischen den Pflanzengehalten und den verschiedenen Schwermetallpools (Tab. 4.14). Das kann als Hinweis auf die hohe Mobilität und das allgemein zinkähnliche Verhalten dieses Elementes gewertet werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998).

Auch Kupfer kann zu den eher mobilen Elementen gerechnet werden, wenn man die relativ hohe Mobilität in Graswurzelfilz- und Ah-Horizonten betrachtet (Abb. 3.2.2). Hier werden durch Ammoniumnitrat niedermolekulare organische Kupferverbindungen mobilisiert (SCHULTE & BLUM, 1997). Nach DUDEL et al. (1997) werden die niedermolekularen Kupferverbindungen leicht aus humusreichen Horizonten in tiefere Bodenhorizonte verlagert. Bei niedrigen pH-Werten erfolgt eine verstärkte Kupfermobilisierung. Betrachtet man die Tiefenprofile des sequentiell extrahierbaren Kupfers (Abb. 3.3.9 und 3.3.10), so fallen die hohen organisch gebundenen Fraktionen auf.

Gegenüber den hochmobilen Elementen Cadmium und Zink zählt Kupfer dennoch eher zu den mäßig mobilen Elementen. Maximal werden im mobilen und nachlieferbaren Pool ca. 18 Prozent der Kupfergesamtmenge erreicht. Allerdings nimmt das Kupfer, was die Transferfaktoren anbelangt, dennoch den dritten Rang hinter Cadmium und Zink ein (Tab. 4.4).

Auffallend sind bei diesem Element die signifikant höheren Konzentrationen im Graswurzelfilz auf der Halde Sorge-Settendorf, die wahrscheinlich auf einer anderen Wirtschaftsweise als auf der Westhalde basieren, aber auch im Mineralboden sind die Kupferkonzentrationen signifikant höher (Tab. 3.2.2). Hierdurch existiert eine relativ große Spanne mobiler und pseudototaler Kupferkonzentrationen. Daher werden durch die Korrelationen der Boden-Kupfergehalte mit den Pflanzenkonzentrationen logarithmische Funktionen beschrieben (Abb. 4.2), während

sich für alle anderen Elemente, z. T. aufgrund geringerer Konzentrationsspannen bestenfalls lineare Anpassungen ergaben. Die Sättigungskurven beruhen auf pflanzenphysiologischen Gesetzmäßigkeiten: Bei niedrigen Ionenkonzentrationen wird die Aufnahme verstärkt, bei hohen vermindert, um einen gleichmäßigen Versorgungsspiegel zu gewährleisten (NISSEN, 1996). Nur für die Pools der Zink-Bindungsformen ergaben sich bei Korrelationen mit den Pflanzengehalten ebenfalls logarithmische Funktionen.

6.7. Weitere Elemente im System Boden-Pflanze

Die Übergänge zwischen mobilen, mittel mobilen und wenig mobilen Elementen sind fließend. Nickel tendiert eher zu den mobilen, Kobalt eher zu den weniger mobilen Elementen. Die Kobalt- und Nickelkonzentrationen nehmen mit der Bodentiefe zu, beide Elemente erreichen (bei höheren Gesamtkonzentrationen für Nickel) mittlere Mobilitätswerte (Tab. 3.2.1). Im Graswurzelfilz ist die prozentuale Nickelmobilität allerdings etwas höher, im Mineralboden sind die mobilen Anteile für Nickel deutlich höher. Dementsprechend sind auch die Pflanzengehalte und die Transferfaktoren für Nickel höher. In den Böden ist das Kobalt sehr stark an Manganoxide gebunden, in denen es Mangan isomorph ersetzen kann (SMITH & PATERSON, 1999; Abb. 3.3.7). Kobalt war in fünf der sechs sequentiell untersuchten Graswurzelfilz-Horizonte in der gut kristallinen Eisenoxidfraktion angereichert. Möglicherweise ist dies auf die Kompostausbringung zurückzuführen, denkbar ist, dass der Bodenbestandteil des Kompostes in besonderer Weise zur Kobaltsorption befähigt ist. Nickel (Abb. 3.3.12) gehört zu den Elementen die durch Stauwassereinfluss in den Graswurzelfilz-Horizonten angereichert werden. In den Bodenprofilen ist der nachlieferbare Anteil (ähnlich dem Uran) erhöht. Hohe Nickelanteile finden sich entsprechend den Literaturangaben (ZEIEN & BRÜMMER, 1991a) auch in der Residualfraktion und in den gut kristallinen Eisenoxiden. Die Kobalt-Pflanzenkonzentrationen korrelieren mittelstark mit den pseudototalen Konzentrationen der Graswurzelfilz-Horizonte (Tab. 4.7), zum Mineralboden hin verlieren sich die Korrelationen, u. a. aufgrund der vergleichsweise geringen Mobilitäten. Auch zu den Bindungsform-Pools ergeben sich nur geringfügige Korrelationen, für den Mineralboden fehlen sie fast völlig.

Die Nickelaufnahme von Pflanzen variiert laut MARSCHNER (1995) für verschiedene Pflanzen relativ stark. Dennoch war es überraschend, dass sich keine Korrelationen zwischen den Kleegehalten und den mobilen bzw. Gesamtgehalten ergaben (Tab. 4.9), weil in der Literatur (ALTMANN, 1996) entsprechende Zusammenhänge für Leguminosen beschrieben sind. Für Gras, Löwenzahn und Schafgarbe fanden sich mittelgute Beziehungen, wobei meist die Werte für die Korrelationen mit den mobilen Anteilen besser waren. Für den Graswurzelfilz und die entsprechenden Pools fehlen signifikante positive Beziehungen zu den Pflanzengehalten, was im Widerspruch zu den Ergebnissen in Tabelle 4.9 steht.

6.8. Der pH-Wert als Mastervariable für Mobilität und Pflanzenaufnahme

Laut HORNBERG et al. (1995) ist der pH-Wert für die Mobilität von Schwermetallen von besonderer Bedeutung. Im allgemeinen ist mit sinkenden pH-Werten mit einer höheren Mobilität der Elemente zu rechnen. Obwohl die pH-Wert-Spanne der untersuchten Böden relativ gering ist, konnte doch für Blei, Kupfer und Kobalt, bei

unterschiedlichen relativen Mobilitäten, ein deutlicher entsprechender Trend nachgewiesen werden (Abschnitt 3.2.2.5.). Für diese Elemente lagen i. d. R. die höchsten mobilen Anteile im Graswurzelfilz mit seinen niedrigen pH-Werten vor. Für Cadmium und Nickel ergaben sich keine eindeutigen entsprechenden Beziehungen. Das Uran wird offenbar bei niedrigen pH-Werten im Graswurzelfilz so fest gebunden (Abb. 3.2.6), dass nur geringe Urananteile mobilisiert werden. In den beiden jICv-Horizonten kommt es dagegen punktuell zu einer kräftigen Uranmobilsierung, was auf lösliche Uranylcarbonat-Spezies zurückzuführen ist. Arsen wird hingegen ausschließlich im Graswurzelfilz (bis ca. 1,5 Prozent der Gesamtmenge) mobilisiert (siehe oben). Auch die pH-Wert-abhängige Zink-Mobilisierung wurde schon weiter oben behandelt. Für dieses Schwermetall traten in Einzelfällen (Abb. 3.2.8) hohe Mobilitäten bei relativ hohen pH-Werten auf. Diese Beispiele zeigen, dass die in der Literatur häufig angeführte Beziehung „je tiefer der pH-Wert, desto höher die Mobilität“ nicht immer zutrifft und für die jeweiligen Standortverhältnisse gesondert untersucht werden muss. Im vorliegenden Fall spielen der Anteil an organischer Substanz und (vermutlich) der Carbonatgehalt eine wichtige Rolle. Für eine detailliertere Untersuchung weiterer Zusammenhänge müssten für alle Proben Parameter wie C_{org} und KAK bestimmt werden.

Für Cadmium, Nickel, Kupfer und Zink ergaben sich bei tieferen pH-Werten auch erwartungsgemäß leicht verstärkte Schwermetallaufnahmen durch die Pflanzen (Abschnitt 4.2.4.). Für Blei, Kobalt und Uran treten allerdings tendenziell höhere Pflanzengehalte bei höheren (!) pH-Werten auf. Auffallend ist, dass diese Trends bei drei Elementen auftreten die in den Pflanzen relativ niedrig konzentriert vorliegen, evtl. spielen daher auch zufällige Streuungen eine Rolle. Für das Uran könnten auch die bei höheren pH-Werten vorliegenden Carbonat-Komplexe von Bedeutung sein, unter Umständen ist auch der bei höheren pH-Werten größere nachlieferbare Anteil wichtig. Für Kobalt fanden LIEBE et al. (1997) keine signifikanten Beziehungen zwischen pH-Wert, Mobilität und Pflanzenaufnahme.

6.9. Diskussion der Extraktionsverfahren

Die Diskussion um geeignete Extraktionsverfahren für die Prognose der Schwermetallmobilität und -pflanzenaufnahme wird schon lange geführt, der Gesetzgeber hat sich in Deutschland für die Königswasserextraktion und die Ammoniumnitratextraktion entschieden (BBODSCHV, 1999). Doch können selbst bei den mobilen Elementen Zink und Cadmium die beiden Verfahren unterschiedlich gute Ergebnisse erzielen: In der vorliegenden Untersuchung eigneten sich der Königswasserextrakt besser für die Beschreibung der Zink-Pflanzenaufnahme, die Ammoniumnitrat-Extraktion besser für die Cadmium-Pflanzenaufnahme (entsprechend HORNBERG, 1991), wenn auch die Unterschiede der Korrelationskoeffizienten in der Regel gering waren. Es liegen aber für Zink auch Befunde vor (WELP et al. 1996), nach denen keines der beiden Verfahren Korrelationen mit dem Grünlandaufwuchs erbrachte.

Auch für Chrom und Arsen erbrachte weder die Königswasserextraktion noch das Ammoniumnitrat-Verfahren in Bezug auf die Pflanzenaufnahme zufriedenstellende Ergebnisse (Abschnitt 4.2.3.). Für Blei erscheinen Königswasserextrakt und die EDTA-Extraktion geeigneter. Für Kobalt erscheint der Königswasserextrakt empfehlenswert.

Mit Hilfe der Ammoniumacetat-Extraktion lassen sich (vorbehaltlich einer Überprüfung mit größeren Grundgesamtheiten) für Cadmium, Zink, Kupfer und Uran gute Ergebnisse erzielen. Der mobilisierbare Pool korreliert zwar für Uran gut mit den Pflanzengehalten, doch wird dieser durch EDTA nicht komplett erfasst. Daher wären in Bezug auf das hier besonders interessierende Uran Experimente mit anderen Komplexbildnern wie DTPA empfehlenswert. Der Einsatz von EDTA oder auch EDTA-Cocktails (siehe LIEBE et al., 1997) erscheint für Blei, Cadmium, Zink und Kupfer sinnvoll.

Allgemein wird nach W. WILCKE (Univ. Bayreuth, freundl. Mitt., 2001) neben dem Einsatz von Ammoniumnitrat die zusätzliche Verwendung von Ammoniumacetat zur Einschätzung der Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen diskutiert. Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung ist dies durchaus wünschenswert und sinnvoll.

6.10. Ausblick

Grundsätzlich wären die beiden Untersuchungsobjekte Westhalde und Halde Sorge-Settendorf für längerfristige Untersuchungen der Schwermetallmobilität und des Boden-Pflanze-Transfers geeignet. Alle Untersuchungspunkte der beiden Testareale sind mit Unterflurmarken gekennzeichnet, für alle Parzellen existieren Rückstell-Bodenproben. Überdies liegen für beide Halden flächendeckend Daten des WISMUT-Umweltkatasters vor. Durch Verknüpfung dieser Daten mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen könnten im Rahmen eines Bio-Geo-Monitorings Prognosen für den Schwermetall-Boden-Pflanze-Transfer der gesamten als Wirtschaftswiesen genutzten Haldenflächen versucht werden.

Neben der direkten Untersuchung der tatsächlichen Verlagerung von Schwermetallen wären detaillierte Studien zum Verhalten der Schwermetalle und insbesondere von Uran in der Rhizosphäre von Interesse.

7. Schlussfolgerungen

- Die Hauptbelastungsfaktoren auf den beiden untersuchten Halden sind Zink, Cadmium, Kupfer und Arsen, für letzteres treten Maßnahmenwert-überschreitungen nach Bundesbodenschutzverordnung auf. Der höchste gemessene Urangelgehalt beträgt 110 mg/kg, der niedrigste 7 mg/kg.
- Aufgrund der relativ hohen pH-Werte ist die Mobilität der Schwermetalle auf den Untersuchungsflächen relativ gering. Dementsprechend gering sind auch die Boden-Pflanze-Transferfaktoren bzw. die Schwermetallkonzentrationen in den Pflanzen. Mit Mobilisierungsschüben ist bei fortschreitender Versauerung zu rechnen. Bei der Bewertung der Boden- und Pflanzenkonzentrationen ist zu beachten, dass seit dem Beginn der Wiesenwirtschaft schon eine gewisse Abschöpfung von Schwermetallen durch Mahd und Beweidung stattgefunden hat.
- Mobile Elemente zeigen eine Konzentrationszunahme hin zum Unterboden, immobile Elemente (Blei, Arsen und Chrom) sind eher gleichverteilt. Als Ursachen der Konzentrationszunahmen kommen Verlagerungsprozesse und Entzug durch die Vegetation in Frage. Die Schwermetallverlagerung wird durch intensive Güllewirtschaft wesentlich verstärkt.
- Elemente wie Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt und Uran werden in abflusslosen Senken durch Stauwassereinfluss insbesondere im (bedingt durch die Wirtschaftsweise) sehr C_{org} -reichen Graswurzelfilz angereichert.
- Durch die Auswertung der sequentiellen Extraktionsstufen für die gut und die schlecht kristallinen Eisenoxidfraktionen konnte in den Haldenböden ein Verwitterungseinfluss nachgewiesen werden, der sich innerhalb der kurzen Zeit nach der Haldenrekultivierung vollzogen haben muss.
- Die Schwermetallkonzentrationen der Pflanzen nehmen durch verminderte Biomasseproduktion im Herbst zu.
- Für alle Elemente außer Chrom und Arsen existieren mehr oder weniger starke Korrelationen zwischen den Bodengehalten (königswasserextrahierbar, ammoniumnitratlöslich oder sequentiell extrahierbar) und den Pflanzenkonzentrationen. Diese Funktionen sind entweder linear oder logarithmisch. Letztere ergaben sich aufgrund der breiten Konzentrationsspanne vor allem für Kupfer.
- Eine atmosphärische Deposition von Schwermetallen im Untersuchungsbereich ließ sich nicht nachweisen.
- Arsen und Uran sind als WISMUT-typische Elemente im Spross der untersuchten Pflanzen nur in geringen Konzentrationen nachweisbar. Ursache der geringen Urangelgehalte in den Pflanzen sind geringe mobile Mengen sowie geringer Wurzel-Spross-Transfer. Im Hinblick auf bisherige Uran-Phytoremediationsstrategien sind die Ergebnisse unbefriedigend.
- Für Uran wurde im Fall der Modellpflanze Hafer eine Wurzel-Spross-Barriere postuliert. Zur Aufklärung des Schwermetallstatus der Wurzeln (insbesondere von

Uran) besteht noch erheblicher Forschungsbedarf (Aufnahmemechanismen, langfristiges Verhalten etc.).

- Uran in Form von Uranylkationen adsorbiert sehr stark an der organischen Substanz und Tonmineralen/Sesquioxiden. Lebende Wurzeln in Hydrokultur adsorbieren Uranylkationen noch wesentlich stärker als tote organische Substanz.
- Für die Uranaufnahme von Pflanzen spielen die mobile und leicht nachlieferbare Fraktion (F1 – F2) und evtl. der mobilisierbare Pool (F1 – F4) eine wichtige Rolle. Letzterer konnte allerdings durch das Extraktionsmittel Ammonium-EDTA nicht komplett erfasst werden. Für die Bestimmung der leicht nachlieferbaren Fraktion des Urans ist Ammoniumacetat empfehlenswert.
- Durch die gewählten Untersuchungsmethoden konnten für viele Schwermetalle aus der Literatur bekannte Sachverhalte bestätigt werden: So zeigen Arsen, Chrom und Blei offenbar unabhängig vom Standort niedrige Mobilitäten und einen geringen Boden-Pflanze-Transfer; auch wurden elementtypische Anreicherungen wie z. B. von Blei und Kupfer in der organischen Fraktion der sequentiellen Extraktion entsprechend den Literaturangaben vorgefunden. Kupfer wird besonders aus den C_{org}-reichen Horizonten mobilisiert.
- Die Verlagerung von Schwermetallen sollte auf den Versuchsflächen mittels geeigneter Verfahren untersucht werden (Saugkerzen, Monitoringboxen).
- Für Blei und Uran ließ sich ein besonderer jahreszeitlicher Trend der Mobilisierung bzw. des Boden-Pflanze-Transfers nachweisen.
- Cadmium und Zink sind die mobilsten Elemente in den Haldenböden, entsprechend dicht sind die Boden-Pflanze-Korrelationsmatrizen: Dies spricht für die hohe Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit dieser Elemente und für starke Wechselwirkungen auch zwischen den Horizonten.
- Die aus der Literatur bekannte Gesetzmäßigkeit „je tiefer der pH-Wert, desto höher die Mobilität“ konnte nur für Blei, Kupfer, Kobalt und (mit Einschränkungen) für Zink und Arsen bestätigt werden. Für Cadmium und Nickel gab es entgegen den Literaturangaben keine Trends, Uran wird bei niedrigen pH-Werten fest an die organische Substanz gebunden. Bei höheren pH-Werten kommt es evtl. zur Bildung mobiler Uranyl-Carbonat-Spezies.
- Grundsätzlich wird die Pflanzenaufnahme durch niedrige pH-Werte leicht verstärkt, für Blei, Kobalt und Uran traten aber auch schwache gegenteilige Tendenzen auf. Für Uran könnte die Ursache die Bildung von mobilen und pflanzenverfügbaren Uranyl-Carbonaten sein.
- Im Graswurzelfilz treten besonders mobile organische Arsenspezies auf.
- Grundsätzlich erscheint es sinnvoll, neben der mobilen, ammonium-nitratextrahierbaren Fraktion auch die ammoniumacetatextrahierbare Fraktion zu bestimmen. Zusätzliche Informationen liefert für viele Elemente auch die EDTA-Extraktion bzw. der EDTA-Cocktail.

- Die beiden Halden sind für weitere Untersuchungen im Sinne einer angewandten Forschung (z. B. Einfluss von Gülle auf Schwermetallmobilität, neue Phytoremediationsstrategien) geeignet. Im Sinne von Grundlagenforschung wären Untersuchungen zur Uranspeziierung im Freiland wie auch im Labormaßstab von Interesse.

8. Zusammenfassung

Vorrangiges Ziel dieser Arbeit war es, das Verhalten von Schwermetallen und insbesondere von Uran im System Boden-Pflanze zu untersuchen. Daher sollten Informationen zu Mobilität und Pflanzenverfügbarkeit der Schwermetalle auf Haldenstandorten des ehemaligen Uranerzbergbaues gesammelt werden, weil bisher für die thüringischen WISMUT-Standorte (was die Halden betrifft) nur Schwermetallgesamtgehalte der Böden und keine Schwermetallgehalte der Vegetation bestimmt wurden. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit erstreckten sich auf die Elemente Uran, Arsen, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Chrom, Nickel, Blei und Zink und sollten auch Hinweise zur Eignung der schwermetallbelasteten Standorte für Phytoremediationsstrategien erbringen. Ziel war es, einerseits Verlagerungstendenzen dieser Elemente in den jungen Haldenböden und andererseits den Eintrag der Schwermetalle in den Biopfad zu studieren. Besonderes Interesse galt hierbei den Schwermetallbindungsformen und deren Beziehungen zur Aufnahme in die Pflanzen. Diesbezüglich liegen noch keine Informationen zur geochemischen Uranprovinz des Culmitzscher Halbgrabens vor, lediglich im Bereich der sächsischen Uranbergbauprovinz von Schlema-Alberoda wurden ähnliche Untersuchungen durchgeführt. Allerdings wurde dort der Transfer in Waldbaumarten untersucht, während in der vorliegenden Untersuchung die Vegetation von Wirtschaftswiesen im Mittelpunkt stand. Es wurden mit den Gräsern, dem Löwenzahn, den Kleearten und der Schafgarbe vier Pflanzenarten oder auch Gattungen/Gruppen ausgewählt, die auf der Westhalde und der Halde Sorge-Settendorf häufig vorkommen. Auf beiden Halden treten Überschreitungen von Vorsorge- oder Maßnahmenwerten von Schwermetallen im Boden vor allem für Zink, Arsen, Cadmium, Kupfer, Nickel und Blei auf. Die Urangehalte sind gegenüber den durchschnittlichen Konzentrationen in Krustengesteinen deutlich erhöht, maximal werden ca. 110 mg/kg erreicht.

Die angewandten Untersuchungsmethoden sind, was die Königswasserextraktion zur Bestimmung der (pseudototalen) Gesamtgehalte und die Ammoniumnitratextraktion zur Bestimmung der mobilen Gehalte anbelangt, im Bundesbodenschutzgesetz verankert. Darüber hinaus wurden die Schwermetalle in den Pflanzen mittels des Mikrowellendruckaufschlusses mit Salpetersäure bestimmt. Zum Studium der Schwermetallbindungsformen wurde ein siebenstufiges sequentielles Verfahren nach ZEIN & BRÜMMER (1989) für oxidierte, mäßig carbonathaltige Böden in leicht abgewandelter Form angewandt, das in Deutschland und Mitteleuropa relativ weit verbreitet ist und dadurch auch Standortvergleiche ermöglicht.

Um die Mobilität des Urans und den Geo-Bio-Transfer des Elementes zu untersuchen, wurden verschiedene Modellexperimente durchgeführt, bei denen das Uranyl-kation als relativ mobile Uranspezies eingesetzt wurde. Einerseits wurden Adsorptionsexperimente mit verschiedenartigen Bodensubstraten durchgeführt, andererseits wurde die Wurzel-Spross-Verteilung des Urans im System Boden-Pflanze durch Jungpflanzentests ermittelt, in die auch haldentypische Arten miteinbezogen wurden. Schließlich wurde mit einem orientierender Versuch die Wurzeladsorption und Aufnahme von Uranyl-kationen aus einem Hydrokultursystem studiert. Insbesondere sollte hierbei die Adsorption an lebenden Wurzeln mit der Adsorption an Bodensubstraten verglichen werden.

Uran lässt sich zwar in den Haldenpflanzen gut nachweisen, liegt in diesen aber nur in vergleichsweise niedrigen Konzentrationen vor. Daher erscheinen die untersuchten Pflanzen nicht für eine Uran-Phytoremediation geeignet. Die Modellversuche ergaben eine hohe Anreicherung des Urans in den Pflanzenwurzeln (beim Hafer scheint eine Wurzel-Spross-Barriere vorzuliegen) und eine starke Adsorption an Bodenkompimente wie organische Substanz und Tonminerale bzw. Sesquioxide. In dieser Hinsicht ähnelt das Uran den Elementen Blei und Chrom. Auch sind die Uran-Transferfaktoren entsprechend niedrig. Lebende Wurzeln adsorbieren noch wesentlich stärker Uran als die organischen oder mineralischen Bodenbestandteile. Die Sorptionskapazität der Haldenböden für Uran ist dennoch hoch und trotz der geogenen Vorbelastung bei weitem nicht ausgeschöpft. Eine pH-Wert-abhängige Untersuchung der Mobilität von Uran erbrachte bei niedrigen pH-Werten eine starke Bindung an die organische Substanz. Bei höheren pH-Werten kommt es wahrscheinlich (zumindest teilweise) zur Bildung relativ mobiler Uranyl-Carbonat-Spezies.

Der erste Schritt der sequentiellen Uran-Extraktion erbrachte in Übereinstimmung mit der Ammoniumnitratextraktion nach DIN-Vorschrift sehr geringe mobile Anteile, die Fraktion F2 (leicht nachlieferbares Uran) war demgegenüber deutlich erhöht. Die Summe der beiden Fraktionen wird als mobiler und leicht nachlieferbarer Pool bezeichnet. Es ergaben sich einige Korrelationen zwischen diesem Reservoir und den Pflanzengehalten, Ammoniumacetat ist offenbar (entsprechend den Literaturangaben) zur Prognose der Uranaufnahme durch Pflanzen geeignet. Auch ergaben sich Korrelationen zwischen dem mobilisierbaren Pool (F1 – F4) und den Pflanzengehalten. Allerdings ist diese Aussage nur eingeschränkt gültig, weil sich zeigte, dass die organische Uranfraktion mit dem Extraktionsmittel NH_4 -EDTA nicht erfasst werden konnte. Bezüglich eines geeigneten Extraktionsmittels für organisch gebundenes Uran in sequentiellen Verfahren besteht Forschungsbedarf. Aufgrund der vorgefundenen Bindungsformen erscheint es als zweifelhaft, dass auf den beiden Halden herkömmliche Phytoremediationsstrategien zum Erfolg führen könnten. Erfolgversprechender wären derartige Strategien auf Standorten mit anthropogenem Uraneintrag in Form von Schlämmen etc., wo die in Eisenoxiden und residual gebundenen Uranfraktionen eine geringere Rolle spielen.

Aufgrund der Datenfülle und der großen Bandbreite der untersuchten Elemente konnten mit dieser Arbeit schon in der Literatur beschriebene Prozesse und Verhaltensweisen der Schwermetalle bestätigt werden: So entsprechen die vorgefundenen Mobilitäten (relativ hoch für Cadmium und Zink, niedrig für Blei, Chrom und Arsen) den Literaturangaben. Auch sind die Anreicherungen von Blei und Kupfer in der organischen Bodenfraktion von sequentiellen Extraktionsverfahren bekannt. Genauso ist bekannt, dass niedermolekulare organische Kupfer-Komplexe aus C_{org} -reichen Bodenhorizonten durch Ammoniumnitrat mobilisiert werden.

Grundsätzlich ist die Mobilität der Schwermetalle auf den untersuchten Standorten gering, was durch die hohen pH-Werte verursacht wird. Dieser Sachverhalt erklärt auch die im Vergleich zu den Literaturangaben geringen Transferfaktoren der Elemente; Arsen zeigt sogar noch niedrigere Transferfaktoren als das Uran. Die auch das Uran betreffende Zunahme der Schwermetallkonzentrationen mit der Bodentiefe für die mobileren Elemente wird durch Verlagerungs- und Entzugsprozesse erklärt. Blei, Chrom und Arsen zeigen dagegen eine gleichmäßige Tiefenfunktion. Die mobilisierende Wirkung der intensiven Gülleausbringung auf Schwermetalle ist im

Freiland bisher nicht dokumentiert, im Säulenmaßstab ist sie aber bewiesen. Endgültigen Aufschluss über die postulierte Schwermetallverlagerung können nur Feldversuche mit Saugkerzen oder Monitoringboxen bringen. Bei der Bewertung des Entzuges durch die Vegetation ist zu berücksichtigen, dass seit der Rekultivierung der Flächen eine Abschöpfung von Schwermetallen durch regelmäßige Mahd und Beweidung erfolgt ist. Ein weiterer Befund, der auf ein starkes Prozessgeschehen in den jungen Haldenböden hinweist, ergab sich aus den Auswertungen der sequentiell untersuchten Profile: Schwermetalle wie Kupfer und Nickel sind im Unterboden oft in der gut kristallinen Fraktion angereichert, während in den oberen Horizonten die Metalle in den schlecht kristallinen Fraktionen ein höheres Gewicht haben. Dies kann als Hinweis auf Verwitterungsprozesse gewertet werden.

Die Anreicherung von Schwermetallen durch Stauwasser in abflusslosen Senken ist in der Literatur für Cadmium beschrieben, für weitere Elemente fehlen derartige Belege. Auf der Westhalde werden in einer solchen Senke Cadmium, Zink, Kobalt und Uran angereichert. Hierbei spielt der stark adsorbierende Graswurzelfilz eine besondere Rolle als Anreicherungsindikator.

Tendenziell sind die Schwermetallkonzentrationen in den Böden der Halde Sorge-Settendorf höher; diese Zunahme spiegelt sich auch in einer Zunahme der Konzentrationen in den Pflanzen wieder. Ebenso ergab sich eine Zunahme der Konzentrationen mit der zweiten Ernte, wahrscheinlich wird dies durch eine höhere Biomasseproduktion im Frühjahr verursacht. Für Blei und Uran ließ sich ein besonderer jahreszeitlicher Trend der Mobilisierung nachweisen, mögliche Ursachen werden diskutiert. Eine atmosphärische Deposition von Schwermetallen auf die Pflanzen, wie sie vor allem für stark industrialisierte Regionen beschrieben wird, ließ sich im Untersuchungsgebiet nicht nachweisen. Zur Beschreibung der Beziehungen zwischen den Schwermetall-Pflanzengehalten und den Gehalten im Boden (mobile, pseudototale oder sequentiell extrahierte Gehalte) eignen sich lineare oder logarithmische Funktionen. Letztere ergaben sich besonders für Kupfer, das an den Standorten in einer großen Bandbreite von Bodenkonzentrationen vorkommt.

Cadmium und Zink sind in den Haldenböden die Schwermetalle mit der höchsten Mobilität. Entsprechend dicht sind auch die Korrelationsmatrizen zwischen den Bodenkonzentrationen (dies betrifft insbesondere auch die Bodenpools aus den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion) einerseits und den Pflanzkonzentrationen auf der anderen Seite. Zwischen tieferen Horizonten und den Pflanzen bestehen relativ enge Korrelationen, was ein Hinweis auf die hohe Dynamik der beiden Elemente ist. Innerhalb des Solums existieren starke Korrelationen zwischen den verschiedenen Zink- bzw. Cadmiumpools selbst unterschiedlicher Horizonte.

Nach Literaturangaben besteht im allgemeinen die Beziehung „je tiefer der pH-Wert, desto höher die Mobilität“. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit nur für Blei, Kupfer, Kobalt und (mit Einschränkungen) für Zink und Arsen bestätigt werden. Für Cadmium und Nickel gab es überraschenderweise keine derartigen Trends, möglicherweise spielt auch hier die Sorptionskraft der organischen Substanz der Graswurzelfilz-Horizonte (hier herrschen die niedrigsten pH-Werte) und die Bildung mobiler Carbonat-Spezies bei höheren pH-Werten eine Rolle. Interessant ist die Beobachtung, dass aus dem Graswurzelfilz durch Ammoniumnitrat organische Arsenverbindungen mobilisiert werden. Grundsätzlich wird die Pflanzenaufnahme

von Schwermetallen durch niedrige pH-Werte verstärkt, es traten aber bei der Berechnung der multiplen Regressionen auch gegenteilige Tendenzen auf. Für Uran könnte die Ursache für verstärkte Aufnahme bei höheren pH-Werten die Bildung pflanzenverfügbarer Uranyl-Carbonatspezies sein.

Im Hinblick auf die Anwendung von Extraktionsmethoden kann aus der Arbeit gefolgert werden, dass für einige Elemente mittlerer bis geringer Mobilität der Einsatz weiterer Extraktionsmittel wie Ammoniumacetat zur Bestimmung der Pflanzenverfügbarkeit hilfreich sein kann. Auch die ergänzende Bestimmung der potentiell mobilisierbaren Schwermetallpools mit EDTA oder dem EDTA-Cocktail ist sinnvoll, weil hierdurch weitere, für die Pflanzenaufnahme bedeutsame Schwermetallreservoirs erfasst werden.

Bezüglich neuer Phytoremediationsstrategien und dem Verlagerungsgeschehen in den Haldenböden besteht Forschungsbedarf, darüber hinaus sollten Prozesse wie die Aufnahme von Uran in Wurzel und Spross sowie die Uranspezifizierung in Böden und Pflanzen untersucht werden.

9. Literaturverzeichnis

- AG BODEN (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung - 4. Auflage. (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung) Hannover, 392 S.
- ALLOWAY, B. J. (Hrsg.) (1999): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 540 S.
- ALTMANN, H. (1996): Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen in Böden. *Diplomarbeit Friedrich-Schiller Univ. Jena*, unveröff., 64 S.
- AUA – AGRAR- UND UMWELTANALYTIK GMBH, JENA: Zusammenfassende Darstellung eines Vorschlages zur Beurteilung von Schadstoffen in Nahrungs- und Futterpflanzen; unveröff. Tabelle (ohne Angabe des Erscheinungsjahres); Jena
- AUßENDORF, M. (1994): Säulenversuche zur Aufklärung der Schwermetалldynamik auf einem mit Kompost gedüngten sauren Waldboden. *Bayreuther Bodenkundliche Berichte* **35**, 79 S.
- BAILLY, F. & NIEDER, R. (2001): Bezugsgrundlage der Boden-Ressourcen der Erde (WRB); In: BLUME, H.-P. et al. (1996): Handbuch der Bodenkunde. *Ecomed, Landsberg*, 1960 S.
- BAKER, D. E. & SENFT, J. P. (1999): Kupfer. In: ALLOWAY, B. J. (Hrsg.): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 211-239
- BBODSCHV (1999): Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung. *BGBI. I* 1999, S. 1554 ff.
- BERGHOFER, R., WILCKE, W., LINKES, V., NESTROY, O. & ZECH, W. (1997): Changes of Al and heavy metal concentrations in slovak soils during the last 25 years. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **160**, 469-474
- BIRKE, CH. & WERNER, W. (1991): Eignung chemischer Bodenextraktionsverfahren zur Prognose der Schwermetallgehalte in Pflanzen. In: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH: *Berichte aus der ökologischen Forschung* **6**, 224-288
- BONOTTO, D. M. & ANDREWS, J. N. (1999): Transfer of radon and parent nuclides ²³⁸U and ²³⁴U from soils of the Mendip Hills area, England, to the water phase. *J. Geochem. Explor.* **66**, 255-268
- BRAUN-BLANQUET (1964): Pflanzensoziologie. Springer-Verlag, Wien, 865 S.
- BRENK SYSTEMPLANUNG (1996): Grundsatzentscheidung über die Sanierung der Absetzanlagen und Halden am Standort Seelingstädt - *Bericht, Aachen*
- BRÜMMER, G. W. & WELP, G. (2001): Mobile und mobilisierbare Fraktionen anorganischer Schadstoffe in Böden: Konzeptionelle Grundlagen und Analysenbefunde. *Mitteilungen Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **96** (1), 163-164
- BRÜMMER, G. W., WELP, G., LIEBE, F. & KEPPLER, J. (1998): Mobile und mobilisierbare Fraktionen anorganischer Schadstoffe in Böden. *DVWK – Schriften* **122**, 403-419
- BÜHL, A. & ZÖFEL, P. (2000): SPSS Version 10 – Einführung in die moderne Datenanalyse unter Windows. 7. Aufl., Addison-Wesley-Verlag München, 734 S.
- C & E – CONSULTING & ENGINEERING GMBH (1995): Studie zur Ermittlung der Historie des Haldenaufbaus im Umfeld der IAA Culmitzsch und Trünzigt – *Bericht, Chemnitz*

- CANNON, H. L. (1957): Plants and methods of botanical prospecting for uranium deposits on the Colorado Plateau. *US Geol. Survey Bull.* **1030-M**, 399-516
- CANNON, H. L. (1960a): *US Geol. Survey Bull.* **1085-A**, 1-50, zitiert in ALLOWAY (1990)
- CANNON, H. L. (1960b): *Science* **132**, 591-598, zitiert in ALLOWAY (1990)
- CLARKSON, D. T. (1965): Calcium uptake by calcicole and calcifuge species in the genus *Agrostis* L. *J. Ecol. (Oxford)* **53**, 427-435
- DAVIES, B. E. (1999): Blei. In: ALLOWAY, B. J. (Hrsg.): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 131-149
- DELSCHEN, T. & RÜCK, F. (1997): Eckpunkte zur Gefahrenbeurteilung von schwermetallbelasteten Böden im Hinblick auf den Pfad Boden/Pflanze. *Bodenschutz* **2** (4), 114-121
- DHOUM, R. T. & EVANS, G. J. (1998): Evaluation of uranium and arsenic retention by soil from a low level radioactive waste management site using sequential extraction. *Applied Geochemistry*, **13**, 415-420
- DIAZ-BARRIENTOS, E., MADRID, L. & CARDO, I. (1999): Effect of flood with mine wastes on metal extractability of some soils of the Guadiamar river basin (SW Spain). *Sci. Total Environ.* **242**, 149-165
- DILLING, J., KAISER, K., HAUMAIER, L., ZECH, W. (2001): Schwermetallodynamik in Abdeckmaterialien von Bergbauhalden. *Mitteilungen Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **96** (1), 171-172
- DJINGOVA, R. & KULEFF, I. (1994): On the sampling of vascular plants for monitoring of heavy metal pollution. In MARKERT, B. (ed.): Environmental sampling for trace analysis. *VCH, Weinheim*, 395-414
- DMT – DEUTSCHE MONTAN TECHNOLOGIE GMBH (1994): Untersuchung der geohydraulischen und geochemischen Verhältnisse der Gauern- und Waldhalde. *Bericht, Essen*, 78 S.
- DOWDALL, M. & O'DEA, J. (1999): Speciation of ^{226}Ra , ^{238}U and ^{228}Ra in an upland organic soil overlying a uraniferous granite. *Radiochim. Acta* **87**, 109-114
- DUDEL, E. G., BRACKHAGE, C., DABRUNZ, M., PASSEK, U., ROTSCHE, J. & STOLZ, L. (1997): Freisetzung radioaktiver und nichtradioaktiver Elemente aus offenen und abgedeckten Bergbauhalden – Einflüsse auf eine land- und forstwirtschaftliche Nutzung. – *Abschlußbericht TU Dresden*, unveröff., 211 S.
- DUSHENKOV, S., VASUDEV, D., KAPULNIK, Y., GLEBA, D., FLEISHER, D., TING, K. C. & ENSLEY, B. (1997): Removal of uranium from water using terrestrial plants. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3468-3474
- EBBS, S. D., BRADY, D. J. & KOCHIAN, L. V. (1998): Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. *J. Exp. Bot.* **49**, 1183-1190
- EDWARDS, R., LEPP, N. W. & JONES, K. C. (1999): Weniger häufig vorkommende Elemente mit potentieller Bedeutung für die Umwelt. In: ALLOWAY, B. J. (Hrsg.): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 333-385
- EINAX, J. W. & NISCHWITZ, V. (2001): Inert sampling and sample preparation – the influence of oxygen on heavy metal mobility in river sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.* **371**, 643-651
- ERNST, W. H. O. (1974): Schwermetallvegetation der Erde. *Gustav Fischer Verlag, Stuttgart*, 194 S.

- ERNST, W. H. O. (1982): Schwermetallpflanzen. In KINZEL, H. (1982): Pflanzenökologie und Mineralstoffwechsel. *Ulmer, Stuttgart*, 472-506
- ERNST, W. H. O. & JOOSSE-VAN DAMME, E. N. G. (1983): Umweltbelastung durch Mineralstoffe. *Gustav Fischer Verlag, Jena*, 234 S.
- FEDERER, P. (1993): Verteilung und Mobilität der Schwermetalle Cadmium, Kupfer und Zink in anthropogen belasteten, kalkreichen Böden. *Dissertation Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*
- FIEDLER, H. J. & HÖHNE, H. (1984): Mengen- und Spurenelemente in Sproß und Rhizom von *Calamagrostis villosa* (CHAIX) J. F. GMELIN im Tharandter Wald. Mengen- und Spurenelemente. *Arbeitstagung, Leipzig 1984*, 94-101
- FIEDLER, H. J. & RÖSLER, H. J. (1993): Spurenelemente in der Umwelt. *Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart*, 385 S.
- FILIPINSKI, M. & GRUPE, M. (1990): Verteilungsmuster lithogener, pedogener und anthropogener Schwermetalle in Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **153**, 69-73
- FINCK, A. (1991): Pflanzenernährung in Stichworten. *Ferdinand Hirt Verlag (Gebrüder Bornträger), Berlin, Stuttgart*, 200 S.
- FLIEßBACH, A. & REBER, H. (1991): Auswirkungen einer langjährigen Zufuhr von Klärschlamm auf Bodenmikroorganismen und ihre Leistungen. In: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH: *Berichte aus der ökologischen Forschung* **6**, 327-358
- FÖRSTNER, U. & CALMANO, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Bagerschlamm. *Vom Wasser* **59**, 83-92
- FUTTERMITTELVERORDNUNG (2000): Vom 23. November 2000, BGBl I 2000, S. 1605 ff.
- GÄTH, S. (1998): Verhalten ausgewählter Schwermetalle im Boden nach langjähriger Anwendung von Müllkompost als Grundlage für die Entwicklung einer nachhaltigen Verwertung von Bioabfällen. *Z. f. Kulturtechnik und Landentwicklung* **39**, 75-80
- GÄTH, S., DÜRING, R. & HOSS, T. (2001): Anwendung organischer Abfälle auf differenziert bearbeiteten Böden – Auswirkungen auf den Haushalt ausgewählter Schwermetalle. *Mitteilungen Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **96** (2), 607-608
- GELETNEKY, J. & BÜCHEL, G. (2002): Die Ostthüringer Uranbergbauregion: Altlasten und deren Sanierung. *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver.*, **84**, 135-150
- GÖLDNER, W. (1966): Maßnahmen zur Steigerung der Erträge auf dem Dauergrünland der LPG Typ III „Neues Leben“ Wolfersdorf durch sachgemäßen Einsatz des anfallenden Geflügeldungs. *Hausarbeit an der Fachschule für Landwirtschaft „Theodor Roemer“, Stadtroda*, unveröff., 40 S.
- GÖLDNER, W. (1973): Intensivierung der Rekultivierungsflächen des WISMUTgebietes im Raum Wolfersdorf durch eine umfangreiche Futterproduktion. *Abschlussarbeit zur postgradualen Weiterbildung*, unveröff., 22 S.
- GÜNTHER, A., GEIPEL, G., ROßBERG, A., REICH, T. & BERNHARD, G. (2000): Untersuchungen zur chemischen Speziation von Uran (VI) in Pflanzen. *Poster Botanikertagung Jena 2000*
- HASSELBACH, G. & v. BOGUSLAWSKI, E. (1991): Bodenspezifische Einflüsse auf die Schwermetallaufnahme der Pflanzen und Einordnung der Ergebnisse in Bodenschutznormen. In: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH: *Berichte aus der ökologischen Forschung* **6**, 126-179

- HEIN, H. & KUNZE, W. (1994): Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie: Von der Laborgestaltung bis zur Dateninterpretation. *VCH-Verlag, Weinheim*, 263 S.
- HINTERMAIER-ERHARD, G. & ZECH, W. (1997): Wörterbuch der Bodenkunde. *Ferdinand Enke Verlag Stuttgart*, 338 S.
- HOCK, B. & ELSTNER, E. F. (Hrsg.) (1995): Schadwirkungen auf Pflanzen: Lehrbuch der Pflanzentoxikologie. *Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin*, 444 S.
- HORNBURG, V. (1991): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. *Bonner Bodenkundliche Abhandlungen* **2**, 228 S.
- HORNBURG, V. & LUER, B. (1999): Vergleich zwischen Total- und königswasserextrahierbaren Elementgehalten in natürlichen Böden und Sedimenten. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **162**, 131-137
- HORNBURG, V., WELP, G. & BRÜMMER, G. W. (1995): Verhalten von Schwermetallen in Böden. 2. Extraktion mobiler Schwermetalle mittels CaCl_2 und NH_4NO_3 . *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **158**, 137-145
- HOWE, S. E., DAVIDSON, C. M. & MCCARTNEY, M. (1999): Operational speciation of uranium in inter-tidal sediments from the vicinity of a phosphoric acid plant by means of the BCR sequential extraction procedure and ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 163-168
- IRGOLIC, K. J. (1994): Arsen: Bindungsformen in Böden, löslichkeitsbestimmende Faktoren, Erfassung aktuell gelöster und mobilisierbarer Anteile. In: KREYSA, G. & WIESNER, J. (Hrsg.): Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium. *DEHEMA, Frankfurt*, 181-196
- JAPENGA, J., DALENBERG, J. W., WIERSMA, D., SCHELTENS, S. D., HESTERBERG, D. & SALOMONS, W. (1992): Effect of liquid animal manure application on the solubilization of heavy metals from soil. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **46**, 25-39
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. (1992): Trace elements in soils and plants. *CRC Press, Boca Raton (FL)*, 365 S.
- KHAN, D. E. & FRANKLAND B. (1984): zitiert in DAVIES, B. E. (1999): Blei. In: ALLOWAY, B. J. (Hrsg.): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 131-149
- KIEKENS, L. (1999): Zink. In: ALLOWAY, B. J. (Hrsg.): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 309-331
- KLEBER, A., MAILÄNDER, R. & ZECH, W. (1998): Stratigraphic approach to alteration in mineral soils: The heavy metal example. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62**, 1647-1650
- KRAUß, M. (1997): Schwermetall-Bodenbelastung und Transfer Boden-Weizen in der Slowakei. *Diplomarbeit Univ. Bayreuth*, unveröff., 105 S.
- KRAUSS, M., WILCKE, W., KOBZA, J. & ZECH, W. (2002): Predicting heavy metal transfer from soil to plant: potential use of Freundlich-type functions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **165**, 3-8
- KUPSCH, H. (1999): Organika. In: SÄCHSISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT UND LANDWIRTSCHAFT (Hrsg.): Leitfaden Uranbergbausanierung. Wegweiser für den Umgang mit radioaktiv kontaminierten Materialien, Flächen, Bergehalden und Absetzanlagen aus dem

- Altbergbau. *Materialien zu Strahlenschutz/Umweltradioaktivität*, Anlage 5b, 1-10
- KUTSCHERA, L. & LICHTENEGGER, E. (1992): Wurzelatlas mitteleuropäischer Grünlandpflanzen, Band 1, Monocotyledonae, *Gustav Fischer Verlag*, 1992, 516 S.
- KUTSCHERA, L., LICHTENEGGER, E. & SOBOTIK, M. (1992): Wurzelatlas mitteleuropäischer Grünlandpflanzen, Band 2, Dicotyledonae, *Gustav Fischer Verlag*, 1992, 851 S.
- LAKSHMANAN, A. R. & VENKATESWARLU, K. S. (1988): Uptake of uranium by vegetables and rice. *Water Air Soil Pollut.* **38**, 151-155
- LARCHER, W. (1994): Ökophysiologie der Pflanzen. *Ulmer, Stuttgart*, 394 S.
- LEITERER, M., EINAX, J., LÖSER, C. & VETTER, A. (1997): Trace analysis of metals in plant samples with inductively coupled plasma – mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* **359**, 423-426
- LEWANDOWSKI, J., LEITSCHUH, S. & KOß, V. (1997): Schadstoffe im Boden: Eine Einführung in Analytik und Bewertung. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 339 S.
- LIEBE, F., WELP, G. & BRÜMMER, G. W. (1997): Mobilität anorganischer Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens. *Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz* **2**, Essen, 383 S.
- LOMBI, E., SLETTEN, R. S. & WENZEL, W. W. (2000): Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils. *Water Air Soil Pollut.* **124**, 319-332
- LÜBBEN, S. & SAUERBECK, D. (1991): Transferfaktoren und Transferkoeffizienten für den Schwermetallübergang Boden-Pflanze. In: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH: *Berichte aus der ökologischen Forschung* **6**, 180-223
- MACHELETT, B. (1988): Chrom in Böden und Pflanzen. In: ANKE, M., BRÜCKNER, C., GÜRTLER, H. & GRÜN, M. (Hrsg.): Mengen- und Spurenelemente – Arbeitstagung 1988, Leipzig
- MARSCHNER, B., ROGALLA, A., HACK, A. & WILHELM, M. (2001): Zusammenhänge zwischen Schwermetallbindungsformen in Böden und ihrer Verfügbarkeit in künstlichen und realen Verdauungssystemen. *Mitteilungen Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **96** (2), 755-756
- MARSCHNER, H. (1995): Mineral nutrition of higher plants. *Academic press, London*, 889 S.
- MARSCHNER, P., JENTSCHKE, G. & GODBOLD, D. L. (1998): Cation exchange capacity and lead sorption in ectomycorrhizal fungi. *Plant and Soil* **205**, 93-98
- MCGRATH, S. P. (1999): Chrom und Nickel. In: ALLOWAY, B. J. (Hrsg.): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 183-210
- MORTVEDT, J. J. (1994): Plant and soil relationships of uranium and thorium decay series radionuclides - a review. *J. Environ. Qual.* **23**, 643-650
- NIRDOSH, I. (1999): Leaching of uranium and ²²⁶Ra from low-level radioactive waste from Port Hope, Ontario. *Can. J. Chem. Engineering* **77**, 508-514
- NISSEN, P. (1996): Uptake Mechanisms. In: WAISEL, Y., ESHEL, A. & KAFKAFI, U.: Plant roots, the hidden half. *Marcel Dekker, New York*, 511-527
- O'NEILL, P. (1999): Arsen. In: ALLOWAY, B. J. (Hrsg.): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 113-129

- PRÜß, A. (1992): Vorsorgewerte und Prüfwerte für mobile und mobilisierbare, potentiell ökotoxische Spurenelemente in Böden. *Verlag Ulrich E. Grauer, Wendlingen*, 145 S.
- RAU, D. & DAENECKE, R. (1995): Rekultivierung und Sanierung im ehemaligen Uranerzabbaugebiet der Wismut im Raum Ronneburg/Ostthüringen - Ekkursion G. In: Exkursionsführer zur Jahrestagung 1995 in Halle - *Mitteilungen Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **77**, 311-338
- ROH, Y., LEE, S. R., CHOI, S.-K., ELLES, M. P. & LEE, S. Y. (2000): Physicochemical and mineralogical characterization of uranium-contaminated soils. *Soil and Sediment Contamination*, **9** (5), 463-486
- SÄNGER, H. (1995): Flora and vegetation on dumps of uranium mining in the southern part of the former GDR. *Acta soc. Bot. Pol.* **64**, 409-418
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1998): Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Aufl., *Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart*, 494 S.
- SCHIMMING, C.-G. (1990): Metalle. In: BLUME, H.-P. (Hrsg.): Handbuch des Bodenschutzes: Bodenökologie und Bodenbelastung; vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen. *Ecomed-Verlag, Landsberg/Lech*, 258-304
- SCHLICHTING, E., BLUME, H.-P. & STAHR, K. (1995): Bodenkundliches Praktikum. *Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin, Wien*, 295 S.
- SCHRAMM, H. (1993): Bodenlandschaften Thüringens i. M. 1: 500000 – Thüringer Landesanstalt für Geologie Weimar (unveröff.)
- SCHULTE, A. & BEESE, F. (1994): Adsorptionsdichte-Isothermen von Schwermetallen und ihre ökologische Bedeutung. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **157**, 295-303
- SCHULTE, A. & BLUM, W. E. H. (1997): Schwermetalle in Waldökosystemen. In: MATSCHULLAT, J., TOBSCHALL, H. J. & VOIGT, H.-J. (Hrsg.): Geochemie und Umwelt. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 53-74
- SCHULZE, G. (1993): Bestandsaufnahme und Charakterisierung der stofflichen Auswirkungen des Uranerzbergbaus und der Uranerzaufbereitung (Standort Seelingstädt) am Beispiel des Wasserpfades. In: MUSEUM FÜR NATURKUNDE DER STADT GERA (Hrsg.): Altlasten des Uranerzbergbaus und der Uranerzaufbereitung. *Veröff. Museum Gera - Naturwiss. Reihe* **20**, 40-73
- SHEPPARD, S. C. & EVENDEN, W. G. (1992): Bioavailability indices for uranium: Effect of concentration in eleven soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **23**, 117-124
- SHEPPARD, S. C., EVENDEN, W. G. & ANDERSON, A. J. (1992): Multiple assays of uranium toxicity in soil. *Environ. Toxicol. Water Qual.* **7**, 275-294
- SHUMAN, L. M. (1985): Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* **140** (1), 11-22
- SIEGHART, H. (1987): Schwermetall- und Nährelementgehalte von Pflanzen und Bodenproben schwermetallhaltiger Halden im Raum Bleiberg in Kärnten (Österreich). I. Krautige Pflanzen. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **150**, 129-134
- SMITH, K. A. & PATERSON, J. E. (1999): Mangan und Cobalt. In: ALLOWAY, B. J. (Hrsg.): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 241-263
- STEUBING, L., HANEKE, J., BIERMANN, J. & GNITKE, J. (1989): Urangelhalte in Pflanzen, Bodenwasser und Bodenproben im Anomaliengebiet um Aigendorf. *Angew. Botanik* **63**, 361-374

- STRAHLENSCHUTZKOMMISSION (1992): Strahlenschutzgrundsätze für die Verwahrung, Nutzung oder Freigabe von kontaminierten Materialien, Gebäuden, Flächen oder Halden aus dem Uranbergbau. - Empfehlungen der Strahlenschutzkommission. *Veröff. d. SSK*, **23**, G. Fischer Verlag, Stuttgart
- STÜNZI, H. (1998): Spurenelemente in Wiesenpflanzen. *Agrarforschung* **5**; 69-72
- SWATON, T., RINKLEBE, J., TANNEBERG, H., JAHN, R., WELLER, M. & STRING, P. (2001): Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Auenböden der Saale-Elbe-Mündung. *Mitteilungen Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **96** (1), 297-298
- TESSIER, A., CAMPBELL, P. G. C., BISSON, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytische Chemie*, **51** (2), 844-851
- THIELE S. & LEINWEBER P. (2001): Parameterization of Freundlich adsorption isotherms for heavy metals in soils from an area with intensive livestock production. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **164**, 623-629
- TLL – THÜRINGER LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT (1998): Richtwerte für die Bewertung der Kalkversorgung und Nährstoffgehalte des Bodens
- TLUG (2001): Sanierung der ehem. Uranerzbergwerke/Aufbereitungsanlagen in Ostthüringen – Teil 1 Grundwasserüberwachung während der Sanierung. *Fachstandpunkte TLU-04*
- ULLRICH, B. (1997): Chemische Prozesse im Ökosystem-Kompartiment Boden. In: MATSCHULLAT, J., TOBSCHALL, H. J. & VOIGT, H.-J. (Hrsg.) (1997): Geochemie und Umwelt. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 39-51
- UMWELTBUNDESAMT (2001): Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden. *Umweltbundesamt Texte*, **59/01**, 126 S.
- UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG (1993): Dritte Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten anorganischer Schadstoffe im Boden (VwV Anorganische Schadstoffe)
- VDLUFA (1991): Methodenbuch Band I, Bodenuntersuchungen. *VDLUFA-Verlag, Oldenburg*
- WELP, G. (2001): Radionuklide. Noch unveröffentlicher Auszug der 15. Auflage des SCHEFFER/SCHACHTSCHABEL-Lehrbuch der Bodenkunde. *Ferdinand Enke Verlag Stuttgart*
- WELP, G. & BRÜMMER, G. W. (1999): Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **162**, 155-161
- WELP, G., LIEBE, F. & BRÜMMER, G. W. (1999): Mobilität von Schwermetallen in Böden und ihre Verfügbarkeit für Pflanzen. *Berichte des Umweltbundesamtes* **1/99**, 28-39
- WELP, G., HAMER, M., BRÜMMER, G. W. & LICHTFUß, R. (1995): Mobilität und Bindungsformen von Cd, Cr, As, und V in urbanen Böden unterschiedlicher Belastung. *Mitteilungen Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **76**, 487-490
- WELP, G., THOME, A., HAMER, M. & BRÜMMER, G. W. (1996): Untersuchungen zum Schwermetall-Transfer Boden/Pflanze auf Silomaisflächen und Dauergrünland im Raum Mechernich. *Abschlussbericht Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen*, 89 S.

- WESOLY, M. (1998): Statistische Bewertung von Probenahmestrategien bei der Bodenbeprobung. *Diplomarbeit Univ. Jena, unveröff.*, 75 S.
- WHICKER, F. W. & SCHULTZ, V. (1982): Radioecology: Nuclear Energy and the Environment, Bd. 1. CRC. *Boca Raton/Fl*
- WHICKER, F. W., HINTON, T. G., ORLANDINI, K. A. & CLARK, S. B. (1999): Uptake of natural and anthropogenic actinides in vegetable crops grown on a contaminated lake bed. *J. Environ. Radioactivity* **45**, 1-12
- WILCKE, W., GUSCHKER, CH., KOBZA, J. & ZECH, W. (1999): Heavy metal concentrations, partitioning, and storage in slovak forest and arable soils along a deposition gradient. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **162**, 223-229
- WISMUT (1996): WISMUT-Umweltkataster, unveröff.
- WISMUT (1999): Chronik der WISMUT, 2738 S.
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G. W. (1989): Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilungen Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **59**, 505-515
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G. W. (1991a): Chemische Extraktion zur Bestimmung der Schwermetallbindungsformen in Böden. In: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH: *Berichte aus der ökologischen Forschung* **6**, 62-91
- ZEIEN, H. & BRÜMMER, G. W. (1991b): Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels sequentieller Extraktionen. *Mitteilungen Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* **66**, 439-442
- ZHANG, Y.-J., BRYAN, N. D., LIVENS, F. R. & JONES, M. N. (1996): Complexing of metal ions by humic substances. In GAFFNEY, J. S., MARLEY, N. A. & CLARK, S. B. (eds.): Humic and fulvic acids – isolation, structure and environmental role. *American Chemical society, Washington DC*, 194-206

10. Anhang

Anmerkungen zu den nachfolgenden Tabellen: Die Beprobung der Böden erfolgte horizontgetreu. Normalerweise lag ein Graswurzelfilz-Ah-jlCv1-jlCv2-jlCv3-Profil vor, wobei die jlCv-Horizonte künstlich festgelegte Tiefenintervalle darstellen, die nicht auf natürlicher Horizontbildung beruhen. Es gab jedoch auch wenige Ausnahmen von dieser Horizontfolge. So existiert im Bereich von Parzelle 21 kein Graswurzelfilz, dafür aber ein 20 cm mächtiger Ah-Horizont. Daher wurde hier von 0 bis 20 cm Tiefe auch nur ein Intervall beprobt (bei den normalen Profilen konnten im Gegensatz dazu für denselben Tiefenbereich drei Horizonte ausgewiesen und beprobt werden: Der Graswurzelfilz, ein weniger mächtiger Ah- und der jlCv1-Horizont). Demzufolge wurden z. B. bei der Berechnung der gemittelten Bodentiefenprofile die Werte für die Ah-Probe der Parzelle 21 dreimal verrechnet: Für den gemittelten Graswurzelfilz, für den gemittelten Ah-Horizont und für den gemittelten jlCv1-Horizont. Daher treten in den Tabellen A 1 bis A 9 für die ersten drei Horizonte der Parzelle 21 dreimal dieselben Werte für die ammoniumnitratlöslichen und königswasserextrahierbaren Gehalte auf. Die Werte ändern sich in diesem Fall erst mit dem vierten Horizont (20 bis 50 cm Tiefe).

Im Bereich der Halde Sorge-Settendorf waren bei der Beprobung der sieben Profile 27 bis 33 keine Ah-Horizonte zu erkennen. Daher wurde hier nach dem Graswurzelfilz der Tiefenbereich von 0 bis 20 cm Tiefe einheitlich beprobt. Bei der Messung der C_{org} -Gehalte im Labor stellte sich aber heraus, dass offenbar doch Ah-Horizonte vorlagen. Diese konnten wahrscheinlich aufgrund der starken Niederschläge vor und während der Bodenprobenahme auf der Halde Sorge-Settendorf im Feld nicht erkannt werden, die Feuchtigkeit überdeckte die Horizontgrenzen. Der beprobte Abschnitt wurde daher bei den betroffenen sieben Profilen als jlCvAh-Horizont bezeichnet, dessen zugehörige Werte nach demselben Prinzip verrechnet wurden, wie oben im Falle des Profils 21 beschrieben.

In den Tabellen A 10 bis A 17 treten für Arsen, Kobalt und Blei in wenigen Fällen und für Cadmium häufiger negative Werte für die Residualfraktion auf. Dies ist auf die Berechnung der Residualfraktion durch Subtraktion der ersten sechs Fraktionen der sequentiellen Extraktion von den Königswassergehalten zurückzuführen: Sobald die sechs Fraktionen zusammen größer als der pseudototale Gehalt sind, entstehen negative Werte für die Residualfraktion. Dies ist insbesondere bei geringen Cadmium-Gesamtgehalten häufiger der Fall und auf die dann stärkeren Auswirkungen der Fehlersummierung bei der sequentiellen Extraktion zurückzuführen.

Tab. A 1:	Arsenkonzentrationen in Böden und Pflanzen	150
Tab. A 2:	Bleikonzentrationen in Böden und Pflanzen	151
Tab. A 3:	Cadmiumkonzentrationen in Böden und Pflanzen	152
Tab. A 4:	Chromkonzentrationen in Böden und Pflanzen	153
Tab. A 5:	Kobaltkonzentrationen in Böden und Pflanzen	154
Tab. A 6:	Kupferkonzentrationen in Böden und Pflanzen	155
Tab. A 7:	Nickelkonzentrationen in Böden und Pflanzen	156
Tab. A 8:	Urankonzentrationen in Böden und Pflanzen	157
Tab. A 9:	Zinkkonzentrationen in Böden und Pflanzen	158
Tab. A 10:	Arsenbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen	159
Tab. A 11:	Bleibindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen	160
Tab. A 12:	Cadmiumbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen	161
Tab. A 13:	Kobaltbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen	162
Tab. A 14:	Kupferbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen	163
Tab. A 15:	Nickelbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen	164
Tab. A 16:	Uranbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen	165
Tab. A 17:	Zinkbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen	166
Abb. A 1:	Körnungssummenkurve Profil 18	167
	Isothermen-Gleichungen	168

Tab. A 1: Arsenkonzentrationen in Böden (KW = Königswasserextraktion, AN = Ammoniumnitratextraktion) und Pflanzen

Parzelle	Bodenkonzentrationen								Pflanzenkonzentrationen							
	1. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	1. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	2. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	2. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	3. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	3. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	4. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	4. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Gras [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Klee [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Löwenzahn [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Schafgarbe [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Gras [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Klee [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Löwenzahn [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Schafgarbe [µg/kg] = [ppb]
1	74,0	149	238	7,04	290	7,04	272	40,3	202	613		1197	90,7	354	78,1	394
2	74,8	116	210	12,3	210	12,3	227	7,04	78,1	78,1	78,1	629	78,1	78,1	78,1	199
3	55,7	213	229	22,0	179	7,04	185	7,04	78,1	78,1	96,8	103	78,1	78,1	78,1	78,1
4	105	353	267	14,4	247	7,04	224	8,17	78,1	78,1	154	83,1	78,1	78,1	78,1	78,1
5	53,9	188	223	19,8	188	18,4	158	14,1	78,1	380	78,1	153	78,1	78,1	78,1	78,1
6	42,3	632	55,2	21,1	77,0	10,0	177	8,64	78,1	351	284		78,1	230	78,1	
7	75,5	142	154	27,4	159	25,7	142	7,14		460	542		78,1	636	78,1	391
8	107	172	153	46,3	134	8,65	151	10,2	78,1	78,1	78,1	167	84,2		78,1	287
9	126	477	230	46,3	211	13,4	225	12,1	78,1	78,1	78,1	78,1	103	531	78,1	78,1
10	95,6	216	198	26,2	181	11,2	186	8,53	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	229	78,1	103
11	67,8	295	86,4	13,7	119	7,04	111	9,77	78,1	198	118	90,9	78,1	107	78,1	80,8
12	76,7	117	161	22,5	200	7,04	256	8,57	124	78,1	78,1		111	325	78,1	
13	45,4	173	57,3	17,1	59,8	7,04	82,4	7,04	78,1	197	176		78,1	376	78,1	78,1
14	63,6	236	225	25,7	197	7,04	238	7,04	78,1	78,1	119	78,1	78,1	78,1	78,1	325
15	84,6	260	195	43,6	195	10,5	174	7,04	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1
16	67,5	262	107	15,4	122	9,58	108	7,04	78,1	78,1	94,4	78,1	78,1	209	78,1	78,1
17	50,3	136	95,5	25,8	113	7,15	69,8	7,04	78,1	78,1	78,1	261	78,1	78,1	78,1	277
18	117	261	259	49,2	291	13,3	123	16,6	79,0	85,3			119	78,1	900	
19	82,4	196	105	26,0	132	7,04	275	7,85	78,1		78,1		78,1	78,1	361	404
20	121	192	200	21,5	177	11,7	176	8,92	78,1	110	163	175	78,1	237	78,1	78,1
21	79,4	54,1	79,4	54,1	79,4	54,1	106	11,5	78,1	127	296	216	78,1	78,1	78,1	78,1
22	76,2	164	119	23,2	113	11,4	104	17,7		78,1	186		78,1	478	78,1	
23	118	106	175	11,9	221	7,04	182	7,04	78,1	140	114	219	78,1	78,1	78,1	78,1
24	148	129	241	21,4	274	7,11	171	7,04	78,1		78,1	87,9	78,1	232	78,1	78,1
25	66,6	183	116	24,9	96,1	17,6	129	11,0	78,1	78,1	88,4	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1
26	68,2	134	189	13,7	168	7,81	227	7,04	78,1	78,1	78,1	96,8		692	354	395
27	56,3	129	135	10,0	135	10,0	138	7,04	307	78,1	104		179	338	270	
28	57,3	193	118	14,2	118	14,2	121	7,04	78,1	78,1	78,1		239	361	705	
29	60,4	104	171	13,3	171	13,3	204	7,04	78,1	421	350	200	632	324	4563	
30	86,1	150	167	12,7	167	12,7	167	7,04	78,1	78,1	78,1	116	78,1	288		
31	31,8	267	117	19,2	117	19,2	136	11,0	78,1	136	507	78,1	78,1	78,1	78,8	
32	124	481	254	56,7	254	56,7	217	10,8	78,1		78,1	78,1	116	78,1	281,3	593
33	87,7	233	216	37,0	216	37,0	239	10,0	78,1	78,1	78,1		78,1	223	147	760
34	93,8	407	144	112	225	13,4	192	7,31	869	78,1	241		263	530	428	
Mittelwert	80,6	221	167	27,3	172	14,4	173	10,0	115	152	150	201	101	239	153	408
Standardabw.	27,3	124	60,7	20,0	60,8	12,1	54,6	6,04	145	140	122	266	48,0	195	145	878
Median	75,8	190	169	21,8	174	10,9	175	8,01	78,1	78,1	91,4	93,9	78,1	209	78,1	91,8
Minimum	31,8	54,1	55,2	7,04	59,8	7,04	69,8	7,04	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1
Maximum	148	632	267	112	291	56,7	275	40,3	869	613	542	1197	263	705	4563	
MAD	18,3	58,1	52,7	7,45	44,3	3,73	47,4	0,97			13,3	15,7		131		13,7

Tab. A 2: Bleikonzentrationen in Böden (KW = Königswasserextraktion, AN = Ammoniumnitratextraktion) und Pflanzen

Parzelle	Bleikonzentrationen								Pflanzenkonzentrationen							
	1. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	1. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	2. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	2. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	3. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	3. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	4. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	4. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Gras [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Klee [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Löwenzahn [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Schafgarbe [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Gras [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Klee [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Löwenzahn [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Schafgarbe [µg/kg] = [ppb]
1	57,3	29,6	91,1	4,76	96,5	6,94	116	4,76	51,9	998		639	285	134	862	859
2	62,5	35,8	96,3	16,8	96,3	16,8	103	4,76	51,9	1017	51,9	886	240	51,9	1096	277
3	52,9	15,6	75,3	4,76	86,1	4,76	79,1	4,76	51,9	326	51,9	437	756	51,9	724	153
4	60,1	140	94,3	4,76	84,1	4,76	71,1	4,76	51,9	333	51,9	51,9	186	51,9	598	163
5	54,5	74,1	91,1	4,76	91,5	4,76	97,3	31,0	51,9	565	51,9	633	338	51,9	1187	349
6	30,7	62,9	34,7	15,6	47,3	4,76	85,1	5,32	51,9	395	64,4		215	51,9	785	
7	52,7	24,1	68,5	14,8	61,1	13,0	51,7	8,86		901	489		232	152	1075	515
8	67,3	17,2	91,9	50,8	84,5	8,69	56,1	4,76	51,9	191	56,2	359	123		998	69,9
9	69,5	23,4	2307	4,77	69,1	9,45	78,9	44,6	51,9	319	333	117	204	59,9	538	89,6
10	71,9	118	76,9	51,4	64,9	27,8	71,9	25,6	51,9	411	1575	485	307	56,2	1079	256
11	28,6	36,6	12,1	4,76	8,33	4,76	9,43	4,76	51,9	1092	1105	736	217	128	731	51,9
12	53,7	9,61	55,3	46,9	54,9	13,0	69,1	4,76	51,9	425	456		212	205	650	
13	43,1	4,76	23,6	4,76	55,1	16,7	215	4,76	51,9	604	592		317	51,9	1050	214
14	63,5	11,3	86,1	4,76	209	7,30	83,7	4,76	51,9	763	104	814	175	51,9	51,9	221
15	61,1	22,0	79,3	8,67	115	25,4	63,7	14,0	51,9	654	362	200	543	205	55,7	86,7
16	43,1	23,4	33,5	9,29	41,9	5,25	31,6	4,76	51,9	915	538	145	164	51,9	91,6	54,3
17	45,1	5,78	33,2	10,2	31,7	4,76	38,9	7,56	51,9	451	153	118	288	51,9	333	376
18	57,1	45,3	93,1	23,1	75,3	9,51	17,5	4,76	51,9	727			183	202		1958
19	49,1	24,6	45,3	13,1	53,7	4,76	100	6,93	96,3		51,9		197	51,9	1543	97,6
20	45,1	25,4	45,5	9,27	43,7	4,76	70,5	4,76	51,9	575	650	51,9	130	51,9	176	51,9
21	31,5	4,76	31,5	4,76	31,5	4,76	26,0	4,76	51,9	774	261	314	106	51,9	589	250
22	38,9	31,4	31,3	12,1	24,8	4,76	20,1	4,76		296	249		159	182	311	
23	65,7	35,4	83,9	13,9	84,7	10,5	83,5	4,76	51,9	589	193	205	179	204	244	3655
24	69,3	58,9	77,9	13,3	95,7	23,8	58,5	20,7	51,9		225	1605	287	78,3	496	83,9
25	45,7	18,5	29,1	4,76	24,6	4,76	28,7	4,76	51,9	426	51,9	524	203	51,9	329	103
26	89,6	49,0	175	39,7	133	7,20	166	16,2	51,9	349	363	744		1123	2071	2212
27	86,6	60,0	144	15,1	144	15,1	133	4,76	218	498	487		1128	1543	2439	
28	65,0	24,3	146	21,8	146	21,8	138	8,11	51,9	298	418		1135	1038	2567	
29	67,0	17,6	115	12,4	115	12,4	213	35,1	97,5	295	373		973	858	2301	5977
30	66,4	25,7	123	6,16	123	6,16	129	8,48	82,6	484	359		1485	866	2036	
31	42,6	7,77	85,6	4,76	85,6	4,76	139	31,3	51,9	261	587		1057	801	2117	
32	85,6	73,3	121	114	121	114	98,2	49,2	182		213	215	1472	937	2003	2572
33	75,6	69,6	113	99,4	113	99,4	108	44,1	68,6	348	268		1095	1107	2057	2229
34	70,6	36,1	106	25,1	116	45,7	245	30,0	251	391	473		1456	1011	2352	
Mittelwert	57,9	37,1	145	20,4	83,2	16,8	91,1	13,8	71,7	538	352	464	486	350	1077	882
Standardabw.	15,5	30,7	384	25,6	42,5	24,5	56,9	13,8	49,9	249	325	379	452	441	794	1426
Median	58,7	25,6	84,8	12,3	84,6	8,00	81,3	5,04	51,9	451	301	398	240	128	862	235
Minimum	28,6	4,76	12,1	4,76	8,33	4,76	9,43	4,76	51,9	191	51,9	51,9	106	51,9	51,9	51,9
Maximum	89,6	140	2307	114	209	114	245	49,2	251	1092	1575	1605	1485	1543	2567	5977
MAD	10,7	10,8	29,7	7,50	30,3	3,24	28,2	0,28		139	187	247	76,3	75,9	533	150

Tab. A 3: Cadmiumkonzentrationen in Böden (KW = Königswasserextraktion, AN = Ammoniumnitratextraktion) und Pflanzen

Parzelle	Bodenkonzentrationen								Pflanzenkonzentrationen							
	1. Horizont KW	1. Horizont AN	2. Horizont KW	2. Horizont AN	3. Horizont KW	3. Horizont AN	4. Horizont KW	4. Horizont AN	1. Ernte Gras	1. Ernte Klee	1. Ernte Löwenzahn	1. Ernte Schafgarbe	2. Ernte Gras	2. Ernte Klee	2. Ernte Löwenzahn	2. Ernte Schafgarbe
	[mg/kg] = [ppm]	[µg/kg] = [ppb]	[mg/kg] = [ppm]	[µg/kg] = [ppb]	[mg/kg] = [ppm]	[µg/kg] = [ppb]	[mg/kg] = [ppm]	[µg/kg] = [ppb]	[µg/kg] = [ppb]	[µg/kg] = [ppb]	[µg/kg] = [ppb]	[µg/kg] = [ppb]	[µg/kg] = [ppb]	[µg/kg] = [ppb]	[µg/kg] = [ppb]	[µg/kg] = [ppb]
1	9,1	176	19,3	657	20,9	1526	23,8	2577	447	170		5328	575	299	12242	7599
2	7,6	177	13,3	334	13,3	334	18,5	716	248	108	5444	2485	245	104	8853	6475
3	3,3	61,2	4,7	117	5,8	387	5,0	752	345	58,9	2362	1242	421	94,8	2317	2460
4	4,3	140	13,4	347	9,9	701	12,9	522	421	46,3	2683	5194	126	267	3826	6221
5	1,8	80,8	7,2	191	6,5	165	6,9	211	230	74,6	5566	1661	179	100	4429	3916
6	3,6	65,1	4,1	233	5,4	101	18,1	402	81,4	235	2839		178	89,3	2065	
7	6,0	131	7,6	130	6,7	153	4,3	73,4		59,0	3753		538	588	6720	5272
8	5,4	113	6,3	138	6,5	228	4,8	141	224	28,9	3251	1547	45,6		3094	2090
9	6,1	44,6	7,0	91,0	5,1	247	6,1	334	141	75,5	3411	1856	114	54,3	3695	2339
10	4,3	160	5,6	196	15,5	616	9,8	545	706	104	3442	2512	308	193	5196	5226
11	2,7	67,3	0,9	57,3	2,0	21,8	0,8	34,3	103	71,2	3388	776	110	90,0	2448	2304
12	3,9	124	4,8	129	12,5	231	14,7	535	231	86,0	4248		320	117	7029	
13	1,2	26,7	1,2	23,8	1,1	38,5	1,9	40,4	144	24,8	1462		97,1	24,4	1575	1216
14	10,0	122	5,5	137	7,4	358	10,2	735	270	45,9	3847	949	339	98,0	6180	4777
15	7,2	89,0	9,6	185	12,7	1261	9,8	1388	380	101	5696	2112	283	97,4	8979	4980
16	0,9	25,9	0,8	28,0	4,3	150	6,7	322	136	24,3	1881	1600	155	28,8	787	1252
17	5,1	109	2,6	55,0	0,9	62,8	4,6	213	290	36,4	3455	1468	269	98,4	5804	2711
18	91,4	612	34,2	1521	34,0	1961	3,3	190	917	557			898	613	12518	
19	3,8	153	3,4	155	5,6	89,6	16,9	424	313		4114		288	37,3	8874	6948
20	2,7	29,8	1,2	39,2	0,8	28,0	4,2	176	63,0	16,1	1522	1141	34,9	30,4	1247	2114
21	0,8	4,74	0,8	4,74	0,8	4,74	0,8	9,21	47,1	17,8	392	252	55,5	17,9	678	881
22	0,8	41,2	2,0	24,0	2,5	30,4	1,0	30,3		40,6	667		124	58,4	804	
23	6,2	214	9,2	233	7,5	122	7,3	126	163	92,7	6471	4489	302	492	6604	8885
24	4,6	228	9,7	258	10,6	160	7,4	113	217		4723	4138	627	205	9094	6601
25	0,8	12,4	0,8	9,48	0,8	7,75	0,8	19,9	16,5	14,8	492	508	40,7	15,3	694	1788
26	12,8	235	16,7	308	17,7	450	29,7	1002	616	246	4327	4466		324	8134	6375
27	8,1	114	10,2	183	10,2	183	14,4	386	256	149	4690		250	350	5461	
28	5,1	89,2	8,9	173	8,9	173	11,4	206	253	148	2132		458	159	3536	
29	10,9	104	12,2	212	12,2	212	13,1	560	422	133	3946		352	122	7810	5236
30	15,5	270	17,2	485	17,2	485	25,0	1392	686	296	5832		690	277	9262	
31	5,4	62,1	7,4	98,6	7,4	98,6	13,4	365	147	106	3250		192	245	4045	
32	5,7	83,2	6,1	142	6,1	142	5,0	171	326		2303	2341	179	102	3396	2748
33	9,1	140	10,6	331	10,6	331	10,7	351	459	87,9	3388		293	174	6278	4594
34	11,0	154	9,1	152	13,4	529	12,9	569	568	158	3921		503	312	7756	
Mittelwert	8,16	125	8,0	217	8,9	341	9,9	460	308	110	3403	2303	291	178	5118	4520
Standardabw.	15,1	109	6,8	269	6,9	438	7,3	513	211	109	1558	1571	205	158	3087	2753
Median	5,3	111	7,1	154	7,4	178	8,6	342	255	86,0	3426	1759	269	104	5196	4685
Minimum	0,8	4,74	0,8	4,74	0,8	4,74	0,8	9,21	16,5	14,8	392	252	34,9	15,3	678	881
Maximum	91,4	612	34,2	1521	34,0	1961	29,7	2577	917	557	6471	5328	898	613	12242	12518
MAD	2,5	47,1	3,3	79,2	4,0	144	4,4	210	116	46,7	982	740	143	73,5	2614	2100

Tab. A 4: Chromkonzentrationen in Böden (KW = Königswasserextraktion, AN = Ammoniumnitratextraktion) und Pflanzen

Parzelle	Bodenkonzentrationen								Pflanzenkonzentrationen							
	1. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	1. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	2. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	2. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	3. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	3. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	4. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	4. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Gras [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Klee [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Löwenzahn [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Schafgarbe [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Gras [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Klee [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Löwenzahn [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Schafgarbe [µg/kg] = [ppb]
1	26,7	<BG	28,6	<BG	22,3	<BG	24,9	<BG	374	2008		5110	1239	4211	703	9745
2	47,1	<BG	23,7	<BG	23,7	<BG	22,7	<BG	965	236	278	3062	735	315	409	517
3	30,6	<BG	26,8	<BG	19,0	<BG	18,7	20,4	616	712	429	970	1044	1124	285	907
4	16,5	<BG	20,6	<BG	19,3	<BG	22,6	<BG	580	746	421	1405	421	491	456	2251
5	17,3	<BG	18,3	<BG	16,3	15,4	20,3	<BG	3276	1662	467	1849	840	879	401	1245
6	13,1	<BG	20,7	<BG	26,4	<BG	28,6	92,0	1580	1592	641		840	5060	340	
7	28,6	22,8	29,4	26,8	22,7	<BG	22,6	<BG		1689	1924		728	4638	603	675
8	40,8	<BG	27,2	<BG	20,3	<BG	20,4	<BG	4457	647	227	735	310	306	1727	
9	12,5	<BG	15,7	<BG	16,6	<BG	16,5	<BG	1217	529	207	2663	428	874	463	268
10	12,7	<BG	15,6	<BG	17,8	<BG	15,9	<BG	2008	640	310	1148	832	1678	322	520
11	15,4	<BG	24,9	<BG	23,5	<BG	19,9	<BG	1612	2410	921	1798	742	7937	498	1945
12	20,0	<BG	26,4	<BG	25,6	<BG	27,9	<BG	1981	717	305		973	3282	582	
13	44,7	<BG	40,9	<BG	28,5	<BG	27,2	<BG	1557	2574	695		510	4032	501	980
14	32,4	<BG	25,4	<BG	20,0	<BG	20,6	<BG	998	732	455	821	860	557	810	275
15	14,1	<BG	19,4	<BG	18,2	<BG	20,3	<BG	513	1228	224	683	5692	6480	274	1126
16	16,6	<BG	24,8	<BG	23,0	<BG	24,5	<BG	2120	785	298	1076	803	1214	319	660
17	19,1	<BG	23,7	<BG	27,9	<BG	25,4	<BG	1653	1123	273	1160	918	2294	335	500
18	19,4	<BG	20,6	<BG	33,2	<BG	29,5	<BG	1788	739			7467	485		1292
19	23,9	<BG	29,2	<BG	28,1	<BG	26,5	<BG	1383		257		795	6204	893	370
20	16,1	<BG	28,9	<BG	28,4	<BG	28,9	<BG	1127	603	430	1014	446	1460	252	313
21	25,4	<BG	25,4	<BG	25,4	<BG	22,2	<BG	1529	1012	668	1424	437	1381	656	725
22	16,6	<BG	24,1	<BG	22,6	<BG	20,1	<BG		997	517		978	4664	372	
23	23,6	<BG	31,4	<BG	29,9	<BG	27,6	<BG	958	1258	652	1561	564	808	327	1156
24	21,3	<BG	26,6	<BG	27,6	<BG	26,5	<BG	1458		265	577	3745	7593	342	377
25	22,7	<BG	29,6	<BG	27,3	<BG	27,3	<BG	1997	1004	428	1853	458	2682	312	359
26	23,0	<BG	16,2	<BG	16,0	<BG	15,7	<BG	420	561	586	562		1435	767	1011
27	39,6	<BG	16,7	<BG	16,7	<BG	16,9	<BG	855	1035	798		886	1767	908	
28	18,0	<BG	18,2	<BG	18,2	<BG	17,8	<BG	1164	455	843		1519	759	1346	
29	35,0	<BG	21,4	<BG	21,4	<BG	18,9	<BG	747	663	355		727	2909	1405	6657
30	33,0	13,1	21,2	<BG	21,2	<BG	21,4	<BG	685	738	413		881	817	831	
31	15,5	<BG	23,9	<BG	23,9	<BG	16,9	<BG	651	535	3400		1202	617	876	
32	32,2	18,7	26,2	<BG	26,2	<BG	18,2	<BG	1091		296	473	837	1131	835	817
33	28,2	16,9	19,7	<BG	19,7	<BG	20,0	<BG	1545	456	806		834	659	726	2169
34	16,8	<BG	19,5	<BG	18,3	<BG	19,0	<BG	567	1328	724		1151	821	764	
Mittelwert	24,1		24,1		22,8		22,1		1358	1013	610	1497	1238	2462	582	1484
Standardabw.	9,50		5,35		4,50		4,19		845	572	605	1091	1510	2218	296	2104
Median	22,0		24,5		22,7		21,0		1191	746	429	1154	837	1435	498	862
Minimum	12,5		15,6		16,0		15,7		374	236	207	473	310	315	252	268
Maximum	47,1		40,9		33,2		29,5		4457	2574	3400	5110	7467	7937	1405	9745
MAD	6,05		3,80		3,70		3,35		453	257	160	445	141	859	185	406

Tab. A 5: Kobaltkonzentrationen in Böden (KW = Königswasserextraktion, AN = Ammoniumnitratextraktion) und Pflanzen

Parzelle	Bodenkonzentrationen								Pflanzenkonzentrationen							
	1. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	1. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	2. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	2. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	3. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	3. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	4. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	4. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Gras [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Klee [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Löwenzahn [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Schafgarbe [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Gras [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Klee [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Löwenzahn [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Schafgarbe [µg/kg] = [ppb]
1	16,6	52,0	35,5	18,9	45,6	40,1	49,4	127	46,8	241		306	49,8	175	154	276
2	14,2	53,4	30,9	12,3	30,9	12,3	35,9	14,5	32,9	84,0	77,0	191	29,8	88,0	111	157
3	17,6	60,5	27,8	22,9	36,3	67,6	41,4	228	25,3	218	92,6	152	70,9	190	103	375
4	22,3	139	30,5	24,1	39,7	132	45,9	76,8	24,4	256	145	193	42,2	143	192	239
5	13,7	127	35,1	46,7	37,0	12,2	32,5	33,7	34,3	263	123	139	39,8	216	167	229
6	12,6	86,0	18,3	23,8	23,0	6,97	29,9	9,83	21,8	254	76,7		40,4	100	62,3	
7	18,7	61,6	32,5	15,9	40,4	9,12	32,8	4,08		210	152		34,8	153	111	266
8	32,7	90,8	27,6	55,6	32,9	18,7	36,4	11,3	56,3	146	122	587	26,6	105	289	
9	16,7	60,6	37,2	22,9	39,0	60,7	37,7	103	31,5	254	134	174	36,1	197	183	199
10	17,6	132	31,4	78,3	43,2	108	33,4	124	75,4	280	164	212	81,5	306	248	235
11	41,7	408	70,5	42,9	95,8	31,7	80,7	14,3	49,7	476	303	267	100	885	306	444
12	22,9	78,7	34,0	19,8	39,1	5,63	74,0	14,2	37,6	230	84,0		59,9	186	180	
13	13,1	43,6	18,1	9,17	18,5	3,08	19,8	2,32	38,3	153	121		23,2	102	77,6	165
14	23,1	87,8	24,8	31,7	39,4	63,3	41,8	177	30,1	225	149	275	74,2	223	228	233
15	23,8	44,4	34,0	72,8	37,7	130	31,7	335	45,3	242	97,0	222	47,1	196	128	247
16	20,0	166	28,7	16,0	34,3	9,13	27,1	10,5	40,5	267	133	189	136	250	243	301
17	22,5	105	17,6	31,8	19,5	7,79	13,9	4,28	54,5	118	108	179	57,9	272	176	193
18	95,0	324	26,1	191	70,6	110	95,7	149	731				205	529	955	
19	16,3	84,4	23,4	33,9	29,1	3,35	39,0	5,33	22,5		79,8		33,1	201	177	258
20	16,6	78,3	22,9	19,7	32,2	6,15	26,4	16,9	23,2	310	158	198	41,2	246	169	263
21	24,1	31,4	24,1	31,4	24,1	31,4	26,4	11,0	62,2	461	218	268	31,1	398	188	346
22	27,6	83,4	20,9	45,0	22,7	17,3	23,4	9,01	496	231			535	401	198	
23	19,4	90,5	34,0	11,0	27,5	4,79	25,9	3,46	19,6	110	118	180	26,0	216	149	274
24	24,6	131	40,0	17,8	40,3	4,78	32,7	4,34	28,1		84,1	249	122	227	141	622
25	18,5	59,1	24,3	18,1	23,5	12,1	27,2	7,78	39,5	298	118	151	30,8	180	105	360
26	19,7	65,0	31,6	15,0	33,3	13,1	36,0	38,6	25,0	73,3	70,4	102		133	145	162
27	20,0	76,4	38,5	14,4	38,5	14,4	47,5	7,56	135	188	127		121	221	295	
28	27,9	46,3	34,7	18,6	34,7	18,6	48,9	5,77	116	191	168		183	279	469	
29	19,6	38,9	35,2	21,9	35,2	21,9	44,0	26,8	46,5	69,8	90,4		99,8	112	216	831
30	32,0	129	27,4	19,3	27,4	19,3	40,2	48,6	61,7	126	130		134	173	336	
31	13,9	62,0	28,5	11,4	28,5	11,4	45,5	8,65	34,0	154	106		135	126	433	
32	31,1	115	46,0	81,9	46,0	81,9	45,3	52,1	117		94,0	193	129	145	229	340
33	26,0	107	36,7	79,9	36,7	79,9	53,2	26,4	79,0	218	184		131	202	291	308
34	35,5	100	32,5	72,5	47,5	39,4	48,7	56,7	237	300	196		298	237	410	
Mittelwert	24,0	101	31,2	36,7	36,8	35,6	40,3	52,0	59,0	247	133	221	97,2	234	204	329
Standardabw.	14,3	75,6	9,58	34,9	14,3	38,6	16,7	75,5	50,7	139	51,5	99,8	100	149	100	193
Median	20,0	83,9	31,2	22,9	35,8	17,9	37,1	14,4	40,0	230	122	193	59,9	201	180	270
Minimum	12,6	31,4	17,6	9,17	18,5	3,08	13,9	2,32	19,6	69,8	70,4	102	23,2	88,0	62,3	157
Maximum	95,0	408	70,5	191	95,8	132	95,7	335	731		303	587	535	885	469	955
MAD	3,75	24,1	4,21	8,64	4,77	12,7	8,64	10,7	14,8	67,4	29,9	34,7	30,1	47,9	52,2	55,1

Tab. A 6: Kupferkonzentrationen in Böden (KW = Königswasserextraktion, AN = Ammoniumnitratextraktion) und Pflanzen

Kupfer	Bodenkonzentrationen								Pflanzenkonzentrationen							
	1. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	1. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	2. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	2. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	3. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	3. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	4. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	4. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Gras [mg/kg] = [ppm]	1. Ernte Klee [mg/kg] = [ppm]	1. Ernte Löwenzahn [mg/kg] = [ppm]	1. Ernte Schafgarbe [mg/kg] = [ppm]	2. Ernte Gras [mg/kg] = [ppm]	2. Ernte Klee [mg/kg] = [ppm]	2. Ernte Löwenzahn [mg/kg] = [ppm]	2. Ernte Schafgarbe [mg/kg] = [ppm]
1	45,6	315	82,6	214	81,1	44,0	86,0	28,6	6,47	8,65		12,8	12,4	8,61	15,8	15,8
2	40,6	293	57,8	209	57,8	209	59,3	23,5	6,83	7,69	13,6	15,8	9,08	7,28	14,8	14,2
3	41,7	426	73,8	507	78,1	227	83,5	274	6,74	8,27	13,9	11,0	12,5	8,42	13,3	12,1
4	41,3	254	60,1	233	68,5	60,1	75,3	94,6	5,68	7,80	13,5	16,3	7,26	7,95	11,1	32,0
5	27,8	227	63,6	169	57,5	153	52,0	84,3	8,58	6,51	10,9	11,3	9,68	8,56	12,9	7,86
6	28,1	413	19,6	119	24,9	61,9	47,2	43,8	7,41	7,49	9,44		9,18	8,64	13,4	
7	52,5	390	99,8	336	158	150	116	82,6		8,84	12,3		11,4	9,24	14,3	14,8
8	57,6	443	68,5	333	101	364	82,4	157	9,75	10,0	14,3	20,2	7,21		14,8	10,5
9	52,3	324	74,9	694	124	483	99,3	500	8,56	7,68	10,0	11,5	7,82	6,88	12,5	11,3
10	42,3	267	60,6	431	62,3	301	50,9	254	6,99	8,86	12,1	13,0	10,6	7,20	12,0	12,3
11	38,4	682	34,3	398	16,1	64,8	27,0	105	4,53	10,2	12,4	12,7	10,1	9,05	11,9	11,1
12	92,3	545	183	508	145	99,7	307	219	7,60	11,1	10,4		10,4	8,67	10,8	
13	43,6	342	46,1	302	49,4	128	70,3	103	9,40	8,52	12,8		8,00	8,07	13,9	8,76
14	60,0	357	70,0	610	104	192	80,3	232	6,39	9,13	10,6	12,9	8,93	8,84	14,2	12,9
15	67,5	307	86,4	437	60,1	220	59,1	270	6,82	7,27	9,21	11,7	11,2	7,88	14,6	13,1
16	58,0	670	80,3	633	82,8	422	73,1	484	6,88	9,16	10,8	12,4	10,2	7,76	12,4	12,4
17	61,6	585	69,7	693	84,2	422	45,5	52,0	8,16	7,84	9,63	12,1	8,96	7,71	11,1	11,0
18	70,1	538	84,6	590	106	158	57,5	90,2	9,48	9,28			11,4	7,11		15,5
19	45,1	401	55,4	171	79,9	110	78,2	42,3	9,12		11,5		10,0	7,24	15,2	13,1
20	47,8	389	68,8	337	53,9	130	69,1	107	5,55	7,42	10,3	12,6	7,41	7,96	12,8	12,4
21	71,6	356	71,6	356	71,6	356	58,2	130	5,06	10,5	10,4	11,2	6,07	8,05	11,4	12,1
22	53,4	530	73,6	517	71,5	272	40,4	207		10,7	7,68		8,49	8,70	11,2	
23	76,6	305	108	134	102	41,6	102	20,2	5,95	8,59	11,7	10,7	10,8	8,13	13,9	10,8
24	119	437	185	218	223	134	135	52,4	8,10		11,5	14,2	9,22	9,05	13,6	13,2
25	78,3	702	95,9	610	99,7	523	101	286	8,71	9,20	12,4	13,7	6,37	7,44	14,0	12,4
26	234	1617	256	888	232	573	266	378	12,9	15,3	19,3	22,8		8,85	18,0	13,7
27	107	738	222	742	222	742	187	161	11,1	13,6	16,0		8,48	7,80	14,5	
28	788	8383	202	971	202	971	201	216	16,4	13,1	17,9		14,7	7,77	17,7	
29	306	2235	298	1435	298	1435	334	857	16,4	9,85	21,2		11,6	7,68	20,0	24,4
30	393	3953	360	1265	360	1265	306	388	17,9	14,0	20,8		17,4	8,13	20,7	
31	1157	14565	197	1159	197	1159	228	310	13,9	10,4	15,5		12,7	7,85	18,4	
32	282	2720	484	2681	484	2681	275	601	13,9		16,4	17,3	10,7	7,29	15,2	13,2
33	231	2324	420	2486	420	2486	463	2074	18,3	13,1	20,5		12,8	8,52	17,3	19,7
34	883	13377	368	4559	390	2321	397	3074	17,4	12,8	20,5		10,0	8,29	15,1	
Mittelwert	170	1777	141	763	146	558	139	353	9,59	9,77	13,4	13,8	10,1	8,08	14,3	13,9
Standardabw.	263	3462	120	892	119	710	115	606	4,07	2,25	3,81	3,20	2,38	0,63	2,53	4,91
Median	60,8	440	81,5	507	100	249	83,0	184	8,36	9,16	12,3	12,7	10,0	8,05	14,0	12,6
Minimum	27,8	227	19,6	119	16,1	41,6	27,0	20,2	4,53	6,51	7,68	10,7	6,07	6,88	10,8	7,86
Maximum	1157	14565	484	4559	484	2681	463	3074	18,3	15,3	21,2	22,8	17,4	9,24	20,7	32,0
MAD	18,8	140	22,5	220	42,7	173	31,5	102	1,76	1,33	1,94	1,32	1,40	0,52	1,24	1,43

Tab. A 7: Nickelkonzentrationen in Böden (KW = Königswasserextraktion, AN = Ammoniumnitratextraktion) und Pflanzen

Parzelle	Bodenkonzentrationen								Pflanzenkonzentrationen							
	1. Horizont	1. Horizont	2. Horizont	2. Horizont	3. Horizont	3. Horizont	4. Horizont	4. Horizont	1. Ernte	1. Ernte	1. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	2. Ernte	2. Ernte	2. Ernte
	KW [mg/kg] = [ppm]	AN [µg/kg] = [ppb]	Gras [mg/kg] = [ppm]	Klee [mg/kg] = [ppm]	Löwenzahn [mg/kg] = [ppm]	Schafgarbe [mg/kg] = [ppm]	Gras [mg/kg] = [ppm]	Klee [mg/kg] = [ppm]	Löwenzahn [mg/kg] = [ppm]	Schafgarbe [mg/kg] = [ppm]						
1	42,4	182	81,9	807	99,2	1670	104	2948	3,39	5,38		3,92	3,15	4,03	2,67	15,1
2	31,7	214	56,4	393	56,4	393	68,0	547	6,69	1,67	2,76	3,73	1,96	1,49	1,99	3,43
3	42,3	233	66,9	394	71,9	1113	85,1	2161	2,43	13,6	4,17	3,66	2,97	2,38	2,46	3,77
4	39,6	169	75,0	606	86,0	1434	93,9	866	3,68	6,81	5,63	4,69	2,44	2,24	2,82	3,05
5	32,6	138	80,8	871	85,6	461	75,3	528	4,11	9,22	3,59	3,12	2,78	2,86	3,82	2,07
6	19,0	17,7	35,6	284	45,8	34,4	70,1	364	1,07	14,0	1,24		1,31	3,61	1,24	
7	35,4	121	63,6	256	69,7	115	63,0	43,2		2,35	2,35		2,29	3,67	1,67	1,56
8	60,7	408	63,1	523	67,4	370	69,3	317	5,21	2,27	3,90	2,82	1,82		1,93	3,09
9	36,3	46,6	77,4	256	90,1	903	86,5	1296	2,01	1,98	3,83	3,10	2,27	1,85	2,55	1,56
10	27,4	230	70,4	893	79,0	1333	75,8	1380	12,5	3,41	7,61	4,53	3,13	3,00	2,39	4,10
11	41,9	253	59,7	199	112	151	74,6	17,5	2,43	24,1	7,34	4,24	2,35	6,84	1,73	2,47
12	48,6	210	69,3	295	82,3	138	138	596	2,56	1,95	2,01		1,75	3,12	2,14	
13	22,6	63,6	25,7	36,3	30,0	26,8	40,7	26,0	1,78	0,99	2,00		0,54	2,79	0,97	1,06
14	67,1	497	71,4	422	83,6	807	89,0	1463	2,69	3,49	3,50	3,88	3,08	2,41	2,93	3,27
15	51,5	258	75,0	539	81,8	1936	79,4	2145	4,08	3,15	2,85	5,39	3,88	5,68	1,87	4,14
16	34,6	240	48,5	172	61,8	354	58,9	775	3,49	8,91	1,83	6,15	2,39	1,75	1,26	3,49
17	38,2	331	36,6	184	44,4	159	28,2	165	2,84	3,02	1,59	3,71	2,08	2,36	1,19	3,64
18	153	2425	99,1	1522	160	1380	156	672	4,68	11,8			6,44	2,80		4,33
19	29,9	193	45,2	228	46,8	35,4	82,3	211	1,61		1,58		1,99	4,38	1,66	1,23
20	34,1	123	53,9	295	58,2	195	64,4	549	2,02	4,19	2,97	4,15	1,78	2,32	1,13	3,64
21	36,9	72,0	36,9	72,0	36,9	72,0	59,4	131	2,33	4,09	1,84	3,62	1,07	1,24	1,25	3,95
22	40,3	187	43,4	267	44,7	209	43,4	169		13,6	4,62		5,09	4,37	1,10	
23	37,0	95,2	59,8	191	61,4	62,5	59,1	45,7	1,66	8,69	2,30	1,96	1,56	1,68	0,77	1,84
24	41,5	157	66,8	230	74,9	67,8	63,0	57,4	1,88		1,46	2,07	3,72	4,97	1,44	2,48
25	32,3	164	46,7	174	48,7	141	52,5	246	2,35	1,44	1,55	3,44	0,68	2,38	1,14	1,58
26	43,9	235	76,2	423	80,7	447	83,7	735	1,30	2,09	2,57	2,14		2,05	1,97	3,15
27	40,5	206	64,6	272	64,6	272	86,3	363	1,97	1,46	1,95		1,82	2,94	1,20	
28	43,4	272	56,9	332	56,9	332	74,0	220	1,98	1,19	2,19		2,04	1,53	2,28	
29	41,8	203	76,3	356	76,3	356	83,9	717	2,56	1,31	2,87		2,30	2,37	2,08	5,52
30	56,2	518	71,0	558	71,0	558	84,6	1055	2,41	2,19	2,37		3,59	1,89	3,64	
31	23,8	190	52,2	164	52,2	164	77,1	446	2,15	1,29	3,31		2,05	1,16	2,07	
32	59,5	389	93,1	646	93,1	646	67,1	505	2,85		3,11	1,69	2,73	1,35	2,27	4,55
33	50,4	371	83,8	811	83,8	811	97,2	744	2,90		1,64	2,74	2,71	1,33	1,78	3,06
34	54,8	391	63,1	452	88,4	738	90,2	495	4,77	3,03	3,52		5,43	2,46	2,41	
Mittelwert	43,9	288	63,1	415	71,9	526	77,2	676	3,14	5,30	3,04	3,60	2,58	2,77	1,93	3,50
Standardabw.	22,1	396	16,9	298	24,5	518	24,2	678	2,11	5,34	1,54	1,14	1,27	1,33	0,74	2,61
Median	40,4	208	64,1	313	71,4	355	75,5	516	2,50	3,03	2,75	3,69	2,30	2,38	1,93	3,21
Minimum	19,0	17,7	25,7	36,3	30,0	26,8	28,2	17,5	1,07	0,99	1,24	1,69	0,54	1,16	0,77	1,06
Maximum	153	2425	99,1	1522	160	1936	156	2948	12,5	24,1	7,61	6,15	6,44	6,84	3,82	15,1
MAD	7,07	57,2	11,4	126	14,3	262	11,1	301	0,57	1,56	0,79	0,58	0,52	0,63	0,53	0,82

Tab. A 8: Urankonzentrationen in Böden (KW = Königswasserextraktion, AN = Ammoniumnitratextraktion) und Pflanzen

Uran	Bodenkonzentrationen								Pflanzenkonzentrationen							
	1. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	1. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	2. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	2. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	3. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	3. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	4. Horizont KW [mg/kg] = [ppm]	4. Horizont AN [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Gras [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Klee [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Löwenzahn [µg/kg] = [ppb]	1. Ernte Schafgarbe [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Gras [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Klee [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Löwenzahn [µg/kg] = [ppb]	2. Ernte Schafgarbe [µg/kg] = [ppb]
1	13,6	18,3	36,7	0,81	49,2	1,31	59,8	1,59	30,7	154		239	16,2	73,3	150	109
2	14,9	15,5	24,4	0,26	24,4	0,26	27,4	4,27	5,82	8,98	10,8	64,4	6,98	2,13	114	17,2
3	18,6	19,3	30,7	31,2	40,7	286	43,0	326	35,3	57,6	17,9	15,9	60,6	75,0	86,3	26,9
4	19,2	14,3	44,0	6,31	49,8	6,00	40,3	289	8,26	22,4	36,1	19,8	2,79	9,30	152	30,9
5	14,3	16,6	36,3	8,64	33,9	484	33,3	304	19,7	127	27,5	20,0	9,21	11,3	70,9	22,8
6	10,3	23,8	7,99	1,60	7,63	0,26	18,8	2,29	9,03	50,7	39,8		12,0	23,1	48,2	
7	12,9	11,1	17,0	1,60	19,4	1,65	18,3	8,25		188	164		48,1	108	159	244
8	33,5	23,1	30,2	5,95	27,4	222	28,4	239	23,7	33,2	17,4	18,3	6,78		127	27,7
9	20,0	23,8	31,8	366	32,7	119	43,0	413	10,0	34,4	19,2	21,9	5,69	28,2	238	5,36
10	18,1	27,6	31,0	7,82	35,0	51,2	44,0	462	3,87	24,4	24,4	42,0	8,32	30,7	34,3	16,1
11	21,9	75,1	18,8	27,1	26,8	234	19,0	307	30,4	77,7	111	63,7	11,2	96,2	44,4	42,4
12	17,9	19,0	16,0	1,59	18,8	0,47	37,8	1,06	12,0	56,0	16,9		2,13	31,0	12,4	
13	9,71	6,32	8,17	13,9	10,9	91,2	12,6	125	20,7	79,0	57,9		8,11	35,2	11,2	18,4
14	21,3	50,2	32,4	18,1	37,9	31,8	47,4	45,6	8,88	34,7	18,8	28,0	11,8	12,3	38,2	16,7
15	22,0	21,0	36,4	6,82	48,0	3,82	41,0	107	9,23	23,8	9,89	22,2	7,31	53,0	11,3	35,1
16	23,7	36,8	17,5	82,4	26,8	626	25,7	726	10,6	67,0	55,3	26,0	41,1	31,4	5,09	24,8
17	27,8	44,9	16,1	4,81	14,2	13,4	7,79	19,0	84,8	243	40,6	37,7	17,9	41,2	12,7	117
18	58,8	78,6	39,2	2,05	42,0	18,3	41,0	14,7	54,6	70,1			10,4	7,41		87,6
19	13,6	14,1	10,3	4,00	13,8	7,52	20,5	0,26	6,72		26,2		3,42	55,4	62,9	6,48
20	13,7	22,7	21,0	2,93	27,1	244	31,4	92,0	14,6	43,9	40,2	22,8	2,97	27,1	53,3	30,3
21	16,3	6,24	16,3	6,24	16,3	6,24	22,7	197	20,7	82,5	92,4	103	18,6	9,43	398	135
22	57,8	114	28,6	9,02	28,1	213	22,2	520		272	116		26,0	218	92,7	
23	8,45	9,17	17,3	0,62	19,8	0,26	18,1	0,26	2,93	35,8	37,6	30,8	2,13	2,13	41,1	14,1
24	11,3	5,71	18,4	0,74	21,8	0,26	18,6	0,26	4,42		22,9	25,6	12,1	56,5	80,6	13,0
25	12,7	13,3	22,1	15,0	24,7	179	26,4	363	76,9	203	57,8	34,2	61,1	85,3	84,5	63,9
26	26,5	25,2	52,2	4,68	58,8	69,6	75,2	65,8	7,46	48,8	16,9	39,4		124	123	136
27	50,4	51,7	70,2	6,80	70,2	6,80	75,2	95,3	160	149	93,9		110	459	371	
28	63,4	37,3	78,0	5,25	78,0	5,25	92,6	93,5	90,5	164	148		156	488	667	
29	30,1	25,7	45,8	4,90	45,8	4,90	54,2	42,1	30,8	37,2	89,6		169	208	228	2051
30	39,6	38,2	60,6	4,15	60,6	4,15	79,6	55,9	42,4	76,4	73,2		114	208	187	
31	26,7	24,9	50,8	29,0	50,8	29,0	88,4	145	65,6	116	210		229	1169	247	
32	37,9	34,0	55,4	6,93	55,4	6,93	46,0	4,16	64,5		49,8	79,1	157	245	165	164
33	52,8	49,0	61,0	28,7	61,0	28,7	61,8	403	107	83,9	162		87,8	379	255	97,5
34	46,4	33,7	57,4	17,7	64,8	183	72,4	3089	239	206	219		171	322	270	
Mittelwert	26,1	30,3	33,5	21,6	36,5	93,5	41,0	252	40,9	92,6	66,4	47,7	48,7	143	141	137
Standardabw.	15,7	23,0	18,4	62,8	18,5	148	22,9	534	51,3	71,0	58,9	50,6	63,2	227	140	395
Median	20,6	23,8	30,9	6,27	33,3	15,9	39,1	94,4	20,7	70,1	40,4	29,4	12,1	55,4	92,7	30,6
Minimum	8,45	5,71	7,99	0,26	7,63	0,26	7,79	0,26	2,93	8,98	9,89	15,9	2,13	2,13	5,09	5,36
Maximum	63,4	114	78,0	366	78,0	626	92,6	3089	239	272	219	239	229	1169	667	2051
MAD	7,11	10,0	13,4	4,44	14,2	15,6	16,7	93,1	13,6	35,6	22,8	9,44	9,15	44,1	59,2	17,0

Tab. A 9: Zinkkonzentrationen in Böden (KW = Königswasserextraktion, AN = Ammoniumnitratextraktion) und Pflanzen

Parzelle	Bodenkonzentrationen								Pflanzenkonzentrationen								
	1. Horizont	1. Horizont	2. Horizont	2. Horizont	3. Horizont	3. Horizont	4. Horizont	4. Horizont	1. Ernte	1. Ernte	1. Ernte	1. Ernte	2. Ernte	2. Ernte	2. Ernte	2. Ernte	
	KW	AN	KW	AN	KW	AN	KW	AN	Gras	Klee	Löwenzahn	Schafgarbe	Gras	Klee	Löwenzahn	Schafgarbe	
	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]	[mg/kg] = [ppm]
1	1185	13,5	2623	26,9	2904	59,7	3226	127	76,4	108		211	107	75,4	331	287	
2	1008	18,4	1943	15,5	1943	15,5	2090	20,4	89,4	73,3	232	171	60,0	53,0	279	197	
3	677	6,25	908	3,27	890	9,22	948	26,2	90,7	58,3	160	132	99,9	41,3	119	180	
4	700	15,7	2017	19,1	1704	36,2	1738	19,0	110	60,8	130	293	53,4	97,5	143	267	
5	503	12,4	926	8,79	667	3,83	856	8,14	114	65,1	217	175	51,8	59,2	179	165	
6	459	4,76	585	13,5	865	3,73	2580	12,9	49,6	92,7	92,7		101	47,0	102		
7	616	7,68	1057	6,40	854	4,63	680	2,26		52,4	141		101	144	176	169	
8	893	12,2	864	12,8	910	4,83	707	3,91	117	59,7	143	159	45,6		109	130	
9	825	3,67	917	2,42	736	7,13	851	12,9	91,6	53,4	131	103	55,3	35,4	144	95,5	
10	583	19,0	967	17,6	1709	33,8	1112	28,7	115	95,9	154	138	118	63,8	189	193	
11	438	5,10	400	1,33	512	0,76	499	0,86	49,7	59,2	99,6	52,8	64,5	49,2	87,8	77,8	
12	469	8,00	757	4,97	1250	4,96	1721	14,7	86,9	129	116		84,7	82,0	184		
13	417	2,81	355	0,58	331	0,50	495	0,45	84,4	38,4	73,5		47,2	29,8	92,6	62,6	
14	1336	12,9	910	4,53	1112	10,9	1805	33,4	102	85,7	198	67,9	79,0	70,0	232	334	
15	986	8,74	1330	15,1	1768	69,1	1638	77,9	110	72,7	264	232	102	59,7	295	262	
16	302	2,18	258	0,73	727	3,43	1060	12,9	86,2	34,6	95,4	164	63,0	22,7	80,5	132	
17	766	8,50	510	1,89	491	0,98	540	3,92	120	42,1	121	105	61,5	40,2	146	118	
18	5687	96,6	4077	62,4	4337	61,2	1195	8,30	269	243			234	132		497	
19	645	14,1	645	13,3	842	2,57	2357	16,5	80,1		101		147	37,8	200	166	
20	412	4,45	416	2,21	349	0,84	800	8,48	52,6	45,4	128	108	36,4	28,5	107	261	
21	97,8	0,28	97,8	0,28	97,8	0,28	68,7	0,28	28,5	29,3	47,7	57,4	24,6	24,9	82,0	95,4	
22	294	2,49	192	0,98	219	0,43	158	0,28		76,4	58,1		60,9	56,2	92,3		
23	559	12,4	1011	11,6	1111	4,61	1138	4,32	50,7	69,9	131	156	68,3	59,5	236	205	
24	1440	13,8	1223	15,2	1289	4,55	970	2,96	87,2		130	169	136	65,7	318	230	
25	144	1,06	194	0,28	101	0,28	335	0,56	35,7	26,7	41,4	62,2	22,5	18,4	67,2	68,9	
26	1096	13,4	1813	13,5	1915	10,0	2634	21,8	114	119	161	229		52,7	257	253	
27	664	4,76	1113	3,54	1113	3,54	1340	5,84	104	56,6	154		62,2	33,6	172		
28	613	4,00	902	4,29	902	4,29	1207	3,58	88,3	52,9	95,5		67,8	27,4	141		
29	957	6,74	1397	8,24	1397	8,24	1318	15,1	146	54,3	194		106	34,8	322	256	
30	1173	15,9	1868	13,4	1868	13,4	3180	37,1	149	111	253		169	51,9	387		
31	497	2,19	779	1,94	779	1,94	1246	6,13	91,0	45,3	92,5		72,9	29,2	177		
32	681	5,45	887	7,04	887	7,04	633	6,51	115	133	180	177	82,4	28,8	127	148	
33	891	8,72	1267	11,5	1267	11,5	1194	9,77	133	60,3	180		137	38,1	221	160	
34	1146	7,67	1104	6,09	1539	12,6	3090	31,0	152	74,7	158		136	64,6	218		
Mittelwert	858	11,1	1068	9,74	1158	12,3	1336	17,2	99,7	72,5	138	148	86,6	53,2	182	193	
Standardabw.	915	16,0	782	11,4	829	18,1	855	24,6	43,9	40,8	55,1	64,3	44,7	28,7	84,3	95,7	
Median	671	7,84	913	6,72	906	4,73	1166	9,13	91,3	60,3	131	157	72,9	49,2	176	175	
Minimum	97,8	0,28	97,8	0,28	97,8	0,28	68,7	0,28	28,5	26,7	41,4	52,8	22,5	18,4	67,2	62,6	
Maximum	5687	96,6	4077	62,4	4337	69,1	3226	127	269	243	264	293	234	144	387	497	
MAD	228	4,54	341	5,57	389	3,93	509	6,52	22,5	14,9	30,7	50,8	27,0	15,4	59,7	67,8	

Tab. A 10: Arsenbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen; letzte Spalte: Königswassergehalte

Arsen		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
Parzelle	Horizont	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
4	Graswurzelfilz	1,23	2,14	0,78	1,70	35,3	34,3	29,4	105
4	Ah	0,15	0,66	1,46	5,57	95,2	66,7	97,4	267
4	jlCv1	< BG	0,55	0,99	5,30	115	78,0	47,7	247
4	jlCv2	< BG	<BG	0,66	4,05	99,7	58,6	61,2	224
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
6	Graswurzelfilz	1,63	2,40	0,49	0,86	5,91	30,6	0,38	42,3
6	Ah	0,14	0,50	0,80	1,73	17,9	26,0	8,06	55,2
6	jlCv1	0,10	0,35	0,68	1,75	21,7	39,9	12,5	77,0
6	jlCv2	0,08	0,27	1,04	3,93	29,4	101	41,3	177
6	jlCv3	<BG	0,58	0,69	4,39	54,5	131	11,3	203
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
18	Graswurzelfilz	1,74	4,82	3,04	8,20	18,0	42,4	38,4	117
18	SwAh	0,24	1,20	3,03	16,4	88,2	125	24,6	259
18	jSwICv1	0,09	0,36	0,96	10,6	67,4	138	73,5	291
18	jSdlCv2	0,08	0,85	1,50	5,71	55,7	63,6	-4,04	123
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
22	Graswurzelfilz	1,06	2,25	1,21	2,87	19,9	16,6	32,3	76,2
22	Ah	0,14	0,95	1,29	6,40	48,8	39,5	21,9	119
22	jlCv1	<BG	<BG	0,51	3,22	35,6	25,8	48,4	113
22	jlCv2	<BG	<BG	0,53	2,50	37,1	31,4	32,4	104
22	jlCv3	<BG	<BG	0,38	2,47	30,9	27,3	3,97	65,0
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
28	Graswurzelfilz	1,18	2,39	1,80	4,67	13,5	13,6	20,2	57,3
28	jlCvAh	0,12	0,61	1,58	5,33	38,1	36,6	35,7	118
28	jlCv1	<BG	<BG	0,55	2,75	40,5	51,7	25,4	121
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
32	Graswurzelfilz	1,83	3,04	2,64	9,91	47,4	39,7	19,3	124
32	jlCvAh	0,48	1,61	4,89	20,0	103	76,5	47,3	254
32	jlCv1	0,10	0,28	1,73	7,55	80,2	80,8	46,2	217
32	jlCv2	<BG	0,24	1,29	2,79	89,2	64,6	3,12	161

Tab. A 11: Bleibindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen; letzte Spalte: Königswassergehalte

Blei		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
Parzelle	Horizont	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
4	Graswurzelfilz	0,14	3,56	3,18	22,1	13,5	7,52	10,1	60,1
4	Ah	<BG	8,08	5,66	18,8	18,9	8,16	34,7	94,3
4	jlCv1	<BG	8,02	5,74	13,1	19,2	11,9	26,2	84,1
4	jlCv2	<BG	4,73	4,70	10,4	12,2	9,69	29,5	71,1
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
6	Graswurzelfilz	0,08	2,05	1,67	11,6	4,27	3,52	7,57	30,7
6	Ah	<BG	1,78	6,29	11,9	10,2	4,24	0,24	34,7
6	jlCv1	<BG	2,51	7,85	18,2	13,9	5,05	-0,21	47,3
6	jlCv2	<BG	6,32	22,1	22,5	6,89	8,99	18,3	85,1
6	jlCv3	<BG	8,65	14,4	15,1	9,24	13,5	76,1	137
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
18	Graswurzelfilz	0,06	2,59	4,04	23,2	7,66	4,74	14,9	57,1
18	SwAh	0,04	10,4	6,23	25,9	12,2	7,08	31,4	93,1
18	jSwlCv1	<BG	7,57	6,45	14,7	7,34	6,54	32,8	75,3
18	jSdlCv2	<BG	1,24	1,57	4,99	4,09	3,46	6,55	21,9
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
22	Graswurzelfilz	0,06	1,73	2,36	13,7	5,90	2,76	12,4	38,9
22	Ah	<BG	3,19	2,40	7,56	6,22	3,20	8,70	31,3
22	jlCv1	<BG	1,61	1,13	4,39	2,97	2,34	12,3	24,8
22	jlCv2	<BG	1,10	1,21	3,00	3,05	2,15	9,64	20,1
22	jlCv3	<BG	3,87	1,86	4,47	4,31	1,83	1,86	18,2
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
28	Graswurzelfilz	<BG	2,37	4,31	28,9	8,52	4,23	16,6	65,0
28	jlCvAh	<BG	10,9	15,5	33,3	17,1	9,59	59,3	146
28	jlCv1	<BG	8,42	36,1	19,5	13,0	11,3	49,9	138
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
32	Graswurzelfilz	0,11	2,46	4,47	37,1	10,4	3,72	27,4	85,6
32	jlCvAh	0,07	11,3	11,1	40,0	13,4	7,07	38,5	121
32	jlCv1	0,17	6,70	12,0	22,2	11,4	6,59	39,2	98,2
32	jlCv2	0,11	3,78	24,9	25,5	25,3	9,85	20,6	110

Tab. A 12: Cadmiumbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen; letzte Spalte: Königswassergehalte

Cadmium		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
Parzelle	Horizont	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
4	Graswurzelfilz	0,27	1,95	1,07	1,17	0,33	0,18	2,03	7,00
4	Ah	1,28	6,22	0,73	0,64	0,72	0,20	3,57	13,4
4	jlCv1	2,09	4,94	0,53	0,36	0,43	0,16	1,44	9,95
4	jlCv2	2,35	6,09	0,55	0,37	0,31	0,15	3,04	12,9
6	Graswurzelfilz	0,17	1,58	0,81	0,93	0,21	0,30	-0,41	3,60
6	Ah	0,61	2,98	0,61	0,28	0,33	0,24	-0,95	4,10
6	jlCv1	0,46	3,72	0,72	0,35	0,40	0,33	-0,60	5,40
6	jlCv2	2,05	9,55	1,83	0,67	0,46	0,76	2,78	18,1
6	jlCv3	4,02	12,4	1,82	0,74	0,69	0,93	8,24	28,9
18	Graswurzelfilz	1,51	18,3	13,9	32,0	6,97	1,15	17,5	91,4
18	SwAh	6,43	18,3	2,37	1,43	1,12	0,45	4,13	34,2
18	jSwlCv1	9,00	18,9	2,16	1,07	0,73	0,55	1,59	34,0
18	jSdlCv2	0,72	3,03	0,63	0,63	0,43	0,55	-1,09	4,90
22	Graswurzelfilz	0,02	0,65	0,33	0,26	0,10	<BG	-0,97	0,40
22	Ah	0,07	0,55	0,07	0,05	0,05	<BG	1,20	2,00
22	jlCv1	0,15	0,56	0,09	0,05	<BG	<BG	1,64	2,50
22	jlCv2	0,18	0,56	0,11	0,04	0,05	<BG	0,06	1,00
22	jlCv3	0,21	0,66	0,09	0,06	0,07	<BG	-0,01	1,07
28	Graswurzelfilz	0,26	2,84	1,33	0,76	0,24	0,09	-0,43	5,10
28	jlCvAh	0,84	4,14	1,20	0,64	0,59	0,26	1,23	8,90
28	jlCv1	1,38	5,58	2,20	0,47	0,65	0,33	0,78	11,4
32	Graswurzelfilz	0,20	2,29	1,90	1,63	0,60	0,10	-1,03	5,70
32	jlCvAh	0,43	3,28	1,12	0,73	0,34	0,21	0,00	6,10
32	jlCv1	0,52	3,03	0,84	0,35	0,25	0,24	-0,22	5,00
32	jlCv2	0,22	1,09	0,49	0,12	0,16	0,18	-1,35	0,90

Tab. A 13: Kobaltbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen; letzte Spalte: Königswassergehalte

Kobalt		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
Parzelle	Horizont	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
4	Graswurzelfilz	0,61	0,48	0,22	0,90	1,59	12,9	5,62	22,3
4	Ah	0,25	8,87	6,07	2,28	3,19	2,61	7,22	30,5
4	jlCv1	1,47	13,5	9,73	1,66	2,75	3,40	7,20	39,7
4	jlCv2	1,41	16,7	8,72	1,26	4,48	3,21	10,1	45,9
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
6	Graswurzelfilz	0,45	0,44	0,08	0,45	1,10	5,45	4,67	12,6
6	Ah	0,09	1,02	4,63	1,72	1,84	3,17	5,88	18,3
6	jlCv1	0,04	1,33	7,78	2,76	2,75	3,19	5,21	23,0
6	jlCv2	0,08	2,93	12,5	3,74	2,51	3,46	4,70	29,9
6	jlCv3	0,48	8,57	18,0	2,25	1,70	2,84	4,25	38,1
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
18	Graswurzelfilz	1,71	5,12	2,33	14,4	5,70	35,4	30,4	95,0
18	SwAh	2,31	9,19	2,05	2,92	3,74	3,45	2,41	26,1
18	jSwlCv1	1,47	18,5	23,0	3,40	2,34	4,48	17,4	70,6
18	jSdlCv2	0,88	11,5	39,6	2,42	2,80	13,4	25,0	95,7
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
22	Graswurzelfilz	0,93	0,81	0,27	2,41	1,54	13,7	7,91	27,6
22	Ah	0,65	5,23	1,09	1,05	3,33	5,48	4,03	20,9
22	jlCv1	0,39	7,72	6,25	0,73	2,37	2,96	2,26	22,7
22	jlCv2	0,10	3,66	9,65	0,54	1,71	3,18	4,52	23,4
22	jlCv3	0,89	7,70	7,02	0,86	5,61	4,24	10,3	36,6
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
28	Graswurzelfilz	0,23	1,19	5,31	5,57	3,01	4,87	7,72	27,9
28	jlCvAh	0,13	1,23	13,5	2,66	5,74	3,87	7,62	34,7
28	jlCv1	0,05	0,91	31,5	1,10	1,79	4,12	9,44	48,9
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
32	Graswurzelfilz	0,36	1,19	1,43	10,3	6,62	10,7	0,45	31,1
32	jlCvAh	0,56	4,95	14,7	5,26	3,27	4,57	12,7	46,0
32	jlCv1	0,34	5,03	22,1	3,08	3,95	4,38	6,46	45,3
32	jlCv2	0,13	0,75	29,8	4,94	6,03	3,97	-1,77	43,8

Tab. A 14: Kupferbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen; letzte Spalte: Königswassergehalte

Kupfer		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
Parzelle	Horizont	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
4	Graswurzelfilz	0,46	0,58	<BG	5,93	8,15	8,51	17,7	41,3
4	Ah	0,97	2,67	<BG	12,0	11,7	6,35	26,4	60,1
4	jlCv1	0,94	5,00	<BG	7,58	10,6	10,9	33,5	68,5
4	jlCv2	0,94	4,53	<BG	6,81	10,5	8,15	44,4	75,3
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
6	Graswurzelfilz	0,97	0,94	<BG	6,46	7,13	5,85	6,74	28,1
6	Ah	0,56	0,69	<BG	6,42	5,75	2,30	3,88	19,6
6	jlCv1	0,30	0,69	<BG	6,28	8,13	4,02	5,48	24,9
6	jlCv2	0,47	1,07	<BG	10,1	6,60	15,3	13,6	47,2
6	jlCv3	0,87	3,44	<BG	11,5	8,94	17,2	32,6	74,6
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
18	Graswurzelfilz	1,19	0,66	<BG	17,6	17,4	7,57	25,7	70,1
18	SwAh	2,28	6,32	1,18	30,7	14,5	8,70	20,9	84,6
18	jSwlCv1	2,28	8,90	1,64	18,7	13,1	19,2	42,0	106
18	jSdlCv2	1,93	8,19	4,23	7,63	7,54	11,7	16,3	57,5
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
22	Graswurzelfilz	1,50	0,75	0,42	17,1	9,78	4,33	19,5	53,4
22	Ah	2,89	6,91	2,30	21,2	11,2	7,06	22,1	73,6
22	jlCv1	1,17	7,25	1,56	7,53	12,6	10,2	31,1	71,5
22	jlCv2	0,68	3,59	0,41	2,80	6,56	5,45	20,9	40,4
22	jlCv3	0,37	3,79	0,60	3,01	7,31	4,12	26,8	46,0
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
28	Graswurzelfilz	28,6	28,1	9,81	333	71,5	10,5	307	788
28	jlCvAh	5,07	19,0	8,96	49,3	29,8	24,2	66,2	202
28	jlCv1	3,23	20,3	13,8	16,3	31,6	39,7	76,5	201
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
32	Graswurzelfilz	7,47	4,59	2,33	107	52,6	16,0	92,0	282
32	jlCvAh	10,5	51,1	25,1	114	63,2	41,0	179	484
32	jlCv1	4,71	34,9	20,1	43,0	33,4	42,9	96,0	275
32	jlCv2	1,08	9,06	7,88	25,2	18,7	29,6	56,9	148

Tab. A 15: Nickelbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen; letzte Spalte: Königswassergehalte

Nickel		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
Parzelle	Horizont	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
4	Graswurzelfilz	0,58	0,72	0,21	8,34	10,3	10,8	8,59	39,6
4	Ah	2,45	13,9	3,21	6,30	16,9	11,5	20,7	75,0
4	jlCv1	5,19	20,5	4,66	4,09	14,5	14,7	22,4	86,0
4	jlCv2	4,00	17,4	4,16	3,38	20,4	15,7	28,9	93,9
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
6	Graswurzelfilz	0,34	2,77	0,22	3,92	3,44	6,93	1,36	19,0
6	Ah	0,98	2,95	1,44	2,80	3,81	9,41	14,2	35,6
6	jlCv1	0,49	3,58	2,13	3,33	4,55	12,7	19,0	45,8
6	jlCv2	1,59	7,20	5,84	5,03	4,99	23,8	21,6	70,1
6	jlCv3	3,54	11,0	9,28	3,10	7,65	28,7	6,20	69,5
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
18	Graswurzelfilz	6,84	9,50	2,71	51,5	34,8	18,2	29,2	153
18	SwAh	7,07	23,4	3,83	9,99	15,2	29,3	10,4	99,1
18	jSwlCv1	7,11	24,2	11,3	5,00	10,3	64,3	37,4	160
18	jSdlCv2	2,92	11,2	18,4	2,16	7,91	81,2	32,6	156
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
22	Graswurzelfilz	0,82	1,06	0,31	10,5	7,45	8,18	12,0	40,3
22	Ah	1,53	6,59	1,33	2,61	7,86	11,2	12,3	43,4
22	jlCv1	1,73	8,77	4,40	1,44	8,10	11,6	8,68	44,7
22	jlCv2	1,09	4,85	6,10	0,91	6,89	8,74	14,8	43,4
22	jlCv3	1,87	6,25	2,97	1,21	9,55	8,67	10,4	40,9
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
28	Graswurzelfilz	0,83	2,90	1,69	8,96	4,56	7,05	17,4	43,4
28	jlCvAh	1,66	6,60	5,92	4,57	10,9	15,0	12,3	56,9
28	jlCv1	1,66	6,86	18,9	1,89	8,38	17,9	18,4	74,0
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
32	Graswurzelfilz	1,01	1,61	0,98	20,6	12,1	14,4	8,71	59,5
32	jlCvAh	2,30	10,8	8,08	8,55	16,7	24,7	22,0	93,1
32	jlCv1	1,92	7,98	10,5	3,46	9,23	21,9	12,1	67,1
32	jlCv2	0,91	3,33	12,2	2,99	3,97	13,8	6,73	43,9

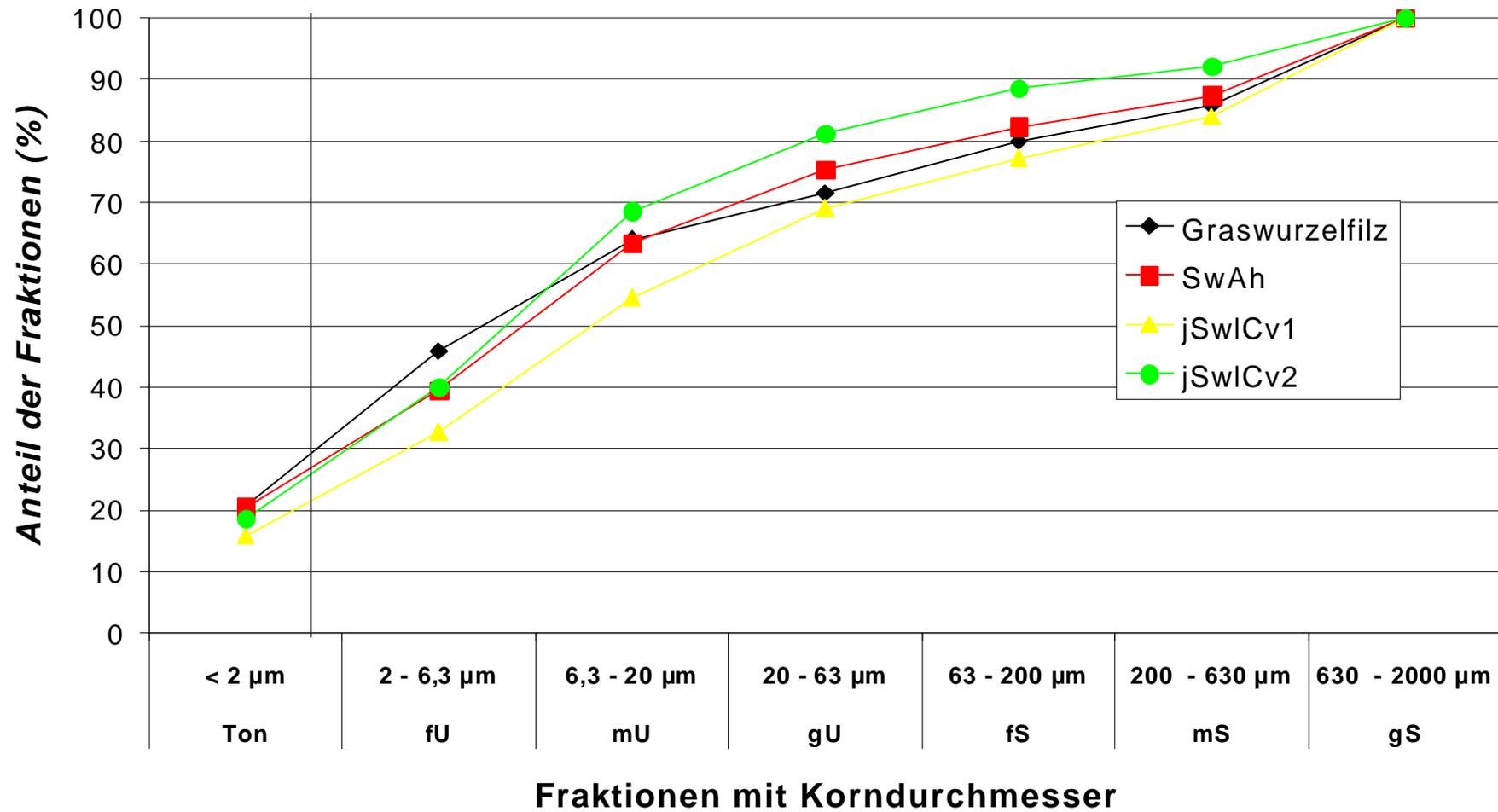
Tab. A 16: Uranbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen; letzte Spalte: Königswassergehalte

Uran		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
Parzelle	Horizont	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
4	Graswurzelfilz	0,03	0,36	0,38	0,09	6,13	3,54	8,68	19,2
4	Ah	0,03	4,35	1,00	0,31	8,06	4,93	25,3	44,0
4	jlCv1	0,18	10,2	1,52	0,57	7,19	6,86	23,2	49,8
4	jlCv2	0,50	7,43	1,27	0,50	6,16	4,09	20,4	40,3
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
6	Graswurzelfilz	0,04	0,28	0,26	0,08	2,83	1,24	5,57	10,3
6	Ah	0,01	0,99	0,57	0,07	2,26	1,00	3,11	7,99
6	jlCv1	<BG	0,74	0,41	0,05	1,52	1,22	3,69	7,63
6	jlCv2	0,03	1,49	0,74	0,06	1,80	3,18	11,5	18,8
6	jlCv3	0,39	5,02	1,08	0,22	2,90	4,24	13,7	27,5
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
18	Graswurzelfilz	0,26	3,01	3,68	0,93	25,0	5,09	20,8	58,8
18	SwAh	0,03	4,49	1,37	0,31	4,33	4,12	24,6	39,2
18	jSwlCv1	0,33	5,69	1,10	0,28	3,42	6,86	24,3	42,0
18	jSdlCv2	0,25	5,21	0,99	0,33	2,81	9,86	21,5	41,0
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
22	Graswurzelfilz	0,35	4,11	4,78	1,74	29,6	2,78	14,4	57,8
22	Ah	0,12	5,18	1,26	0,25	3,83	2,57	15,4	28,6
22	jlCv1	0,33	4,07	0,44	0,30	2,83	2,18	18,0	28,1
22	jlCv2	0,67	3,46	0,30	0,26	2,47	2,18	12,8	22,2
22	jlCv3	0,53	7,21	0,56	0,44	4,04	2,47	5,05	20,3
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
28	Graswurzelfilz	0,15	3,85	4,03	1,54	26,5	4,25	23,0	63,4
28	jlCvAh	0,08	16,0	4,11	1,46	15,8	8,32	32,2	78,0
28	jlCv1	1,32	21,6	3,18	1,12	14,5	14,5	36,4	92,6
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
32	Graswurzelfilz	0,14	1,03	1,47	1,25	14,4	3,08	16,6	37,9
32	jlCvAh	0,05	7,28	2,34	1,19	15,1	5,49	24,0	55,4
32	jlCv1	0,11	8,71	1,91	0,42	6,55	4,41	23,9	46,0
32	jlCv2	<BG	3,77	1,36	0,17	4,15	2,22	11,4	23,0

Tab. A 17: Zinkbindungsformen (sequentielle Extraktion) in sechs Bodenprofilen; letzte Spalte: Königswassergehalte

Zink		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
Parzelle	Horizont	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
4	Graswurzelfilz	31,3	92,3	65,8	146	87,4	104	173	700
4	Ah	91,6	519	78,3	115	427	210	575	2017
4	jlCv1	196	563	61,2	62,9	249	175	397	1704
4	jlCv2	142	537	58,6	63,9	302	132	502	1738
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
6	Graswurzelfilz	13,2	53,4	35,8	95,4	42,9	120	98,5	459
6	Ah	26,5	98,8	33,4	34,8	89,3	145	157	585
6	jlCv1	14,3	155	48,3	47,8	131	257	211	865
6	jlCv2	81,4	440	134	92,5	218	799	816	2580
6	jlCv3	138	497	132	88,3	316	737	3720	5628
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
18	Graswurzelfilz	315	1563	884	1262	350	304	1008	5687
18	SwAh	326	1428	212	345	585	629	551	4077
18	jSwlCv1	411	1461	189	150	338	839	948	4337
18	jSdlCv2	39,9	270	65,8	51,2	122	479	167	1195
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
22	Graswurzelfilz	6,55	46,4	35,8	62,8	38,5	43,3	60,4	294
22	Ah	3,12	31,8	7,85	10,5	47,7	46,9	43,7	192
22	jlCv1	1,61	27,8	6,51	6,14	37,3	34,9	105	219
22	jlCv2	0,99	25,8	7,76	4,67	33,5	32,4	53,3	158
22	jlCv3	2,88	36,3	7,64	7,75	52,5	50,3	139	296
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
28	Graswurzelfilz	8,40	117	81,3	89,9	65,8	99,6	151	613
28	jlCvAh	17,4	154	63,2	59,8	180	205	223	902
28	jlCv1	23,2	231	127	46,7	203	279	298	1207
		mobil F1	nachlieferbar F2	Mn-Oxide F3	org. gebunden F4	Fe-Oxide (s.k.) F5	Fe-Oxide (g.k.) F6	Residual F7	Königswasser
32	Graswurzelfilz	10,0	102	100	183	97,3	95,0	93,7	681
32	jlCvAh	20,1	176	69,7	77,0	168	187	189	887
32	jlCv1	21,5	154	59,2	37,2	93,2	183	85,1	633
32	jlCv2	7,14	43,9	29,7	11,6	31,7	77,6	114	316

Abb. A 1: Körnungssummenkurve Profil 18



fU = Feinschluff, mU = Mittelschluff, gU = Grobschluff, fS = Feinsand, mS = Mittelsand, gS = Grobsand

Isothermen-Gleichungen

Die nicht-lineare FREUNDLICH-Gleichung lautet:

$$s = K c^{1/n}$$

s ist die Menge des adsorbierten Stoffes in mg/kg Boden. c ist die „Gleichgewichts-Lösungs-Konzentration“ (WELP & BRÜMMER, 1999) in mg/l und K und n sind Konstanten. Die Gleichung kann in eine lineare Form transformiert werden:

$$\lg s = \lg K + 1 \cdot n^{-1} \cdot \lg c$$

wobei $1 \cdot n^{-1}$ die Steigung und $\lg K$ die Verschiebung ist. Der Ausdruck $\lg K$ wird auch als FREUNDLICH-Sorptions-Konstante bezeichnet (K_F) und beschreibt die Konzentration des adsorbierten Stoffes in mg/kg Boden bei einer Lösungskonzentration von 1 mg/l. DIE LANGMUIR-*Isotherme* beschreibt den Fall eines deutlichen Sorptionsmaximums:

$$s = (a \cdot c) / (1 + b \cdot c)$$

wobei a und b Konstanten sind

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Dr. Hans Bergmann danke ich für Überlassung des Themas und für eine umfassende und engagierte Unterstützung während des gesamten Bearbeitungszeitraumes. Neben seiner steten Diskussionsbereitschaft war für mich vor allem sein moralischer Rückhalt auch in schwierigen Phasen sehr wertvoll.

Herrn Prof. Dr. Georg Büchel verdanke ich tatkräftige Unterstützung und fruchtbare Diskussionen.

Herr Dr. Matthias Leiterer ermöglichte durch die Bereitstellung eines Laborplatzes die Durchführung der sequentiellen Extraktion. Darüber hinaus wurden alle ICP-MS-Messungen in seiner Abteilung durchgeführt. Des weiteren verdanke ich Herrn Dr. Leiterer vielfältige Anregungen und konstruktive Diskussionen. Allen Mitarbeitern seiner Abteilung sei hier für eine freundliche Atmosphäre und für praktische Hilfe gedankt, vor allem Frau Katrin Franke, die zahllose ICP-MS Messungen durchführte.

Herr Dr. Bernd Machelett führte mich in die Statistik ein. Außerdem unterstützte er mich bei der Konzeption und Auswertung einiger Laborversuche. Frau Dr. Marie-Luise Martin etablierte im Lehrbereich die ICP-OES-Analytik und half vor allem bei der Planung der Freilanduntersuchungen. Frau Dr. Bärbel Lippmann war stets gesprächsbereit und half, wie auch Frau Dr. Alexandra Bruß, bei der Pflanzenprobenahme.

Für viele praktische Tipps, tatkräftigen Beistand und ein erfreuliches Arbeitsklima (vor allem in den Zeiten des Zwätzener Exils) bin ich Frau Heidrun Ruhm dankbar. Gabriele Döring führte zahlreiche Pflanzenaufschlüsse durch. Nadin Hahn half unter anderem bei der Durchführung des Adsorptionsversuches. Allen Mitarbeitern des Lehrbereiches Lebensmittelkunde danke ich für eine freundschaftliche Atmosphäre, ein reibungsloses Arbeitsklima und stetige Diskussionsbereitschaft.

Herr Günther Kießling und Herr Dr. Paul von der TLL ermöglichten die Untersuchung der chemischen und physikalischen Bodenparameter.

Annette Pohl danke ich für moralische Unterstützung und für vielfältige wertvolle Hinweise.

Den Herren Günther Gahler (Driebis), Wichard Göldner (Wernsdorf), Prof. Dr. Martin Heinze (Fachhochschule für Forstwirtschaft, Schwarzburg) und Siegfried Huhn (Gera) danke ich für detaillierte Auskünfte zur Historie der WISMUT und der beiden Halden. Ebenso verdanke ich Herrn Dr. Dieter Rau interessante Informationen, insbesondere bezüglich der regionalen Bodenkunde Ostthüringens.

Kerstin Zirr danke ich für Korrekturlesearbeiten und intensive Unterstützung in der „Endphase“.

LEBENS LAUF

Schönbuchner, Heiko

geboren am 22. September 1968

in Kösching (Oberbayern)

Schulbildung

1974 – 1978

Volksschule Grafrath

1978 – 1979

Wilibald-Gymnasium Eichstätt

1979 – 1987

Viscardi-Gymnasium Fürstenfeldbruck

1987

Abitur

Zivildienst

1987 – 1989

Kreisgruppe Dingolfing/Landau des
Bund Naturschutz in Bayern e.V.,
Dingolfing (Niederbayern)

Hochschulstudium

1989 – 1996

Studium der Geoökologie an der Universität
Bayreuth

16. Juli 1996

Abschluss: Diplom-Geoökologe Univ.

Berufliche Tätigkeit

1997 – 2001

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für Ernährungswissenschaften der Fried-
rich-Schiller-Universität Jena

1999 – 2001

Freier Mitarbeiter und selbständiger Gut-
achter bei folgenden Unternehmen:

Dr. Blasy – Dr. Busse GmbH/Eching

LUBAG Ingenieurbüro/Regensburg

Jena-GEOS-Ingenieurbüro GmbH

EMC GmbH/Erfurt

1997 – 2001

Leitung der bodenkundlichen Ausbildung
von bayerischen Landschaftsführern für
die Bayerische Akademie für Naturschutz-
und Landschaftspflege ANL/Laufen(Salzach)

Kunitz, 29. Juli 2002

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Kunitz, 29. Juli 2002

Gutachter:

1.

2.

Tag der öffentlichen Verteidigung: