

Hintergrundwerte und Schwermetallbelastung von Sedimenten im Bereich von Fließgewässern am Beispiel des Oderhaffes

Dieter Wolfram Zachmann (d.zachmann@tu-bs.de), Cornelia Tripke (c.tripke@uni-muenster.de), Susanna Müller (susanna.mueller@tu-bs.de), Braunschweig

Zusammenfassung

Die Bestimmung des lokalen natürlichen (geogenen) Zustands (Hintergrundwert) von Böden und Sedimenten ist sehr aufwendig und teilweise unsicher. Sie ist jedoch Voraussetzung zur Erfassung der „Belastung“ im Sinne einer anthropogen verursachten, schädlichen Veränderung. Die mittels sequentieller Elution bestimmten Konzentrationen von Spuren-Schwermetallen im Residualanteil belasteter Sedimente können zur Abschätzung des konkreten geogenen Anteiles verwendet werden. Der Ansatz wird an Sedimenten des Stettiner Haffes durch den Abgleich mit unbelasteten Proben gleicher Herkunft überprüft. Auf dieser Grundlage wird die Gesamtbelastung der Haffsedimente an Schwermetallen quantifiziert. Darüber hinaus lassen die gleichzeitig mit dem Elutionsverfahren bestimmten Bindungsformen eine Abschätzung der Schwermetallfreisetzung bei Milieuänderungen zu.

Geogene Grundgehalte und anthropogene Belastung

Während sich in industrialisierten Gebieten die Wasserqualität der Flüsse in den letzten Jahren meist deutlich verbessert hat, stellen vor allem die in Überschwemmungsaueu liegenden rezenten Böden und Sedimente einen Langzeitspeicher für dort über Jahrzehnte mit den Flussfrachten eingetragene Schadstoffe dar. Ebenso sind die ausgedehnten fluviatilen Sedimentablagerungen in Küstenbereichen durch erhöhte Schadstoffgehalte geprägt. Sowohl Flussebenen als auch Mündungsgebiete sind daher als kritische Zonen der Umweltbelastung und –gefährdung einzuschätzen.

Der Begriff „Belastung“ reflektiert grundsätzlich eine anthropogen verursachte, schädliche Veränderung der Böden und Sedimente [1]. Grundlage zur Erfassung einer Veränderung ist somit zunächst die Definition des unveränderten, natürlichen (geogenen) Zustands der Sedimente und Böden. Die einfachste Möglichkeit ist der Vergleich mit Daten von überregionalem Hintergrundmaterial, wie z.B. die häufig genutzten Werte für durchschnittlichen Tonstein und Flusssedimente [2, 3]. Unabhängig hiervon lassen sich lokale Hintergrundwerte ermitteln, indem in Sedimentkernen Tiefenstufen aus vorindustrieller Zeit beprobt werden [4, 5]. Als weitere Möglichkeit zur Ermittlung von lokalen Hintergrundwerten sind statistische Methoden geeignet, die eine möglichst hohe Zahl von Sedimentproben und Elementmessungen voraussetzen [6].

Die beiden zuletzt genannten Ansätze sind sehr aufwendig und das Resultat entspricht nicht grundsätzlich dem „lokalen“ Hintergrundwert. Erforderlich ist somit ein Verfahren zur Abschätzung des konkreten geogenen Anteiles belasteter Sedimente. Als „belastet“ sollen nachfolgend Substrate

gelten, welche einen Geoakkumulationsindex nach Müller [7] von 2 und größer aufweisen (2 entspricht 3-fachem Hintergrundwert).

Bei einer Untersuchung der Sedimente längs der Flüsse Szamos und Theiss (Ungarn), die im Zuge des Cyanidunfalles der Erzaufbereitung von Baia Mare (Rumänien) auf Schwermetallbelastungen durchgeführt wurde [8], zeigten sich erwartungsgemäß mit zunehmender Entfernung von der Kontaminationsquelle abnehmende Schwermetall-Gesamtgehalte der Auensedimente. Das gleichzeitig vorgenommene Verfahren der sequentiellen Elution (SE) belegte jedoch für die stabilen Substratkomponenten (Residualphase; SE VI) auf der untersuchten Strecke von ca. 300 km nahezu konstante Gehalte von z.B. Zn mit 150 mg/kg (\pm 41 mg/kg). Dieses und ähnlich gelagerte Beispiele [9 – 11] legen nahe, dass mittels des Verfahrens der sequentiellen Elution der geogene Anteil im Bereich belasteter fluviatiler Sedimente und entsprechender Bodenbildungen diskriminiert werden kann.

Seit der grundlegenden Arbeit von Tessier et al. [12] zur SE wurden zahlreiche weitere Methoden vorgeschlagen. Eine Übersicht und Gegenüberstellung verschiedener Verfahren findet sich in [13]. Das Verfahren nach Tessier et al. erlaubt die Probenaufbereitung unter Schutzgasatmosphäre (Handschuhkasten) und somit die Beibehaltung eines ursprünglichen Ablagerungsmilieus. Die hier verwendete Methode ist ebenfalls nach Tessier modifiziert und nachfolgend zusammengefasst (vgl. auch [9, 11]):

Schrittphase	Bindungsform	pH [-]	Schüttelzeit [h]	Feststoff/Lösungsverhältnis	Extraktionsmittel
SE I	austauschbar	7	2	1:20	Ammoniumacetat
SE II	carbonatisch	5	5	1:20	Natriumacetat
SE III	leicht reduzierbar	2	12	1:100	Hydroxylammoniumchlorid
SE IV	stärker reduzierbar	3	24	1:100	Ammoniumoxalat-Oxalsäure
SE V	organisch und sulfidisch	3	24	1:100	H ₂ O ₂ -Digerierung + Ammoniumoxalat-Oxalsäure
SE VI	residual	-	-	1:40	Flusssäure-Aufschluss

Tab. 1: Schema der sequentiellen Elution [SE; Schritte 1 – 4 im Handschuhkasten (Argon)]

Die Bearbeitung unter Schutzgas (SE I - IV) ist erforderlich, weil Auenböden und –sedimente häufig in reduzierendem Milieu vorliegen [14]. Als eindeutig geogen ist die mit SE VI ermittelte Residualphase zu betrachten.

Geogene Schwermetallgehalte und Arsen in Oderhaff-sedimenten

Das Verfahren zur Abschätzung des geogenen Anteiles höher belasteter Sedimente wurde an Sedimenten des Oderhaffes weiter überprüft. Abgegrenzt durch die Inseln Usedom und Wolin schaltet sich das Oderhaff mit einer Fläche von ca. 680 km² als natürliches „Klärbecken“ zwischen Oder und Ostsee ein. Die mittlere Tiefe beträgt 3,8 m. 60 % der Oberflächensedimente bestehen aus Schllick (Korngröße < 63µm), die als geschlossene Fläche in den zentralen Bereichen des Haffes vorliegen. Der Schiffsverkehr zwischen Oder und Ostsee erfordert die Freihaltung einer Fahrrinne im Haff (Piastenkanal).

Auf mehrere Traversen verteilt wurden mittels gravity corer (Fa. UWITEC, Mondsee) [15] an 37 Lokationen im Haff Sedimentkerne genommen (ca. 50 cm; luftdicht verschlossen). Sie wurden im Labor in 2-cm-Scheiben segmentiert und mittels ICP-OES und ICP-MS analysiert. In der Residualfraktion der Oberflächensedimente wurden As und Schwermetalle gemessen (Tab. 2).

	MW-SE-VI Residual- gehalte Oderhaff	s-SE-VI Oderhaff	MW- Oberfl. Oderhaff	Durch- schnitt Tonstein	Durch- schnitt Fluss- schlamm
As	3,00	1,85	28,5	12,4	8,4
Cd	1,31	1,39	5,03	0,14	0,26
Cu	21,4	12,0	57,3	29	32
Ni	23,7	15,0	38,5	27	32
Pb	15,1	13,0	84,0	31	23
Zn	71,2	39,9	588	103	78

Tab. 2: Mittelwerte (MW) und Standardabweichung (s) der Residualgehalte sowie der Gesamtgehalte von Oberflächensedimenten des Oderhaffes (0 - 30 cm; n = 37), verglichen mit dem Durchschnitt von Tonstein und Flussschlamm (Angaben in mg/kg)

Zur Absicherung einer Übereinstimmung der Residualgehalte mit den lokalen geogenen Gehalten wurden Kontrolluntersuchungen an Tiefenprofilen vorgenommen. Die meisten im Haff genommenen Profile zeigen den für anthropogene Kontaminationen üblichen Verlauf eines Abklingens der Schwermetalle zur Tiefe. In der Tiefe konvergieren die Konzentrationen zu einem einheitlichen Wert.

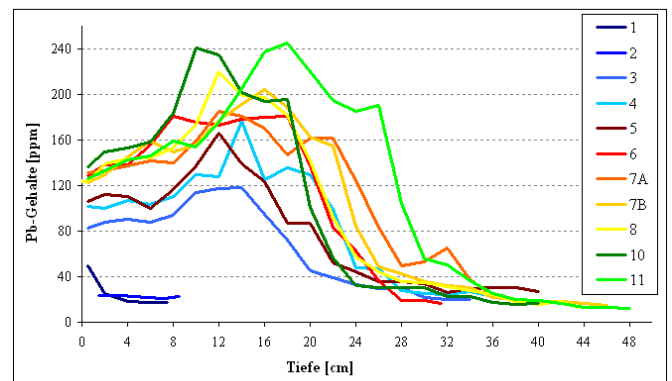


Abb. 1: Tiefenverteilung am Beispiel von Pb (mg/kg) im südlichen Stettiner Haff (Nähe Odermündung); 1 – 11: Probenlokationen auf einem E-W-Transekt mit jeweils ca. 2 km Abstand

Da in einigen Fällen nicht eindeutig ersichtlich ist, in welcher Tiefenstufe geogene Verhältnisse erreicht sind, wurde über Elementkorrelationen das Einsetzen des anthropogenen Einflusses nachgeprüft. Grundsätzlich zeigt sich beim Übergang vom anthropogen geprägten oberen Profilabschnitt zur geogen dominierten Basis für die meisten Elemente neben der raschen Konzentrationsabnahme ein Wechsel der Elementvergesellschaftungen. Als Beispiel ist nachfolgend der Tiefenverlauf der Elemente Pb und P dargestellt.

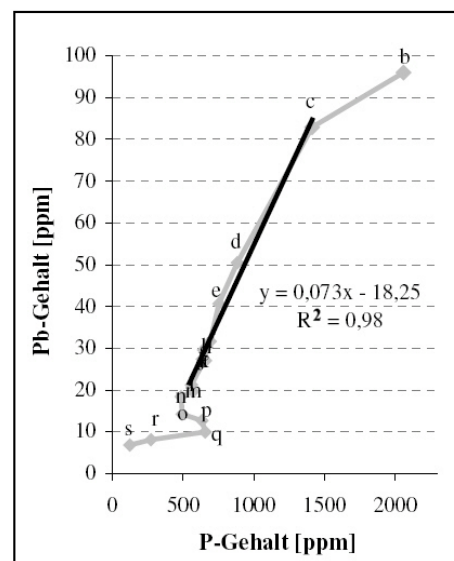


Abb. 2: Verlauf der Pb- und P-Gehalte im Tiefenprofil GHN 8; jeder Buchstabe entspricht einem Tiefensegment von 2 cm in absteigender Folge

Wie nachfolgende Tabelle belegt (Tab. 3), stimmen die Gehalte in den Basisschichten sehr gut mit den Residualwerten aus der SE, aber auch den Literaturwerten von durchschnittlichem Flussschlamm [3] überein. Für die Spurenschwermetalle können somit die Gehalte der Residualfraktion des SE-Verfahrens als gute Annäherung an den lokalen Hintergrundwert verwendet werden.

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
MW > 25 cm	0,92	23,7	31,8	23,4	67,7
MW SE VI	1,31	21,4	23,7	15,1	71,2
MW Oberfl. sediment	5,03	57,3	38,5	84	588

Tab. 3: Mittlere Gehalte (mg/kg) der unteren 3 Basisschichten von Tiefenprofilen (> 25 cm) verglichen mit MW von SE VI (Residualgehalte) sowie MW von Oberflächensedimenten

Schwermetallbelastung der Oderhaffsedimente

Von besonderer Bedeutung für die Schwermetallbindung ist neben S und C-org. das Hauptelement Fe. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, tritt es überwiegend in oxidisch-hydroxidischer (SE IV) sowie sulfidischer Form auf (SE V).

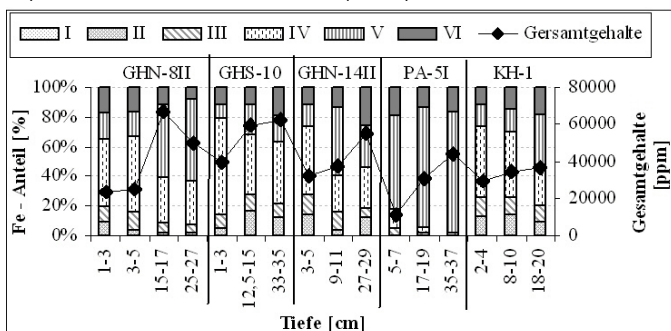


Abb. 3: Verteilung der Fe-Anteile [%] auf die Schritte I-VI der sequentiellen Extraktion

Wie Korrelationsanalysen belegen, sind an die oxidische Form zahlreiche Schwermetalle gekoppelt. Sie können bei Fe-Reduktion freigesetzt werden. Ebenso lässt sich über Korrelationsanalysen zeigen, dass Fe in den Haffsedimenten in der sulfidischen Form als Pyrit auftritt. Hierbei handelt es sich um Neubildungen aus bakteriell reduziertem Schwefel mit dem zugeführten Eisen. Mikrosondenuntersuchungen weisen diesen Pyrit als sehr arm an Spurenelementen aus (Abb. 4). Ändern sich jedoch die Ablagerungsbedingungen, wie beispielsweise durch Ausbaggerung des Piastenkanals (300 000 t/a; [16]) und Deponierung des Baggergutes an Land, wird durch die Oxidation des Pyrits Schwefelsäure freigesetzt. Der sinkende pH erhöht die Verfügbarkeit weniger stabil gebundener Schwermetalle, so dass z.B. die carbonatische Bindung von Cd (mit Mn^{2+} ; vgl. Abb. 5) dann in Lösung gehen kann.

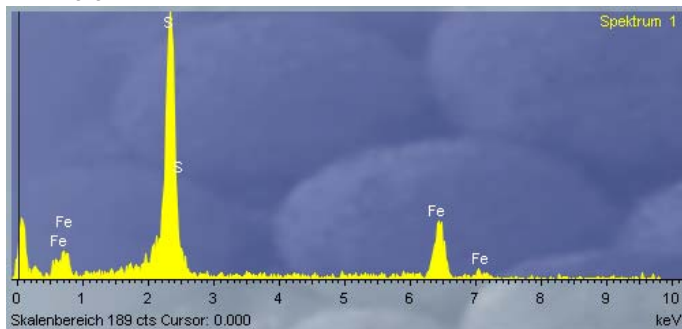


Abb. 4: Beispiel einer Mikrosondenuntersuchung von Pyrit aus dem Stettiner Haff

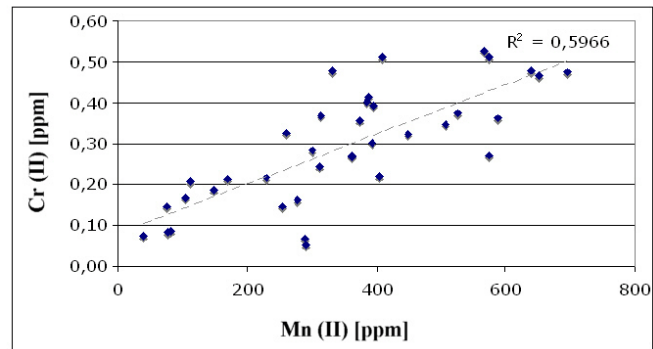


Abb. 5: Bezug Mn^{2+} (SE II) - Cd^{2+} (SE II) belegt das Auftreten von Cd in carbonatischer Form (Angaben in mg/kg (ppm))

Eine Mittelung der Bindungsformen von Schwermetallen der anthropogen überprägten, oberflächennahen Sedimente des Haffes ist nachfolgender Tabelle (Tab. 4) zu entnehmen. Die geogenen Anteile der meisten Schwermetallgehalte sind mit ca. 20 % recht gering. Die Oberflächensedimente des Oderhaffes sind daher ganz überwiegend als „belastet“ im eigentlichen Sinne zu definieren.

SE-Schritt	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
I	1,41	1,82	0,37	0,74	0,53	0,22
II	7,43	12,2	3,91	9,56	26,9	10,2
III	12,2	5,74	1,73	3,74	1,76	12,2
IV	26,1	30,3	9,4	29,4	31,5	49,6
V	40,1	20,7	50,0	35,0	18,1	13,2
VI	13,5	29,2	36,8	22,0	21,7	18,8

Tab. 4: Mittelung der Bindungsformen von Oberflächensedimenten (0 – 30 cm) des Haffes (29 Tiefenprofile; Angaben in %)

An der Gesamtfläche des Haffes von 650 km² kann ein Anteil der Schlickzone mit 60 % angenommen werden [17]. Auf der Basis der in Tab. 2 aufgelisteten mittleren Konzentrationen der Oberflächensedimente (n = 141) lassen sich die absoluten Gehalte an Schwermetallen abschätzen. Bei einem Wassergehalt von 78,7 % (\pm 10,5%) und einer Sedimentmächtigkeit von 30 cm ergeben sich bei einem spezifischen Gewicht der Trockensubstanz von 2 kg/dm³ folgende mittleren Gesamt-Schwermetall- und As-Gehalte in der anthropogen geprägten Sedimentzone des Oderhaffes (Angaben in t):

	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
MW	1 368	241	2 750	1 848	4 032	28 224
s	528	144	1 296	1 248	2 592	19 344

Tab. 5: Abschätzung der Gesamtgehalte (in t) an As und Schwermetallen im anthropogen überprägten Sedimentanteil des Stettiner Haffes

Unter Verwendung der in Tab. 4 aufgelisteten Mittelwerte der Anteile verfügbarer Bindungsformen (Schritte I – V) sind hierbei als Belastung auszuweisen (Angaben in t; gerundet):

	As	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
anthropogen („Belastung“)	1 180	170	1 740	1 440	3 160	22 920

Tab. 6: Abschätzung der Belastung an As und Schwermetallen im anthropogen überprägten Sedimentanteil des Stettiner Haffes

Ausblick

Schließlich bleibt noch darauf hinzuweisen, dass im untersuchten Sedimentationsraum ein Gleichgewicht der wenig stabilen oxidierten und reduzierten Bindungsformen besteht. Die sehr hohen P- und N-Konzentrationen in den Oberflächenschichten tragen zu diesem Gleichgewicht bei (Eutrophierung und reduzierendes Milieu). Allerdings werden Probleme bei plötzlichem Milieuwechsel auftreten, wie diese bei Deposition in oxischem Milieu oder, im Falle von Auenböden, durch Drainagemaßnahmen, verursacht werden können. Zum Fragenkomplex „Milieuänderung“ sollen weitere Untersuchungen sowohl experimentell (Änderung der Bindungsformen über die Zeit) als auch mittels geochemischer Modellierung (z.B. [18]) oder aber auf der Grundlage verschiedener vergleichender Ökotoxtests mit geogenem und belastetem Material der gleichen Provenienz und Grundzusammensetzung vorgenommen werden.

Literatur

1. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.07.1999. Bundesgesetzblatt I, 36, 1554 – 1582
2. Turekian K.K. & Wedepohl K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72, 175 – 192.
3. Govindaraju K. (1994) Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandard Newsletter* 18, 1 – 158.
4. Matschullat J., Niehoff N. & Pörtge K.H. (1992) Bergbau- und Zivilisationsgeschichte des Harzes am Beispiel eines Auenlehmpfils der Oker (Niedersachsen). *Neue Bergbautechnik*, 8, 322 – 336.
5. Siewers U. & Roostai A.H. (1990) Verbundforschung Fallstudie Harz: Schadstoffbelastung, Reaktion der Ökosphäre und Wasserqualität. Teilvorhaben 2: Schwermetallbilanz aus Emissionen und geogenem Anteil im Einzugsgebiet der Sösetalsperre / Harz. – Abschlussbericht des Forschungsvorhabens BmFT-Pbe-0339069C. BGR Hannover, 104 S.
6. Albanese S., De Vivo B., Lima A. & Cicchell D. (2007) Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93 / 1, 21 – 34.
7. Müller G. (1978) Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins; Veränderungen seit 1971. *Umschau der Wissenschaft und Technologie*, 79, 778 – 783.
8. Kraft C., von Tümpling W. & Zachmann D.W. (2003) Auswirkungen von Schwermetallemissionen nach

Unfällen im rumänischen Bergbau auf das Sediment der Flüsse Szamos und Theiß (Ungarn). *Zbl. Geol. Paläont.* Teil I, 1/2, 153 – 169.

9. Van der Veen A. (2003) Schwefelspeziation und assoziierte Metalle in rezenten Sedimenten. Dissertation. Braunschweiger geowiss. Arb., 26; 141 S.
10. Eggers, B. (2004) Verteilung und Bindungsverhalten ausgewählter Schwermetalle in Auenböden der Oker und Ecker (Harzvorland). Dissertation. Braunschweiger geowiss. Arb., 27; 125 S.
11. Kraft C. (2007) Schwermetallbelastung und Elementspeziation in Sedimenten der Mulde und Elbe unter besonderer Berücksichtigung von Arsen und Blei. Dissertation, Technische Univ. Braunschweig, 165 S.
12. Tessier A., Campbell P. & Bisson M. (1979) Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844 – 851.
13. Ure A.M. & Davidson C.M. (Eds.) (2002) *Chemical Speciation in the Environment*. Blackwell Science, Oxford, 2nd edition; 480 p.
14. Calmano, W. (1989) Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen: chemische Reaktionen, Bewertung der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen. Verlag TÜV Rheinland, Köln; 237 S.
15. Mudroch A. & Azcue J.M. (1995) *Manual of Aquatic Sediment Sampling*. Lewis Publishers, Boca Raton, 219 p.
16. Löser, N. & Sekscinska, A. (2005) IKZM-Oder Berichte 14: Integriertes Küsten-Flusseinzugsgebiets-Management an der Oder/Odra: Hintergrundbericht; Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde; 127 S.
17. Umweltministerium Mecklenburg-Vorpommern (2005) Bericht über die Umsetzung der Artikel 5 und 6 sowie der Anhänge II, III und IV der Richtlinie 2000/60/EG im deutschen Teil des Bearbeitungsgebietes Stettiner Haff (B-Bericht); 32 S.
18. Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 310 p.

Korrespondenzadresse

Prof. Dr. Dieter Wolfram Zachmann
 Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik
 TU Braunschweig
 Hagenring 30, 38106 Braunschweig
 Tel.: 0531/3915971; Fax: 0531/391-5799