



## ERFASSUNG UND BEURTEILUNG DER BELASTUNG DER ELBE MIT SCHADSTOFFEN

TEILPROJEKT 2: SCHWERMETALLE – SCHWERMETALLSPEZIES BMBF-FORSCHUNGSVORHABEN: 02-WT 9355/4

# GEOGENE HINTERGRUNDWERTE UND ZEITLICHE BELASTUNGSENTWICKLUNG

Abschlußbericht Für den Zeitraum vom 1.9.1993 bis 30.9.1997



# **ERFASSUNG UND BEURTEILUNG** DER BELASTUNG DER ELBE MIT SCHADSTOFFEN

# **TEILPROJEKT 2: SCHWERMETALLE – SCHWERMETALLSPEZIES**

# **Geogene Hintergrundwerte**

# UND ZEITLICHE BELASTUNGSENTWICKLUNG

# BMBF-FORSCHUNGSVORHABEN: 02-WT 9355/4 Abschlußbericht Dezember 1997

## Band 3/3

**Projektleiter**:

A. Prange

unter Mitarbeit von:

- E. Bössow B. Erbslöh R. Jablonski P. Krause
- E. Jantzen F. Krüger P. KrugerH. LenartP. LeonhardJ. MeyercordtR. NiedergesäßR. PepelnikW. v. Tümpling j W. v. Tümpling jr.

Institut für Physikalische und Chemische Analytik

**GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH • Geesthacht** 

Dezember 1997

Inhalt	Seit	tenzahl
Bodenk	kundliches Abkürzungsverzeichnis	VI
Danksa	gung	VII
Vorwor	t	IX
<u>Teil I:</u> (	Geogene Hintergrundwerte in Elbesedimenten	1
1	Einleitung	3
2	Allgemeines über die Beurteilung von Flußsedimenten	5
3	Bodenkundliche und geologische Betrachtungen	7
3.1	Grundlagen der Flußdynamik zur Ermittlung geogener Hintergrundwerte	7
3.2	Geologie des Elbeeinzugsgebietes	9
3.3	Auenböden	9
<b>3.4</b> 3.4.1 3.4.2	Auenlehm Entstehung und Alter des Auenlehms Zusammensetzung des Auenlehms	<b>11</b> 11 11
3.5	Auswahl der Regionen - Kriterien	14
<b>3.6</b> 3.6.1 3.6.2 3.6.3 3.6.4	Beschreibung der Untersuchungsgebiete Lage der Untersuchungsgebiete Hochwasserschutz und Flußlaufregulierungen Geologie und Böden der an die Auen angrenzenden Gebiete Nutzung	<b>18</b> 18 23 24 26
4	Material und Methoden	27
4.1	Kartenmaterial und Vorarbeiten	
4.2	Bodenkundliche Sondierungen	
<b>4.3</b> 4.3.1 4.3.2 4.3.3 4.3.3.1 4.3.3.2 4.3.3.3 4.3.4 4.3.4.1	Analytik Probennnahme <sup>14</sup> C-Datierungen Begleitparameter Fraktionierung und Korngrößenverteilung pH-Wert Kohlenstoff und Stickstoff Elementanalytik Methodenvergleich - Bestimmung von 62 Elementen in Sedimenten	29 32 33 33 33 34 34 35 35
4.3.4.2	Analytische Qualitätssicherung	
4.4	ivietnoae aer Hintergrunawertermittlung	51

5 Ergebnisse und Diskussion53		
5.1.	Einfluß des Riesengebirges (Hradec Králové)	53
5.1.1	Auswertung historischer Karten	53
5.1.2	Ergebnisse der bodenkundlichen Sondierungen	54
5.1.2.1	Charakterisierung der Böden	54
5.1.2.2	Auswahl der Probennahmepunkte	55
5.1.3	<sup>14</sup> C -Datierungsergebnisse	
5.1.4	Ausgewählte Parameter der Sedimentkerne	61
5.1.4.1	Bodenkundliche Beschreibung der Auenkern-Probennahmeprofile	61
5.1.4.2	Fraktionierungsdaten	62
5.1.4.3	Kohlenstoffgehalte	
5.1.4.4	Stickstoffgehalte	67
5.1.4.5	pH-Werte	68
5.1.5	Ergebnisse und Diskussion der Elementanalysen	69
5.1.5.1	Einflußbereich des Riesengebirges (Hradec Králové)	
	Tiefenprofile der Elementkonzentrationen	
	Gruppierungen der Elemente und Probentiefen	71
5.1.5.1.1	Auenkern 7 (toter Mäander)	71
5.1.5.1.2	Auenkern 45 (rezenter Mäander)	77
5.1.5.1.3	Auenkern 87 (außerhalb aller Mäander)	
5.1.6	Regionale geogene Hintergrundwerte im Einflußbereich	
	des Riesengebirges (Hradec Králové)	91
5.2.	Einfluß des Moldaueinzugsgebietes (Roudnice)	93
5.2.1	Auswertung historischer Karten	
5.2.2	Ergebnisse der bodenkundlichen Sondierungen	
5.2.2.1	Charakterisierung der Böden	94
5.2.2.2	Auswahl der Probennahmepunkte	95
5.2.3	<sup>14</sup> C -Datierungsergebnisse	
5.2.4	Ausgewählte Parameter der Sedimentkerne	99
5.2.4.1	Bodenkundliche Beschreibung der Auenkern-Probennahmeprofile	99
5.2.4.2	Fraktionierungsdaten	
5.2.4.3	Kohlenstoffgehalte	102
5.2.4.4	Stickstoffgehalte	
5.2.4.5	pH-Werte	104
5.2.5	Ergebnisse und Diskussion der Elementanalysen	105
5.2.5.1	Einflußbereich des Moldaueinzugsgebietes (Roudnice)	
	Tiefenprofile der Elementkonzentrationen	
	Gruppierungen der Elemente und Probentiefen	105
5.2.5.1.1	Auenkern 108 (elbferner Standort)	105
5.2.5.1.2	Auenkern 135 (elbnaher Standort)	
5.2.6	Regionale geogene Hintergrundwerte im Einflußbereich	
	des Moldaueinzugsgebietes (Roudnice)	122

5.3.	Einfluß des Erzgebirges (Tangermünde)	. 124
5.3.1	Auswertung historischer Karten	124
5.3.2	Ergebnisse der bodenkundlichen Sondierungen	124
5.3.2.1	Charakterisierung der Böden	124
5.3.2.2	Auswahl der Probennahmepunkte	125
5.3.3	<sup>14</sup> C -Datierungsergebnisse	129
5.3.4	Ausgewählte Parameter der Sedimentkerne	130
5.3.4.1	Bodenkundliche Beschreibung der Auenkern-Probennahmeprofile	130
5.3.4.2	Fraktionierungsdaten	131
5.3.4.3	Kohlenstoffgehalte, Stickstoffgehalte, pH-Werte	132
5.3.5	Ergebnisse und Diskussion der Elementanalysen	133
5.3.5.1	Einflußbereich des Erzgebirges (Tangermünde)	
	Tiefenprofile der Elementkonzentrationen	
	Gruppierungen der Elemente und Probentiefen	133
5.3.5.1.1	Auenkern 155 (rezenter Überflutungsbereich)	133
5.3.5.1.2	Auenkern 189 (luftseitig des Winterdeiches)	139
5.3.6	Regionale geogene Hintergrundwerte im Einflußbereich	
	des Erzgebirges (Tangermünde)	145
5.4	Ermittlung von allgemein gültigen Hintergrundwerten für den Elbestrom	147
5.4.1	Beurteilung der gewonnenen Sedimentkerne für die Eignung zur Ableitung	
	geogener Hintergrundwerte	147
5.4.2	Regionale Einflüsse	150
5.4.3	Geogene Hintergrundwerte für den gesamten Elbestrom	151
5.5	Ableitung von Zielvorgaben auf der Basis der geogenen Hintergrundwerte fü ein Klassifizierungssystem von Sedimenten und Schwebstoffen in der Elbe	r 154
6	Zusammenfassung Teil I: Geogene Hintergrundwerte in Elbesedimenten	.157

- IV -

# Teil II: Zeitliche Belastungsentwicklung verschiedener Elbeabschnitte.... 159

1	Einleitung	161
2	Allgemeines über die Ermittlung zeitlicher Belastungsentwicklunge	n162
3	Untersuchungsgebiete - Altwässer	164
4	Material und Methoden	166
4.1	Probennahme von Unterwassersedimentkernen	166
4.2	Fraktionierung	168
4.3	<sup>137</sup> Cäsium- und <sup>210</sup> Blei-Datierungen	168
4.3.1	Instrumentelle Voraussetzungen	168
4.3.2	<sup>137</sup> Cäsium-Datierungen	169
4.3.3	<sup>210</sup> Blei-Datierungen	171
4.4	Elementanalysen	172
5	Ergebnisse und Diskussion	173
5.1	Zeitliche Entwicklung im Einflußbereich des Riesengebirges	
	- Unterwasserkern Bereich "Jessipek" bei Hradec Králové	173
5.1.1	Fraktionierungsergebnisse	173
5.1.2	Datierung der Unterwassersedimente	174
5.1.2.1	Ergebnisse der <sup>137</sup> Cäsium-Datierung	174
5.1.2.2	Ergebnisse der <sup>210</sup> Blei-Datierung	174
5.1.3	Ergebnisse der Elementanalysen - Tiefenprofile und zeitliche Entwicklunger	ı175
5.2	Zeitliche Entwicklung im Einflußbereich des Moldaueinzugsgebietes	
	- Unterwasserkern Bereich "Litomerice" bei Roudnice	181
5.2.1	Fraktionierungsergebnisse	
5.2.2	Datierung der Unterwassersedimente	
5.2.2.1	Ergebnisse der <sup>137</sup> Cäsium-Datierung	182
5.2.2.2	Ergebnisse der <sup>210</sup> Blei-Datierung	183
5.2.3	Ergebnisse der Elementanalysen - Tiefenprofile und zeitliche Entwicklunger	1184
5.3	Zeitliche Entwicklung im Einflußbereich des Erzgebirges	
	- Unterwasserkern Bereich "Bucher Brack" bei Tangermünde	191
5.3.1	Fraktionierungsergebnisse	
5.3.2	Datierung der Unterwassersedimente	192
5.3.2.1	Ergebnisse der <sup>137</sup> Cäsium-Datierung	192
5.3.2.2	Ergebnisse der <sup>210</sup> Blei-Datierung	193
5.3.3	Ergebnisse der Elementanalysen - Tiefenprofile und zeitliche Entwicklunger	ı195
5.4	Bewertung der Belastung der Unterwassersedimente	204
6	Zusammenfassung Teil II - Zeitliche Belastungsentwicklung	200
		209
7	Schlußwort	211
8	Literatur	213

9	Anhang zu Teil I und Teil II	219
9.1	Anhang Teil I: Geogene Hintergrundwerte - Zahlentafeln und graphische Darstellungen.	220
9.1.1	Sondierungsergebnisse der untersuchten Transekte	220
9.1.1.1	Einflußbereich des Riesengebirges (Hradec Králové)	220
9.1.1.2	Einflußbereich des Moldaueinzugsgebietes (Roudnice)	234
9.1.1.3	Einflußbereich des Erzgebirges (Tangermünde)	242
9.1.2	Gruppierungen der Elemente und Tiefenprofile	253
9.1.2.1	Einflußbereich des Riesengebirges (Hradec Králové)	253
9.1.2.1.1	Auenkern 7	253
9.1.2.1.2	Auenkern 45	267
9.1.2.1.3	Auenkern 87	283
9.1.2.2	Einflußbereich des Moldaueinzugsgebietes (Roudnice)	
9.1.2.2.1	Auenkern 108	
9.1.2.2.2	Auenkern 135	315
9.1.2.3	Einflußbereich des Erzgebirges (Tangermünde)	
9.1.2.3.1	Auenkern 155	329
9.1.2.3.2	Auenkern 189	
9.1.3	Zusammenstellung regionaler und allgemeingültiger geogener Hintergrundwerte für die Elbe	357
9.1.3.1	Vergleich der regionalen geogenen Hintergrundwerte (GHW)	
	des Elbetals mit Angabe der jeweiligen Minima- und Maxima-Werte	
9.1.3.2	Geogene Hintergrundwerte des Elbestroms: Angabe der Minima-	250
9.1.3.3	Prozentuale Abweichung der geogenen Hintergrundwerte von	
9.1.3.4	Einordnung der neuen geogenen Hintergrundwerte des Elbestroms	
	(GHW LIDE) IN das Klassifizierungssystem der ARGE-ELBE	
9.1.3.5	Klassifizierungssystem mit neuen Hintergrundwerten	

#### 

	5 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
9.2.1.2	Einflußbereich des Moldaueinzugsgebietes ("Litomerice" bei Roudnice)	379
9.2.1.3	Einflußbereich des Erzgebirges ("Bucher Brack" bei Tangermünde)	391

# Bodenkundliches Abkürzungsverzeichnis

# Horizontbezeichnungen

A-Horizont:	Mineralischer Oberbodenhorizont mit Akkumulation von organischer Substanz
Ah-Horizont:	A-Horizont mit < 15 Masse-% organischer Substanz
Aa-Horizont:	A-Horizont mit 15 - 30 Masse-% organischer Substanz
Ap-Horizont:	A-Horizont, durch regelmäßige Bodenbearbeitung geprägt, Ackerkrume
rAh-Horizont:	reliktischer Ah-Horizont
M-Horizont:	Mineralbodenhorizont aus fortlaufend sedimentiertem holozänem Bo- denmaterial, das vor der Ablagerung pedogen verändert und dann fluviatil oder äolisch transportiert wurde
G-Horizont:	Mineralbodenhorizont mit Grundwassereinfluß und in der Regel da- durch verursachten bestimmten hydromorphen Merkmalen
Go-Horizont:	G-Horizont, oxidiert, mit > 10% Rostflecken, im Grundwasserschwan- kungsbereich einschließlich Schwankungsbereich der Obergrenze des geschlossenen Kapillarraumes entstanden oder durch sauerstoffreiches Grundwasser gefüllt und mit Oxidationsmerkmalen
Gr-Horizont:	G-Horizont mit reduzierten Verhältnissen, < 5% Rostflecken an Wurzel-
	bahnen, sonst keine Rostflecken
Gro-Horizont:	Go-Horizont, teilweise reduziert, mit 5 - 10% Rostflecken
Gor-Horizont:	Gr-Horizont mit < 5% Rostflecken, nicht an Wurzelbahnen gebunden
C-Horizont:	Mineralischer Untergrundhorizont; Gestein unter dem Solum, entspricht
	bei ungeschichteten Profilen dem Ausgangsgestein des Solums
jY-Horizont:	Auftragshorizont aus natürlichem Material
Bodenarten	
S	Sand
SI	lehmiger Sand
L	Lehm
Ls	sandiger Lehm
Lu	schluffiger Lehm
Ltu	schluffig-toniger Lehm
Lt	toniger Lehm
U	Schluff
Uls	sandig-lehmiger Schluff
Ut	toniger Schluff
Т	Ton
Ts	sandiger Ton
Tu	schluffiger Ton
F	Mudde, mit organischer Substanz durchsetztes limnisches Sediment
Fmu	Schluffmudde mit 5 - 30 Masse-% organischer Substanz

## Danksagung

Für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen, die im Rahmen des Projekts "Elbe 2000" durchgeführt wurden, bedanken wir uns beim Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF).

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. G. Miehlich und A. Kiene vom Institut für Bodenkunde der Universität Hamburg für die beratende und tatkräftige Hilfe bei den bodenkundlichen Arbeiten und Auswertungen.

Ein weiteres herzliches Dankeschön gebührt Diplom Ing. K. Trejtnar von der Povodí Labe a.s. Hradec Králové für die Unterstützung in der Tschechischen Republik.

Frau M. Jurk vom Bundesamt für Strahlenschutz danken wir für beratende Hinweise.

Für die gute Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung möchten wir uns bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Povodí Labe a.s. Hradec Králové, der VÙV T.G.M. Prag, des Institutes für Gewässerforschung Magdeburg des UFZ-Umweltforschungszentrums Leipzig-Halle herzlich bedanken.

Für die Erteilung der für die Probennahmen erforderlichen Genehmigungen bedanken wir uns bei den deutschen und tschechischen Verkehrs- und Umweltschutzministerien bzw. -behörden.

## Vorwort

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes "Elbe 2000" wird das Teilprojekt zur "Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schwermetallen und Schwermetallverbindungen" vom GKSS-Forschungszentrum wahrgenommen. Ziel des Projektes ist es, Grundlagen für die Fortschreibung eines internationalen Meß- und Untersuchungsprogrammes für eine zukünftige, zielgerichtete und wirtschaftliche Flußüberwachung zu erarbeiten und anhand der Ergebnisse effektive Sanierungsmaßnahmen anzustoßen.

Der Abschlußbericht zu diesem Projekt ist in drei Ergebnisbänden dokumentiert. Der vorliegende Band 3/3 liefert die Ergebnisse der Untersuchungen zu geogenen Hintergrundwerten für die Elbe und ihre zeitliche Belastungsentwicklung, speziell der letzten 30 bis 60 Jahre.

Band 1/3 erläutert und diskutiert die Längsprofiluntersuchungen von Filtraten, Schwebstoffen und rezenten Sedimenten entlang der gesamten Elbe von der Quelle bis zur Mündung aus den Jahren 1992 bis 1996 an ausgewählten Elementen bzw. Elementgruppen. Band 2/3 ist ein Anhang zu Band 1/3 und ergänzt diesen durch eine Zusammenstellung von Kurzbeschreibungen und Längsprofilgrafiken aller untersuchten Parameter. Er dient gewissermaßen als Nachschlagewerk für die Elementuntersuchungen aus den Jahren 1992 bis 1996.

Ziel des in dem vorliegenden Band 3/3 behandelten Teilprojektes ist die Erarbeitung neuer, Elbe-relevanter Grundlagen für eine Bewertung der aktuellen Schwermetallbelastungen für den gesamten Elbeverlauf auf der Basis Elbe-charakteristischer geogener Hintergrundwerte und zeitlicher Belastungsentwicklungen.

Hintergrundwerte sind Konzentrationen von Stoffen in Umweltkompartimenten, die sich ohne anthropogene Einflüsse eingestellt haben und damit den natürlichen Zustand, z.B. in Oberflächengewässern, charakterisieren. Im Gegensatz zu Hintergrundwerten als eine eher wertneutrale, rein geochemische Bewertungsgrundlage sind die meisten Qualitätsanforderungen, z.B. in Form von Qualitätszielen oder Zielvorgaben, jedoch von Wertvorstellungen geprägt. Hintergrundwerte sind daher im allgemeinen eine geeignete Grundlage zur Feststellung des Referenzzustandes (Leitbild) und nur in Ausnahmefällen auch zur Festlegung von Zielvorgaben geeignet. Eine derartige Ausnahme betrifft Zielvorgaben für Schwermetalle zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften. Eine Auswertung ökotoxikologischer Daten hat ergeben, daß die NOEC-Werte (No Observation Effect Concentration) für empfindliche Arten im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentrationen in Fließgewässern oder wenig darüber liegen. Zielvorgaben - und damit im Fall der Schwermetalle auch Hintergrundwerte - können somit eine geeignete Grundlage für die chemische Klassifizierung der Schadstoffbelastung von Fließgewässern darstellen (Irmer (1997)).

Die stoffliche Zusammensetzung der Elbesedimente und Schwebstoffe unterliegt bei einer Länge des Flusses von 1091 km und einem Einzugsgebiet von 148.268 km<sup>2</sup> dem Einfluß vieler geologischer Formationen. Es erscheint fraglich, ob eine Beurteilung der Sedimente und Schwebstoffe nach bisherigen Bewertungsgrundlagen ausreicht, z.B. auf der Basis eines internationalen Tongesteinstandards oder den Zielvorgaben der ARGE-Elbe, die auf geogenen Hintergrundwerten aus dem unteren Bereich der Elbe basieren. Wichtige Fragen sind daher:

- Gibt es für das Elbeeinzugsgebiet andere, Elbe-charakteristische geogene Hintergrundwerte ?
- Lassen sich für den gesamten Elbeverlauf einheitliche geogene Hintergrundwerte für die einzelnen Schwermetalle festlegen oder gibt es deutliche regionale Unterschiede ?
- Müssen aufgrund Elbe-charakteristischer Hintergrundwerte die Zielvorgaben für ein Klassifizierungssystem der Gewässergüte überarbeitet werden?
- Lassen die zeitlichen, jüngeren Belastungsentwicklungen Belastungsspitzen, markante regionale Einflüsse und deutliche Trends erkennen?

Erstmals wurden während dieser Arbeit geogene Hintergrundwerte aus drei charakteristischen Auengebieten ermittelt, die den Einfluß des Riesengebirges, des Moldaueinzugsgebietes und des Erzgebirges auf die Elbe widerspiegeln.

Mit Hilfe umfangreicher bodenkundlicher Sondierungen und Untersuchungen sowie durch Auswertung historischen Kartenmaterials wurden geeignete Probennahmestellen für die Bestimmung von Hintergrundwerten festgelegt. Ergebnisse aus <sup>14</sup>C-Datierungen an pflanzlichen Großresten und Sedimenten unterstützten die Auswahl geeigneter Proben.

Zur Ermittlung der zeitlichen, jüngeren Belastungsentwicklung wurden aus Altwässern der entsprechenden Untersuchungsgebiete Unterwassersedimente gewonnen. Diese Unterwassersedimente eignen sich besonders, die Entwicklung der letzten 30-60 Jahre aufzuzeigen und können als Langzeitgedächtnis einer Industrieregion bezeichnet werden.

**Erstmalig** wurden für fast **60 Elemente Elbe-charakteristische Hintergrundwerte** nach Fraktionierung der Sedimente und Totalaufschluß der < 20 µm Fraktion bestimmt. Dies wurde durch Kombination verschiedener atom- und kernspektrometrischer Methoden wie der Totalreflexionsröntgenfluoreszenz-Spektrometrie (TXRF), Induktiv gekoppelte Plasma - Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES), Induktiv gekoppelte Plasma -Massenspektrometrie (ICP-MS) und der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) erreicht, wir sie in dieser Kombination in Deutschland nur am Institut für Physikalische und Chemische Analytik des GKSS-Forschungszentrums vorgehalten und betrieben wird. Teil 1

Geogene Hintergrundwerte in Elbesedimenten



# **1 Einleitung**

Die Elbe ist als romantische Wasserstraße, die durch das Böhmische Becken, das Elbsandsteingebirge und die norddeutsche Tiefebene fließt, seit Beginn der Industrialisierung durch vielerlei ungeklärte Abwässer zu einem der schmutzigsten Flüsse Europas degradiert worden (Herata, H. (1994); IKSE-Bericht (1995); Müller & Furrer (1995)). So ist zum Beispiel eine Trinkwassergewinnung aus Uferfiltraten kaum noch möglich (Simon (1993)). Zu den ökotoxikologisch relevanten Stoffen gehören neben vielen Xenobiotika auch die Schwermetalle. Eine Beurteilung der Gewässergüte, speziell von Böden, Sedimenten und Schwebstoffen, ist erst durch die Kenntnis der geochemischen Hintergrundwerte möglich.

Es hat auf dem Gebiet der Hintergrundwertermittlung bereits mehrere Untersuchungen gegeben, von denen sich die von Lichtfuß (1977), Lichtfuß & Brümmer (1981) und Hintze (1985) sowie der ARGE-Elbe (1988 und Stachel & Lüschow (1996)) mit den Sedimenten des Elbtals beschäftigten. Alle genannten Untersuchungen beschränkten sich allerdings auf den Unterlauf und den unteren Mittellauf (ab Pevestorf) der Elbe. Schon in den o.g. Arbeiten wurde betont, daß regionale Hintergrundwerte die Basis einer abschließenden Beurteilung bilden müßten. Zur Beurteilung der rezenten Sedimente des übrigen Elbegebietes wurde bisher der Geoindex nach Müller (1979), dem der Internationale Tongesteinsstandard von Turekian und Wedepohl (1961) zugrunde liegt, herangezogen (Lochovsky & Puncochar (1995), Müller & Furrer (1995), Prange et al. (1995a)).

Die stoffliche Zusammensetzung der Elbsedimente und Schwebstoffe unterliegt bei einer Länge des Flusses von 1091 km und einem Einzugsgebiet von etwa 148000 km<sup>2</sup> dem Einfluß vieler geologischer Formationen (Kempe (1992), Simon (1993)). So erscheint es fraglich, ob zur Beurteilung der Böden, Sedimente und Schwebstoffe eine einzige Bewertungsgrundlage ausreicht.

Bei der Ermittlung regionaler geochemischer Hintergrundwerte sollten unterschiedliche Teileinzugsgebiete erfaßt werden. Das erste Untersuchungsgebiet befindet sich bei Hradec Králové, um den Einfluß des Riesengebirges zu erfassen. Die zweite untersuchte Aue befindet sich bei Roudnice hinter dem Zusammenfluß von Elbe und Moldau, um deren Einzugsgebiet zu berücksichtigen. Das dritte Untersuchungsgebiet liegt in der norddeutschen Tiefebene bei Tangermünde, hinter den Einmündungen sämtlicher kleinerer, die Mittelgebirge entwässernden Flüsse und soll in erster Linie den Einfluß des Erzgebirges widerspiegeln.

Ziel der Arbeiten ist es an mehreren Sedimentkernen eines Untersuchungsgebietes umfangreiche Elementanalysen durchzuführen und charakterisierende bodenkundliche Parameter zu ermitteln. Dabei ist im einzelnen zu berücksichtigen, daß sich die Böden eines Flußtales hinsichtlich der Substrate und ihrer Belastung teilweise erheblich unterscheiden, wie Meyer & Miehlich (1983) und Miehlich (1994) bei der Untersuchung der Pevestorfer Elbaue diskutieren. Daher werden bodenkundliche Voruntersuchungen durchgeführt, die der Ermittlung von optimalen Probennahmestellen zur Bestimmung der Hintergrundwerte dienen. Durch die Sondierungsarbeiten und die Charakterisierung des Probenmaterials anhand bodenkundlicher Begleitparameter werden Aussagen über die Repräsentativität der Probennahmestellen ermöglicht. Anhand der Untersuchungsergebnisse können regionale Hintergrundwerte für fast 60 Elemente ermittelt werden. Diese neuen Hintergrundwerte können daher als Diskussionsforum dienen und sind Grundlage für ein neues Klassifizierungssystem für Sedimente und Schwebstoffe der Elbe. Die Ableitung von Zielvorgaben für Sedimentbeschaffenheiten können durch die Ergebnisse vorangetrieben werden und sind daher ein wesentlicher Beitrag, um die Belastung der Elberegion zu erfassen und zu beurteilen.

#### 2 Allgemeines über die Beurteilung von Flußsedimenten

Die Ermittlung von Hintergrundwerten aus Böden ist komplex. Der geogene Gehalt eines Elementes ist bestimmt durch die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials der Bodenbildung. Für die Hintergrundwerte der Auen sind dies die Auenlehme. Pedogenetische Prozesse führen zu einer Umwandlung dieses Materials, was Anreicherungen und/oder Verlagerungen von Metallen im Boden zur Folge haben kann (Fleige & Hindel (1988), Lichtfuß (1989)). Daraus ergibt sich ein pedogener natürlicher Schwermetallgehalt der Böden. Nach Lichtfuß (1989) lassen sich die pedogenetischen Prozesse in zwei Gruppen unterteilen. Es ergibt sich ein minerogener Schwermetallgehalt aus dem geogenen Gehalt infolge von Entkalkung und/oder durch Verlagerung von Bodenmaterial in fester mineralischer Form. Die Entkalkung (Abfuhr von Carbonaten) führt zur Massenverringerung und damit zur relativen Anreicherung von Metallen. Die Verlagerung in fester Form kann lateral durch Erosion und vertikal durch Lessivierung erfolgen. Diese Korngrößensortierungen haben Veränderungen der Schwermetallgehalte aufgrund unterschiedlicher Anteile in den Fraktionen zur Folge. Zweitens können die minerogenen Elementgehalte durch pedogenetische Verlagerung in gelöster und/oder organisch gebundener fester Form verändert werden. Der vertikale Aufwärtstransport gelöster Metalle durch den kapillaren Aufstieg und den Kapillarhub, der durch die Evapotranspiration angetrieben wird, führt z. B. zu einer Anreicherung von Metallen im Oberboden. Die Bodenversauerung, mit der eine Mobilisierung von Metallen einhergeht, führt zu einem Abwärtstransport mit dem Sickerwasser. Eine Immobilisierung infolge pH-Anstiegs führt zu einer Anreicherung der Metalle im Unterboden. Gerade in den Böden der Flußtäler muß auch mit einer lateralen Zufuhr von Metallen über das Grundwasser gerechnet werden. Auch die Silikatverwitterung infolge stärkerer Versauerung und die Podsolierung führen zur Verarmung des Oberbodens und zu Anreicherungen von Metallen in den sesquioxidhaltigen B-Horizonten (Lichtfuß 1989). Unterschiedliche natürliche Elementgehalte sind auch durch verschiedene Anteile organischer Substanz in den Böden bedingt.

Zusätzlich kann ein Element anthropogen angereichert vorliegen. Der anthropogene Elementanteil ergibt sich aus dem gemessenen Gesamtgehalt abzüglich des pedogenen Gehaltes. Erschwerend kommt hinzu, daß die bodenbildenden Prozesse auf die anthropogenen Anteile genauso wirken wie auf die pedogenen Anteile, wodurch eine Trennung erschwert bzw. unmöglich wird.

Es sind verschiedene Verfahren zur Ermittlung der Hintergrundwerte beschrieben worden. Seit Anfang der 70er Jahre wird zur Einschätzung der Belastungssituation von Flußsedimenten der Internationale Tongesteinsstandard von Turekian & Wedepohl (1961) herangezogen. Förstner & Müller (1974) bestimmten die Schwermetallgehalte in der abgeschlämmten organo-mineralischen Tonfraktion < 2  $\mu$ m und verglichen sie mit dem Tongesteinsstandard. Müller (1979) bezog sich bei der Einführung der I<sub>geo</sub>-Klassen immer noch auf den Tongesteinsstandard, untersuchte aber die < 20  $\mu$ m Fraktion.

Lichtfuß (1977) berücksichtigte bei seinem Verfahren zur Ermittlung der Hintergrundwerte die unterschiedlichen Korngrößenzusammensetzungen und machte deutlich, daß regional unterschiedliche Hintergrundwerte zur Einschätzung einer Belastung anzuwenden sind. Es wurden aus vermutlich anthropogen unbelasteten Flußabschnitten Sedimentproben gezogen und die Schwermetallgehalte in den Korngrößenfraktionen < 2 und < 20  $\mu$ m bestimmt. Er setzte zur Bestimmung der Hintergrundwerte für schleswigholsteinische Fließgewässer signifikante lineare und/oder logarithmische Abhängigkeiten der Elementgehalte von den genannten Fraktionen ein. Zum Vergleich unterschiedlicher Untersuchungsgebiete wurden aus Regressionsgleichungen die Gehalte der verschiedenen Elemente für Standardsedimente mit 25 % der Korngrößenfraktionen < 2  $\mu$ m und 50 % der Fraktion < 20  $\mu$ m errechnet.

Hintze (1985) analysierte dagegen Gesamtproben aus vorindustriellen Auenlehmen und beurteilte seine Analysenergebnisse anhand unterschiedlicher Si/Al-Quotienten, womit auch der Einfluß der Körnung berücksichtigt wurde. Der Si/Al-Quotient sinkt mit steigendem Tongehalt bzw. wächst mit steigendem Sandgehalt. Hintze nutzte die linearen Abhängigkeiten der Elementgehalte von unterschiedlichen Si/Al-Quotienten. Er machte deutlich, daß ein Vergleich zwischen rezenten und vorindustriellen Sedimenten nur dann zulässig ist, wenn sie aus dem gleichen Nährgebiet stammen.

Die ARGE-Elbe (1988) hat in der < 63  $\mu$ m-Fraktion Metallanalysen an Auenböden, die oberflächlich anthropogen überprägt und im Unterboden unbelastet waren, durchgeführt. Aus den unbelasteten Bereichen wurde die Schwankung der natürlichen Grundbelastung angegeben. Eine entsprechende Grundbelastung wird in Stachel & Lüschow (1996) auch für die < 20  $\mu$ m-Fraktion angegeben.

Für diese Arbeit erfolgte die Ermittlung der Hintergrundwerte für die rezenten Elbesedimente aus holozänen Auenlehmen. Um den Korngrößeneffekt auf die Elementgehalte möglichst gering zu halten und um den internationalen Absprachen für die Untersuchung von Gewässersedimenten zu genügen, wurde die Fraktion < 20  $\mu$ m für die Elementanalytik gewonnen, wie es auch Ackermann et al. (1983) und Steffen (1989) für ein Monitoring der Sedimentbelastung vorschlagen.

## 3 Bodenkundliche und geologische Betrachtungen

## 3.1 Grundlagen der Flußdynamik zur Ermittlung geogener Hintergrundwerte

Für die Ermittlung geogener Hintergrundwerte ist es von Bedeutung, daß anthropogen unbeeinflußte Sedimente beprobt werden können. Demnach sind alte Sedimente für die Beprobung nötig. Die ältesten Ablagerungen liegen in der Aue in großer Entfernung zum Fluß, denn gerade ein Fluß in Flachlandschaften bildet sehr windungsreiche Abschnitte als Mäander aus, womit große Substratumlagerungen einhergehen. Dies zeigt schematisch die folgende Abbildungsreihe. Das erste Ausbilden einer Flußschlinge kann durch jegliche kleine Unregelmäßigkeit des Flußbettes verursacht sein (Louis (1979)). Der sich bildende Mäander erodiert dabei Auenmaterial, welches der Fluß später wieder sedimentiert. Dagegen wird die gesamte Erosionsfläche in der Flußschlinge mit jüngerem Kolluvium (rot) aufgefüllt **(Abb. 3.1 und 3.2)**.





**Abb. 3.1 und 3.2:** Das erste Ausbilden einer Flußschlinge aus einem idealisierten geraden Flußverlauf

Bei weitergehender Ausarbeitung des Mäanderbogens kann es zur Abschnürung und Niederlegung des Festlandhalses (Umlaufberges) zwischen zwei einander entgegen gerichteten Flußbögen kommen **(Abb. 3.3 und 3.4)**.



Abb. 3.3 und 3.4: Abschnürung des Umlaufberges durch den mäandrierenden Fluß

Dort, wo sich die Bögen berühren, kann es zu einem natürlichen Durchstich kommen. Dies hat eine Flußlaufverkürzung zur Folge. Zurück bleibt ein Altwasser **(Abb. 3.5)**. Finden sich tote und intakte Mäander nebeneinander, liegen oft mehrere Generationen unterschiedlichen Alters von Flußschlingen vor (Kovanda (1994)). Des weiteren findet eine langsame aber stetige Stromabverlegung der Mäander statt (Louis (1979), Machatschek (1973)), d. h. in Schwingungsbreite eines Mäanders liegen jüngere Sedimente als außerhalb der Schwingungsbreite **(Abb. 3.6)**. Dabei muß berücksichtigt werden, daß durch periodische Überflutungen junges Bodenmaterial in der ganzen Auenlandschaft verteilt wird. Demzufolge sind für die Ermittlung von Hintergrundwerten Sedimente zu gewinnen, die außerhalb der Schwingungsbreite der Mäander liegen. Diese können durch die rezenten Überflutungen oberflächlich anthropogen belastet sein, werden aber in größerer Tiefe eine natürliche Elementzusammensetzung zeigen.



Abb. 3.5: Altwasserbildung



Abb. 3.6: Wanderung eines Mäanders

#### 3.2 Geologie des Elbeeinzugsgebietes

Elbe und Moldau entspringen der Böhmischen Masse. Sie bildet einen starren Block, um den auch der Gebirgszug der Alpen-Karpaten einen Bogen machen mußte. Das Variskische Gebirge (Böhmische Masse) wurde abgetragen und in der Kreidezeit von einem flachen Meer weiter eingeebnet. Diese Sedimente finden sich heute in der böhmischen Kreidetafel. Mit Beginn der alpiden Faltung wurde die Böhmische Masse in Blöcke zerschert, wobei sich Riesen- und Erzgebirge heraushoben (Ptolemäus (1990)). Die Elbe entspringt auf Graniten des Riesengebirges, durchfließt silurische und permische (Rotliegende) Schichten und tritt schließlich in das Kreidegebiet des Böhmer Beckens ein. Die Moldau entspringt dagegen auf Gneisen des Böhmerwaldes, fließt über weitere kristalline Gesteine und berührt nur im südböhmischen Becken tertiäre und kreidezeitliche Schichten. Erst unterhalb Prags durchfließen auch die Moldau und schließlich die vereinten Flüsse die böhmische Kreidetafel. Bei seinem weiteren Verlauf nach Norden hat sich der Fluß in das Elbsandsteingebirge geschnitten und dabei den Lausitzer Granit und Quadersandsteine erodiert. Bevor die Elbe in die norddeutsche Tiefebene dringt, durchschneidet sie carbonische Syenodiort- und Granitplutone von Meißen. Bis Helgoland trifft der Fluß nur noch auf pleistozäne Lockergesteine. Die sächsischen, thüringischen und anhaltischen Nebenflüsse haben ebenfalls geologisch komplexe Einzugsgebiete (Kempe (1992)). Die geologische Situation des Elbeeinzugsgebietes zeigt die Abb. 3.7.

#### 3.3 Auenböden

Die Auenböden gehören in der deutschen Bodensystematik zur Abteilung der semiterrestrischen Böden. Die semiterrestrischen Böden sind durch ein ständig hoch anstehendes Grundwasser, durch stark schwankende Grundwasserstände oder Überflutungswasser geprägt. In den Flußniederungen wird das Feuchteregime der Böden vom Wasserspiegel des Flusses bestimmt. Charakteristisch für die Auenböden ist eine periodische Überflutung, die immer wieder zur Sedimentation oder auch Erosion von Bodenmaterial führen kann. Dadurch können einsetzende bodenbildende Prozesse immer wieder überprägt werden. Ein weiteres Charakteristikum ist die korngrößenfraktionierende Wirkung des Wassers aufgrund unterschiedlicher Fließgeschwindigkeiten in flußnahen und flußfernen Bereichen. So kommt es, daß direkt am Fluß typischerweise Bodenformen wie Ramblen und Paternien aus grobem Material zu finden sind, und in größerer Entfernung zum Fluß Auenlehme sedimentiert werden. Die Auenlehme stellen das Material der M-Horizonte der Allochthonen Vegen dar. Diese typischen Auenböden werden entsprechend ihres Feuchteregime weiter differenziert in Auengley-Vegen, Auennaßgleye und Auenanmoorgleye.



Abb. 3.7: Geologische Karte des Elbeeinzugsgebietes mit den Untersuchungsgebieten (nach Kempe (1992))

#### 3.4 Auenlehm

#### 3.4.1 Entstehung und Alter des Auenlehms

Flußtäler sind im allgemeinen aus mindestens zwei geologischen Einheiten aufgebaut: aus pleistozänen Niederterrassen und holozänen Sedimenten. Die holozänen Sedimente bestehen aus Auenlehmen und Sanden. Die Entwicklung des Auenlehms, der die rezente Aue bedeckt, ist eng an die Besiedelungsgeschichte einer Region geknüpft (Kovanda (1987)). Entwaldung und Ackerbau, die auf die Besiedelung folgten, führten zur Erosion von Bodenmaterial, das in die tieferliegenden Flußtäler transportiert wurde und dort den Auenlehm bildet. Nach Rulf (1994) sei bewiesen, daß in Mitteleuropa seit dem Neolithikum die Flußtäler besiedelt wurden, allerdings in stark unterschiedlichen Intensitäten. Dementsprechend ist auch mit stark unterschiedlichen Intensitäten der Auenlehmbildung zu rechnen. Neben der Deposition von Auenlehmen ist durch stark unterschiedliche Strömungsbedingungen auch mit deren Erosion zu rechnen. So haben zum Beispiel nach Ruzicková & Zeman (1994) Hochwässer im 12. Jahrhundert die Besiedelungsströme im tschechischen Teil des Einzugsgebietes unterbrochen und zu Abtragungserscheinungen in den Auen in Größenordnungen von 2 m geführt. Mit starken Veränderungen in der Morphologie der Auen ist auch zur Zeit der kleinen Eiszeit (Little Ice Age) zwischen dem 16. und 18. Jh. zu rechnen (Ruzicková & Zeman (1994)). Auch die Übersichtskarte des Mitteldeutschen Heimatatlas von Otto Schlüter (1958) dokumentiert, daß es im Elb-Havelwinkel starke Flußlaufverlagerungen der Elbe gegeben hat, die mit stark veränderten Sedimentations- und Erosionsbedingungen einhergingen.

Eine genaue Altersangabe der Auensedimente, die zur Verfolgung der Belastungsentwicklung der Sedimente wünschenswert wäre, ist nach mündlicher Mitteilung von Prof. W. Andres (DFG-Schwerpunktprogramm: Wandel der Geo-Biosphäre während der letzten 15000 Jahre - Kontinentale Sedimente als Ausdruck sich verändernder Umweltbedingungen, Universität Frankfurt) nur über eine <sup>14</sup> C- Datierung von Großresten (Samen, Blätter, Zweige usw.) über ein gesamtes Tiefenprofil möglich.

#### 3.4.2 Zusammensetzung des Auenlehms

Da der Auenlehm aus Erosionsmaterial der an den Fluß grenzenden Gebiete besteht, ist er nicht nur von den geologischen Ausgangsmaterialien geprägt, die unter seinen Niederterrassen liegen. Sowohl im tschechischen als auch im deutschen Teil des Elbeeinzugsgebietes besteht das Nährsubstrat des Auenlehms zu großen Anteilen aus pleistozänen Sedimenten (Lössen, im Norddeutschen Tiefland auch aus Fraktionen der Geschiebe) entlang der Elbe. Die Verbreitung des Löß und der Geschiebe in Mitteleuropa zeigt **Abb. 3.8.** Nur dort, wo der geologische Untergrund ansteht und Prozessen der



Abb. 3.8 : Lößverbreitung und Vereisungsgrenzen (Grahmann und Woldstedt in Brinkmann (1990))

Erosion ausgesetzt ist, nimmt er Teil an der geochemischen Zusammensetzung der Sedimente im Flußtal.

Der Auenlehm hat im Bereich der Tschechischen Republik eine charakteristisch rote Farbe. Nach der Munsell-Tafel liegen die Farben zwischen den Tönen 5 YR und 7,5 YR. Wie das Foto in **Abb. 3.9** von der Mündung der Orlice (von rechts) in die Labe (von links) zeigt, stammt die rote Schwebstofffracht aus der Labe (Elbe). Auenlehme sind, wenn man geologische Zeiträume betrachtet, junge Sedimente, die nach zunehmender Rodung der Wälder und eines verstärkten Einsetzens des Ackerbaus durch Bodenerosion in die Auentäler verfrachtet wurden.

Auf jeden Fall ist die Ablagerung der Auenlehme von der Siedlungsgeschichte einer Region abhängig. "In Mitteleuropa erreichte die Ablagerung des Auenlehms vor ca. 3000 Jahren ihren ersten Höhepunkt, als große Teile der Lößgebiete unter Ackerkultur genommen wurden. Desweiteren hat eine besonders starke Ablagerung seit der Zeitenwende bis ins frühe Mittelalter (ca. 1000 n. Chr.) stattgefunden. Schließlich wurden etwa vom 15. Jhdt. bis zur Zeit der Flußkorrekturen um 1850 erneut in starkem Maße Auenlehme sedimentiert" (Scheffer und Schachtschnabel (1992)). Es konnte bis jetzt nicht geklärt werden, ob die rote Farbe des Auenlehms in unserem Untersuchungsgebiet tatsächlich durch Erosion von abgelagerten Lössen aus der Tschechischen Republik verursacht wird, oder ob es sich um Erosionsmaterial aus dem Rotliegenden des Riesengebirges handelt. Das Rotliegende ist ebenfalls eine geologische Formation, die schon vor mindestens 250 Mio. Jahren gebildet wurde. Dieses tonig-sandige bis tonige Verwitterungsmaterial stammt also aus dem Perm und wurde unter tropischen Klimabedingungen gebildet (Louis et al. (1979)).



*Abb. 3.9:* Zusammenfluß der Labe (Elbe-links) und Orlice (Adler-rechts) bei Hradec Králové. Deutlich ist die rotliegende Trübung der aus dem Riesengebirge kommenden Labe (Elbe) zu erkennen.

## 3.5 Auswahl der Regionen - Kriterien

Bei der Auswahl der Regionen sind vor allem die Parameter Sedimentbeschaffenheit, Sedimentationsbedingungen, Hydrologie/Bodentyp, Vegetation/Nutzung sowie die Zugänglichkeit zu berücksichtigen.

## Sedimentbeschaffenheit

Die Sedimentbeschaffenheit hängt stark von der allgemeinen Beschaffenheit der im Fluß transportierten Feststoffe (z.B. Unterschiede zwischen Ober- und Unterlauf) und den lokalen Sedimentationsbedingungen ab. Dabei sind folgende Kriterien zu berücksichtigen:

- Tiefgründigkeit: Die Bohrkernentnahme soll bis in anthropogen unbelastete Sedimentschichten hinein erfolgen können.
- Zusammensetzung: Das Sediment sollte einen möglichst hohen Feinkornanteil (< 20 μm Fraktion) aufweisen; Steine und Grobkieslagen können die Bohrung beeinträchtigen bzw. das Gerät beschädigen; für die Analytik ist eine ausreichende Menge an der < 20 μm Fraktion notwendig.</li>
- Lagerungsdichte/Verfestigung: Ein zu hoher Eindringwiderstand kann die Probennahme erschweren bzw. verhindern.
- Homogenität: Für die zeitliche Belastungsentwicklung ist es wichtig, möglichst homogene Sedimentlagen ohne Zwischenschichtung grober Hochflutsedimente vorzufinden.

#### **Sedimentationsbedingungen**

- Sedimentationsbedingungen: Es sollten ruhige Sedimentationsbedingungen gegeben sein, um feinkörniges Material zu erhalten, z.B. flußfernere Auenbereiche.
- Lage im Hochflutbereich: Aktuelle Sedimenteinträge sind für die zeitliche Entwicklung wichtig.
- Langfristig positive Sedimentbilanz: Es sollte keine längeren erosiven Phasen geben, um die Belastungsentwicklung zu verfolgen.
- Ungestörte Schichtenfolge und Vollständigkeit: Es sollten gleichmäßige oder zumindestens nachvollziehbare Sedimentationsbedingungen vorherrschen.

#### Hydrologie/Bodentyp

- Durchlässigkeit: Sie sollte gering für Sickerwasser und Grundwasser sein.
- Typische Auenböden: Allochthone Vegen, Allochthone Braune Auenböden sind geeignet möglichst mit Gley- oder Pseudogley-Merkmalen für die Bestimmung geogener Hintergrundwerte und älterer zeitlicher Entwicklung.
- Permanente Gewässer: Für die zeitliche Belastungsentwicklung geeignet, ungeeignet

sind Flutmulden (Erosion), geeignet sind subhydrische Böden in Elbe-Altarmen, es liegen günstige chemische Bedingungen (reduziertes Sediment) vor, mit großer Feinkörnigkeit des Sedimentes ist zu rechnen.

- Altarm: Geeignet sind zweiseitig offene Altarme mit geringer Durchströmung oder einseitig offene Altarme im Sedimentkontaktbereich zum Fluß; zu prüfen ist auch, ob auch bei Hochwasser ungestörte Sedimentation in den Altarmen stattfindet. Weiterhin ist wichtig zu klären, wann die Ausbildung des Altarmes erfolgte, ob die Abtrennung vom Hauptstrom durch natürliche Entwicklung oder durch Baumaßnahmen erfolgte, wie stark die Sedimentmächtigkeit über der alten Fließgewässersohle ist, ob es beim Übergang Altarmsediment/Fließgewässersohle einen drastischen Sprung in der Zeitfolge und in der Sedimentzusammensetzung gibt.
- Bioturbation: Für die zeitliche Entwicklung ist eine möglichst geringe der Bioturbation wichtig.

#### **Vegetation**

Die Vegetationsbedingungen sind besonders wichtig für die zeitliche Belastungsentwicklung und weniger für die Bestimmung geogener Hintergrundwerte. Die verschiedenen Varianten werden im folgenden diskutiert:

- Wirtschaftsgrünland: Dies ist die am weitesten verbreitete Formation im nichteingedeichten Auenbereich mit unterschiedlichen Feuchtigkeitsstufen. Im trockenen Wirtschaftsgrünland ist starke Bioturbation (Regenwürmer, Mäuse, Wühlmäuse, Maulwürfe, Insekten etc.) sowie ein möglicher Einsatz von Düngemitteln und evtl. früherer ackerbaulicher Nutzung zu erwarten. Im feuchten bis nassen Wirtschaftsgrünland ist mit geringerer Bioturbation zu rechnen, auch besteht keine Gefahr früherer ackerbaulicher Nutzung. Es kann ein steigender Anteil reduzierter, d.h. zumeist schwerlöslicher Verbindungen sowie ein höherer Anteil feinkörniger Verbindungen erwartet werden. Diese günstigen Eigenschaften verstärken sich mit zunehmender Bodenfeuchte, es wird jedoch auch die Gefahr der Oberbodenvermischung durch Tritt (Vieh) und Fahrspuren vergrößert. In beiden Vegetationsformen muß mit Schwermetallverlagerungen durch die Vegetation gerechnet werden.
- Hochstaudenfluren und Röhrichte: Neben der Schwermetallverlagerung durch die Vegetation ist auch mit mechanischen Profilstörungen durch die Pflanzenmatrix (Wurzeln und Rhizome) zu rechnen.
- Wälder: Es muß mit starker Bioturbation sowie mit Störungen durch die Pflanzenmatrix (Wurzeln, besonders Baumwurzeln, Rhizome) gerechnet werden. Außerdem können Störungen durch Windwurf mit Wurzeltellerausriß und Bodendurchmischungen durch Stampfwirkung von Bäumen bei Starkwind und Sturm auftreten.
- Temporäre Schlammbodenvegetation auf austrocknenden Gewässerboden: Hier ist aufgrund der Kleinwüchsigkeit ein nur geringer Störeinfluß der Vegetation zu erwarten, jedoch ein starker Wechsel der physikalischen und chemischen Bedingungen im

Sediment bei Wasserbedeckung und Austrocknung (Redox-Wechsel, Trockenrißbildung), was ebenfalls zu Profilstörungen führen kann.

#### Nutzung

Folgende Forderungen müssen hinsichtlich der Nutzung der ausgesuchten Gebiete gestellt werden:

- Die Gebiete sollten möglichst wenig anthropogen genutzt bzw. verändert worden sein.
- Ungeeignet sind Deponieflächen für Baggergut, Klärschlamm usw.. Dies kann nach längerer Zeit allerdings ohne nähere Untersuchung schwer erkennbar sein.
- Es dürfen, soweit noch erkennbar, keine Flächen ausgesucht werden, auf denen Stoffe verbrannt (Treibgut, Müll), gelagert oder kompostiert wurden.
- Es sollten keine Ackerflächen (auch nicht aufgegebene, wiederbewachsene) ausgewählt werden, wenn es um die zeitliche Belastungsentwicklung geht.
- Flächen, auf denen Entwässerungsmaßnahmen (Graben- oder Rohrdränung) bzw. oberflächenverändernde Maßnahmen getroffen worden sind, können die Einschätzung der zeitlichen Belastungsentwicklung verfälschen.
- Es darf keine Nahquellen für potentielle Schwermetalleinträge geben, wie z.B. Einmündungen kommunaler oder industrieller Kanalisationsnetze, Abwasserbehandlungsanlagen, nahegelegene Vorfluter, bauliche Anlagen wie Hafenanlagen, landwirtschaftliche Einrichtungen, Hochspannungsstrommast. Der "Nahbereich" ist im Einzelfall zu diskutieren.
- Die Entfernung von Deichen sollte mindestens 100 m, die von Wegen mindestens 20 m betragen.

#### **Zugänglichkeit**

Das Untersuchungsgebiet muß mit vertretbarem Aufwand erreichbar sein. Die Entfernung einer PKW-tauglichen Zufahrt sollte 200 m nicht überschreiten.

Es muß eine Genehmigung zum Betreten und zur Beprobung des Gebietes zu erhalten sein (Naturschutzgebiete, Landschaftsschutzgebiete).

#### Schlußfolgerung:

Aufgrund der Zusammenhänge zwischen der Entfernung vom Hauptstrom des Flusses, der Korngrößenzusammensetzung des Sedimentes, der Wasserzügigkeit, der Bodenentwicklung und der Vegetationsausbildung erscheinen flußferne, sandig-lehmige bis schluffig/tonig-lehmige Braune Auenböden (Vegen) mit Vergleyungstendenz und feuchter Grünlandvegetation als besonders geeignet zur Gewinnung von Bohrkernen, die der Bestimmung von geogenen Hintergrundwerten dienen sollen. Die Eignung solcher Profile zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Schwermetallbelastung ist vermutlich eingeschränkt und nur unter optimalen Bedingungen gut.

Für die Bestimmung der zeitlichen Belastungsentwicklung sind wahrscheinlich subhydrische Sedimente in möglichst alten Elbe-Altarmen besser geeignet, allerdings auch technisch aufwendiger zu gewinnen.

Prinzipiell sind die Kriterien, die bei der Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Schwermetallbelastung an die Probennahmepunkte zu stellen sind, schärfer als bei der Ermittlung der geogenen Hintergrundwerte. Im ersten Fall kommt es darauf an, anthropogen bedingte Veränderungen unter Ausschluß von anthropogenen Störfaktoren zu untersuchen, während im zweiten Fall Störungen im Bereich der heutigen Sedimentoberfläche bei einer genügend tiefen Bohrung einen geringen Einfluß haben. Es muß aber sichergestellt sein, daß das Sediment in den unteren Sedimentschichten alt genug ist (mindestens 800-1000 Jahre).

Für die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung kommen nur Flächen im aktuellen Überflutungsbereich (z.B. Vordeichsflächen) in Frage, während zur Bestimmung der geogenen Hintergrundwerte auch hinter Deichen gelegene Flächen in Betracht gezogen werden können.

Bei der Auswahl des Gebietes, das den Riesengebirgseinfluß widerspiegelt, war außerdem zu berücksichtigen, daß mit zunehmender Nähe zum Gebirge Flußgefälle, Fließgeschwindigkeit, Partikelgröße der Feststoffe und das Verhältnis Erosion/Akkumulation zunehmen, während die Mächtigkeit der Sedimentdecken und die Auenbreite abnehmen.

#### 3.6 Beschreibung der Untersuchungsgebiete

### 3.6.1 Lage der Untersuchungsgebiete

Das erste Untersuchungsgebiet (**Abb. 3.10 und 3.11**) liegt südlich von **Hradec Králové** (15°50´ östl. Länge; 50°13´ nördl. Breite) und damit direkt unterhalb des Zuflusses der Adler (Orlice) in die Elbe (Labe), nur knapp 50 km südlich des Riesengebirges zwischen den Stromkilometern 152 und 150. Das Untersuchungsgebiet liegt zwischen 225 und 230 m über NN. Es wird im Norden und Osten durch städtische und industrielle Bebauung, im Süden von einem Mäanderbogen und im Westen von Niederterrassenschottern begrenzt. Die Aue hat eine Ost-West-Ausdehnung von 2,5 - 3 km, die Nord-Süd-Ausdehnung des Untersuchungsgebietes beträgt knapp 2 km.



Abb. 3.10: Untersuchungsgebiet "Jessípek" bei Hradec Králové, die Elbe fließt von links nach rechts



Abb. 3.11: Karte des Untersuchungsgebietes bei Hradec Králové mit eingezeichneten Sondierungstransekten und Bohrpunkten

Das zweite Untersuchungsgebiet **(Abb.3.12 und 3.13)** liegt auf einem Gleithang am Nordufer der Elbe, gegenüber von **Roudnice nad Labem** (14°15´ östl. Länge; 50°25´nördl. Breite). Das Gebiet befindet sich im Bereich der Stromkilometer 24,5 und 26,5 stromabwärts nach dem Moldauzufluß. Das Gebiet "Roudnice" liegt zwischen 150 und 155 m über NN. Es hat eine Nord-Süd- Ausdehnung von 1250 m. Die Ost-West-Ausdehnung beträgt gut 1000 m und reicht von der Elbe im Osten bis zum westlichen Rand des Waldes Bazantnice. Die südliche Begrenzung stellt die Elbe dar. Die nördliche Begrenzung wird von pleistozänen Niederterrassen gebildet.



Abb. 3.12: Roudnice nad Labem



Abb. 3.13: Karte des Untersuchungsgebietes bei Roudnice mit eingezeichneten Sondierungstransekten und Bohrpunkten

Das Untersuchungsgebiet "**Tangermünde**" (12°00´ östl. Länge; 52°31´ nördl. Breite) befindet sich östlich der Elbe entlang der Stromkilometer 380 - 390 **(Abb. 3.14, 3.15 und 3.16)**. Es liegt zwischen 30,5 und 34 m über NN. Es hat eine Nord-Süd-Ausdehnung von ca. 4,5 km. Die nördliche Grenze stellt die B 188, die südliche Grenze die Ortschaft Jerichow dar. Die Ost-West-Ausdehnung beträgt 2-3 km. Westlich wird das Gebiet von der Elbe, östlich von der B 107 eingeschlossen.



Abb. 3.14: Untersuchungsgebiet bei Tangermünde



Abb. 3.15: Karte des Untersuchungsgebietes bei Tangermünde mit eingezeichneten Sondierungstransekten und Bohrpunkten



Abb. 3.16: Karte des Untersuchungsgebietes bei Tangermünde mit eingezeichnetem Sondierungstransekt (elbefern), umrahmtes Gebiet entspricht Abb. 3.15

#### 3.6.2 Hochwasserschutz und Flußlaufregulierungen

Im Bereich von **Hradec Králové** fanden Flußregulierungen zwischen 1909 und 1910 statt. Nach schriftlicher Mitteilung von Dipl. Ing. Karel Trejtnar (Povodi Labe (1994)) hat es in den Uferbereichen vor der Elberegulierung jährliche Überflutungen gegeben. In einem zweiten Schritt, der 1963 abgeschlossen wurde, fand eine Verbreiterung des Flusses statt. In dem Zeitraum nach 1963 hat es in den Jahren 1968, 1979 und 1981 letzte große Überflutungen gegeben.

Bei **Roudnice** fand eine erste Elberegulierung bereits 1887 statt. Der heutige Wasserstand wurde bereits 1912 durch die Fertigstellung einer Staustufe erreicht. Auf die Überflutungshäufigkeiten konnte nur durch die Pegelmarken an der Roudnicer Schleuse geschlossen werden. Demnach hat es zwischen 1845 bis 1940 mindestens 7 Überflutungen der ganzen Aue gegeben.

Im Bereich der **Mittelelbe** ist bekannt, daß erste Hochwasserschutzmaßnahmen um Ansiedlungen in Form von Ringdeichen ab dem Jahre 1180 errichtet wurden. In den darauffolgenden Jahrhunderten wurden diese Ringdeiche entlang der Elbe miteinander
verbunden. Diese Periode des Hochwasserschutzes reichte bis ins späte Mittelalter. Daß diese Befestigungen nicht besonders standhaft waren und demzufolge immer noch Hochwässer stattfanden, die zur Überflutung außerdeichs gelegener Bereiche führten, wird von Schlüter (1958) beschrieben. Noch bis zum Anfang des 18. Jh. nahmen im Bereich des Untersuchungsgebietes Elbhochwässer ihren Lauf über Rathenow (an der Havel). Einen Überblick über den Elbeausbau in den letzen zwei Jahrhunderten gibt Glazik (1992). Der Deichbau als geplante Schutzmaßnahme vor Hochwässern begann erst mit der Existenz des Preußischen Staates und dauert bis heute an. Noch im 18. und 19. Jh. führten Hochwässer fast jährlich zu Deichbrüchen, die mit Überschwemmungen der Auen einhergingen.

#### 3.6.3 Geologie und Böden der an die Auen angrenzenden Gebiete

Die Aue **Hradec Královés (Abb. 3.17)** ist durch würmzeitliche Niederterrassenschotter, die sich zwischen 1 und 2 m über die holozäne Aue erheben, in einen westlichen und östlichen Teil gegliedert. Nach der Geologischen Karte 13-241 Opatovice nad Labem sind in der Region vier Niederterrassen (Würm (Weichsel-Eiszeit), Riss (Saale-Eiszeit), Mindel (Elster-Eiszeit) und Günz) ausgebildet. Das Untersuchungsgebiet beschränkt sich auf die würmzeitliche Terrasse, weil nur diese durch holozäne Auenlehme bedeckt ist. Die übrigen Terrassen sind von sehr tonreichen Lössen bedeckt. Darauf haben sich nach Tomasek (1995) Parabraunerden und nach der Tschechischen Bodenkarte (1:500000) auch degradierte Schwarzerden entwickelt. Unter den Niederterrassen befindet sich mesozoisches Ton- und Mergelgestein. Dieses steht am Ostrand der Aue an und überragt diese um gut 40 Meter. Dort haben sich Pelosole entwickelt. Am Westrand des holozänen Flußtals finden sich aus Schwemmsanden entwickelte Braunerden, über die sich weiter westlich die schon erwähnten anderen Niederterrassen, ebenfalls um gut 40 m, erheben.

Im Osten der Aue **Roudnice (Abb. 3.18)** stehen Terrassenschotter an. Die nördliche Begrenzung stellen pleistozäne Niederterrassen dar (Geologická mapa CR, 02-43 Litomerice, 1:50000). Dort sind würm-, riss- und mindelzeitliche Terrassen vorzufinden. Auf diesen haben sich nach der Tschechischen Bodenkarte Regosole, Braunerden, Podsole aus fluviatilen Sanden oder Schwarzerden bzw. degradierte Schwarzerden aus Löß gebildet. Südlich der Elbe stehen mesozoische Ton- und Mergelgesteine an, aus denen sich Rendzinen und Pararendzinen entwickelten. In diesen Bereichen finden sich auch Reste von günzzeitlichen Terrassen. Die Niederterrassen erheben sich im Norden bis auf 170 m über NN. Im Süden der Elbe erreicht das Mergelgestein Höhen von 220 m.

Die holozäne (nacheiszeitliche) Aue des dritten Untersuchungsgebietes bei Tangermünde erstreckt sich über 25 km nach Osten bis nach Rathenow über große Teile des Glogau-Baruther Urstromtals. Die holozänen Auenlehme liegen über weichselzeitlichen Niederterrassensanden und -kiesen. Die Böden der Tangermünder Hochfläche westlich der Elbe bestehen aus Fahlerden, sandigen Rost- und Braunerden sowie lehmunterlagerten Gleyen. Die Böden der Sander, die das engere Elbtal (bis Fischbek) begrenzen, bestehen aus vergleyten Braunerden und Podsol-Regosolen (eigene Bohrung). Das weitere Elbtal (bis Rathenow) grenzt bei Schmetzdorf bis an sandige weichselzeitliche Grundmoränen. Aufgrund der einheitlichen geologischen Formation wurde auf eine Abbildung verzichtet.



**Abb. 3.17:** Geologische Situation des Untersuchungsgebietes südlich von Hradec Králové



Abb. 3.18: Geologische Situation des Untersuchungsgebietes bei Roudnice

## 3.6.4 Nutzung

Bei **Hradec Králové** wird das gesamte Flußtal landwirtschaftlich genutzt. Vor allem östlich der Elbe reicht der Ackerbau teilweise bis an den Fluß heran und wird auch auf den Umlaufbergen der Mäander betrieben. Westlich des begradigten Flusses findet sich Grünlandnutzung. Mit zunehmender Entfernung zum Fluß findet auch Ackerbau statt.

Bei **Roudnice** findet eine forst- und landwirtschaftliche Nutzung statt. Der Auwald entlang des Flusses und im Norden unterhalb der Niederterrassen wird forstwirtschaftlich genutzt. Die Niederterrassen und große Gebiete zwischen den Waldabschnitten werden landwirtschaftlich genutzt. Neben Hopfen wurden in der Aue auch Leguminosen angebaut. Auf den Niederterrassen wird Getreideanbau betrieben.

Das **Tangermünder** Untersuchungsgebiet wird ebenfalls landwirtschaftlich genutzt. Während im nördlichen Teil des Untersuchungsgebietes binnendeichs ausschließlich Grünlandnutzung betrieben wird, ist außendeichs auch Ackerbau anzutreffen. Im südlichen Bereich (Transekt 26, **Abb. 3.16**) wird bis an die Alte Elbe intensiver Ackerbau betrieben.

# 4 Material und Methoden

## 4.1 Kartenmaterial und Vorarbeiten

Auf Grundlage der topographischen Karten der CSSR 13-24-03 Hradec-Králove, 13-24-08 Novy Hradec Králové und 02-43-20 Roudnice nad Labem (alle 1:10.000) sowie der topographischen Karten des Landes Sachsen Anhalt N-32-132-B-d Tangermünde und N-33-121-A-c Schönhausen wurden für die Abgrenzung der einzelnen Untersuchungsgebiete und für die Festlegung der Transekte und Bohrpunkte Höhenschichtenkarten angefertigt. Des weiteren standen für den Vergleich von historischem und aktuellem Flußverlauf und zum Vergleich von unterschiedlichen Nutzungsformen während der letzten 200 Jahre mehrere historische Karten zur Verfügung, die bei der Povodi Labe in Hradec Králové und Roudnice nad Labem sowie bei den Geheimen Staatsarchiven in Potsdam und Berlin einzusehen sind.

## 4.2 Bodenkundliche Sondierungen

Die Auen wurden in Form von Transekten sondiert. Die Lage der Bohrpunkte wurde nach Auswertung der Höhenschichtenkarten, nach weiteren morphologischen Besonderheiten, die bei der Auswertung des Kartenmaterials nicht zu erkennen waren, nach Auswertung der historischen Karten und nach Begutachtung der Vegetation ausgewählt. Die Lage der Transekte und Bohrpunkte in den Untersuchungsgebieten zeigen **Abb**. **3.11**, **3.13**, **3.15 und 3.16**. Die bodenkundlichen Sondierungen wurden mit Pürckhauer-Bohrstock und Peilstange durchgeführt. **Abb. 4.1a und b** zeigen die Sondierungsarbeiten im Feld. Das Niederterrassenmaterial begrenzte die Bohrtiefe. Dabei wurden die bodenkundlichen Parameter Tiefe, Horizont, Bodenart, Farbe, Humosität und Durchwurzelung bis in Spatenstichtiefe, der Carbonatgehalt und Grundwasserstand aufgenommen. Die Ansprache der Substrattypen erfolgte nach der bodenkundlichen Kartieranleitung (AG Bodenkunde (1982)) und der Munsell-Farbtafel (Munsell Color (1975)). Die Bezeichnung der Bodentypen erfolgte ebenfalls nach der bodenkundlichen Kartieranleitung und in Anlehnung an die Arbeit von Meyer und Miehlich (1983).

Die Sondierungsergebnisse wurden in Form von Substratprofilen ausgewertet. Die Profile wurden gegen den Grundwasserstand aufgetragen, wobei vorausgesetzt wurde, daß dieser im Bereich der holozänen Aue auf gleichem Niveau steht. Anhand der Substratprofile fand die Auswahl der Probennahmeorte statt (siehe Kap.5 Auswahl der Orte).



Abb. 4.1a: Sondierungsarbeiten in der Elbaue bei Hradec Králové



Abb. 4.1 b: Sondierungsarbeiten - Pürckhauer mit Bohrgut sowie Munsell-Farbtafel

#### 4.3. Analytik

#### 4.3.1 Probennahme

Die Probennahme der Sedimentkerne erfolgte an zwei bis drei geeigneten Punkten je Untersuchungsgebiet. Des weiteren wurden an verschiedenen markanten Punkten in den Auen Roudnices und Hradec Královés Profilgruben gegraben und Probenmaterial aus der Profilwand gewonnen. Entsprechend der Probennahmeweise wurden die Proben als "K" für Kern oder "SP" für Spatenprobe bezeichnet. Es erfolgte eine Probenkonservierung in Trockeneis, damit vor allem in den Kernen keine Korngrößenentmischung auf dem langen Transportweg oder eine weitere Mischung durch Bioturbation stattfinden konnte (Abb. 4.1c).



Abb. 4.1c: Konservierug der Probenkerne auf Trockeneis

Das wichtigste Kriterium eines geeigneten Profils für die Sedimentkernentnahme zur Bestimmung der Hintergrundwerte ist ein möglichst hohes Alter. Des weiteren muß der Feinkornanteil des Probenmaterials so hoch sein, daß auch aus 1 cm dicken Sedimentscheiben mit einem Durchmesser von 8 cm genügend Material für die Elementanalysen in der Korngrößenfraktion < 20  $\mu$ m gewonnen werden kann. Die Nutzung der Flächen sollte sich auf Grünland oder forstliche Nutzung beschränken, mindestens aber den anthropogenen Einfluß abschätzbar erscheinen lassen.

Die Bohrkernentnahme erfolgte mit einem Stechrohr-Bohrgerät nach Merkt und Streif der Fa. Stitz (Merkt und Streif (1975)), welches für die besonderen Anforderungen der vorliegenden Untersuchungen modifiziert wurde. Eine Modifizierung des serienmäßig hergestellten Bohrgerätes war erforderlich, um eine kontaminationsfreie Gewinnung ausreichender Probenmengen in möglichst wenig gestauchter Form zu erreichen. Zu diesem Zweck wurde das aus Stahl gefertigte Stechrohr mit einer Plexiglashülse aus zwei Halbschalen ausgekleidet und mit einem Titanschneidkopf versehen. Auf diese Weise wird erreicht, daß die Sedimentprobe in keiner Phase der Probennahme mit korrosionsfähigem Material in Kontakt kommt. Der standardmäßige Rohrdurchmesser von 48 mm wurde auf 83 mm Innendurchmesser erhöht, um die Kompaktion zu minimieren und um ausreichende Substanzmengen für die nachfolgenden Untersuchungen zu erhalten. Diese Modifizierung wurde von J. Meyercordt (1992) entwickelt. Das Gerät wird in dieser modifizierten Form als Sonderanfertigung von der Firma Stitz, Gehrden angeboten. Der Titanschneidkopf wurde in der Werkstatt des GKSS-Forschungszentrums angefertigt.

Abb. 4.2 zeigt das Gerät im Einsatz für die Probennahme. Nach der Probenkernentnahme wurden die in der Plexiglasumhüllung befindlichen Bohrkerne an den Enden und den längsseitig aufeinanderstoßenden Schalenhälften verschlossen (Abb. 4.2a) und bereits im Gelände in Trockeneis eingefroren (Abb. 4.1c)



Abb. 4.2: Probennahme von Auenkernen mit dem Stechrohr-Bohrgerät nach Merkt und Streif bei Hradec Králové



Abb. 4.2a: Sedimentkern nach der Entnahme aus dem Bohrgerät (Plexiglashalbschalen an den Enden und längsseitig verschlossen)

Im Labor wurden die Bohrkerne so weit aufgetaut, daß sich einzelne Scheiben des Bohrkernesherauspräparieren ließen (**Abb. 4.2b**). Diese wurden gefriergetrocknet und ca. 2/3 der Ausgangsmenge korngrößenfraktioniert , um die < 20  $\mu$ m Fraktion für die Elementanalytik sowie für die <sup>210</sup>Pb-, <sup>137</sup>Cs-Datierungen abzutrennen. Der Rest der Proben wurde für weitere Untersuchungen, wie z.B. die <sup>14</sup>C-Datierung, aufgehoben.

Abb. 4.2b: Präparierung des Sedimentkerns im Labor



Zusätzlich zu den Bohrkernen wurden einzelne Proben, vor allem im Oberflächenbereich, wo aufgrund des krümeligen Gefüges mit einer Stauchung gerechnet werden mußte, mit einem Spaten ausgestochen. Dies wird in **Abb 4.3** deutlich. Nach Beseitigung der Kontaminationsflächen und des Grasbewuchs wurden mehrere Teilproben entnommen und in Kunststoffgefäßen eingefroren und gelagert.

Abb. 4.3: Gewinnung von Oberflächenproben aus Auenböden



## 4.3.2 <sup>14</sup>C-Datierungen

Zur Altersbestimmung von Sedimentkernen kann die <sup>14</sup>C-Datierung eingesetzt werden. <sup>14</sup>C entsteht in der hohen Atmosphäre durch Wechselwirkung schneller Neutronen mit <sup>14</sup>N. Als <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> kann das <sup>14</sup>C durch die Photosynthese in organische Substanz eingebaut werden. Nach dem Absterben der Pflanze wird das eingebaute <sup>14</sup>C von dem im Gleichgewicht befindlichen atmosphärischen <sup>14</sup>C-Pool abgekoppelt. Durch radioaktiven Zerfall mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren verringert sich die <sup>14</sup>C-Aktivität und damit das Verhältnis von <sup>14</sup>C zu stabilem Kohlenstoff (<sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C). Nach dem Zerfallsgesetz läßt sich daraus und aus dem <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C-Verhältnis der Atmosphäre das Alter der Probe bestimmen.

Zur Altersbestimmung der Sedimentkerne wurden in Zusammenarbeit mit dem Isotopendatierungslabor des Instituts für Bodenkunde der Universität Hamburg und dem AMS-Datierungslabor der Universität Tucson, USA, zunächst <sup>14</sup>C-Beschleunigermassenspektrometrie-Datierungen (<sup>14</sup>C-AMS) an Sedimenten und anschließend an pflanzlichen Großresten durchgeführt. Die <sup>14</sup>C-Beschleunigermassenspektrometrie ist eine bewährte Methode der Altersbestimmung bei kleinen Probenmengen (weniger als 0,5 g Kohlenstoff). Dabei wird das CO<sub>2</sub>-Gas der Probe über Lithiumcarbid zu Acetylengas reduziert. Das Acetylengas wird anschließend in einer Funkenentladungsstrecke zwischen Metallelektroden zu Graphit reduziert und auf ein Aluminiumsubstrat als sogenanntes Target aufgebracht. Dieses Graphit-Target wird mit einem Cäsium-Ionenstrahl beschossen. Dadurch wird ein Kohlenstoff-Ionenstrahl erzeugt, der mittels Beschleunigermassenspektrometrie analysiert wird. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen in den sehr hohen Kosten und der geringen Verfügbarkeit derartiger Spektrometer.

Alle <sup>14</sup>C-Werte von organischen Proben, die mit AMS gemessen werden, werden gemäß internationaler Konventionen wegen möglicher <sup>14</sup>C-Fraktionierungen bei der Aufbereitung und Messung der Proben zur besseren Vergleichbarkeit auf einen d <sup>13</sup>C-Wert von -25 ‰ bezogen (Willkomm (1980)). Dem liegt zugrunde, daß die <sup>14</sup>C-Fraktionierung im Vergleich zur <sup>13</sup>C-Fraktionierung etwa zweimal so groß ist. Der korrigierte <sup>14</sup>C-Gehalt A<sub>k</sub> wird nach folgender Gleichung aus dem gemessenen <sup>14</sup>C-Gehalt A<sub>m</sub> erhalten. d <sup>13</sup>C wird hierbei in ‰ angegeben.

$$A_k = A_m (1 - \frac{2 * \delta^{13}C + 25}{1000})$$

## 4.3.3 Begleitparameter

Die gleichzeitige Bestimmung von Begleitparametern, wie der Korngrößenverteilung, des pH-Wertes, der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte dienen der zusätzlichen Charakterisierung der untersuchten Boden- bzw. Sedimentproben. Nachfolgend wird kurz auf diese eingegangen.

## 4.3.3.1 Fraktionierung und Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte entsprechend der DIN 18123 für Gewässersedimente durch Trockensiebung und Pipettanalyse. Es wurde keine Eisenoder Humuszerstörung vorgenommen.

Für die Trockensiebung wurden 200-300 g feuchten Materials in Plastikschalen eingewogen und nach Zugabe von Natriumpyrophosphat soviel Wasser zugegeben, bis die Probe bedeckt war. Von der aufgeschlämmten Probe wurde der Feinkornanteil durch Abschlämmen abgetrennt. Nach Trocknung des Sandanteils wurden die Fraktionen entsprechend DIN 4188 mit Analysensieben der Maschenweiten 2 mm, 0,63 mm, 0,2 mm, 0,125 mm und 0,063 mm innerhalb von 10 Minuten auf der Schüttelmaschine getrennt und gewogen.

Für die Pipettanalyse wurden 20 g Boden mit 10 mL 0,4 n Natriumpyrophosphatlösung dispergiert. Es erfolgte eine fünfminütige Ultraschallbehandlung bevor die Proben in einen 1000-mL-Standzylinder überführt wurden. Die Zylinder wurden mit ca. 750 mL dest. Wasser gefüllt. Die Proben wurden mindestens 6 Stunden im Überkopfschüttler geschüttelt und anschließend auf 1000 mL aufgefüllt. Die Korngrößenfraktionen < 63  $\mu$ m, < 20  $\mu$ m, < 6,3  $\mu$ m und < 2  $\mu$ m wurden nach vorgegebener Zeit in vorgewogene Bechergläser pipettiert. Nach Trocknung der Proben bei 105 °C erfolgte die Auswägung der Fraktionen.

Die Berechnung der Kornfraktionen erfolgte mittels eines Körnungsprogrammes (nach Berger (1992)) am Institut für Bodenkunde.

Bei der Gewinnung der < 20- $\mu$ m-Fraktionen für die Analytik wurden die Sand- und Grobschluffanteile sowie die Anteile der < 20- $\mu$ m-Fraktionen erfaßt und dokumentiert. Hierzu wurden die gefriergetrockneten Proben zunächst in einem Achatmörser homogenisiert. Anschließend wurde eine Teilprobe von ca. 20 g bei lehmigem und 40 g bei sandigem Material mit Kunststoffsieben der Maschenweite 600  $\mu$ m und 200  $\mu$ m trocken gesiebt. Die Siebgutfraktionen wurden gewogen und zur Aufbewahrung in Polystyrolgefäße überführt. Für die anschließende Naßsiebung kamen 10 g lehmiges bzw. 20 g sandiges Material in ein selbstgefertigtes 60- $\mu$ m-Sieb, das sich in einem Quarz-Becherglas befand. Nach Zugabe von 50 mL Reinstwasser (18 MOhm) wurde die Probe für drei Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Das Filtrat wurde über ein 20- $\mu$ m-Sieb wiederum in ein Becherglas gegeben. Nach erfolgter Ultraschallbehandlung kam die gewonnene < 20- $\mu$ m-Fraktion in einen 250 mL Zentrifugenbecher. Diese Prozedur wurde viermal wiederholt. Das Siebgut der 20 - 60  $\mu$ m und der 60 - 200  $\mu$ m Fraktionen wurde ebenfalls in Zentrifugenbecher gegeben. Die Proben wurden mit einer Varifuge 3.2S der Fa. Heraeus bei 5800 U/min 30 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und die Zentrifugenbecher mit fusselfreien Zellstofftüchern und Gummiband abgedeckt. Nach dem Gefrieren der Proben erfolgte die Trocknung mit einer Gamma 1-20 Gefriertrocknungsanlage der Fa. Christ.

#### 4.3.3.2 pH-Wert

Zur Bestimmung der pH-Werte wurden jeweils 10 g luftgetrocknete Feinerde mit 25 mL 0,01 N Calciumchloridlösung versetzt. Nach zweistündiger Reaktionszeit erfolgte die potentiometrische Messung mit einer Einstabmesskette am pH-Meter (Fa. Knick, Mikroprozessor-pH-Meter 742) (Institut für Bodenkunde (1991)). Die Bodenreaktion wurde nur an dem Untersuchungsmaterial der tschechischen Republik bestimmt.

#### 4.3.3.3 Kohlenstoff und Stickstoff

Die Kohlenstoff-und Stickstoffgehalte wurden für alle Proben der Tiefenprofile und der Profilgruben mit dem CHN-Elemental Analyser 1108 der Firma CARLO ERBA INSTRU-MENTS bestimmt. Aufgrund einer blitzartigen Verbrennung wird die entsprechende Probe vollständig oxidiert. Erreicht wird diese Verbrennung durch die Zumischung von reinem Sauerstoff zu der Probe, die in einem Quarz-Verbrennungsreaktor bei 1020°C in einem konstanten Heliumstrom liegt. Die Gase werden anschließend durch eine Kupferkolonne geführt, wo durch Kupferoxidbildung der Sauerstoffüberschuß abgebaut und die Stickoxide zu elementarem Stickstoff reduziert werden. In einer Porapak PQS -Säule wird das Gasgemisch schließlich getrennt. H<sub>2'</sub> N<sub>2'</sub> und CO<sub>2</sub> werden quantitativ an einem thermischen Leitfähigkeits-Detektor erfaßt und nach einer linearen Regressionsmethode der Eager Workstation 200 ausgewertet. Gemessen wurde bei einer He-Flußrate von 100 mL/min. Der Sauerstoff wurde über eine 10 ml Schleife mit einer Flußrate zwischen 10-15 mL/min zugeführt. Die Analysezeit betrug 10 Minuten. Es wurden zwischen 8 und 40 mg luftgetrocknetes, gemahlenes Bodenmaterial in kleine Zinnkontainer eingewogen. Anschließend wurde die Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes nach Carbonatentfernung mit schwefliger Säure durchgeführt. Für die C- Gesamtgehalte wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, für die Corg-Gehalte wurde eine zweite Messung nur dann durchgeführt, wenn die ermittelten Werte deutlich von den C<sub>ges.</sub>-Gehalten abwichen.

#### 4.3.4 Elementanalytik

Für die Durchführung dieses Projektes ist eine außerordentlich aufwendige Analytik erfordlich. Daher muß ein hohes Maß an analytischer Qualitätssicherung gefordert werden. Dieses kann gewährleistet werden durch den Einsatz von prinzipiell unterschiedlichen Analysenverfahren und die Teilnahme an Ringversuchen. Die auf verschiedenen physikalischen Prinzipien beruhenden Meßverfahren und die Untersuchung von unterschiedlich vorbereiteten Proben (Feststoffanalytik oder Vollaufschluß) liefern hierzu einen weiteren wichtigen Beitrag.

Mit modernen Multielementanalysenverfahren wie der induktivgekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS), der induktivgekoppelten Plasma-Optischen Emissionsspektrometrie (ICP-OES), der Totalreflektions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TRFA) und der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) ist es möglich ein breites Spektrum von unterschiedlichen Elementen zu identifizieren und sowohl präzise als auch reproduzierbar zu quantifizieren. Diese vier Analysetechniken werden in Deutschland nebeneinander in dieser Form nur am GKSS-Forschungszentrum betrieben.

## 4.3.4.1 Methodenvergleich - Bestimmung von 62 Elementen in Sedimenten

Zur Beurteilung der Qualität der Analysenergebnisse und der erhaltenen Daten ist eine Absicherung der Daten eine wichtige Voraussetzung. So muß für die Bestimmung von ca. 60 Elementen zunächst ein geeignetes Aufschlußverfahren entwickelt werden, da die meisten analytischen Methoden eine Überführung der Probe in die gelöste Form erfordern. Lediglich für die INAA kann auf einen Aufschluß verzichtet werden. Dies macht die INAA zu einem unabhängigen Referenzverfahren für die Überprüfung der Richtigkeit der Ergebnisse aus Vollaufschlüssen. Die Elementanalytik wurde an allen Proben mit den genannten Multielementanalysenverfahren an der Fraktion < 20  $\mu$ m durchgeführt. Die Elementbestimmungen werden mit Hilfe der TRFA, ICP-OES, ICP-MS aus den Aufschlußlösungen durchgeführt. Ohne Aufschluß der Feststoffproben kommt die INAA aus. Die Kombination dieser 4 Analyseprinzipen macht es möglich über 60 Elemente zu quantifizieren (Prange et al. (1994), Krause et al. (1995)).

Für die **ICP-MS Messungen** wurde ein Perkin Elmer Sciex ELAN 5000 mit Quadrupolmassenseparator und CEM (channel electron multiplier) verwendet. Die Plasmabedingungen wurden täglich überprüft und die Empfindlichkeit kontrolliert. Die Probenzufuhr wurde mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe und einem Cross-Flow-Zerstäuber mit einer Flußrate von 1,2 mL/min ausgeführt. Für die ICP-OES Messungen wurde ein Perkin Elmer OPTIMA 3000 mit Echelle Spektrometer und SCD (segmented charge-coupled device detector) eingesetzt. Die Instrumente wurde unter Normalbedingungen betrieben, daß heißt mit einem Argonfluß von 15 L/min, einem Hilfsgasfluß von 1 L/min und einem Zerstäubergasfluß von 0,9-1,1 L/min. Die RF-Leistung wurde auf 1100 W gesetzt. Die Probenzufuhrrate wurde auf 1 mL/min eingestellt. Die Integrationszeit variierte automatisch zwischen 2 und 20 Sekunden. Alle Peakauswertungen wurden über die Linienhöhe durchgeführt.

Für die **TRFA Messungen** kam ein EXTRA II Spektrometer der Firma ATOMIKA INSTRU-MENTS zur Anwendung. Dieses besteht aus einem softwarekontrollierten HV Generator, Röntgenröhren mit Mo-Anode und W-Anode und einem QX2000 Analysesystem der Firma LINK ANALYTIKAL mit einem 80 mm<sup>2</sup> Si(Li)-Detektor mit einer Energieauflösung von 155 eV bei 5,9 keV. Die Röntgenröhren werden bei einer Spannung von 50 kV mit einer variablen Stromstärke zwischen 5 und 38 mA betrieben, abhängig von der Zählrate der Probe.

Für die **INAA Messungen** wurde der Forschungsreaktor (FRG-1) des GKSS-Forschungszentrums eingesetzt. Hierbei werden trockene Proben in Polyethylenkapseln oder in Aluminium-ummantelten Quarzgefäßen mit thermischen Neutronen bei einem Fluß von 2 bis 5 x 10<sup>13</sup> n/cm<sup>2</sup>s bestrahlt. Für die Bestimmung des Neutronenflusses werden zusammen mit den Proben Fe-, Ni- und Au-Folien bestrahlt. Entsprechend der Halbwertszeit der zu untersuchenden Radionuklide werden die Proben 1 Minute oder 3 Tage bestrahlt. Für die Gammaspektrometrie wird ein HPGe-Detektor, ein Vielkanalanalysator und ein speziell entwickeltes Computerauswerteprogramm eingesetzt.

Detailierte Beschreibungen dieser Analysenprinzipien befinden sich bei Horlick et al. (1992), Nölte (1993), Prange (1992), Niedergesäß et. al. (1993), Greim et. al. (1976).

Für die Bestimmung von geogenen Hintergrundwerten bzw. von zeitlichen Belastungsentwicklungen ist die Erfassung der Gesamtelementgehalte notwendig. Durch unvollständige, eventuell sogar von Probenmatrix zu Probenmatrix variierende Extraktionsraten, wie sie z.B. beim Königswasseraufschluß nach DIN 38414-S7 auftreten, kann die Interpretation der Daten verfälscht oder sogar unmöglich gemacht werden.

Bei der Entwicklung eines geeigneten Verfahrens sowie zum Vergleich der erhaltenen Daten wurden vier verschiedene Aufschlüsse untersucht:

- 1.) Königswasseraufschluß in Anlehnung an DIN 38414-S7,
- 2.) Druckaufschluß mit Salpetersäure (HNO3)/Flußsäure (HF) in Teflon-Druckbomben,
- 3.) HNO<sub>3</sub>/HF Druckaufschluß in Teflon-Druckbomben mit Abrauchen und Wiederaufnahme in Salzsäure (HCI),
- 4.) HNO<sub>3</sub>/HF-Druckaufschluß unter Mikrowelleninduktion mit Abrauchen und Wiederaufnahme mit HCI.

Diese Untersuchungen wurden anhand von Referenzsedimenten (MESS-1 und NIST 1645) sowie drei ausgewählten Sedimenten (<  $20-\mu$ m-Fraktion) der Elbe, die sich durch ihre Belastung sowie durch den unterschiedlichen prozentualen Anteil der <  $20-\mu$ m-Fraktion am Gesamtsediment unterscheiden, durchgeführt.

Die Sedimentproben aus der Elbe (ES 27 von Torgau, ES 38 aus der Muldemündung und ES 40 von Breitenhagen) wurden entsprechend dem Verfahren nach Ackermann et al. (1983) korngrößenfraktioniert. Die Fraktion < 20  $\mu$ m ist für die Untersuchungen verwendet worden. Daneben wurden die Standardreferenzmaterialien MESS-1, ein Sediment aus einem kanadischen Ästuar, sowie das NIST-1645-Flußsediment ohne weitere Fraktionierung untersucht.

Der Königswasseraufschluß wurde in Anlehnung an die DIN Norm 38414 - S 7, allerdings mit geringerer Einwaage, durchgeführt.

Der Aufschluß 2) mit HNO<sub>3</sub>/HF (im Verhältnis 3:1) in Druckbomben wurde von Tölg und seinen Mitarbeitern entwickelt (Kotz et al. (1972)). Da mit diesem Aufschluß nicht in jedem Fall klare Aufschlußlösungen erhalten wurden, kamen zwei weitere Aufschluß-verfahren zur Anwendung.

Für den Druckaufschluß in PTFE-Druckbomben 3) wurde zunächst eine Säure-Mischung von HNO<sub>3</sub>/HF im Verhältnis 2:1 verwendet. Nach 12 Stunden Heizen unter Druck und nachfolgendem Abkühlen wurden die Lösungen bis zur Trockne eingedampft. Die Rückstände wurden in 2 mL 6-molarer HCl wieder aufgenommen und unter Zugabe von weiteren 2 mL Reinstwasser für 20 min erhitzt und dann auf ein Volumen von 25 mL aufgefüllt. Alle Säuren wurden vor Verwendung durch Subboiling Destillation gereinigt.

Für den Aufschluß 4) wurde das Mikrowellensystem von Milestone (InTec Laborgeräte Vertriebs-GmbH, Uhingen) mit Hochdruck-Teflon-PFA-Gefäßen (50 mL, 200 bar) verwendet. Es wurde die gleiche Säuremischung wie in 3) zu den Proben gegeben und folgende Mikrowellenprogramme angewendet: 250 W für 2 min, 0 Watt für 0,5 min, 500 W für 3 min, 0 W für 0,5 min, 600 W für 3 min, 0 W für 0,5 min, 700 W für 2 min, 0 W für 0,5 min, 800 W für 2 min und 250 W für 5 min. Nach Abkühlen der Gefäße erfolgte ein Eindampfen der Lösungen bis zur Trockne mit den Systemeinstellungen 150 W für 75 min. Abschließend wurden eventuell vorhandene Fluoride nach Zugabe von 2 mL HCl und 2 mL Reinstwasser mit dem Programm 250 W für 20 min in Lösung gebracht und die Aufschlüsse auf 25 mL aufgefüllt.

Für alle Verfahren wurden drei Parallelaufschlüsse mit jeweils 70-150 mg Sediment durchgeführt. Die Aufschlußlösungen wurden dann mit ICP-MS, ICP-OES und TRFA analysiert. Für die INAA-Messungen wurde das Sediment direkt eingewogen und analysiert.

Der Vergleich dieser Untersuchungen findet sich in den Abb. 4.4 bis 4.9 sowie in Tab. 4.1. In Abb. 4.4 sind die Resultate für die Hauptbestandteile in MESS-1, dem am schwersten aufschließbaren Sediment, dargestellt. Aus dem Königswasseraufschluß erhält man für die Elemente Na, Al, K, Ca und Ti Wiederfindungsraten < 75 %. Der HNO<sub>3</sub>/HF-Aufschluß zeigt für alle Elemente bis auf Aluminium und Natrium zufriedenstellende Wiederfindungsraten (> 85 %). Ähnliche Ergebnisse werden auch für die anderen Sedimente erhalten, was anhand von Abb. 4.5 am Beispiel des ES 40 deutlich wird. Abb. 4.9 zeigt hierzu die Resultate der TXRF.

In den **Abb. 4.6 - 4.9** werden die auffälligsten Elemente in der Gruppe der Neben- und Spurenbestandteile dargestellt. Es werden wiederum die Ergebnisse für MESS-1 und ES 40 im Vergleich dargestellt. Die Analyse der anderen Sedimente lieferte ähnliche Ergebnisse. Es ist festzustellen, daß der Königswasseraufschluß für alle aufgeführten Elemente außer Blei zu schlechten Wiederfindungsraten führte. Der HNO<sub>3</sub>/HF-Druckaufschluß brachte ebenfalls Probleme, nämlich bei den Elementen Rubidium und Strontium. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß der HNO<sub>3</sub>/HF-Aufschluß keine klaren Lösungen ergab. Die TXRF hat bei der Analyse feiner Suspensionen weniger Probleme als die ICP-Methoden, so daß für diese Elemente höhere Wiederfindungsraten als bei den ICP-Analysen erzielt wurden.

Dies zeigt deutlich, daß bei einem unvollständigen Aufschluß die Wahl der Analysenmethode einen entscheidenden Einfluß auf das Ergebnis hat. So ergaben sich z.B. für Rubidium und Strontium bessere Wiederfindungsraten mit der TXRF als mit der ICP-MS.

Aus den beiden Druck-Aufschlüssen mit HNO<sub>3</sub>/HF und Wiederaufnahme HCI, die sich nur in der Art der Temperaturerzeugung unterscheiden, konnten alle Elemente mit Ausnahme des Zirconiums quantitativ bestimmt werden. Für alle anderen Elemente wurde eine gute Übereinstimmung mit den zertifizierten Werten bzw. mit der INAA erzielt.

In **Tabelle 4.1** sind die Ergebnisse des ausgewählten Aufschlußverfahrens für alle gemessenen Elemente im ES 40 im Vergleich für die unterschiedlichen Analysenprinzipien dargestellt. Für fast alle Elemente erhält man gute Übereinstimmungen für die verschiedenen Prinzipien, mit Ausnahme von Zirconium und in einigen Proben auch Ytterbium, Dysprosium und Lutetium. Da zur Zeit kein zertifizierter Standard bekannt ist, konnte bisher noch keine endgültige Entscheidung über den "richtigen" Wert getroffen werden. Wie anhand der Tabelle ebenfalls deutlich wird, lassen sich eine Reihe von Elementen nur mit jeweils einem Analysenprinzip bestimmen.

#### <u>Fazit</u>

Insgesamt lassen sich 62 Elemente mit Hilfe der vier Analysen-Verfahren mit guter Richtigkeit bestimmen. Ein zusammenfassender Überblick über den Vergleich der Aufschlußprozeduren für die unterschiedlichen Sedimente ist in **Tabelle 4.2** für alle Elemente dargestellt.

Die oben genannten und in den **Tabellen 4.1** und **4.2** dagestellten Ergebnisse zeigen deutlich den Vorteil des **Total-Aufschlusses**. Wegen der drastisch verringerten Aufschlußzeit sowie des verminderten Kontaminationsrisikos bei der Verwendung von Kunststoffdruckgefäßen anstelle von Stahl-Druckmänteln ist der Mikrowellen-induzierte-Druckaufschluß unter Verwendung von HNO<sub>3</sub>/HF mit Eindampfen und anschließender Aufnahme mit HCI für weitere Analysen zu bevorzugen.



Abb. 4.4\_ICP Vergleich: 4 Aufschlußprozeduren vs <u>INAA-Resultate\_und Referenzwerten</u>, Hauptkomponenten in <u>MESS-1</u>, Fehlerbalken: SD von Aufschluß und Analyse)



Abb. 4.5\_ICP Vergleich: 4 Aufschlußprozeduren vs <u>INAA-Resultate</u>, Hauptkomponenten in <u>ES 40</u>, Fehlerbalken: SD von Aufschluß und Analyse)



Abb. 4.6 <u>ICP Vergleich</u>: 4 Aufschlußprozeduren vs <u>INAA-Resultate</u> und Referenzwerten, Spurenelemente in MESS-1, Fehlerbalken: SD von Aufschluß und Analyse)



Abb. 4.7 <u>TXRF Vergleich</u>: 4 Aufschlußprozeduren vs <u>INAA-Resultate</u> <u>und Referenzwerten</u>, Spurenelemente in <u>MESS-1</u>, Fehlerbalken: SD von Aufschluß und Analyse)



Abb. 4.8\_ICP Vergleich: 4 Aufschlußprozeduren vs INAA-Resultate, Spurenelemente in ES 40, Fehlerbalken: SD von Aufschluß und Analyse)



Abb. 4.9\_TXRF Vergleich: 4 Aufschlußprozeduren vs <u>INAA-Resultate</u>, Spurenelemente in <u>ES 40</u>, Fehlerbalken: SD von Aufschluß und Analyse)

	ES 40	TXRF	ICP	INAA
OZ	Element	mg/kg	mg/kg	mg/kg
3	Li		60,4 ± 1,5	
4	Be		4,31 <u>+</u> 0,09	
11	Na		4810 <u>+</u> 75	4620 <u>+</u> 230
12	Mg		6875 <u>+</u> 350	6000 <u>+</u> 1000
13	Al		63800 <u>+</u> 2590	60800 <u>+</u> 3000
15	Р		5050 <u>+</u> 260	
16	S	4203 ± 183	4870 ± 249	
19	K	<u>17816 ± 148</u>	<u>17500 ± 199</u>	<u>17400 ± 900</u>
20	Ca	11510 <u>+</u> 85	<u>11350 ± 393</u>	10500 <u>+</u> 1000
21	Sc		8,87 ± 0,69	<u>10,3 ± 0,5</u>
22		<u>4640 ± 170</u>	<u>5250 ± 127</u>	<u>5200 ± 500</u>
23	V	<u>115 ± 13</u>	<u>113 ± 3</u>	102 ± 6
24	Ur Mr	<u>355 ± 57</u>	202 ± 5	<u>359 ± 18</u>
25	N	1083 ± 16	1145 ± 65	1090 ± 50
20	<u> </u>	42907 <u>+</u> 578	40950 <u>+</u> 1909	$43400 \pm 2000$
21	Ni	02 + 4	82 1 2	$23,3 \pm 1,2$
20		$33 \pm 4$	$\frac{65 \pm 5}{278 \pm 7}$	$\frac{61 \pm 9}{265 \pm 70}$
30	 7n	$1736 \pm 10$	1553 + 89	1740 + 90
31	Ga	159 + 23	$150 \pm 08$	185 + 25
32	Ge	10,0 ± 2,0	$256 \pm 0.08$	10,0 1 2,0
33	As	204 + 4	170 + 4	204 + 10
34	Se	4 + 0.8		36 + 05
35	Br	1 ± 0,0		9.7 + 0.5
37	Rb	117 + 4	120 + 5	118 + 6
38	Sr	173 + 4	168 + 14	206 + 12
39	Y	25,8 + 3	20,1 + 0,3	
40	Zr	155 <u>+</u> 6	138 <u>+</u> 3	270 <u>+</u> 70
41	Nb	18,5 <u>+</u> 3,5	15,6 ± 0,3	
42	Мо		3,99 <u>+</u> 0,17	2,9 <u>+</u> 1,5
47	Ag	11,1 <u>+</u> 4,4		12,0 <u>+</u> 0,6
48	Cd	15,2 ± 5,6	14,5 ± 0,5	13,9 <u>+</u> 1,0
49	In			0,42 <u>+</u> 0,05
51	Sb			8,43 <u>+</u> 0,43
52	Те		0,26 ± 0,06	
55	Cs		14,1 <u>+</u> 0,4	14,0 <u>+</u> 0,7
56	Ba	1669 <u>+</u> 76	1530 <u>+</u> 34	1570 <u>+</u> 90
57	La		<u>38,2 ± 1,4</u>	42,0 ± 2,1
58	Ce		<u>75,9 + 2,3</u>	77,9 <u>+</u> 4,0
59	Pr		8,57 <u>+</u> 0,31	
60	Nd		$32,2 \pm 0,8$	$34,4 \pm 4,3$
62	5M F.:		5,95 <u>+</u> 0,21	$1,4 \pm 0,4$
64	EU Cd		$1,00 \pm 0,07$	1,55 <u>+</u> 0,08
65	Gu Th		$0,17 \pm 0,19$	0.92 + 0.05
60			$4.32 \pm 0.10$	$56 \pm 08$
67	Но		$-4,52 \pm 0,10$	5,0 <u>+</u> 0,0
68	Fr		2 11 + 0.04	
69	Tm		$0.273 \pm 0.010$	
70	Yb		2.02 + 0.01	3.2 + 0.5
71	Lu		0,286 + 0.02	0,42 + 0.05
72	Hf		-,,	7,1 + 0,4
73	Та		1,33 ± 0,03	1,67 ± 0,15
74	W	28,7 ± 5,1	29 <u>+</u> 0,9	30,3 ± 1,5
79	Au			0,048 <u>+</u> 0,003
80	Hg			7,9 ± 0,4
81	TÎ		1,73 ± 0,07	
82	Pb	264 <u>+</u> 8	240 <u>+</u> 8	
83	Bi		5,03 <u>+</u> 0,2	
90	Th		9,87 ± 0,9	11,3 <u>+</u> 0,6
92	U	32 <u>+</u> 4,7	29,8 <u>+</u> 0,7	31,1 <u>+</u> 1,6

# **Tabelle 4.1**Elementgehalte des Elbesediments ES 40 nach Druckaufschluß durch<br/>Mikrowellenanregung, bestimmt mit TXRF und ICP-Methoden<br/>im Vergleich zu INAA-Ergebnissen, OZ = Ordnungszahl

dan 1 Aufaablu Qanamadu waa u yad Cadina antanaban	Pergebnisse mit Wiederfindungsraten besser als 85%
aer 4 Auischlußprozeauren und Sealmenlproben;	der 4 Aufschlußprozeduren und Sedimentproben;
Anwendung von ICP-Methoden und TXRF im Vergleich zur INA	Anwendung von ICP-Methoden und TXRF im Vergleich zur INAA

	Wieder-				Druckauf-	Druckauf-	Mikrowelle	
	findungsrate				schluß	schluß	HNO <sub>3</sub> /HF +	
	> 85 %	Königsw	asser = HCI/H	INO <sub>3</sub> (3:1)	HNO <sub>3</sub> /HF	HNO <sub>3</sub> /HF +	HCI (2:1+2)	
					(3:1)	HCI (2:1+2)		INAA
oz	Element	MESS-1	NIST 1645	Elbe-	Alle	Alle	Alle	Alle
				Sediment	Sediment-	Sediment-	Sediment-	Sediment-
					Typen	Typen	Typen	Typen
3	Li				•	•	•	
4	Na						•	•
12	Mg	•	•	•	•	•	•	•
13	Al					•	•	•
15	Р				•	•	•	
16	S	•	•	•	•	•	•	
10	CI CI				•	•	•	
20	Ca		•	•	•	•	•	•
21	Sc				•	•	•	•
22	Ti				•	•	•	•
23	V		•	•	•	•	•	•
24	Cr		•	-	(•)	•	•	•
26	Fe	•	•	•	•	•	•	•
27	Co				•	•	•	•
28	Ni	•	•	•	•	•	•	•
29	Cu	•	•	•	•	•	•	(•)
30	Zn	•	•	•	•	•	•	•
33	As	•	•	•			•	
34	Se							•
35	Br							•
37	Rb					•	•	•
38	Sr					•	•	•
<u> </u>	Y Zr					•	•	•
41	Nb				•	•	•	
42	Мо			•	•	•	•	•
47	Ag							•
48	Cd	•	•	•	•	•	•	
51	Sb				•	•	•	
53	1							•
55	Cs				•	•	•	•
56	Ba				•	•	•	•
57	La	•				•	•	•
50	Pr	•	•	•				•
60	Nd	•	•			•	•	•
62	Sm	•	•	•		•	•	•
63	Eu	•	•	•	•	•	•	•
64	Gd	•	•	•	•	•	•	
66				•				
67	Ho	•	•	•	•	•	•	-
68	Er	•	•	•	•	•	•	
69	Tm	•	•	•	•	•	•	
70	Yb	•	•	•	•	•	•	•
/1 72	LU Lf	•	•	•	•	•	•	•
73	Та					•	•	•
74	W				•	•	•	•
79	Au							•
80	Hg							•
81		-		-	•	•	•	
82	PD Bi	•	•	•	•	•	•	
90	Th				•	•	•	•
92	U				•	•	•	•

## 4.3.4.2 Analytische Qualitätssicherung

Qualitätssichernde Maßnahmen sind in der modernen Analytik zur mitbegleitenden Praxis geworden. Die "Richtigkeit" und "Vergleichbarkeit" der erzeugten Meßwerte hängt wesentlich von den getroffenen qualitätssichernden Maßnahmen im Labor ab (Neitzel und Middke (1994), Kromidas (1995)).

Die Qualitätssicherung gliedert sich in einen rechtlich geregelten und in einen ungeregelten Bereich. Im Anhang des Chemikaliengesetzes sind die Richtlinien für GLP (Gute Laborpraxis) aufgeführt. Ungeregelt und damit auf freiwilliger Basis sind die Akkreditierung von Laboratorien nach DIN EN 45001 (1990) und die Zulassung nach den Richtlinien der Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser/Abfall (LAWA (1992)).

Die LAWA Merkblätter "Analytische Qualitätssicherung (AQS) für die Wasseranalytik in Nordrhein-Westfalen" stellen eine Zusammenfassung praktikabler Qualitätssicherungsmethoden für Laboratorien dar, die im analytischen Bereich tätig sind.

Inwiefern analytische Forschungsaktivitäten in ein starres AQS-System eingebunden werden müssen, ist zur Zeit in der aktuellen Diskussion. Unstreitig dagegen sind qualitätssichernde Maßnahmen, ohne die kein analytisches Ergebnis herausgegeben werden sollte.

Die Gemeinsamkeiten der verschiedenen Qualitätssicherungssysteme sind:

- Archivierung von Proben
- personelle Trennung der Verantwortlichkeit
- Führung von Qualitätssicherungshandbüchern

Im analytischen Prozeß betreffen qualitätssichernde Maßnahmen das gesamte Analysenverfahren. Eingeschlossen sind darin das Analysenprinzip (die Messung) und die Analysenmethode. Für die praktische Durchführung qualitätssichernder Maßnahmen eignen sich für die **interne Quälitätssicherung** vor allem

- Referenzmaterialien, die parallel mit aufgearbeitet werden,
- Methodenvergleiche, wobei unabhängen Verfahren miteinander verglichen werden,

## Die internen Qualitätssicherung kann durch

• die Teilnahme an **Ringversuchen** gewährleistet werden, wobei die Analysenverfahren überprüft werden.

Diese drei qualitätsichernden Maßnahmen sind im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführt worden. An folgenden Stellen sind im analytischen Prozeß Maßnahmen zur **internen Qualitätssicherung** durchzuführen:

• Probennahme (Technik, Reinheit der Gefäße, Dokumentation)

Es wurden für alle Probennahmekampagnen speziell auf die Fragestellung zugeschnittene Techniken eingesetzt, wobei besonderer Wert auf Reinheit und Ausschluß von Elementkontaminationen gelegt wurde. Die Probennahmepunkte wurden exakt bestimmt und dokumentiert.

- Probenvorbereitung (Standards, Blindwerte)
   Die Blindwerte der eingesetzten Chemikalen wurde jeweils bestimmt. Auf die Blindwertfreiheit der Aufschlußgefäße wurde geachtet, hierzu wurden Reinigungsaufschlüsse durchgeführt und die Blindwerte bestimmt. Die eingesetzten Standards wurden mit Hilfe von Referenzmaterialien überprüft. Um die Aufschlüsse zu kontrollieren, wurde je Aufschlußring (6 Ringpositionen) ein Referenzmaterial und eine Blindprobe der Aufschlußprozedur unterzogen und anschließend mit den Proben analysiert.
- Messung (Gerätewartung, Kalibrierung)
   Die Empfindlichkeit der Geräte wurde regelmäßig überprüft und die Steigungen der Kalibriergeraden überprüft.
- Auswertung (Qualitätsregelkarten)
   Die Ergebnisse der Auswertungen wurden dokumentiert und mit Hilfe der durch das Analysenverfahren gelaufenen Referenzmaterialen kontrolliert.
- Analytische Information, Richtigkeit der Ergebnisse (Ringversuche)
   Die Ergebnisse der vier eingesetzten Analysenprinzipien wurden miteinander verglichen. Durch die Teilnahme an Ringversuchen wurde die Richtigkeit der Ergebnisse zusätzlich überprüft.

Funk et al. (1992) gehen in ihren Ausführungen zur analytischen Qualitätssicherung von einem 4-Phasen-Modell aus, nach dem sowohl die einzelnen Verfahrensschritte als auch die erreichte Qualität der Meßwerte entwickelt werden. Das Modell beinhaltet:

- Entwicklung des Aufschluß- und Analysenverfahrens
   Besonderes Augenmerk wurde auf die Ausarbeitung von f
  ür die Multielementanalyse von 
  über 60 Elementen geeigneten Analysenverfahren gelegt. Die Entwicklung und 
  Validierung des eingesetzten Aufschlußverfahrens ist unter Kap. 4.3.4.1 beschrieben.
- Praktische Anwendung (Untersuchung von Proben)
   Das entwickelte Verfahren wurde f
  ür alle zu untersuchenden Proben dieses Projektes angewendet.
- Qualität des Verfahrens (Gerätehandbücher, Kontrollkarten, Referenzmaterialien)
   Durch Dokumentation der Arbeiten und Kontrollen mit Referenzmaterialien wurde das Verfahren ständig auf seine Leistungsfähigkeit überprüft.
- Vorgehensweise beim Methodenabgleich: Für die Vorauswertung der durch vier unabhängige Analysenprinzipien ermittelten Analysenergebnisse von mehr als 50 Elementen also von mehr als 200 Daten je Probe wurden die Datensätze in eine Datenbankmatrix eingetragen. Hierzu werden die Ergebnisse der verschiedenen Methoden für die einzelnen Elemente nebeneinander in eine Tabelle eingetragen. Dabei stehen die verschiedenen Proben einer Serie untereinander. Für jede Probe werden die Verhältnisse der ein Element betreffenden Ergebnisse der verschiedenen Analyseverfahren gebildet und hinter den Analysewerten eingefügt. Bei völliger Übereinstimmung der ermittelten Konzentrationen zweier Verfahren (für ein Element und eine Probe)

ergibt sich das Verhältnis V=1,00. Gößere Abweichung von diesem Idealwert werden markiert:

- 1.) > 20 %; d.h. V>1,20 bzw. V< 0,82: durch kursive Schreibweise
- 2.) > 50 %; d.h. V>1,50 bzw. V< 0,66: durch kursive und fette Schreibweise
- 3.) > 100 %; d.h. V>2,00 bzw. V< 0,50: durch zusätzlich unterstrichene Schreibweise

Für jede einzelne Probe ist so schnell der Grad der Abweichungen der mit den verschiedenen Verfahren ermittelten Analysenergebnisse für ein Element abzulesen.

Über alle Proben gemittelt werden zusätzlich die Verhältnisse der Elementgehalte zweier Methoden, der Median und die relative Streuung ausgegeben. Eine größere Abweichung des Medians vom Wert 1,00 deutet auf systematische Unterschiede zwischen den Analysemethoden hin; eine große relative Streuung wird dagegen durch große zufällige Fehler mindestens einer der Methoden oder durch eine ungleiche Probenteilung bedingt.

Durch kritische Bewertung der einzelnen Verhältnisse, des Medians und der Streuung gelingt es häufig, die Richtigkeit und Genauigkeit der Analysenergebnisse zu steigern. Dazu wird je nach Befund entweder eine der Methoden bevorzugt oder es wird ein Mittelwert aus mehreren Methodenergebnissen gebildet.

Maßnahmen für die externe Qualitätssicherung :

• Ringversuche

Durch die Teilnahme an Ringversuchen konnte die Qualität und die Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse unter Beweis gestellt werden. So wurde mit allen vier oben erwähnten Analyseverfahren erfolgreich an der Ringanalyse innerhalb des Verbundprojektes "geogene Hintergrundbelastung im Elbeeinzugsgebiet" teilgenommen (Werner et. al. (1997)). Dieser Ringversuch wurde von der Universität Leipzig vom Institut für Analytische Chemie organisiert. An dem Ringversuch nahmen 11 Institutionen teil. Das GKSS-Forschungszentrum mit dem Institut für Physikalische und Chemische Analytik hat als einziges Institut mit den oben erwähnten vier verschiedenen Analysenverfahren und der Kaltdampf-AAS für Quecksilber an dem Ringversuch teilgenommen. Die Ergebnisse der ICP-OES, ICP-MS und Kaltdampf-AAS wurden bei der Auswertung des Ringversuches direkt berücksichtigt. Die Ergebnisse der TRFA und INAA wurden vom Organisator des Ringversuches nicht als offizieller Beitrag zum Ringversuch zugelassen.

Als Untersuchungsproben kamen zwei Bodenproben zum Einsatz. Die Bestimmung der Elementgehalte erfolgte aus dem königswasserlöslichen Anteil entsprechend DIN 38414, Teil 7. Die statistische Auswertung wurde von der Universität Leipzig nach DIN ISO 5725 unter Verwendung von Z-Scores mit dem Programm Ring 4.1 (quo data) durchgeführt.

Für den Ringversuch wurde die Analyse des königswasserlöslichen Anteil gewählt, weil zur Zeit von den meisten Behörden Analysenergebnisse nach dieser DIN gefordert werden müssen, um die Vergleichbarkeit der gelieferten Ergebnisse gewährleisten zu können. Die Notwendigkeit von Vollaufschlüssen für die Boden- und Sedimentanalytik wurde für diesen Ringversuch nicht diskutiert.

Die Ergebnisse des Ringversuches sind in den **Abb. 4.10 bis 4.31** wiedergegeben. Es wurden die Elementgehalte an Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, As und Hg untersucht. Labor 12 gibt die Ergebnisse der ICP-MS wieder, Labor 11 die Resultate der ICP-OES bzw. der Kaltdampf-AAS für Quecksilber. Die Resultate der INAA bzw. TRFA sind den Abbildungsunterschriften zu entnehmen.







- 49 -



#### 4.4 Methode der Hintergrundwertermittlung

Für die Ermittlung der Hintergrundwerte werden zunächst die Tiefenprofile der Elementkonzentrationen jedes Sedimentkerns ausgewertet, um die anthropogen überprägten Bereiche des Bodens zu kennzeichnen, damit diese bei der Ermittlung der Hintergrundwerte ausgegrenzt werden können. Mit der Gruppierung der Elemente anhand ähnlicher Tiefenverläufe ihrer Gehalte ist eine Einteilung in anthropogen beeinflußte Elemente und solche, die ausschließlich natürliche Elementkonzentrationen zeigen, möglich. Außerdem werden Gruppen aus Elementen gebildet, deren Konzentrationstiefenprofile auf bodengenetische Prozesse schließen lassen. Eine Gruppierung nach Probentiefen anhand ähnlicher Verhältnisse der Elementkonzentrationen macht deutlich, welche Bereiche des Bodens anthropogen überprägt sind oder in welchen Schichten eine für den rezenten Auenlehm untypische geochemische Zusammensetzung vorliegt. Diese Schichten werden für anthropogene Elemente bei der Hintergrundwertermittlung nicht berücksichtigt. Als Hilfsmittel für die Identifizierung der jeweiligen Gruppen wurde die Clusteranalyse eingesetzt.

Bei der Ermittlung der Hintergrundwerte wird folgendes Schema angewandt: Für jedes Element wird pro Sedimentkern im anthropogen unbeeinflußten Teil der Median der Gehalte errechnet. Es muß der Median ermittelt werden, da eine Normalverteilung der Analysendaten nicht gewährleistet ist. Der Median gibt den Hintergrundwert für den jeweiligen Probennahmeort wieder. Der regionale Hintergrundwert wird dann als Durchschnitt der einzelnen Hintergrundwerte aller Sedimentkerne eines Untersuchungsgebietes errechnet.

Für geogene Elemente, damit werden Elemente bezeichnet, die 1992 in Oberflächensedimenten der Elbe ermittelt und gegenüber dem Tongesteinsstandard keine Anreicherung zeigten, erfolgt die Medianermittlung über das gesamte Tiefenprofil. Unberücksichtigt bleiben dabei nur die Schichten, die bei der Gruppierung der Probentiefen als untypisch für den rezenten Auenlehm identifiziert werden. Des weiteren bleiben Ausreißer unberücksichtigt.

Bei allen anthropogenen Elementen (Prange (1995a) - Elemente, die 1992 in Oberflächensedimenten der Elbe gegenüber dem Tongesteinsstandard durch Nebenflüsse, marin oder anthropogen angereichert waren) bleiben bei der Medianermittlung zusätzlich die Bereiche des Bodens unberücksichtigt, die bei der Gruppierung nach Probentiefen als anthropogen überprägt erkannt werden. Dies sind in erster Linie die Oberböden. Mit dieser Vorgehensweise ist gewährleistet, daß anthropogene Einflüsse ausgeschlossen werden.

Für pedogene Elemente (Elemente, deren Tiefenverläufe der Elementkonzentrationen auf bodengenetische Prozesse schließen lassen) wird entsprechend den anthropogenen Elementen verfahren. Hier werden die Bereiche des Bodens bei der Medianbildung nicht ausgeschlossen, die als typische Anreicherungshorizonte für mobile Elemente identifiziert wurden, da es sich um natürlich vorkommende Elementkonzentrationen handelt.

Der tidebeeinflußte Anteil der Elbe, von der Mündung bis zum Wehr Geesthacht, wurde in die Ermittlung des geogenen Hintergrundwertes nicht mit einbezogen, da in diesem Bereich der marine Einfluß, durch stromaufwärtstransportierte Sedimente beeinflußt wird. Der Hintergrundwert für den Elbestrom (exklusive Tideelbe) wird mittels Durchschnittsbildung aus den drei regionalen Hintergrundwerten errechnet. Zusätzlich werden natürliche Minimal- und Maximalkonzentrationen angegeben. Neue Hintergrundwerte werden ab einer 30%igen Abweichung der Elementgehalte vom Turekian und Wedephol-Wert vorgeschlagen. Hierbei wurde ein Analysefehler über das Gesamtverfahren von maximal 15 % zugrunde gelegt. Diese Marge wurde aus Sicherheitgründen verdoppelt und als Kriterium festgelegt.

## **5 Ergebnisse und Diskussion**

#### 5.1. Einfluß des Riesengebirges (Hradec Králové)

#### 5.1.1 Auswertung historischer Karten

Die historische Karte von 1841 (Privatarchiv, Povodi Labe, Hradec Králové), die die Flußregion südlich Hradec Královés zeigt, macht deutlich, daß es in den letzten 150 Jahren nennenswerte Substratumlagerungen gegeben hat. Die Bereiche, die aus jungen Sedimenten bestehen, sind auf der Karte "Flußlaufveränderungen 1841-1995" gekennzeichnet **(Abb. 5.1.1)**. Des weiteren ist auffällig, daß 1841 westlich der Elbe ein Mäanderbogen fehlt. Obwohl der Kartograph 1841 die Höhenlinien und vorhandenen Gräben im Osten der Elbe sehr genau in Übereinstimmung mit der aktuellen topographischen Karte gezeichnet hat, kann zum westlichen Teil keine gesicherte Aussage gemacht werden.

Die historische Karte von 1640 (Privatarchiv, Povodi Labe, Hradec Králové), die hauptsächlich das Stadtgebiet Hradec Královés beinhaltet, zeigt im Süden der alten Stadtmauern ein verzweigtes Flußsystem zwischen Elbe und Adler (Orlice). Inwieweit der östliche Auenbereich südlich des Zusammenflusses von der Orlice geprägt und verändert wurde, konnte nicht abgeschätzt werden.



Abb. 5.1.1: Flußlaufveränderungen zwischen 1841 und 1995 bei Hradec Králové (skizzenartig)

#### 5.1.2 Ergebnisse der bodenkundlichen Sondierungen

## 5.1.2.1 Charakterisierung der Böden

Entsprechend der Angaben der Tschechischen Bodenkarten (Podna mapa CSSR 1:500000 und der Pudni Mapa CR 1: 1.000.000) wird die Aue an ihrem Ostrand von kalkhaltigen Pelosol-Pseudogleyen aus mesozoischem Tonmergel begrenzt. Auf der Niederterrasse, die das Flußtal teilt und den westlichen Rand des Untersuchungsgebietes darstellt, haben sich Braunerden entwickelt. Auch auf den Schwemmsanden, die das Flußtal westlich begrenzen, wurde eine Braunerde erbohrt. Aus dem sehr tonreichen Löß auf den älteren Niederterrassen haben sich Pseudogley-Parabraunerden, wie sie Tomásek (1995) beschreibt, entwickelt. Im Flußtal wurden neben allochthonen Vegen, Auengley-Vegen, Auennaßgleyen und Auenanmoorgleyen vereinzelt Paternien gefunden. Die Böden aus sandigem Substrat wurden in der Nähe des alten Flußverlaufes gefunden. Kultosole sind wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Flußbegradigung entstanden. Die regulierenden Arbeiten an der Elbe begründen auch, daß keine auentypischen Bodensequenzen in Flußnähe gefunden wurden. Charakteristisch ist für das Untersuchungsgebiet, daß feuchte Senken mit Niederterrassenschottern aufgefüllt werden, wie es auch während der Kartierarbeiten beobachtet werden konnte. Die bodenkundlichen Daten der Kartierung finden sich im Anhang 9.1.1.1.

Der typische Auenlehm des Untersuchungsgebietes besteht aus schluffig-tonigem Lehm in der Farbe 5YR 4/4. Die rote Farbe ist auf Erosionsmaterial aus dem Rotliegenden des Riesengebirges zurückzuführen. Sie entspricht dem, was Tomásek (1995) für Böden aus dem Rotliegenden beschreibt. Auch die Lösse auf den Niederterrassen haben Farben im Bereich 7,5YR 4/4, was auf die gleiche Herkunft schließen läßt.

Auffällig ist, daß die mächtigsten Sedimente außerhalb der Mäanderbögen zu finden sind (Abb. 3.11 und 5.1.2). Das entspricht den Angaben von Louis & Fischer (1979) und Machatschek (1973), daß sich der mäandrierende Fluß seinen eigenen Umlaufberg schafft, wenn sich die Flußschlingenseiten aufeinander zubewegen. Während z. B. die Profile 7 - 14 auf Transekt 2 (Abb. 5.1.2) lediglich Auenlehmmächtigkeiten zwischen 1,1 m (Profil 9) und 2,6 m (Profil 7) aufweisen, finden sich außerhalb des Mäanders (Profile 21 und 84) Auenlehmmächtigkeiten zwischen vier und fünf Metern. Östlich der Elbe wurden nur geringmächtige Auenlehme erbohrt (die maximale Auenlehmmächtigkeit bei Profil 26 beträgt 2,75 m). Dies ist besonders auffällig im Bereich der Transekte 5 und 13 (Abb. 3.11). In diesen Ergebnissen findet sich die Auswertung der historischen Karte von 1841 bestätigt. In den flachliegenden Bereichen der Transekte finden heute noch regelmäßige Überflutungen statt. Transekt 9 (Abb. 3.11) schneidet einen Mäanderbogen, dessen Form sich ebenfalls seit 1841 verändert hat. Die Profile 50 und 52 sind durch natürliche Aufschüttungssubstrate gekennzeichnet, Profil 51 hat eine Auenlehmmächtigkeit von 50 cm. Die Profile 53-55 sind ebenfalls durch aufgeschüttetes

Substrat, das wahrscheinlich bei der Verbreiterung der Elbe anfiel, gekennzeichnet. Die Sondierung des inneren Mäanderteils im Bereich der Transekte 14 und 15 (Abb. 3.11) sowie die Bohrungen im Süden ergaben, daß dort nur geringmächtige Auenlehme sedimentiert wurden.

## 5.1.2.2 Auswahl der Probennahmepunkte

Die Tiefenprofile (4, 21, 84, 86, 87) sind aufgrund ihrer Lage außerhalb der Mäander in großer Entfernung zum Fluß grundsätzlich für die Ermittlung von Hintergrundwerten geeignet **(Abb. 3.11)**. Profil 4 liegt in einer Rinne, die eine mögliche Verbindung zur rezenten Elbe dargestellt haben könnte. Da der tote Mäander auf der historischen Karte von 1841 nicht eingezeichnet war, könnten diese Sedimente jung sein. Das Profil 21 liegt nahe an einem mit Deichen befestigten Graben, so daß der anthropogene Einfluß auf den oberen Profilbereich nicht abgeschätzt werden kann. Das Profil 84 lag zwar in größter Entfernung zur Elbe, wurde aber ackerbaulich genutzt. Die Probennahme hätte große Schäden verursacht. Ideal waren die Profile 87, obwohl mit Niederterrassenmaterial um 30 cm aufgehöht, und 86. Profil 87 (im folgenden K 87) des Transektes 16, ein Auennaßgley, wurde für die Ermittlung der Hintergrundwerte zur Probennahme ausgewählt. Es hat nicht nur eine Mächtigkeit von vier Metern, sondern enthält auch datierbare organische Substanz zwischen zwei und vier Metern Tiefe **(Abb. 5.1.3)**.

Um eine historische Belastungsentwicklung verfolgen zu können, wurde als zweiter Probennahmeort Profil 45 (im folgenden K 45) des Transektes 7 im Inneren eines alten Mäanders ausgewählt. Hier wurde ein 3 m mächtiger Sedimentkern einer Allochthonen Vega, die ebenfalls datierbare organische Substanz enthielt, entnommen **(Abb. 5.1.4)**.

Der dritte Sedimentkern kommt aus dem Bereich von Transekt 2 Profil 7 (im folgenden K 7) **(Abb. 5.1.2)**. Das relative Alter dieser Flußschlinge konnte nicht geschätzt werden, da der tote Mäander auf der historischen Karte nicht eingetragen ist.

Zusätzlich wurden Bodenproben aus Profil 18 (SP 18), 141 (SP141), 75 (SP75) und 140 (SP140) entnommen. Profil 18 liegt in einer Rinne des toten Mäanders, die bei Hochwässern über Rohre mit dem Fluß verbunden ist. Das Profil 141 liegt im jüngsten Mäander des Untersuchungsgebietes. Profil 75 stammt aus einem Mäanderbogen, der 1841 schon existierte. Profil 140 liegt in größter Entfernung zur Elbe vor den Niederterrassen im Westen des Untersuchungsgebietes.



Abb. 5.1.2: Substratprofile des Transektes 2 bei Hradec Králové, mit Bohrpunkt 7 für die Ermittlung des geogenen Hintergrundwertes



Abb. 5.1.3: Substratprofile des Transektes 16 bei Hradec Králové, mit Bohrpunkt 87 für die Ermittlung des geogenen Hintergrundwertes



Abb. 5.1.4: Substratprofile des Transektes 7 bei Hradec Králové, mit Bohrpunkt 45 für die Ermittlung des geogenen Hintergrundwertes

Die <sup>14</sup>C -Datierungsergebnisse bestätigen die gute Auswahl der Probennahmepunkte. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden **Tabelle 5.1.1** zusammengestellt. In den unteren Bereichen der Sedimentkerne wurden pflanzliche Großreste datiert. Es zeigt sich für die Sedimente bei **Hradec Králové**, daß im Sedimentkern 87 tatsächlich die ältesten Sedimente liegen. Das Pflanzenmaterial hat ein Alter zwischen 1600 und 1800 Jahren. Lediglich in 220 cm Tiefe wurde junges, wahrscheinlich eine Wurzelspitze des tiefwurzelnden Wasserschwadens, datiert. Im Vergleich dazu wurden Datierungen am Sediment in der < 20 µm-Fraktion durchgeführt. Danach läge das Alter der Sedimentschichten zwischen 1700 und 2100 Jahren. Hier zeigt sich, daß das Flußsediment immer ein Gemisch von älterem und jüngerem Boden- und Pflanzenmaterial, ein Kolluvium darstellt. In diesem Fall bewirken wahrscheinlich noch ältere Huminstoffe die Abweichung-der Datierungsergebnisse von denen der Pflanzenproben.

Probe	Charakter	Ort	<sup>14</sup> C-Alter
K87/220-221cm	Holz	Hradec Králové	170 ±50
K 87/260 cm	Holz	Hradec Králové	$1825\ \pm 45$
K87/295 cm	Holz	Hradec Králové	1665 $\pm$ 45
K87/350 cm	Holz	Hradec Králové	$1725\ \pm 50$
K87/405 cm	Holz	Hradec Králové	n.b. ±50
K87/220 cm	Sediment < 20 µm	Hradec Králové	1730 ±50
K87/295 cm	Sediment < 20 µm	Hradec Králové	1990 ±50
K87/405 cm	Sediment < 20 µm	Hradec Králové	$2125\ \pm 50$
K45/257-258 cm	Holz	Hradec Králové	515 ±45
K45/299-300 cm	Holz	Hradec Králové	450 ±40
K7/267 cm	Holz	Hradec Králové	875 ±40
K7/88-89 cm	Sediment	Hradec Králové	1340 $\pm$ 45
K7/159-160 cm	Sediment	Hradec Králové	$2280\ \pm 55$
K7/222-223 cm	Sediment	Hradec Králové	$1505\ \pm 50$
K7/269-270 cm	Sediment	Hradec Králové	1660 $\pm 50$
K7/296-297 cm	Sediment	Hradec Králové	$1510\ \pm 50$

Tab. 5.1.1: Datierungsergebnisse an Sedimenten und pflanzlichen Großresten
Als Bestätigung für die gute Auswahl der Probennahmepunkte werden die Datierungsergebnisse am Pflanzenmaterial aus den Sedimentkernen 7 und 45 angesehen. Während im Sedimentkern 7 Pflanzenmaterial auf 875 Jahre BP (Before Present) ermittelt wurden, sind Abschnitte aus dem Sedimentkern 45 auf 400 bis 500 Jahre BP datiert worden. Es bestätigt sich somit, daß außerhalb aller Mäander die ältesten Sedimente liegen (1500 - 2000 Jahre), daß der "tote", abgeschnittene Mäander, dem Kern 7 entnommen wurde, aus jüngerem Material besteht (800 - 900 Jahre), und daß der Umlaufberg, dem Sedimentkern 45 entnommen wurde, relativ am jüngsten ist (400 - 500 Jahre). Wie schon im Abschnitt 3.1 "Grundlagen der Flußdynamik für die Ermittlung von Hintergrundwerten" erläutert wurde, können diese alten Sedimentkerne durch den rezenten Eintrag von Sedimenten oberflächlich belastet werden.

### 5.1.4 Ausgewählte Parameter der Sedimentkerne

Eine Feststoffanalytik, die über die Fraktionierung der Proben bis zur < 20  $\mu$ m-Fraktion hinausgeht, wurde nur an jeweils zwei der Sedimentkerne und den Spatenproben bei Hradec Králové und Roudnice durchgeführt.

# 5.1.4.1 Bodenkundliche Beschreibung der Auenkern-Probennahmeprofile

Die Beschreibung der Auenkern-Probennahmeprofile findet in tabellarischer Form statt.

 Tab. 5.1.2:
 Bodenkundliche Beschreibung von Kern 7 (Transekt 2, Abb. 5.1.2)

 auf dem Festlandhals des westlichen M\u00e4anderbogens

Tiefe [cm]	Horizont	Bodenart	Farbe	Humus [%] *	Wurzeln**	Bemerkungen
0-5	MAh	Ltu	5YR 3/4	3	11-20	
5-90	М	Ltu	5YR 4/4	n.b.	n.b.	
90-115	II M	Lu	5YR 4/4	n.b.	n.b.	
115-185	III MGo	Ltu	5YR 4/4	n.b.	n.b.	Mn-Fleckung
185-260	MGo	Ltu	5YR 4/4	n.b.	n.b.	rostfleckig
						sandig gebändert
260-285	IV Gor	S	5 YR 4/6	n.b.	n.b.	
285-325	G	S+G	2,5 YR 4/2	n.b.	n.b.	Holz bei 295 cm

\* Humosität und \*\* Durchwurzelung in Feinwurzeln / dm<sup>2</sup> nach bodenkundlicher Kartieranleitung (1982), n.b.: nicht bestimmt; Bodenform: **Allochthone Vega** aus holozänem Auenlehm über fluviatilen Niederterrassensanden und -kiesen

Tab. 5.1.3:	Bodenkundliche Beschreibung von Kern 45 (Transekt 7, Abb. 5.1.4) auf
	dem Umlaufberg des ältesten und größten Mäanders im Osten der Elbe

Tiefe [cm]	Horizont	Bodenart	Farbe	Humus [%] *	Wurzeln**	Bemerkungen
0-20	МАр	Lu	5YR 3/3	1-2	6-10	
20-175	Μ	Lu	5 YR 5/3	n.b.	n.b.	
175-195	II MGo	Ls	5YR 5/3	n.b.	n.b.	Konkretionen
195-210	IIIMGor	Ltu	7,5YR 4/4	n.b.	n.b.	
210-235	IV MGor	SI	7,5YR 4/4	n.b.	n.b.	
235-265	V MGor	Ls	7,5YR 3/2	n.b.	n.b.	Holzreste
265-280	VI MGr	SI	7,5 YR 4/4	n.b.	n.b.	
280-305	VII Gr	S+G	7,5YR3/1	n.b.	n.b.	

\* Humosität und \*\* Durchwurzelung in Feinwurzeln / dm<sup>2</sup> nach bodenkundlicher Kartieranleitung (1982), n.b.: nicht bestimmt; Bodenform: **Allochthone Vega** aus holozänem Auenlehm über fluviatilen Niederterrassensanden und -kiesen

Tiefe [cm]	Horizont	Bodenart	Farbe	Humus [%] *	Wurzeln**	Bemerkungen
0-5	jYAhG	Ltu + G	5YR 3/2	5-8	15-25	Terrassenschotter
5-30	MGo	Ltu	5YR 4/3	n.b.	6-10	
30-35	MrAh	Ltu	7,5 YR 4/2	8-15	n.b.	
35-155	MGo	Ltu	5YR 4/6	n.b.	n.b.	Konkretionen
155-250	MGr 1	Ltu	5Y 4/1	n.b.	n.b.	
250-405	MGr 2 (F)	Ltu	2,5Y 3/2	n.b.	n.b.	Pflanzenreste
ab 405	ll Gr	S+G	n.b.	n.b.	n.b.	

Tab. 5.1.4:Bodenkundliche Beschreibung von Kern 87 (Transekt 16, Abb. 5.1.3)außerhalb der Mäander

\* Humosität und \*\* Durchwurzelung in Feinwurzeln / dm<sup>2</sup> nach bodenkundlicher Kartieranleitung (1982), n.b.: nicht bestimmt; Bodenform: **Auennaßgley** aus holozänem Auenlehm über Flußterrassenschottern.

### 5.1.4.2 Fraktionierungsdaten

Die Fraktionierungsergebnisse zeigen (**Abb. 5.1.5 bis 5.1.7**), daß für die einzelnen Auenkerne unterschiedliche Sedimentations- und Erosionsbedingungen geherrscht haben. So haben die Auenkerne 7 und 45, wie auch schon aus den Daten der Sondierarbeiten hervorging, größere Sandanteile und insgesamt stärker schwankende Anteile der einzelnen Fraktionen.

Die Bestimmung der Bodenarten gibt Aufschluß über die Tonanteile (< 2  $\mu$ m) in den Proben. Kern 45 ist auch in Hinblick auf die Tonanteile in den Bodenhorizonten heterogener zusammengesetzt als Kern 87, was an dem Verlauf des Tonanteils in den Tiefenprofilen (**Abb. 5.1.8 und 5.1.9**) zu erkennen ist. Die gleichmäßige Zusammensetzung des Auenkerns 87 könnte durch seine Lage in großer Entfernung zum Fluß begründet sein. Für die Bestimmung der Hintergrundwerte ist von Bedeutung, daß die Sedimentkerne unterschiedliche Tonanteile in den Proben < 20 $\mu$ m enthalten, damit ein breites Spektrum der Korngrößenzusammensetzung der Proben erfaßt wird.



Abb 5.1.5: Ergebnisse der Fraktionierung des Auenkerns 7 aus Hradec Králové



Abb 5.1.6: Ergebnisse der Fraktionierung des Auenkerns 45 aus Hradec Králové



Abb 5.1.7: Ergebnisse der Fraktionierung des Auenkerns 87 aus Hradec Králové



Abb. 5.1.8: Tiefenprofil der Tongehalte für Kern 45



Abb. 5.1.9: Tiefenprofil der Tongehalte für Kern 87

#### 5.1.4.3 Kohlenstoffgehalte

Der organische Kohlenstoffgehalt der carbonatfreien Proben (Abb. 5.1.10 und 5.1.11) schwankt bei K 45 zwischen 0,1 und 1,7 %. Auffällig sind die Schwankungen zwischen zwei und drei Metern Tiefe, die auf Pflanzenreste zurückzuführen sind. Die Schwankungen bei K 87 sind stärker. Im rezenten Oberboden wurden 3 % Kohlenstoff, im reliktischen Oberboden sogar 9 % gefunden. Damit ist der Horizont als anmoorig zu bezeichnen. Im Tiefenprofil ist ein Anstieg der Kohlenstoffgehalte auf fast 6 % zu beobachten. Dort wurde eine reliktische Mudde erbohrt. Die niedrigsten Kohlenstoffgehalte liegen in diesem Profil bei 0,7 %. Die Kohlenstoffgehalte von Profil 18 (= Bohrung 18) liegen im Oberboden bei 7,5 % und bestätigen die Humusakkumulation in grundwassernahen Bereichen. Auf den anderen ackerbaulich genutzten Flächen, die beprobt wurden, liegen die Kohlenstoffgehalte der Oberböden zwischen 1,6 % (Profil 75 = Bohrung 75)) und 2,6 % (Profil 140) und sinken bis maximal 123 cm Tiefe auf Werte von 0,2 % in den M-Horizonten ab (Profile 75 und 140). In den C-Horizonten aus Sand der Profile 75 und 141 wurden Kohlenstoffgehalte von 0,03 und 0,04 % ermittelt. Die Probe aus dem rezenten Überflutungsbereich der Elbe (Profil 142) hat einen Kohlenstoffgehalt von 3,5 %. Bei der Beurteilung rezenter Sedimente und Schwebstoffe wird keine Korrektur auf die humusfreie Fraktion < 20 µm vorgenommen. Um für die rezenten Sedimente vergleichbare Analysenergebnisse zu produzieren, sind daher schwankende Kohlenstoffgehalte der Profile für die Hintergrundwertermittlung wünschenswert. Auch Hintze (1985) stellte fest, daß in Böden, die ausschließlich durch Auendynamik entstanden sind, der Anteil an organischer Substanz in der Tiefe auf Werte von < 0.5 % sinkt, Werte von 10 % organischer Substanz (Organische Substanz [%] = organischer Kohlenstoff [%] x 1,78) aber möglich sind. Meyer und Miehlich (1983) beschreiben durchschnittliche Kohlenstoffgehalte von 0,7 % für Auenlehme in Pevestorf. Damit ist gewährleistet, daß es sich bei den Probennahmestandorten um typische Böden handelt.



Abb. 5.1.10: Tiefenprofil der Kohlenstoffgehalte für Kern 45



Abb. 5.1.11: Tiefenprofil der Kohlenstoffgehalte für Kern 87

### 5.1.4.4 Stickstoffgehalte

Die Stickstoffgehalte der untersuchten Tiefenprofile verlaufen parallel zu den Kohlenstoffgehalten, wie **Abb. 5.1.12 und 5.1.13** zeigen. Sie sinken bei K 45 von 0,34 % im Oberboden (SP 75: 0,3 %; SP 140: 0,42 %) auf Werte von 0,08 % zwischen 260 und 280 cm Tiefe (die Profile 75 und 140 haben bis maximal 123 cm Tiefe noch Stickstoffgehalte von 0,11 - 0,13 %). Bei K 87 liegen die maximalen N-Gehalte im Anmoorhorizont bei 1 %, sinken auf 0,2 % herab und behalten im Bereich der Mudde noch 0,6 %. Nur Profil 18 hat im M-Horizont bis in 60 cm Tiefe noch ähnlich hohe N-Gehalte bis 0,34 %. Die Probe aus dem Überflutungsbereich hat N-Gehalte von 0,5 %.

Nach Meyer und Miehlich (1983) sinken die Stickstoffgehalte einer Allochthonen Vega bereits nach 20 cm Tiefe auf Werte von < 0,1 %. Auch hier zeigen die Ergebnisse, daß mit den Probennahmestandorten typische Sedimente des Elbtals beprobt wurden.



Abb. 5.1.12: Tiefenprofil der Stickstoffgehalte für Kern 45

Abb. 5.1.13: Tiefenprofil der Stickstoffgehalte für Kern 87

#### 5.1.4.5 pH-Werte

Die pH-Werte der untersuchten Tiefenprofile sinken von Werten zwischen 6,5 und 6,9 im Oberboden auf Werte von 4,2 und 4,6 in der Tiefe ab (Abb. 5.1.14 und 5.1.15). Tomásek (1995) beschreibt für Böden aus tonreichem Material des Rotliegenden (Tongehalt zwischen 17 % und 42 %), die Anteil an der Zusammensetzung des Auenlehms haben, pH-Werte zwischen 4,2 und 5,7. Die übrigen Proben des Untersuchungsgebietes haben pH-Werte zwischen 7,2 und 6,8. Eine Ausnahme stellt der Auennaßgley (Profil 18) dar, bei dem ebenfalls Werte zwischen 4,6 und 5,4 gemessen wurden. Damit ist für die pH-Werte der Tiefenprofile nicht auszuschließen, daß sie in der Oxidation von Eisensulfiden während der Probenvorbereitung begründet sind, wie es auch Hintze (1985) für Böden mit sulfidischen Bindungsformen beschreibt. Die hohen pH-Werte des Oberbodens könnten auf Kalkungen zurückzuführen sein. Nach Sauerbeck (1985) und Scheffer/Schachtschabel (1992) ist bereits bei pH-Werten < 6,5 mit einer beginnenden Mobilisierung des Cadmiums zu rechnen. Auch für Zink liegt der pH-Grenz-Wert für eine Mobilisierung zwischen 6 und 5,5. Während Nickel bei pH-Werten von 5,5 mobilisierbar ist, liegen die pH-Grenz-Werte für Kupfer, Arsen und Chrom bei 4,5. Blei ist erst ab pH 4 mobilisierbar. So ist bei der Diskussion der Tiefenprofile der Elementkonzentrationen mindestens für Cadmium, Zink und Nickel mit Verlagerungserscheinungen zu rechnen.



Abb. 5.1.14: Tiefenprofil der pH-Werte für Kern 45



Abb. 5.1.15: Tiefenprofil der pH-Werte für Kern 87

#### 5.1.5 Ergebnisse und Diskussion der Elementanalysen

Dieses Kapitel findet ebenfalls Anwendung auf **Kap. 5.2.5 und 5.3.5**. Zur Auswertung wurden die Tiefenprofile der Elementkonzentrationen gruppiert, die einen übereinstimmenden Verlauf von Elementkonzentrationen besitzen. Aufgrund der Vielzahl der untersuchten Elemente wurde die Gruppierung mittels einer hierarchischen Clusteranalyse (Ward Methode; quadratische euklidische Distanz) durchgeführt. Die Gruppenbildung wurde nicht schematisch durchgeführt, sondern erfolgte für die verschiedenen Sedimentkernen bei unterschiedlichen Niveaus, um sinnvolle Gruppenzugehörigkeiten zu gewährleisten. Unabhangig davon wurde bei einer reskalierten quadratischen Distanz von 25 (größte Gruppenunterschiede) eine farbige Trennung in "rot gekennzeichnete Gruppen" und "grün gekennzeichnete Gruppen" vorgenommen. Eine Zusammenstellung aller Konzentrationstiefenprofile ist im **Anhang 9.1.2** zu finden.

Zur weiteren Auswertung wurden die Probentiefen der einzelnen Sedimentkerne zusammengefaßt, die ein ähnliches Verhältnis der Elementkonzentrationen besitzen. Auch hier wurde die Gruppierung mittels einer Clusteranalyse durchgeführt. Damit war die Identifizierung der anthropogen überprägten Probentiefen möglich, die bei der Hintergrundwertermittlung unberücksichtigt bleiben mußten.

Es wurde für jeden Kern geprüft, ob sich die Elemente in geogene und anthropogen beeinflußte Elemente zusammenfassen lassen, wie es Prange et al. (1995a) für Oberflächensedimente im Längsprofil der Elbe vorgenommen haben. **Tab. 5.1.5** zeigt die Einteilung der Elemente. Diese Einteilung wurde beibehalten, um die Elemente einheitlich und übergeordnet zu charakterisieren. Für die Elbe wurde erstmals von Prange et al. (1995a) eine Einteilung für 59 Elemente in "geogene" und "anthropogene" Elemente vorgenommen. Diese Arbeit bezieht sich auf diese Zuordnung. Dem entsprechend wird im folgenden z.B. Kalium immer als "geogenes Element" und z.B. Zinn stets als "anthropogenes Element" bezeichnet. Dies hat zur Konsequenz, daß Zinn auch dann als "anthropogenes Element" bezeichnet wird, wenn es im Sedimentkern keine anthropogene Anreicherung zeigt.

 Tab. 5.1.5: Gruppierung der Elemente aus Oberflächensedimenten (OFS) der Elbe von

 1992 (nach Prange et al. (1995a))

Elemente mit geogenen Gehalten in OFS der Elbe	Anthropogen, marin oder durch Nebenflüsse angereicherte Elemente in OFS der Elbe
Al, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, K,	Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd,
La, Li, Lu, Mg, Na, Nb, Nd, Pr, Rb,	Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, P, Pb,
Sc, Sm, Tb, Th, Ti, V, Y, Yb, Zr	S, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Tl, U, W, Zn

Bei einigen Elementen muß allerdings mit einer pedogenetischen Umlagerung oder Anreicherung in bestimmten Horizonten gerechnet werden. Dabei handelt es sich um die Elemente Eisen und Mangan, Phosphor, Arsen, Molybdän, Uran, Calcium, Brom, Cadmium und Schwefel. Während für Eisen und Mangan gesagt werden kann, daß sie als mobile Elemente in reduzierter Form als metallorganische Komplexe (Scheffer/Schachtschabel (1992)) mit dem Transpirationsstrom oder dem Grundwasser in die oxischen Bereiche des Bodens transportiert werden und dort als Oxide ausfallen, gelten für die anderen Elemente andere Regeln. Die als Anionen im Boden vorliegenden Elemente Arsen (als Arsenat), Phosphor (als Phosphat) und Molybdän (als Molybdat) werden von Eisen- und Manganoxiden spezifisch gebunden (Scheffer/Schachtschabel (1992)). Die bevorzugten Adsorbenten für Arsenat sind nach Elkhatib et al. (1984) und Oscarson et al. (1983) Eisen- und Manganoxide. Auch Hess & Blanchar (1976) diskutieren, daß Phosphat und Arsenat aufgrund ihrer gleichen Bindungseigenschaften um freie Plätze an positiv geladenen Oberflächen von Tonmineralen, organischer Substanz und Metalloxiden konkurrieren. Des Weiteren sind von Dudas (1987) und Goldberg & Glaubig (1988) Mitfällungserscheinungen von Arsenat an Eisenoxiden beschrieben worden. In reduzierten Bereichen ist Arsenit [As (III)] gegenüber Arsenat [As (V)] thermodynamisch begünstigt. Arsenit weist eine vier- bis zehnfach höhere Mobilität als Arsenat auf (Deuel & Swoboda (1972)). Andererseits ist bei sehr niedrigen Redoxpotentialen und bei ausreichendem Sulfidangebot die Bildung unlöslicher Arsensulfide (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) bzw. eine Kopräzipitation mit Eisensulfiden möglich (FeAsS) (Moore (1988)). Dagegen ist eine Kopräzipitation des Cadmiums in oxischen Bereichen des Bodens umstritten (Herms & Brümmer (1979), Hickey & Kittrick (1984)). Das Ad- und Desorptionsverhalten des Cadmiums ist stark pH-abhängig. Der spezifisch gebundene Anteil nimmt mit steigenden pH-Werten zu (Christensen (1984)). Unter reduzierenden Bedingungen wird Cadmium in Anwesenheit von Schwefel als Cadmiumsulfid festgelegt.

Als weiteres pedogen geprägtes Element gilt Schwefel, der ebenso wie Phosphor eine enge Korrelation zum Kohlenstoffgehalt des Bodens aufweist. Auch Uran könnte eine besondere Verteilung im Boden aufweisen. Nach Hollemann und Wiberg (1985) verlaufen Oxidations- und Reduktionsvorgänge zwischen Uran und Sauerstoff reversibel ab, so daß in oxischen Bereichen mit der Bildung und Ausfällung von U<sup>4+</sup> als Uranpechblende UO<sub>2</sub> aus U<sup>3+</sup> zu rechnen ist. Calcium könnte als relativ leicht lösliches Kation Abreicherungen in ungedüngten Oberböden zeigen. Brom, das auch als konservativer Tracer eingesetzt wird, kann als Anion leicht mit dem Sickerwasser verlagert werden. Ebenso ist durch die leichte Aufnahme über die Pflanzenwurzeln eine natürliche Anreicherung in Oberböden denkbar. Fraglich ist in diesem Zusammenhang, wie stark diese Effekte in den Fraktionen < 20  $\mu$ m erkennbar sein werden. Anhand der Tiefenprofile der Elementkonzentrationen und den gewonnenen Kenndaten der Böden wird diskutiert, für welche Elemente pedogene Umlagerungen oder Anreicherungen in Betracht kommen.

# 5.1.5.1 Einflußbereich des Riesengebirges (Hradec Králové) Tiefenprofile der Elementkonzentrationen Gruppierungen der Elemente und Probentiefen

#### 5.1.5.1.1 Auenkern 7 (toter Mäander)

**Gruppierung der Elemente: Abb. 5.1.16** zeigt das Dendrogramm für die Gruppenbildung. Bei einer reskalierten quadratischen euklidischen Distanz von 25 ist eine Teilung der Elemente in erster Näherung in geogene (grün gekennzeichnete) oder anthropogene (rot gekennzeichnete) Elemente möglich. Sämtliche Konzentrationstiefenprofile sind im **Anhang 9.1.2.1** zu finden.

Auffällig ist, daß sich in den geogen bezeichneten **Gruppen 1**, **2**, **3 und 4** (Abb. 5.1.16) mit Cr, Ni, Co, Ba und U auch typisch anthropogene Elemente befinden, die aber ein Tiefenprofil entsprechend den geogenen Elementen aufweisen. Dies deutet auf die gute Auswahl des Probennahmepunktes zur Ermittlung von Hintergrundwerten hin. Typische Vertreter der vier "Geogenen Gruppen" finden sich in Abb. 5.1.17. Gemeinsam ist allen vier Gruppen, daß maximale Elementkonzentrationen erst in Tiefen > 150 cm auftreten. Die Gruppen selbst unterscheiden sich nur geringfügig, weshalb sie zusammen diskutiert werden können. Eine gewisse Ausnahme stellt die vierte Gruppe dar, deren Elemente, vertreten durch Uran (Abb. 5.1.17), höchste Konzentrationen auch in Tiefen >200 cm aufweisen können. Ein pedogener Einfluß kann hier nicht festgestellt werden. Bei diesen Elementen ist eine Medianermittlung, die der Berechnung des regionalen Hintergrundwertes dient, über das gesamte Konzentrationstiefenprofil möglich.

Im Gegensatz zu den "Geogenen Gruppen" (grün) zeigen die "Anthropogenen Gruppen" (rot) (Abb. 5.1.16 und 5.1.18) von der Geländeoberfläche (GOF) bis in knapp 100 cm Tiefe abnehmende Elementkonzentrationen. Als typisch anthropogenes Element der Gruppe 5 zeigt dieses Verhalten Blei (Abb. 5.1.18). Auch Antimon und Zinn als typische anthropogene Elemente finden sich in dieser Gruppe. Nach Katzer (1902) wurde Blei, vor allem in Form von Bleiglanz, seit mehreren Jahrhunderten und Antimonfahlerz seit dem Mittelalter im Riesengebirge abgebaut. In Gruppe 5 sind viele Elemente enthalten, für die pedogene Beeinflussungen diskutiert werden müssen. Es handelt sich um Calcium, Molybdän, Brom, Phosphor, Schwefel und Cadmium (Abb. 5.1.16). Calcium zeigt keine Abreicherung, könnte auf diesem als Grünland genutzten Standort aber gedüngt worden sein. Ebenso Molybdän (Merian (1984)), das aber, wie Phosphor (Abb. 5.1.18), Schwefel und Cadmium neben der Anreicherung im Oberboden höhere Elementkonzentrationen um 150 cm Tiefe aufweist. Für Phosphor und Schwefel ist im Oberboden eine Anreicherung mit der organischen Substanz wahrscheinlich. Die schwankenden Gehalte im Untergrund könnten mindestens im Fall des Schwefels auf unterschiedliche Gehalte an organischer Substanz zurückgeführt werden. Schwefel zeigt maximale Konzentrationen in Tiefen, in denen während der Kartierarbeiten organische Reste gefunden wurden. Des Weiteren sind für Molybdän und Phosphor, die als Anionen im Boden vorliegen, spezifische Bindungen an Eisen- und Manganoxiden möglich, wenn die Tiefenprofile von Gruppe 6 berücksichtigt werden. Ebenso sind Kopräzipitationen möglich, wie sie auch für Cadmium diskutiert werden können.

**Gruppe 6** wird durch die anthropogenen Elemente Eisen, Mangan und Arsen gebildet. Für alle drei Elemente sind pedogene Beeinflussungen erkennbar **(Abb. 5.1.18)**. Für Eisen und Mangan ist wahrscheinlich, daß sie in reduzierter Form als metallorganische Komplexe mit dem Evapotranspirationsstrom (Scheffer/Schachtschabel 1992) in die oxischen Bereiche des Profils transportiert wurden und dort als Oxide ausgefallen sind. Hohe Konzentrationen dieser Elemente sind in den Bereichen des Profils, die durch Konkretionen geprägt sind, zu finden. Besonders auffällig ist in diesem Profil das Verhalten des Arsens. Als Arsenat spezifisch an Eisen- und Manganoxiden gebunden, zeigt es in den gleichen Tiefen wie Eisen und Mangan seine Konzentrationsmaxima. Auch hier sind natürlich Kopräzipitationen möglich.

Auch **Gruppe 7** besteht überwiegend aus anthropogenen Elementen **(Abb. 5.1.16 und Abb. 5.1.18)**. Eine Ausnahme stellt Gallium dar. Auch für diese Gruppe stellt sich die Frage, ob in dem Profil eine anthropogene Anreicherung durch Erzabbau seit dem Mittelalter erkennbar ist. Nach Katzer (1902) wurden seit 1534 in Freiheit (Svoboda) und Hohenelb (Vrchlaby) im Riesengebirge an der Elbe Kupferglanz und Buntkupfererz abgebaut. Auch Zinkblendevorkommen wurden seit dem Mittelalter gefördert.

Die datierten Großreste dieses Auenkerns weisen ihm ein Alter von mehr als 800 Jahren in 267 cm Tiefe zu. Die Tiefenprofile der typischen geogenen Elemente unterscheiden sich von denen der typischen anthropogenen Elemente aber nur im oberen Meter des Auensediments. Ein anthropogener Eintrag durch mittelalterlichen Erzabbau ist somit nicht erkennbar. Für die anthropogenen Elementen ist es nötig, die anthropogen überprägten Bereiche zu kennzeichnen, damit sie bei der Hintergrundwertermittlung ausgeschlossen werden können. Die Identifizierung der anthropogen überprägten Schichten erfolgt im Rahmen der Gruppierung der Probentiefen.



Abb. 5.1.16: Dendrogramm der Elemente für Kern 7 aus Hradec Králové



Abb. 5.1.17: Elementtiefenprofile der Gruppen 1-4 für Kern 7 aus Hradec Králové



Abb. 5.1.18: Elementtiefenprofile der Gruppen 5-7 für Kern 7 aus Hradec Králové

**Gruppierung der Probentiefen:** Das Dendrogramm der Clusteranalyse von den Probentiefen des Auenkerns 7 **(Abb. 5.1.19)** zeigt die Einteilung der Probentiefen in 4 Gruppen. Es lassen sich die Bereiche des Bodens, die durch anthropogene und pedogene (Gruppe 1) sowie nur durch pedogene (Gruppe 3) Anreicherungen auffallen, abtrennen. Dementsprechend bleiben die Probentiefen der Gruppe 1 bei der Hintergrundwertermittlung für die anthropogenen Elemente unberücksichtigt.



Abb. 5.1.19: Dendrogramm der Probentiefen für Kern 7 aus Hradec Králové

#### 5.1.5.1.2 Auenkern 45 (rezenter Mäander)

**Gruppierung der Elemente: Abb. 5.1.20** zeigt das Dendrogramm für die Clusterbildung für die Elementtiefenprofile. Eine Teilung in geogene und anthropogene Elemente ist bei einer reskalierten quadratischen euklidischen Distanz von 25 nicht möglich. Sämtliche Konzentrationstiefenprofile sind im Anhang 9.1.2.1 zu finden.

Die Gruppen 1 und 2 bestehen hauptsächlich aus typisch geogenen Elementen (Abb. 5.1.20). Beispiele für repräsentative Tiefenprofile dieser Gruppen finden sich in Abb. 5.1.21. Die Verläufe der Elementkonzentrationen beider Gruppen unterscheiden sich nur unwesentlich. Bei Gruppe 1 steigen die Elementkonzentrationen bis zu einer Tiefe von 100 cm langsam an, um ab 220 cm Tiefe wieder langsam zu fallen.

Bei **Gruppe 2** verlaufen die Tiefenprofile bis zu einer Tiefe von 250 cm im wesentlichen ähnlich mit denen der Gruppe 1 (**Abb. 5.1.21**). Erst unterhalb 250 cm Tiefe fallen die Elementkonzentrationen ab, wie es beispielhaft Beryllium zeigt.

Gruppe 3 besteht aus anthropogenen Elementen, die jedoch im oberen Profilabschnitt keinerlei anthropogene Anreicherung zeigen (Abb. 5.1.20). Die Gruppe wird repräsentiert durch Molybdän (Abb. 5.1.21). Für drei der vier anthropogenen Elemente (Molybdän, Schwefel und Cadmium) dieser Gruppe müssen pedogene Verlagerungen diskutiert werden. Auffällig ist, daß ab 220 cm Tiefe stark schwankende Elementgehalte auftreten, wobei maximale Konzentrationen in 250 und 300 cm Tiefe erreicht werden. Merian (1984) beschreibt hohe Molybdänkonzentrationen in der organischen Substanz in Schiefern, Phosphoriten und Kohlen. Die Schwefelgehalte (Anhang 9.1.2.1.2) zeigen erst ab 200 cm Tiefe einen ähnlichen Verlauf wie die Kohlenstoffgehalte (Abb. 5.1.10). In diesem Bereich, in dem auch genügend organische Großreste für Datierungen gefunden wurden, sind die Schwefelgehalte durch organische Reste bedingt. Als weiteres, eventuell verlagerbares Element gilt Cadmium (siehe Anhang 9.1.2.1.2). Die schwankenden Konzentrationen könnten auf dessen steigende Mobilität bei pH-Werten < 6,5 zurückzuführen sein. Die pH-Werte des Sediments sinken auf Werte < 5 ab, weshalb mit einer starken Mobilität des Cadmiums gerechnet werden muß. Im hauptsächlich reduzierten Bereich des Bodens verlaufen Cadmium- und Schwefelgehalte annähernd parallel, so daß von einer sulfidischen Festlegung des Cadmiums ausgegangen werden kann. Auch im Oberboden steigen die Cadmiumgehalte an, so daß auf diesem Standort mit einem rezenten Cadmiumeintrag zu rechnen ist. Zink, als letztes Element dieser Gruppe, zeigt durch seine chemische Verwandtschaft mit dem Cadmium (Scheffer/Schachtschabel (1992)) ein entsprechendes Tiefenprofil (Anhang 9.1.2.1.2), bei dem allerdings die Konzentrationsschwankungen weniger stark auffallen. Das Bodenprofil (Abb. 5.1.21) und die Abb. 5.1.6 von der Zusammensetzung der Kornfraktionen weisen für diesen Sedimentabschnitt stark wechselnde Bodenarten aus. Hier haben sich Sedimentations- und Erosionsgeschehen vor rund 500 Jahren oft verändert. Ob die veränderten Elementgehalte auf mögliche Einträge zu Bergbauzeiten im Mittelalter oder durch natürliche Schwankungen der geochemischen Zusammensetzung der Sedimente bedingt sind, kann abschließend nicht festgelegt werden. Die Tiefenprofile dieser Gruppe machen deutlich, daß bei der Hintergrundwertermittlung nicht immer nur die Oberböden ausgegrenzt werden müssen.

Auch **Gruppe 4** besteht ausschließlich aus anthropogenen Elementen **(Abb. 5.1.20)**. Diese Gruppe wird repräsentiert durch Nickel **(Abb. 5.1.21)**. Es werden keine anthropogenen Anreicherungen im Oberboden beobachtet, was wiederum für die gute Auswahl des Probennahmeortes spricht. Die Elemente dieser Gruppe haben die höchsten Konzentrationen in einer Tiefe von 220 cm. Auch hier könnten die variierenden Elementgehalte durch Bergbauaktivitäten oder eine andere geochemische Zusammensetzung der Sedimente bedingt sein.

**Gruppe 5** besteht aus vier anthropogenen Elementen **(Abb. 5.1.20)**. Für Eisen, Mangan und Phosphor müssen dabei pedogene Verlagerungen diskutiert werden. Die Gruppe wird repräsentiert durch Mangan **(Abb. 5.1.22)**. Für Mangan und Eisen ist wahrscheinlich, daß sie in reduzierter Form als metallorganische Komplexe mit dem schwankenden Grundwasser oder durch den Evapotranspirationsstrom in die oxischen Bereiche des Profils transportiert wurden, um dort als Oxide auszufallen. Für Phosphor wird die spezifische Bindung als Phosphat an Oxide für wahrscheinlich gehalten. Im Oberboden sind erhöhte Gehalte durch den größeren Anteil organischer Substanz bedingt. Bor zeigt als letztes Element dieser Gruppe nur eine undeutliche Verteilung entsprechend der hydromorphen Merkmale des Bodens. Mangan, Eisen und Phosphor zeigen in den hauptsächlich reduzierten Bereichen des Profils (MGor-Horizonte) deutlich niedrigere Elementgehalte als in den oxischen Bereichen (MGo- bzw. M- Horizonte).

**Gruppe 6** besteht aus vier anthropogenen Elementen **(Abb. 5.1.20)**. Die Gruppe wird durch Blei repräsentiert **(Abb. 5.1.22)**. Die Konzentrationsprofile sind gekennzeichnet durch die höchsten Elementgehalte im Oberboden. Diese Elemente werden rezent in den Boden eingetragen. Blei, Calcium, Strontium und Brom weisen im Pflughorizont die höchsten Elementgehalte auf. Der Bleieintrag findet durch belastete Hochwässer statt. Der Calciumeintrag findet auf dieser landwirtschaftlichen Nutzfläche durch Düngung statt. Nach Hollemann und Wiberg (1985) gilt Strontium als ein Begleitelement des Calciums und ist wahrscheinlich mit dem Calcium auf den Acker gelangt. Brom könnte aufgrund seiner Mobilität und leichten Aufnahme als Nähranion in der organischen Substanz gebunden vorliegen.

Die Gruppen 7 und 8 sind durch eine Vielzahl geogener und anthropogener Elemente gekennzeichnet (Abb. 5.1.20). Sie sind durch relativ homogene Tiefenprofile gekennzeichnet und unterscheiden sich nur geringfügig, wie ihre Repräsentanten Scandium bzw. Lithium (Abb. 5.1.22) zeigen. Lediglich in Gruppe 7 gibt es mit Arsen und Barium zwei Elemente, deren Konzentrationen im untersten Sedimentmeter stärker schwanken (Anhang 9.1.2.1.2).

Für den Sedimentkern 45 gilt, daß viele anthropogene Elemente keine oder nur geringe Anreicherungen im Oberboden zeigen. Dagegen ist insbesondere durch die Tiefenprofile der Gruppe 3 deutlich geworden, daß teilweise auch tiefliegende Schichten bei der Hintergrundwertermittlung unberücksichtigt bleiben müssen.



Abb. 5.1.20: Dendrogramm der Elemente für Kern 45 aus Hradec Králové



Abb. 5.1.21: Elementtiefenprofile der Gruppen 1-4 für Kern 45 aus Hradec Králové



Abb. 5.1.22: Elementtiefenprofile der Gruppen 5-8 für Kern 45 aus Hradec Králové

**Gruppierung der Probentiefen:** Das Dendrogramm des Auenkerns 45 **(Abb. 5.1.23)** zeigt die Gruppierung der Probentiefen. Bei einer reskalierten quadratischen Distanz von 2,5 ist eine Aufteilung in 7 Gruppen möglich. Besonders scharf werden die Bereiche des Bodens, die durch anthropogene und/oder pedogene (Gruppe 1 & 2) sowie nur durch pedogene (Gruppe 3) Anreicherungen auffallen, abgetrennt. Die Gruppen 4, 6 und 7 kennzeichnen den Bereich des Bodens, der überwiegend reduzierende Bedingungen aufweist und der durch stark wechselnde Bodenarten gekennzeichnet ist. Die Einordnung der Gruppe 5 kann an dieser Stelle nicht erklärt werden. Bei der Hintergrundwertermittlung für anthropogene Elemente blieben die als anthropogen beeinflußten Bereiche des Bodens (Gruppe 1 bei der Gruppierung der Probentiefen), sowie die Bereiche, die eine vom rezenten Auenlehm abweichende Zusammensetzung aufweisen (Gruppe 2 bei der Gruppierung der Probentiefen) unberücksichtigt.



Abb. 5.1.23: Dendrogramm der Probentiefen für Kern 45 aus Hradec Králové

#### 5.1.5.1.3 Auenkern 87 (außerhalb aller Mäander)

**Gruppierung der Elemente: Abb. 5.1.24** zeigt das Dendrogramm mit der Clusterbildung. Es wurde eine Einteilung in 9 Gruppen vorgenommen. Eine Trennung von anthropogenen und geogenen Elementen erfolgt nicht auf höchstem Niveau. Sämtliche Konzentrationstiefenprofile sind im Anhang 9.1.2.1 zu finden.

**Gruppe 1** wird von den geogenen Elementen Hafnium und Zirconium gebildet **(Abb. 5.1.24).** Beide Elemente weisen ein einheitliches Tiefenprofil auf. Nur die untersten beiden Proben sind durch höhere Elementgehalte gekennzeichnet. **Abb. 5.1.25** zeigt das Tiefenprofil für Hafnium.

Gruppe 2 wird von anthropogenen Elementen gebildet, für die pedogene Verlagerungen und/oder An- und Abreicherungen diskutiert werden müssen (Abb. 5.1.24). Die Gruppe wird durch das Tiefenprofil des Cadmiums repräsentiert (Abb. 5.1.25). Erkennbar sind Höchstgehalte im reliktischen Ah-Horizont (30-35 cm Tiefe), schwankende Gehalte zwischen 100 und 200 cm Tiefe, sowie langsam ansteigende Elementkonzentrationen bis zu hohen Gehalten in 375 cm Tiefe. Auch hier könnten die schwankenden Cadmiumgehalte auf dessen hohe Mobilität bei niedrigen pH-Werten zurückzuführen sein. Die pH-Werte des Bodens liegen zwischen 5,6 und 4,6. Die maximalen Konzentrationen des Cadmiums im reliktischen Ah-Horizont lassen sich durch belastete Sedimente begründen. Die annähernd parallelen Verläufe der Cadmium-, Schwefel- und Kohlenstoffkonzentrationen im unteren Profilbereich lassen auf eine Immobilisierung in sulfidischer Form im reduzierten Milieu schließen. Die Schwefel- und Bromgehalte des Tiefenprofils verlaufen entsprechend den Kohlenstoffgehalten, so daß bei diesen Elementen von einer biogenen Anreicherung ausgegangen werden kann. Molybdän zeigt maximale Konzentrationen zwischen 300 und 375 cm Tiefe. Entsprechend Kern 45 ist ein Einfluß durch ein anderes Substrat denkbar. Wie die vorher angesprochenen Elemente zeigt auch Calcium bis in 35 cm Tiefe erhöhte Werte. Wahrscheinlich wurde Calcium auf den Grünländereien durch Kalkung aufgebracht. Unklar ist der Konzentrationsverlauf bis in 200 cm Tiefe. Calcium könnte als Kation, das adsorbiert an der Tonfraktion vorliegt, ausgewaschen und in größerer Tiefe wieder angelagert worden sein. Andererseits könnte das Calcium-Tiefenprofil ein Hinweis auf sich verändernde Erosionsbedingungen im Nährgebiet des Auenlehms sein, wenn es als Indikator für einen veränderten Plagioklaseanteil in der  $< 20 \,\mu$ m-Fraktion gelten kann. So könnte z.B. eine stärkere Erosion rhyolitischen Bodenmaterials im Gegensatz zu diabasischem Substrat die niedrigeren Calciumgehalte zwischen 35 und 200 cm Tiefe bedingen. Allerdings zeigen andere Elemente diesen Substratwechsel nicht an, so daß mit einer Mineralbestimmung Klarheit geschaffen werden könnte. Durch die Tiefenprofile der Elementkonzentrationen dieser Gruppe wird deutlich, daß für viele Elemente große natürliche Spannen an Konzentrationen möglich sind.

Gruppe 3 wird durch anthropogene Elemente gebildet, deren maximale Konzentrationen im reliktischen Ah-Horizont in 35 cm Tiefe zu finden sind (Abb. 5.1.24). Beispielhaft zeigt dies das Zink-Tiefenprofil (Abb. 5.1.25). In dieser Gruppe sind aber auch Elemente enthalten, deren Tiefenprofile sich von dem des Zinks stark unterscheiden (Anhang 9.1.2.1.3). Während Chrom, Wolfram und Zink unterhalb des reliktischen Ah-Horizontes (Abb. 5.1.25) konstante Elementkonzentrationen zeigen, sind beim Phosphor, Antimon, Zinn und Arsen variierende Tiefenprofile vorhanden. So ist für Phosphor im reliktischen Oberbodenhorizont eine biogene Anreicherung wahrscheinlich und in größerer Tiefe, in den oxischen Bereichen des Bodens, aber die spezifische Bindung an Metalloxide für die Anreicherung verantwortlich (siehe auch das Mangan-Tiefenprofil im Anhang 9.1.2.1.3). Für Antimon, Zinn und Arsen gilt, daß sie eine elementspezifische Veränderung der Belastung deutlich machen. Auch unterhalb des rAh-Horizontes zeigen sie erhöhte und erst in größerer Tiefe konstante Konzentrationen. Abbauwürdige Antimonvorkommen sind aus dem Riesengebirge bekannt (Katzer (1902)). Über die Gewinnung von Zinn im Riesengebirge kann keine Aussagen getroffen werden. Das Arsenprofil (Anhang 9.1.2.1.3) zeigt ab 200 cm Tiefe ständig zunehmende Konzentrationen, wie es ab gleicher Tiefe auch im Molybdänprofil (Anhang 9.1.2.1.3) zu beobachten ist. Eine Ähnlichkeit zu den Eisen- und Mangantiefenprofilen ist aber nicht gegeben, so daß es hier besonders schwerfällt, anthropogene und/oder pedogene Anreicherungen zu unterscheiden. In jedem Fall sind aber anthropogene Einträge über belastete Sedimente bis in 35 cm Tiefe wahrscheinlich. Für Elemente dieser Gruppe ist bei der Hintergrundwertermittlung bedeutsam, die anthropogen belasteten Bereiche auszuschließen.

**Gruppe 4** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.1.24)**. Diese zeigen ein relativ gleichmäßiges Tiefenprofil, was am Beispiel des Titans **(Abb. 5.1.26)** gezeigt wird.

Auch **Gruppe 5** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.1.24)**. Diese Gruppe ist ebenfalls durch Elemente gekennzeichnet, die neben erhöhten Konzentrationen in den drei Oberbodenhorizonten auch in 70 cm Tiefe noch hohe Elementgehalte aufweisen. Außerdem können diese Elemente noch in größeren Tiefen, wie z.B. im Falle des Kupfers **(Abb. 5.1.26)** in knapp 200 cm und 300 cm Tiefe und im Falle des Bleis und Bismuts in 300 cm Tiefe **(Anhang 9.1.2.1.3)** leicht schwankende Konzentrationen aufweisen. Wie schon an anderer Stelle diskutiert wurde, sind abbauwürdige Bleiund Kupfererze aus dem Einzugsgebiet der Elbe im Riesengebirge bekannt. Nicht erklärbar ist in diesem Zusammenhang die hohe Bleikonzentration **(Anhang 9.1.2.1.3)** in 70 cm Tiefe. Sie entspricht (allerdings in der < 20 µm-Fraktion) Konzentrationen, wie sie für Böden in der Nähe von Schwermetallemittenten auftreten (Lux (1986)). Beim Kupfer und Bismut sind die Elementgehalte in entsprechender Tiefe bereits wieder kleiner als im reliktischen Oberboden. Die leicht erhöhten Elementkonzentrationen liegen auf jeden Fall in einem Bereich, der nach der Datierung von einer anthropogenen Beeinflussung ausgeschlossen werden kann. Im Fall des Bismuts entsprechen die natürlichen Elementkonzentrationen in 405 cm Tiefe den anthropogen bedingten Gehalten im Oberboden **(Anhang 9.1.2.1.3)**. Auch hier zeigt sich die elementspezifische Veränderung der Bodenbelastung. Die belasteten Bereiche müssen bei der Hintergrundwertermittlung unberücksichtigt bleiben.

**Gruppe 6** wird nur von anthropogenen Elementen gebildet **(Abb. 5.1.24)**. Während die Anreicherung in oxidischen Bereichen des Bodens von Eisen **(Abb. 5.1.26)** und Mangan schon an anderer Stelle diskutiert wurde, muß an dieser Stelle auf das Verhalten von Bor und Cobalt eingegangen werden. In stark verwitterten Böden (Böden des Rotliegenden) liegt Bor häufig in Form von Borat vor (Scheffer/Schachtschabel (1992)). Borat wird durch spezifische Adsorption an Eisen- und Aluminiumoxiden gebunden, was die entsprechenden Tiefenprofile von Eisen und Bor erklärt. Cobalt liegt häufig mit Eisenund Manganoxiden assoziiert vor und ist deshalb häufig in oxidreichen Horizonten angereichert (Scheffer/Schachtschabel (1992)). Dabei kann Cobalt an der Oberfläche der Oxide adsorbiert, im Inneren der Oxide okkludiert oder sogar ein Bestandteil des Oxidgitters sein. Insbesondere Manganoxide wirken als Cobaltakkumulatoren (Scheffer/Schachtschabel (1992)), was die Ähnlichkeit von Cobalt- und Mangantiefenprofil begründet (siehe **Anhang 9.1.2.1.3**).

**Gruppe 7** besteht mit Ausnahme von Nickel aus geogenen Elementen **(Abb. 5.1.24)**, die keinen anthropogenen Einfluß erkennen lassen. Diese Gruppe wird durch Scandium repräsentiert **(Abb. 5.1.27)**. Auffällig ist für diese Gruppe, daß die niedrigsten Element-gehalte im reliktischen Oberboden zwischen 30 und 35 cm auftreten. Das ist durch den höheren Organikanteil und den verminderten mineralischen Anteil dieser Probe erklärbar.

**Gruppe 8** besteht aus geogenen Elementen **(Abb. 5.1.24)**. Die Gruppe wird durch Beryllium repräsentiert **(Abb. 5.1.27)**. Die Elemente dieser Gruppe **(Anhang 9.1.2.1.3)** weisen mit zunehmender Tiefe zum Teil beträchtlich steigende Konzentrationen auf. Das könnte ein Hinweis auf sich leicht verändernde Bedingungen im Nährgebiet des Auenlehms sein.

**Gruppe 9** wird von Germanium und Uran gebildet **(Abb. 5.1.24)**. Die Elemente zeigen, bis auf ihre Ausreißer im unteren Sedimentkörper, wie bei Uran in **Abb. 5.1.27**, ein homogenes Tiefenprofil.

An dem Sedimentkern 87 wird deutlich, daß es elementspezifisch anthropogen bedingte unterschiedliche Belastungsspitzen gibt. Diese Bereiche des Bodens müssen vor der Hintergrundwertermittlung herausgefiltert werden.



Abb. 5.1.24: Dendrogramm der Elemente für Kern 87 aus Hradec Králové



Abb. 5.1.25: Elementtiefenprofile der Gruppen 1-3 für Kern 87 aus Hradec Králové



Abb. 5.1.26: Elementtiefenprofile der Gruppen 4-6 für Kern 87 aus Hradec Králové



Abb. 5.1.27: Elementtiefenprofile der Gruppen 7-9 für Kern 87 aus Hradec Králové

**Gruppierung der Probentiefen:** Das Dendrogramm des Auenkerns 87 mit der Gruppierung der Probentiefen zeigt **Abb. 5.1.28**. Bei einer reskalierten quadratischen Distanz von 7 ist eine Aufteilung in 4 Gruppen möglich. Besonders scharf werden oxidative und reduktive Milieubedingungen getrennt. Die Gruppen 1 und 2 liegen im oxischen Milieu, während die Gruppen 3 und 4 im reduzierten Bereich des Bodens liegen. Dabei werden in **Gruppe 1** Probentiefen zusammengefaßt, die einerseits durch pedogene Anreicherungen auffallen (100-101 cm sowie 130-131 cm) und für die andererseits anthropogene Anreicherungen auffallend sind (2-3 cm; 15-16 cm; 70-71 cm). Dies verdeutlicht die Schwierigkeiten bei der Abgrenzung anthropogener und pedogener Anteile.



Abb. 5.1.28: Dendrogramm der Probentiefen (Kern 87 aus Hradec Králové)

**Gruppe 2** wird von der Probentiefe 33-34 cm gebildet. In dieser Tiefe finden sich für die anthropogenen Elemente die höchsten Gehalte.

Eine Unterscheidung von **Gruppe 3 und 4** zu treffen fällt schwer. Die Probentiefen von **Gruppe 3** repräsentieren den oberen MGr 1-Horizont, während die Probentiefen aus

**Gruppe 4** hauptsächlich dem MGr 2 - Horizont, der durch die Anreicherung verschiedener Elemente auffällt, zugeordnet werden können.

Bei der Ermittlung der Hintergrundwerte ist wichtig, daß für anthropogene Elemente die Ergebnisse aus den Probentiefen der Gruppe 1 und 2 unberücksichtigt bleiben, weil diese Profilbereiche anthropogen überprägt sind.

# 5.1.6 Regionale geogene Hintergrundwerte im Einflußbereich des Riesengebirges (Hradec Králové)

Im Untersuchungsgebiet im Einflußbereich des Riesengebirges sind pH-Werte ermittelt worden, die auf eine mögliche Erhöhung der Mobilität von Schwermetallen hindeuten. Natürliche Verlagerungserscheinungen werden bei der Hintergrundwertermittlung mit erfaßt. Die Kohlenstoffgehalte der Auensedimente weisen ein breites Spektrum auf und haben, wie auch die Stickstoffgehalte elbbodentypische Konzentrationen. Durch die bodenkundliche Sondierung und die Korngrößenanalyse konnte gezeigt werden, daß auch ein breites Tongehaltsspektrum in den < 20-µm-Fraktionen der Sedimentkerne enthalten war. Für die drei Sedimentkerne, die zur Ermittlung der Hintergrundwerte herangezogen wurden, konnten unterschiedlich starke anthropogene Einflüsse festgestellt werden. Kern 7 zeigt bis in 30 cm Tiefe die anthropogene Beeinflussung, Kern 45 bis in 50 cm Tiefe. Im Sedimentkern 45 wurde zusätzlich in 300 cm Tiefe eine Schicht gefunden, deren geochemische Zusammensetzung vom rezenten Auenlehm abwich. Diese Bereiche des Bodens wurden bei der Hintergrundwertermittlung für die anthropogenen Elemente ausgespart. Sedimentkern 87 hat aufgrund seiner topographischen Lage die stärkste anthropogene Beeinflussung erfahren. Bis in 130 cm Tiefe wurden die Analysenergebnisse der anthropogenen Elemente bei der Hintergrundwertermittlung nicht berücksichtigt. Unter Berücksichtigung der in Kap 5.1.5 gewonnenen Ergebnisse werden für das Untersuchungsgebiet Hradec Králové regionale geogene Hintergrundwerte berechnet, wie es in Kapitel 4.4 beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in Tab 5.1.6 wiedergegeben.

Element	Minima	Maxima	Durchschnitt
	Hradec Králové	Hradec Králové	Hradec Králové
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Li	67	104	82
Ве	3,0	5,0	4,0
В	77	118	94
Na	3800	7420	5660
Mg	9480	12500	11100
AI	76100	97900	87500
Р	272	1120	625
S	174	2590	981
к	19800	31700	24600
Ca	3650	7790	6240
Sc	14	19	17
Ti	4250	6630	5700
V	105	146	125
Cr	98	125	110
Mn	247	2970	661
Fe	27900	54000	39300
Co	13	26	17
Ni	44	62	52
Cu	23	38	31
Zn	124	187	161
Ga	17	39	23
Ge	1,9	2,7	2,3
As	15	50	28
Br	1,0	12	4,1
RD	145	195	170
Sr	101	154	122
Y 7-	23	49	37
	143	431	296
ND	14	20	20
	0,3	3,0	0,0
	0,2	0,5	0,3
Sn	0,2	1,5	6.3
Sh	1.2	27	1.9
Cs	1,2	18	1,5
Ba	496	695	577
La	33	58	44
Ce	64	115	88
Pr	7,2	15	12
Nd	28	56	42
Sm	5,8	13	10
Eu	1,2	3	2,0
Gd	5,5	12	9,5
Tb	0,7	2	1,2
Dy	5,6	11	8,6
Но	0,9	1,7	1,3
Er	3,2	6,4	4,9
Tm	0,4	0,7	0,6
Yb	2,9	5,8	4,4
Lu	0,4	0,7	0,6
Hf	4,0	12	7,9
Та	1,1	2,1	1,5
w	2,9	5,3	3,8
Au	0,001	0,007	0,003
ТІ	0,8	1,2	1,0
Pb	26	47	36
Bi	0,5	1,2	0,8
Th	11	18	14
U	4,4	7,6	5,8

Tab. 5.1.6: Regionale geogene Hintergrundwerte bei Hradec Králové

## 5.2. Einfluß des Moldaueinzugsgebietes (Roudnice)

# 5.2.1 Auswertung historischer Karten

Für den Bereich bei Roudnice dokumentieren die historischen Karten von 1781 und 1850 (Privatarchiv, Povodi Labe, Roudnice) keine Flußlaufveränderungen. Lediglich die erkennbaren Altarme hatten 1781 noch einen echten Anschluß zur Elbe. Deutlich wird, daß sich seit 1781 die Nutzungsformen auf dem Gleithang wesentlich verändert haben. Im östlichen Bereich des Untersuchungsgebietes hat es keinen Wald wie heute, sondern landwirtschaftliche Nutzflächen gegeben **(Abb. 5.2.1)**. Das bedeutet, daß sich die Sedimentations- und Erosionsbedingungen für den Fluß verändert haben. Im Westteil des Untersuchungsgebietes hat es wahrscheinlich gleichmäßigere Bedingungen gegeben, da der Auwald Bazantnice schon 1781 vorhanden war und bis heute in Form einer typischen Hartholzaue Bestand hat.



Abb. 5.2.1: Nutzungsformen nach der historischen Karte von 1781 bei Roudnice

### 5.2.2 Ergebnisse der bodenkundlichen Sondierungen

### 5.2.2.1 Charakterisierung der Böden

Die Niederterrassen am Rande des Flußtals im Norden des Untersuchungsgebietes bei Roudnice sind in ebenen Bereichen durch podsolige Braunerden (Bohrung 121) und an den Hängen durch Kolluvisole (Bohrungen 113 und 114) gekennzeichnet **(Abb. 3.13)**. Das entspricht den Angaben der Tschechischen Bodenkarten (Podna Mapa CSSR 1:500.000 und Pudni Mapa CR 1:1.000.000). Des Weiteren wurde auf der würmzeitlichen Niederterrasse ein kalkhaltiger Tschernosem (Bohrung 112) gefunden. Nach Angaben der Bodenkarte (Podna Mapa CSSR 1:500.000) soll es nur noch degradierte Schwarzerden geben. Nach mündlicher Mitteilung von Vaclav Cilek (Geological Institute AS CR(1994)) seien bereits alle Schwarzerden der Niederterrassen erodiert worden. Die Genese dieser Schwarzerde konnte nicht geklärt werden.

Die Böden des Flußtales sind auch hier typischerweise Allochthone Vegen. Entsprechend hydroximorpher Merkmale wurden auch Auengley-Vegen, Auennaßgleye und Auenanmoorgleye gefunden. Vereinzelt wurden Paternien und podsolige Braunerden aus Niederterrassenschottern in Auenlage erbohrt. Die Aue ist deutlich durch unterschiedliche Substrate gegliedert. Während im Nordosten des Untersuchungsgebietes (Abb. 3.13) im Bereich der Bohrung 139 fluviatile Schotter oberflächlich anstehen, wurden im östlichen Teil des Transektes 18 zwischen den Profilen 120 und 125 oberflächlich Schluffe und sandige Lehme erbohrt, die mit Sanden und Kiesen unterlagert sind. Erst in Tiefen um 2 m unter der Geländeoberfläche wurden schluffige und schluffig-tonige Lehme erbohrt. Diese können aber nicht vom rezenten Fluß abgelagert worden sein, weil die Fließgeschwindigkeit in diesem Bereich zu hoch ist. Im flußfernen Teil des Transektes 18 finden sich entsprechend der Sedimentationsbedingungen bei langsamer Fließgeschwindigkeit die feinkornreichen Bodenarten auch oberflächennah. Bei Profil 116 wurden, wie auch in gleicher Entfernung zur Elbe bei Transekt 17, schluffige Tone erbohrt.

Auch bei Transekt 17 (Abb. 3.13) finden sich in Flußnähe oberflächennah sandige Lehme und schluffreiche Substrate, die mit schluffigen und schluffig-tonigen Lehmen unterlagert sind (Abb. 5.2.2). Erst im Bereich von Transekt 21 (Abb. 5.2.3) haben die Profile einen homogenen Aufbau. Dies ist auf die konstanten Sedimentationsbedingungen im alten Auwald Bazantnice zurückzuführen.

#### 5.2.2.2 Auswahl der Probennahmepunkte

Für die Ermittlung der Hintergrundwerte wurden ein elbnahes und ein elbfernes Profil gewählt. Profil 135 (K 135), ein Auennaßgley aus schluffig-tonigem Lehm aus dem Auwald Bazantnice **(Abb. 5.2.3)** und Profil 108 (K 108), eine allochthone Vega aus schluffigen Lehmen und schluffigem Ton **(Abb. 5.2.2)**. Des weiteren wurden bei den Profilen 98 (SP98), 102 (SP102), 103 (SP103), 110 (SP110), 116 (SP116), 129 (SP129) und 133 (SP133) Proben genommen. Bei der Probennahme von Profil 98 und 129 sollten rezente Sedimente an der Oberfläche und feinkornreiches Material aus der Tiefe, aber in Flußnähe untersucht werden. Bei Profil 133 sollten die oberflächennahen Sande erfaßt werden. Profil 102 liegt in gleicher Entfernung zur Elbe wie der Sedimentkern K 135. Profil 103 liegt in einem Altarm, der 1781 noch Anschluß zur Elbe hatte, was auch für Profil 110 gilt, das ganz am Rand der holozänen Aue liegt. Profil 116 liegt ebenfalls am Rand der Aue und soll einen Vergleich zum Sedimentkern 108 ermöglichen.


Abb. 5.2.2: Substratprofile des Transektes 17 bei Roudnice, mit Bohrpunkt 108 für die Ermittlung des geogenen Hintergrundwertes



Abb. 5.2.3: Substratprofile des Transektes 21 bei Roudnice, mit Bohrpunkt 135 für die Ermittlung des geogenen Hintergrundwertes

# 5.2.3 <sup>14</sup>C -Datierungsergebnisse

Die <sup>14</sup>C -Datierungsergebnisse sind in **Tabelle 5.2.0** zusammengestellt. An den Sedimentkernen bei **Roudnice** wurden neben Großrestdatierungen an Pflanzen auch die Sedimente in der < 20  $\mu$ m-Fraktion datiert. Zusätzlich wurden am Sedimentkern K 135 Datierungen am Gesamtsediment vorgenommen. Auch hier zeigt sich, daß der Probennahmeort gut gewählt wurde. Die Pflanzenreste wurden auf 1500 - 1600 Jahre BP datiert. Die Sedimentproben zeigen das gleiche Phänomen, daß sie durch die Einmischung von Huminstoffen unterschiedlichen Alters älter als das Pflanzenmaterial erscheinen. Das Alter des Holzrestes in 155 cm Tiefe ist wahrscheinlich ebenfalls auf abgestorbene Wurzelreste auf dem bewaldeten Standort zurückzuführen.

Probe	Charakter	Ort	<sup>14</sup> C-Alter
K135/155 cm	Holz	Roudnice	100 ±0,5
K135/433 cm	Holz	Roudnice	1520 ±50
K135/498 cm	Holz	Roudnice	$1545\ \pm 50$
K135/523 cm	Holz	Roudnice	1620 ±50
K135/150 cm	Sediment < 20 µm	Roudnice	1415 ±50
K135/430 cm	Sediment < 20 µm	Roudnice	1675 ±40
K135/507 cm	Sediment < 20 µm	Roudnice	2240 ±40
K135/150 cm	Sediment	Roudnice	1690 ±40
K135/430 cm	Sediment	Roudnice	1625 $\pm 50$
K135/507 cm	Sediment	Roudnice	$2020\ \pm 50$

#### Tab. 5.2.0: Datierungsergebnisse an Sedimenten und pflanzlichen Großresten

### 5.2.4 Ausgewählte Parameter der Sedimentkerne

### 5.2.4.1 Bodenkundliche Beschreibung der Auenkern-Probennahmeprofile

Die Beschreibung der Auenkern-Probennahmeprofile findet in tabellarischer Form statt.

Tab. 5.2.1: Bodenkundliche Beschreibung von Kern 108 (Transekt 17, Abb. 5.2.2) -elbferner Probennahmeort

Tiefe [cm]	Horizont	Bodenart	Farbe	Humus [%] *	Wurzeln**	Bemerkungen
0-25	МАр	Lu	10 YR 3/2	3	11-20	Kunststoffe,
						Kiese
25-70	II M	Ltu	10YR 3/3	n.b.	n.b.	
70-170	III MGo	Tu	10 YR 3/2	n.b.	n.b.	oxidfleckig
170-260	IVMGo	Ltu	10 YR 4/3	n.b.	n.b.	
260-280	V MGo	SI	10YR 4/6	n.b.	n.b.	stark oxidfleckig
280-295	VI MGr	Ltu	10 YR 5/1	n.b.	n.b.	
295-315	VII MGr	SI + G	10 YR 5/1	n.b.	n.b.	Ltu-gebändert
315-350		G				Kernverlust

\* Humosität und \*\* Durchwurzelung in Feinwurzeln / dm<sup>2</sup> nach bodenkundlicher Kartieranleitung (1982), n.b.: nicht bestimmt; Bodenform: **Auengley-Vega** aus holozänem Auenlehm über Niederterrassenschotter

Tab. 5.	2.2: Bodenkundliche Beschreibung von Kern 135 (Transekt	21, Abb.	5.2.3)	aus
	dem Auwald Bazantnice - elbnaher Probennahmeort			

Tiefe [cm]	Horizont	Bodenart	Farbe	Humus [%] *	Wurzeln**	Bemerkungen
0-15	MAhG	Ltu	10Y/R 4/2	5	11-20	
15-350	MGo	Ltu	10YR 4/3	n.b.	n.b.	Lsu-gebändert,
						Konkretionen
350-385	MGo	Ltu	10YR 5/2	n.b.	n.b.	stark oxidfleckig
385-415	MGr	Ltu	5BG 4/1	n.b.	n.b.	
415-445	MGr	Ltu	2,5Y 3/1	n.b.	n.b.	
445-510	IIMGr	SI	2,5Y 3/1	n.b.	n.b.	Lsu-gebändert
						Ls-gebändert
ab 510	IIIGr	S+G	n.b.	n.b.	n.b.	

\* Humosität und \*\* Durchwurzelung in Feinwurzeln / dm<sup>2</sup> nach bodenkundlicher Kartieranleitung (1982), n.b.: nicht bestimmt; Bodenform: **Auennaßgley** aus holozänem Auenlehm über fluviatilen Sanden und Kiesen. Auch die Fraktionierungsdaten aus Roudnice (Abb. 5.2.4 bis 5.2.5) zeigen, daß ein ganz unterschiedliches Spektrum an Proben bezüglich der Korngrößenzusammensetzungen untersucht wurde. Auffällig sind die relativ hohen Sandanteile im obersten und untersten Meter von Auenkern 108. Hier müssen grundverschiedene Sedimentationsbedingungen geherrscht haben. Der Sedimentkern 135 ist dagegen gleichmäßiger zusammengesetzt. Nur im untersten Meter verringert sich der Anteil der < 20  $\mu$ m-Fraktion zugunsten größerer Sandanteile.



Abb 5.2.4: Ergebnisse der Fraktionierung des Auenkerns 108 aus Roudnice



Abb 5.2.5: Ergebnisse der Fraktionierung des Auenkerns 135 aus Roudnice

Die homogene Zusammensetzung des Sedimentkerns 135 in bezug auf die Bodenarten kann am Verlauf der Tiefenverteilung der Tonfraktion nachvollzogen werden. Kern 108 ist entsprechend der Ergebnisse der Sondierung und der Fraktionierung heterogen zusammengesetzt (**Abb. 5.2.6 und 5.2.7**). Für Kern 108 ist erkennbar, daß mit dem Rückgang des Sandanteils mit der Tiefe der Tonanteil zunimmt. Auch für die Proben bei Roudnice gilt, daß sie ein ausreichend weites Spektrum am Tonanteil in der < 20  $\mu$ m-Fraktion aufweisen.



Abb.5.2.6: Tiefenprofil der Tongehalte für Kern 135

Abb. 5.2.7: Tiefenprofil der Tongehalte für Kern 108

20

O

30

40

50

### 5.2.4.3 Kohlenstoffgehalte

Ton

U

0

Die Gehalte an organischem Kohlenstoff sinken bei Kern 135 von knapp 2 % im Oberboden auf Werte von 0,4 % in 4 m Tiefe. Zwischen 415 und 445 cm Tiefe steigt der Kohlenstoffgehalt auf 1,68 % an. Auch hier könnte es sich um eine Mudde handeln (Abb. 5.2.8). Bei Kern 108 sinken die Kohenstoffgehalte mit geringen Schwankungen permanent ab (Abb. 5.2.9). Im Ap-Horizont sind 1,7 % und ab 170 cm Tiefe nur noch Werte zwischen 0,25 und 0,06 % gemessen worden. Nur in diesem Tiefenprofil sind anorganische Kohlenstoffgehalte zwischen 0,01 und 0,3 % ermittelt worden. In den Spatenproben der Profile 98 (= Bohrung 98), 102, 103, 110, 116, 129 und 133 wurden Kohlenstoffgehalte gemessen, die dem Spektrum der Sedimentkerne entsprechen. Es wurden für Elbeböden typische Kohlenstoffkonzentrationen gefunden.



Abb. 5.2.8: Tiefenprofil der Kohlenstoffgehalte für Kern 135



100

200

250

300

Tiefe

[cm] 150

# 5.2.4.4 Stickstoffgehalte

Die Stickstoffgehalte **(Abb. 5.2.10 und 5.2.11)** verlaufen in beiden Profilen parallel zu den Kohlenstoffgehalten. Die Werte sinken bei K 135 von 0,33 % im MAhG-Horizont auf 0,13 % in den Go-Horizonten. In der Mudde steigen die Stickstoffgehalte nochmals auf 0,29 % an. Die Stickstoffgehalte von K108 sinken mit zunehmender Tiefe von 0,24 % auf 0,05 % ab. Das entspricht insgesamt dem Verlauf der Stickstoffkonzentrationen der übrigen Profile, bei denen die tiefstgelegenen Proben zwischen 60 und 145 cm Tiefe N-Gehalte zwischen 0,03 und 0,2 % haben. Auch diese Ergebnisse sind mit denen von Meyer und Miehlich (1983) sowie Hintze (1985) vergleichbar, so daß von einer guten Probenauswahl ausgegangen werden kann.



Abb. 5.2.10: Tiefenprofil der Stickstoffgehalte für Kern 135

Abb. 5.2.11: Tiefenprofil der Stickstoffgehalte für Kern 108

#### 5.2.4.5 pH-Werte

Die pH-Werte schwanken im Sedimentkern 135 zwischen 5,5 im Oberboden und 7,2 in den M-Horizonten (Abb. 5.2.12). pH-Werte zwischen 4,4 und 5,2 wurden in den Ah-Horizonten der Profile 98, 102, 116, 129 und 133 gefunden, welche als mittel bis stark sauer einzustufen sind (AG Bodenkunde 1982). Im Kern 108 schwanken die pH-Werte zwischen 7,3 und 7,8 (Abb. 5.2.13) und sind damit als sehr schwach alkalisch bis schwach alkalisch anzusprechen. Die übrigen ermittelten pH-Werte des Untersuchungsgebietes schwanken ebenfalls zwischen 5,3 und 7,8. Aufgrund der relativ hohen pH-Werte der Tiefenprofile muß nach Sauerbeck (1985) und Scheffer/Schachtschabel (1992) lediglich im Oberboden von Kern 135 mit der Mobilität von Cadmium, Zink und Nickel gerechnet werden.



Abb. 5.2.12: Tiefenprofil der pH-Werte für Kern 135

Abb. 5.2.13: Tiefenprofil der pH-Werte für Kern 108

### 5.2.5 Ergebnisse und Diskussion der Elementanalysen

# 5.2.5.1 Einflußbereich des Moldaueinzugsgebietes (Roudnice) Tiefenprofile der Elementkonzentrationen Gruppierungen der Elemente und Probentiefen

### 5.2.5.1.1 Auenkern 108 (elbferner Standort)

**Gruppierung der Elemente**: Zur Auswertung der Tiefenprofile wird eine Einteilung in 10 Gruppen vorgenommen. **Abb. 5.2.14** zeigt das Dendrogramm der Clusteranalyse. Bei einer reskalierten quadratischen euklidischen Distanz von 25 ist eine Teilung der Elemente in hauptsächlich geogene (grün) oder hauptsächlich anthropogene (rot) Elemente möglich. Sämtliche Konzentrationstiefenprofile sind im **Anhang 9.1.2.2** zu finden.

**Gruppe 1** ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl geogener Elemente **(Abb. 5.2.14)**. Die Gruppe wird repräsentiert durch Lutetium **(Abb. 5.2.15)**. Nach einem einheitlichen Tiefenprofil bis in 250 cm Tiefe macht sich bis zum Profilgrund der zunehmende Einfluß eines Sediments mit anderer geochemischer Zusammensetzung bemerkbar.

Gruppe 2 besteht mit Ausnahme von Vanadium aus anthropogenen Elementen (Abb. 5.2.14). Außer für Nickel, Vanadium und Beryllium kommen für alle anderen Elemente dieser Gruppe pedogene Anreicherungen in Betracht (siehe Anhang 9.1.2.2.1). Diese Gruppe wird repräsentiert durch Molybdän (Abb. 5.2.15). Molybdän und Arsen sind die einzigen Elemente dieser Gruppe, die auch anthropogene Anreicherungen zeigen, welche sich allerdings auf den Pflughorizont beschränken (Abb 5.2.15). Für Molybdän ist neben dem Eintrag über belastete Sedimente, eine Anreicherung im Pflughorizont durch Düngungsmaßnahmen möglich. Auch für Arsen ist neben dem Eintrag über Hochwässer am Rande eines Hopfenfeldes der Eintrag über den Einsatz arsentrioxidhaltiger Herbizide möglich. Gemeinsam ist allen Elementen dieser Gruppe, daß sie durch ihre Gehalte in der untersten Probe ein anderes Substrat kennzeichnen. So erreichen Vanadium und Nickel in der Fraktion < 20 µm Konzentrationen, die nach Turekian und Wedepohl (1961) für Basaltgesteine (V: 250 µg/g, Ni: 130 µg/g) und nach Hindel und Fleige (1988) für tonige Gesteine (Ni: 95  $\mu$ g/g) und Basite (V: 200  $\mu$ g/g) typisch sind. Insbesondere Eisen, Bor, Arsen, Molybdän, Cobalt und Uran zeigen in diesem Profil eine Anreicherung bis in den obersten grundwasserbeeinflußten Horizont (Anhang 9.1.2.2.1). Die Mobilität des Eisens wurde bereits mehrfach angesprochen. Auch Borat, Arsenat und Molybdat zeigen ihre typische Verteilung durch die spezifische Bindung an die Fe- und Mn-Oxide. Insbesondere bei der Beurteilung der Molybdän- und Urankonzentrationen sollte das Tiefenprofil des Mangans (Gruppe 7) berücksichtigt werden. Für Uran sind im oxischen Bereich Ausfällungen als Uran<sup>4+</sup> (Uranpechblende) denkbar. Auch Cobalt liegt wahrscheinlich mit den Oxiden des Bodens assoziiert vor. Die erhöhten Werte in den untersten Proben der Tiefenprofile des Arsens und Urans überschreiten sämtliche Durchschnittsgehalte, die Hindel und Fleige (1988) sowie Turekian und Wedepohl (1961) für verschiedene Fest- und Lockergesteine angeben. Dies verdeutlicht die begrenzte Anwendbarkeit allgemeiner Elementstandards. Hier ist es wichtig, die anthropogen beeinflußten Bereiche des Bodens für die Hintergrundermittlung auszuschließen.

**Gruppe 3** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.2.14)**, die allerdings keinen anthropogenen Einfluß erkennen lassen. Die Gruppe wird durch das Cäsium-Tiefenprofil repräsentiert **(Abb. 5.2.15)**. Auffällig ist in dieser Gruppe, daß bis in eine Tiefe von 100 cm die Elementkonzentrationen leicht zunehmen und bis in größere Tiefen dann auf einem Niveau bleiben. Dies deutet zunächst auf eine Veränderung der geochemischen Zusammensetzung der mineralischen Phase in der <  $20-\mu$ m-Fraktion hin. Gleichzeitig ist aber zu bedenken, daß der Tonanteil der Proben mit zunehmender Tiefe ebenfalls zunimmt, wie die Ergebnisse der Korngrößenanalyse gezeigt haben.

**Gruppe 4** besteht ebenfalls aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.2.14)**, die keinen anthropogenen Einfluß erkennen lassen. Aluminium **(Abb. 5.2.16)** wurde als Vertreter dieser Gruppe ausgewählt. Die Tiefenprofile unterscheiden sich von der vorigen Gruppe nur geringfügig.

**Gruppe 5** besteht ebenfalls aus geogenen und anthropogenen Elementen (Abb. 5.2.14), die keinen anthropogenen Einfluß erkennen lassen. Niob (Abb. 5.2.16) wurde als Vertreter dieser Gruppe ausgewählt. Die Tiefenprofile unterscheiden sich von der vorigen Gruppe nur geringfügig, mit Ausnahme des Profils für Gallium (siehe Anhang 9.1.2.2.1). Für den Verlauf des Gallium-Tiefenprofils konnte keine Erklärung gefunden werden.

**Gruppe 6** besteht aus geogenen Elementen **(Abb. 5.2.14)**. Ein Vertreter dieser Gruppe ist Natrium **(Abb. 5.2.16)**. Die Elementgehalte schwanken leicht über das gesamte Tiefenprofil.

**Gruppe 7** besteht aus zwei anthropogenen Elementen **(Abb. 5.2.14)**, für die pedogene Verlagerungen und Anreichungen besprochen werden müssen. Die pedogene Anreicherung des Mangans **(Abb. 5.2.16)** in den oxischen Horizonten des Bodens wurde bereits mehrfach angesprochen. Das Tiefenprofil für Brom zeigt nicht die ansonsten auftretende biogene Anreicherung, da sich die Verläufe der Phosphor- und Schwefelkonzentrationen, aber auch der Kohlenstoffkonzentrationen nicht mit dem Tiefenprofil des Broms zur Deckung bringen lassen. Denkbar erscheint eine Verlagerung und Anreicherung des leicht löslichen Bromids in Bereiche unterhalb des Pflughorizonts, die aufgrund der höheren Tongehalte höhere Austauschkapazitäten besitzen.

Gruppe 8 besteht aus anthropogenen Elementen (Abb. 5.2.14), für die tatsächlich eine anthropogene Anreicherung zutrifft. Repräsentiert wird diese Gruppe durch Kupfer

(Abb. 5.2.17). Der anthropogene Eintrag beschränkt sich auf den Pflughorizont und hat in diesem Profil verschiedene Ursachen. Für Calcium wird eine Düngung angenommen. Strontium als typisch geogenes Element ist nach Hollemann und Wiberg (1985) oft mit Calcium assoziiert und vermutlich ebenfalls mit der Düngung eingetragen worden. Für verschiedene Metalle sind Herkünfte aus dem frühen Bergbau denkbar.

An dieser Stelle werden auch Elemente diskutiert, die aufgrund unvollständiger Datensätze nicht in die Clusteranalyse einbezogen wurden. Die Tiefenprofile finden sich im **Anhang 9.1.2.2.1.** Als erstes anthropogenes Element sei Gold erwähnt. Die Goldlagerstätten des Böhmerwaldes im Einzugsgebiet der Moldau wurden seit dem 7. und 8. Jahrhundert ausgebeutet (Katzer 1902). Gold wurde direkt aus dem Muttergestein gewonnen. Die ältesten Nachrichten über den Betrieb von Goldmühlen gibt es aus dem Jahr 1345 vom Berg Reichenstein. Goldanreicherungen sind in diesem Profil nur im Pflughorizont erkennbar. Aus dem Böhmerwald bei Dreihacken ist seit dem 17. Jh. der Abbau von Gold-, Kupfer- und Bleierzen bekannt. Die Silbergewinnung in Böhmen war oft mit der Förderung von Bleiglanz verbunden (Katzer (1902)). So wurde im Böhmisch-Mährischen Hochland z. B. bei Ratiboritz und Wozitz seit dem 16. Jh. Silber aus Bleiglanz gewonnen. Bei Rudolphstadt fand Silberabbau seit dem 13. Jh. statt. Auch im Mittelböhmischen Waldgebirge bei Pribram gab es seit dem Jahr 755 Ag- und Pb-Bergbau (Katzer 1902).

Nach Merian (1984) sind Zinnsulfide oft mit Bleisulfiden assoziiert, was deren gleichzeitige Anreicherung erklären könnte. Als anthropogenes Element zählt besonders in Gebieten mit Hopfenanbau das Kupfer, das als kupferhaltiges Fungizid in den Boden gelangt (Scheffer/Schachtschabel (1992)). Der Vergleich mit Durchschnittsgehalten verschiedener Fest- und Lockergesteine zeigt, daß Kupfer nach Fleige und Hindel (1988) sowie nach Turekian und Wedepohl (1961) typische Konzentrationen für tonige Gesteine (Cu: 57 - 68  $\mu$ g/g) in der untersten Probe erreicht. Die anthropogen beeinflußten Bereiche des Bodens müssen insbesondere für die Elemente der Gruppe 8 bei der Hintergrundwertermittlung unberücksichtigt bleiben.

**Gruppe 9** wird durch anthropogene und geogene Elemente gebildet **(Abb. 5.2.14)**, die neben einer Anreicherung im Oberboden durch besonders hohe Elementgehalte in der größten Probentiefe auffallen. Diese Gruppe wird durch das Tiefenprofil für Cadmium repräsentiert **(Abb. 5.2.17)**. Für Cadmium wird neben dem Eintrag über Hochwässer auch ein Eintrag über Phosphatdünger (Merian 1984) für möglich gehalten. Für Phosphor und Schwefel sind besonders im Pflughorizont biogene Anreicherungen wahrscheinlich. Während Phosphor neben dieser biogenen Anreicherung in den oxischen Bodenbereichen die Phosphat-typische Anreicherung entsprechend den Eisen- und Manganoxiden zeigt, läßt sich das Schwefelprofil nicht mit dem Tiefenprofil für die organische Substanz korrelieren. Ob die erhöhten Tellurwerte im Oberboden anthropogener oder geogener Herkunft sind, konnte nicht geklärt werden. Nach Merian (1984) ist Anti-

monsulfid oft mit Bleisulfid und Zinkblende oft mit Gold-, Kupfer- und Bleierzen assoziiert, was deren gleichzeitige Anreicherung erklären könnte. Cadmium, Antimon und Zink überschreiten in der untersten Probe sämtliche Durchschnittsgehalte die von Fleige und Hindel (1988) sowie von Turekian und Wedepohl (1961) angegeben werden. Eine Ausnahme stellen die Zinkwerte aus Schwarzschiefern dar, die mit 400  $\mu$ g/g von Hindel und Fleige angegeben werden und die ermittelten Werte um gut 100  $\mu$ g/g übertreffen. Lediglich Golwer (1989) gibt für Böden aus Ton- und Mergelgesteinen Hessens Cadmiumgehalte von 0,1 - 1  $\mu$ g/g an, die sich mit den hier ermittelten Werten decken. Auch an den Tiefenprofilen der Konzentrationen dieser Gruppe wird deutlich, daß nicht immer nur die Oberböden bei der Ermittlung der Hintergrundwerte ausgeschlossen werden müssen. Auch die unterste Probentiefe muß in diesem Sedimentkern ausgeschlossen werden.

**Gruppe 10** wird durch anthropogene und geogene Elemente gebildet **(Abb. 5.2.14)**, die neben einer schwachen Anreicherung im Oberboden auch in Tiefen > 250 cm wieder leicht ansteigende Elementkonzentrationen aufweisen. Auch hier wird der Einfluß des Untergrundes mit einer anderen geochemischen Zusammensetzung deutlich. Diese Gruppe wird durch Rubidium **(Abb. 5.2.17)** repräsentiert.

Bei der Beurteilung der Belastung dieses Probennahmestandortes und der Diskussion ihrer Herkunft bleibt zu bedenken, daß es seit 1845 mindestens 7 große Überflutungen der ganzen Aue gegeben hat, wodurch die mit ungeklärten industriellen und kommunalen Abwässern belasteten Schwebstoffe der Elbe auch in den elbfernen Bereichen der Aue sedimentieren konnten. Somit gibt es über den mittelalterlichen Bergbau hinausgehend viel mehr Herkunftsmöglichkeiten für die belastenden Metalle.



Abb. 5.2.14: Dendrogramm der Elemente für Kern 108 aus Roudnice



Abb. 5.2.15: Elementtiefenprofile der Gruppen 1-3 für Kern 108 aus Roudnice



Abb. 5.2.16: Elementtiefenprofile der Gruppen 4-7 für Kern 108 aus Roudnice



Abb. 5.2.17: Elementtiefenprofile der Gruppen 8-10 für Kern 108 aus Roudnice

**Gruppierung der Probentiefen:** Das Dendrogramm von den Probentiefen des Auenkerns 108 zeigt **Abb. 5.2.18.** Es ist eine Einteilung in 5 Gruppen möglich. Besonders scharf werden die letzte Probennahmetiefe und der Pflughorizont mit den ersten beiden Probennahmetiefen abgetrennt.

**Gruppe 1** wird von den obersten beiden Probennahmetiefen gebildet **(Abb. 5.2.18)**. Diese Proben wurden dem Pflughorizont des Bodens entnommen. Hier sind besonders die anthropogenen Anreicherungen auffällig. Die Elementanalysenergebnisse dieser Tiefen bleiben für anthropogene Elemente bei der Hintergrundwertermittlung unberücksichtigt.

**Gruppe 2** wird von drei Probentiefen gebildet, die aus den ersten Go-Horizonten über dem Gr-Horizont stammen.

**Gruppe 3** wird von Probentiefen gebildet, in denen die pedogene Anreicherung der mobilen Elemente besonders auffällig war.

**Gruppe 4** wird aus Probentiefen gebildet, die bei vielen Elementen im Untergrund den zunehmenden Einfluß eines anderen Sedimentes als dem Auenlehm erkennen lassen.

**Gruppe 5** besteht nur aus der untersten Probentiefe, die ein Substrat einer anderen geochemischen Zusammensetzung als das des Auenlehms kennzeichnet. Obwohl die ermittelten Werte natürlich sind, werden sie sowohl für geogene als auch für anthropogene Elemente nicht bei der Ermittlung des Hintergrundwertes berücksichtigt, weil sie stark von der natürlichen geochemischen Zusammensetzung der rezenten Sedimente abweichen.



Abb. 5.2.18: Dendrogramm der Probentiefen für Kern 108 aus Roudnice

### 5.2.5.1.2 Auenkern 135 (elbnaher Standort)

**Clusterung der Elemente:** Der elbnahe Sedimentkern 135 zeigt bei deutlich mehr Elementen anthropogene Beeinträchtigungen als der elbferne Sedimentkern 108.

Es ist eine Einteilung der Elemente in 8 Gruppen möglich. Abb. 5.2.19 zeigt das Dendrogramm mit der Clusterbildung. Bei einer reskalierten quadratischen euklidischen Distanz von 25 ist eine Einteilung der Elemente in hauptsächlich geogene (grün) oder hauptsächlich anthropogene (rot) Elemente möglich. Sämtliche Konzentrationstiefenprofile sind im Anhang 9.1.2.2 zu finden.

**Gruppe 1** besteht aus geogenen Elementen **(Abb. 5.2.19)**, die über das gesamte Tiefenprofil von der Geländeoberfläche bis zur tiefstgelegenen Probe leicht ansteigene Elementkonzentrationen zeigen. Beispielhaft zeigt dies Europium **(Abb. 5.2.20)**. Ein anthropogener oder pedogener Einfluß ist nicht erkennbar.

**Gruppe 2** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.2.19)**, die jedoch in diesem Profil keine anthropogene Anreicherung erkennen lassen. Bei den Elementen Cer, Lanthan und Neodym wird durch stark erhöhte Gehalte in der untersten Probentiefe wiederum ein anderes geochemisches Substrat gekennzeichnet **(Anhang 9.1.2.2.)**. Diese Gruppe, deren Tiefenprofil durch relativ konstante Werte gekennzeichnet ist, wird durch Scandium repräsentiert (Abb. 5.2.20).

**Gruppe 3** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.2.19)**, die jedoch keine anthropogene Anreicherung zeigen. Die Tiefenprofile dieser Gruppe zeigen mit der Tiefe zunehmende Elementgehalte, wobei für sämtliche Elemente der Gruppe eine gleichmäßige Zunahme der Konzentrationen mit der Tiefe ab 400 cm erfolgt. Diese Gruppe wird repräsentiert durch Schwefel. Es sind leicht erhöhte Gehalte im Oberboden aufgrund der biogenen Anreicherung erkennbar. In der Tiefe des Profils wurden vermehrt organische Bestandteile kartiert, so daß im Falle des Schwefels **(Abb. 5.2.20)** auch dort von einer biogenen Anreicherung ausgegangen werden kann, zumal der Verlauf der Schwefelkonzentrationen dem der Kohlenstoffgehalte entspricht. Für Bor ist keine pedogene Anreicherung in den oxischen Bereichen entsprechend den Eisen- und Manganoxiden erkennbar.

Gruppe 4 besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen (Abb. 5.2.19), die aber bis auf Cadmium (Abb. 5.2.20) keinen anthropogenen Einfluß erkennen lassen. Allen Tiefenprofilen dieser Gruppe ist gemeinsam, daß sie maximale Konzentrationen zwischen 250 und 300 cm Tiefe aufweisen. Calcium, Thallium und Erbium zeigen dies nur abgeschwächt. Neben diesem Maximum in der Mitte des Profils zeigen Nickel und Cobalt in der untersten Probe durch stark erhöhte Elementgehalte ein Substrat mit andersartiger geochemischer Zusammensetzung an, wie es auch schon im Auenkern 108 beobachtet wurde. Mangan (siehe Anhang 9.1.2.2.2) zeigt im Profil typische Anreicherungen in den Go-Horizonten (15-385 cm Tiefe) des Profils. Molybdän zeigt in diesem Profil sein typisches Verhalten als Molybdat-Anion nur in abgeschwächter Form. Auffällig ist dagegen das Konzentrationsmaximum, das Nickel, Molybdän, Cadmium und Barium in 285 cm Tiefe aufweisen. Der Aufschluß und die Messung von Mangankonkretionen zeigte, daß mindestens Barium und Nickel in ihnen erheblich angereichert vorliegen. Da für das Molybdat-Anion im allgemeinen eine hohe Affinität zu den Eisen- und Manganoxiden bekannt ist und auch beim Cadmium Kopräzipitationen mit den Metalloxiden diskutiert wurden, erscheint es wahrscheinlich, daß Konkretionen enthaltendes Bodenmaterial die hohen Werte der Elemente begründet, zumal für die entsprechende Tiefe auch die höchsten Mangangehalte ermittelt wurden. Des weiteren zeigen Cadmium und Molybdän erhöhte Elementgehalte im Bereich der erhöhten Schwefelgehalte. Das läßt auf eine Anreicherung des Cadmiums in Form unlöslicher Sulfide schließen. Insgesamt ist in diesem Profil, in dem pH-Werte zwischen 5,5 im Oberboden und 7,2 in der Tiefe gemessen wurden, mit einer nennenswerten Mobilität des Cadmiums nicht zu rechnen. Die hohen Molybdänkonzentrationen in 475 cm Tiefe beruhen wahrscheinlich auf einer Anreicherung als Sulfid, wie sie von Scheffer/Schachtschabel (1992) beschrieben wird.

Gruppe 5 besteht aus anthropogenen Elementen (Abb. 5.2.19). Die Gruppe wird repräsentiert durch Antimon (Abb. 5.2.21). Besonders an den Tiefenprofilen des Bismuts und des Antimons sind drei Belastungsniveaus zu erkennen. Mittlere Elementgehalte bis in 100 cm Tiefe, hohe Elementgehalte zwischen 100 und 150 cm Tiefe sowie niedrige Gehalte unterhalb 150 cm Tiefe. Allen Tiefenprofilen dieser Elemente ist das Maximum zwischen 100 und 150 cm Tiefe gemeinsam. Arsen (Anhang 9.1.2.2.2) zeigt im Übergangsbereich vom Gr- zum Go-Horizont (385 cm Tiefe) sein typisches Verhalten als Arsenat durch den parallelen Verlauf der Elementkonzentrationen mit dem des Eisens. Außerdem sind anthropogene Anreicherungen in 130 cm Tiefe gemeinsam mit den Elementen Barium, Bismut und Antimon erkennbar. Während für Antimon- und Arsensulfide ein gemeinsames Vorkommen mit abbauwürdigen Bleiglanzvorkommen (Merian (1984)), z. B. in Deutsch Brod im Böhmisch Mährischen Hochland, bekannt sind (Katzer (1902)) und Arsenate auch in Eisen- und Kupfererzen vorkommen (Katzer (1902)), fällt die Erklärung der erhöhten Wolfram-, Tellur-, und Bismutgehalte schwer. Bismut tritt hauptsächlich als Bismutglanz (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) vergesellschaftet mit Blei-, Kupfer-, Zinn- und Silbererzen auf (Merian (1984)), so daß gemeinsame Maxima der angesprochenen Elemente erklärbar wären. Auch Wolfram zeigt, wie Silber (Extragruppe, da Ag nicht bei der Clusteranalyse berücksichtigt wurde) und Antimon (Anhang 9.1.2.2.2) höchste Elementgehalte in 150 cm Tiefe. Während Silber häufig mit antimonhaltigen (Fahlerz) oder bleihaltigen (Bleiglanz) Sulfiden vergesellschaftet ist (Hollemann und Wiberg (1985), Katzer (1902), Merian (1984)), kommt Wolfram hauptsächlich als Wolframit [(Mn, Fe)WO<sub>3</sub>], in Zinnerzen (Hollemann und Wiberg (1985)) oder auch in oxidischen Bleierzen (Scheelbleierz: PbWO<sub>4</sub>) vor (Merian (1984)). Auch Antimon ist in sulfidischer Form als Antimonglanz (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) oft mit Bleiglanz (PbS) vergesellschaftet. Auch Gold (Extragruppe, da Au nicht bei der Clusteranalyse berücksichtigt wurde) ist oft, vergesellschaftetet mit Kupfer- und Bleierzen, gefördert worden. Wie Katzer (1902) beschreibt, hat es seit dem 7. - 8. Jh. Goldwäschereien im Böhmerwald und spätestens seit dem 13. Jh. Silberabbau im Böhmerwald, im Böhmisch-Mährischen Hochland und Mittelböhmischen Waldgebirge gegeben. Leider decken sich die Tiefenprofile der angesprochenen Elemente nicht mit dem des Bleis (Gruppe 8), so daß auch hier eine abschließende Klärung der Herkunft der erhöhten Gehalte nicht möglich ist. Die Tiefenprofile der Elemente Antimon und Arsen zeigen in der untersten Probentiefe ein anderes Substrat an, daß bei der Hintergrundwertermittlung nicht berücksichtigt werden darf.

**Gruppe 6** besteht aus anthropogenen und geogenen Elementen (Abb. 5.2.19). Die Gruppe wird repräsentiert durch Niob (Abb. 5.2.21). Die Tiefenprofile der Elemente dieser Gruppe (Anhang 9.1.2.2.2) weisen neben den schwach erhöhten Gehalten im Oberboden auf eine andere geochemische Zusammensetzung in der untersten Probe hin, was insbesondere bei den Tiefenprofilen von Hafnium und Zirconium deutlich wird. Die Einordnung des Galliums in diese Gruppe kann nicht erklärt werden. Die Maximalkonzentration im Tiefenprofil des Galliums beruht wahrscheinlich auch auf Mitfällungserscheinungen mit Manganoxiden. **Gruppe 7** besteht aus anthropogenen und geogenen Elementen **(Abb. 5.2.19)**. Die Gruppe wird repräsentiert durch Eisen **(Abb. 5.2.21)**. Abgesehen von der untersten Probentiefe (siehe Gruppe 5) verlaufen die Konzentrationsprofile von Eisen, Phosphor, Magnesium und Aluminium in den reduzierten Bereichen des Bodens unterhalb von 400 cm Tiefe weitgehend parallel. Während Aluminium und Magnesium einen gleichbleibenden Verlauf ihrer Tiefenprofile bis zur Geländeoberfläche aufweisen, sind bei Eisen und Phosphor die typischen Anreicherungen in den oxischen Bereichen zu erkennen **(Anhang 9.1.2.2.2)**. Die biogene Anreicherung des Phosphors ist in diesem Tiefenprofil nur kurz unterhalb der Geländeoberfläche erkennbar und insgesamt von untergeordneter Bedeutung. Das Tiefenprofil des Eisens weist auf die wechselnde geochemische Zusammensetzung in der untersten Probentiefe hin.

Gruppe 8 besteht aus anthropogenen und geogenen Elementen (Abb. 5.2.19). Die üblicherweise anthropogen beeinflußten Elemente, die in der achten Gruppe zusammengefaßt sind, zeigen anthropogene Anreicherungen in unterschiedlichen Tiefen, was für elementspezifisch differenzierte Belastungsentwicklungen spricht. So zeigt Kupfer (Anhang 9.1.2.2.2) erhöhte Elementkonzentrationen nur in 15 cm Tiefe. Demzufolge läßt sich ein mittelalterlicher Kupferabbau, wie ihn Katzer (1902) z. B. für Deutsch-Brod aus dem Böhmisch-Mährischen Hochland beschreibt, im Tiefenprofil nicht nachvollziehen. Zink weist höchste Konzentrationen im Oberboden auf. Durch die erhöhten Elementgehalte in der untersten Probentiefe weist auch das Tiefenprofil für Zink auf ein Sediment mit anderer geochemischer Zusammensetzung als der Auenlehm hin. Auch Zinn zeigt größte Anreicherungen in entsprechender Tiefe, weist aber einen gleichmäßig steigenden anthropogenen Eintrag oberhalb 150 cm Tiefe auf (Anhang 9.1.2.2.2). Das Tiefenprofil des Bleis (Abb. 5.2.21) zeigt einen anthropogenen Eintrag sogar bis in knapp 200 cm Tiefe. Das Profil ist dreigliedrig. Neben höchsten Gehalten im Oberboden und mittleren Konzentrationen bis in 180 cm Tiefe sinken die Elementkonzentrationen erst unterhalb von 200 cm auf das natürliche geochemische Niveau des rezenten Auenlehms. Leider liegen aus diesem Profilbereich keine eindeutigen Datierungsergebnisse vor, so daß Berechnungen über Sedimentationsraten unterbleiben müssen.

Für Elemente der Gruppen 5 und 8 sind anthropogene Einträge über Hochwässer seit dem Mittelalter nicht auszuschließen.



Abb. 5.2.19: Dendrogramm der Elemente für Kern 135 aus Roudnice



Abb. 5.2.20: Elementtiefenprofile der Gruppen 1-4 für Kern 135 aus Roudnice



Abb. 5.2.21: Elementtiefenprofile der Gruppen 5-8 für Kern 135 aus Roudnice

**Gruppierung der Probentiefen:** Das Dendrogramm der hierarchischen Clusteranalyse von den Probentiefen des Auenkerns 135 zeigt **Abb. 5.2.22**. Es wurde eine Einteilung in 4 Gruppen vorgenommen. Die letzte Probennahmetiefe wurde nicht berücksichtigt, weil nicht für alle Elemente Analysenergebnisse ermittelt wurden. Besonders scharf wird der Teil des Profiles, der durch anthropogene Anreicherungen betroffen ist (0 - 180 cm Tiefe, Gruppe 4), vom übrigen Sediment abgetrennt. Dieser Bereich bleibt für die anthropogenen Elemente bei der Hintergrundwertermittlung unberücksichtigt.

**Gruppe 1** kennzeichnet die Go-Horizonte des Profils, die keine anthropogenen sondern pedogene Anreicherungen der mobilen Elemente erkennen lassen.

**Gruppe 2** kennzeichnet den reduzierten Bereich des Profils, der durch einen typischen Verlauf der mobilen Elemente sowie durch Anreicherungen von Schwefel, Cadmium und Molybdän gekennzeichnet ist.

**Gruppe 3** wird nur aus einer Probentiefe gebildet. Es handelt sich um die Tiefe, in der höchstwahrscheinlich vermehrt Mangankonkretionen enthalten waren, in denen viele weitere Elemente angereichert vorlagen. In dieser Tiefe wurden für viele Analysenergebnisse Ausreißertest durchgeführt.

**Gruppe 4** kennzeichnet den Bereich des Profils, der einer anthropogenen Beeinflussung unterlegen hat; bzw. noch immer unterliegt.



Abb. 5.2.22: Dendrogramm der Probentiefen für Kern 135 aus Roudnice

# 5.2.6 Regionale geogene Hintergrundwerte im Einflußbereich des Moldaueinzugsgebietes (Roudnice)

Im Untersuchungsgebiet im Einflußbereich des Moldaueinzugsgebiets sind pH-Werte ermittelt worden, die auf keine nennenswerte Mobilität von Schwermetallen hindeuten. Auch hier weisen die Kohlenstoffgehalte der Auensedimente ein breites Spektrum auf und haben, wie auch die Stickstoffgehalte elbebodentypische Konzentrationen.

Durch die bodenkundliche Sondierung und die Korngrößenanalyse konnte gezeigt werden, daß ebenfalls ein breites Tongehaltsspektrum in den < 20 µm-Fraktionen der Sedimentkerne enthalten war. Für die zwei Sedimentkerne, die zur Ermittlung der Hintergrundwerte herangezogen wurden, konnten unterschiedlich starke anthropogene Einflüsse festgestellt werden. Der elbferne Kern 108 zeigt die anthropogene Beinflussung nur im Pflughorizont, der elbnahe Kern 135 dagegen bis in 180 cm Tiefe. In beiden Sedimentkernen wurde zusätzlich in der untersten Schicht eine vom rezenten Auenlehm abweichende geochemische Zusammensetzung festgestellt.

Die Analysenergebnisse aus diesen Schichten wurden bei der Hintergrundwertermittlung nicht nur für die anthropogen Elemente, wie im oberen Sedimentbereich, sondern für alle Elemente ausgespart. Entsprechend Kapitel 4.4 wurden im Einflußbereich des Moldaueinzugsgebiets regionale geogene Hintergrundwerte abgeleitet. In **Tab. 5.2.3** sind die Resultate dargestellt.

Element	Minima	Maxima	Durchschnitt
	Roudnice	Roudnice	Roudnice
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Li	51	92	76
Ве	3,8	5,0	4,2
В	24	88	52
Na	4950	8740	6150
Mg	8280	14100	11000
AI	79600	110000	88700
Р	149	1210	618
S	294	5700	474
K	18300	22800	20100
Ca	7620	11100	9410
SC	1/	21	20
11 V	5150	/110	5850
V Cr	115	155	132
Cr Mp	109	134	124
Fo	209	61700	52500
Co	30000	01/UU 21	52500
Ni	14	51	<u>۲</u>
Cu	30	04 	37
Zn	136	183	162
Ga	20	40	25
Ge	1.6	2.6	2.3
As	6	30	22
Br	0,7	17	3,8
Rb	132	177	153
Sr	92	145	125
Y	31	45	40
Zr	264	391	325
Nb	14	22	21
Мо	0,3	3,0	0,8
Ag	0,2	0,4	0,4
Cd	0,1	0,8	0,4
Sn	4,7	5,5	4,9
SD	1,1	1,9	1,6
CS Ba	532	714	616
Da La		58	53
Ce	91	117	103
Pr	11	16	14
Nd	41.8	55	50
Sm	8.6	12.9	10.9
Eu	2,0	3	2
Gd	8,2	12,4	10,6
Tb	1,1	2	1,4
Dy	7,0	10,0	8,9
Но	1,1	1,5	1,4
Er	3,2	5,8	5,0
Tm	0,4	0,6	0,5
Yb	3,7	5,5	4,8
Lu	0,5	0,6	0,6
Hf -	7,2	10,4	8,8
	1,2	1,6	1,4
VV	2,5	3,5	3,3
	0,002	0,009	0,003
Ph	15.0	i, i م م م	0,9 20 F
Bi	0.5	20,3 0 R	0.6
Th	11 0	17 0	14 0
U	3,50	8,30	5,80

# Tab. 5.2.3: Regionale geogene Hintergrundwerte bei Roudnice

### 5.3. Einfluß des Erzgebirges (Tangermünde)

### 5.3.1 Auswertung historischer Karten

Die historischen Karten von 1834, 1842 und 1880 (Geheimes Staatsarchiv Potsdam) belegen, daß der Fluß sein Bett im Bereich des Untersuchungsgebietes nicht verlegt hat. Lediglich die Straßen- und Brückenbaumaßnahmen für die B 180 könnten die Morphologie und die Substrate der Auenlehme im nördlichen Untersuchungsgebiet beeinflußt haben, was aber bis auf vereinzelte Schüttungen in Senken bei der Kartierung nicht festgestellt werden konnte. Außerdem hat in diesem Jahrhundert die Eindeichung des Junkernwiels stattgefunden, was Überflutungen aus diesem Brack verhindert hat. Nutzungs- oder Flußlaufveränderungen, die sich auf das Sedimentationsgeschehen ausgewirkt haben, konnten von den historischen Karten nicht abgeleitet werden, weshalb auf eine Darstellung verzichtet wird.

### 5.3.2 Ergebnisse der bodenkundlichen Sondierungen

### 5.3.2.1 Charakterisierung der Böden

Die Böden des Flußtales bestehen typischerweise aus Allochthonen Vegen, die entsprechend der Hydromorphiemerkmale weiter differenziert werden. Direkt am Fluß wurden auch Paternien gefunden, in verschiedenen Senken fanden sich Auftragsböden über Naßgleyen. Auf der Talsandfläche bei Fischbek, die das engere Flußtal begrenzt, wurde aus sandigem Substrat ein Podsol-Regosol erbohrt (Bohrung 190) (Abb. 3.15). Untersuchungen, die im erweiterten Untersuchungsgebiet stattgefunden haben, ergaben, daß neben auentypischen Vegen auch lehmunterlagerte Niedermoore (bei Schmetzdorf) gefunden wurden. In den übrigen alten Flußläufen zwischen Elbe, Genthin und Rathenow wurden ebenfalls, je nach Grundwassereinfluß, verschiedene Vegen gefunden, deren Mächtigkeiten aber geringer waren, als die der Böden im engeren Elbtal. Der südliche Teil des Untersuchungsgebietes (Transekt 26) (Abb. 3.16) ist durch gröbere Substrate gekennzeichnet. Bei den Böden handelt es sich um geringmächtige Vegen aus sandigem Lehm über fluviatilen Sanden. Nur vereinzelt (bei den Bohrungen 215, 216, 220) wurden zwischen 40 und 145 cm Tiefe 40-60cm mächtige Tone erbohrt, was die veränderten Sedimentationsbedingungen dieses Gebietes widerspiegelt. Auch die relativ geringmächtigen Auenlehme des Transektes 23 (Abb. 3.15) im nördlichen Teil des Untersuchungsgebietes zeigen, daß die Böden in diesem Bereich relativ jung sind (Bohrungen 162-173). Entsprechendes gilt für die Bohrungen 142-153 des Transektes 22 (Abb. 3.15). Homogene Sedimentationsbedingungen finden sich erst bei den Bohrungen 154-157. Das bodenbildende Substrat stellt hier ein schluffiger Ton dar. Auch in der Morphologie unterscheidet sich dieser Bereich vom übrigen Untersuchungsgebiet. Die Abbildung des Transekts 22 (Abb. 5.3.2) dokumentiert die relative Höhe der Ebene. Während im eingedeichten Junkernwiel wiederum nur geringmächtige Auenlehme erbohrt werden konnten, fanden sich im östlichsten Teil des engeren Untersuchungsgebietes, luftseitig des Deiches, im Bereich von Transekt 25 **(Abb. 3.15)** Auentone von mehreren Metern Mächtigkeit, die mit fluviatilen Sanden, teilweise auch mit reliktischem Niedermoor unterlagert waren.

### 5.3.2.2 Auswahl der Probennahmepunkte

Es wurden drei Profile zur Probennahme ausgewählt. Das erste Profil (Bohrung 172) im Transekt 23 (Abb. 3.15, Abb. 5.3.1) liegt auf einem Uferwall und sollte die Belastung des ufernahen Bereiches dokumentieren. Für die Ermittlung von geogenen Hintergrundwerten wurden zwei weitere Profile ausgewählt. Das Profil 155 im Transekt 22 (Abb. 3.15, Abb. 5.3.2), weil es auf einer hoch gelegenen Fläche liegt, die nicht bei jedem Hochwasser überflutet wird. Des weiteren finden sich dort in großer Entfernung zur Elbe homogene Sedimentationsbedingungen. Das dritte zur Probennahme ausgewählte Profil liegt bei Bohrung 189 im Transekt 25 (Abb. 3.15, Abb. 5.3.3). Dieses Profil liegt hinter dem Deich und wurde, von gelegentlichen Deichbrüchen abgesehen, in den letzten zwei Jahrhunderten nur noch durch Qualmwasser überflutet. Außerdem haben die Tone eine genügend große Mächtigkeit, so daß bei deren Sedimentation von einem relativ langem Zeitraum ausgegangen werden kann. Auf die Probennahme im weiteren Gebiet wurde verzichtet, weil die Analysen von den verteilt genommenen Proben aus den anderen Untersuchungsgebieten gezeigt haben, daß deren Elementgehalte ab 1m Tiefe nicht von den ermittelten Hintergrundwerten abweichen.



**Abb. 5.3.1:** Substratprofile des Transektes 23 bei Tangermünde, mit Bohrpunkt 172 für die Ermittlung der elbenahen Belastung



Abb. 5.3.2: Substratprofile des Transektes 22 bei Tangermünde, mit Bohrpunkt 155 für die Ermittlung des geogenen Hintergrundwertes



Abb. 5.3.3: Substratprofile des Transektes 25 bei Tangermünde, mit Bohrpunkt 189 für die Ermittlung des geogenen Hintergrundwertes

# 5.3.3 <sup>14</sup>C -Datierungsergebnisse

Aus den Sedimentkernen bei **Tangermünde** konnten keine Großreste gewonnen werden. Die Sedimentdatierung für Kern 155 zeigt ein Alter von 1700 bis 3500 bis in 140 cm Tiefe (Prange et al. (1995b). Obwohl keine Großreste zum direkten Altersvergleich von Sediment und Pflanzenmaterial vorgenommen werden kann, so zeigt die Datierung der Sedimente doch, daß sie für die Ermittlung von Hintergrundwerten alt genug sind.

### Tab. 5.3.0: Datierungsergebnisse vom Sedimentkern 155

Probe	Charakter	Ort	<sup>14</sup> C-Alter
K155	keine org. Großreste	Tangermünde	n.b
K155/74-75 cm	Sediment	Tangermünde	1780 ±50
K155/111-112 cm	Sediment	Tangermünde	$3085\ \pm 50$
K155/138,5-139,5 cm	Sediment	Tangermünde	3495 ±50

n.b. = nicht bestimmt

### 5.3.4 Ausgewählte Parameter der Sedimentkerne

### 5.3.4.1 Bodenkundliche Beschreibung der Auenkern-Probennahmeprofile

Die Beschreibung der Auenkern-Probennahmeprofile findet in tabellarischer Form statt.

Tab. 5.3.1: Bodenkundliche Beschreibung von Kern 155 (Transekt 22, Abb. 5.3.2)auf einer hochgelegenen Ebene in ca. 650 m Entfernung zur Elbe

Tiefe [cm]	Horizont	Bodenart	Farbe	Humus [%] *	Wurzeln**	Bemerkungen
0-8	MAh	Lu	10YR 3/1	4-5	6-10	
8-40	Μ	Lu	10 YR 4/2	n.b.	n.b.	
40-135	II MGo	Tu	10YR 4/2	n.b.	n.b.	Oxidfleckung
135-205	MGor 1	Tu	10YR 3/1	n.b.	n.b.	Oxidfleckung
205-230	MGor 2	Tu	10YR 4/2	n.b.	n.b.	Konkretionen
230-280	MGor 3	Tu	Gley 1 3/N	n.b.	n.b.	
280-290	III G	S	10YR 5/1	n.b.	n.b.	
> 290	IV G	S+G	10YR 5/6	n.b.	n.b.	

\* Humosität und \*\* Durchwurzelung in Feinwurzeln / dm<sup>2</sup> nach bodenkundlicher Kartieranleitung (1982), n.b.: nicht bestimmt; Bodenform: **Gley-Vega** aus holozänem Auenlehm über fluviatilen Niederterrassensanden und Kiesen

Tab. 5.3.2: Bodenkundliche Beschreibung	von Kern 189 (Transekt 25, Abb. 5.3.3),
luftseitig des Deiches	

Tiefe [cm]	Horizont	Bodenart	Farbe	Humus [%] *	Wurzeln**	Bemerkungen
0-20	MApGo	Tu	10YR 3/2	4-5	6-10	Oxidfleckung
20-95	MGo	Tu	10 YR 4/3	n.b.	n.b.	Oxidfleckung
95-175	MGor	Tu	2,5Y 4/1	n.b.	n.b.	Oxidfleckung
175-230	MGr	Tu	Gley1 3/10Y	n.b.	n.b.	
230-365	ll G	S	Gley1 5/N	n.b.	n.b.	Ls-gebändert
365-460	III Fut	Ut	2,5Y 4/1	n.b.	n.b.	Org. Substanz
>460	IV G	S	5Y 2,5/1	n.b.	n.b.	

\* Humosität und \*\* Durchwurzelung in Feinwurzeln / dm<sup>2</sup> nach bodenkundlicher Kartieranleitung (1982), n.b.: nicht bestimmt; Bodenform: **Auennaßgley** aus holozänem Auenlehm über fluviatilen Niederterrassensanden

### 5.3.4.2 Fraktionierungsdaten

Die Fraktionierung der Sedimentkerne (**Abb. 5.3.4 und 5.3.5**) spiegelt die Ergebnisse der Sondierung gut wider. Die Sedimentkerne bestehen aus sehr feinem Material, dessen Sandanteil erst in großen Tiefen zunimmt. Beide Sedimentkerne müssen in den oberen eineinhalb bis zwei Metern durch eine gleichmäßige Sedimentation geprägt worden sein. Bei Auenkern 155 ist die gleichmäßige Zusammensetzung der oberen zwei Meter nur durch feinkornhaltigere Schichten bzw. Bänder in 130 und 160 cm Tiefe unterbrochen. Beim Auenkern 189 ist dagegen der bis in 60 cm Tiefe abnehmende und ab 160 cm bis 280 cm Tiefe wieder zunehmende Sandanteil auffällig. Auch hier ist ein breites Spektrum des Tonanteils in der < 20 $\mu$ m-Fraktion gewährleistet, wie die Bodenartenbestimmung mittels Fingerprobe ergab.



Abb 5.3.4: Ergebnisse der Fraktionierung des Auenkerns 155 aus Tangermünde


Abb 5.3.5: Ergebnisse der Fraktionierung des Auenkerns 189 aus Tangermünde

### 5.3.4.3 Kohlenstoffgehalte, Stickstoffgehalte, pH-Werte

Die umfangreichen Sondierungsarbeiten bei Tangermünde stellen sicher, daß es sich auch bei den Probennahmestellen im dritten Untersuchungsgebiet um typische Böden des Elbtals handelt. Es wurde aus diesem Grunde auf die Darstellung weiterer Parameter verzichtet.

### 5.3.5 Ergebnisse und Diskussion der Elementanalysen

### 5.3.5.1 Einflußbereich des Erzgebirges (Tangermünde) Tiefenprofile der Elementkonzentrationen Gruppierungen der Elemente und Probentiefen

#### 5.3.5.1.1 Auenkern 155 (rezenter Überflutungsbereich)

**Gruppierung der Elemente**: Es wurde eine Einteilung in 5 Gruppen vorgenommen. **Abb. 5.3.6** zeigt das Dendrogramm mit der Guppenbildung. Bei einer Zweiteilung der Elemente findet eine Trennung in hauptsächlich geogene (grün) oder hauptsächlich anthropogene (rot) Elemente statt. Sämtliche Konzentrationstiefenprofile sind im **Anhang 9.1.2.3** zu finden. Zur Interpretation der Tiefenprofile ist es von Bedeutung, daß dieser Sedimentkern an zwei Probennahmeterminen gewonnen wurde, da bei der ersten Probennahme das tonige Material so trocken war, daß das Sediment nur bis zu einer Tiefe von 138 cm gewonnen werden konnte. Bei der zweiten Probennahme wurde der untere Teil des Sedimentkerns bis in 300 cm Tiefe gezogen.

**Gruppe 1** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.3.6)**, die allerdings keine bzw. nur schwache anthropogene Anreicherungen zeigen (siehe Bismut im **Anhang 9.1.2.3.1**). Gemeinsam ist den Tiefenprofilen der Elemente dieser Gruppe, daß die Konzentrationen von der Geländeoberfläche zunächst leicht fallen, um dann mit der Tiefe anzusteigen und im unteren Sedimentmeter wieder etwas zu sinken. Beispielhaft zeigt dieses Verhalten Thorium **(Abb. 5.3.7)**. Dieses Schwanken der Elementkonzentrationen ist ein Hinweis auf die Veränderung der geochemischen Zusammensetzung des Auenlehms. Die leicht erhöhten Gehalte des Calciums könnten durch Düngung verursacht worden sein, die schwankenden Gehalte des Bismuts **(Anhang Teil I: 9.1.2.3.1)** sind nur durch die zweiteilige Probennahme und Analytik zu erklären. Nur im Oberboden sind die Gehalte anthropogen bedingt. Bismutquellen liegen im Einzugsgebiet der Elbe vor allem im Erzgebirge, wo Bismut sowohl als Sulfid (Wismutglanz) in Zinn- und Silbergängen und Oxid (Wismutocker) abgebaut wurde.

**Gruppe 2** besteht aus geogenen Elementen **(Abb. 5.3.6)**. In dieser Gruppe sind Elemente zusammengefaßt, deren Konzentrationen bis in größere Tiefen konstant bleiben, bzw. leicht ansteigen, wie es bei Lithium, Germanium und Rubidium **(Anhang 9.1.2.3.1)** oder Cäsium **(Abb. 5.3.7)** der Fall ist. Des weiteren gehören zu dieser Gruppe Elemente, deren Tiefenprofil leicht ansteigende Konzentrationen im oberen Profilmeter zeigen, die im zweiten Profilmeter konstant bleiben, um dann wiederum zwischen 250 und 300 cm zuzunehmen. Auch hier wird im unteren Profilbereich der Einfluß eines anderen Substrats als das des rezenten Auenlehms vermutet. Die geringeren Gehalte im Oberboden sind vermutlich auf höhere Anteile an organischer Substanz in den Proben zurückzuführen. **Gruppe 3** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.3.6)**, die jedoch keinen anthropogenen Eintrag zeigen. Die Tiefenprofile dieser Elemente sind gekennzeichnet durch eine Zunahme der Konzentrationen bis in eine Tiefe von 150 cm. Darunter sinken die Konzentrationen wieder, wobei besonders in den unteren Probennahmetiefen größere Schwankungen auftreten. Hier liegt zum einen der Übergang des G-Horizontes zu den Gor-Horizonten, so daß sich pedogene Beeinflussungen bei den Elementen Eisen **(Abb. 5.3.7)**, Mangan und Cobalt aus bereits oben genannten Gründen erkennen lassen. Zum anderen sind in diesem Profilbereich die Proben zu erkennen, in denen der Anteil der < 20  $\mu$ m-Fraktion immer kleiner wird (siehe **Abb. 5.3.4**: Zusammensetzung der Kornfraktionen von Auenkern 155), so daß auch hier auf eine andere Zusammensetzung der < 20  $\mu$ m-Fraktion geschlossen werden kann.

**Gruppe 4** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.3.6)**. Es ist kein anthropogener Einfluß erkennbar. Repräsentativ für diese Gruppe steht das Tiefenprofil des Niobs **(Abb. 5.3.8)**. An dieser Gruppe sind die zwei Probenserien, wie oben angesprochen, zu erkennen.

**Gruppe 5** besteht aus anthropogenen Elementen **(Abb. 5.3.6)**. Für eine Reihe Elemente dieser Gruppe müssen neben anthropogenen Anreicherungen pedogene Beeinflussungen diskutiert werden. Dies zeigt zum Beispiel das Tiefenprofil für Molybdän **(Abb. 5.3.8)**. Neben anthropogenen Einträgen im Oberboden sind wiederum im Übergangsbereich vom G- zum Gor-Horizont in den oxischeren Bereichen Anreicherungen zu erkennen. Auch Arsen und Phosphor zeigen dieses Verhalten **(Anhang 9.1.2.3.1)**. Für Phosphor, Schwefel und Brom sind allerdings im Oberboden biogene Anreicherungen wahrscheinlich. Als typisch anthropogenes Element, das keinen weiteren pedogenen Beeinflussungen unterliegt, gilt Blei **(Abb. 5.3.8)**. Neben diesem Tiefenprofil zeigt eine Reihe anthropogener Elemente, z.B. Chrom, Kupfer und Zink, im Untergrund auch den Einfluß eines anderen Substrats durch wieder ansteigende Elementgehalte an. Die Belastung beschränkt sich auf den Oberboden. Dieser Bereich muß bei der Berechnung der Hintergrundwerte unberücksichtigt bleiben.



Abb. 5.3.6: Dendrogramm der Elemente für Kern 155 bei Tangermünde



Abb. 5.3.7: Elementtiefenprofile der Gruppen 1-3 für Kern 155 bei Tangermünde



Abb. 5.3.8: Elementtiefenprofile der Gruppen 4-5 für Kern 155 bei Tangermünde

**Gruppierung der Probentiefen: Abb. 5.3.9** zeigt das Dendrogramm der Probentiefen des Auenkerns 155. Es wird eine Einteilung in 4 Gruppen vorgenommen. Besonders scharf wird der Teil des Profiles, der durch anthropogene Anreicherungen betroffen ist (0 - 30 cm Tiefe - Gruppe 4), vom übrigen Sediment abgetrennt. Dieser Profilbereich wird für anthropogene Elemente bei der Hintergrundwertermittlung nicht berücksichtigt.

**Gruppe 1** besteht hauptsächlich aus Probentiefen, die während der ersten Probennahme gewonnen wurden (Ausnahme: 130-131 cm). Dies ist der Profilbereich, der nicht (M-Horizont) oder unter nur schwachem Grundwassereinfluß steht.

**Gruppe 2** wird aus dem unteren Profilbereich gebildet, in dem der Sandanteil mit der Tiefe zunimmt, und in dem der Übergangsbereich von G-Horizonten zu Gor-Horizonten liegt. Auch die Probentiefe 214-215 cm liegt in einem Profilbereich, der durch stark wechselnde Redoxverhältnisse gekennzeichnet ist.

**Gruppe 3** beinhaltet hauptsächlich Probentiefen, die zu dem obersten Gor-Horizont gehören. Auffällig ist für diesen Profilbereich jedoch, daß viele geogene Elemente maximale Konzentrationen aufweisen und eine Abtrennung der Gruppe aufgrund pedogener An- oder Abreicherungen nicht erfolgte.

**Gruppe 4** besteht aus den Probentiefen, die hauptsächlich durch anthropogene Anreicherungen auffallen (Ausnahmen stellen die Elemente Schwefel, Phosphor und Brom dar).



Abb. 5.3.9: Dendrogramm der Probentiefen für Kern 155 bei Tangermünde

### 5.3.5.1.2 Auenkern 189 (luftseitig des Winterdeiches)

**Gruppierung der Elemente:** Es wird eine Einteilung der Elemente in 6 Gruppen vorgenommen. **Abb. 5.3.10** zeigt das Dendrogramm mit der Clusterbildung. Da der Sedimentkern schon lange Zeit durch den Deich vom Überflutungsgeschehen unbeeinflußt ist, ist auch eine Trennung von anthropogenen und geogenen Elementen auf hohem Niveau nicht möglich. Sämtliche Konzentrationstiefenprofile sind im **Anhang 9.1.2.3** zu finden.

**Gruppe 1** besteht hauptsächlich aus geogenen Elementen **(Abb. 5.3.10)**. Ein typischer Vertreter dieser Gruppe ist Gadolinium **(Abb. 5.3.11)**. Die Elementgehalte schwanken nur wenig. Maximale Elementgehalte werden in 174-175 cm Tiefe erreicht.

**Gruppe 2** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen, die allerdings keinen anthropogenen Einfluß erkennen lassen (Abb. 5.3.11). In dieser Gruppe finden sich aber anthropogene Elemente, für die pedogene Verlagerungen diskutiert werden müssen. So zeigen Arsen und Eisen aufgrund der oben bereits mehrfach erwähnten Zusammenhänge bis in 190 cm Tiefe ein völlig paralleles Tiefenprofil ihrer Konzentrationen. Auch Uran (Abb. 5.3.11) zeigt im Übergangsbereich vom ständig reduzierenden zum zunehmend oxischeren Milieu stärkste Anreicherungen, so daß Ausfällungen in Form von Uran (IV) für möglich gehalten werden. Aber auch typisch geogene und immobile Elemente wie Beryllium und Aluminium (Gruppe 3, Abb. 5.3.11) haben in gleicher Tiefe maximale Elementgehalte, so daß nicht genau zwischen pedogener Anreicherung und wechselnder geochemischer Zusammensetzung des Auenlehms unterschieden werden kann. Die geringen Gehalte im Oberboden beruhen auf dem größeren Anteil organischer Substanz in der Probe.

**Gruppe 3** besteht ebenfalls aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.3.10)**, die keinen anthropogenen Einfluß erkennen lassen. Als Vertreter dieser Gruppe wurde Aluminium ausgewählt **(Abb. 5.3.11)**. Auch diese Gruppe zeigt mit den Tiefenprofilen der Elemente Lithium und Aluminium, daß sich die geochemische Zusammensetzung des Auenlehms verändert hat.

**Gruppe 4** besteht aus anthropogenen Elementen **(Abb. 5.3.10)**. Es sind keine anthropogenen Einflüsse erkennbar. Für Mangan **(Abb. 5.3.11)** und Cobalt **(Anhang 9.1.2.3.2)** müssen lediglich pedogene Verlagerungen angesprochen werden. Besonders in den oberen drei Horizonten des Profils bis in 155 cm Tiefe verlaufen die Tiefenprofile beider Elemente parallel, so daß Kopräzipitationen des Cobalts mit Manganoxiden, besonders in 133 cm Tiefe wahrscheinlich sind.

**Gruppe 5** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen **(Abb. 5.3.10)**, die keine anthropogene Beeinflussung zeigen. Je ein Beispiel eines geogenen bzw. anthropogenen Tiefenprofils zeigt **Abb. 5.3.12** für Antimon und Rubidium. Die Tiefenprofile sind gekennzeichnet durch einen konstanten Verlauf der Konzentrationen mit stärker schwankenden Gehalten unterhalb 150 cm Tiefe. Insbesondere in 280 cm Tiefe werden erhöhte Elementgehalte festgestellt.

**Gruppe 6** besteht nur aus anthropogenen Elementen **(Abb. 5.3.10)**. Abgesehen von der biogenen Anreicherung des Phosphors, Schwefels und Broms und mit Einschränkung des Molybdäns, sind für Cadmium, Zink **(Abb. 5.3.12)** und vor allem Blei **(Abb. 5.3.12)** tatsächlich anthropogene Einträge feststellbar. Diese beschränken sich allerdings auf den Oberboden und werden in ihrer Höhe von geogenen Gehalten, wie sie in knapp 200 cm Tiefe vorliegen, erreicht. Im Gegensatz zur vorigen Gruppe fallen hier in 280 cm Tiefe relativ niedrige Gehalte auf. Auch bei dieser Gruppe wird deutlich, daß sich die geochemische Zusammensetzung des Auenlehms geändert hat.



Abb. 5.3.10: Dendrogramm der Elemente für Kern 189 aus Tangermünde



Abb. 5.3.11: Elementtiefenprofile der Gruppen 1-4 für Kern 189 aus Tangermünde



Abb. 5.3.12: Elementtiefenprofile der Gruppen 5-6 für Kern 189 aus Tangermünde

**Gruppierung der Probentiefen:** Das Dendrogramm **(Abb. 5.3.13)** der Probentiefen des Auenkerns 189 zeigt die vorgenommene Aufteilung in 8 Gruppen. Fast jede einzelne Probentiefe weist eigene typische Elementverhältnisse auf. Dies ist ein Hinweis auf die wechselnde geochemische Zusammensetzung des Auenlehms. Bei diesem Profil ist über die Clusterung der Tiefen nur eine eingeschränkte Zuordnung der Gruppen zu bodengenetischen Merkmalen möglich.

**Gruppe 1** besteht aus Probentiefen, die mit Ausnahme der Probe 130 -131 cm dem MGo-Horizont zugeordnet werden müssen.

**Gruppe 2** besteht nur aus der Probentiefe 155-156 cm. In dieser Probentiefe zeigen Eisen und Arsen ihre maximalen Konzentrationen.

**Gruppe 3** besteht nur aus der Probentiefe 190-191 cm. In dieser Probentiefe zeigen insbesondere Elemente der 2. und 3. Gruppe maximale Konzentrationen.

**Gruppe 4** besteht aus der untersten Probentiefe. Diese Probe gehört zu einer Mudde, die durch höhere Gehalte an Schwefel und Molybdän auffällt (siehe **Anhang 9.1.2.3.2**).

**Gruppe 5** gehört zum Oberboden und ist die oberste Probe dieses Profils. Hier sind schwache anthropogene Einflüsse, wie oben beschrieben, erkennbar. Diese sorgen neben der Anreicherung von Schwefel und Molybdän dafür, daß die oberste Probentiefe von der Clusteranalyse in die Nähe der untersten Probentiefe gestellt wurde, die aus dem Bereich einer Mudde stammte. Da sich der Oberboden nicht wesentlich von den übrigen Probentiefen abhebt, wird für alle Elemente der Median aus dem gesamten Tiefenprofil (Ausnahmen stellen lediglich die Ausreißer dar) ermittelt.

**Gruppe 6** wird aus den Probentiefen 100-101cm und 174-175 cm gebildet. Die Elemente der ersten Gruppe weisen in beiden Tiefen erhöhte Konzentrationen auf.

**Gruppe 7** wird von der Probentiefe 204-205 cm gebildet. Elemente der Gruppen 3, 4, 5 und 6 weisen vereinzelt in dieser Probentiefe erhöhte Konzentrationen auf (**Anhang 9.1.2.3.2**).

**Gruppe 8** wird nur durch die Probentiefe 280-281 cm gebildet. Hier fallen insbesondere die veränderten Elementkonzentrationen von Grupppe 5 zu Gruppe 6 auf. Während bei den Tiefenprofilen von Gruppe 5 unterhalb von 200 cm eine Zunahme der Konzentrationen zu beobachten ist (**Anhang 9.1.2.3.2**), findet in gleicher Probentiefe eine Abnahme der Konzentrationen der Elemente von Gruppe 6 statt. - 145 -



Abb. 5.3.13: Dendrogramm der Probentiefen für Kern 189 aus Tangermünde

# 5.3.6 Regionale geogene Hintergrundwerte im Einflußbereich des Erzgebirges (Tangermünde)

Im Untersuchungsgebiet im Einflußbereich des Erzgebirges ist auf eine pH-Wert-, Kohlenstoff-, Stickstoff- und Korngrößenanalyse verzichtet worden. Durch die bodenkundliche Sondierung konnte jedoch sichergestellt werden, daß in den < 20  $\mu$ m-Fraktionen der Sedimentkerne ein breites Tongehaltsspektrum enthalten war. Auch hier konnten für die zwei Sedimentkerne, die zur Ermittlung der Hintergrundwerte herangezogen wurden, unterschiedlich starke anthropogene Einflüsse festgestellt werden.

Der durch Deichbauwerke vor Überflutung geschützte Kern 189 zeigt praktisch keine anthropogene Beeinflussung in den < 20  $\mu$ m-Fraktionen. Bei Kern 155 beschränkt sich die anthropogene Beinflussung auf die oberen 25 cm. Während im Sedimentkern 189 alle Analysenergebnisse bis auf die Ausreißer zur Hintergrundwertermittlung herangezogen wurden, blieben bei Kern 155 für anthropogene Elemente die Analysenergebnisse der oberen 25 cm unberücksichtigt.

Aufgrund der in **Kap. 5.3.5.1** gewonnenen Ergebnisse werden für das Untersuchungsgebiet im Einflußbereich des Erzgebirges bei Tangermünde regionale geogene Hintergrundwerte berechnet, wie es in **Kap. 4.4** beschrieben wurde. Die Resultate sind in **Tab. 5.3.3** wiedergegeben.

Element	Minima	Maxima	Durchschnitt
	Tangermünde	Tangermünde	Tangermünde
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Li	56	125	79
Be	2,1	4,5	3,7
В	19	53	28
Na	2580	5310	4620
Ma	5920	10300	8100
AI	67800	103000	89700
Р	313	1520	694
s	225	1460	502
к	11300	22700	17300
Ca	5060	10400	7100
Sc	14	21	19
Ti	5360	8080	6190
v	101	168	137
Cr	94	136	117
Mn	102	2520	964
Fe	27700	83000	51200
Co	7 2	33	17
Ni	28		50
0	20	40	30
Zn	70	40	107
<u>211</u> Ga	10	104	26
Ga	1.0	20	20
Ge Ao		2,9	2,3
AS D.	5,4	40	24
Dr Dh	0,2	0,0	2,9
пр С.	100	239	137
Sr V	120	190	150
Y 7-	1/	63	39
	146	400	268
ND	20	29	23
NIO	0,5	1,4	1,0
Ag	0,3	0,5	0,3
Ca	0,1	0,6	0,3
sn	3,1	7,2	3,5
SD	1,2	2,5	1,5
Cs	13	23	18
Ba	468	774	599
La	42	64	50
Ce	76	126	94
Pr	5,3	16	13
Nd	37	56	49
Sm	4,4	10	7,8
Eu	1,5	3,5	2,4
Gd	4	13	10
Tb	0,9	1,7	1,3
Dy	5,4	12	8,8
Ho	0,8	1,9	1,5
Er	2,7	6,0	4,7
Tm	0,3	0,9	0,6
Yb	3,4	6,2	4,7
Lu	0,4	0,9	0,6
Hf	4,3	11	7,3
Та	1,3	1,8	1,6
w	3,3	4,9	3,7
Au	0,002	0,006	0,002
ТІ	0,8	1,1	1,0
Pb	22	35	27
Bi	0,6	0,7	1,3
Th	9,4	19	16
U	4,3	14	7,8

# Tab. 5.3.3: Regionale geogene Hintergrundwerte bei Tangermünde

#### 5.4 Ermittlung von allgemein gültigen Hintergrundwerten für den Elbestrom

# 5.4.1 Beurteilung der gewonnenen Sedimentkerne für die Eignung zur Ableitung geogener Hintergrundwerte

Die Vergleiche der Verläufe der Elementgehalte entsprechend den Tiefenprofilen sowie die Diskussion der Elementgehalte entsprechend der Gruppierung entsprechend der-Probennahmetiefen zeigt, daß in allen Untersuchungsgebieten in Abhängigkeit von ihrer Nutzung und topographischen Lage unterschiedliche anthropogene Einflüsse auf die Sedimente wirken. So ist z.B. der Sedimentkern 87 aus Hradec Králové, der im Untergrund das höchste Alter aufweist, oberflächlich am stärksten belastet, weil er aufgrund seiner Genese in einer Senke liegt, die von jüngeren Hochwässern dieses Jahrhunderts regelmäßig überflutet wird. Anders verhält es sich beispielsweise bei Tangermünde. Der morphologisch tiefliegende Sedimentkern 189 zeigt schwächere anthropogene Beeinflussungen als der hochgelegene Sedimentkern 155, weil er durch Deichbauwerke vor jüngeren, die Belastung verursachenden Hochwässern geschützt wird.

Die Auswertung der Tiefenprofile bestätigt, daß meist eine Gruppierung der Elemente in geogene, pedogen verlagerbare und anthropogen angereicherte Elemente möglich ist, wobei deutlich wird, daß nicht alle als anthropogen bezeichneten Elemente in den Tiefenprofilen einen anthropogenen Eintrag erkennen lassen. Außerdem kann für die meisten Tiefenprofile festgestellt werden, daß durch die Gruppierung der Probentiefen bodengenetische Prozesse erfaßt werden. Insbesondere können grundwasserbeeinflußte Horizonte mit überwiegend oxischem Milieu von den Horizonten mit überwiegend reduzierendem Milieu getrennt werden. Besonders in den Go-Horizonten kommt es durch spezifische Bindungen und Kopräzipitationserscheinungen zu Anreicherungen von Metallen und Phosphor. Besonders wichtig ist, daß anthropogene Einflüsse erkannt und bei der Hintergrundwertermittlung berücksichtigt werden können. In allen untersuchten Tiefenprofilen lassen sich die anthropogenen Beeinflussungen gut ausgrenzen. Der Einfluß des mittelalterlichen Bergbaus konnte nicht erkannt werden, bzw. es liegen aus den entsprechenden Profilbereichen (Kern 135 aus Roudnice) keine Datierungsergebnisse vor. Um eine Beurteilung der rezenten Gewässerbelastung vorzunehmen, ist das auch nicht erforderlich, weil der Eintrag von Metallen aus den mittelalterlichen Halden noch immer anhält. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß unter Ausgrenzung der anthropogen überprägten Profilbereiche alle Sedimentkerne für die Ermittlung von Hintergrundwerte geeignet sind.

Für die Ermittlung der Hintergrundwerte wurden zunächst die Mediane aus den anthropogen unbeeinträchtigten Profilbereichen der einzelnen Sedimentkerne ermittelt (siehe **Kap. 4.4**). Die Ermittlung von Zentralwerten erfolgt bei kleinen Meßserien am besten über die Bildung von Medianen, weil dabei die Randwerte weniger ins Gewicht fallen (Doerffel (1990)). Aus den Medianen der einzelnen Kerne wurde schließlich ein Durchschnittswert ermittelt, welcher rechnerisch den regionalen geogenen Hintergrundwert ergibt. In **Tab. 5.4.1** sind die drei regionalen geogenen Hintergrundwerte sowie die dazugehörigen Minimum- und Maximumwerte nebeneinandergestellt (s. **Tab. 5.1.6**, **Tab 5.2.3**, **Tab 5.3.3**).

Für Elemente, die sich weder als pedogen umgelagert noch anthropogen angereichert zeigten (geogene Elemente), wurde der Median über das gesamte Tiefenprofil ermittelt. Für die pedogen beeinflußten oder anthropogen angereicherten Elemente blieben aufgrund der größten Anreicherungen die Oberböden, bzw. die von der Clusterung der Probentiefen als anthropogen beeinflußt erkannten Bereiche unberücksichtigt. Des Weiteren blieben Bereiche unberücksichtigt, die in ihrer geochemischen Zusammensetzung vom typischen Auenlehm abwichen (siehe Sedimente der Auenkerne 108 und 135 aus Roudnice). Für die pedogenen Elemente (Elemente, die aufgrund ihrer Mobilität bodengenetische Prozesse erkennen lassen) gilt, daß der "Hintergrundwert" nicht den natürlichen geochemischen Wert der Minerale widerspiegelt. Er ist vielmehr eine Angabe der natürlicherweise in den Böden vorkommenden Elementkonzentrationen. Die Tiefenprofile für die Elemente Silber und Gold waren nie vollständig, da die Konzentrationen oftmals unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Sie wurden bei den Clusteranalysen nicht berücksichtigt. Die Ermittlung der Hintergrundwerte erfolgte entsprechend der Vorgehensweise für anthropogene Elemente.

Element	Minima	Maxima	Durchschnitt	Minima	Maxima	Durchschnitt	Minima	Maxima	Durchschnitt
	Hradec Králové	Hradec Králové	Hradec Králové	Roudnice	Roudnice	Roudnice	Tangermünde	Tangermünde	Tangermünde
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Li	67	104	82	51	92	76	56	125	79
Ве	3,0	5,0	4,0	3,8	5,0	4,2	2,1	4,5	3,7
В	77	118	94	24	88	52	19	53	28
Na	3800	7420	5660	4950	8740	6150	2580	5310	4620
Mg	9480	12500	11100	8280	14100	11000	5920	10300	8100
AI	76100	97900	87500	79600	110000	88700	67800	103000	89700
Р	272	1120	625	149	1210	618	313	1520	694
S	174	2590	981	294	5700	474	225	1460	502
К	19800	31700	24600	18300	22800	20100	11300	22700	17300
Ca	3650	7790	6240	7620	11100	9410	5060	10400	7100
Sc	14	19	17	17	21	20	14	21	19
Ti	4250	6630	5700	5150	7110	5850	5360	8080	6190
v	105	146	125	115	155	132	101	168	137
Cr	98	125	110	109	134	124	94	136	117
Mn	247	2970	661	269	2280	927	102	2520	964
Fe	27900	54000	39300	36000	61700	52500	27700	83000	51200
Co	13	26	17	14	31	22	7,2	33	17
Ni	44	62	52	48	64	57	28	66	50
Cu	23	38	31	30	42	35	24	40	30
Zn	124	187	161	136	183	162	73	164	127
Ga	17	39	23	20	40	25	19	32	26
Ge	1,9	2,7	2,3	1,6	2,6	2,3	1,9	2,9	2,3
As	15	50	28	6	30	22	5,4	45	24
Br	1,0	12	4,1	0,7	17	3,8	0,2	8,8	2,9
Rb	145	195	170	132	177	153	100	239	137
Sr	101	154	122	92	145	125	125	190	150
Y	23	49	37	31	45	40	17	63	39
Zr	143	451	296	264	391	325	146	400	268
Nb	14	26	20	14	22	21	20	29	23
Мо	0,3	3,6	0,8	0,3	3,0	0,8	0,5	1,4	1,0
Ag	0,2	0,5	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,5	0,3
Cd	0,2	1,3	0,6	0,1	0,8	0,4	0,1	0,6	0,3
Sn	4,7	10	6,3	4,7	5,5	4,9	3,1	7,2	3,5
Sb	1,2	2,7	1,9	1,1	1,9	1,6	1,2	2,5	1,5
Cs	12	18	15	9	15	13	13	23	18
Ba	496	695	577	532	714	616	468	774	599
La	33	58	44	46	58	53	42	64	50
Ce	64	115	88	91	117	103	76	126	94
Pr	7,2	15	12	11	16	14	5,3	16	13
Nd	28	56	42	42	55	50	37	56	49
Sm	5,8	13	10	8,6	12,9	10,9	4,4	10	7,8
Eu	1,2	3	2,0	2,0	3	2	1,5	3,5	2,4
Gd	5,5	12	9,5	8,2	12,4	10,6	4	13	10
Tb	0,7	2	1,2	1,1	2	1,4	0,9	1,7	1,3
Dy	5,6	11	8,6	7,0	10,0	8,9	5,4	12	8,8
Но	0,9	1,7	1,3	1,1	1,5	1,4	0,8	1,9	1,5
Er	3,2	6,4	4,9	3,2	5,8	5,0	2,7	6,0	4,7
Tm	0,4	0,7	0,6	0,4	0,6	0,5	0,3	0,9	0,6
Yb	2,9	5,8	4,4	3,7	5,5	4,8	3,4	6,2	4,7
Lu	0,4	0,7	0,6	0,5	0,6	0,6	0,4	0,9	0,6
Hf	4,0	12	7,9	7,2	10,4	8,8	4,3	11	7,3
Та	1,1	2,1	1,5	1,2	1,6	1,4	1,3	1,8	1,6
W	2,9	5,3	3,8	2,5	3,5	3,3	3,3	4,9	3,7
Au	0,001	0,007	0,003	0,002	0,009	0,003	0,002	0,006	0,002
TI	0,8	1,2	1,0	0,6	1,1	0,9	0,8	1,1	1,0
Pb	26	47	36	16	28	23	22	35	27
Bi	0,5	1,2	0,8	0,5	0,8	0,6	0,6	0,7	1,3
Th	11	18	14	11	17	14	9,4	19	16
U	4.4	7.6	5.8	3.5	8.3	5.8	4.3	14	7.8

# Tab. 5.4.1: Vergleich der regionalen geogenen Hintergrundwerte des Elbetals mit Angabe der jeweiligen Minima- und Maxima-Werte

### 5.4.2 Regionale Einflüsse

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß es unter der Berücksichtigung von natürlichen Minimal- und Maximalwerten nur geringe regionalen Einflüsse auf die Verteilung der Elemente gibt. Unter ausschließlicher Betrachtung des Durchschnittswertes, der aus den Medianen der einzelnen Auensedimentkerne gebildet wurde, zeigen einige Elemente Unterschiede zwischen den Regionen. Dazu zählen z. B. Bor, Schwefel, Calcium, Mangan, Cadmium, Zinn und Blei.

Die Uniformität der Auensedimente wird durch die Größe des Einzugsgebietes der Elbe, aber auch schon durch die Größe der betrachteten drei Teileinzugsgebiete begründet. Das Elbtal ist als Sammelbecken für vielerlei Sedimente zu betrachten. Um so mehr Sedimente ins Elbtal erodiert werden, umso stärker werden regionale Einflüsse ausgeglichen.

Bei Hradec Králové gibt es gegenüber den anderen Regionen um mehr als 30 % erhöhte Gehalte für Bor, Schwefel, Cadmium, Zinn und Blei. Die hohen Schwefelgehalte sollten nicht überbewertet werden, da sie stets vom Gehalt an organischer Substanz abhängig sind.

Bei Roudnice wurden noch um mehr als 30 % erhöhte Hintergrundwerte für die Elemente Calcium und Mangan ermittelt. Auch die hohen Mangangehalte sollten nicht überbewertet werden, da Mangan als leicht verlagerbares und von den hydrologischen Verhältnissen abhängiges, leicht anzureicherndes Element gilt.

Bei Tangermünde liegt nur der geogene Urangehalt um 30 % über dem der anderen Regionen. Ansonsten fällt bei Tangermünde gegenüber den anderen Regionen der um mehr als 30 % erniedrigte Hintergrundwert von Bor sowie z.B. der niedrigste Cadmiumwert auf.

#### 5.4.3 Geogene Hintergrundwerte für den gesamten Elbestrom

Aufgrund der dargestellten Uniformität der Auensedimente wird ein Elbe-Hintergrundwert (exklusive der Tideelbe, da dort Regionalität aufgrund der elbeaufwärtstransportierten Nordseesedimente weiterhin Berücksichtigung finden muß; siehe **Tabelle 5.5.1**) ermittelt. Der Elbe-Hintergrundwert **(Tab. 5.4.2)** läßt sich aus dem Durchschnittswert der drei regionalen geogenen Hintergrundwerte ermitteln. Auch für die Minimum- und Maximumwerte wurden die Ergebnisse aus den drei Regionen zugrunde gelegt. Eine um mehr als 30 %ige Abweichung von diesem Durchschnittswert ist nur bei den regionalen Hintergrundwerten von Bor und Schwefel zu beobachten. Für die Schwefelwerte gelten die oben genannten Bedenken. Für Cadmium, Zinn und Blei gilt, daß die tolerablen Abweichungen von 30 % vom Elbehintergrundwert meist eingehalten werden. Für diese Elemente sollten besser die regionalen geogenen Hintergrundwerte angewandt werden.

Besonders interessant ist, daß sich die regionalen Hintergrundwerte und der Elbe-Hintergrundwert für viele Elemente von dem Internationalen Tongesteinsstandard unterscheiden. Dabei zeigt sich die begrenzte Anwendbarkeit allgemeingültiger Elementstandards. **Tab. 5.4.3** gibt die prozentuale Abweichung der Hintergrundwerte von den Turekian & Wedepohl-Werten wieder. In **Tab. 5.4.3** sind regionale Hintergrundwerte und Elbe-Hintergrundwerte gekennzeichnet, die um mehr als 30 % vom Internationalen Tongesteinsstandard abweichen. So wurden beispielsweise Chrom-, Zink-, Arsen-, Silber-, Cadmium- und Bleibelastungen entlang der gesamten Elbe, mindestens aber regional, stark überschätzt. Im Gegensatz dazu wurden Kupfer-, Molybdän- und Zinnbelastungen mindestens regional zu niedrig bewertet.

	Geogene Hinterg	rundwerte (regio	nal)	Geogene Hinterg	ene Hintergrundwerte der Elberegion (Elbe-GHW)				
	Hradec Králové.	Roudnice	Tangermünde	Elbe-GHW	Maximum	Minimum	Maximum	Minimum	
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[prozent. Abweichu	ung vom Elbe-GHW]	
Li	82	76	79	79	125	51	59	-36	
Be	4,0	4,2	3,7	3,9	5,0	2,1	27	-46	
B	94	52	28	58	118	19	104	-68	
Na	5660	6150	4620	5470	8/40	2580	60	-53	
Ng	87500	11000	8100	10100	14100	5920	40	-41	
	625	618	69700	646	1520	149	135	-23	
S	981	474	502	652	5700	174	774	-73	
ĸ	24600	20100	17300	20700	31700	11300	53	-45	
Ca	6240	9410	7100	7590	11100	3650	46	-52	
Sc	17	20	19	19	21	14	14	-27	
Ti	5700	5850	6190	5910	8080	4250	37	-28	
V	125	132	137	131	168	101	28	-23	
Cr	110	124	117	117	136	94	16	-20	
Mn	661	927	964	851	2970	102	249	-88	
Fe	39300	52500	51200	47600	83000	27700	74	-42	
Co	17	22	17	19	33	7,2	78	-62	
Ni	52	57	50	53	66	28	25	-47	
Cu	31	35	30	32	42	23	32	-29	
Zn	161	162	127	150	187	73	25	-51	
Ga	23	25	26	25	40	17	61	-31	
Ge	2,3	2,3	2,3	2,3	2,9	1,6	27	-29	
As	28	22	24	24	50	5,4	107	-78	
Br	4,1	3,8	2,9	3,6	17	0,2	357	-93	
Rb	170	153	137	153	239	100	56	-34	
Sr	122	125	150	132	190	92	44	-30	
Υ 7-	37	40	39	38	63	1/	52	-54	
ZI Nb	290	<u> </u>	200	290	451	143	35	-52	
Mo	0.8	0.8	1.0	0.0	29	14	323	-33	
An	0,0	0.4	0.3	0,3	0,0	0,0	56	-36	
Cd	0,6	0.4	0.3	0.4	1.3	0,2	199	-83	
Sn	6.3	4.9	3.5	4.9	9.5	3 1	94	-37	
Sb	1.9	1.6	1.5	1.7	2.7	1.1	65	-32	
Cs	15	13	18	15	23	8,7	53	-43	
Ba	577	616	599	598	774	468	30	-22	
La	44	53	50	49	64	33	30	-32	
Се	88	103	94	95	126	64	32	-32	
Pr	12	14	13	13	16	5,3	24	-59	
Nd	42	50	49	47	56	28	20	-39	
Sm	10	11	7,8	9,5	13	4,4	35	-54	
Eu	2,0	2,4	2,4	2,2	3,5	1,2	57	-45	
Gd	9,5	11	9,7	9,9	13	4,4	36	-56	
1b	1,2	1,4	1,3	1,3	1,7	0,7	29	-43	
Dy	8,6	8,9	8,8	8,8	12	5,4	31	-38	
HO	1,3	1,4	1,5	1,4	1,9	0,8	40	-46	
Tm	4,9	5,0	4,7	4,9	0,4	2,7	52	-45	
Yh	0,0	0,5	0,0	0,0	0,9	0,3	34	-41 ,26	
	0.6	<u> </u>	0.6		0,2	0.4	45	-38	
Hf	7.9	8.8	7.3	8.0	12	<u> </u>	51	-50	
Та	1.5	1 4	1.6	1.5	21		37	-27	
Ŵ	3.8	3.3	3.7	3.6	5.3	2.5	49	-31	
Au	0.003	0.003	0.002	0.003	0.009	0.001	189	-52	
TI	1.0	0.9	1.0	1.0	1.2	0.6	24	-34	
Pb	36	23	27	29	47	16	65	-45	
Bi	0,8	0,6	0,7	0,7	1,3	0,5	87	-32	
Th	14	14	16	15	19	9	30	-36	
U	5,8	5,8	7,8	6,5	14	3,5	113	-46	

# Tab.5.4.2: Geogene Hintergrundwerte (GHW): Minima- und Maxima-Werte im<br/>Vergleich zu regionalen GHW

Li Be B Na	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]
Li Be B Na	66	[IIIg/Kg] 70	[ 70 ]	[ 70 ]	[ 70 ]	70
Be B Na	00		25	15	20	20
B Na		3.9	32	38	22	31
Na	100	58	-6	-48	-72	-42
	9600	5470	-41	-36	-52	-43
Mg	15000	10100	-26	-26	-46	-33
AI	80000	88600	9	11	12	11
Р	700	646	-11	-12	-1	-8
S	2400	652	-59	-80	-79	-73
К	26600	20700	-7	-24	-35	-22
Ca	22100	7590	-72	-57	-68	-66
Sc	13	19	31	51	50	44
Ti	4600	5910	24	27	35	29
V	130	131	-3	2	5	1
Cr	90	117	22	37	30	30
Mn	850	851	-22	9	13	0
Fe	47200	47600	-17	11	8	1
CO	19	19	-9	16	-10	-1
	68	53	-23	-16	-26	-22
Zn	45	32	-30	-22	-34	-29
<u>دا</u> ا 6م	95	150	09	/ 1	34	20
Ge	19	20	<u> </u>	29	39	29
Δe As	1.3	2,3	114	65	81	87
Br	4	3.6	1	-4	-27	-10
Bb	140	153	21	9	-2	9
Sr	300	132	-59	-58	-50	-56
Y	26	38	41	52	48	47
Zr	160	296	85	103	67	85
Nb	11	21	80	87	112	93
Мо	2,6	0,9	-69	-71	-61	-67
Ag	0,07	0,3	355	425	372	384
Cd	0,3	0,4	96	27	-5	39
Sn	6	4,9	4	-18	-41	-18
Sb	1,5	1,7	24	8	-1	10
Cs	5	15	199	162	250	204
Ba	580	598	0	6	3	3
La	49	49	-10	8	3	0
Ce	96	95	-8	8	-2	-1
Pr	5,6	13	116	153	124	131
Na	24	47	/5	107	103	95
SIII Fu	Ю ч	9,5	63	140	31	59
Gd	6.4	2,2	90	65	51	55
Th	1	5,9	20	36	34	30
Dv	4.6	8.8	87	93	91	90
Ho	1 2	1 4	12	13	21	16
Er	2.5	4.9	95	102	86	94
Tm	0.2	0.6	185	169	203	186
Yb	2,5	4,6	76	92	87	85
Lu	0,7	0,6	-15	-18	-10	-14
Hf	2,8	8,0	182	213	160	185
Та	0,8	1,5	87	76	98	87
W	1,8	3,6	111	82	104	99
TI	1,4	1,0	-29	-35	-30	-32
Pb	20	29	82	13	35	43
Th	12	15	20	19	31	23
11	3,7	6,5	58	56	110	75
0		_				
0			Abweichung	+30% vom T&W		
0			Abweichung =	±30% vom T&W 30% vom T&W		

# Tab. 5.4.3: Prozentuale Abweichung der GHW von den Turekian u. Wedepohl-Werten

### 5.5 Ableitung von Zielvorgaben auf der Basis der geogenen Hintergrundwerte für ein Klassifizierungssystem von Sedimenten und Schwebstoffen in der Elbe

Hintergrundwerte stellen eine qualitätsneutrale, rein geochemische Bewertungsgrundlage dar. Im Gegensatz dazu sind die meisten Qualitätsanforderungen in Form von Qualitätszielen oder Zielvorstellungen von Wertvorstellungen geprägt. Hintergrundwerte sind eine geeignete Grundlage zur Festlegung des Referenzzustandes und nur in Ausnahmefällen zur Ableitung von **Qualitätszielen oder Zielvorgaben** geeignet (Irmer (1997)).

Eine derartige Ausnahme betrifft die Zielvorgaben für Schwermetalle zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaften. Schudoma (1994) hat im Rahmen eines Auftrages des BLAK QZ (Bund/Länder-Arbeitskreises "Qualitätsziele") herausgestellt, daß die NOEC-Werte (No Observation Effect Concentration) für empfindliche Arten der aquatischen Lebensgemeinschaften im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentrationen in Fließgewässern liegen und Zielvorgaben (90-Perzentilwerte) in Höhe des doppelten oberen Hintergrundwertes aufgestellt.

Irmer (1997) verwendet zur Ableitung der Zielvorgaben das Vierfache der mittleren bzw. das Doppelte der maximalen Auslenkung gegenüber der Hintergrundbelastung. Auch die ARGE ELBE formuliert ähnliche Zielvorgaben, die im doppelten bis vierfachen Bereich des Hintergrundwertes liegen. Sowohl Schudoma (1994) als auch Irmer (1997) verwenden bei der Ableitung von Zielvorgaben Hintergrundwerte aus dem Bund/Länder Meßprogramm für die Nordsee (1984). Irmer (1997) resümiert, daß bei der Ableitung von Zielvorgaben regionalspezifische und flußgebietsbezogene Hintergrundwerte Berücksichtigung finden sollten, was insbesondere der Vergleich der ARGE ELBE-Hintergrundwerte (Stachel & Lüschow (1996)) mit den im Rahmen dieses Projektes ermittelten Hintergrundwerten bestätigt (**Tab. 5.5.1**).

Im Rahmen eines F&E-Vorhabens hat die ARGE ELBE Ende der 80er Jahre bereits Beurteilungskriterien auf Basis der natürlichen Grundbelastung für den Tideelbe- und unteren Mittelelbebereich entwickelt. Das ARGE ELBE Klassifizierungssystem für Sedimente, beruhend auf der Grundlage von Hintergrundwerten, ist in Stachel & Lüschow (1996) dargestellt und in **Tabelle 5.5.1** wiedergegeben. Zusätzlich sind die neuen, in dieser Arbeit ermittelten, Hintergrundwerte für den Elbestrom in der Tabelle aufgenommen worden.

Es zeigt sich, daß für den gesamten Elbestrom mittels des ARGE-Klassifizierungssystems nicht für alle Metalle die Zielvorgaben der Gewässergüteklasse II eingehalten werden können. Insbesondere bei den Elementen Chrom, Nickel und Arsen liegen die natürlichen Hintergrundwerte bereits über den Zielvorgaben der Gewässergüteklasse II.

Während die ARGE-ELBE in ihrem siebenstufigen Klassifizierungssystem eine weitere Abstufung aufgrund von Erfahrungswerten vornimmt, ergeben sich in dem ebenfalls siebenstufigen Klassifizierungssystem bei Irmer (1997) die nachfolgenden Stufen aus der Potenzierung des Zielvorgabenwertes zur Basis 2.

Metall	GHW*	GHW	1	1-11	ll II	11-111	III	III-IV	IV
	ARGE	ELBE			(ZV**)				
	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]
Hg	0,2-0,4	< 0,3	GHW	<0,5	<0,8	<5	<10	≤25	>25
Cd	0,2-0,4	0,4	GHW	<0,5	<1,2	<5	<10	≤25	>25
Pb	25-30	29	GHW	<50	<100	<150	<250	≤500	>500
Cu	20-30	32	GHW	<40	<60	<150	<250	≤500	>500
Zn	90-110	150	GHW	<150	<200	<500	<1000	≤2000	>2000
Cr	60-80	117	GHW	<90	<100	<150	<250	≤500	>500
Ni	10-30	53	GHW	<40	<50	<150	<250	≤500	>500
As	3-5	24	GHW	<10	<20	<40	<70	≤100	>100

 

 Tab. 5.5.1:Einordnung der neuen geogenen Hintergrundwerte des Elbestroms (GHW Elbe) in das Klassifizierungssystem der ARGE-ELBE

\*GHW: Geogener Hintergrundwert; \*\*Zielvorgabe; grau gekennzeichnet sind die Felder, in denen die neu ermittelten geogenen Hintergrundwerte des Elbstroms liegen

Aufgrund der Ermittlung der regionalen Hintergrundwerte und des Elbe-Hintergrundwertes für den Ober- und Mittellauf der Elbe wird ein neues Klassifizierungssystem für Sedimente und Schwebstoffe vorgeschlagen. Es wurde bereits in **Kapitel 5.4** darauf hingewiesen, daß für die meisten Elemente unter Berücksichtigung der natürlichen Maximalkonzentrationen Regionalität vernachlässigt werden kann. Da die Tideelebe in dieser Arbeit nicht untersucht wurde, wird hier ein neues Klassifizierungssystem für den Elbestrom von der Quelle bis zum Geesthachter Wehr diskutiert.

Auch in diesem System wird eine siebenstufige Klassifizierung vorgenommen **(Tab. 5.5.2)**. Die Gewässergüteklasse I, das Leitbild, entspricht den neuen geogenen Hintergrundwerten des Elbe-Ober- und Mittellaufes. Gewässergüteklasse I-II entspricht den natürlich vorkommenden Maximalwerten, die in der < 20  $\mu$ m -Fraktion aus Auenböden ermittelt wurden. Die Zielvorgaben (Gewässergüteklasse II) werden auf das Vierfache des Hintergrundwertes festgelegt. Vereinzelt sollte bei ökotoxikologisch relevanten Metallen wie z. B. bei Arsen die Zielvorgabe in der Gewässergüteklasse I-II liegen. In den Fällen, wo der natürliche Maximalwert das Vierfache des Durchschnittswertes übersteigt (z. B. Molybdän), wird dennoch empfohlen, die Zielvorgabe in der Gewässergüteklasse I-II zu belassen. Hier müssen weitere Untersuchungen folgen, um eine abschließende Diskussionsgrundlage zu erhalten. Die weitere Abstufung erfolgt entsprechend Irmer (1997) durch Potenzierung zur Basis 2.

Es sei schließlich noch einmal betont, daß es sich hierbei um eine rein geochemische Klassifizierung handelt. Das Klassifizierungssystem ist in **Tabelle 5.5.2** dargestellt. In Tabelle 5.5.2 sind leere Felder enthalten, wo aufgrund des Multiplikationssystems rechnerisch unrealistische Werte produziert würden.

Element	I	1 - 11	1	11 - 111	Ш	III - IV	IV
	Elbe-GHW	Elbe-GHW	(ZV**)				
		Maximalgehalt					
	[ma/ka]	[ma/ka]	[ma/ka]	[ma/ka]	[ma/ka]	[ma/ka]	[ma/ka]
Li	79	≤ 125 ≤	316	≤ 632	≤ 1260	≤ 2530	≥ 2530
Be	3.9	≤ 5.0 ≤	16	≤ 31	≤ 63	<u>≤ 126</u>	≥ 126
B	58	<u>≤ 118</u> ≤	233	<u>≤ 465</u>	≤ 930	≤ 1860	≥ 1860
Na	5470	≤ 8740 ≤	21880	≤ 43800	≤ 87500	≤ 175000	≥ 175000
Ma	10100	< 14100 <	40400	< 80800	< 162000	< 323000	> 323000
AI	88600	< 110000 <	354000	< 709000		_ 010000	_ 010000
P	646	< 1520 <	258	< 5170	< 10300	< 20700	> 20700
S	652	< 5700 <	2610	< 5220	< 10400	< 20900	> 20900
ĸ	20700	< 31700 <	82800	< 166000	< 331000	< 662000	> 662000
Ca	7590	≤ 11100 ≤	30400	≤ 60700	≤ 121000	≤ 243000	≥ 243000
Sc	19	≤ 21 ≤	75	≤ 149	≤ 299	≤ 598	≥ 598
Ti	5910	<u>≤ 8080</u> ≤	23600	≤ 47300	≤ 94600	≤ 189000	≥ 189000
v	131	≤ 168 ≤	526	≤ 1052	< 2100	≤ 4210	≥ 4210
Cr	117	≤ 136 ≤	467	≤ 934	≤ 1870	≤ 3740	≥ 3700
Mn	851	≤ 2970 ≤	3402	≤ 6810	≤ 13600	≤ 27200	≥ 27200
Fe	47600	≤ 83000 ≤	190000	≤ 389000	≤ 760000		
Со	19	≤ 33 ≤	75	≤ 150	≤ 301	≤ 601	≥ 601
Ni	53	<u>≤ 66</u> <	212	≤ 425	≤ <b>849</b>	≤ 1700	≥ 1670
Cu	32	≤ 42 <	129	≤ 257	≤ 514	≤ 1030	≥ 1030
Zn	150	< 187 <	600	≤ 1200	< 2400	≤ 4800	≥ 4800
Ga	25	≤ 40 ≤	98	≤ 197	≤ 394	≤ 787	≥ 787
Ge	2.3	≤ 2.9 ≤	9	≤ 18	≤ 37	≤ 74	≥ 74
As	24	<u>&lt; 50</u> <	97	≤ 194	< 389	< 778	≥ 778
Br	3.6	≤ 17 ≤	14	≤ 29	<u>≤ 58</u>	≤ 116	≥ 116
Rb	153	≤ 239 ≤	612	<u>≤</u> 1220	≤ 2450	≤ 4900	≥ 4900
Sr	132	<u>≤ 190</u> ≤	529	≤ 1060	≤ 2120	≤ 4200	≥ 4200
Y	38	≤ 63 ≤	153	≤ 306	≤ 612	≤ 1200	≥ 1220
Zr	296	≤ 451 ≤	1190	≤ 2370	≤ 4740	≤ 9500	≥ 9500
Nb	21	≤ 29 ≤	85	≤ 170	≤ 339	≤ 679	≥ 679
Мо	0,9	≤ 3,6 ≤	3	≤ 7	≤ 14	≤ 27	≥ 27
Aq	0,3	≤ 0,5 ≤	1	≤ 3	≤ 5	≤ 11	≥ 11
Cd	0,4	<u>≤ 1,3 ≤</u>	2	<u>≤</u> 3	≤ 7	<u>≤ 13</u>	≥ 13
Sn	4,9	≤ 9,5 ≤	20	≤ 39	≤ 78	≤ 157	≥ 157
Sb	1,7	≤ 2,7 ≤	7	≤ 13	≤ 26	≤ 53	≥ 53
Cs	15	≤ 23 ≤	61	≤ 122	≤ 243	≤ 486	≥ 486
Ba	598	≤ 774 ≤	2390	≤ 4780	≤ 9560	≤ 19100	≥ 19100
La	49	≤ 64 ≤	196	≤ 392	≤ 785	≤ 1570	≥ 1570
Ce	95	≤ 126 ≤	380	≤ 761	≤ 1520	≤ 3040	≥ 3040
Pr	13	≤ 16 ≤	52	≤ 103	≤ 207	≤ 413	≥ 413
Nd	47	≤ 56 ≤	187	≤ 374	≤ 749	≤ 1500	≥ 1500
Sm	9,5	≤ 13 ≤	38	≤ 76	≤ 152	≤ 305	≥ 305
Eu	2,2	≤ 3,5 ≤	9	≤ 18	≤ 36	≤ 72	≥ 72
Gd	9,9	≤ 13 ≤	40	≤ 79	≤ 159	≤ 317	≥ 317
Tb	1,3	≤ 1,7 ≤	5	≤ 10	≤ 21	≤ 42	≥ 42
Dy	8,8	≤ 12 ≤	35	≤ 70	≤ 140	≤ 280	≥ 280
Но	1,4	≤ 1,9 ≤	6	≤ 11	≤ 22	≤ 44	≥ 44
Er	4,9	≤ 6,4 ≤	19	≤ 39	≤ 78	≤ 156	≥ 156
Tm	0,6	≤ 0,9 ≤	2	≤ 5	≤ 9	≤ 18	≥ 18
Yb	4,6	≤ 6,2 ≤	18	≤ 37	≤ 74	≤ 148	≥ 148
Lu	0,6	≤ 0,9     ≤	2	≤ 5	≤ 10	≤ 19	≥ 19
Hf	8,0	<u>≤ 12</u> ≤	32	≤ 64	≤ 128	≤ 255	≥ 255
Та	1,5	≤ 2,1 ≤	6	≤ 12	≤ 24	≤ 48	≥ 48
W	3,6	≤ 5,3 ≤	14	≤ 29	≤ 57	≤ 115	≥ 115
Hg	< 0,3	<u>≤ 0,3 </u> ≤	1,2	<u>≤ 2,4</u>	<u>≤ 4,8</u>	<mark>≤ 9,6</mark>	≥ 10,0
TI	1,0	≤ <u>1,2</u> ≤	4	≤ 8	<u>≤ 1</u> 5	<u>≤ 3</u> 1	≥ <u>3</u> 1
Pb	29	<u>≤ 47</u> ≤	115	<mark>≤ 229</mark>	<mark>≤ 459</mark>	<mark>≤ 918</mark>	≥ 918
Th	15	≤ 19 ≤	59	≤ 118	≤ 236	≤ 473	≥ 473
U	6,5	≤ 14 ≤	26	≤ 52	≤ 103	≤ 207	≥ 207
				-			

Tab. 5.5.2: Klassifizierungssystem mit neuen Hintergrundwerten

Geogene Hintergrundwerte des Elbestroms Zielvorgaben Metalle des ARGE-Elbe-Klassifizierungssystems

# 6 Zusammenfassung Teil I: Geogene Hintergrundwerte in Elbesedimenten

Es wurden in diesem Projekt geogene Hintergrundwerte für fast 60 Elemente aus Auenböden für rezente Sedimente der Elbe von der Quelle bis zum Geesthachter Wehr ermittelt. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf drei Teileinzugsgebiete der Elbe: das Riesengebirge, das Moldaueinzugsgebiet und das Erzgebirge inklusive des Muldeund Saaleeinflusses, um der regional spezifischen Hintergrundbelastung Rechnung zu tragen. Durch eine bodenkundliche Sondierung und durch Auswertung historischen Kartenmaterials konnten geeignete Probennahmestellen für die Ermittlung von Hintergrundwerten festgelegt werden.

Entscheidend dabei ist das Alter der Sedimentschichten, aus denen die Elementgehalte bestimmt und die Hintergrundwerte abgeleitet werden. Durch die Ergebnisse von <sup>14</sup>C-Datierungen an pflanzlichen Großresten und Sedimenten wird die Auswahl der Probennahmepunkte unterstützt. In Hradec Králové ließ sich hieraus das Alter einzelner Mäander bestimmen.

Für die Ermittlung der Hintergrundwerte wurden zunächst die Elementtiefenprofile ausgewertet, um anthropogen überprägte Bereiche auszuschließen. Eine Gruppierung der Probentiefen anhand ähnlicher Verhältnisse der Elementkonzentrationen macht deutlich, welche Bereiche des Bodens anthropogen überprägt sind oder in welchen Schichten Schichten eine für den rezenten Auenlehm untypische geochemische Zusammensetzung vorliegt. Diese Schichten wurden bei der Hintergrundwertermittlung ebenfalls nicht herangezogen. Es wurde anschließend für jedes Element und für jeden Sedimentkern im anthropogen unbeeinflußten Bereich der Median errechnet. Es muß der Median ermittelt werden, da eine Normalverteilung der Analysendaten nicht gewährleistet ist. Der Median gibt den Hintergrundwert für den jeweiligen Probennahmeort wieder. Der regionale Hintergrundwert wird dann als Durchschnitt der einzelnen Hintergrundwerte aller Sedimentkerne eines Untersuchungsgebietes errechnet.

Bei der Ermittlung der Hintergrundwerte wurde deutlich, daß geogene, rein mineralisch bedingte Hintergrundwerte nicht für alle Elemente bestimmbar sind. Das gilt insbesondere für Phosphor, Molybdän und Arsen, die als Anionen im Boden spezifisch von Eisen- und Manganoxiden besonders in den Gr-Go-M- Übergangshorizonten angereichert werden. Gleiches wurde vereinzelt auch für Bor und Kobalt festgestellt. Auch bei Schwefel, Uran und Cadmium wurden geogene Gehalte pedogen überprägt. Diese Horizonte wurden bei der Gruppierung der Probennahmetiefen zusammengefaßt. Da es sich bei diesen Konzentrationen um natürliche Elementkonzentrationen handelt, flossen sie bei der Ermittlung der Hintergrundwerte mit ein. Der Einfluß auf den Median ist allerdings in den meisten Fällen gering.

Es zeigte sich, daß zur Beurteilung rezenter Sedimente und Schwebstoffe Elbe-charakte-

ristische Hintergrundwerte herangezogen werden müssen. Die ermittelten Hintergrundwerte weichen teilweise stark vom Internationalen Tongesteinstandard ab. Besonders die anthropogenen Elemente Zink, Arsen, Silber, Cadmium, Kupfer, Molybdän und Blei, Wolfram und Uran sowie einige andere wurden falsch beurteilt.

Die Regionalität der geogenen Hintergrundwerte zeigt sich nur für einige, darunter aber anthropogene Elemente wie Bor, Cadmium und Zinn sowie eingeschränkt Blei und Uran. Da aber unter Berücksichtigung der natürlichen Maximalkonzentrationen nicht von regional unterschiedlichen Elementkonzentrationen ausgegangen werden kann, ist es gerechtfertigt einen Gesamtelbe-Hintergrundwert (exklusive Tideelbe) anzulegen. Die genaueste Beurteilungsgrundlage stellen jedoch die neuen regionalen geogenen Hintergrundwerte dar.

Die Einordnung der neuen Hintergrundwerte in das Klassifizierungssystem der ARGE Elbe hat gezeigt, daß für einige Elemente wegen ihrer hohen natürlichen Hintergrundwerte die Zielvorgaben der Gewässergüteklasse II nicht eingehalten werden können. Dies gilt insbesondere für die Elemente Cr, Ni und As. Die neu ermittelten Hintergrundwerte sollten somit die Basis für ein neues Klassifizierungssystem für Böden, Sedimente und Schwebstoffe an der Elbe darstellen. Insbesondere zur Ableitung von Zielvorgaben, die natürlich einer weiteren Diskussion bedürfen, scheinen die Werte geeignet. Für die Zukunft wären ökotoxikologische Untersuchungen zur Untermauerung des Klassifizierungsvorschlages wünschenswert. Diese Datenmatrix kann aber jetzt schon Grundlage für die Überarbeitung von festgelegten und noch festzulegenden Zielvorgaben sein.

# Zeitliche Belastungsentwicklung verschiedener Elbeabschnitte 1 Einleitung

Auensedimente, die sich für die Ermittlung geogener Hintergrundwerte eignen, wurden über einen sehr langen Zeitraum abgelagert. Nur oberflächlich sind anthropogene Anreicherungen durch belastete Sedimente erkennbar, wie in Teil I beschrieben wurde. Dagegen zeigen Unterwassersedimente, von jüngsten Einleitungen ins Gewässer beeinflußt, den rezenten Belastungszustand eines Gewässers an. Diese Sedimente tragen heutzutage zur Belastung der Auen bei und beeinflussen die Lebensgemeinschaften im Gewässer.

Um den heutigen Belastungszustand beurteilen zu können, sind zum einen die geogenen Hintergrundwerte, zum anderen die Einordnung des Ist-Zustandes in die jüngere Belastungsentwicklung nötig. Entsprechend der Länge der Elbe und den verschiedenen Wirtschaftssystemen im Einzugsgebiet ist zu erwarten, daß auch die Entwicklung der Sedimentbelastung regional unterschiedlich verläuft. Somit ergibt sich entsprechend der Problematik der geogenen Hintergrundwerte die Notwendigkeit, in den Teileinzugsgebieten der Elbe die jüngere Belastungsentwicklung nachzuvollziehen.

Unter konstanten Sedimentationsbedingungen entstanden, eignen sich Unterwassersedimente besonders, die Entwicklung der Gewässerbelastung nachzuvollziehen. Entsprechend Klös & Schoch (1993) können sie als Gedächtnis einer Industrieregion bezeichnet werden.

Zur Altersbestimmung junger Sedimentablagerungen (< 100 Jahre) eignen sich besonders radiometrische Datierungsmethoden (Meyercordt (1992); Klös & Schoch (1993)). Für die Ermittlung der zeitlichen Belastungsentwicklung in den drei Untersuchungsgebieten südlich des Riesengebirges bei Hradec Králové, stromabwärts des Zuflusses der Moldau bei Litomerice und nach dem Zufluß von Mulde und Saale (Einfluß Erzgebirge) bei Tangermünde werden Unterwassersedimentkerne gezogen. Diese werden vor Ort tiefgefroren, um eine Migration von Elementen im Kern zu verhindern. Um Zeitmarken festzulegen werden die Kerne schichtweise präpariert. An diesen Schichten werden radiometrische Untersuchungen durchgeführt, um das Alter der Sedimente zu erfassen. Zugleich sind durch die Anwendung der Multielementanalysenmethoden Elementgehalte erfaßbar, anhand derer geprüft werden soll, in wieweit eine zeitliche Einordnung von Belastungsspitzen möglich ist und ob Aussagen zu Belastungstrends gemacht werden können. Die zeitliche Zuordnung der Elementgehalte soll zusätzlich durch die Identifizierung von Industriebelastungen aus der Historie gestützt werden.

### 2 Allgemeines über die Ermittlung zeitlicher Belastungsentwicklungen

Durch die Kombination von Sedimentdatierung und Schadstoffanalytik ist die Beschreibung zeitlicher Belastungsentwicklungen möglich. Dabei ist die Auswahl der Datierungsmethode der Fragestellung anzupassen. Eine umfassende Beschreibung gängiger Datierungsmethoden von Sedimenten gibt Meyercordt (1992). Danach sind neben direkten Höhennivellierungen, dem Einbringen von Markierungsschichten, archäologischen Funden, der Varvenchronologie und der Pollenanalyse vor allem die radiologischen Methoden geeignet, eine Sedimentdatierung vorzunehmen.

Direkte Nivellements (Dose et al. (1990)) von Wattensedimentoberflächen nutzt Dieckmann (1985) zur Berechnung von Sedimentationsraten. Diese Methodik erfordert die Existenz weit zurückreichender Vermessungsdaten. Steers (1938) nutzte zum Zwecke der Berechnung von Sedimentationsraten künstlich auf die Sedimentoberfläche aufgebrachte Sandlagen als Markierungsschichten. Für diese Methode sind allerdings sehr lange Untersuchungszeiträume nötig. Eine Datierung von Sedimentschichten aufgrund archäologischer Funde von Keramikresten betrifft in der Regel Untersuchungen zur Frühgeschichte. Bei erkennbaren periodischen Schichtungen, die auf jahreszeitlich verändernde Sedimentationsbedingungen schließen lassen, ist eine absolute Chronologisierung möglich (Schimmelmann et al. (1990)). Im Zusammenhang mit Mooruntersuchungen wurde die Pollenanalyse etabliert. Pollenanalytisch lassen sich allerdings nur größere Zeiträume erfassen.

Bei den radiologischen Verfahren der Sedimentdatierung wird der radioaktive Zerfall einiger bestimmter Nuklide verwendet. In Abhängigkeit von ihrer Halbwertszeit haben die Nuklide verschiedene Anwendungsbereiche. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick (nach Schönburg (1987)). Für die Erfassung der zeitlichen Belastungsentwicklung sind Datierungsmethoden geeignet, die die letzten beiden Jahrhunderte erfassen. Fünf gängige Verfahren zur Sedimentdatierung, die diesen Zeitraum erfassen, sind Bestandteil von **Tab. 2.1**.

<sup>55</sup>Fe und <sup>137</sup>Cs sind künstliche Isotope, die hauptsächlich bei atmosphärischen Atomwaffentests freigesetzt werden. <sup>210</sup>Pb, <sup>32</sup>Si und <sup>7</sup>Be sind natürlichen Ursprungs. <sup>210</sup>Pb stammt aus der Zerfallsreihe des <sup>238</sup>U. <sup>32</sup>Si wird in der Atmosphäre durch Wechselwirkung von Argon mit der kosmischen Strahlung gebildet. <sup>7</sup>Be entsteht in der höheren Atmosphäre durch Einwirkung kosmischer Strahlung auf Sauerstoff- und Stickstoffkerne mit nahezu konstanter jährlicher Produktionsrate. In dieser Arbeit werden, wie auch bei Meyercordt (1992) und Klös und Schoch (1993) die <sup>210</sup>Pb- und die <sup>137</sup>Cs- Datierung angewendet.

Methode	Prozeß	Halbwertszeit [a]	Anwendungsbereich [a]
Radiokarbon	$^{14}C > {}^{14}N$	5,7*10 <sup>3</sup>	0,1 bis 7*10 <sup>4</sup>
Protaktinium	$^{231}$ Pa > $^{227}$ Ac	3,3*10 <sup>4</sup>	5*10 <sup>3</sup> bis 1,2*10 <sup>5</sup>
Ionium	<sup>230</sup> Th > <sup>226</sup> Ra	7,5*10 <sup>4</sup>	5*10 <sup>3</sup> bis 4*10 <sup>5</sup>
Uran-234	<sup>234</sup> U > <sup>230</sup> Th	2,5*10 <sup>5</sup>	5*10 <sup>4</sup> bis 7,5*10 <sup>5</sup>
Blei	<sup>235</sup> U > <sup>207</sup> Pb	7*10 <sup>8</sup>	Tertiär
	<sup>238</sup> U > <sup>206</sup> Pb	4,5*10 <sup>9</sup>	bis
	<sup>232</sup> Th > <sup>208</sup> Pb	1,4*10 <sup>10</sup>	Präkambrium
Kalium-Argon	$^{40}$ K > $^{40}$ Ar	1,3*10 <sup>9</sup>	Pleistozän
Rb-Sr	<sup>87</sup> Rb > <sup>87</sup> Sr	4,8*10 <sup>10</sup>	Jungtertiär
<sup>55</sup> Fe	Fall-Out <sup>55</sup> Fe > <sup>55</sup> Mn	2,7	0-10
<sup>137</sup> Cs	Fall-Out <sup>137</sup> Cs > <sup>137</sup> Ba	30	0-100
<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Pb > <sup>210</sup> Bi	22,6	0-100
<sup>32</sup> Si	Höhenstrahlung <sup>32</sup> Si > <sup>32</sup> S	172	0-500
<sup>7</sup> Be	Höhenstrahlung <sup>7</sup> Be > <sup>7</sup> Li	0,15	0-1

Tab. 2.1: Radiometrische Datierungsmethoden

Während in Meyercordt (1992) die zeitliche Belastungsentwicklung von Salzmarschensedimenten anhand von Schwermetalluntersuchungen nachvollzogen wird, untersuchten Klös & Schoch (1993) Auensedimente der Lippe im Hinblick auf die Belastungsentwicklung von Schwermetallen, PAK, AOX, PCB und verschiedener anderer organischer Schadstoffe. Dort zeigte sich, daß sich Historien einzelner Problemstoffe mit bestimmten Emissionsereignissen korrelieren lassen. So bestanden z.B. Zusammenhänge zwischen Kohleförderung und PAK-Konzentrationen im Sediment. Meyercordt (1992) stellte dagegen fest, daß sich die Metallkonzentrationen im Marschensediment parallel der Entwicklung der Weltproduktion der Metalle verändert haben.

### 3 Untersuchungsgebiete - Altwässer

Die Untersuchungsgebiete entsprechen denen zur Ermittlung der geogenen Hintergrundwerte. Zur Probennahme wurden Altarme gewählt, die einen einseitigen Anschluß zur Elbe haben. Für die Ermittlung von Sedimentationsraten ist möglichst ein Sediment mit gleichmäßiger Zusammensetzung auszuwählen, das außerdem gleichmäßige Sedimentationsraten zeigt. Konstante Sedimentationsbedingungen finden sich entweder in zweiseitig offenen Altarmen mit geringer Durchströmung bei Mittelwasserführung und nicht zu starker Durchströmung bei Hochwasser. Des weiteren kommen einseitig offene Altarme in Betracht, bei denen eine gleichmäßige Sedimentation von Schwebstoffen in der strömungsberuhigten Zone stattfinden kann. Im Untersuchungsgebiet Hradec Králové handelt es sich um den linkselbischen Altarm Jessipek (Abb. 3.1). Die zeitliche Belastungsentwicklung stromabwärts des Moldauzuflusses wurde bei Litomerice in einem rechtselbisch gelegenen Altarm bestimmt (Abb. 3.2). Im dritten Untersuchungsgebiet bei Tangermünde wurde das rechtselbisch gelegene Bucher Brack beprobt (Abb. 3.3).



Abb. 3.1: Untersuchungsgebiet bei Hradec Králové - linkselbischer Altarm bei Jessipek



Abb. 3.2: Untersuchungsgebiet stromabwärts des Moldauzuflusses bei Litomerice - rechtselbisch gelegener Altarm



Abb. 3.3: Untersuchungsgebiet bei Tangermünde - rechtselbisch gelegener Altarm "Bucher Brack"

# Zeitliche Belastungsentwicklung verschiedener Elbeabschnitte 1 Einleitung

Auensedimente, die sich für die Ermittlung geogener Hintergrundwerte eignen, wurden über einen sehr langen Zeitraum abgelagert. Nur oberflächlich sind anthropogene Anreicherungen durch belastete Sedimente erkennbar, wie in Teil I beschrieben wurde. Dagegen zeigen Unterwassersedimente, von jüngsten Einleitungen ins Gewässer beeinflußt, den rezenten Belastungszustand eines Gewässers an. Diese Sedimente tragen heutzutage zur Belastung der Auen bei und beeinflussen die Lebensgemeinschaften im Gewässer.

Um den heutigen Belastungszustand beurteilen zu können, sind zum einen die geogenen Hintergrundwerte, zum anderen die Einordnung des Ist-Zustandes in die jüngere Belastungsentwicklung nötig. Entsprechend der Länge der Elbe und den verschiedenen Wirtschaftssystemen im Einzugsgebiet ist zu erwarten, daß auch die Entwicklung der Sedimentbelastung regional unterschiedlich verläuft. Somit ergibt sich entsprechend der Problematik der geogenen Hintergrundwerte die Notwendigkeit, in den Teileinzugsgebieten der Elbe die jüngere Belastungsentwicklung nachzuvollziehen.

Unter konstanten Sedimentationsbedingungen entstanden, eignen sich Unterwassersedimente besonders, die Entwicklung der Gewässerbelastung nachzuvollziehen. Entsprechend Klös & Schoch (1993) können sie als Gedächtnis einer Industrieregion bezeichnet werden.

Zur Altersbestimmung junger Sedimentablagerungen (< 100 Jahre) eignen sich besonders radiometrische Datierungsmethoden (Meyercordt (1992); Klös & Schoch (1993)). Für die Ermittlung der zeitlichen Belastungsentwicklung in den drei Untersuchungsgebieten südlich des Riesengebirges bei Hradec Králové, stromabwärts des Zuflusses der Moldau bei Litomerice und nach dem Zufluß von Mulde und Saale (Einfluß Erzgebirge) bei Tangermünde werden Unterwassersedimentkerne gezogen. Diese werden vor Ort tiefgefroren, um eine Migration von Elementen im Kern zu verhindern. Um Zeitmarken festzulegen werden die Kerne schichtweise präpariert. An diesen Schichten werden radiometrische Untersuchungen durchgeführt, um das Alter der Sedimente zu erfassen. Zugleich sind durch die Anwendung der Multielementanalysenmethoden Elementgehalte erfaßbar, anhand derer geprüft werden soll, in wieweit eine zeitliche Einordnung von Belastungsspitzen möglich ist und ob Aussagen zu Belastungstrends gemacht werden können. Die zeitliche Zuordnung der Elementgehalte soll zusätzlich durch die Identifizierung von Industriebelastungen aus der Historie gestützt werden.

### 2 Allgemeines über die Ermittlung zeitlicher Belastungsentwicklungen

Durch die Kombination von Sedimentdatierung und Schadstoffanalytik ist die Beschreibung zeitlicher Belastungsentwicklungen möglich. Dabei ist die Auswahl der Datierungsmethode der Fragestellung anzupassen. Eine umfassende Beschreibung gängiger Datierungsmethoden von Sedimenten gibt Meyercordt (1992). Danach sind neben direkten Höhennivellierungen, dem Einbringen von Markierungsschichten, archäologischen Funden, der Varvenchronologie und der Pollenanalyse vor allem die radiologischen Methoden geeignet, eine Sedimentdatierung vorzunehmen.

Direkte Nivellements (Dose et al. (1990)) von Wattensedimentoberflächen nutzt Dieckmann (1985) zur Berechnung von Sedimentationsraten. Diese Methodik erfordert die Existenz weit zurückreichender Vermessungsdaten. Steers (1938) nutzte zum Zwecke der Berechnung von Sedimentationsraten künstlich auf die Sedimentoberfläche aufgebrachte Sandlagen als Markierungsschichten. Für diese Methode sind allerdings sehr lange Untersuchungszeiträume nötig. Eine Datierung von Sedimentschichten aufgrund archäologischer Funde von Keramikresten betrifft in der Regel Untersuchungen zur Frühgeschichte. Bei erkennbaren periodischen Schichtungen, die auf jahreszeitlich verändernde Sedimentationsbedingungen schließen lassen, ist eine absolute Chronologisierung möglich (Schimmelmann et al. (1990)). Im Zusammenhang mit Mooruntersuchungen wurde die Pollenanalyse etabliert. Pollenanalytisch lassen sich allerdings nur größere Zeiträume erfassen.

Bei den radiologischen Verfahren der Sedimentdatierung wird der radioaktive Zerfall einiger bestimmter Nuklide verwendet. In Abhängigkeit von ihrer Halbwertszeit haben die Nuklide verschiedene Anwendungsbereiche. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick (nach Schönburg (1987)). Für die Erfassung der zeitlichen Belastungsentwicklung sind Datierungsmethoden geeignet, die die letzten beiden Jahrhunderte erfassen. Fünf gängige Verfahren zur Sedimentdatierung, die diesen Zeitraum erfassen, sind Bestandteil von **Tab. 2.1**.

<sup>55</sup>Fe und <sup>137</sup>Cs sind künstliche Isotope, die hauptsächlich bei atmosphärischen Atomwaffentests freigesetzt werden. <sup>210</sup>Pb, <sup>32</sup>Si und <sup>7</sup>Be sind natürlichen Ursprungs. <sup>210</sup>Pb stammt aus der Zerfallsreihe des <sup>238</sup>U. <sup>32</sup>Si wird in der Atmosphäre durch Wechselwirkung von Argon mit der kosmischen Strahlung gebildet. <sup>7</sup>Be entsteht in der höheren Atmosphäre durch Einwirkung kosmischer Strahlung auf Sauerstoff- und Stickstoffkerne mit nahezu konstanter jährlicher Produktionsrate. In dieser Arbeit werden, wie auch bei Meyercordt (1992) und Klös und Schoch (1993) die <sup>210</sup>Pb- und die <sup>137</sup>Cs- Datierung angewendet.

Methode	Prozeß	Halbwertszeit [a]	Anwendungsbereich [a]
Radiokarbon	$^{14}C > {}^{14}N$	5,7*10 <sup>3</sup>	0,1 bis 7*10 <sup>4</sup>
Protaktinium	$^{231}$ Pa > $^{227}$ Ac	3,3*10 <sup>4</sup>	5*10 <sup>3</sup> bis 1,2*10 <sup>5</sup>
Ionium	<sup>230</sup> Th > <sup>226</sup> Ra	7,5*10 <sup>4</sup>	5*10 <sup>3</sup> bis 4*10 <sup>5</sup>
Uran-234	<sup>234</sup> U > <sup>230</sup> Th	2,5*10 <sup>5</sup>	5*10 <sup>4</sup> bis 7,5*10 <sup>5</sup>
Blei	<sup>235</sup> U > <sup>207</sup> Pb	7*10 <sup>8</sup>	Tertiär
	<sup>238</sup> U > <sup>206</sup> Pb	4,5*10 <sup>9</sup>	bis
	<sup>232</sup> Th > <sup>208</sup> Pb	1,4*10 <sup>10</sup>	Präkambrium
Kalium-Argon	$^{40}$ K > $^{40}$ Ar	1,3*10 <sup>9</sup>	Pleistozän
Rb-Sr	<sup>87</sup> Rb > <sup>87</sup> Sr	4,8*10 <sup>10</sup>	Jungtertiär
<sup>55</sup> Fe	Fall-Out <sup>55</sup> Fe > <sup>55</sup> Mn	2,7	0-10
<sup>137</sup> Cs	Fall-Out <sup>137</sup> Cs > <sup>137</sup> Ba	30	0-100
<sup>210</sup> Pb	<sup>210</sup> Pb > <sup>210</sup> Bi	22,6	0-100
<sup>32</sup> Si	Höhenstrahlung <sup>32</sup> Si > <sup>32</sup> S	172	0-500
<sup>7</sup> Be	Höhenstrahlung <sup>7</sup> Be > <sup>7</sup> Li	0,15	0-1

Tab. 2.1: Radiometrische Datierungsmethoden

Während in Meyercordt (1992) die zeitliche Belastungsentwicklung von Salzmarschensedimenten anhand von Schwermetalluntersuchungen nachvollzogen wird, untersuchten Klös & Schoch (1993) Auensedimente der Lippe im Hinblick auf die Belastungsentwicklung von Schwermetallen, PAK, AOX, PCB und verschiedener anderer organischer Schadstoffe. Dort zeigte sich, daß sich Historien einzelner Problemstoffe mit bestimmten Emissionsereignissen korrelieren lassen. So bestanden z.B. Zusammenhänge zwischen Kohleförderung und PAK-Konzentrationen im Sediment. Meyercordt (1992) stellte dagegen fest, daß sich die Metallkonzentrationen im Marschensediment parallel der Entwicklung der Weltproduktion der Metalle verändert haben.

### 3 Untersuchungsgebiete - Altwässer

Die Untersuchungsgebiete entsprechen denen zur Ermittlung der geogenen Hintergrundwerte. Zur Probennahme wurden Altarme gewählt, die einen einseitigen Anschluß zur Elbe haben. Für die Ermittlung von Sedimentationsraten ist möglichst ein Sediment mit gleichmäßiger Zusammensetzung auszuwählen, das außerdem gleichmäßige Sedimentationsraten zeigt. Konstante Sedimentationsbedingungen finden sich entweder in zweiseitig offenen Altarmen mit geringer Durchströmung bei Mittelwasserführung und nicht zu starker Durchströmung bei Hochwasser. Des weiteren kommen einseitig offene Altarme in Betracht, bei denen eine gleichmäßige Sedimentation von Schwebstoffen in der strömungsberuhigten Zone stattfinden kann. Im Untersuchungsgebiet Hradec Králové handelt es sich um den linkselbischen Altarm Jessipek (Abb. 3.1). Die zeitliche Belastungsentwicklung stromabwärts des Moldauzuflusses wurde bei Litomerice in einem rechtselbisch gelegenen Altarm bestimmt (Abb. 3.2). Im dritten Untersuchungsgebiet bei Tangermünde wurde das rechtselbisch gelegene Bucher Brack beprobt (Abb. 3.3).



Abb. 3.1: Untersuchungsgebiet bei Hradec Králové - linkselbischer Altarm bei Jessipek
# 4 Material und Methoden

#### 4.1 Probennahme von Unterwassersedimentkernen

Für die Probennahme der Unterwasser-Sedimentkerne wurde der BEEKER SAMPLER der Firma Eijkelkamp Agrisearch Equipment, Hessisch Oldendorf, verwendet. Der BEEKER SAMPLER eignet sich besonders zur Probennahme ungestörter Unterwassersedimentkerne. Der Einsatz dieses Sammlers vor Ort ist in **Abb. 4.1** wiedergegeben. Das Probennahmerohr wird mittels Fallblock vorsichtig ins Sediment getrieben. Der Sedimentkern wird dabei in einem transparenten PVC-Rohr gesammelt, das zuvor mit einem Stechkopf am unteren und mit einer Manschette am oberen Rohr versehen wurde. Stechkopf und Manschette sind mit Spannbändern straff verbunden und halten so Probenrohre bis 2 m fest. An der Samplerspitze befindet sich eine Gummimanschette, die per Luftdruck aufgeblasen werden kann, womit das Probennahmerohr unten verschlossen wird. Ein Entweichen des Sediments wird somit verhindert. Der Beeker Sampler wird mit Verlängerungsstangen und



Abb. 4.1: Probennahme eines Unterwassersedimentkerns mit dem BEEKER SAMPLER

mit einem Schlagkopf versehen, um auch in größeren Wassertiefen (bis 5 m) und mächtigeren Sedimentschichten noch Proben entnehmen zu können.

Um eine Verdichtung des Sedimentkernes zu vermeiden, wird im Stechkopf des Beeker Sampler zusätzlich ein Sauger angebracht und mit einem Kabel verbunden. das innerhalb des Probenrohres verläuft und das, über eine Stange laufend, festgehalten wird. Beim Herunterlassen des Probenrohres bleibt der Sauger unbewegt, das Rohr wird um den Sauger herum ins Sediment gedrückt, und das entstehende Teil-Vakuum wirkt der Verdichtung, die sonst durch die Reibung entstehen würde, entgegen. Die erhaltenen Proben sind daher nur gering verdichtet (ca. 5-10 %).

Nach der Probenentnahme wurden die Proben mit Hilfe des Probenentfernungs- und Aufteilungssets, das in **Abb. 4.2** gezeigt ist, in 1 m lange Kernstücke geteilt. Mit Hilfe eines wassergefüllten Druckausgleichrohres wird die Probe dabei langsam in ein 1 m langes PVC-Rohr, das über eine Manschette mit dem Probennahmerohr verbunden ist, gedrückt. Die Rohre werden dann mit Kunststoffkappen verschlossen, zur Verhinderung von Splitterungen im PVC mit Klebeband fest umwickelt und im Gelände sofort in Trockeneis eingefroren. Im Labor werden die Unterwassersedimentkerne dann analog zu den Auen-Sedimentkernen weiterverarbeitet.



Abb. 4.2: Überführung der Unterwassersedimentkerne in Transportbehältnisse mit Hilfe des Probenentfernungs- und Aufteilungssets

## 4.2 Fraktionierung

Sowohl für die Datierung als auch für die Elementanalytik wurden die Sedimentkerne in 1 cm dicke Scheiben geschnitten und diese nach Ackermann (1983) fraktioniert, wie in Teil I beschrieben. Hierbei wurden bei der Gewinnung der < 20  $\mu$ m-Fraktionen die Sand- und Grobschluffanteile sowie die Anteile der < 20  $\mu$ m-Fraktionen erfaßt und dokumentiert. Die gefriergetrockneten Sedimentscheiben wurden homogenisiert und mit Kunststoffsieben bis in die Fraktion < 200  $\mu$ m trockengesiebt. Anschließend erfolgte eine ultraschallunterstützte Naßsiebung mit bidestilliertem Wasser über 63  $\mu$ m- und 20  $\mu$ m-Polypropylengaze. Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte entsprechend der DIN 18123 für Gewässersedimente.

## 4.3 <sup>137</sup>Cäsium- und <sup>210</sup>Blei-Datierung

<sup>137</sup>Cs ist ein Radioisotop mit einer Halbwertszeit von 30,17 a, das natürlicherweise nicht vorkommt, sondern durch Kernspaltung bei Kernwaffenexplosionen und in kerntechnischen Anlagen entsteht. Aus dieser Quelle gelangt es in die Umwelt und in besonderem Maße auch in die Sedimente. Der Eintrag von <sup>137</sup>Cs ist nicht konstant. Die wichtigsten Eckdaten für die vorliegenden Untersuchungen sind 1954 (erster <sup>137</sup>Cs-Anstieg), 1963 (Maximum der Kernwaffen-Fallouts) und 1986 (Tschernobyl-Unfall).

<sup>210</sup>Pb ist ein natürlich vorkommendes Radioisotop, das als Zwischenprodukt in der Zerfallsreihe des <sup>238</sup>U in allen Böden und Sedimenten auftritt. Es besitzt eine Halbwertszeit von 22,6 Jahren. In der Zerfallsreihe tritt das radioaktive Edelgas <sup>222</sup>Rn auf, das zu einem gewissen Anteil aus der Erdkruste in die Atmosphäre austritt, wo es über mehrere Zwischenstufen zu <sup>210</sup>Pb zerfällt. Das <sup>210</sup>Pb lagert sich an Aerosole an und gelangt durch nasse oder trockene Deposition auf die Erdoberfläche bzw. in die Gewässer.

Wird das atmosphärisch eingetragene <sup>210</sup>Pb durch Einbettung in ein Sediment von der Nachlieferung abgeschnitten, so bildet sich eine zerfallsbedingte Abnahme der <sup>210</sup>Pb-Aktivität mit der Sedimenttiefe, entsprechend dem Sedimentalter heraus. Dieser Effekt bildet die Grundlage der Sedimentdatierung mit Hilfe von <sup>210</sup>Pb. Bei der Messung der <sup>210</sup>Pb-Aktivität wird daneben auch der geogene Anteil des <sup>210</sup>Pb berücksichtigt, der aus dem <sup>238</sup>U des Sedimentes selbst stammt. Dieser wird von der Gesamt-Aktivität abgezogen.

#### 4.3.1 Instrumentelle Voraussetzungen

Die Radioaktivität der für die Datierung von Sedimenten relevanten Nuklide wird am effektivsten aus der instrumentellen Messung ihrer  $\gamma$ -Emission ermittelt. So werden aufwendige und potentiell fehlerbehaftete chemische Trennverfahren vermieden. Zur Erfassung der relativ geringen  $\gamma$ -Aktivitäten ("Low Level") in den Sedimentproben sind allerdings empfindliche Detektoren und lange Meßzeiten von einigen Tagen notwendig (Schönburg (1987)). Es wurde eine Low-Level-Apparatur mit koaxialem Reinstgermanium-Bohrlochdetektor verwendet. In das Bohrloch (40 mm Tiefe, 10 mm Durchmesser) des Detektors wird das dazu passende Probenröhrchen waagerecht liegend eingeschoben. Die allseitige 20 bis 25 cm starke Abschirmung des Detektors besteht aus extra "altem" Boliden-Blei, welches eine äußerst niedrige Untergrundaktivität aufweist. Auch alle anderen Bauteile des Detektors und seiner Abschirmung sind auf geringe Eigenstrahlung hin ausgesucht. Ferner trägt ein verlängerter Kupfer-Kühlfinger zur weiteren Reduzierung des spektralen Untergrunds bei.

Alle diese, hier nur auszugsweise geschilderten aufwendigen Maßnahmen führen zu einem geringen spektralen Untergrund, der es ermöglicht, die relativ schwache (energiearme) 46keV-Strahlung des <sup>210</sup>Blei zu erfassen. Eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus des Low-Level-Meßplatzes findet sich bei Schönburg (1987).

## 4.3.2 <sup>137</sup>Cäsium-Datierung

<sup>137</sup>Cäsium wurde in den fünfziger und sechziger Jahren dieses Jahrhunderts bei oberirdischen Kernwaffenversuchen in erheblicher Menge freigesetzt und ist heute noch in Sedimenten aus dieser Zeit zu finden (Halbwertszeit 30,17 a). Zu weiteren <sup>137</sup>Cäsium-Freisetzungen in vergleichbarem Ausmaß kam es zum einen durch den Betrieb von kerntechnischen Wiederaufbereitungsanlagen, insbesondere durch die Anlage Sellafield in Großbritannien, und zum anderen, als sehr markantes Emissionsereignis, durch den Reaktorunfall von Tschernobyl im Jahre 1986.

Das freigesetzte <sup>137</sup>Cäsium gelangt in der Regel durch trockene oder nasse Deposition (Fallout, Washout oder Rainout) auf die Erdoberfläche und von dort hauptsächlich durch Erosion in die Gewässer und in das Sediment (Klös und Schoch (1993)). Im Sediment erfolgt eine Fixierung des <sup>137</sup>Cäsiums an feinkörnigen Glimmern wie Muskovit und Biotit sowie an glimmerartige Tonmaterialien wie Illit und Kaolinit, wobei das <sup>137</sup>Cäsium reversibel in das Kristallgitter der Schichtsilikate eingebaut wird.

Der Eintrag von <sup>137</sup>Cäsium in die Umwelt ist nicht konstant, sondern durch charakteristische Immissionsspitzen gekennzeichnet, die sich als Aktivitätsmaxima in den betreffenden Sedimentschichten wiederfinden und eine Sedimentdatierung ermöglichen **(Abb. 4.3)**.

**Abbildung 4.3** zeigt den typischen Konzentrationsverlauf von <sup>137</sup>Cäsium als Funktion der Zeit. Der erste deutliche Anstieg der <sup>137</sup>Cäsium-Aktivität ist im Jahr 1954 zu verzeichnen und auf die Zunahme der oberirdischen Kernwaffentests zurückzuführen. Das erste Maximum der Testhäufigkeit im Jahr 1958 und das zweite Maximum 1962 zeigen sich als <sup>137</sup>Cäsium-Aktivitätsmaxima im Sediment um ein Jahr verschoben, da die Transferzeit des Fallout über die Stratosphäre hinzukommt (Klös & Schoch (1993)). Der starke Abfall der <sup>137</sup>Cäsium-Aktivität im Sediment seit 1963 läßt sich durch die Beendigung der amerikanischen und sowjetischen oberirdischen Kernwaffentestserien im Dezember 1962 erklären.

Neben dem für die Sedimentdatierung besonders geeigneten markanten Eintragsmaximum von 1963, ist das bisher höchste Eintragsmaximum, infolge des Reaktorunfalls von Tschernobyl am 26. April 1986, zu nennen.

Durch dieses zeitlich eng begrenzte Ereignis, kam es in den westlich und nord-westlich von Tschernobyl gelegenen Ländern stellenweise zu <sup>137</sup>Cäsium-Bodenaktivitäten, die etwa fünfmal so hoch waren, wie die durch die Kernwaffentests verursachten Aktivitäten. Die höchsten Aktivitäten außerhalb der ehemaligen UdSSR traten in Süddeutschland, Österreich,



Abb. 4.3: Beispielhafte <sup>137</sup>Cäsium-Aktivitäten als Funktion der Zeit (Klös Schoch(1993))

Polen, der ehemaligen Tschechoslowakei, Ungarn, Oberitalien und dem Norden des ehemaligen Jugoslawien auf (Volkmer (1992)).

Für das im Sediment dadurch entstandene <sup>137</sup>Cäsium-Aktivitätsmaximum muß keine längere Transferzeit berücksichtigt werden (Klös &Schoch (1993)). Seit dem Abschluß der Depositionen (ca. Juni 1986) gelangt das <sup>137</sup>Cäsium ausschließlich über den Austrag aus dem Einzugsgebiet in das Gewässer. Der Eintrag in das Gewässer ist seitdem "stetig fallend" (Klös & Schoch (1993)).

Bei der Auswertung des <sup>137</sup>Cäsium-Konzentrationsverlaufs über die Tiefe der Sedimentkerne ist auf Verfälschungen durch mögliche zusätzliche <sup>137</sup>Cäsium-Emittenten (z.B. Wiederaufbereitungsanlagen) zu achten. Diese können zu weiteren auswertbaren Zeitmarken für die <sup>137</sup>Cäsium-Sedimentdatierung führen oder die in **Abb. 4.3** dargestellten Konzentrationsmaxima überlagern und somit die Auswertung erschweren oder unmöglich machen.

Im Einzugsbereich der Elbe kommen nur Kernkraftwerke als Emittenten in Frage (Stade, Brunsbüttel, Brokdorf, Krümmel und Rheinsberg), deren Einträge an <sup>137</sup>Cäsium in die Elbe allerdings gering sind (Schönburg (1987)). Für die in dieser Arbeit untersuchten Unterwasserkerne kommen die erwähnten Kernkraftwerke als Emittenten nicht in Frage.

Weitere Mechanismen, die den "idealen" <sup>137</sup>Cäsium-Konzentrationsverlauf aus **Abb. 4.3** verändern können, sind die Remobilisierung von <sup>137</sup>Cäsium durch Veränderung der Redoxverhältnisse, pH-Wert-Senkung oder natürliche und künstliche Komplexbildner sowie die Mobilisierung durch Bioturbation und hydrodynamische Vorgänge wie Sedimentumlagerungen (Schönburg (1987)).

## 4.3.3 <sup>210</sup>Blei-Datierungen

In der natürlichen Zerfallsreihe des <sup>238</sup>Urans tritt als Zwischenprodukt das Radioisotop <sup>210</sup>Blei auf. Es besitzt eine Halbwertszeit von 22,6 Jahren und ist in allen Böden und Sedimenten vorhanden. Als Vorläufer des <sup>210</sup>Blei tritt in der <sup>238</sup>Uran-Zerfallsreihe das radioaktive Edelgas <sup>222</sup>Radon als Zwischenstufe auf, das mit einer mittleren Rate von 42 Atomen pro cm<sup>2</sup> und Minute aus der Erdoberfläche entweicht (Schönburg (1987)). In der Atmosphäre zerfällt <sup>222</sup>Radon über mehrere kurzlebige Zwischenstufen zu <sup>210</sup>Blei, das dort eine mittlere Verweildauer von etwa 10 Tagen hat. Während dieser Zeit lagert sich das gebildete <sup>210</sup>Blei überwiegend an Aerosole mit einem Partikeldurchmesser < 0,3 µm an und gelangt durch nasse und trockene Deposition auf die Erdoberfläche und schließlich auch in das Sediment .

Nach der Einbettung in ein Sediment ist das <sup>210</sup>Blei von der Nachlieferung aus der Atmosphäre abgeschnitten. Nach dem Zerfallsgesetz berechenbar nimmt nun die <sup>210</sup>Blei-Aktivität in dieser Sedimentschicht mit der Zeit ab und bildet somit die Grundlage der Sedimentdatierung mit Hilfe von <sup>210</sup>Blei.

Die spezifische Gesamt-<sup>210</sup>Blei-Aktivität eines Sediments (<sup>210</sup>Pb<sub>tot</sub>) setzt sich aus einem geogenen Anteil (<sup>210</sup>Pb<sub>geo</sub>), der ständig aus dem in diesem Sediment natürlich vorkommenden <sup>238</sup>Uran und seinen Zerfallsprodukten nachgeliefert wird und aus einem atmogenen Anteil (<sup>210</sup>Pb<sub>atm</sub>) zusammen (Gleichung 1), der aus dem atmosphärischen Eintrag stammt:

 $^{210}$ Pb <sub>tot</sub> =  $^{210}$ Pb<sub>geo</sub> +  $^{210}$ Pb<sub>atm</sub> Gleichung 1 Der für die Sedimentdatierung nutzbare Anteil ist das atmosphärisch eingetragene  $^{210}$ Pb (Gleichung 2).

$${}^{210}\text{Pb}_{atm} = {}^{210}\text{Pb}_{tot} - {}^{210}\text{Pb}_{deo} .$$
 Gleichung 2

Um den noch unbekannten geogenen Anteil an der Gesamt-<sup>210</sup>Pb-Aktivität zu ermitteln, gibt es eine Reihe von unterschiedlichen Ansätzen. Die wohl einfachste Methode geht von der Annahme aus, daß die geogene <sup>210</sup>Pb-Aktivität gleichmäßig verteilt und damit unabhängig von der Tiefe ist. Dann kann bei hinreichend tiefliegenden Sedimentschichten die geogene gleich der totalen <sup>210</sup>Pb-Aktivität gesetzt werden, da der atmogene Anteil als praktisch vollständig zerfallen gelten kann.

In der vorliegenden Untersuchung wird die spezifische Aktivität von <sup>210</sup>Pb<sub>geo</sub>für jede individuelle Probe aus den spezifischen Aktivitäten der <sup>210</sup>Pb-Vorläufernuklide <sup>214</sup>Pb (meßbar bei zwei verschiedenen  $\gamma$ -Energien) und <sup>214</sup>Bi bestimmt (Gleichung 3):

$${}^{210}Pb_{geo} = \frac{{}^{214}Pb_{(295 \text{ keV}) + }{}^{214}Pb_{(352 \text{ keV}) + }{}^{214}Bi_{(609 \text{ keV})}}{3} \qquad \text{Gleichung 3}$$

Die nun folgende Berechnung der Sedimentationsrate wird durch die Anwendung des "Constant Initial Concentration"-Modells ("cic"Modell) unter folgende Annahmen erreicht:

- 1. Der Aktivitätsfluß von <sup>210</sup>Pb<sub>atm</sub> auf die Sedimentoberfläche ist konstant.
- 2. Die Sedimentationsrate ist konstant.
- 3. <sup>210</sup>Pb weist keine Mobilität im Sediment auf.

Aufgrund konstanter Depositionsraten - sowohl des Sediments als auch des <sup>210</sup>Pb - stellt sich eine gleichbleibende Anfangsaktivitätskonzentration ("Constant Initial Concentration") an der Oberfläche des Sedimentkörpers ein. Die atmogene <sup>210</sup>Pb-Aktivität ( $A_z$ ) in der Sedimenttiefe ergibt sich nach dem Gesetz des radioaktiven Zerfalls aus der Anfangsaktivität an der Sedimentoberfläche ( $A_0$ ) (Gleichung 4):

$$A_z = A_0 * e^{-\lambda * t_z}$$
  $\lambda = \ln 2 * T_{1/2}^{-1}$  Gleichung 4

Dabei ist  $t_z$  das mit der Sedimenttiefe z korrelierte Alter und  $\lambda$  die Zerfallskonstante. Das Alter ergibt sich aus der Sedimenttiefe und der Sedimentationsrate S (cm/Jahr) nach Gleichung 5:  $t_z = z/S$  Gleichung 5

Aus der Gleichung 4 wird somit

$$A_z = A_0 * e^{-\lambda * Z/S}$$
 Gleichung 6

Aus den experimentell ermittelten  ${}^{210}$ Pb<sub>atm</sub> Aktivitäten kann durch eine Regressionsrechnung die Sedimentationsrate und nach Gleichung t<sub>z</sub>=z/S das Alter berechnet werden.

Der Erfolg des "cic"-Datierungsmodells ist von der Richtigkeit der getroffenen Annahmen abhängig. Die Voraussetzung eines konstanten <sup>210</sup>Blei-Aktivitätsflusses auf die Sedimentoberfläche ist nicht streng erfüllt, da die lokale <sup>210</sup>Pb-Deposition stark von Witterungsereignissen, wie z.B. Regenfällen, abhängt und sowohl jahreszeitliche als auch mehrjährige Schwankungen aufweisen kann.

Auch die Konstanz der Sedimentationsrate kann nur bei Betrachtung eines ausreichend langen Zeitraums als erfüllt angesehen werden, da episodische Ereignisse, besonders Überflutungen, zu kurzzeitig hohen Sedimenteinträgen führen können. Weitere mögliche Fehlerquellen bei der <sup>210</sup>Blei-Datierung sind die schon bei der <sup>137</sup>Cäsium-Datierung genannten Bioturbationen und Sedimentumlagerungen.

#### 4.4 Elementanalysen

Die Elementanalysen wurden mit den Multielementanalysenmethoden TRFA, ICP-OES, ICP-MS nach mikrowelleninduziertem Druckaufschluß unter Verwendung von HNO<sub>3</sub>/HF mit Eindampfen und anschließender Aufnahme mit HCI, bzw. direkt ohne Aufschluß aus der Feststoffprobe mit der Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) durchgeführt. Für detailliertere Informationen wird auf **Teil I dieses Bandes**, **Kap. 4.3** und **Band I Kap. 2** verwiesen.

# 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Elementanalysen mit den Ergebnissen der Datierungen in Relation gesetzt. Für den Vergleich der Gehalte von fast 60 Elementen in Tiefenprofilen wurde sich der Clusteranalyse bedient. Auch die Probennahmetiefen wurden einer Clusteranalyse unterzogen, um zu prüfen, ob zeitliche Belastungsspitzen ausgegrenzt werden können und ob sich Sedimentabschnitte mit einem einheitlichen Belastungsmuster finden lassen. Für sämtliche Clusteranalysen blieben die Tiefenprofile der Elemente Silber, Gold und Quecksilber unberücksichtigt, da wegen der niedrigen Gehalte für diese Elemente z.T. nicht ausreichend Daten zur Verfügung standen.

# 5.1 Zeitliche Entwicklung im Einflußbereich des Riesengebirges - Unterwasserkern Bereich "Jessipek" bei Hradec Králové

### 5.1.1 Fraktionierungsergebnisse

Die Fraktionierung des Unterwassersedimentkerns "Jessipek" bei Hradec Králové hat ergeben, daß der Sedimentkörper sehr homogen zusammengesetzt ist. Das läßt auf gleichmäßige Sedimentationsbedingungen schließen, die diesen Unterwasserkern besonders für die Datierung geeignet erscheinen lassen. Die Fraktionierungsdaten zeigt **Abb. 5.1.1**.



Abb. 5.1.1: Ergebnisse der Korngrößenfraktionierung des Unterwasserkerns "Jessipek" bei Hradec Králové

#### 5.1.2 Datierung der Unterwassersedimente

### 5.1.2.1 Ergebnisse der <sup>137</sup>Cäsium-Datierung

Das homogene Unterwassersediment aus dem einseitig offenen Altarm "Jessipek" bei Hradec Králové zeigt ein eher untypisches <sup>137</sup>Cäsium-Tiefenprofil (**Abb. 5.1.2**). Wie in Abschnitt 4 bereits erläutert, besitzt ein typisches <sup>137</sup>Cäsium-Aktivitätstiefenprofil zwei Maxima, wobei das obere dem Reaktorunfall in Tschernobyl 1986 und das untere den oberirdischen Atomwaffentests 1959-1963 zuzuordnen ist.

Im allgemeinen zeigen die typischen Tiefenprofile im oberen Sedimentabschnitt maximale Aktivitäten. In diesem Sedimentkern ist es umgekehrt. Es wurden offensichtlich ältere Sedimente (älter als



Abb. 5.1.2: <sup>137</sup>Cäsium-Tiefenprofil aus Hradec Králové

1986) abgetragen, denn die maximalen <sup>137</sup>Cäsium-Aktivitäten in 97,5 cm Tiefe haben hier Ausmaße, wie sie für den Reaktorunfall von Tschnernobyl höchstwahrscheinlich sind (siehe Unterwassersediment Litomerice, **Abb. 5.2.2**). Somit bleibt für den Sedimentkern festzuhalten, daß die Bereiche des Sediments (> 100 cm Tiefe), in denen keine <sup>137</sup>Cs-Aktivitäten gemessen wurden, vor 1954 abgelagert wurden. In diesem Sedimentkern sind im Rahmen dieser Untersuchungen die höchsten <sup>137</sup>Cs-Aktivitäten gemessen worden (siehe dazu auch <sup>137</sup>Cs-Datierung bei Litomerice). Die Sedimentationsrate betrug unter Berücksichtigung des Probennahmejahres 1994 und des Tschernobyl-Fallouts 1986 in den letzten Jahren durchschnittlich **12 cm/a**. Dies wäre eine hohe Sedimentationsrate.

# 5.1.2.2 Ergebnisse der <sup>210</sup>Blei-Datierung

Wie in Abschnitt 4 erläutert wurde, ist für die Sedimentdatierung der atmogene Anteil der <sup>210</sup>Pb-Aktivität maßgeblich, der aus der Differenz der Gesamt-<sup>210</sup>Pb-Aktivität und der geogenen <sup>210</sup>Pb-Aktivität berechnet wird. Nach der Theorie soll der Verlauf der atmogenen <sup>210</sup>Pb-Aktivität einer abklingenden Exponentialfunktion entsprechen, was in keinem der untersuchten Profile der Fall ist, weshalb auf die Darstellung verzichtet wird. Begründet wird dies zum einen durch die geringen Aktivitätskonzentrationen, die nahe an der Nachweisgrenze der Low-Level-Apparatur lagen und zum anderen an dem hohen geogenen Anteil der <sup>210</sup>Pb-Aktivität, so daß in den oberen Sedimentschichten der atmogene Anteil in den Fehlergrenzen des geogenen <sup>210</sup>Pb-Hintergrundes untergeht.

#### 5.1.3 Ergebnisse der Elementanalysen - Tiefenprofile und zeitliche Entwicklungen

**Gruppierung der Elemente:** Es wurde eine Einteilung in 4 Gruppen vorgenommen. **Abb. 5.1.3** zeigt das Dendrogramm mit der Clusterbildung. Bei einer Einteilung der Elemente in zwei Gruppen werden diese in hauptsächlich geogen (grün) und hauptsächlich anthropogen (rot) beeinflußte Elemente getrennt (Prange et al. (1995a)). Sämtliche Konzentrationstiefenprofile sind im **Anhang 9.2.1.1** zu finden.

Die **Gruppen 1 und 2** bestehen mit Ausnahme von Sn, Sb, Fe aus geogenen Elementen (**Abb. 5.1.3**). Die typischen Vertreter dieser Gruppen sind in **Abb 5.1.4** dargestellt. Die Elementgehalte schwanken nur wenig, weshalb keine Belastungsentwicklung abgeleitet werden kann. Ausnahmen stellen **Antimon und Zinn** dar (**Anhang 9.2.1.1**). In den Jahren zwischen 1986 und 1994 hat sich ein Belastungsniveau eingestellt, das 2-3fach gegenüber dem regionalen Hintergrundwert erhöht ist. Aus den 3 bzw. 5 untersten Probenschichten (150-180 cm), denen kein eindeutiges Alter zugeordnet werden kann, ist eine enorme Verringerung der Belastung gegenüber dem aktuellen Niveau abzulesen. Die Einordnung dieser Elemente in die "geogenen Gruppen" kann nicht geklärt werden. Hier zeigt sich die begrenzte Anwendbarkeit der Clusteranalyse.

**Gruppe 3** besteht aus anthropogenen Elementen (**Abb. 5.1.3**). Das Tiefenprofil des Bleis ist in **Abb. 5.1.5** als Vertreter dieser Gruppe dargestellt. Typisch für die Tiefenprofile dieser Gruppe ist ein erstes Belastungsmaximum Mitte der 80er Jahre (106 cm Tiefe). Nach einem leichten Rückgang bzw. stark schwankenden Elementgehalten wird an der Sedimentoberfläche ein erneutes Maximum der Belastung deutlich. Eine Ausnahme stellt Zink dar, das durch maximale Belastungen in 20-40 cm seine Grenzstellung zur nächsten Gruppe zeigt und per Augenscheinnahme dieser zugerechnet werden kann.

**Gruppe 4** besteht aus anthropogenen und geogenen Elementen (**Abb. 5.1.3**). Für einige Elemente ist eine Anreicherung gegenüber dem geogenen regionalen Hintergrundwert zu vernachlässigen (Strontium, Germanium, Nickel, Wolfram, Beryllium und Titan). Andere Elemente zeigen dagegen deutliche anthropogene Anreicherungen. Dazu gehören z.B. Chrom, Cadmium (**Abb. 5.1.5**) und Phosphor. Hohe Elementkonzentrationen werden vor allem zwischen 1986 und Anfang der 90er Jahre festgestellt. Bis zum Probennahmezeitpunkt 1994 sind wieder abnehmende Konzentrationen zu beobachten.

In der **Extragruppe** (**Abb. 5.1.3 und 5.1.6**) sind die Elemente Selen, Gold, Silber und Quecksilber zusammengefaßt, da sie aufgrund von nicht durchgängig detektierbarer Gehalte bei der Clusterung nicht berücksichtigt werden können. Silber zeigt die höchsten Konzentrationen in jüngster Zeit. Selen um etwa 1986. Quecksilber kann Gruppe 3 und Silber Gruppe 4 zugeordnet werden und zeigt steigende Gehalte bis zur Oberfläche.



**Abb. 5.1.3:** Dendrogramm der Elemente vom Unterwasserkern "Jessipek" bei Hradec Králové mit Extragruppe Se, Au, Ag, Hg



Abb. 5.1.4: Elementtiefenprofile (Gruppe 1+2) vom Unterwasserkern "Jessipek" bei Hradec Králové



Abb. 5.1.5: Elementtiefenprofile (Gruppe 3+4) vom Unterwasserkern "Jessipek" bei Hradec Králové



Abb. 5.1.6: Elementtiefenprofile (Extragruppe) vom Unterwasserkern "Jessipek" bei Hradec Králové

Aufteilung der Probentiefen: Das Dendrogramm der Probentiefen des Unterwassersedimentkerns "Jessipek" zeigt Abb. 5.1.7. Die Probentiefen lassen sich in 4 Gruppen einteilen teilen.

Gruppe 1 kennzeichnet Schichten, die vor 1986 sedimentiert sind.

**Gruppe 2** kennzeichnet die Schichten, in denen hohe Konzentrationen anthropogener Elemente von Gruppe 3 (Abb. 5.1.3) der Elementclusterung auftraten.

**Gruppe 3** kennzeichnet Probentiefen, in denen insbesondere Elemente der Gruppe 3 und 4 (Abb. 5.1.3) stärkere Konzentrationsschwankungen zeigen.

**Gruppe 4** wird von Schichten gebildet in denen Elemente von Gruppe 4 (**Abb. 5.1.3 und 5.1.5**) ihre höchsten Gehalte erreichen.

Mittels der Gruppierung der Probentiefen wird im wesentlichen die Zweiteilung des Sedimentkernes deutlich. Insbesondere in den Probentiefen der Gruppe 3 und 4 (im oberen Sedimentmeter) wird das Belastungsgeschehen seit Mitte der 80er Jahre dokumentiert.



Abb. 5.1.7: Dendrogramm der Probentiefen vom Unterwasserkern "Jessipek" bei Hradec Králové

# 5.2 Zeitliche Entwicklung im Einflußbereich des Moldaueinzugsgebietes - Unterwasserkern Bereich "Litomerice" bei Roudnice

#### 5.2.1 Fraktionierungsergebnisse

Die Korngrößenzusammensetzung des Sedimentkerns zeigt **Abb. 5.2.1**. Erkennbar sind insbesondere größere Mittel- und Feinsandanteile. Dieser Unterwasserkern hat sich unter stärker wechselnden Sedimentationsbedingungen gebildet. Der Anteil der zu datierenden  $< 20 \ \mu$ m-Fraktion war jedoch in jeder Probe groß genug.



**Abb. 5.2.1:** Ergebnisse der Korngrößenfraktionierung des Unterwasserkerns bei Litomerice

#### 5.2.2 Datierung der Unterwassersedimente

## 5.2.2.1 Ergebnisse der <sup>137</sup>Cäsium-Datierung

Die Ergebnisse der <sup>137</sup>Cs-Aktivitätsmessung sind in **Abb. 5.2.2** dargestellt. Es wurden nicht alle 22 zur Multielementbestimmung herangezogenen Proben für die Datierung verwendet. Das große Maximum der spezifischen <sup>137</sup>Cs-Aktivität in der Tiefe 38,5 cm ist durch den Tschernobyl-Reaktorunfall aus dem Jahr 1986 entstanden. Nur dieses Ereignis führte zu <sup>137</sup>Cs-Aktivitätskonzentrationen in Sedimenten, die sich auf so hohem Niveau befinden.

Mit 192 Bq/kg liegt die maximale spezifische <sup>137</sup>Cs-Aktivität des "Tschernobyl-Maximums" sogar mehr als doppelt so hoch wie die bei der Datierung eines Sedimentkerns aus einem Elbe-Altarm bei Tangermünde (**Abb. 5.3.2**) nachgewiesene. Dieses ist durch die Lage des Probennahmeortes in der Tschechischen Republik zu erklären. Durch die Windrichtung am 27.04.1986 (dem Tag nach dem Reaktorunfall) beeinflußt, breiteten sich die freigesetzten Radionuklide von Tschernobyl in Richtung Polen, Tschechische Republik, Österreich, Ungarn und Süddeutschland aus (Volkmer (1992)) und gelangten über den Niederschlag in das Sediment.

Die spezifische <sup>137</sup>Cs-Aktivität steigt unterhalb der Tiefe 50,5 cm wieder an, erreicht aber nur <sup>137</sup>Cs-Aktivitätskonzentrationen von maximal 32,7 Bq/kg. Diese liegen deutlich unter denen im oben genannten Sedimentkern aus der Nähe von Tangermünde (**Abb. 5.3.2**). In dem Unterwassersediment von Tangermünde wurden für das <sup>137</sup>Cs-Aktivitätsmaximum von 1963 über 40 Bq/kg gemessen. Das durch oberirdische Kernwaffentests entstandene Maximum der <sup>137</sup>Cs-Aktivität von 1963 ist also nicht im Tiefenprofil zu finden, so daß die untersten Sedimentschichten erst nach 1963 entstanden sein müssen.



Abb. 5.2.2: <sup>137</sup>Cäsium-Tiefenprofil aus Litomerice

Von den niedrigen <sup>137</sup>Cs-Aktivitätskonzentrationen der tieferen Sedimentschichten hebt sich die der Probe aus 38,5 cm Tiefe signifikant ab. Sie ist somit eindeutig durch den Tschernobyl-Reaktorunfall beeinflußt und wird mit der Zeitmarke "Sommer 1986" belegt. Aus der Distanz dieser Sedimentschicht zur Oberfläche (38,5 cm) und der Zeitspanne von ca. 9 Jahren zwischen dem Reaktorunfall und der Probennahme (12.05.1995), läßt sich eine mittlere Sedimentationsrate für den Unterwassersedimentkern von **4,3 cm/a** berechnen. Die Lage der Zeitmarke (Sommer 1986) konnte auf 3 cm genau festgelegt werden. Da aber der Sedimentkern bei der Probennahme leicht gestaucht wurde und die Zeitspanne von 9 Jahren, über die hier integriert wurde, für die Berechnung einer mittleren Sedimentationsrate sehr klein ist , wird für die mittlere Sedimentationsrate ein relativer Fehler von 15 % angenommen. Sie beträgt somit minimal 3,9 cm/a und maximal 5,3 cm/a.

# 5.2.2.2 Ergebnisse der <sup>210</sup>Blei-Datierung

Wie in Abschnitt 4 bereits erläutert wurde, ist für die Sedimentdatierung insbesondere der atmogene Anteil der <sup>210</sup>Pb-Aktivität maßgeblich, der aus der Differenz der Gesamt-<sup>210</sup>Pb-Aktivität und der geogenen <sup>210</sup>Pb-Aktivität berechnet wird. Nach der Theorie soll der Verlauf der atmogenen <sup>210</sup>Pb-Aktivität einer abklingenden Exponentialfunktion entsprechen, was in keinem der untersuchten Profile der Fall ist, weshalb hier auf eine Darstellung verzichtet wird. Begründet wird dies zum einen durch die geringen Aktivitätskonzentrationen, die relativ nahe an der Nachweisgrenze der Low-Level-Apparatur lagen und zum anderen an dem sehr hohen geogenen Anteil der <sup>210</sup>Pb-Aktivität, so daß auch in den oberen Sedimentschichten der atmogene Anteil in den Fehlergrenzen des geogenen <sup>210</sup>Pb-Hintergrundes untergeht.

#### 5.2.3 Ergebnisse der Elementanalysen - Tiefenprofile und zeitliche Entwicklungen

**Gruppierung der Elemente**: Die analysierten Elemente werden entsprechend ihrer Tiefenprofile in 6 Gruppen zusammengefaßt. **Abb. 5.2.3** zeigt das Dendrogramm mit der Clusterbildung. Bei einer Einteilung der Elemente findet größtenteils eine Trennung der geogenen (grün) und anthropogenen (rot) Elemente statt.

Die **Gruppen 1 bis 3** bestehen aus anthropogenen und geogenen Elementen (**Abb. 5.2.3**). Die typischen Vertreter dieser Gruppen sind in **Abb. 5.2.4 und 5.2.5** dargestellt. Die Elementgehalte schwanken nur wenig, weshalb keine Belastungsentwicklung nachvollzogen werden kann. Eine Ausnahme stellt Natrium dar, das in den 80er Jahren durch Konzentrationsschwankungen auffällt.

Die **Gruppen 4 und 5** bestehen aus anthropogenen Elementen (**Abb. 5.2.3**). Aber nicht alle liegen gegenüber dem regionalen geogenen Hintergrund in erhöhten Konzentrationen vor, wie es z.B. Mangan (**Anhang 9.2.1.2**) zeigt. Anders dagegen verhalten sich Strontium und Calcium. Strontium ist mit Calcium vergesellschaftet. Während aber die Calciumkonzentrationen im Tiefenprofil seit Anfang der 70er Jahre steigen, steigen die Strontiumgehalte erst seit Ende der 80er Jahre. In **Abb. 5.2.6** sind als typische Vertreter dieser Gruppen die Tiefenverläufe der Elementkonzentrationen für Phosphor und Kupfer dargestellt. Auffällig sind die drei Belastungsspitzen zu Anfang der 90er, 80er und 70er Jahre. Während im vorgestellten Tiefenverlauf der Konzentrationen beim Phosphor das Belastungsniveau der drei "Spitzen" noch gleich ist, erreicht bei Kupfer die jüngste Belastungsspitze nicht mehr das Niveau der Vorjahre. Für andere Elemente der Gruppe 5, z.B. Zink (siehe **Anhang 9.2.1.2**), gilt, daß die größte Belastung bereits Anfang der 70er Jahre erreicht wurde. Die anderen Belastungsspitzen erreichen dieses alte Niveau nicht mehr. Allen Tiefenprofilen ist gemein, daß seit Beginn der 90er Jahre die Belastung abnimmt. Dies könnte ein Hinweis auf greifende Sanierungsmaßnahmen an Elbe und Moldau sein.

**Gruppe 6** besteht aus anthropogenen und geogenen Elementen (**Abb. 5.2.3**). Stellvertretend sind die Tiefenprofile des Beryliums, Antimons und Urans dargestellt (**Abb. 5.2.7**). Die Elementgehalte schwanken unterschiedlich stark, wie der Vergleich der Tiefenprofile für z.B. Beryllium und Uran zeigt. Auffällig sind auch die hohen Schwefelgehalte in der untersten Probentiefe (**Anhang 9.2.1.2**). Nicht alle anthropogenen Elemente zeigen gegenüber dem regionalen geogenen Hintergrund angereicherte Konzentrationen. Beispiele dafür stellen die Elementtiefenprofile von Eisen (**Anhang 9.2.1.2**) und Uran (**Abb. 5.2.7**) dar. Auffällig ist für diese Gruppe, daß bei vielen Elementen die Konzentrationen seit Anfang der 70er Jahre abfallen und gegen Ende der 70er Jahre ein Niveau erreichen, daß bis zum Zeitpunkt der Probennahme konstant bleibt, wie es auch das Tiefenprofil für Antimon (**Abb. 5.2.7**) zeigt.



Abb. 5.2.3: Dendrogramm der Elemente vom Unterwasserkern Litomerice



Abb. 5.2.4: Elementtiefenprofile (Gruppe 1+2) vom Unterwasserkern Litomerice



Abb. 5.2.5: Elementtiefenprofile (Gruppe 3) vom Unterwasserkern Litomerice



Abb. 5.2.6: Elementtiefenprofile (Gruppe 4+5) vom Unterwasserkern Litomerice



Abb. 5.2.7: Elementtiefenprofile (Gruppe 6) vom Unterwasserkern Litomerice

rationen der Belastungsniveaus zu trennen.

**Gruppe 1** umfaßt im wesentlichen Schichten, die zum Belastungsmaximum Anfang der 80er Jahre gehören. Hohe Konzentrationen zeigen neben anderen Elementen vor allen Phosphor, Chrom, Kupfer, Blei, Zinn, Cadmium und Arsen.

Gruppe 2 besteht aus nur 2 Probentiefen, die in die Belastungsspitze der 70er Jahre gehören.

Gruppe 3 umfaßt Probentiefen, die das Belastungsniveau Anfang der 90er Jahre dokumentieren.

**Gruppe 4** besteht aus Schichten, die hauptsächlich in den 70er Jahren sedimentiert wurden und für viele Elemente das maximale Belastungsniveau dokumentieren. Cadmium, Chrom, Kupfer, Bismut, Wolfram, Zinn und Zink zeigen in diesen Tiefen ihre Belastungsmaxima.

**Gruppe 5** wird nur aus einer Probentiefe gebildet. Insbesondere die Elemente Schwefel und Uran, aber auch Molybdän u.a. fallen in dieser Tiefe durch erhöhte Konzentrationen auf.



Abb. 5.2.8: Dendrogramm der Probentiefen vom Unterwasserkern Litomerice

# 5.3 Zeitliche Entwicklung im Einflußbereich des Erzgebirges - Unterwasserkern Bereich "Bucher Brack" bei Tangermünde

## 5.3.1 Fraktionierungsergebnisse

Der Unterwassersedimentkern aus dem Bucher Brack zeigt in Bezug auf die Korngrößenfraktionierung eine deutliche Zweiteilung. Der Sedimentkörper ist bis in 175 cm Tiefe sehr homogen zusammengesetzt und für eine Datierung besonders gut geeignet. Der unterste Meter des Sedimentkörpers zeigt dagegen eine starke Wechsellagerung von sandigen und lehmigen Substraten an. Hier ist bei der Berechnung von Sedimentationsraten Vorsicht geboten. Nach Klös & Schoch (1993) kommt es bei wirtschaftlichen Depressionen zu verstärkt sandigen Ablagerungen. **Abb. 5.3.1** zeigt die Korngrößenzusammensetzung des Unterwasserkerns.



Abb. 5.3.1: Ergebnisse der Korngrößenfraktionierung des Unterwasserkerns "Bucher Brack" bei Tangermünde

#### 5.3.2 Datierung der Unterwassersedimente

#### 5.3.2.1 Ergebnisse der <sup>137</sup>Cäsium-Datierung

Das Tiefenprofil der <sup>137</sup>Cs-Aktivität aus dem Bucher Brack ist in Abb. 5.3.2 dargestellt.



Aus **Abb**. **5.3.2** ist zu entnehmen, daß bis in eine Tiefe von 26 cm sehr hohe <sup>137</sup>Cs-Aktivitäten nachgewiesen wurden. Diese <sup>137</sup>Cs-Aktivitäten sind nur durch den Reaktorunfall von Tschernobyl zu begründen. Die Zeitmarke "Sommer 1986" wird auf 30,5 cm festgelegt, weil sich die ermittelten <sup>137</sup>Cs-Aktivitäten in dieser Tiefe deutlich von den darunter liegenden abheben. Das zweite <sup>137</sup>Cs-Aktivitätsmaximum liegt in einer Tiefe von 177 cm. Seine Deutung fällt schwerer, da in diesem Profilbereich eine starke Wechsellagerung vorliegt (siehe Fraktionierungsdaten zum Bucher Brack **Abb**. **5.3.1**). In 209 cm Tiefe kann dagegen kein aktives <sup>137</sup>Cäsium mehr nachgewiesen werden, weshalb darunterliegende Schichten in jedem Fall vor 1954 abgelagert wurden.

Aus den genannten Zeitmarken (Oberfläche: Sommer 1994, Tschernobyl-Reaktorunfall: April 1986, Maximum der oberirdischen Kernwaffentests: 1963, <sup>137</sup>Cäsium-freie Sedimente in 209 cm Tiefe: älter als 1954) lassen sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Distanzen mehrere Sedimentationsraten berechnen. Die Ergebnisse sind in **Tab. 5.1** dargestellt.

Zeitspanne	Distanz	Sedimentationsrate
[a]	[cm]	[cm/a]
1994-1986	30,5	3,8 +/- 0,4
1994-1963	177	5,7 +/-1,1
1994-1954	208,5	5,2 +/- 0,5
1986-1963	146	6,3 +/- 0,6
1986-1954	178	5,6 +/- 0,6
1963-1954	6,5	3,6 +/- 0,4

Tab. 5.1:Sedimentationsraten f
ür das Unterwassersediment "Tangerm
ünde" nach der137Cäsium-Datierung

Von den sechs Möglichkeiten zur Berechnung der Sedimentationsraten aus dem <sup>137</sup>Cäsium-Aktivitätsprofil ist nach Meyercordt (1992) die mit der Distanz "Oberfläche - Maximum 1963" die geeignetste. Danach ergäbe sich eine Sedimentationsrate von **5**,**7** +/- **1**,**1 cm/a**. Unter Berücksichtigung der 4 Sedimentationsraten, bei denen Distanzen von >170 cm berücksichtigt werden können, ergibt sich eine mittlere Sedimentationsrate von 5,7 cm/a, was das Ergebnis der obigen Berechnung stützt.

Die Sedimentationsraten bei Tangermünde und Litomerice sind miteinander vergleichbar, wohingegen die Raten bei Hradec Kralove höher liegen. Die Ergebnisse sind nur Anhaltspunkte und können nicht allgemeingültig sein, da viel Ereignisse, wie vorallem Hochwässer, das Sedimentationsverhalten beeinflussen.

## 5.3.2.2 Ergebnisse der <sup>210</sup>Blei-Datierung

Wie in Abschnitt 4 bereits erläutert wurde, ist für die Sedimentdatierung insbesondere der atmogene Anteil der <sup>210</sup>Pb-Aktivität maßgeblich, der aus der Differenz der Gesamt-<sup>210</sup>Pb-Aktivität und der geogenen <sup>210</sup>Pb-Aktivität berechnet wird. Nach der Theorie soll der Verlauf der atmogenen <sup>210</sup>Pb-Aktivität einer abklingenden Exponentialfunktion entsprechen, was in keinem der untersuchten Profile der Fall ist, weshalb hier auf eine Darstellung verzichtet wird. Begründet wird dies zum einen durch die geringen Aktivitätskonzentrationen, die relativ nahe an der Nachweisgrenze der Low-Level-Apparatur lagen und zum anderen an dem sehr hohen geogenen Anteil der <sup>210</sup>Pb-Aktivität (Lenart (1996)), so daß auch in den oberen Sedimentschichten der atmogene Anteil in den Fehlergrenzen des geogenen <sup>210</sup>Pb-Hintergrundes untergeht.

Bemerkenswert ist dennoch das Unterwassersediment "Bucher Brack" bei Tangermünde durch die hohen und sehr stark schwankenden <sup>210</sup>Pb-Aktivitäten (**Abb. 5.3.3**). Insbesondere die hohen Aktivitäten in einer Tiefe von 170 cm sind auffällig. Die Ursache dieser hohen <sup>210</sup>Pb-Aktivitäten könnten erhöhte Uranfrachten und damit auch seiner Zerfallsprodukte aus dem Mulde- und Saaleeinzugsgebiet darstellen. Nach mündlicher Mitteilung aus dem Bundesamt für Strahlenschutz (1997) hat es Mitte der fünfziger Jahre während eines Muldehochwassers Dammbrüche an Absatzbecken der SDAG Wismut (Sowjetisch Deutsche Aktiengesellschaft Wismut)gegeben. Eine ähnliche Havarie hat es auch 1963 in Oberrothenbach gegeben, so daß es auch zu späteren Zeitpunkten zu sporadisch sehr hohen Uraneinträgen gekommen ist. Es muß daher auch mit einer drastischen Erhöhung der <sup>210</sup>Blei-Einträge in die Elbe gerechnet werden. So zeigt das Tiefenprofil der Urankonzentrationen um 170 cm Tiefe die höchste Elementgehalte (**siehe Anhang 9.2.3.1**).



Abb. 5.3.3: <sup>210</sup>Blei-Tiefenprofil aus Tangermünde

Das Tiefenprofil der Gesamt-<sup>210</sup>Pb-Aktivitäten zeigt, daß oberhalb der Tiefe 209 cm, für die das Jahr 1954 angenommen wurde, erhöhte <sup>210</sup>Pb-Aktivitäten zu finden sind. Diese erhöhten Gehalte können aus den Uran-Emissionen der SDAG Wismut resultieren. Dieses Ergebnis stützt die Ergebnisse aus der <sup>137</sup>Cs-Datierung.

Die <sup>210</sup>Blei-Datierung kann somit nur für Regionen Anwendung finden, in denen nicht mit einem erhöhten Eintrag an Uran- und seiner Zerfallsprodukte zu rechnen ist. In dem oben beschriebenen Fall kann die <sup>210</sup>Blei-Datierung aber indirekt für eine Datierung herangezogen werden, da mit Hilfe der Sozioökonomie anthropogene Einflüsse aufgedeckt und in die Betrachtung mit einbezogen werden können.

#### 5.3.3 Ergebnisse der Elementanalysen - Tiefenprofile und zeitliche Entwicklungen

Im Bereich Tangermünde konnten für eine Datierung der Sedimentkerne neben dem Einsatz von radiometrischen Verfahren auch sozioökonomische Analysen herangezogen werden. Informationen über Dammbrüche, Hochwässer, Inbetriebnahme von industriellen Produktionsstätten mit hohen Schadstoffemissionen (Chloralkalielektrolyse, Uranbergbau der SDAG Wismut) konnten einen bedeutenden Beitrag zur Findung von Zeitmarken liefern, insbesondere da im Bereich Tangermünde eine <sup>210</sup>Blei-Datierung aufgrund der hohen Urangehalte und damit verbunden der hohen <sup>210</sup>Bleigehalte nicht möglich war und die <sup>137</sup>Cs-Datierung ebenfalls gestört war.

**Gruppierung der Elemente:** Die Elemente werden entprechend ihrer Tiefenprofilauswertung in 6 Gruppen zusammengefaßt. **Abb. 5.3.4** zeigt das Dendrogramm mit der Clusterbildung. Es findet keine Trennung geogener und anthropogener Elemente statt.

**Gruppe 1** besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen (**Abb. 5.3.4**). Während z.B. die Konzentrationen geogener Elemente im Tiefenprofil nur geringfügig schwanken und keine Erhöhung gegenüber dem regionalen geogenen Hintergrund aufweisen, wie im Tiefenprofil für Cer in **Abb. 5.3.5** dargestellt, ist für Phosphor als anthropogenem Element eine deutliche Dreigliederung des Profils erkennbar (**Abb. 5.3.5**). Ein geringes Belastungsniveau wird in Zeiten während und kurz nach dem Zweiten Weltkrieg erreicht. Dies ist auch der Profilbereich, der durch starke Wechsellagerung auffällt. Das mittlere Belastungsniveau reicht bis zum Ende der 70er Jahre bis dann schließlich das Belastungsmaximum erreicht wird, welches bis 1994 auf gleichem Niveau bleibt. Die Gehalte der anthropogenen Elemente erreichten in den 90er Jahren ihre Maxima. Während für Brom eine kontinuierliche Zunahme der Konzentrationserhöhung feststellbar. Die Anreicherung des Germaniums gegenüber dem regionalen Hintergrundwert ist nur gering (**Anhang 9.2.1.3**).

**Gruppe 2** besteht aus anthropogenen Elementen (**Abb. 5.3.4**). Die Tiefenverläufe der Elemente diese Gruppe unterscheiden sich teilweise deutlich, so daß hier genauer auf die einzelnen Elemente eingegangen wird. Repräsentiert wird diese Gruppe durch das Tiefenprofil des Zinks (**Abb. 5.3.5**). Calcium und das mit ihm vergesellschaftete Strontium zeigen eine deutliche, sprunghafte Eintragserhöhung Mitte der 60er Jahre und anschließend einen stetigen Abfall der Konzentrationen, von geringfügigen Schwankungen abgesehen. Insbesondere an den Konzentrationsprofilen der Elemente Nickel und Chrom (**Anhang 9.2.1.3**) läßt sich indirekt die Industriegeschichte ablesen. Beide Elemente zeigen in ihrem Tiefenprofil vier Belastungsniveaus. Die geringste Belastung im Tiefenprofil liegt in einer Tiefe zwischen 200 und 280 cm. Dies ist der Sedimentkörper, der wahrscheinlich den Belastungszustand während der Zeit des Zweiten Weltkrieges und der älteren Nachkriegszeit widerspiegelt. Ein mittleres Belastungsniveau wird bis in die Mitte der 70er Jahre gehalten, bis schließlich der höchste Belastungszustand bis zum Anfang der 90er erreicht wird. Auffällig ist das Belastungsmaximum in knapp 100 cm Tiefe. Leicht zeitverzögert könnte das niedrige und vierte Belastungsniveau am Anfang der 90er Jahre im Sedimentkörper den wirtschaftlichen Zusammenbruch der ehemaligen DDR widerspiegeln. Die Tiefenprofile der Elemente Barium, Thallium, Zink und Molybdän (**Anhang 9.2.1.3**) sind durch zunehmende Belastungen bis zum Ende der 60er bzw. Anfang der 70er Jahre gekennzeichnet. In den darauffolgenden Jahren sinken die Konzentrationen wieder ab, um im Zeitraum zwischen Mitte und Ende der 70er Jahre ihr Maximum zu erreichen, wie es auch das Tiefenprofil des Zinks (**Abb. 5.3.5**) zeigt. Auch Silber zeigt eine entsprechende Belastungsentwicklung (**Anhang 9.2.1.3**). Bei Cadmium und Kupfer ist ein permanenter Anstieg der Belastung bis zum Ende der 70er Jahre gehalten, um dann wieder deutlich zu sinken. Die Belastungsentwicklung des Zinns ist entsprechend, unterscheidet sich nur durch stark schwankende Belastungssituationen vor 1954.

**Gruppe 3** ist gekennzeichnet durch geogene und anthropogene Elemente (**Abb. 5.3.4**), an denen keine Belastungsentwicklung abzulesen ist, wie es auch die Tiefenprofile von Kalium und Thorium in **Abb. 5.3.6** zeigen. Nur bei Magnesium und besonders bei Bismut sind deutliche Belastungsspitzen zwischen den 40er und Mitte der 60er Jahren erkennbar. (siehe **Anhang 9.2.1.3**).

**Gruppe 4** besteht aus anthropogenen Elementen (**Abb. 5.3.4**). Stellvertretend für diese Gruppe ist das Tiefenprofil des Urans in **Abb. 5.3.6** dargestellt. Für alle Elemente dieser Gruppe gilt, daß sie ihr Belastungsmaximum schon in der Mitte der 60er Jahre erreicht hatten und seit dem mehr oder weniger stetig durch abfallende Elementgehalte gekennzeichnet sind. Besonders Blei ist durch eine gleichmäßig zunehmende Belastung bis in die Mitte der 60er Jahre auffällig.

Besondere Beachtung sollte hier das Tiefenprofil des Urans erfahren. Wie bereits im Abschnitt "Datierung" (**Kap 5.3.2**) diskutiert wurde, sind die Urangehalte im Unterwassersediment so hoch, daß eine Datierung mit <sup>210</sup>Pb nicht durchgeführt werden kann. Die höchsten Urankonzentrationen liegen in einem Bereich, der zwischen 1955 und 1965 sedimentiert wurde. Da genau aus diesem Zeitraum Dammbrüche aus Absatzbecken des Uranbergbaus bekannt sind (siehe Abschnitt "Datierung", (**Kap 5.3.2**)), lassen sich auch mit dem Tiefenprofil des Urans Zeitmarken im Sediment setzen. Ein erster erkennbarer Anstieg der Urankonzentrationen im Sediment läßt sich in einer Tiefe von 215 cm feststellen. Die Inbetriebnahme der SDAG Wismut (Sowjetisch-deutsche Aktiengesellschaft) erfolgte 1946. Die ausgeprägte Schichtung des Sediments erlaubt es in diesem Abschnitt nicht, Sedimentationsraten zu berechnen. Dennoch ist hier die ziemlich genaue Festlegung der Zeitmarke "Inbetriebnahme SDAG Wismut" möglich.

Das Tiefenprofil des Elements Quecksilber sei an dieser Stelle ebenfalls diskutiert, da es als Zeitmarker für die Datierung des Sedimentkerns herangezogen werden kann (Abb. 5.3.6).

Neben den zwei ausgeprägten Maxima in der Mitte der 50er und 80er Jahre sind die sprunghaft steigenden Quecksilberkonzentrationen in 226 cm Sedimenttiefe bemerkenswert. Hier ist eine weitere Zeitmarke mit dem Beginn der Chloralkalielektrolyse im Jahre 1936 zu setzen. Quecksilber konnte in der Region von Tangermünde mit der INAA detektiert werden, da in dieser Region die Gehalte an Quecksilber weit über der instrumentellen Nachweisgrenze der INAA von 0,3 mg/kg TS lagen.

**Gruppe 5** besteht aus geogenen Elementen (**Abb. 5.3.4**). Stellvertretend für Elemente dieser Gruppe ist das Tiefenprofil für Ytterbium in **Abb. 5.3.7** dargestellt. Hier ist keine Belastungsentwicklung abzulesen.

Gruppe 6 besteht aus geogenen und anthropogenen Elementen (Abb. 5.3.4). Die Tiefenprofile unterscheiden sich zum Teil erheblich. Während beispielsweise Beryllium nur geringfügig schwankende Konzentrationen aufweist, haben besonders Eisen und Schwefel erhöhte Elementgehalte in der Schicht, die mit der Zeitmarke "Beginn der Chloralkalielektrolyse 1936" belegt wurde. Typische Tiefenprofile dieser Gruppe zeigt Abb. 5.3.7 mit den Beispielen von Vanadium und Cobalt. Cobalt (Abb. 5.3.7) und Mangan zeigen über den gesamten Zeitraum, den der Sedimentkörper mit seiner Belastungsentwicklung gespeichert hat, schwankende Konzentrationen (Anhang 9.2.1.3.) Die Maxima werden in der obersten Schicht erreicht. Zur Aufklärung derartiger Effekte, in diesem Falle die Zunahme der Cobaltbzw. Mangangehalte können sozioökononische Studien helfen, die in zunehmendem Maße für Datierungsstudien herangezogen werden müssen.



Abb. 5.3.4 Dendrogramm der Elemente vom Unterwasserkern "Bucher Brack" aus Tangermünde



Abb. 5.3.5: Elementtiefenprofile (Gruppe 1+2) vom Unterwasserkern "Bucher Brack" aus Tangermünde



Abb. 5.3.6: Elementtiefenprofile (Gruppe 3+4) vom Unterwasserkern "Bucher Brack" aus Tangermünde; Hg-Tiefenprofil separat dargestellt.



**Abb. 5.3.7:** Elementtiefenprofile (Gruppe 5+6) vom Unterwasserkern "Bucher Brack" aus Tangermünde
**Gruppierung der Probentiefen:** Die Einteilung der Probentiefen des Unterwassersedimentkerns "Bucher Brack" nach bestimmten Gruppen zeigt das Dendrogramm in **Abb. 5.3.8**. Es wird eine Einteilung in 5 Gruppen vorgenommen. Die Gruppierung der Probentiefen spiegelt durch die Abtrennung der Gruppen 4 und 5 deutlich die unterschiedliche morphologische Zusammensetzung des Sedimentes, aber auch die unterschiedlichen Belastungssituationen vor bzw. während des Zweiten Weltkrieges und danach, wider.

**Gruppe 1** besteht aus Proben der oberen Schichten, die im Sedimentkörper den Zeitraum aus Mitte der 80er Jahre bis 1994 repräsentieren. In diesen Schichten sind besonders die Konzentrationen der Elemente auffällig, die bei der Clusterung der Elemente in Gruppe 4 (**Abb. 5.3.4**) zusammengefaßt wurden. Sie sind in diesem Profilbereich sehr einheitlich und gegenüber den Vorjahren auf einem deutlich niedrigeren Niveau.

**Gruppe 2** besteht aus nur zwei Probentiefen (**Abb. 5.3.8**), die in die Mitte der 60er Jahre einzuordnen sind. Besonders auffällig sind hier die hohen Urankonzentrationen. Aber auch andere Elemente wie Bor, Mangan, Arsen und Elemente, die bei der Clusterung der Elemente in den Gruppen 4 und 6 (**Abb. 5.3.4**) zusammengefaßt wurden, zeigen hier erhöhte Konzentrationen.

**Gruppe 3** faßt Probentiefen zusammen (**Abb. 5.3.8**), die das Belastungsniveau Mitte bis Ende der 70er Jahre repräsentieren. Hier zeigen vor allem die Elemente wie Cadmium, Kupfer und Zinn, die in Gruppe 2 (**Abb. 5.3.4**) bei der Clusterung der Elemente zusammengefaßt wurden, ihre Belastungsmaxima.

Die **Gruppen 4 und 5** sind durch die Clusteranalyse auf höchstem Niveau von den anderen Gruppen getrennt worden. Die Gruppen 4 und 5 repräsentieren den Teil des Sedimentkerns, der durch eine starke Bänderung, d.h. eine auffällige Wechsellagerung zwischen mehr oder weniger sandigen Substraten gekennzeichnet ist. Unabhängig von der Wechsellagerung zeigen in diesem Teil des Sedimentkörpers verschiedene Elemente ihr niedrigstes Belastungsniveau, wie z.B. Nickel, Chrom, Phosphor und Uran. Andere Elemente wie Scandium und Aluminium zeigen hier gegenüber dem übrigen Sedimentkern leicht erhöhte Gehalte. Die Gruppen 4 und 5 werden wahrscheinlich durch die wechselnden Konzentrationen der Elemente der Gruppen 5 und 6 (Clusterung der Elemente (Abb. 5.3.4)), insbesondere Beryllium, Schwefel, Eisen, Gadolinium u.a., getrennt. Während in den Probentiefen von Gruppe 4 o.g. Elemente relativ niedrige Gehalte aufweisen, sind sie in den Probentiefen



Abb. 5.3.8: Dendrogramm der Probentiefe vom Unterwasserkern "Bucher Brack" aus Tangermünde

## 5.4 Bewertung der Belastung der Unterwassersedimente

Eine vergleichende Beurteilung der Unterwassersedimente anhand mehrerer Vergleichswerte (Regionaler Hintergrundwert, Elbe-Hintergrundwert, Internationaler Tongesteinsstandard) wird im Textteil dieser Arbeit beispielhaft an einem Tiefenprofil und ausgesuchten Elementen nachvollzogen **(Tabellen 5.2 - 5.5)**.

**Tabelle 5.2** gibt die Bewertungen der Urangehalte im "Bucher Brack" bei Tangermünde wieder. Es zeigt sich, daß anhand des regionalen geogenen Hintergrundwertes und des Elbehintergrundwertes eine deutlich unterschiedliche Beurteilung als mit dem Uranwert des Internationalen Tongesteinstandards erfolgt und daß deutlich mehr Probentiefen als unbelastet zu bewerten sind, als dies mit einer Bewertung über den Tongesteinstandard möglich wäre. Es wird aus dieser Tabelle zusätzlich deutlich, daß sich die Bewertung en nach dem Elbe-Hintergrundwert und dem regionalen geogenen Hintergrundwert nicht stark unterscheiden.

Tab.5.2:	Beurteilung der Urankonzentrationen mittels regionalem geogenen Hinter-
	grundwert (Regionaler GHW), Elbe-Hintergrundwert (Elbe GHW) und Uranwert
	des Internationalen Tongesteinstandards

"Bucher Brack" Urangehalt		Anreicherungsfaktoren (Uran) nicht normiert			
Tiefe [cm]	[µg/g]	<b>Regionaler GHW</b>	Elbe GHW	Tongestein	
4-6	7,3	0,9	1,1	2,0	
12,5-13,5	7,4	1,0	1,1	2,0	
20,5-21,5	15,7	2,0	2,4	4,3	
25-26	8,1	1,0	1,2	2,2	
33,5-34,5	9,4	1,2	1,4	2,5	
44-45	8,1	1,0	1,3	2,2	
53-54	8,3	1,1	1,3	2,2	
65-66	11,1	1,4	1,7	3,0	
82-83	25,0	3,2	3,9	6,8	
89,5-90,5	21,2	2,7	3,3	5,7	
97-98	17,9	2,3	2,8	4,8	
105-106	12,0	1,5	1,9	3,2	
120-121	19,7	2,5	3,0	5,3	
135-136	20,4	2,6	3,1	5,5	
148-149	24,8	3,2	3,8	6,7	
160-161	44,2	5,7	6,8	11,9	
174-175	46,0	5,9	7,1	12,4	
208-209	13,3	1,7	2,0	3,6	
215-216	10,6	1,4	1,6	2,9	
225-226	5,2	0,7	0,8	1,4	
231-232	4,3	0,6	0,7	1,2	
243-244	5,4	0,7	0,8	1,5	
250-251	3,8	0,5	0,6	1,0	
282-283	3,5	0,5	0,5	0,9	
Legende:					
< 1,3	Anreicheru	ngsfaktoren			
1,3 bis 2	1,3 bis 2 [Konz. Probe/Referenzwert]				
2 bis 4					
4 bis 8					
0 bio 14					

Am Beispiel des geogenen Elements Scandium wird deutlich, daß durch einfache Anreicherungsfaktoren (Konzentration in der Probe/Hintergrundwert) nur näherungsweise eine richtige Beurteilung der Sedimente möglich ist. In **Tabelle 5.3** wird dies an einem Beispiel deutlich gemacht und es zeigt sich, daß die Konzentrationen der Elemente immer noch unterschätzt werden, da die Anreicherungsfaktoren < 1 in Bezug auf den GHW sind.

Tab. 5.3:	Beurteilung der Scandiumkonzentrationen mittels regionalem geogenen
	Hintergrundwert (Regionaler GHW), Elbe-Hintergrundwert (Elbe GHW) und
	Scandiumwert des Internationalen Tongesteinstandards

"Bucher Brack"	Scandiumgehalt	Anreicherungsfaktoren (Scandium) nicht normiert		
Tiefe [cm]	[µg/g]	Regionaler GHW	Elbe GHW	Tongestein
4-6	12,2	0,64	0,64	0,94
12,5-13,5	12,3	0,65	0,65	0,95
20,5-21,5	12,1	0,64	0,64	0,93
25-26	12,9	0,68	0,68	0,99
33,5-34,5	12,0	0,63	0,63	0,92
44-45	12,0	0,63	0,63	0,92
53-54	12,1	0,64	0,64	0,93
65-66	12,1	0,63	0,63	0,93
82-83	12,8	0,67	0,67	0,99
89,5-90,5	12,1	0,64	0,64	0,93
97-98	12,1	0,64	0,64	0,93
105-106	12,9	0,68	0,68	0,99
120-121	13,1	0,69	0,69	1,00
135-136	12,4	0,65	0,65	0,95
148-149	12,0	0,63	0,63	0,92
160-161	11,9	0,63	0,63	0,92
174-175	13,0	0,69	0,69	1,00
208-209	13,7	0,72	0,72	1,05
215-216	13,6	0,71	0,71	1,04
225-226	12,9	0,68	0,68	0,99
231-232	13,8	0,73	0,73	1,06
243-244	15,1	0,79	0,79	1,16
250-251	14,5	0,76	0,76	1,11
282-283	15,5	0,82	0,82	1,19
Legende:				

1,3 bis 2[Konz. Probe/Referenzwert]2 bis 44 bis 8	< 1,3	Anreicherungsfaktoren
2 bis 4 4 bis 8	1,3 bis 2	[Konz. Probe/Referenzwert]
4 bis 8	2 bis 4	
	4 bis 8	
8 bis 16	8 bis 16	

Erklärbar ist dies durch den höheren Anteil organischer Substanz bzw. durch den niedrigeren Anteil mineralischer Substanz der Unterwassersedimente im Gegensatz zu den Auensedimenten, aus denen die Hintergrundwerte ermittelt wurden. Aus diesem Grund erfolgt die Beurteilung der Unterwassersedimente besser mittels Scandiumnormierung (siehe auch Band 1/3). Die Normierung basiert auf dem Prinzip, das alle geogenen Gehalte der Elemente (Hintergrundwerte) mit Scandium ins Verhältnis gesetzt werden. Bei der Bewertung einer Probe werden das zu beurteilende Element und Scandium ins Verhältnis gesetzt. Dieses Verhältnis wird mit dem Kehrwert aus den geogenen Konzentrationen multipliziert. Ist das Produkt gleich eins, liegt keine Belastung vor. Ist das Produkt größer als eins, sind auf Scandium bezogen zu hohe Gehalte des zu bewertenden Elementes vorhanden. Ist das Produkt dagegen kleiner als eins, so stimmt entweder der geogene Hintergrundwert des zu bewertenden Elementes nicht, oder die Proben sind aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzungen nicht miteinander vergleichbar.

• keine Belastung:

 $c_{\text{Element(Probe)}} / c_{\text{Scandium(Probe)}} * c_{\text{Scandium(geogen)}} / c_{\text{Element(geogen)}} = 1$ 

- Belastung: (Anreicherungsfaktor) c <sub>Element(Probe)</sub> /c <sub>Scandium(Probe)</sub> \* c <sub>Scandium(geogen)</sub> / c <sub>Element(geogen)</sub> = >1
- mobile Elemente sind gegenüber Scandium abgereichert; es liegt ein falscher Hintergrundwert des zu bewertenden Elements vor oder die Proben sind nicht vergleichbar (Abreicherungsfaktor)

$$c_{\text{Element(Probe)}} / c_{\text{Scandium(Probe)}} * c_{\text{Scandium(geogen)}} / c_{\text{Element(geogen)}} = <1$$

Auch bei der Beurteilung der Unterwassersedimente mittels Scandium-Normierung zeigt sich, daß eine abweichende Einschätzung der Belastung anhand der neuen Hintergrundwerte im Vergleich zum Tongesteinstandard erfolgt (**Tab. 5.4** Beispiel Uran, **Tab. 5.5** Beispiel Thorium). Im Vergleich zu den unnormierten Anreicherungsfaktoren wird nach der Normierung mit Scandium im Falle des Urans eine stärkere Belastung ermittelt. Dieses Beispiel zeigt auch, daß im reduzierten Milieu eine Abreicherung mobiler Elemente gegenüber Scandium möglich ist, was durch Werte < 1 deutlich wird.

*Tab. 5.4:* Beurteilung der Urankonzentrationen durch Scandium-Normierung mittels regionalem geogenen Hintergrundwert (Regionaler GHW), Elbe-Hintergrundwert (Elbe GHW) und Werten des Internationalen Tongesteinstandards

"Bucher Brack"	Urangehalt	Anreicherungsfaktoren (Uran) Sc-normiert		
Tiefe [cm]	[µg/g]	<b>Regionaler GHW</b>	Elbe GHW	Tongestein
4-6	7,3	1,5	1,8	2,1
12,5-13,5	7,4	1,5	1,8	2,1
20,5-21,5	15,7	3,2	3,8	4,6
25-26	8,1	1,5	1,8	2,2
33,5-34,5	9,4	1,9	2,3	2,7
44-45	8,1	1,7	2,0	2,4
53-54	8,3	1,7	2,0	2,4
65-66	11,1	2,3	2,7	3,2
82-83	25,0	4,8	5,7	6,9
89,5-90,5	21,2	4,3	5,1	6,1
97-98	17,9	3,6	4,3	5,2
105-106	12,0	2,3	2,7	3,3
120-121	19,7	3,7	4,4	5,3
135-136	20,4	4,0	4,8	5,8
148-149	24,8	5,1	6,1	7,3
160-161	44,2	9,0	10,8	13,0
174-175	46,0	8,6	10,3	12,4
208-209	13,3	2,4	2,8	3,4
215-216	10,6	1,9	2,3	2,7
225-226	5,2	1,0	1,2	1,4
231-232	4,3	0,8	0,9	1,1
243-244	5,4	0,9	1,1	1,3
250-251	3,8	0,6	0,8	0,9
282-283	3,5	0,6	0,7	0,8

Legende:

< 1,3	Anreicherungsfaktoren
1,3 bis 2	[Konz. Probe/Referenzwert]
2 bis 4	
4 bis 8	
8 bis 16	

Auch die Scandium-Normierung der Thoriumkonzentrationen zeigt, daß auch typisch geogene Elemente (Prange et al. (1995a)) leichte Anreicherungen gegenüber Scandium zeigen können (**Tab. 5.5**). Es zeigt sich, daß in diesem Fall auch mit dem Tongesteinstandard eine Beurteilung erfolgen könnte, da zufällig das Scandium/Thorium-Verhältnis mit dem in den Auen- und Unterwassersedimenten übereinstimmt.

Tab. 5.5: Beurteilung der Thoriumkonzentrationen durch Scandium-Normierung mittelsregionalem geogenen Hintergrundwert (Regionaler GHW), Elbe-Hintergrund-<br/>wert (Elbe GHW) und Werten des Internationalen Tongesteinstandards

"Bucher Brack"	Thoriumgehalt	Anreicherungsfaktoren (Thorium) Sc-normiert			
Tiefe [cm]	[µg/g]	Regionaler GHW	Elbe GHW	Tongestein	
4-6	11,4	1,1	1,2	1,0	
12,5-13,5	10,9	1,1	1,1	1,0	
20,5-21,5	10,7	1,1	1,1	1,0	
25-26	11,7	1,1	1,2	1,0	
33,5-34,5	11,8	1,2	1,3	1,1	
44-45	11,6	1,2	1,2	1,1	
53-54	11,7	1,2	1,2	1,1	
65-66	12,4	1,2	1,3	1,1	
82-83	13,2	1,2	1,3	1,1	
89,5-90,5	13,6	1,3	1,4	1,2	
97-98	12,3	1,2	1,3	1,1	
105-106	12,0	1,1	1,2	1,0	
120-121	12,3	1,1	1,2	1,0	
135-136	11,4	1,1	1,2	1,0	
148-149	13,1	1,3	1,4	1,2	
160-161	11,6	1,2	1,2	1,1	
174-175	11,6	1,1	1,1	1,0	
208-209	12,4	1,1	1,2	1,0	
215-216	15,1	1,3	1,4	1,2	
225-226	12,9	1,2	1,3	1,1	
231-232	13,5	1,2	1,2	1,1	
243-244	14,0	1,1	1,2	1,0	
250-251	13,4	1,1	1,2	1,0	
282-283	13,4	1,0	1,1	0,9	
l aganda:					
< 1,3 Anreicherungstaktoren					
1,3 DIS Z [KONZ. Probe/ Kererenzwert]					
4 DIS 8					
8 015 10					

## 6 Zusammenfassung Teil II: Zeitliche Belastungsentwicklung verschiedener Elbeabschnitte

In diesem Teil der Arbeit wurden 3 Unterwassersedimentkerne aus drei unterschiedlichen Einzugsgebieten der Elbe datiert und analysiert, um in diesen Regionen für fast 60 Elemente eine zeitliche Belastungsentwicklung nachzuvollziehen. Es handelte sich hierbei um die Region "Jessipek" bei Hradec Kralove (Einfluß des Riesengebirges), die Region "Litomerice" bei Roudnice (Einfluß durch das Moldaueinzugsgebiet) und die Region "Bucher Brack" bei Tangermünde (Einfluß von Saale und Mulde und damit des Erzgebirges). Dabei hat sich gezeigt, daß die drei Regionen unterschiedlich stark belastet sind und daß Belastungsmaxima in unterschiedlichen Jahrzehnten auftraten.

Das "Bucher Brack", im Einflußbereich von Mulde und Saale und damit dem Erzgebirge, enthält im Vergleich zu den anderen Unterwassersedimenten das am stärksten belastete Sediment, auch wenn sich für viele anthropogene Elemente in jüngster Zeit eine Abnahme der Belastung dokumentiert. Die Belastungsmaxima wurden zwischen Anfang der 70er Jahre bis Mitte der 80er Jahre erreicht. Insbesondere bei Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Phosphor, Quecksilber, Uran, Wismut, Wolfram, Zink und Zinn zeichnet sich ein viel stärkerer, wenn auch alter, Belastungszustand als in den anderen Untersuchungsgebieten ab. Für viele Elemente ist wahrscheinlich der Saale- und vor allem der Muldeeintrag, aber auch die mangelhafte Klärung der kommunalen Abwässer für die hohe Belastung verantwortlich zu machen.

In der Region von Hradec Králové (Jessipek) im Einflußbereich des Riesengebirges sind dagegen die höchsten Antimon- und Silbergehalte ermittelt worden. Deutliche Belastungsmaxima werden Ende der 80er und Anfang der 90er Jahre erreicht.

Bei Litomerice, im Einflußbereich der Moldau und damit Prags, fallen nur die sehr hohen Calciumkonzentrationen auf, die in ihrer Höhe den Ergebnissen vom Bucher Brack entsprechen. Eine herausragende Belastungsspitze läßt sich nicht finden. Viele anthropogene Elemente zeigen Anfang der 70er, Mitte der 80er und Anfang der 90er Jahre eindeutig erhöhte Gehalte.

Aus den Untersuchungen wurde deutlich, daß eine homogene Sedimentzusammensetzung noch kein Garant für konstante Sedimentationsbedingungen darstellt, wie dies insbesondere der Unterwassersedimentkern "Jessipek" bei Hradec Králové zeigt.

Des weiteren wurde deutlich, daß eine <sup>210</sup>Pb-Datierung für Gewässer, die eine hohe natürliche Uranfracht führen, wie dies in der Elbe der Fall ist, unter den beschriebenen Bedingungen nicht durchführbar ist. Die <sup>137</sup>Cs-Datierung liefert dagegen befriedigende Ergebnisse, wenn über einen genügend langen Zeitraum das Sediment nicht gestört wurde. In allen Unterwasserkernen war die Zeitmarke "Fallout 1986" gut zu erkennen. Im Sedimentkern "Bucher Brack" konnten sogar die Zeitmarken "Beginn und Maximum der oberirdischen Kernwaffentests 1954 und 1963" gesetzt werden.

Für eine genauere Datierung im untersten Sedimentmeter konnten des weiteren die Zeitmarken "Beginn des Uranbergbaus an der SDAG Wismut" (1946) durch das Konzentrationstiefenprofil des Urans und "Beginn der Chloralkalielektrolyse" (1936) durch das Konzentrationstiefenprofil des Quecksilbers festgelegt werden. Auffällig sind in diesem Profilbereich die vielen Sandbänder, die als Winterhochwasserablagerungen bei wirtschaftlicher Depressionen, z. B. während des Zweiten Weltkriegs gedeutet werden können. Einige Elemente im Sedimentkern "Bucher Brack" zeichnen in den obersten Schichten durch sprunghaft abnehmende Elementkonzentrationen die "Wende von 1989" nach. Diese können für nachfolgende Untersuchungen als weitere Zeitmarken dienen.

Die dargestellten zeitlichen Belastungsentwicklungen können weiteren sozioökonomischen Untersuchungen als Grundlage dienen. Die Zuhilfenahme der Sozioökonomie für die zeitliche Erfassung von Industrieeinflüssen ist, wie im Falle des "Bucher Brakes" gezeigt, ein wichtiges Hilfsmittel, wenn die Einflüsse auf eine Region so gravierend sind, daß eine radiometrische Datierung nicht möglich ist.

Die Beurteilung der Unterwassersedimente erfolgte durch Anreicherungsfaktoren und Scandium-Normierung mittels der neuen Hintergrundwerte sowie des Internationalen Tongesteinstandards (T. & W. 1961). Durch die Anwendung der neuen Hintergrundwerte erfolgt für viele Elemente, wie am Beispiel des Urans deutlich wurde, eine stark abweichende Bewertung im Vergleich zum Tongesteinstandard. Am Beispiel des geogenen Elementes Scandium wurde gezeigt, daß die mineralischen Anteile in Auensedimenten, aus denen die Hintergrundwerte ermittelt wurden, und in Unterwassersedimenten, aus denen die zeitliche Belastungsentwicklung abgeschätzt wurde, unterschiedlich sind. Dem Problem könnte begegnet werden, indem die Untersuchungen zur Ermittlung der Hintergrundwerte auf alte, unbelastete limnische Sedimente ausgedehnt werden oder bei der Bewertung der Sedimente dann z.B. auf eine Scandium-Normierung zurückgegriffen wird.

## 7 Schlußwort

Die in diesem Bericht "Geogene Hintergrundwerte und zeitliche Belastungsentwicklung" vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen des BMBF-Forschungsvorhaben: 02-WT 9355/4 "Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen" Teilprojekt 2: Schwermetalle - Schwermetallspezies erarbeitet.

Es war Ziel des Projektes die Schwermetallbelastung der Elbe zu erfassen und zu beurteilen. In Band 3 wurden zum einen die Ergebnisse aus der Bestimmung der regionalen geogenen Hintergrundwerte und geogenen Hintergrundwerte für das Elbtal zusammengefaßt und diskutiert. Zum anderen wurde die zeitliche Belastungsentwicklung an ausgewählten Orten des Elbestroms untersucht und interpretiert.

Die geogenen Hintergrundwerte wurden aus Auenböden unterschiedlichen Alters ermittelt. Durch eine bodenkundliche Sondierung und durch Auswertung historischen Kartenmaterials konnten geeignete Probennahmestellen gefunden werden. Die Altersbestimmung mittels <sup>14</sup>C-Datierungen an pflanzlichen Großresten und Sedimenten bestätigte, daß bei der Bestimmung der Hintergrundwerte ein Sedimentationszeitraum von bis zu zwei Jahrtausenden erfaßt wurde.

Die ermittelten Hintergrundwerte weichen teilweise stark vom Internationalen Tongesteinstandard ab und stellen somit einen wesentlichen Fortschritt für die Belastungsbeurteilung an der Elbe dar. Besonders die Belastung durch die anthropogenen Elemente Zink, Arsen, Silber, Cadmium, Kupfer, Molybdän, Blei, Wolfram und Uran sowie einige andere wurden früher überschätzt. Es bestätigte sich, daß zur Beurteilung der Sedimente und Schwebstoffe Elbe-charakteristische Hintergrundwerte herangezogen werden müssen.

Es ist trotzdem ausreichend, einen Gesamtelbe-Hintergrundwert (exklusive Tideelbe) festzulegen, denn unter Berücksichtigung der natürlichen Konzentrationsschwankungen kann nicht von regional unterschiedlichen Elementkonzentrationen ausgegangen werden. Die genaueste Beurteilungsgrundlage stellen jedoch die neuen regionalen geogenen Hintergrundwerte dar.

Die Einordnung der neuen Gesamtelbe-Hintergrundwerte in das Klassifizierungssystem der ARGE-Elbe hat gezeigt, daß für einige Elemente durch ihre hohen natürlichen Hintergrundwerte die Zielvorgaben der Gewässergüteklasse II nicht eingehalten werden können. Hier wird die Regionalität der Elementkonzentrationen zwischen Tide- und Stromelbe deutlich. Die neu ermittelten Hintergrundwerte sollten somit die Basis für ein neues Klassifizierungssystem für Böden, Sedimente und Schwebstoffe an der Gesamtelbe (exklusive Tideelbe) darstellen. Insbesondere zur Ableitung von Zielvorgaben, die natürlich einer weiteren Diskussion bedürfen, scheinen die Werte geeignet.

In den drei Untersuchungsgebieten konnte die zeitliche Belastungsentwicklung in unterschiedlichem Ausmaß nachvollzogen werden. Mit der beschriebenen Meßanordnung ist eine <sup>210</sup>Pb-Datierung für Gewässer, die eine hohe natürliche Uranfracht führen, wie dies in der Elbe der Fall ist, nicht durchführbar. Die <sup>137</sup>Cs-Datierung liefert dagegen befriedigende Ergebnisse, wenn über einen genügend langen Zeitraum das Sediment nicht gestört wurde.

In allen Unterwasserkernen war die Zeitmarke "Fallout 1986" gut zu erkennen. Im Sedimentkern "Bucher Brack" konnten sogar die Zeitmarken "Beginn und Maximum der oberirdischen Kernwaffentests 1954 und 1963" gefunden werden.

An der Mittelelbe ist es möglich die Zeitmarken "Beginn des Uranbergbaus der SDAG Wismut - 1946" durch das Konzentrationstiefenprofil des Urans und "1936 - Beginn der Chloralkalielektrolyse" durch das Konzentrationstiefenprofil des Quecksilbers festzulegen. Einige Elemente im Sedimentkern "Bucher Brack" zeichnen in den obersten Schichten durch sprunghaft abnehmende Elementkonzentrationen die "Wende von 1989" nach. Diese können u.U. für nachfolgende Untersuchungen als weitere Zeitmarken dienen. Auch korngrößenanalytisch sind Zeitmarken an der Elbe feststellbar. Die sandigen Ablagerungen in mehr als 175 cm Tiefe im Unterwasserkern "Bucher Brack" weisen auf eine natürliche Sommer-Wintersedimentation in der wirtschaftlichen Depression zur Zeit des Zweiten Weltkriegs hin.

Die Untersuchungen haben die Annahme bestätigt, daß die drei Regionen unterschiedlich stark belastet sind und daß die Belastungsspitzen in unterschiedlichen Jahrzehnten auftraten. Das "Bucher Brack" enthält im Vergleich zu den anderen Unterwassersedimenten das am stärksten belastete Sediment, auch wenn sich für viele anthropogene Elemente eine Abnahme der Belastung dokumentiert. Die Belastungsmaxima wurden zwischen Anfang der 70er Jahre bis Mitte der 80er Jahre erreicht. Insbesondere bei Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Phosphor, Quecksilber, Uran, Bismut, Wolfram, Zink und Zinn zeichnet sich ein viel stärkerer, wenn auch reliktischer, Belastungszustand als in den anderen Untersuchungsgebieten ab. Für viele Elemente ist der Saale- und vor allem Muldeeintrag für die hohe Belastung verantwortlich zu machen. In der Region von Hradec Králové sind dagegen die höchsten Antimon- und Silbergehalte ermittelt worden. Deutliche Belastungsmaxima werden Ende der 80er und Anfang der 90er Jahre erreicht. Bei Litomerice, im Einflußbereich der Moldau und damit Prags fallen nur die sehr hohen Calciumkonzentrationen auf, die in ihrer Höhe von den Konzentrationen im Bucher Brack erreicht werden. Eine deutliches Belastungsmaximum läßt sich nicht finden. Viele anthropogene Elemente zeigen Anfang der 70er, Mitte der 80er und Anfang der 90er Jahre sehr hohe Konzentrationen.

Ein zeitlicher Anschluß der Boden- und die Unterwassersedimentbelastung konnte nicht gefunden werden. Der Belastungsniveauunterschied zwischen den Auenböden und Unterwassersedimenten ist beträchtlich. Die Unterwassersedimente sind um ein Vielfaches höher belastet als die Böden und stellen einen beträchtlichen Schadstoffpool dar. Lediglich in den ufernahen Bereichen ist das Belastungsniveau von Böden und Sedimenten gleich.

## 8 Literatur

Ackermann, F. (1983): Monitoring of Heavy Metals in Coastal and Estuarine Sediments - A Question of Grain-Size: < 20  $\mu$ m Versus < 60  $\mu$ m, Environmental Technology Letters, Vol. 4, S. 317-328

AG Bodenkunde (1982): Bodenkundliche Kartieranleitung, E. Schweizerische Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 3. Aufl., S. 331

ARGE-ELBE (1988): Schwermetalldaten der Elbe 1984-1988, Hamburg

Berger, G.W. ; Caline, B.P.R. (1992): Estimation of Sedimentation rates in the bay of mont Saint Michel (France) by <sup>210</sup>Pb dating technique, marine geology, 135, 123-138

Bund/Länder Meßprogramm (1994): Bund/Länder-Arbeitskreis "Qualitätsziele", unveröff. Entwurf.

Brinckmann, R. (1990): 1990: Abriß der Geologie, Bd II, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

Christensen, T.(1984): Cadmium Soil Sorption at Low Concentrations: I. Effects of Time, Cadmium Load, pH, and Calcium in Water; Air and Soil pollution 21, 105-114

Deuel, L.E. & Swoboda, A.R. (1972): Arsenic Solubility in a Reduced Environment, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36, 276-278

Dieckmann, R. (1985): Geomorphologie, Stabilitäts- und Langzeitverhalten von Watteinzugsgebieten der Deutschen Bucht. Mitteilungen des Franzius Instituts für Wasserbau und Küsteningenieurwesen 60, 133-361

Doerffel, K. (1990): Statistik in der analytischen Chemie, 5. Aufl. Dt. Verl. für Grundstoffind., Leipzig, S. 256

Dose M. et al. (1990): Duden Fremdwörterbuch, Bd.5, Hrsg: Drosdowski, Duden Verlag, Mannheim, Wien, Zürich, 5. Auflage, S. 534

Dudas, M.J. (1987): Accumulation of Native Arsenic in Acid Sulphate Soils in Alberta, Canad. J. Soil Sci. 67, 317-331

Elkhatib, E.A. et al. (1984): Arsenite Sorption and Desorption in Soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 48, 1025-1030

Fleige, H. & Hindel, R.(1988): Geogene Grundgehalte von Schwermetallen in Böden, in Bodenschutz, Bd.1 Hrsg.: Rosenkranz, Einsele, Harreß, Erich Schmidt Verlag

Förstner, U. & Müller, G. (1973): Heavy metal accumulation in river sediments: a response to environmental Pollution, Geoforum 14, 53-64

Förstner , U. & Müller, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen. Berlin, Heidelberg, New York, Springer

Förstner, U. (1980): Cadmium, in Hutzinger, O. (ed.) (1980): The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3 Part A, Berlin, 86-109

Funk W., Dammann V., Donnevert G. (1992): Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim Glazik (1990): Änderungen der mittleren Tidewasserstände an der Nordseeküste, Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, 33, 166-172

Goldberg, S. & Glaubig, R.A. (1988): Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil - Arsenic, Soil Sci. Soc. Am. J. 52, 1297-1300

Golwer, A. (1989): Geogene Schwermetallgehalte in mineralischen Böden von Hessen, DECHEMA-Fachgespräche: Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden, 137-141

Greim L., Motamedi K., Niedergesäß R. (1976): AKAN - ein Rechenprogramm zur Auswertung bei der Instrumentellen Multielement-Neutronenaktivierungsanalyse, GKSS 76/E49, GKSS Research Centre, Geesthacht

Herata, H. (1994): Die Entwicklung der Belastung der Nordsee durch die Elbe und deren Anteil an der Gesamtbelastung der Nordsee, in Die Elbe im Spannungsfeld zwischen Ökologie und Ökonomie, Teubner Verlagsgesellschaft, 46-58

Herms, U. & Brümmer, G. (1979): Einfluß der Redoxbedingungen auf die Löslichkeit von Schwermetallen in Böden und Sedimenten, Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 29, 533-544

Herms, U. & Brümmer, G. (1980): Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen, Landw. Forsch. 33, 408-423

Hess, R.E. & Blanchar, R.W. (1976): Dissolution of Arsenic from Waterlogged and Aerates Soil, Soil Sci. Soc. Am. J. 41, 861-865

Hickey, M.G. & Kittrick, J.A. (1984): Chemical Partitioning of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Soils and Sediments Containing High Levels of Heavy Metals, J. Environ. Qual. 13, 3, 372-376

Hintze, B. (1985): Geochemie Umweltrelevanter Schwermetalle in den vorindustrieellen Schlickablagerungen des Elbe-Unterlaufes, Diss. Hamburger Bodenkundliche Arbeiten

Hollemann, A.F. & Wiberg, N. (1985): Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter, Berlin-New York, S.1451

Horlick, G.; Shao Y. (1992): Inductively coupled plasma in analytical atomic spectrometry, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, p. 551

IKSE-Bericht (1995): Bestandsaufnahme von bedeutenden punktuellen kommunalen und industrieellen Einleitungen von prioritären Stoffen im Einzugsgebiet der Elbe, Magdeburg, S. 22

Institut für Bodenkunde (1991): Methodensammlung Arbeitsgruppe Miehlich. Unveröffentlichtes Manuskript, Hamburg

Irmer, U. (1997): Bedeutung von Hintergrundwerten für Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässern, Book of Abstracts: IKSE-Workshop, Bewertung der Ergebnisse aus der Elbschadstofforschung - Empfehlungen für die Praxis

Irmer, U.; Rocker, W.; Blondzik, K. (1997): Qualitätsanforderungen an Oberflächengewäs-

ser: Zielvorgaben, Qualitätsziele und chemische Gewässergüteklassifizierung. Acta hydrochim. hydrobiol. 25, 62-70

Katzer F. (1902): Geologie von Böhmen, Prag, Verlag von I. Taussig, 1606

Kempe, S. (1992): Die Elbe -Der geologische Blick, S.25-31, aus Die Elbe ein Lebenslauf, Hrsg. Deutsches Historisches Museum, Nicolai

Ketelsen, P. (1982): Multielementanalyse von Aerosolen mittels der Neutronenaktivierungsanalyse und der Röntgenfluoreszenzanalyse mit totalreflektierendem Probenträger. Diss. GKSS 82/E/20

Klös, H.; Schoch, C. (1993): Historische Entwicklung einer Sedimentbelastung: Gedächtnis einer Industrieregion, Acta hydrochim. hydrobiol. 21, 32-37

Koopmann, C. & Prange, A. (1991): Multielement determination in sediments from the German wadden sea - investigations on sample preparation techniques, Spectrochimica Acta, Vol. 46B, No. 10, pp 1395-1402

Kovanda, J. (1987): Postglaciál u Koberic na severní Morave. Vest. Ústr. úst. geol., 62, 3, 143-155. Praha

Kovanda, J. (1994): Depositional dynamics on flood plains, in Holocene flood plain of the Labe river, Prague

Kotz, L. G., Kaiser, L., Tschöpel, L., Tölg, G. (1972): Fresenius Z. Anal. Chem. 260, 207-215

Kromidas S. (1995): Qualität im analytischen Labor, Verlag Chemie, Weinheim

Krause, P. (1993): Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten der ICP-MS und der Laser-ICP-MS in der Umweltanalytik, Diss. Fachbereich Chemie, Universität Hamburg

Krause, P., Erbslöh B., Niedergesäß R., Pepelnik R, Prange A. (1995): Comparative study of different digestion procedures using supplementary analytical methods for multielement-screening of more than 50 elements of the river Elbe, Fres. J. Anal. Chem. 353, 3-11

LAWA (1992): LAWA-Merkblätter Nr. 11 "Analytische Qualitätssicherung (AQS) für die Wasseranalytik in NRW", Wöste, Essen

Lenart, H. (1996): Multielementbestimmungen in Sediment-Tiefenprofilen und radiometrische Datierung zur Ermittlung zeitlicher Belastungsentwicklungen von Elbesedimenten, Diplomarbeit, Universität der Bundeswehr Hamburg

Lichtfuß, R. (1977): Schwermetalle in den Sedimenten schleswig-holsteinischer Fließgewässer-Untersuchungen zu Gesamtgehalten und Bindungsformen. Diss. Universität Kiel, S. 133

Lichtfuß, R. & Brümmer, G. (1981): Natürlicher Gehalt und anthropogene Anreicherung von Schwermetallen in den Sedimenten von Elbe, Eider, Trave und Schwentine, Catena Vol. 8, 251-264

Lichtfuß, R. (1989): Geogene, pedogene und anthropogene Schwermetalle in Böden, DECHEMA-Fachgespräche: Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden,

119-135

Lochovsky, P. & Puncochar (1995): Heavy metals in sediments and biomass of the River Elbe in the Czech Republic, in Heavy Metals in the Environment, Volume 1, 336-339

Louis, H. & Fischer, K. (1979): Allgemeine Geomorphologie, Lehrbuch der allgemeinen Geographie, W. d. Gruyter, Berlin, N.Y., 4.Auflage

Lux, W. (1986):Schwermetallgehalte und -Isoplethen in Böden, subhydrischen Ablagerungen und Pflanzen im Südosten Hamburgs - Beurteilung eines Immissionsgebietes-Diss. Hamburger Bodenkundliche Arbeiten Bd. 5, S. 249

Machatschek, F. (1973): Geomorphologie, Teubner Verlag, Stuttgart

Masscheleyn, P.H. et al. (1991): Effects of Redox Potential and pH on Arsenic Speciation and Solubility in a contaminated Soil, Environ. Sci. Technol. 25, 1414-1419

Merian, E. (1984): Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim - Deerfield Beach - Basel, 722 ff

Merkt, J., Streif, H. (1970): Stechrohr-Bohrgeräte für limnische und marine Lockersedimente, Geologisches Jahrbuch, 88, 137-148

Meyer, H. & Miehlich, G. (1983): Einfluß periodischer Hochwässer auf Genese, Verbreitung und Standorteigenschaften der Böden in der Pevestorfer Elbaue, Abh. naturw. Ver. Hamburg 25, 41-73

Meyercordt, J. (1992): Untersuchungen zum langjährigen Verlauf von Schwermetalldepositionen in ausgewählten schleswig-holsteinischen Salzmarschen auf der Basis von Radionuklidmessungen, Diss., GKSS 92/E/107

Michaelis, W. (1986): Multielement analysis of environmental samples by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry, neutron activation analysis and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, Fres. J. Anal. Chem. 324, 662-671

Miehlich, G. (1994): Auen und Marschen als Senken für belastete Sedimente der Elbe, in Die Elbe im Spannungsfeld zwischen Ökologie und Ökonomie, Teubner Verlagsgesell. Stuttgart-Leipzig, 307-312

Moore, J.N. et al. (1988): Partitioning of Arsenic and Metals in Reducing Sulfidic Sediments, Environ. Sci. Technol. 22, 432-437

Müller, G.: (1979): Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971, Umschau 24, 778-783

Müller, G. und Furrer, R.(1995): Heavy metals in the sediments of the Elbe river 1972-1994, Heavy metals in the Environment, Volume 2, 83-85

Munsell Color (1975): Munsell Soil Colour Charts, Baltimore, Maryland 21218

Neitzel V., Middke K. (1994): Praktische Qualitätssicherung in der Analytik, Verlag Chemie, Weinheim

Nesmerak, I. (1994): Die Identifikation der Hauptverschmutzungsquellen in der CR durch das tschechische Elbeprojekt, in Die Elbe im Spannungsfeld zwischen Ökonomie und

Ökologie, Teubner, 30-36

Niedergesäß R., Schnier C., Pepelnik R. (1996): J. Radioanal. Nucl. Chem., 168, pp 317

Nölte J. (1993): Labor Praxis: 70-77

Cilek, V. (1994)): Geological Institute AS CR, Prag, persönliche Mitteilung

Oscarson, D.W. et al. (1983): Kinetics of Oxidation of Arsenite by Various Manganese Dioxides, Soil Sci. Soc. Am. J. 47, 644-648

Pepelnik R., Prange A., Niedergesäß R. (1994): J. Anal. Atom. Spec. 9, pp 1071-1074

Perkin Elmer (1995): Optima 3000, ICP - Atomemissionsspektrometer, Benutzerhandbuch

Pluquet, E. (1983): Die Bedeutung des Tongehaltes und des pH-Wertes für die Schwermetallaufnahme einiger Kulturpflanzen aus kontaminierten Böden, UBA-Texte 40, Umweltbundesamt Berlin

Prange, A. (1989): Total reflection X-ray spectrometry: method and applications, Spectrochimica Acta. 44B, No. 5, pp 437-452

Prange A., Schwenke H. (1992): Adv. X-Ray Anal. 35, pp 899

Prange A., Niedergesäß R., Krause, P., Trejtnar K., Schindler J. (1994): Die Elbe im Spannungsfeld zwischen Ökologie und Ökonomie, Teubner, Stuttgart Leipzig, pp 94-100

Prange, A., von Tümpling, W., Niedergesäß, R., Jantzen, E. (1995a): Die gesamte Elbe auf einen Blick, Wasserwirtschaft-Wassertechnik 7, pp 22-33

Prange, A. et al. (1995b): Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit Schadstoffen, Teilprojekt 2: Schwermetalle - Schwermetallspezies, Zwischenbericht, GKSS-Forschungszentrum, Abt. AES

Ptolemäus, C.(1990): Cosmographia (Reprint), Stuttgart, S.27 ff.; Regional Geology of Czechoslovakia, Part 1. The Bohemian Massif, Hrsg. Svoboda, J. (Geol. Survey of Czechoslovakia), Prag 1966, S. 668 ff.

Rulf, R. (1994): in Allgemeine Geomorphologie, Lehrbuch der allgemeinen Geographie; Hsg. Louis, H.; Fischer, K.; W. d. Gruyter, Berlin, N.Y., 6.Auflage

Ruzicková, E. & Zeman , A. (1994a): Holocene fluvial sediments of the Labe river, aus Holocene flood plain of the Labe river, Ruzicková et al., 3-25, Prague

Ruzicková, E.& Zeman, A. (1994b): Paleographic development of the Labe river flood plain during the holocene, aus Holocene flood plain of the Labe river, Ruzicková et al., 105-112, Prague

Sachs, L. (1974): Angewandte Statistik, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, S. 545

Sauerbeck, D. (1985): Funktion, Güte und Belastbarkeit des Bodens aus agrikulturchemischer Sicht, S. 259, Kohlhammer, Stuttgart

Scheffer/Schachtschabel (1992): Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Auflage, F. Enke Verlag

Stuttgart, S. 491

Schimmelmann, A.; Lange, C.B.; Berger, W. H. (1990): Climatically controlled marker layers in Santa Barbara Basin sediments and fine-scale core-to-core correlation. Limnology and Oceanography 35, 165-173

Schlüter, O. & August, O. (1958): Mitteldeutscher Heimatatlas, Verlag Enzyklopädie Leipzig, 2. Auflage

Schönburg, M. (1987): Radiometrische Datierung und quantitative Elementbestimmung in Sediment-Tiefenprofilen mit Hilfe kernphysikalischer sowie röntgenfluoreszenz- und atomemissionsspektrometrischer Verfahren, Dissertation Uni. Hamburg, GKSS-Forschungszentrum, 87/E/54

Schudoma, D. (1994): Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink, UBA-Texte 52/94

Schwedt, G. (1995): Analytische Chemie, Grundlagen, Methoden und Praxis, Georg Thieme Verlag, pp 444

Simon, M. (1993): Die Elbe und ihr Einzugsgebiet, Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 7, 16-23

Sklenár, K. (1992):Besiedelung des Elbegebietes von der Urzeit bis zum Mittelalter, S 50-52, aus Die Elbe ein Lebenslauf, Hrsg. Deutsches Historisches Museum, Nicolai

Stachel, B., Lüschow, R. (1996): Entwicklung der Mertallgehalte in den Sedimenten der Tideelbe 1979-1994. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe - Hamburg

Steers, J. A. (1938): The Rate of Sedimentation on Salt Marshes on Scolt Head Island, Norfolk. Geological Magazine 75, 26-39

Steffen, D. (1989): Richtwerte zur Beurteilung von Schwermetallen in Flußsedimenten, Wasser + Boden 4, 240-242

Trejtnar, K. (1994): presönliche Mitteilung

Tomásek, M.(1995): Atlas Pud Ceské Republiky, Cesky Geologicky Ústav, pp 80

Turekian, K. K., Wedepohl, K.H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, Bull. Geol. Soc. Am. 72, 175-192

Volkmer, M. (1992): Radioaktivität und Strahlenschutz, 2. akt. Aufl., Hamburgische Electricitäts-Werke AG.

Werner, G. (1997): Auswertung der Ringanalyse innerhalb des Verbundprojektes "Geogene Hintergrundbelastung im Elbeeinzugsgebiet, Universität Leibzig

Willkomm, H. (1980): Radiokohlenstoff- und 13C-Untersuchungen zur Torfentwicklung und Meerestransgression im Bereich Sylt-Föhr, Römisch-Germanische Forschungen, 39, 132-146