

**Kontrolle biologischer Untersuchungen
bei der Dekontamination
heterogener, schwach radioaktiv kontaminierter
Geosubstrate für die Strahlenschutzvorsorge (KOBIOGEO)**

Schlussbericht

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02S8294 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Antragsteller:

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Angewandte Geologie,
Prof. Dr. Georg Büchel, Dr. Dirk Merten

Kooperationspartner:

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Angewandte Botanik

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Mikrobielle Phytopathologie

Unterauftragnehmer:

JENA-GEOS Ingenieurbüro GmbH, Jena

Umweltforschungszentrum Leipzig/Halle, UFZ Halle

Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Dresden e.V. (VKTA)

Jena, den 30.04.2009

INHALT

1. AUFGABENSTELLUNG	1
2. VORAUSSETZUNGEN DES VORHABENS	2
2.1 Zusammensetzung der Projektgruppe	2
2.3 Die Untersuchungsstandorte	3
2.4 Instrumentierung der Testfelder und Analytische Methodik	3
3. STAND VON WISSENSCHAFT UND TECHNIK UND EIGENE VORARBEITEN ZUM PROJEKTBEGINN	4
3.1 Stand von Wissenschaft und Technik zu Projektbeginn	4
3.2 Eigene Vorarbeiten zu Projektbeginn	6
4. ARBEITSPLAN	10
4.1 Geländemaßstab	10
4.2 Erkennen und Lokalisierung der Einzelprozesse im Labormaßstab	11
5. ERGEBNISBERICHT FELDVERSUCHE	12
5.1 Testfeld Gessenwiese	12
5.2 Schwermetalle in der Festphase	14
5.2.1 Material und Methoden	15
5.2.2 Ergebnisse	20
5.2.3 Diskussion	34
5.2.4 Zusammenfassung.....	37
5.3 Hydrogeologie und Schwermetallkontamination in Grund- und Bodenwasser.....	38
5.3.1 Einleitung	38
5.3.2 Material und Methoden	41
5.3.3 Ergebnisse	46
5.3.4 Diskussion	72
5.3.5 Zusammenfassung	84
5.4 Isotopie in Grund- und Bodenwasser	86
5.4.1 Einführung.....	86
5.4.2 Material und Methoden	86
5.4.3 Ergebnisse	89
5.4.4 Diskussion	96
5.4.5 Zusammenfassung.....	102
5.5 Transfer von Schwermetallen in Pflanzen	103

5.5.1	Einleitung	103
5.5.2	Material und Methoden	105
5.5.3	Ergebnisse	112
5.5.4	Diskussion	133
5.5.5	Zusammenfassung	140
6.	ZUSAMMENFÜHRUNG DER ERGEBNISSE VOM STANDORT DRESDEN-ROSENDORF MIT DENEN VOM STANDORT GESSENWIESE.....	142
6.1.	Container-Versuche mit Substrat aus dem Kontrollbereich Dresden-Rossendorf.	142
6.2.	Kleinlysimeter-Versuche mit Substrat aus dem Kontrollbereich Dresden-Rossendorf und vom Standort Gessenwiese.....	145
7.	ERGEBNISBERICHT LABORVERSUCHE	148
7.1.	Einführung.....	148
7.2	Materialien und Methoden	153
7.2.1	Charakterisierung ausgewählter Geosubstrate	153
7.2.2	Elutionsversuche nach DIN 38414-S4	155
7.2.3	Schüttelbatch-Freisetzungversuch	156
7.2.4	Säulenversuche	157
7.2.5	Isolation und Identifizierung von Boden-Mikroorganismen.....	159
7.2.6	Untersuchungen zur Metallimmobilisierung in Plattenkultur	162
7.2.7	Untersuchungen zur Metallimmobilisierung in Flüssigkultur.....	162
7.3	Ergebnisse und Diskussion.....	164
7.3.1	Batchversuche zur Schwermetall- und Radionuklidfreisetzung	164
7.3.1.1	Elutionsversuche nach DIN 38414S4	165
7.3.1.2	Schüttelbatch-Freisetzungversuch	169
7.3.2	Elutionsversuche zum Schwermetall-/Radionuklidtransfer unter mikrobieller Beeinflussung im Säulenmaßstab.....	180
7.3.2.1	Säulenversuch mit gering kontaminiertem Auftragssubstrat	180
7.3.2.2	Säulenversuch mit stärker kontaminiertem Geosubstrat.....	193
7.3.3	Isolation und Identifizierung von Boden-Mikroorganismen.....	205
7.3.3.1	Aerobe Isolierung und Identifizierung mangantoleranter Stämme aus Auftragssubstrat	205
7.3.3.2	Aerobe Isolierung und Identifizierung eines dominanten Stammes aus kontaminiertem Geosubstrat	208
7.3.4	Prozessstudien zum mikrobiellen Einfluss auf Präzipitationsprozesse.....	211

7.3.4.1	Untersuchungen zur Metallimmobilisierung in Plattenkultur	211
7.3.4.2	Untersuchungen zur Metallimmobilisierung in Flüssigkultur	215
7.4	Zusammenfassung der Laboruntersuchungen	220
8.	LITERATUR	222

ABBILDUNGEN

Abb. 1: Lage des Testfeldes Gessenwiese im ehemaligen Uranbergbaugebiet Ronneburg (Grawunder et al., 2009, geändert).....	12
Abb. 2: 3D-Modell und Schnittbild der Quartären Sedimente und des Paläozoischen Untergrundes (undifferenziert) im Bereich der ehemaligen Gessenhalde nach Haldenabtrag	13
Abb. 3: Schematischer Aufbau des Testfeldes Gessenwiese	14
Abb. 4: Bohrpunkte (GTF 10 bis GTF 24) und Schürfe (L und Mo) für die Gewinnung von Bodenproben.....	15
Abb. 5: Blockbild der sedimentologischen Einheiten im Untergrund von Testfeld und Anstrombereich	22
Abb. 6: Spektren der Pulverdiffraktometrie zur Identifizierung der Tonminerale (Angabe Mineral und hkl-Indizes der Kristallfläche) für verschiedene Behandlungen der Probe L60. Smektit wurde aufgrund des peaks bei der Behandlung mit Ethylenglykol identifiziert. Deutlich wird das Kollabieren der Kristallstruktur (peaks verschwinden oder werden stark abgeschwächt) von Kaolinit nach dem Erhitzen der Probe auf 550 °C.	23
Abb. 7: Schwermetallgehalte (Totalaufschlüsse) der verschiedenen Substrate	25
Abb. 8: Unterschiedliche Fraktionierungsmuster der SEE in den Totalaufschlüssen der nördlichen und südlichen Sande (Grawunder et al., 2009, geändert).	27
Abb. 9: Schwermetallgehalte (Totalaufschlüsse) im Profil des Mo-Schurfes . Die oberen 35 cm werden vom Auftragssubstrat gebildet, darunter folgt bis 200 cm ein moderat bis gut sortierter Sand mit unterschiedlichen Kiesgehalten. In 190 cm Tiefe befindet sich ein Aquifer (Grawunder et al., 2009, geändert).	28
Abb. 10: Sequenzielle Extraktionen, sowie Korngrößenverteilung und Boden-pH in den Profilen der Schürfe L und Mo.	29
Abb. 11: PAAS-normierte SEE-Muster der sequenziellen Extraktionen (mobil und nachlieferbar) und des Totalaufschlusses des Silurischen Schiefers	31
Abb. 12: PAAS-normierte SEE-Fraktionierungsmuster der bioverfügbaren Konzentrationen in Kompost, Mutterboden und Kontrollboden.	33
Abb. 13: Grundwassermessstellen und Bodenwassergewinnungsanlagen auf dem Testfeld Gessenwiese und schematische Darstellung der Grundwasserfließrichtung aus dem Einzugsgebiet in das Testfeld.	39
Abb. 14: Schwankungen der Grundwasserspiegel im Testfeld, sowie die Raten von Niederschlag und Grundwasserneubildung vom Mai 2005 bis September 2007.	46
Abb. 15: Isolinien des Grundwasserstandes und daraus abgeleitete Grundwasserfließrichtungen im Testfeld bei Grundwasser-Niedrigstand und Grundwasser-Hochstand.	47
Abb. 16: Die Grund- und Bodenwässer im Piper Plot. Dargestellt sind die Elemente Mg, Ca, Al, sowie SO_4^{2-} , Cl^- und F^-	51
Abb. 17: Räumliche Verteilung ausgewählter Elemente. Die GWM sind entsprechend der Fließrichtung sortiert. Die linke Seite enthält Elemente der Korrelationsgruppe 1 (korreliert mit Lf.); die Elemente der rechten Seite (Korrelationsgruppe 2) korrelieren mit pH.	57
Abb. 18: Zeitliche Entwicklung der Ni-Konzentration in 18 GWM auf dem Testfeld vom Dezember 2004 bis September 2007 in Bezug auf Niederschlag und Grundwasserneubildung.....	59
Abb. 19: Zeitliche Entwicklung der Σ SEE Konzentration in 18 GWM auf dem Testfeld vom Dezember 2004 bis September 2007 in Bezug auf Niederschlag und Grundwasserneubildung.....	60
Abb. 20: Räumliche Verteilung (Tiefenverteilung) ausgewählter Elemente im Bodenwasser	61

Abb. 21: Zeitliche Entwicklung der Ni-Konzentration in Bodenwässern von Kompost-, Mutterboden- und Kontroll-Plot von Juli 2005 bis Oktober 2007.	62
Abb. 22: Zeitliche Entwicklung der Σ SEE-Konzentration in Bodenwässern von Kompost-, Mutterboden- und Kontroll-Plot von Juli 2005 bis Oktober 2007.	63
Abb. 23: SEE-Fraktionierungsmuster der Grundwasserproben.	64
Abb. 24: SEE-Fraktionierungsmuster der Bodenwässer.	68
Abb. 25: Speziesverteilung im Grundwasser (Probenkampagne Dezember 2005) für Al, Co, Cu, Mn, Ni, SEE, U und Zn.	71
Abb. 26: Auf die Cluster bezogene Konzentration von Al, Cl, Mn und Ni im Grundwasser, sowie die Variation der Koeffizienten (Nd/La)SN, (Yb/Ho)SN und Ce/Ce* in den Clustern.	81
Abb. 27: Konzentrationen von Al, Cl-, Mn, Ni, sowie den Koeffizienten (Nd/La)SN, (Yb/Ho)SN, Ce/Ce* im Bodenwasser des Kontroll-Plots.	83
Abb. 28: Verlauf von Lufttemperatur, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ und Deuterium Exzess (d) im Niederschlag von August 2005 bis Dezember 2006.	91
Abb. 29: Die Lokale Meteorische Wasser Linie (LMWL) im Vergleich zur Globalen Meteorischen Wasser Linie (GMWL).	92
Abb. 30: Die Ergebnisse der Clusteranalyse auf Basis der $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ Werte und des Deuterium Exzess.	93
Abb. 31: $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ vs. $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ (linkes Diagramm) und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (rechtes Diagramm) mit Angabe der $X_{\text{H}_2\text{O}}$ Werte (Anteil des aus Wasser stammenden Sauerstoffs im Sulfat) im Grundwasser.	94
Abb. 32: $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte im Bodenwasser in Bezug auf isotopischen Eingangssignale des Niederschlags.	95
Abb. 33: Werte für $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ vs. $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ (obere Diagramme), sowie $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (untere Diagramme) mit Angabe der $X_{\text{H}_2\text{O}}$ Werte in den Bodenwässern des Mutterboden und Kontroll-Plots.	96
Abb. 34: $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ Darstellung der Grund- und Bodenwässer im Vergleich zu generellen isotopischen Signaturen verschiedener Sulfate nach Clark und Fritz (1997), geändert.	99
Abb. 35: Trockenbiomassen (Mittelwert und Standardabweichung) der Vegetationsperiode 2006 in Bezug auf mikrobiologische Behandlungsvarianten auf den Hauptplots Kompost, Mutterboden und Kontrollboden.	113
Abb. 36: Trockenbiomassen (Mittelwert und Standardabweichung) der Vegetationsperiode 2008 in Bezug auf mikrobiologische Behandlungsvarianten auf den Hauptplots Kompost, Mutterboden und Kontrollboden.	114
Abb. 37: Fraktionierungsmuster der SEE von <i>Festuca rubra</i>	126
Abb. 38: Fraktionierungsmuster der SEE in <i>Melilotus albus</i>	127
Abb. 39: Fraktionierungsmuster der SEE in <i>Helianthus annuus</i>	127
Abb. 40: Konzentrationen von Schwermetallen und Nährstoffen in den Wurzeln von <i>Festuca rubra</i> in den Behandlungsvarianten Kontrolle, Mykorrhiza und Mykorrhiza+ <i>Streptomyces</i>	131
Abb. 41: Konzentrationen von Schwermetallen und Nährstoffen in den Blättern von <i>Helianthus annuus</i> in den Behandlungsvarianten Kontrolle, Mykorrhiza und Mykorrhiza+ <i>Streptomyces</i>	133
Abb. 42: Extraktionsleistung [g/m ²] von <i>Festuca rubra</i> , <i>Melilotus albus</i> und <i>Helianthus annuus</i> an verschiedenen Schwermetallen.	136
Abb. 43: SEE -Fraktionierungsmuster der bioverfügbaren Fraktionen im Kompost, Mutterboden und Kontroll-Boden.	138
Abb. 44: SEE-Fraktionierungsmuster der oberirdischen Pflanzenteile, normiert auf die Wurzeln.	139

Abb. 45: SEE-Fraktionierungsmuster von <i>Helianthus annuus</i> auf Substraten der Gessenwiese und vom Standort Rossendorf	146
Abb. 46: Probenahme-Lokationen auf dem Testfeld Gessenwiese	153
Abb. 47: Batchansatz mit 100 ml - Kolben	157
Abb. 48: Aufbau der Säulenanlage, UIT, Dresden, verändert	158
Abb. 49: Elementgehalte im Eluat des C-Substrates nach DIN 38414S4 – Elution	167
Abb. 50: Elementgehalte im Eluat des C3-Substrates nach DIN 38414S4 - Elution	168
Abb. 51: SEE-Muster der DIN 38414-S4-Eluate von C- und C3-Substrat (I/II – Doppelbestimmung)	169
Abb. 52: Entwicklung von pH-Wert (A) und Zellzahl (B) in Batch-Ansätzen	170
Abb. 53: Überwachsen eines inokulierten (blau: <i>C. m.</i>) durch einen autochthonen Stamm ((rot: <i>B. th.</i>)	171
Abb. 54: Element-Gehalte im Überstand der verschiedener Batch-Ansätze	173
Abb. 55: Änderung des SEE-Muster während des Versuchsverlaufs (A: <i>B. th.</i> ; B: <i>L. sh.</i>)	174
Abb. 56: SEE-Koeffizienten für Überstand der Medium-Ansätze: mit <i>B. thuringiensis</i> inokuliert (Bth) bzw. mit <i>C. metallidurans</i> (Cm) inokuliert	175
Abb. 57: Redoxpotentiale am Säulenausgang nichtvergifteter Säulen A1/A2 (nicht inokuliert) und A3/A4 (inokuliert)	181
Abb. 58: Elektrische Leitfähigkeiten (A) und pH-Werte (B) am Säulenausgang nichtvergifteter Säulen A1/A2 (nicht inokuliert) und A3 & A4 (inokuliert)	182
Abb. 59: Mangantgehalte im Eluat zweier nichtvergifteter Säulen A1 (autochthone Mikroflora) and A3 (mit <i>Streptomyces</i> inokuliert)	183
Abb. 60: Elektrische Leitfähigkeiten (el. LF) (A) und pH-Werte (B) am Säulenausgang vergifteter Säulen A1/A2 (autochthone Mikroflora) und P3/P4 (zusätzlich mit <i>Streptomyces</i> inokuliert)	184
Abb. 61: Redoxpotentiale am Säulenausgang zweier vergifteter Säulen P1 & P2 (autochthone Mikroflora) and P3 & P4 (mit <i>Streptomyces</i> inokuliert)	185
Abb. 62: Mangantgehalte in den Eluaten zweier vergifteten Säulen P1 (autochthone Mikroflora) und P3 (mit <i>Streptomyces</i> inokuliert)	186
Abb. 63: TOC-Gehalte im Eluat mit <i>Streptomyces</i> inokulierter, unvergifteter (A3) bzw. vergifteter (P3) Säulen (A)	187
Abb. 64: Koloniebildende Einheiten (cfu) in Proben vom Säulenkopf und Säulenmitte im eluierten Geosubstrat aus Säule A3 ausplattiert auf zwei Komplexmedien (Std I - Standard I, TSB – Tryptic Soy Broth)	188
Abb. 65: Elementkonzentrationen sowie pH und Redoxpotential im Eluat einer unvergifteten Säule	194
Abb. 66: Elementkonzentrationen sowie pH und Redoxpotential im Eluat einer vergifteten Säule	196
Abb. 67: Verlust an ausgewählten Elementen aus einer unvergifteten (A6) bzw. vergifteten Säule (P5) der Festphase (bezogen auf frisches Substrat)	197
Abb. 68: Bindungsformen ausgewählter Elemente vor sowie nach der Elution	199
Abb. 69: Bindungsformen der Seltenen Erden Elemente im nicht eluierten Feststoff (geschlossene Symbole) und nach unvergifteter Elution (offene Symbole)	200
Abb. 70: SEE-Koeffizienten (Eluat) für eine unvergiftete Säule (A) und eine vergiftete Säule (B)	201
Abb. 71: Aktiver Transport von Cd, Co, Zn in die (via Mg-Transporter) bzw. aus der Zelle heraus (<i>Czc</i> -Transporter), Nies, 1992	208
Abb. 72: Bodenisolat 1000fach vergrößert	209

Abb. 73: Bodenisolat auf Selektivagarplatten (A) bzw. mikroskop. Darstellung intrazellulärer Strukturen (B)	210
Abb. 74: Wachstum von <i>C. m.</i> bei verschiedenen Mn-Konzentrationen (Pfeile: Beprobungspunkte A/B).....	212
Abb. 75: Präzipitate im phosphatfreien Nährmedium (Probenahme-Punkt. A: 50 mM Mn(II) unbewachsen; Probenahme-Punkt B: 50 mM Mn(II) bewachsen)	213
Abb. 76: LA-ICP-MS – Profil einer phosphatfreien MM-Platte mit 10 mM Mn(II)	213
Abb. 77: Detailaufnahme eines LA-ICP-MS- Profiles (Richtung Bildunterkante) einer 10 mM Mn(II)-Platte (A), Übersichtsaufnahme einer geochemischen Barriere aus dem Projekttestfeld (B).....	214
Abb. 78: Versuchsansätze (50ml) in 100ml-Kolben (obere Reihe: Inokulation mit <i>C. m.</i> , untere Reihe: Inokulation mit <i>B. th.</i>).....	216
Abb. 79: pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit im Überstand zu Beginn und nach der Batchkultur	217
Abb. 80: Mangan, Schwefel, Lanthan und Cer im Überstand der 3 Wochen alten Batchkulturen	217
Abb. 81: Fraktionierung der SEE im Vergleich zweier Inokulationen (<i>C. m.</i> – <i>Cupriavidus metallidurans</i> ; <i>B. th.</i> – <i>Bacillus thuringiensis</i>) nach Normierung der SEE-Konzentration auf die jeweilige Sterilkontrolle	218

TABELLEN

Tab. 1: Fraktionen und Extraktionsmittel der sequenziellen Extraktionen	19
Tab. 2: Identifizierte Tonminerale in den Proben L60, L80, L140 und L220	24
Tab. 3: Elementkorrelationen (Spearman Korrelationskoeffizienten) für Totalaufschlüsse (N=88) der Sedimente des Testfeldes Mit * gekennzeichnete Koeffizienten sind auf dem Niveau $p=0,01$ signifikant	26
Tab. 4: Komponentenmatrix der Faktorenanalyse auf Basis von Korrelationen der Elementgehalte in Totalaufschlüssen	26
Tab. 5: Bioverfügbare Konzentrationen in Kontrollboden, Kompost und Mutterboden	32
Tab. 6: Potenzielle Schwermetallfreisetzung aus den sedimentologischen Einheiten des Testfeldes	34
Tab. 7: Probenkampagnen für Grundwasser	42
Tab. 8: Konzentrationen der Hauptelemente und physiko-chemische Parameter pH, Lf. (elektr. Leitfähigkeit) und Eh (Redoxpotenzial) im Grundwasser	49
Tab. 9: Konzentrationen der Spurenelemente (Mittelwert, Standardabweichung) im Grundwasser	50
Tab. 10: Konzentrationen der Hauptelemente und physiko-chemische Parameter pH, Lf. (elektr. Leitfähigkeit) und Wassertyp im Bodenwasser	52
Tab. 11: Konzentrationen der Spurenelemente (Mittelwert, Standardabweichung) im Bodenwasser	53
Tab. 12: Pearson Korrelationskoeffizienten und 3 Komponenten Faktorenanalyse der Grundwasserproben	55
Tab. 13: Pearson Korrelationskoeffizienten und 3 Komponenten Faktorenanalyse der Bodenwasserproben	56
Tab. 14: Koeffizienten und Clusterbildung der SEE-Fraktionierungsmuster im Grundwasser	65
Tab. 15: Koeffizienten und Clusterbildung der SEE-Fraktionierungsmuster im Bodenwasser	69
Tab. 16: Spezifisches Freisetzungspotenzial der sedimentologischen Einheiten für Al, Co, Ni, Cu, Zn, Cd und U	74
Tab. 17: Werte für $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ und Deuterium Exzess im Niederschlag, sowie Lufttemperatur, kumulativer Niederschlag und kumulative Grundwasserneubildung von Juli 2005 bis Dezember 2006.	90
Tab. 18: Behandlungsvarianten und Bezeichnungen der Subplots für die Pflanzversuche	106
Tab. 19: Transferfaktoren Boden/Pflanzenwurzel für <i>Festuca rubra</i>	124
Tab. 20: Transferfaktoren Boden Pflanzenwurzel für <i>Melilotus albus</i>	125
Tab. 21: Versuchsansätze und ihre Medienkomponenten	163
Tab. 22: Elementgehalte (Totalaufschluss) der in den Versuchen verwendeten Feststoffe	165
Tab. 23: Substrateigenschaften der in den Versuchen verwendeten Feststoffe	166
Tab. 24: Ansätze des Schüttelbatch-Versuches	170

1. AUFGABENSTELLUNG

Im Rahmen des Vorhabens sollten Messverfahren zur Kontrolle und Optimierung der biologischen Dekontamination heterogener, schwach radioaktiv kontaminierter Geosubstrate entwickelt werden. Durch die Kontrolle und Optimierung des Entzugs von Radionukliden und Schwermetallen über die Biomasse sollte ein substantieller Beitrag zur Strahlenschutzvorsorge geleistet werden.

Die Effizienz biologischer Verfahren zur Dekontamination von schwach radioaktiven Bergematerialien des ehemaligen Uranerzbergbaus und schwach kontaminierten Substraten aus dem Bereich kerntechnischer Anlagen hängt von einer Reihe physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse ab, die den Transfer z. B. aus Geosubstraten in die Pflanze steuern. Das Erkennen der Transferprozesse vom Substrat über das vermittelnde Medium des Bodenwassers und der Mikroben, in die Wurzeln, den Spross und in die Blätter der Pflanzen ist eine Voraussetzung, den Transfer zu kontrollieren. Im Projektvorhaben KOBIOGEO wurde die Untersuchung des prozessabhängigen Verhaltens von natürlich vorkommenden Seltenen Erden Elementen (SEE) zur Kontrolle und Optimierung der Aufnahme von Schwermetallen/Radionukliden aus geogenen Materialien in Pflanzenmaterial genutzt. Mittels begleitender, vereinfachter Laborversuche konnten komplizierte, im Feldmaßstab beobachtete Transferprozesse untersucht werden. Durch unterschiedliche Fraktionierungsmuster der SEE ließen sich biologische und/oder physikalisch/chemische Prozesse bei der selektiven Aufnahme von Radionukliden und Schwermetallen identifizieren. SEE sind zudem chemische Analoga für trivalente Aktinoide (Am^{3+} , Cm^{3+} , Cf^{3+}), die in der Umwelt auftreten. Die SEE-Analyse lieferte daher einen zusätzlichen Beitrag für die Strahlenschutzvorsorge.

Die gewonnenen Ergebnisse und ihre praktische Anwendbarkeit wurden auf Testfelder unter natürlichen Bedingungen übertragen. Begleitende Modifikationen (Inokulation mit Mikroben, verschiedene Bodenaufträge) der Geländeversuche führten zur Optimierung der Transferprozesse und damit zu einer Effizienzsteigerung der Bioremediation.

Mit dieser bis zur Anwendung geführten Prüfmethode steht ein neues Arbeitswerkzeug zur Verfügung, das eine Effizienzsteigerung der Bioremediationsverfahren bewirkt. Die Befriedung großflächiger, schwach radioaktiv kontaminierter Geosubstrate im Sinne der Strahlenschutzvorsorge ist damit möglich. Neben dem zukünftigen Einsatz strahlungsreduzierender Verfahren wird die damit erweiterte Fachkompetenz im Umgang mit

Radionukliden im Sinne des Kompetenzerhaltes in Forschung und Lehre an den wissenschaftlichen Nachwuchs weitergegeben.

2. VORAUSSETZUNGEN DES VORHABENS

Das Vorhaben konnte nur erfolgreich durchgeführt werden, weil sich a) in idealer Weise die Kompetenzen der beteiligten Kooperationspartner und Unterauftragnehmer ergänzten, b) ausgesprochen geeignete Untersuchungsstandorte zur Verfügung standen und c) aus Projektmitteln eine Instrumentierung der Testflächen durchgeführt werden konnte, wodurch d) eine intensive analytische Charakterisierung ermöglicht wurde.

2.1 Zusammensetzung der Projektgruppe

Das Projekt wurde in enger Kooperation des Lehrstuhls für Angewandte Geologie (Prof. Dr. Georg Büchel, Dr. Dirk Merten) des Institutes für Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität (FSU) Jena mit den Professuren für Mikrobielle Phytopathologie (Institut für Mikrobiologie, FSU Jena, Prof. Dr. Erika Kothe) und Angewandte Botanik (Institut für Ernährungswissenschaften, FSU Jena, Prof. Dr. Hans Bergmann) durchgeführt. Als Unterauftragnehmer fungierten die Jena-Geos-Ingenieurbüro GmbH (Geschäftsführer Dr. Kersten Roselt), das Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung UFZ (Labor für Stabile Isotope, Dr. Kay Knöller) und der Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Dresden e.V. (Fachbereich Analytik, Dr. Reinhard Knappik).

Mit der Arbeitsgruppe Angewandte Botanik erfolgte in Kooperation die Auswahl und Kultivierung von Pflanzen für die Untersuchungen im Feld- und Labormaßstab sowie die Auswertung und Interpretation der pflanzenbezogenen Daten. Mit der Arbeitsgruppe Mikrobielle Phytopathologie erfolgten die Identifizierung autochthoner Mikroben, sowie die gezielte Inokulation der Substrate für Labor- und Geländeuntersuchungen mit Bakterien und Mykorrhiza zur Unterstützung und Verbesserung der Phytoremediation.

Als Unterauftragnehmer betreute JENA-GEOS-Ingenieurbüro GmbH den Aufbau der Geländegeräte auf der Gessenwiese und überwachte den Bau der Sickerwassermessstellen und des Lysimeters. Am UFZ Halle wurde an ausgewählten Proben aus Geländeversuchen die Analytik Stabiler Isotope durchgeführt. Zusätzlich erfolgte in Kooperation mit dem Lehrstuhl Angewandte Geologie die Auswertung und Interpretation der erhobenen Daten. Der Unterauftragnehmer VKTA demonstrierte in Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern

die praktische Anwendbarkeit der gewonnenen Ergebnisse und der Methodik im Testgebiet Freigelände Rossendorf unter veränderten Randbedingungen.

Die enge persönliche Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern und Unterauftragnehmern ermöglichte die gemeinsame Planung, Optimierung und Auswertung der experimentellen Arbeiten.

2.3 Die Untersuchungsstandorte

Die standorttypische hohe Verfügbarkeit von SEE auf der Gessenwiese, einer ehemaligen Haldenaufstandsfläche im ostthüringischen Uranbergbaugebiet, bietet den Vorteil der gezielten Anwendung der neu entwickelten Messverfahren. Die SEE (Elemente der Ordnungszahlen ^{57}La bis ^{71}Lu) zeichnen sich durch ein sehr ähnliches chemisches Verhalten aus. Mit steigenden Ordnungszahlen nehmen die Ionenradien gleichmäßig ab, so dass sich geringe aber stetige Änderungen des chemischen Bindungsverhaltens ergeben. Sobald dieses stetige Verhalten durch Konzentrationsänderungen beeinflusst wird (Fraktionierung), ist das ein signifikanter Hinweis auf ein besonderes physikalisches, chemisches und/oder biologisches Prozessgefüge.

Auf dem Gelände des Forschungsstandortes Dresden-Rossendorf befindet sich ein ca. 12.000 m² großer Kontrollbereich. Bedingt durch den jahrzehntelangen Umgang mit radioaktiven Stoffen ist der Boden in unterschiedlichem Maße mit den Nukliden ^{60}Co , ^{90}Sr und ^{137}Cs kontaminiert. Dieser Boden wurde zum Bau einer Testfläche genutzt. Es erfolgte ein optimierter Pflanzenanbau in Containern und Lysimetern. Die Arbeiten auf der Testfläche Dresden-Rossendorf dienen zur Demonstration der Anwendbarkeit der im Vorhaben im Feldmaßstab auf dem Testfeld Gessenwiese und im Labormaßstab entwickelten Messverfahren für ein Substrat mit abweichender Radionuklidkontamination und andere klimatische Bedingungen. Dazu wurden in kontrollierten Freilandversuchen die an den Substraten vom Standort Dresden-Rossendorf ermittelten Transferfaktoren für die Radionuklide ^{60}Co , ^{90}Sr und ^{137}Cs und der SEE mit den an der Gessenwiese ermittelten Konzentrationen und Verteilungsmustern der SEE zusammengeführt.

2.4 Instrumentierung der Testfelder und Analytische Methodik

Mittels eines begehbaren Lysimeters, mehrerer Grund-, und Sickerwassermessstellen ließen sich in idealer Weise verschiedene Feldexperimentansätze verwirklichen.

Das analytische Kernstück der Kontrolle und Optimierung der Sanierung von heterogenen, schwach radioaktiv kontaminierten Geosubstraten ist die sehr nachweisstarke induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS). Die ICP-MS-Technik kann zum einen direkt die Radionuklide U und Th bestimmen, zum anderen lassen sich Seltene Erden Elemente (SEE) bis in den Konzentrationsbereich dieser Elemente in natürlichen Wässern, Geo- und Biomaterialien messen.

3. STAND VON WISSENSCHAFT UND TECHNIK UND EIGENE VORARBEITEN ZUM PROJEKTBEGINN

3.1 Stand von Wissenschaft und Technik zu Projektbeginn

Die Seltenen Erden Elemente eignen sich aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften sowohl als „konservativer“ Tracer in der Wasserphase als auch zur Erkundung von Fraktionierungsprozessen während der Passage vom Gestein über dem Boden in die Pflanze. Durch eine Normierung von SEE-Konzentrationen auf einen geeigneten Standard, z. B. Post Archean Australian Shale PAAS (McLennan, 1989) lassen sich lithologiespezifische Muster erhalten, die als *fingerprints* zur Unterscheidung unterschiedlicher Lagerstätten eingesetzt werden (Bau und Dulski, 1996; Bechtel et al., 2001; Brugger et al., 2000, Leybourne et al., 2000; Monecke et al., 2002; Smith et al., 2000; Verplanck et al., 2000; Zwingmann et al., 1999). Die SEE-Muster lassen sich aber auch entlang von Fließpfaden verfolgen, wodurch der Einfluss von Schadstoffquellen auf Grund- und Oberflächenwasser studiert werden kann (Johannesson et al., 1997; Johannesson et al., 1999).

Aus der Änderung von SEE-Mustern bei Prozessreaktionen lässt sich ein tieferes Verständnis dieser Prozesse gewinnen. Die Konzentrationen und die Speziesverteilung von gelösten SEE in Wasser sind von den physikochemischen Bedingungen (pH-Wert, Redoxverhältnisse), vom Angebot an Komplexbildnern sowie von der Verfügbarkeit von SEE in den umgebenden Lithologien abhängig (Dia et al., 2000; Johannesson und Zhou, 1997; Johannesson et al., 1997; Worrall und Pearson, 2001). In sauren Grubenwässern, welche z. T. extrem niedrige pH-Werte aufweisen, werden die höchsten SEE-Konzentrationen gefunden (Dinelli et al., 2001; Elbaz-Poulichet und Dupuy, 1999; Leybourne et al., 2000; Merten und Büchel, 2004; Miekeley et al., 1992; Verplanck et al., 2000; Worrall und Pearson, 2001).

Bei Lösungsprozessen tritt eine Fraktionierung des SEE-Musters auf (Hannigan und Sholkovitz, 2001). Aus der Art der Fraktionierung kann auf die verwitternden Minerale

zurückgeschlossen werden, da diese spezifische SEE-Muster besitzen. So lassen sich Phosphatminerale an typischerweise auftretenden Anreicherungen der mittleren SEE in der flüssigen Phase identifizieren (Hannigan und Sholkovitz, 2001; Johannesson et al., 1996).

Bei Sorption, Fällung und Mitfällung kommt es ebenfalls zu einer Fraktionierung der SEE. Bei Sorption von SEE an Ton kommt es zu einer bevorzugten Bindung der schweren SEE an den Feststoff (Aagaard, 1974). Eine spezifische Abreicherung der schweren SEE in der Wasserphase bei Mitfällung von SEE an Eisenhydroxiden wird durch bevorzugte Sorption der schweren SEE an die Eisenhydroxidniederschläge beobachtet (Astrom, 2001). Der gegenläufige Trend einer Stabilisierung der schweren SEE in der flüssigen Phase ergibt sich bei einer Fällung oder Mitfällung der SEE als Phosphate (Byrne und Kim, 1993; Liu und Byrne, 1997). Somit lässt sich aus der Fraktionierung der SEE-Muster auf den dominierenden Prozess einer Fällung, Mitfällung oder Sorption zurückschließen.

Weniger untersucht sind die Konzentrationen von Lanthaniden und Actiniden in der Biophasse. Studien zur Konzentration der SEE in verschiedenen biologischen Matrices, in der Regel Pflanzen, wurden zu Zwecken der Zertifizierung durchgeführt (Cao et al., 2002; Chai et al., 2002; Ivanova et al., 2001a; Panday et al., 1996; Riondato et al., 2001; Roelandts und Gladney, 1998). Einige Arbeiten befassen sich vergleichend mit SEE-Konzentrationen im System Boden/Pflanze (Aidid, 1994; Fu et al., 2001; Ishihashi, 1992; Ivanova et al., 2001b; Liang et al., 2001; Markert, 1987; Krafka et al., 1999; Wang et al., 2000; Wyttenbach et al., 1996, 1998), z. T. ergänzt um die Actiniden U und Th (Miekeley et al., 1994; Raju und Raju, 2001). Die Belastung von Böden und Futtermitteln mit ^{90}Sr und ^{137}Cs untersuchte Henkelmann (Henkelmann, 1999a, 1999b, 2002, 2003) und ermittelte dabei Transferfaktoren für verschiedene Nutzpflanzen. Gleisberg et al. (1999) ermittelten Transferfaktoren für Uranisotope, ^{230}Th , ^{227}Ac , ^{226}Ra und ^{210}Pb für Gemüse- und Futterpflanzen auf urankontaminierten sächsischen Böden. Wenige Arbeiten untersuchen darüber hinaus die biologische Verfügbarkeit von SEE im Boden (Cao et al., 2000), zum Teil ergänzt durch U und Th (Tyler und Olsson, 2001).

Noch weniger untersucht sind bisher die biogeochemischen Prozesse der Sorption von SEE an Biomasse sowie die Prozesse bei der Aufnahme in biologische Systeme (Merten et al., 2005; Raju und Raju, 2001; Taunton et al., 2000; Texier et al., 1999), sowie die Bindung von SEE in Pflanzenmaterialien (Wang et al., 1999; Zhang et al., 2001). Gerade diese Untersuchungen sind jedoch entscheidend für das Verständnis biogeochemischer Wechselwirkungen von Schwermetallen und Biomasse. Erst dieses Prozessverständnis ermöglicht beispielsweise den

gezielten Einsatz von Pflanzen bei der Dekontamination gering belasteter Standorte durch gezielte Mobilisierung und Aufnahme von Schwermetallen in Pflanzen (Phytoremediation).

Darüber hinaus ist die Untersuchung von SEE im Sinne einer Strahlenschutzvorsorge auch aus einem weiteren Grund interessant. SEE werden zum einen in signifikanten Anteilen bei der Spaltung von Uran und Plutonium gebildet (Brookins, 1984), zum anderen bilden die SEE aufgrund ihres sehr ähnlichen chemischen Verhaltens sehr wertvolle Analoga zu den dreiwertigen Actinoiden Am^{3+} , Bk^{3+} , Cm^{3+} , Cf^{3+} (Choppin 1983, 1986; Brush, 1990; Nitsche, 1990). Aufgrund des gefährdenden Umganges und der geringen Verfügbarkeit einiger Actinoide, sind thermodynamische Daten für diese kaum verfügbar. Daher werden die thermodynamischen Daten der leichter zu handhabenden und in deutlich erhöhten Mengen auftretenden Lanthanoiden für Modellierungen herangezogen (Wood, 1993). Menard et al. (1998) untersuchten die Freisetzung der Actiniden Th, U, Np, Pu und der Lanthaniden La, Ce und Nd. Johannesson et al. (1995) zeigen einen deutlichen Einfluss der Speziation von Nd im Grundwasser des Nevada Test Site Areal auf das Ausbreitungsverhalten von Nd und den dreiwertigen Actinoiden (Am, Cm, Cf).

Stabile Isotope werden zur Prozessidentifikation bei hydrogeologischen, hydrologischen und biologischen Fragestellungen eingesetzt (Clark und Fritz, 1997; Moser und Rauert, 1980). Vor allem bei der Untersuchung von Sickerwasserbewegung in der ungesättigten Zone und der Auftrennung in Bypass- und Matrixflüsse werden stabile Isotope z. T. in Markierungsversuchen verwendet (Beven und German, 1982; Seiler et al., 1999). Die Verwendung von ^2H zur Untersuchung der Wasserbewegung in der ungesättigten Zone wurde von Schneider (1999) in Lysimeteranlagen getestet. Knöller und Strauch (1999) untersuchten die Fließdynamik eines Bergbaurestsees. Der Einsatz von ^{34}S -Isotopen in Bergbauarealen, in denen die Pyritoxidation ein maßgeblicher Prozess ist, wurde von Haubrich und Tichomirova (2002) sowie von Knöller und Strauch (2002) untersucht.

3.2 Eigene Vorarbeiten zu Projektbeginn

Mit der Etablierung der Methode der Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) am Institut für Geowissenschaften der FSU Jena wurde die Möglichkeit geschaffen, die Konzentrationen von SEE, U und Th bis in Konzentrationsbereiche von ng/l in der Wasserphase mit hoher Präzision zu bestimmen (Merten et al., 2001; Merten und Büchel, 2004). Seit 2002 erfolgt ergänzend zur hydrochemischen Analyse der Wasserinhaltsstoffe (Geletneky et al., 2001) die Anwendung von SEE-Fraktionierungen in

Wasserproben als Tracer im Interaktionsbereich zwischen Geo- und Biokompartimenten (Büchel et al., 2003, Merten et al., 2005). Die Bestimmung der SEE-Muster ermöglicht eine orts aufgelöste Stoffpfadkartierung, welche mit der Bestimmung der Hauptinhaltsstoffe allein nicht möglich ist.

Die SEE-Muster analysierter Haldensickerwässer zeigen eine in der Literatur bisher nicht beschriebene, bis zu 40fache Anreicherung der schweren SEE gegenüber den leichten SEE. Diese Verteilung der SEE konnte mit Hilfe von Elutionsversuchen (Lahl, 2001; Merten et al., 2002) und ICP-MS-Untersuchungen mit Laser-Ablation (LA-ICP-MS) (Merten et al., 2002) an ausgewählten Festphasen auf Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen mit den silurischen Schwarzpeliten zurückgeführt werden. Das Freisetzungsverhalten wird dabei hauptsächlich durch den vom Pyritgehalt der Schwarzpelite abhängigen pH-Wert des Elutionsmittels gesteuert (Lahl, 2001). Der Einfluss der hydrochemischen Bedingungen auf den reaktiven Stofftransport in einem Fließsystem konnte mit Hilfe von SEE-Mustern entlang eines natürlichen Fließpfades sowie in Laboruntersuchungen ermittelt und nachvollzogen werden. Die Gesamtkonzentration der SEE nimmt ebenso wie der Anreicherungsfaktor der schweren SEE mit steigender Entfernung von der Quelle ab, das generelle Muster bleibt jedoch erhalten. Es zeigt sich eine bevorzugte Mitfällung der schweren SEE an Eisenhydroxiden. Untersuchungen zum Einfluss der Mikrobiologie auf die Konzentration von Radionukliden (U, Th) und SEE in Haldensickerwässern und im Oberflächenabfluss der Gessenwiese zeigen durch gezieltes Animpfen mit Pilzen der Gattung *Schizophyllum commune* eine Absenkung der Radionuklid- und SEE-Konzentration sowie eine Fraktionierung der SEE-Muster. Das lässt sowohl eine Sorption von Schwermetallen an die Biomasse als auch eine spezifische Aufnahme möglich erscheinen (Merten et al., 2004).

Für weitere Haldenstandorte in Ostthüringen wurde die Aufnahme von SEE und Schwermetallen/Radionukliden in verschiedene Pflanzen nachvollzogen (Schönbuchner 2002). In Abhängigkeit von den Pflanzenarten und -gattungen sind unterschiedliche Anreicherungen bis zum Faktor 200 für SEE sowie bis zum Faktor 60 für U und 350 für Th zu unterscheiden.

Die Arbeitsgruppe Angewandte Botanik beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit der Entwicklung von Grundlagen zur Sanierungstechnik schwermetall- bzw. radionuklidkontaminierter Böden durch Nutzung des Transfers der Kontaminanten in Pflanzen (gefördertes BMBF-Vorhaben 02S7808). Hierbei wurden in Labor- und Freilandexperimenten biologische Verfahren mit Pflanzensanierungstechniken

(Phytoremediation) als zentrale Verfahrenskomponenten eingesetzt. Im Einzelnen wurden sowohl die Phytoextraktion als auch die Phytostabilisierung entwickelt.

Die AG Mikrobielle Phytopathologie (Prof. Kothe) befasst sich mit der Schwermetall-Resistenz von Streptomyzeten, die aus Bodenproben vom Gelände der WISMUT GmbH isoliert wurden. Diese Arbeiten sind grundlegend für ein Monitoring der resistenzvermittelnden Gene in Mikrobenpopulationen. Mittels moderner Verfahren der Genomik können die vorhandenen Mikrobenpopulationen direkt identifiziert werden. Weitere genetische Untersuchungen werden in der Mikrobiellen Phytopathologie insbesondere zur Erforschung der Mykorrhiza-Symbiose eingesetzt. Für die verwendeten Pilze, die zu der Gruppe der Basidiomyceten gehören, konnte eine Schwermetallresistenz und –anreicherung beschrieben werden. Diese führte nach Inkubation in Haldensickerwasser zu einer Anreicherung von Seltenen Erden Elementen in der Wasserphase (Merten et al., 2004).

Die JENA-GEOS-Ingenieurbüro GmbH bearbeitet umfangreiche Aufgaben im Rahmen von Sanierungs- und Rekultivierungsprojekten von Bergbaufolgelandschaften, Bewertungen von Altlasten, Grundwasseruntersuchungen/ Hydrogeologische Schadstofftransportmodellierung, geologische Kartierungen und Biotopkartierungen. Die JENA-GEOS Ingenieurbüro GmbH hat bereits bodenkundliche Untersuchungen der Gessenwiese durchgeführt.

Für das Vorhaben ist die Erfahrung und Kenntnis des UFZ Halle über die Bodenwasserpassage und –hydrochemie künstlich aufgeschütteter Materialien (Kippen im Braunkohlenrevier der Lausitz) vorteilhaft. Für die Entschlüsselung und Quantifizierung von Mobilisierungsmechanismen (Oxidation, Mineralisation, Desorption) sowie zur Charakterisierung von Transformationsprozessen auf dem Transportweg von der Stoffquelle zum Grundwasser sind im Umweltforschungszentrum Leipzig/Halle (UFZ) isotopehydrologische Methoden etabliert. Das Labor für stabile Isotope der AG Isotopehydrologie im UFZ verfügt über die präparative Ausstattung und die massenspektrometrische Messtechnik zur isotopischen Analyse in Grund- und Oberflächenwasserproben. Unterschiedliche Isotopensignaturen ermöglichen zum einen eine Quellzuordnung der gelösten Substanzen, zum anderen führt die Isotopenselektivität insbesondere von biochemisch gesteuerten Umsetzungen zu prozesstypischen Fraktionierungen, die eine qualitative und zum Teil auch quantitative Erfassung der Prozesse erlauben.

Der VKTA Dresden-Rossendorf verfügt über umfangreiche Erfahrungen bei der Ausführung

von Sanierungsvorhaben, der chemischen und radiochemischen Analytik und der Abwicklung von insbesondere entsorgungsorientierten Forschungsvorhaben. Mit dem akkreditierten Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik verfügt der VKTA über die instrumentelle, labortechnische und personelle Basis zur Bestimmung von Transferfaktoren von Uran und seinen Folgeprodukten aus der Bearbeitung eines eigenen Forschungsprojektes (Gleisberg et al., 1999) sowie hinsichtlich der Element- und Isotopenbestimmung mittels ICP-MS und der radiochemischen Analytik.

4. ARBEITSPLAN

Die Arbeiten waren in Gelände- und Laboruntersuchungen unterteilt.

4.1 Geländemaßstab

Für Phytoremediationsversuche im Geländemaßstab eignet sich das Testgebiet Gessenwiese, wo sich früher die Aufstandsfläche der Gessenhalde befand, in besonderer Weise. Der Standort befindet sich in einem sehr gut untersuchten Gebiet, in dem die grundsätzlichen geologischen, hydrogeologischen und bodenkundlichen Parameter bekannt sind und die biologischen Rahmenbedingungen kontrolliert werden können. In kleinen getrennten Testarealen auf der Gessenwiese wurden Pflanzen im Feldversuch untersucht. Anhand der Untersuchung der SEE-Muster wurde überprüft, welchen Einfluß Bodenaufträge (Kompost, Mutterboden) und mikrobiologische Behandlungen (*Streptomyces* und Mykorrhiza) auf die Aufnahme von Radionukliden und anderen Schwermetallen in die Pflanzen ausüben. Hierfür wurden sämtliche relevanten Parameter des Wasserhaushalts und die Versickerung der Wasserphase im Boden sowie der Stoffhaushaltsdynamik auf diskreten Testfeldern an repräsentativen Standorten kontinuierlich aufgezeichnet. An ausgewählten Wasserproben wurden in Zusammenarbeit mit dem UFZ Leipzig/Halle stabile Isotope (^2H , ^{18}O , ^{34}S) bestimmt. Diese ermöglichten das Studium der Fließdynamik der Schadstoffe im Grund- und Bodenwasser.

Die auf dem Testgebiet Gessenwiese gewonnenen Ergebnisse wurden auf das Testfeld Freigelände Dresden-Rossendorf übertragen. Hier wurde eine optimierte Variante bei anderen Boden- und Klimabedingungen untersucht. Die Nutzung des hauptsächlich mit den Spaltprodukten ^{90}Sr und ^{137}Cs sowie dem Aktivierungsprodukt ^{60}Co kontaminierten Bodens in einer Testfläche bedeutet, Ergebnisse auf der Basis eines realen Kontaminationsvorganges aus dem kerntechnischen Bereich zu erhalten. Neben der Bestimmung der SEE-Fraktionierung wurden Transferfaktoren unter anderem für die Radionuklide ^{60}Co , ^{90}Sr und ^{137}Cs bestimmt und geprüft, ob eine Korrelation zwischen der SEE-Fraktionierung und der Radionuklidanreicherung hergestellt werden kann. Hiervon wurden vor allem Resultate bezüglich der Übertragbarkeit der gewonnenen Untersuchungsergebnisse abgeleitet.

4.2 Erkennen und Lokalisierung der Einzelprozesse im Labormaßstab

Es wurden nachgestellte Laborversuche durchgeführt, welche Einzelprozesse innerhalb des Geosubstrat-Biomaterial-Interaktionsbereiches betrachten und auflösen. Daneben wurden am Geosubstrat zahlreiche Batch- und Säulenversuche durchgeführt, die das Gesamtfreisetzungspotential bestimmten. Neben der herkömmlichen, chemischen Analyse erfolgte die Bestimmung der Konzentrationen von U, Th und SEE und der entsprechenden SEE-Fraktionierungsmuster mittels Massenspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS). Besonderes Augenmerk wurde auf Veränderungen der SEE-Verteilung beim Übergang von Geosubstraten in die Pflanzenwurzel sowie in einzelne Pflanzenkompartimente gelegt. Aus diesen Verteilungsmustern und der auftretenden Fraktionierung konnte auf das Ablaufen von Prozessen beim Transfer zwischen den verschiedenen Einzelkomponenten des Geosubstrates und der Pflanze geschlossen werden.

Der Einfluss des Redoxpotentials zeigte sich als sehr wichtig, da die SEE und Schwermetalle/Radionuklide in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten können und unter oxidierenden und reduzierenden Verhältnissen sehr unterschiedliches Mobilitätsverhalten aufweisen.

Der Einfluss der Mikrobiologie auf die Mobilisierungsprozesse wurde durch Vergleich der Ergebnisse von Experimenten mit gezielter Inokulation des Substrates und von Versuchen unter Verwendung von nicht inokulierten Substraten abgeschätzt.

5. ERGEBNISBERICHT FELDVERSUCHE

5.1 Testfeld Gessenwiese

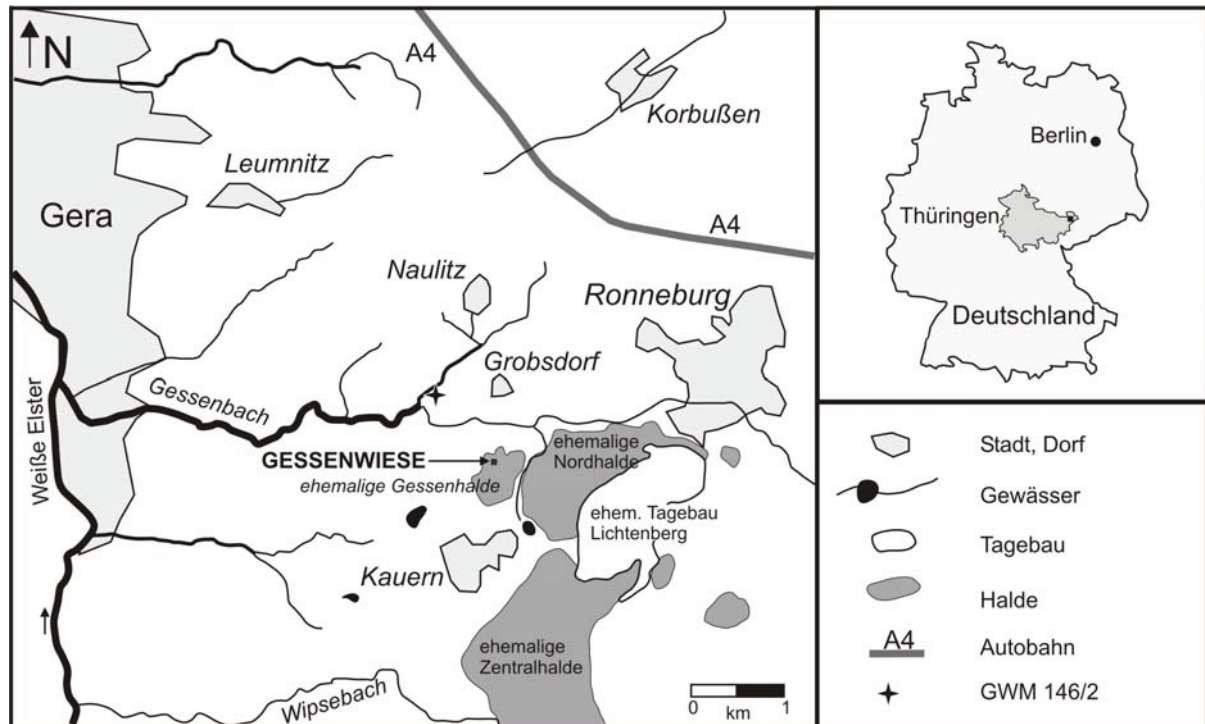


Abb. 1: Lage des Testfeldes Gessenwiese im ehemaligen Uranbergbaugebiet Ronneburg (Grawunder et al., 2009, geändert).

Das Testfeld Gessenwiese befindet sich auf der Aufstandsfläche der ehemaligen Gessenhalde 1 km nördlich der Gemeinde Kauern im ehemaligen Uranbergbaugebiet Ronneburg/Thüringen (Abb. 1).

Im Zeitraum von 1946 bis 1990 wurden im Uranbergbaugebiet Ronneburg (Thüringen) etwa 113.000 t Uran gefördert (Jakubick et al., 1997). Nach dem Ende der Bergbautätigkeit blieb in der Region eine Hinterlassenschaft von 15 Halden, welche ein erhebliches Risiko für die Umwelt darstellten (Deißmann et al., 1998). Eine der am stärksten kontaminierten Halden war die Gessenhalde (Abb. 1), auf der Uran aus Armerzgesteinen (Urangehalt < 300 ng/kg, Rüger und Dietel, 1998) durch Elution mittels saurer Grubenwässer (pH 2,7-2,8) und Schwefelsäure (10 g/l; Wismut, 1994) gewonnen wurde. Während der Haldennutzung durchdrang das Eluat die Haldenabdichtung, wodurch die darunter liegenden, quartären Sedimente (Abb. 2) kontaminiert worden sind. Diese Sedimente weisen aktuell noch erhöhte Schwermetallgehalte auf (Carlsson & Büchel, 2005; Grawunder et al., 2009). Im Verlauf der Sanierung seit 1990 wurden die meisten Halden (die Gessenhalde inklusive) abgetragen und in den ehemaligen

Tagebau Lichtenberg (Abb. 1) verfüllt. Die Basis der Gessenhalde wurde durch Aufbringen eines allochthonen Bodensubstrates (Auftragssubstrat) neu konturiert. Im Jahr 2004 wurde im nördlichen Teil der Haldenaufstandsfläche das Testfeld Gessenwiese errichtet.

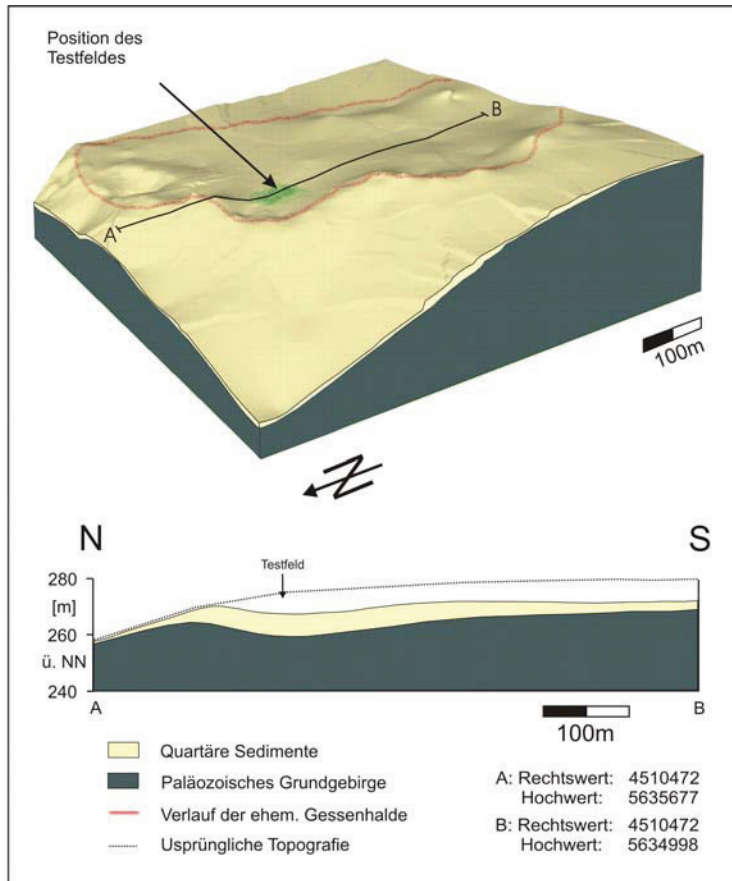


Abb. 2: 3D-Modell und Schnittbild der Quartären Sedimente und des Paläozoischen Untergrundes (undifferenziert) im Bereich der ehemaligen Gessenhalde nach Haldenabtrag. Das Modell basiert auf Bohrdaten (Interpolation mit ordinary kriging) der Wismut GmbH. (Grawunder et al., 2009, geändert).

Auf dem Testfeld Gessenwiese werden im Feldmaßstab die Transportprozesse von Schwermetallen, inklusive Radionukliden, im System Boden-Wasser-Pflanze untersucht. Auf der 2500 m² großen Fläche sind 26 Grundwassermessstellen und drei Bodenwassergewinnungsanlagen zur Untersuchung der Wasserphase installiert. Drei Bodenhydrologische Messplätze, eine Lysimeterstation und eine Klimastation dienen zur Erfassung der Parameter Tension, Bodenfeuchte, Bodentemperatur, sowie der Berechnung der Wasserbilanz aus Niederschlag und Evapotranspiration. Für Pflanzversuche wurden Testplots (16 x 16 m) mit verschiedenen Bodenaufträgen (Mutterboden, Kompost, unveränderter Kontrollboden) angelegt, auf denen das Pflanzenwachstum und die Schwermetallaufnahme in Abhängigkeit der Bodenaufträge, sowie zusätzlich vorgenommener mikrobiologischer Behandlungen mit Mykorrhiza und Mykorrhiza+Streptomyces untersucht werden (Abb. 3).

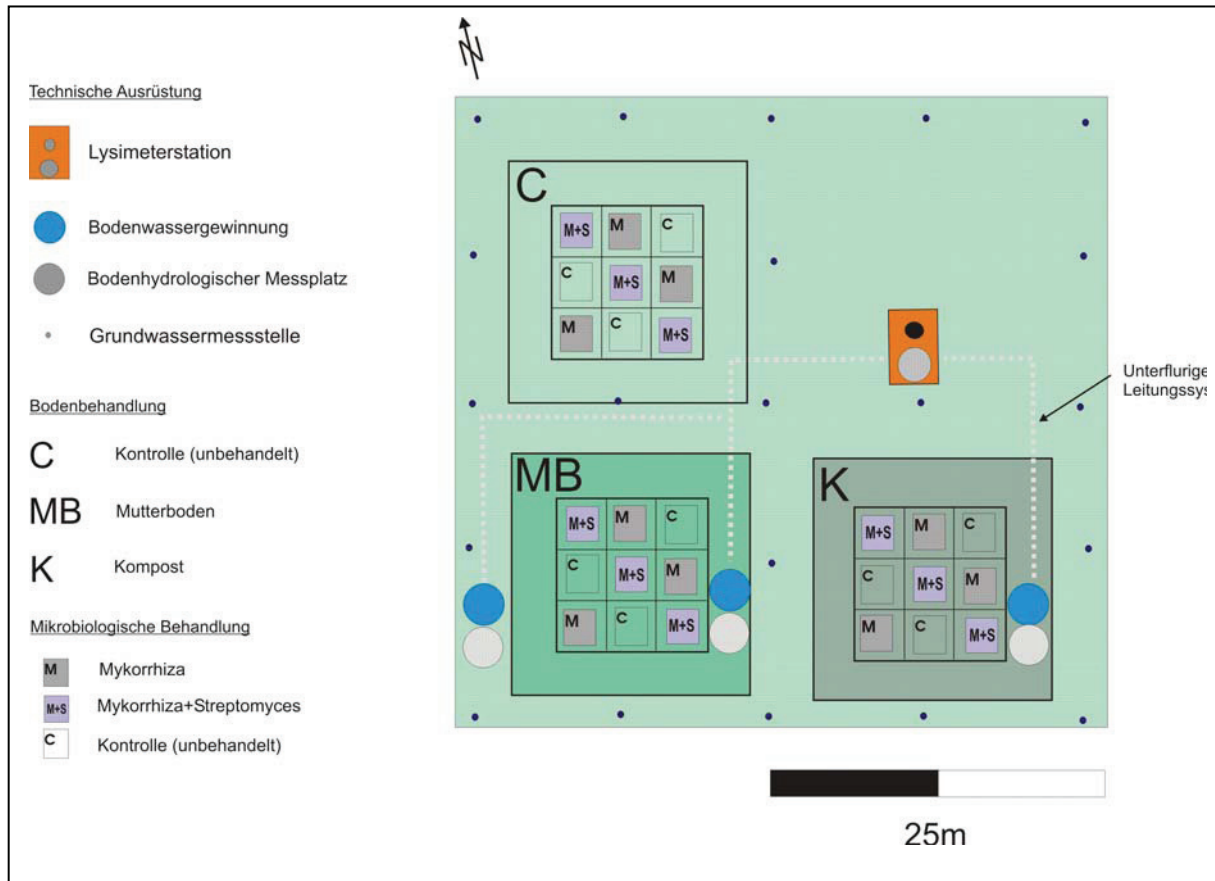


Abb. 3: Schematischer Aufbau des Testfeldes Gessenwiese

5.2 Schwermetalle in der Festphase

In diesem Kapitel wird die Schwermetallkontamination in den Sedimenten des Testfeldes hinsichtlich der Verteilung und der Bindungsformen der Schwermetalle beschrieben. Im Allgemeinen werden Schwermetalle unter verschiedenen pH-Bedingungen präzipitiert (Lee et al., 2002), mitgefällt (z.B. Hem und Lind, 1991; McGregor et al., 1998; Lee et al., 2002; Ranville et al., 2004) oder an Präzipitate sorbiert (z.B. Webster et al., 1998; Munk et al., 2002). Auf der Gessenwiese als Aufstandsfläche der ehemaligen Uranlaugungshalde Gessenhalde steht neben anderen Schwermetallen Uran im Fokus der Betrachtungen. Das Verhalten des Urans in der Bodenphase wurde auch in anderen Studien erforscht. Echevarria et al. (2001) untersuchten die Abhängigkeit der Uran-Sorption in Böden vom pH-Wert. Weitere Prozesse der Uran-Bindung sind in Duff et al. (2002) zusammengefasst. Dazu gehören die Bildung von Belägen (coatings), die Adsorption an Tonminerale oder oxidische

coatings, mikrobielle Aufnahme, die Sorption an organisches Material oder die Mitfällung mit Fe- und Mn-Oxiden (z.B. Lovley et al., 1991; Sato et al., 1997; Duff et al., 2002).

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Studie sind die Fraktionierungsmuster der Seltenen Erden Elemente (SEE) in den Bodensubstraten des Testfeldes. SEE waren bereits Gegenstand verschiedener Studien zu Prozessen in Festphasen wie Kopräzipitation (Terakado und Masuda, 1988; Byrne und Kim, 1993), Lösung, Komplexation, Sorption (Aagaard, 1974; Aström, 2001; Coppin et al., 2002), Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen (Worrall und Pearson, 2001) oder die Anwendung der SEE als Sedimenttracer (Zhang et al., 2001; Kimoto et al., 2006).

5.2.1 Material und Methoden

Bodenprobenahme und Boden pH

Die Bodenproben wurden während der Bohrungsarbeiten in den Messpunkten GTF10 bis GTF24 (Abb. 4) schichtweise nach DIN 4022-1, 1987 gewonnen. Die Klassifizierung erfolgte nach Korngrößen und Farbe (Munsell Farbtafel, Geological Society of America, 1995). Gradierte Schichtungen von “Kiesig, siltiger Sand” zu “Sand” wurden an Unter- und Oberkante der Schicht beprobt. Das Auftragssubstrat nimmt eine gesonderte Stellung ein. Dieses wurde aufgrund der nicht vorhandenen Schichtung und einer großen Heterogenität und von den natürlichen Ablagerungen unterschieden. Für eine genauere Bestimmung der

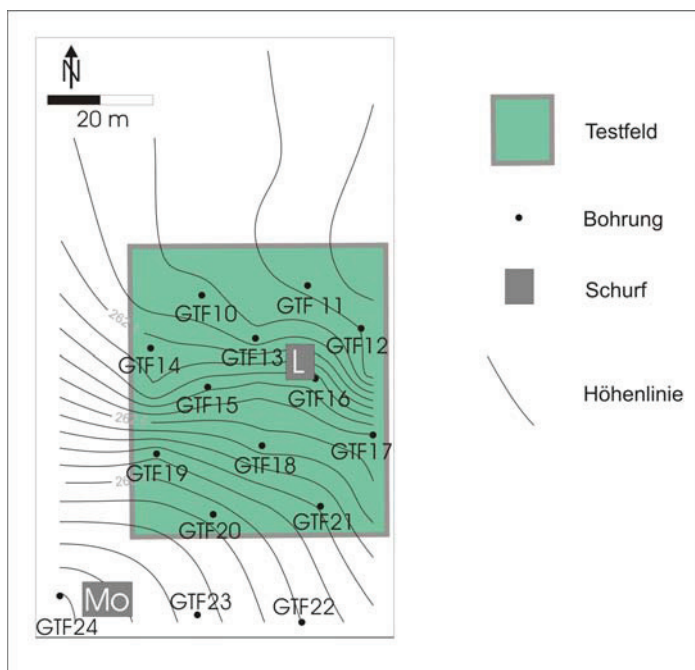


Abb. 4: Bohrpunkte (GTF 10 bis GTF 24) und Schürfe (L und Mo) für die Gewinnung von Bodenproben

Korngrößen wurden zusätzlich Laboruntersuchungen durchgeführt. Pro Bohrung wurden, der Anzahl der Schichten nach, zwei bis sechs Proben gewonnen. Die Schürfe L und Mo (Abb. 4) wurden systematisch alle 20 cm beprobt. Die Probenbezeichnung der Bohrungen (z.B. GTF20 13–28), ist aus der Bezeichnung der Bohrung (GTF20) und der Angabe von Ober- und Unterkante der beprobten Schicht (13-28 cm) aufgebaut. Die Probenbezeichnung der Schürfe (z.B. L200) enthält die Bezeichnung des Schurfes (L) und die Angabe der Schichtunterkante (200). Die Proben (500-1500 g) wurden in Polyethylen (PE) Gefäßen transportiert und aufbewahrt. Zunächst wurden die Proben bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Boden-pH Werte wurden an den Proben der Schürfe L und Mo mit der CaCl_2 Methode (DIN 19684-1, 2000) ermittelt. Dafür wurden zehn g des Substrats mit 25 ml 0,01M CaCl_2 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.A., Acros Organics) Lösung versetzt und geschüttelt. Danach wurde die Probe 1 h stehen gelassen, bevor sie ein weiteres Mal geschüttelt wurden. Die Messung der pH-Werte erfolgte mit einer Messsonde pH320 (WTW).

Korngrößenverteilung (KGV) und geologisches Modell

Für die Ermittlung der KGV wurden 150 g jeder Probe benutzt. Nach der Entfernung des organischen Materials mit 15% H_2O_2 (p.A., Merck) wurden die Sand- und Kiesfraktionen (2 mm, 0,63 mm und 0,2 mm) nass gesiebt. Das Material mit Korngrößen $< 0,2$ mm wurde mit dem Dispersionsmittel $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_4$ (0,1M Lösung $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Merck) versetzt und anschließend 12 h geschüttelt. Die Ermittlung der KGV in dieser Suspension erfolgte per Laser Partikelsizer (SALD 2001, Shimadzu). Ein geologisches Modell wurde auf Basis der Korngrößenanalysen und Feldaufnahmen durch Interpolationen zwischen den Bohrprofilen erstellt.

Tonminerale

Zur qualitativen Identifizierung der Tonminerale in den Sedimenten wurden folgende Proben des L-Schurfes ausgewählt: L60, L80, L140 und L220. Für die Messungen der Pulver-Diffraktometrie (XPD) wurde nur die Korngröße der Tonfraktion ($< 0,02$ mm) genutzt. Die Abtrennung der feinen Kornfraktion erfolgte mit der Dekantierungsmethode per Atterberg Zylinder (Länge 25 cm). Dafür wurden fünf Gramm der Sedimentfraktion $< 0,63$ mm mit entionisiertem Wasser und 20 g des Dispergierungsmittels Natrium Pyrophosphat (gesättigte Lösung $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Merck) versetzt. Die Absetzrate während der Dekantierung hängt

neben der Korngröße auch von der Temperatur ab. Nach 19 h bei einer Temperatur von 22 °C verbleibt nur die Tonfraktion in Suspension. Mit einer Saugglocke wurde der Unterdruck erzeugt, um die Proben aus der Suspension zu ziehen. Um ausreichend Probenmaterial zu bekommen, wurde dieser Vorgang zwei- bis dreimal wiederholt. Mit dieser Methode erreicht man eine Lagerung der intakten Tonminerale ohne Vorzugsrichtung auf dem Probenträger. Diese Art der Aufbereitung ermöglicht nur eine qualitative Analyse der Tonminerale, da die Abtrennung der feinen Kornfraktion nicht vollständig ist. Die Probenträger wurden in drei Varianten behandelt; (1) Luft getrocknet; (2) Begasung für 24 h mit C₂H₄(OH)₂ (Ethylenglykol) (Merck) und die anschließende Erhitzung auf 550 °C. Ethylenglykol ist ein Hilfsmittel, um schwellfähige Tonminerale (Smektit Gruppe, Vermiculit) aufzuweiten (Bradley, 1945). Ob sich ein Tonmineral aufweitet oder nicht, sowie der Betrag der Aufweitung sind essentielle Informationen zur Identifizierung der Tonminerale. Erhitzungsmethoden bei verschiedenen Temperaturen werden angewandt, um Tonminerale aufgrund von Änderungen der Kristallstruktur bzw. der Zerstörung der Kristallstruktur zu erkennen. Die Erhitzung auf 550 °C bewirkt eine Dehydratation einiger Tonminerale oder im Fall dioktaedrischer Mitglieder der Kaolinit-Gruppe, die Zerstörung der Kristallstruktur. Die mineralogische Zusammensetzung der Tonfraktion wurde mit einer Pulverdiffraktometrie XRD7 (Seifert-FPM, mit Software rayflex, Cu K α - Strahlung, 40 kV und 30 mA) mit einer Scanweite von 4–40° in Schritten von 0,02° bestimmt. Die Identifizierung der Tonminerale erfolgte mit dem Software Paket MACDIFF 4.2.5 mit der Datenbank CLAYS (benutzte Referenzen der JCPDS no. in Tabelle 2) und dem Tonmineral-Identifikationsdiagramm des US Geological Survey (USGS, 2001).

CNS Messungen

Für CNS Messungen und Totalaufschlüsse wurden 150 g des luftgetrockneten Substrats gesiebt und mit einer Kugelmühle (agate grinding jar, Typ S100, Retsch) auf eine Korngröße < 0,63 mm gemahlen. Für die CNS Analysen wurden 100 mg der Probe in kleine Zinn-Gefäße gefüllt und mit WO₃ versetzt. Die Messungen erfolgten mit einem CHNOS vario EL elemental analyser (elementar).

Totalaufschlüsse

Die Totalaufschlüsse erfolgten mit einem Druck-Aufschluss System (DAS, PicoTrace). Etwa 100 mg Substrat wurde auf 0,1 mg Genauigkeit in TFM Gefäßen eingewogen und mit 4 ml HF (40%; Suprapur, Merck), sowie 4 ml HClO₄ (70 %; Suprapur, Merck) versetzt. Die Mixtur wurde über Nacht geschlossen stehen gelassen und im Anschluss über 4 h auf 180 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 12 h gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die Proben erneut über 4 h auf 180 °C erhitzt, um per Verdampfungshaube die Säuren zu verdampfen. Dieser Prozess wurde über 12 h aufrechterhalten. Im Anschluss wurde die verbleibende Festphase mit 2 ml HNO₃ (65%, subboiled), 0,6 ml HCl (30%, Suprapur, Merck) und 7 ml Reinstwasser (Pure Lab Plus, USF) versetzt und für 10 h bei 150 °C aufgeschlossen. Die abgekühlten Proben wurden in kalibrierte 25 ml PMP Kolben (Vitlab) überführt und mit Reinstwasser auf 25 ml aufgefüllt. Die Analysen erfolgten mit ICP-OES (Spectroflame, Spectro) und ICP-MS (PQ3-S, Thermo Fisher Scientific, bis 2007; ab 2007: Series II, Thermo Fisher Scientific).

Sequenzielle Extraktionen

Die sequenziellen Extraktionen wurden nach der Methode von [Zeien und Brümmer \(1989\)](#) durchgeführt. Diese Methode ist für Böden mit geringem oder nicht vorhandenem CaCO₃-Gehalt geeignet. Auf der Grundlage der sequenziellen Extraktionen werden die Schwermetalle (inklusive der Radionuklide) in der Festphase in sieben Fraktionen unterteilt; (F1) mobil, (F2) nachlieferbar, (F3) an Mn-Oxide gebunden, (F4) an Organik gebunden, (F5) an amorphe Fe-Oxide gebunden, (F6) an kristalline Fe-Oxide gebunden und (F7) Residualfraktion. Die verwendeten Extraktionsmittel in den einzelnen Stufen sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Residualfraktion wurde durch Subtraktion der Fraktionen (1 bis 6) vom Totalaufschluss bestimmt. Sequenzielle Extraktionen wurden an den Proben der Schürfe L und Mo mit Wiederholungsmessungen an den Proben in 60 cm Tiefe durchgeführt. Weiterhin wurden sequenzielle Extraktionen an einer Schieferprobe (Äquivalent des Haldenmaterials), sowie an Bodenproben der Hauptplots des Testfelds (Kompost, Mutterboden, Kontrollboden) durchgeführt.

Tab. 1: Fraktionen und Extraktionsmittel der sequenziellen Extraktionen

Fraktion	Extraktionsmittel
(F1) mobil	1 M NH ₄ NO ₃
(F2) nachlieferbar	1 M CH ₃ COONH ₄
(F3) an Mn-Oxide gebunden	0,1 M NH ₂ OH-HCL + 1 M CH ₃ COONH ₄
(F4) an Organik gebunden	0,025 M NH ₄ -EDTA
(F5) an amorphe Fe-Oxide gebunden	0,2 M NH ₄ -Oxalatpuffer
(F6) an kristalline Fe-Oxide gebunden	0,1 M Ascorbinsäure im 0,2 M NH ₄ -Oxalatpuffer
(F7) Totalaufschluss	konz. HClO ₄ + konz. HF

Sorptionsversuch Boden/Grundwasser

Sorptionsversuche wurden mit den Substraten Kompost und Mutterboden, sowie Grundwasser der Messstelle 11 in Anlehnung an [DIN 38 414 \(Teil 4\)](#) durchgeführt. Dabei wurden 5 g des Festsubstrates (Kompost und Mutterboden) mit 50 ml Grundwasser versetzt und 24 h mit 25 U/min geschüttelt (SM25, Bühler Gerätebau, Tübingen). Nach dem Zentrifugieren der Suspension (15 min, 2500 U/min, Multifuge 31, Heraeus) wurde der Überstand beprobt, gefiltert (Porengröße: 0,45 µm, Cellulose Acetat Filter, Sartorius) und mit HNO₃ (68%, suprapur, Merck) angesäuert. Die Demobilisierungsraten wurden nach dem Verhältnis aus Elementkonzentration im Grundwasser und Elementkonzentration im Überstand nach dem Sorptionsversuch berechnet (Gl. 1)

$$\text{Gl. (1) } D_{jk} = \frac{C_{jGW}}{C_{jk}}$$

D_{jk}: Demobilisierungsrates des Elements j im Substrat k

C_{jGW}: Konzentration des Elements j im Grundwasser

C_{jk}: Konzentration des Elements j im Überstand nach Sorptionsversuch mit Substrat k

Abschätzung des Risikos zur Schwermetallfreisetzung

Für die Abschätzung des Freisetzungspotentials der einzelnen sedimentologischen Einheiten wurden die Massen der Einheiten mit dem mobilen Anteil (Fraktion (F1) der sequenziellen Extraktionen) der Schwermetallgehalte in den Sedimenten multipliziert (Gl. 2). Die Massen wurden aus dem Volumen der geologischen Einheiten und Durchschnittswerten der Dichte

aus Scheffer und Schachtschabel (2002) berechnet. Der mobile Anteil wurde aus Mittelwerten der F1-Fractionen für jedes Substrat und Element aus den Schürfen L und Mo gebildet.

$$\text{Gl. (2) } R_{jk} = m_k * F_{jk}$$

R_{jk} : Freisetzung des Elements j [μg] aus Substrat k

m_k : Masse des Substrats k [g]

F_{jk} : mobile Fraktion (des Elements j) aus Substrat k

Statistische Methoden

Für die statistische Auswertung wurden die Spearman Korrelationskoeffizienten berechnet und mit einem zweiseitigen Test auf Signifikanz (Signifikanzniveau $p=0,01$) überprüft. Diese nicht-parametrischen Korrelationen wurden für alle Proben (Element vs. Element), für jedes Substrat (Element vs. Element) und für Element vs. Korngrößenfraktion (%) durchgeführt.

Zur Datenreduktion wurde eine Faktorenanalyse (Basis: Korrelationsmatrix; Extraktionsmethode: Hauptkomponentenanalyse; Rotation: varimax) mit den Variablen durchgeführt, die signifikante Korrelationen mit dem Signifikanzniveau $p=0,01$ aufweisen. Die Anzahl der Komponenten wurde so gewählt, dass mindestens 90 % der Varianzen mit der Faktorenanalyse erfasst werden. Alle Berechnungen erfolgten mit dem Softwarepaket SPSS 14.0.

5.2.2 Ergebnisse

Geologie

Auf der Grundlage von Feldaufnahmen und Korngrößenanalysen wurden fünf sedimentologische Einheiten unterschieden: (1) allochthones Bodensubstrat (Auftragssubstrat), (2) Silt, (3) toniger Silt/ Bänderton, (4) siltig, kiesiger Sand und (5) Sand. Die Mächtigkeiten und die räumliche Ausdehnung der Sedimentationseinheiten sind in Abb. 5 dargestellt. Die Einteilung der Substrate erfolgte aufgrund der dominierenden Korngröße mit Ausnahme des Auftragssubstrats (1), welches ungeschichtet und sehr heterogen verteilte Anteile aus Sand und Silt, sowie Bruchstücke paläozoischer Gesteine enthält. Das Auftragssubstrat (1) ist von gelblich brauner Farbe (10 YR 5/4). Der Silt (2) ist gut sortiert mit

variierenden Anteilen an Ton (bis 9,5 %) und Sand (bis 25 %). Die Farbe variiert um 10 YR 5/4 mit teilweise auftretenden Schichtungen von blassem Gelbbraun (10 YR 6/2) zu dunklem Gelbbraun (10 YR 6/6). Einheit (3) enthält Bändertone, die in ungebändertes Substrat (= toniger Silt) in der Übergangszone zum Silt (2) wechseln. Der Bändernton enthält feine Wechsellagerungen aus dunkelbraunen (5 YR 2/1) Ton-Silt-Lagen, braunen (5 YR 4/4) Silt-Lagen und gelbbraunen (10 YR 6/2) Silt-Sand-Lagen. Die Kieskomponente in Einheit (4) besteht aus gut gerundeten Milchquarzen, angerundeten Schieferbruchstücken und geringen Anteilen an Quarzit. Den Sand (5) kann man hinsichtlich der Sortierung im nördlichen und südlichen Testfeld voneinander unterscheiden. Während der Sand im Süden moderat bis gut sortiert ist, ist der nördliche Sand schlecht sortiert und weist höhere Anteile (20 %) an Silt auf. Der südliche Sand tritt im Süden des Testfeldes und dem südlich folgendem Anstrombereich auf. Der nördliche Sand endet im nördlichen Testfeld als fazielle Verzahnung mit dem Silt, der im zentralen Testfeld als dominierende Fazies auftritt. Innerhalb des Silt es ist die Einheit Bändernton/toniger Silt eingelagert, die mit 0,5 m/50 m nach Westen einfällt.

Das Auftragssubstrat bedeckt das gesamte Testfeld. Die Mächtigkeit schwankt von 20 cm im nördlichen und südlichen Testfeld bis 170 cm im zentralen Testfeld (GTF 19). Der Bändernton besitzt eine durchschnittliche Mächtigkeit von 75 cm. Die Mächtigkeiten der Einheiten Silt (2) und Sand (5) können nur geschätzt werden, da diese Schichten nur in einem Fall durchteuft wurden. Der Sand ist etwa 200 cm bis 250 cm mächtig, während der Silt Mächtigkeiten von mindestens 550 cm erreicht. In den Bohrprofilen wurden sekundäre Präzipitate festgestellt. In einigen Fällen sind dies dunkelbraun bis violette hardpans (Ortsstein) von 3 bis 5 cm Mächtigkeit, in anderen Fällen schwarze Beläge auf den Körnern.

Legende:

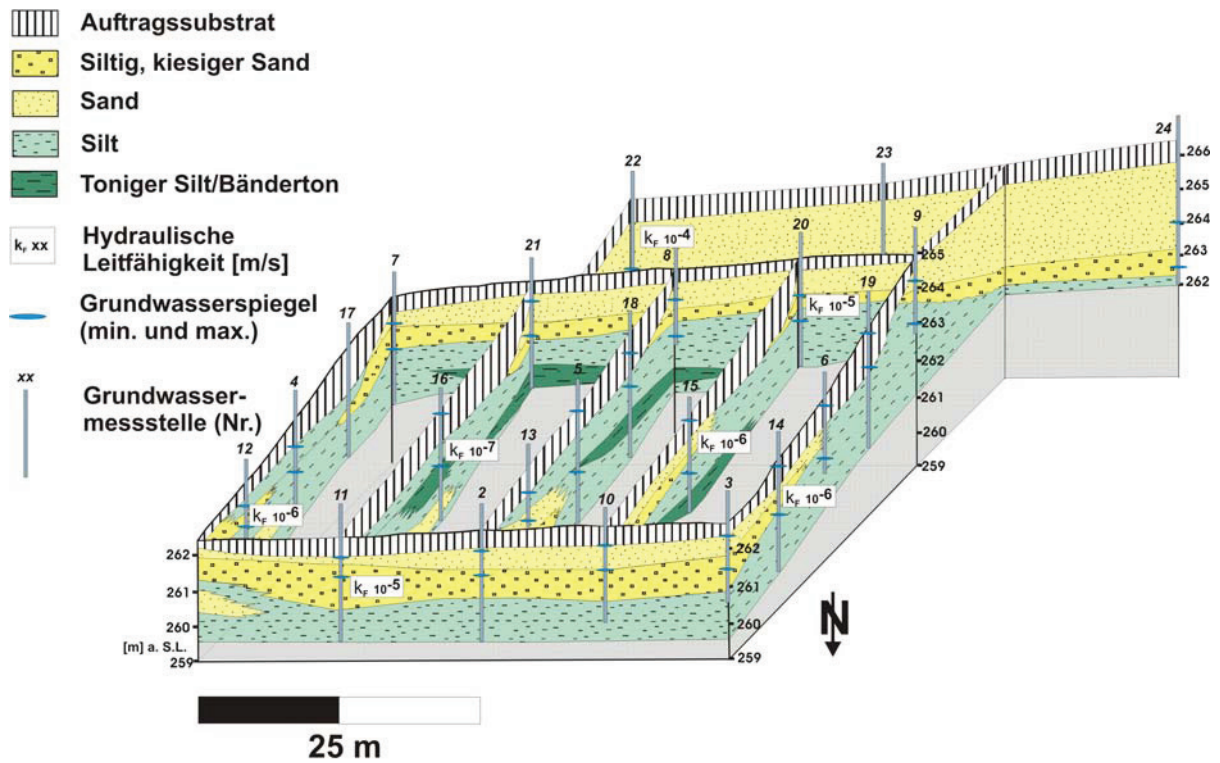


Abb. 5: Blockbild der sedimentologischen Einheiten im Untergrund von Testfeld und Anstrombereich. Dargestellt sind zusätzlich die Bohrungen/Grundwassermessstellen mit Angabe der max. und min. Grundwasserstände und die Hydraulische Leitfähigkeit (kf-Wert) an ausgewählten Messstellen.

Tonminerale

Mittels XPD-Analysen konnten drei Tonminerale nachgewiesen werden: Illit, Kaolinit und Smektit (Abb. 6).

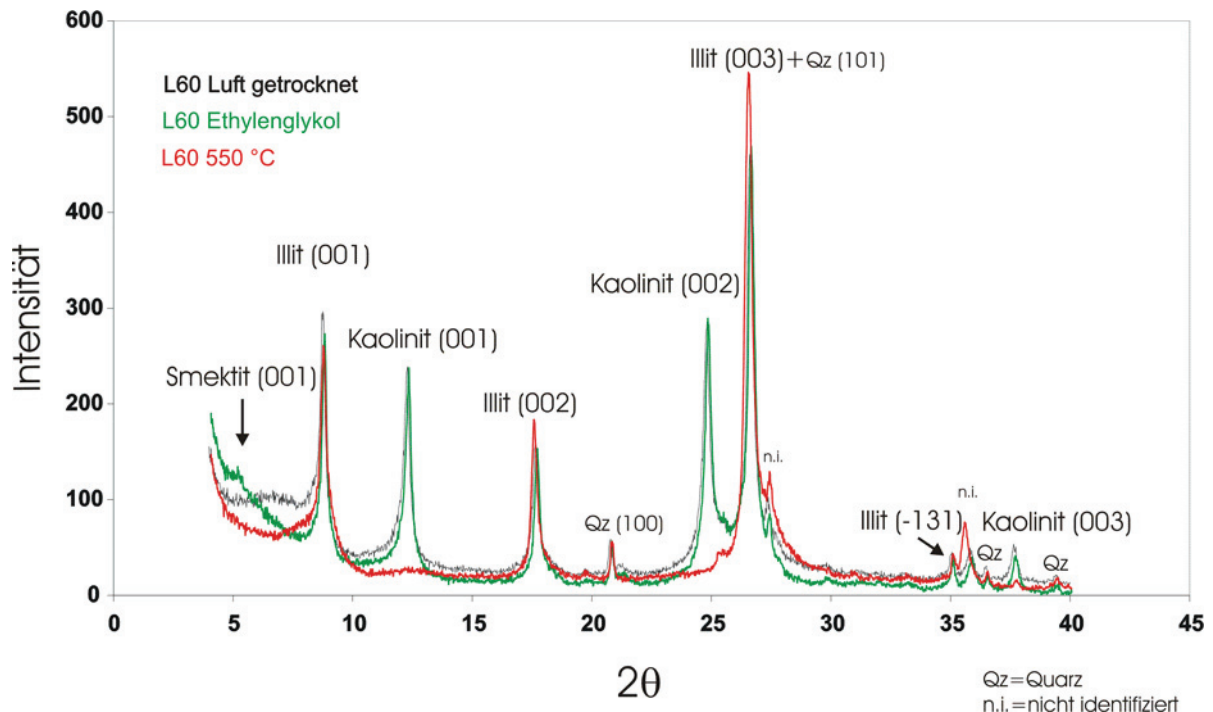


Abb. 6: Spektren der Pulverdiffraktometrie zur Identifizierung der Tonminerale (Angabe Mineral und hkl-Indizes der Kristallfläche) für verschiedene Behandlungen der Probe L60. Smektit wurde aufgrund des peaks bei der Behandlung mit Ethylenglykol identifiziert. Deutlich wird das Kollabieren der Kristallstruktur (peaks verschwinden oder werden stark abgeschwächt) von Kaolinit nach dem Erhitzen der Probe auf 550 °C.

Illit ist durch charakteristische peaks bei 10,0 Å (001; 2θ : 8,78), 5,0 Å (002; 2θ : 17,64) und 3,3 Å (003; 2θ : 26,7) gekennzeichnet, die auch bei Behandlung mit Ethylenglykol und Erhitzung auf 550 °C erhalten bleiben (Fanning et al., 1989). Illit wurde anhand dieser peaks in allen Proben nachgewiesen. Die charakteristischen peaks für Kaolinit wurden in allen Luftgetrockneten Proben gefunden: 7,16 Å (001; 2θ : 12,3), 3,58 Å (002; 2θ : 24,8) und 2,385 Å (003; 2θ : 37,6). Wie es für Kaolinit typisch ist, verschwanden (bzw. starke Abschwächung) diese peaks nach dem Aufheizen auf 550 °C. Für den Nachweis von Kaolinit ist es notwendig, Chlorit als Mineralphase auszuschließen, da die Kaolinit-peaks von denen des Chlorits überlagert werden können (Moore and Reynolds, 1997). Für die Anwesenheit von Chlorit gab es jedoch keine Hinweise; weder das Auftreten einer (003) Reflektion, die nicht mit Kaolinit interferiert, noch eine (001) Reflektion (14,2 Å), die bei Erhitzung auf 550 °C stark ansteigen würde (Moore and Reynolds, 1997). Die Mitglieder der Smektit-Gruppe zeigen einen (001) peak bei 14,1 Å in den Luftgetrockneten Proben. Nach Behandlung mit Ethylenglykol

verschiebt sich der peak zu 17 Å (2θ: 5,12) (Dowdy and Mortland, 1968). Dieser Effekt wurde genutzt, um Smektit in allen Proben mit Ausnahme von L140 nachzuweisen (Tabelle 2).

Tab. 2: Identifizierte Tonminerale in den Proben L60, L80, L140 und L220

Tonmineral					Referenz Nr.
	L60	L80	L140	L220	JCPDS
Smektitgruppe	x	x		x	29-1490
Illit	x	x	x	x	29-1496
Kaolinit	x	x	x	x	14-0164

CNS Analysen

Die Nachweisgrenze (NG) für N, C und S betrug 0,3 % (3,0 g/kg). Die Konzentrationen an N waren immer unterhalb der NG, während S in 10 Proben mit einem Maximalgehalt von 0,49 % (GTF12, 240-300) auftrat. C wurde leicht oberhalb der NG in drei Proben mit Maximalgehalten von 0,33 % (GTF18, 220-280) nachgewiesen.

Totalaufschlüsse

Die Gehalte (Box-Whisker-Plots) ausgewählter Schwermetalle als Ergebnis der Totalaufschlüsse (Tabelle Anhang 1) sind in Abb. 7 dargestellt. Zusätzlich sind Grenzwerte der Deutschen BodenSchutzVerordnung (BBodSchV, 1999) angegeben. Mn und Co sind mit Durchschnittswerten für Böden (A Horizont) aus Scheffer und Schachtschabel (2002) verglichen. Die Grenzwerte der BBodSchV (1999) hängen vom Bodentyp (Sand, Silt, Ton) ab. Die Werte aus Scheffer und Schachtschabel (2002) repräsentieren Gehalte in Böden, die nicht nach Korngröße oder anthropogenem Einfluss unterschieden sind. Die Gehalte (Mittelwert) von Cu (nördlicher Sand, südlicher Sand, Kiesig siltiger Sand), Ni (nördlicher Sand, südlicher Sand, kiesig, siltiger Sand, Silt), U (alle Sedimente) und Zn (nördlicher Sand, Kiesig siltiger Sand) sind im Vergleich zu BBodSchV (1999), IAEA (für U) und Scheffer und Schachtschabel (2002) erhöht (Tabelle Anhang 1). In einigen Fällen treten hohe Maximalwerte auf. In fast allen Substraten erreicht die maximale Mn-Konzentration Werte über 1000 µg/g, während die Mittelwerte deutlich darunter liegen. In Probe L200 wurde eine Mn-Konzentration von 4029 µg/g gemessen. Ni ist mit Ausnahme von Bänderton/toniger Silt

in allen Substraten angereichert. Die höchsten Gehalte für Ni (86 µg/g) wurden im Silt ermittelt. Die höchsten Co Gehalte traten im Auftragssubstrat und im kiesig, siltigen Sand auf. Für Cs, SEE, Th und U existieren keine Grenzwerte in der BBodSchV (1999).

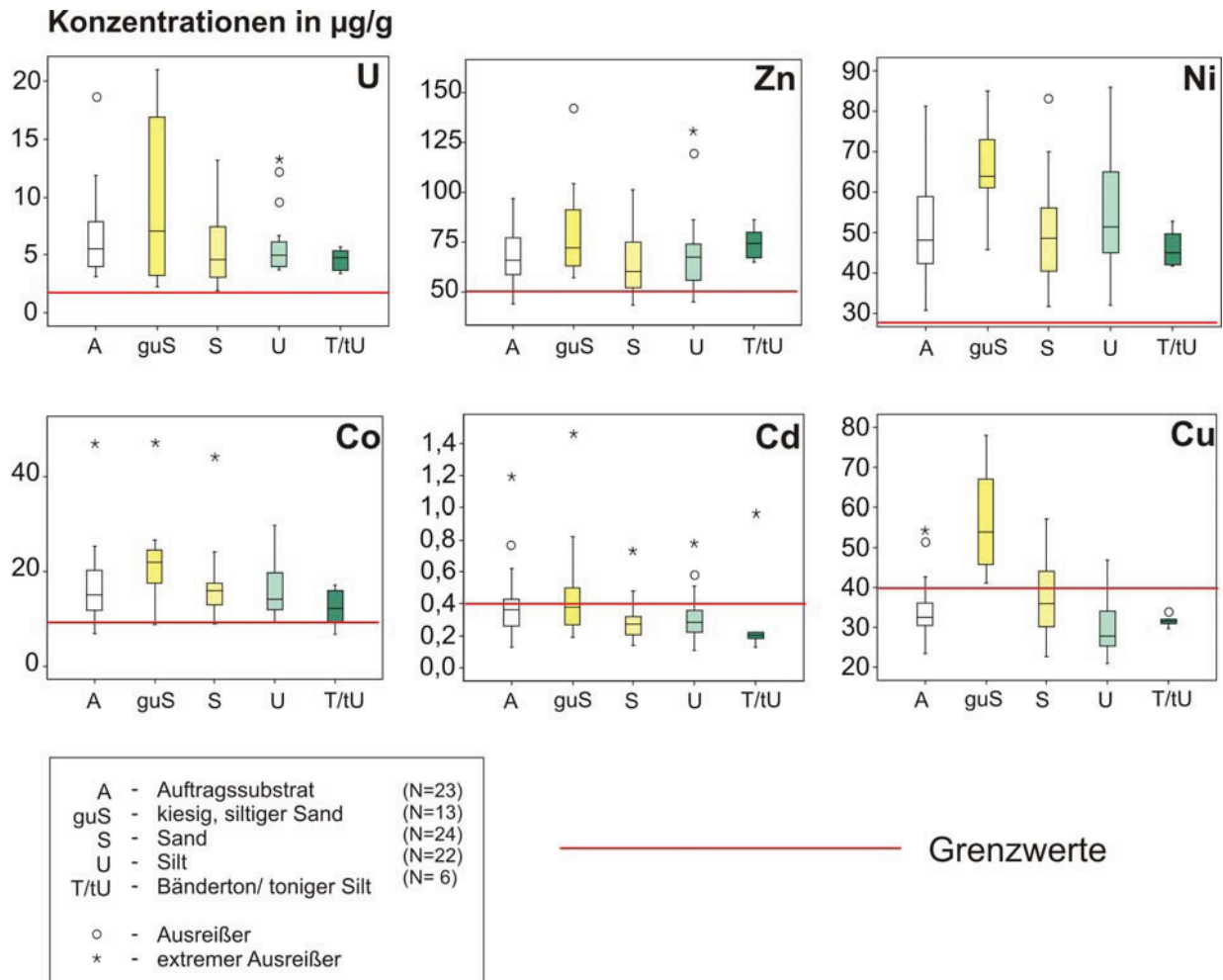


Abb. 7: Schwermetallgehalte (Totalaufschlüsse) der verschiedenen Substrate (Sedimentationseinheiten) auf dem Testfeld im Vergleich zu Grenzwerten der BBODSCHV (Lehm/Silt pH < 6), IAEA und Scheffer und Schachtschabel (2002), (Grawunder et al., 2009, geändert)

Korrelationen/Faktorenanalyse

Für die Elemente Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, U, Zn und SEE (Summe) treten signifikante Korrelationen auf (Tabelle 3). Eine Faktorenanalyse der Korrelationen ergab eine Gruppierung der Elemente in vier Gruppen (Tabelle 4).

Tab. 3: Elementkorrelationen (Spearman Korrelationskoeffizienten) für Totalaufschlüsse (N=88) der Sedimente des Testfeldes Mit * gekennzeichnete Koeffizienten sind auf dem Niveau p= 0,01 signifikant

	Fe	P	Mn	Cd	Al	Ca	Co	Cr	Cu	K	Mg	Ni	U	Zn	SEE
Fe		0,74*	0,20	0,33*	-0,11	-0,17	0,41*	0,10	0,56*	-0,34	-0,25	0,40*	0,02	0,27	0,00
P	0,74*		0,37*	0,49*	-0,12	-0,03	0,37*	0,26	0,68*	-0,47*	-0,06	0,54*	0,27	0,41*	0,14
Mn	0,20	0,37*		0,63*	0,18	0,19	0,70*	0,08	0,23	-0,07	0,30*	0,63*	0,08	0,40*	0,18
Cd	0,33*	0,49*	0,63*		-0,07	-0,09	0,58*	0,02	0,39*	-0,21	-0,04	0,58*	0,20	0,50*	0,04
Al	-0,11	-0,12	0,18	-0,07		0,80*	0,07	0,50*	-0,27	0,68*	0,85*	0,22	-0,14	0,33*	0,59*
Ca	-0,17	-0,03	0,19	-0,09	0,80*		0,09	0,55*	-0,29	0,47*	0,88*	0,16	-0,18	0,18	0,66*
Co	0,41*	0,37*	0,70*	0,58*	0,07	0,09		0,09	0,31*	-0,15	0,12	0,65*	-0,26	0,33*	0,21
Cr	0,10	0,26	0,08	0,02	0,50*	0,55*	0,09		0,03	0,19	0,52*	0,19	-0,10	0,10	0,59*
Cu	0,56*	0,68*	0,23	0,39*	-0,27	-0,29	0,31*	0,03		-0,65*	-0,29	0,54*	0,35*	0,35*	-0,06
K	-0,34	-0,47*	-0,07	-0,21	0,68*	0,47*	-0,15	0,19	-0,65*		0,54*	-0,20	-0,26	0,05	0,33*
Mg	-0,25	-0,06	0,30	-0,04	0,85*	0,88*	0,12	0,52*	-0,29	0,54*		0,26	-0,08	0,27	0,64*
Ni	0,40*	0,54*	0,63*	0,58*	0,22	0,16	0,65*	0,19	0,54*	-0,20	0,26		0,11	0,67*	0,20
U	0,02	0,27	0,08	0,20	-0,14	-0,18	-0,26	-0,10	0,35*	-0,26	-0,08	0,11		0,21	-0,07
Zn	0,27	0,41*	0,40*	0,50*	0,33*	0,18	0,33*	0,10	0,35*	0,05	0,27	0,67*	0,21		0,16
SEE	0,00	0,14	0,18	0,04	0,59*	0,66*	0,21	0,59*	-0,06	0,33*	0,64*	0,20	-0,07	0,16	

Die erste Gruppe beinhaltet Al, Ca, Cr, K, Mg und die SEE und repräsentiert Silikatminerale (inkl. Tonminerale). Die zweite Gruppe umfasst Fe, P, Co, Ni, Zn (und Cu) und stellt die Bindung (Kopräzipitation/Sorption) an Fe-Oxide dar. Die Bindung an Mn-Oxide wird von

Tab. 4: Komponentenmatrix der Faktorenanalyse auf Basis von Korrelationen der Elementgehalte in Totalaufschlüssen

Element	Komponente			
	1	2	3	4
Al	0,94	-0,04	-0,04	-0,04
Ca	0,88	0,05	0,03	-0,21
Cd	-0,04	0,21	0,83	0,14
Co	0,02	0,58	0,53	-0,45
Cr	0,66	0,11	-0,17	0,22
Cu	-0,20	0,56	0,17	0,64
Fe	-0,07	0,91	0,02	0,05
K	0,64	-0,49	-0,15	-0,23
Mg	0,91	-0,01	0,07	-0,17
Mn	0,02	0,08	0,92	0,17
Ni	0,14	0,67	0,59	0,03
P	-0,02	0,92	0,11	0,16
U	-0,10	0,15	0,20	0,84
Zn	0,24	0,63	0,22	0,19
SEE	0,70	0,08	0,18	-0,01

Gruppe 3 (Mn, Cd, (Co) und (Ni)) repräsentiert. U und Cu bilden Gruppe vier. Hierzu muss festgestellt werden, dass Cu höhere Korrelationen mit Elementen der Gruppe zwei aufweist, sich aber aufgrund der Korrelation zu U (einzige Korrelation des U) in dieser Gruppe befindet. Korrelationsberechnungen der Elemente mit den einzelnen SEE (nicht Summe SEE) sind in Tabelle Anhang 2 dargestellt. Alle

SEE korrelieren mit Al, Ca, Mg und Cr. Die Leichten SEE (La bis Nd) und die Schweren SEE (Er bis Lu) korrelieren mit K. Keine Korrelationen (der SEE) wurden mit Cd, Cu, Fe, Na und U gefunden. Berechnungen der Element vs. Element Korrelationen wurden zusätzlich für

jedes Substrat einzeln durchgeführt. Die vollständigen Ergebnisse sind in den Tabellen Anhang 3 bis 7 dargestellt. Auf das Substrat bezogen treten bei den Korrelationen der

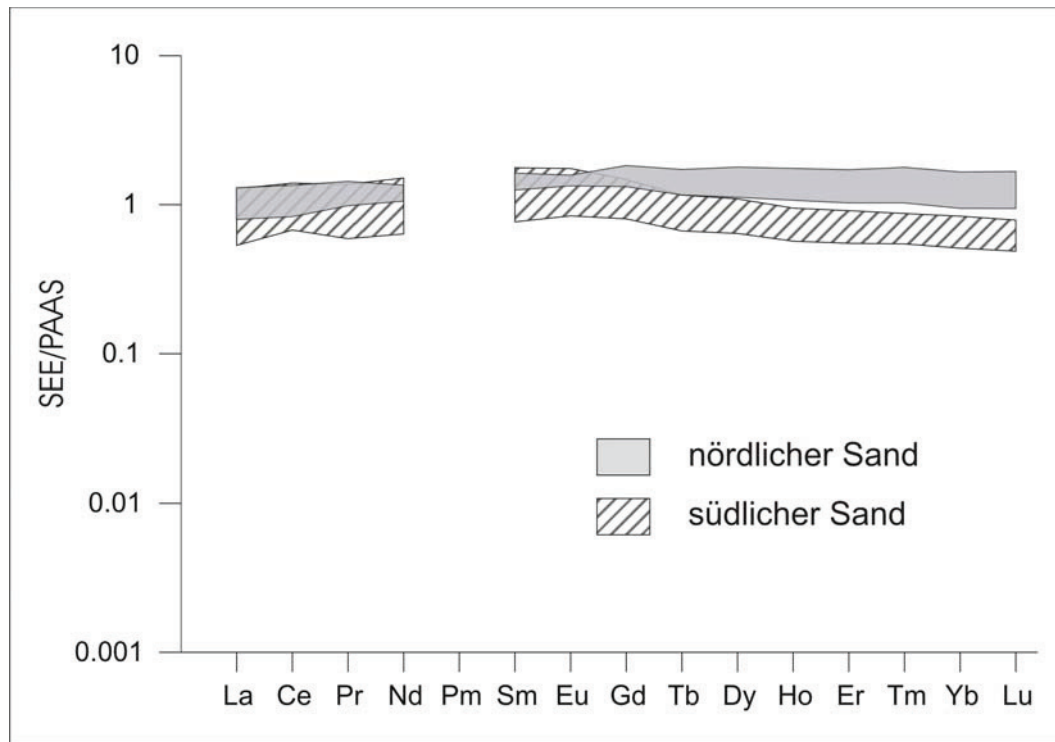


Abb. 8: Unterschiedliche Fraktionierungsmuster der SEE in den Totalaufschlüssen der nördlichen und südlichen Sande (Grawunder et al., 2009, geändert).

Elemente Al, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, P und Zn mit Fe und Mn folgende

Unterschiede auf: im kiesig, siltigen Sand korrelieren lediglich Fe mit Cr ($s = 0,72$; $n = 13$) und Mn mit Cd ($s = 0,84$; $n = 13$). Im Auftragssubstrat korreliert Fe nur mit P ($s = 0,83$; $n = 23$), Mn jedoch mit Al ($s = 0,57$; $n = 23$), Cd ($s = 0,66$; $n = 23$), Co ($s = 0,86$; $n = 23$) und Ni ($s = 0,85$; $n = 23$). Ähnliche Korrelationen wurden im Sand beobachtet: Fe und P ($s = 0,53$; $n = 24$), sowie Mn mit Cd ($s = 0,72$; $n = 24$), Co ($s = 0,53$; $n = 24$), Cu ($s = 0,61$; $n = 24$), Ni ($s = 0,77$; $n = 24$), P ($s = 0,67$; $n = 24$) und Zn ($s = 0,81$; $n = 24$). Im Silt korrelieren mehr Schwermetalle mit Eisen: Cd ($s = 0,73$; $n = 22$), Co ($s = 0,62$; $n = 22$), Cu ($s = 0,58$; $n = 22$), Ni ($s = 0,76$; $n = 22$), P ($s = 0,93$; $n = 22$) und Zn ($s = 0,68$; $n = 22$). Mn korreliert im Silt nur mit Cd ($s = 0,60$; $n = 22$), Co ($s = 0,75$; $n = 22$) und Ni ($s = 0,60$; $n = 22$).

Korrelationsberechnungen der Elemente in Bezug auf die Kornfraktionen sind in den Tabellen Anhang 8 und 9 dargestellt. Es wird deutlich, dass im Silt mehr Schwermetalle mit Fe in Verbindung stehen, als in den anderen Substraten. Weiterhin sind höhere Anteile (%) an Silt und Ton mit höheren Gehalten an Al, Ca, Mn, Ni und Zn verbunden (Tabelle Anhang 8). Die höchsten SEE-Gehalte wurden in feinkörnigen Substraten gefunden (Tabelle Anhang 9), wobei sich die Konzentrationen der SEE in allen Substraten in einer Größenordnung befinden.

Die auf PAAS (McLennan, 1989) normierten Fraktionierungsmuster der SEE zeigen Unterschiede zwischen den nördlichen und südlichen Sanden. Die Unterschiede werden in der Abreicherung der SSEE im südlichen Sand deutlich (Abb. 8). Zur Veranschaulichung der Abreicherung wurde das $(Lu/La)_{SN}$ Verhältnis berechnet, welches im Süden niedriger (0,6 – 0,9) als in den nördlichen Sanden (0,9 – 1,4) ist. Die Variation der LSEE und MSEE ist im Süden auch höher als im Norden. Im Vergleich mit anderen Schwermetallgehalten treten zwischen den Sanden keine signifikanten Unterschiede auf (Tabelle Anhang 1). Alle anderen Substrate zeigen flache PAAS-normierte SEE-Fraktionierungsmuster. Der Verteilung der Schwermetalle in Tiefenprofilen sind in Abb. 9 dargestellt.

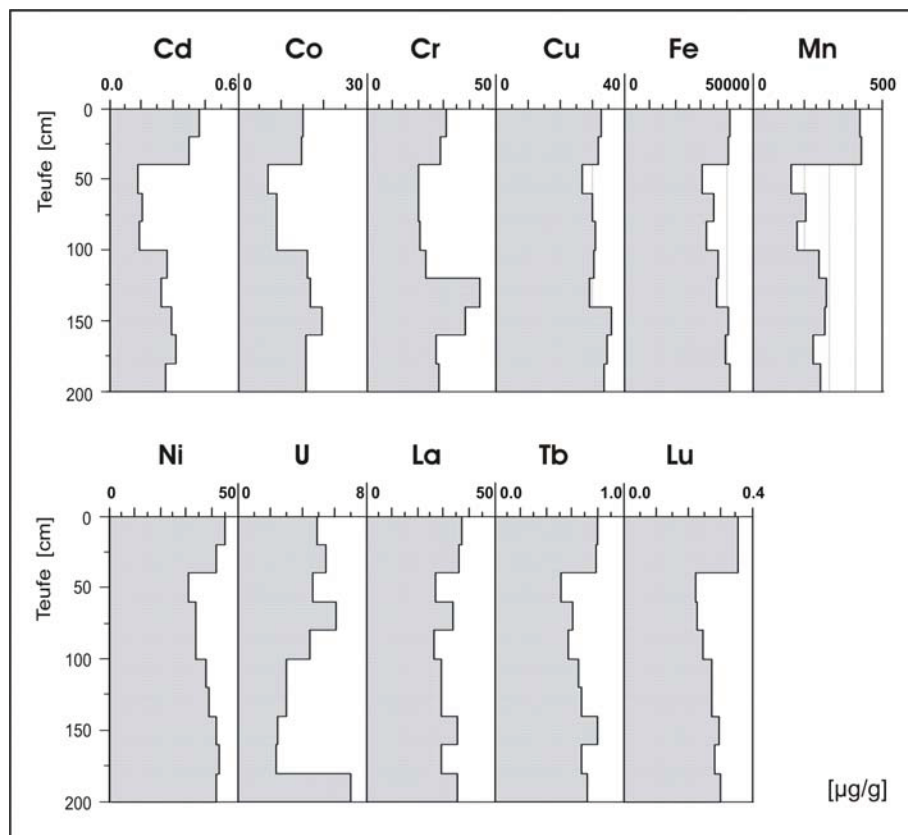


Abb. 9: Schwermetallgehalte (Totalaufschlüsse) im Profil des Mo-Schurfes . Die oberen 35 cm werden vom Auftragssubstrat gebildet, darunter folgt bis 200 cm ein moderat bis gut sortierter Sand mit unterschiedlichen Kiesgehalten. In 190 cm Tiefe befindet sich ein Aquifer (Grawunder et al., 2009, geändert).

Es zeigen sich erhöhte Konzentrationen in oberflächennahen Bereichen für Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, SEE (La, Tb und Lu in Abb. 9) und in geringerem Maße für Cu und U.

Sequenzielle Extraktionen

Schürfe L und Mo

Die oberen Horizonte (L20, L40) des L-Schurfes bestehen aus dem Auftragssubstrat. Darunter folgen bis 80 cm Tiefe (L60, L80) feinkörnige Sedimente aus Silt, tonigem Silt und feinkörnigem Sand. Die Proben L100 und L120 stammen aus der Sedimentationseinheit (3) toniger Silt/Bändertone). Darunter (Proben L140 bis L220) folgen Sedimente mit höherem Sand und Kiesanteil. In 210 cm Tiefe wurde ein kleiner Aquifer gefunden, in dessen oberem Bereich dunkelbraune bis schwarze Ausfällungen auftraten. Zunächst soll auf die pH-Werte im Boden eingegangen werden.

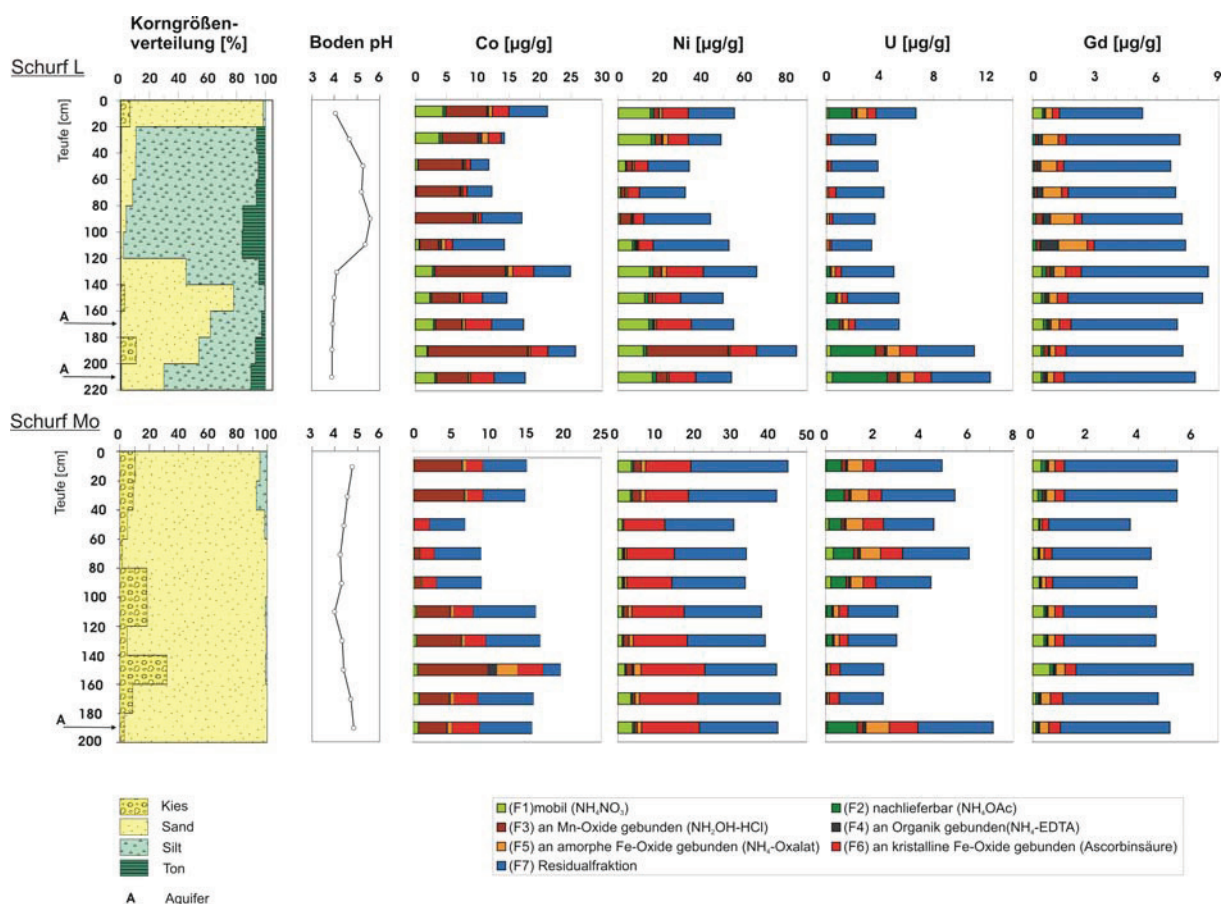


Abb. 10: Sequenzielle Extraktionen, sowie Korngrößenverteilung und Boden-pH in den Profilen der Schürfe L und Mo.

Von L20 bis L100 steigen die pH-Werte von 4 auf 5,5 an, ehe sie im sandigen Material ab 120 cm abwärts konstante Werte bei pH 4 einnehmen. Der Mo-Schurf weist moderat sortierte Sande mit geringem Silt/Tonanteil und wechselnden Gehalten an Kies auf. Das Auftragssubstrat ist etwa 30 cm mächtig. Der pH im Boden variiert über das gesamte Profil

zwischen 4 und 5 mit fallender Tendenz von Mo20 bis Mo120 und steigenden Werten von Mo140 bis Mo200. Sequenzielle Extraktionen wurden an allen Proben der Schürfe L und Mo durchgeführt, Wiederholungsmessungen wurden an jeweils einer Probe in jedem Schurf durchgeführt. Die Standardabweichung war generell $< 5 \%$. Höhere Variationen wurden für die SEE in den Fraktionen F3 und F4, für Co in den Fraktionen F3, F4, F5 (L Schurf) und F1, F2, F3, und F5 (Mo Schurf), für Ni in den Fraktionen F3 und F4 (L Schurf), sowie F5 und F6 (Mo Schurf), für Cu in den Fraktionen F1, F2, F4, F5 und F6 (Mo Schurf), für U in Fraktion F3, für Cr in F1, F2 und F3 und für Zn in F1, F4 und F5 festgestellt. Für diese Elemente und Fraktionen waren die Messwerte generell sehr niedrig, wodurch die Standardabweichung zwischen 10 % und 50 % oder sogar bis zu einer Größenordnung beträgt. Die Korngrößenverteilungen, Boden-pH-Werte und Ergebnisse der Sequenziellen Extraktionen für Co, Ni, U und Gd (repräsentiert die SEE) in den Schürfen L und Mo sind in Abb. 10 dargestellt. Für Ni, U und Gd treten die höchsten Gehalte in der Residualfraktion (F7) auf. In Bezug auf Bindungen/Einschlüsse in Mn- und/oder Fe-Oxide treten signifikante Unterschiede in den Verteilungsmustern auf. Während Co bevorzugt an Mn-Oxide (F3) gebunden ist, werden Ni, Cu und Zn eher an kristalline Fe-Oxide (F6) gebunden. Die mobilen Fraktionen (F1) von Co und Ni sind im L-Schurf höher als im Mo-Schurf. Im Allgemeinen ist die mobile Phase in den oberen zwei Horizonten (L20, L40, Mo20, Mo40) und in L120–L220 erhöht. Die Bindungen an Organik (F4) und amorphe Fe-Oxide (F5) sind vernachlässigbar. Der größte Anteil der Radionuklide U und Th sind in der Residualfraktion (F7) gebunden. Allgemein hohe Konzentrationen und besonders in der nachlieferbaren Fraktion (F2) treten für U in den Proben (L200, L220) nahe des Aquifers im L-Schurf, sowie in Mo20-Mo100 und Mo200 im Mo-Schurf auf. Ein mit (F2) vergleichbarer großer Anteil des U ist an Mn- und Fe-Oxide gebunden. Dabei ist der Anteil der an Fe-Oxide gebundenen U in den gröber körnigen Sanden des Mo-Schurfes höher. Höhere Konzentrationen von Th wurden nur in den Fe-Oxid-Fraktionen (F5+F6) gefunden. Die Konzentrationen der Fraktionen (F1 bis F4) lagen unterhalb der Nachweisgrenze (nicht dargestellt). Die höchsten Konzentrationen an SEE wurden in der Residualfraktion gemessen, gefolgt von den Fe-Oxid Fraktionen (F5+F6). In Proben mit höherem Sandanteil (L140-L200, Mo20-Mo200), ist eine bevorzugte Bindung der SSEE an die kristallinen Fe-Oxide (F6) feststellbar, während die LSEE bevorzugt an die amorphen Fe-Oxide (F5) gebunden sind. Um dies zu verdeutlichen, wurde das Verhältnis der SEE in den kristallinen Fe-Oxiden zu den SEE in den amorphen Fe-Oxiden berechnet ($SEE_{\text{kristall}}/SEE_{\text{amorph}} = \alpha$). In L160 ist $\alpha = 0,90$ für La, $\alpha = 1,22$ für Eu und $\alpha = 2,11$ für Lu. In Mo60 beträgt $\alpha = 2,28$ für La, $\alpha = 3,00$ für Eu und $\alpha = 5,50$ für Lu. Die mobile Fraktion (F1)

der SEE ist zwar gering im Vergleich zum Gesamtgehalt der SEE, trotzdem aber bedeutsam speziell in Proben mit höherem Sandanteil. Der Anteil der (F1) steigt von den LSEE zu den SSEE an.

Tonschiefer Untersilur (SEE)

Die Ergebnisse des Totalaufschlusses des Schiefers zeigen ein PAAS-normiertes Muster nahe 1 mit einer leichten Abreicherung der SSEE (Abb.11). Die Fraktionen (1) mobil und (2) nachlieferbar der sequenziellen Extraktionen sind hingegen durch eine Anreicherungen der MSEE und SSEE gegenüber den LSEE, sowie eine Abreicherung der SSEE im Verhältnis zu den MSEE gekennzeichnet. Die Konzentration der mobilen Phase ist dabei höher als die nachlieferbare Phase. Eine Ce-Anomalie tritt nicht auf.

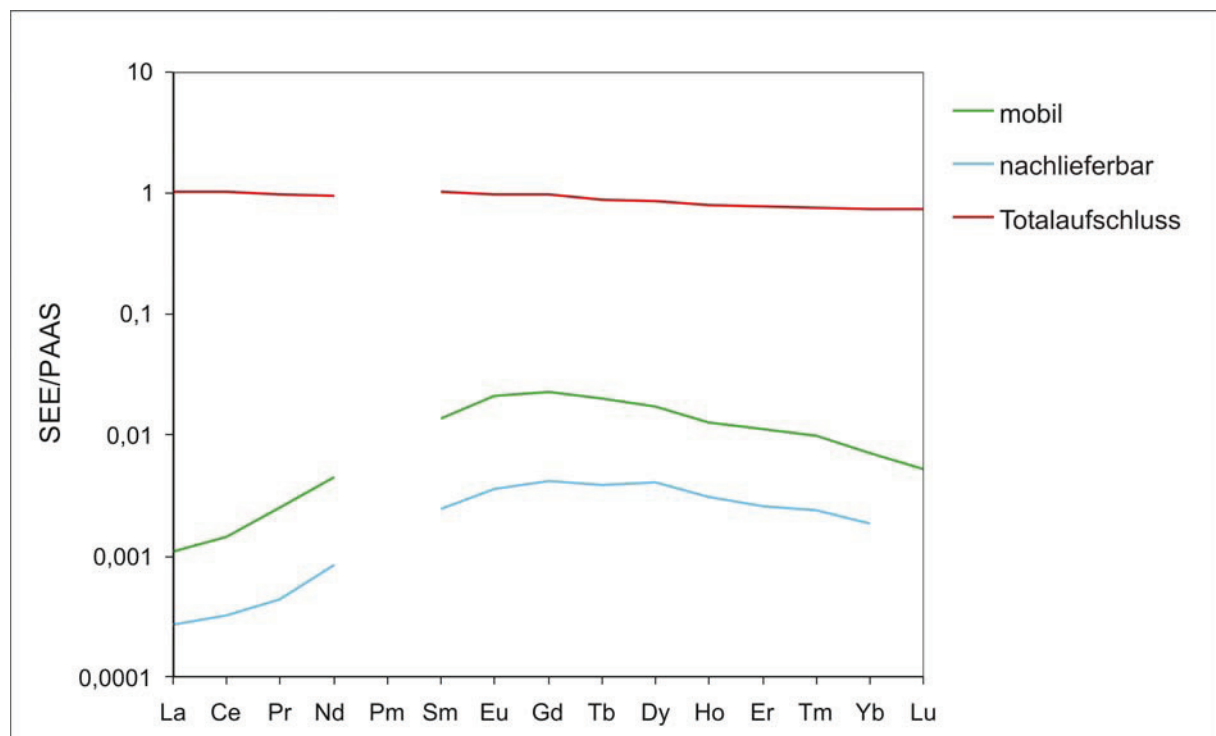


Abb. 11: PAAS-normierte SEE-Muster der sequenziellen Extraktionen (mobil und nachlieferbar) und des Totalaufschlusses des Silurischen Schiefers

Oberflächensubstrat Kompost, Mutterboden und Kontrollboden

Die bioverfügbaren Konzentrationen (Fraktionen (1+2)) von Kompost, Mutterboden und Kontrollboden sind in Tabelle 5 dargestellt. Im Vergleich der Substrate besitzt der Kontrollboden die höchsten mobilen Konzentrationen an Al (53,9 µg/g; Mutterboden: 13,7 µg/g; Kompost: 1,3 µg/g), Co (1,6 µg/g; Mutterboden: 1,2 µg/g; Kompost: 0,3 µg/g), Cu (0,4

µg/g; Kompost: 0,3 µg/g; Mutterboden: 0,2 µg/g), U (1,3 µg/g; Kompost: 0,7 µg/g; Mutterboden: 0,3 µg/g) und den SEE (Summe: 7,9 µg/g; Mutterboden: 1,6 mg/g, Kompost: 0,4 mg/g). Kompost hat die höchsten mobilen Konzentrationen an Ca (7 mg/g; Mutterboden: 1,4 mg/g; Kontrollboden: 0,7 mg/g), Fe (8 µg/g; Mutterboden: 2 µg/g; Kontrollboden: <2 µg/g), K (0,8 mg/g; Mutterboden:< 0,1 mg/g; Kontrollboden: < 0,1 mg/g), Mg (0,7 mg/g; Kontrollboden: 0,6mg/g, Mutterboden: 0,6 mg/g) und P (200 µg/g; Mutterboden: 10 µg/g; Kontrollboden: < 4 µg/g). Der Mutterboden hat die höchsten mobilen Konzentrationen an Cd (0,3 µg/g; Kontrollboden: 0,2 mg/g, Kompost: 0,05 mg/g), Mn (180 mg/g; Kontrollboden: 170 mg/g; Kompost: 110 mg/g), Ni (10 mg/g; Kontrollboden: 7 mg/g; Kompost: 0,6 mg/g) und Zn (11 mg/g; Kontrollboden: 2 µg/g; Kompost: 2 mg/g).

Tab. 5: Bioverfügbare Konzentrationen in Kontrollboden, Kompost und Mutterboden

Boden	Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	U	Zn	SEE
Kontrollboden	53,9	676	0,24	1,64	0,42	<2	<100	566	170	6,9	<4	1,32	2,2	7,88
SD	2,2	53	0,02	0,19	0,16			67	17	0,7		0,19	0,1	0,06
Kompost	1,3	6994	0,05	0,28	0,33	8,55	811	694	112	0,6	224	0,27	1,7	0,42
SD	0,2	3844	0,01	0,03	0,03	1,63	256	378	47	0,5	147	0,09	1,0	0,08
Mutterboden	13,7	1478	0,31	1,17	0,24	2,20	<100	487	180	10,0	11	0,72	10,7	1,63
SD	11,7	279	0,09	0,73	0,12			17	48	1,7	3	0,16	5,4	0,65

Die PAAS-normierten SEE-Fraktionierungsmuster der bioverfügbaren Konzentrationen von Kontrollboden, Mutterboden und Kompost sind in Abb. 12 dargestellt. Alle Substrate zeigen eine Anreicherung der MSEE und eine positive Gd-Anomalie. Der Kontrollboden weist zusätzlich eine positive Ce-Anomalie auf. Die Konzentrationen im Kompost sind nahe der Nachweisgrenze, so dass die angedeutete Eu-Anomalie nicht bewertet werden sollte.

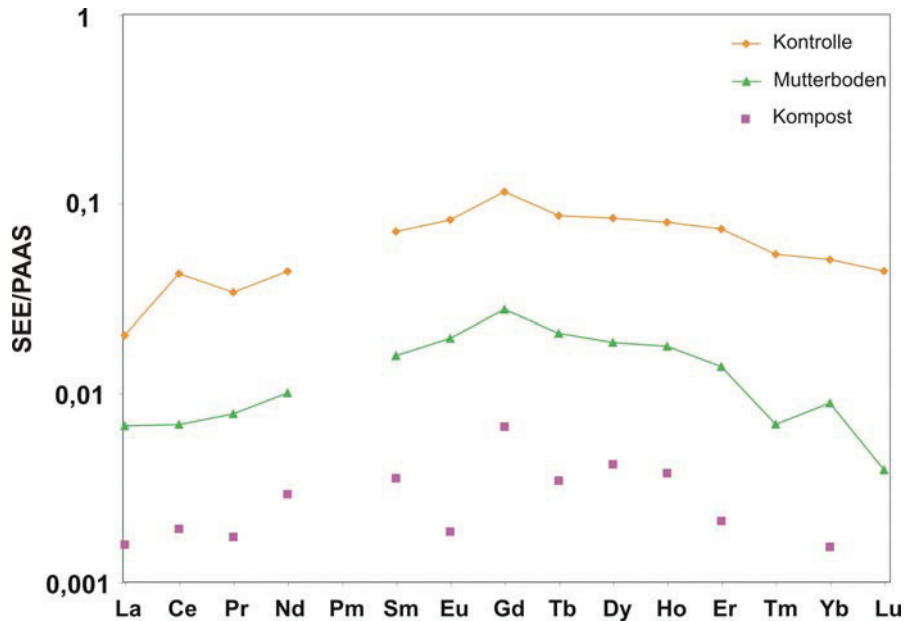


Abb. 12: PAAS-normierte SEE-Fraktionierungsmuster der bioverfügbaren Konzentrationen in Kompost, Mutterboden und Kontrollboden.

Sorptionsversuch Boden/Grundwasser

Die Ergebnisse des Versuches zum Sorptionsverhalten/Demobilisierung der Schwermetalle an Mutterboden und Kompost sind in Tabelle Anhang 10 dargestellt. Kompost zeigt hohe Demobilisierungsraten (82 % - 99,7 %) für Al, Co, Cu, Ni, Zn, Cd, SEE und U. Die pH-Werte stiegen von 3,6 auf 6,4 an. Die Demobilisierung von Fe, Mn und Th (33 % - 44 %), sowie Mg und SO_4^{2-} (3 % bis 5 %) war deutlich geringer. Erhöhte Elementkonzentrationen wurden für Na (3,5 %), Ca (63,4 %) und K (748 %) gefunden. Diese sind in Tabelle Anhang 10 als negative Werte der Demobilisierung dargestellt. Durch das Mutterbodensubstrat wurden U (88 %), Cu (72 %), SEE (42,9) und Al (26,7 %) in nennenswerten Mengen demobilisiert. Co, Ni und SO_4^{2-} wurden lediglich um 0,7 % - 6 % zurückgehalten. Geringe Element-Freisetzen wurden für Mg (2,3 %), Mn (1,9 %), Zn (3%), Cd (3 %) und Na (4,6 %) gemessen. Höhere Freisetzen fanden bei Fe (13,9 %), Ca (21,2), Th (47%) und K (148 %) statt. Es sei darauf hingewiesen, dass die ermittelten Werte spezifisch für Grundwasser der Messstelle 11 gültig sind.

Risikoabschätzung für die Schwermetallfreisetzung aus den Sedimenten des Testfeldes

Für die Abschätzung der Schwermetallfreisetzung wurde das Volumen der sedimentologischen Einheiten unterhalb des Testfeldes bis in eine Tiefe von 300 cm bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Die berechneten Werte sind aufgrund der geringen Datenlage (n=21) als Näherungswerte zu betrachten. Die höchsten Risiken zur

Tab. 6: Potenzielle Schwermetallfreisetzung aus den sedimentologischen Einheiten des Testfeldes

Substrat	Volumen [m ³]	Lagerungs- dichte* [g/cm ³]	Masse [t]	Al [kg]	Cd [kg]	Co [kg]	Cu [kg]	Nd [kg]	Ni [kg]	U [kg]	Zn [kg]
Auftragssubstrat	3300	1,60	5280	240	0,4	8	3	0,1	39	0,3	10
Sand südlich	1400	1,43	2002	168	0,1	1	2	5,7	4	0,2	3
Sand nördlich	1000	1,43	1430	142	0,1	4	1	1,9	19	0,1	4
kiesig, siltiger Sand	1000	1,43	1700	149	0,1	3	2	1,4	17	0,4	5
Silt	5800	1,40	8120	261	0,6	14	9	1,2	74	3,7	19
Bänderton/toniger Silt	2700	1,33	3578	1	ng [#]	2	ng [#]	2,7	14	ng [#]	1
Gesamt				959	1,3	30	17	10,3	154	4,7	39

* Für die Lagerungsdichte wurden Mittelwerte aus Scheffer und Schachtschabel (2002) genutzt. Für das Auftragssubstrat gelten Werte für Lehm, für kiesig, siltigen Sand, gelten Werte für Sand.

ng[#]: Konzentration der mobilen Fraktion (F1) der sequenziellen Extraktionen war unterhalb Nachweisgrenze

Elementfreisetzung aus dem Testfeld bestehen für Al (960 kg) und Ni (155 kg). Für Nd, als Repräsentant der SEE, wurde eine Freisetzung von 10 kg berechnet, die höher ist als die für Cd und U. Das höchste Risiko zur Schwermetallfreisetzung im Vergleich der Substrate besteht im Silt.

5.2.3 Diskussion

Die quartären Sedimente im Untergrund des Testfeldes Gessenwiese sind durch Sande im südlichen und nördlichen Teil des Testfeldes gekennzeichnet. Im zentralen Bereich des Areals dominiert dagegen siltiges Material. Das Auftreten von Bändertonen, die schlechte Sortierung einiger Substrate, sowie die fazielle Verzahnung der Sedimente sind Hinweise für ein Ablagerungsmilieu in einem fluvio-limnischen System. In den Sedimenten treten sekundär entstandene Präzipitate auf, die in dieser Studie als hardpans bezeichnet werden. Hardpans sind in der Arbeit von Carlsson und Büchel (2005) im Bereich der Basis der ehemaligen Gessenhalde bereits beschrieben worden.

Referenzwerte für N und S in Böden unter humidem Klima gaben [Scheffer und Schachtschabel \(2002\)](#) mit S: 0,01–0,05 % (0,1–0,5 g/kg) und N: 0,1–0,2 % (1–2 g/kg) an. Demnach sind alle Proben der vorliegenden Studie mit Analyseergebnissen oberhalb der NG an S angereichert. Für den Totalgehalt an Kohlenstoff sind keine Referenzwerte angegeben. Als Kohlenstoffquellen kommen Schieferbruchstücke, die bei der Aufbereitung mit aufgemahlen wurden, oder biologisches Material wie Pflanzenwurzeln oder Mikroorganismen in Frage. Die erhöhten S-Gehalte sind größtenteils auf den Elutionsprozess der Gessenhalde mit sauren Grubenwässern (Acid Mine Drainage) und Schwefelsäure zurückzuführen. Im Laufe der Zeit präzipitierten diese Sulfate innerhalb kleiner Hohlräume in den Sedimenten. In Trockenphasen bilden sich an der Oberfläche des Testfeldes weiße sulfatische Krusten, die nach Regenereignissen wieder gelöst werden.

Die Schwermetallgehalte in den Sedimenten des Testfeldes sind für Cr, Cu, Mn, Ni, U und Zn, sowie (auf niedrigerem Niveau) Cd und Co als erhöht einzustufen. In den Studien von [Geletneky \(2002\)](#) und [Carlsson und Büchel \(2005\)](#), sowie [Szurowski \(1985\)](#) werden Schiefer und Sulfidminerale als Quellen für die Schwermetallfreisetzung angegeben. Im untersuchten Fall ist die Elution des Haldenmaterials während der Nutzung der Gessenhalde als Quelle für die aktuelle Schwermetallkontamination in den glazigenen Sedimenten der Gessenwiese anzusehen.

Die Korrelationen von Al, Ca, K, Mg, Cr und SEE (Gruppe 1 der Faktorenanalyse) könnten auf deren Einbau in Silikatminerale basieren oder auf Sorption zurückzuführen sein. Die Korrelationen der SEE mit Al, Ca, Mg und K, sowie die signifikante Korrelation mit dem Silt/Ton Gehalt stehen im Zusammenhang mit einer Affinität der SEE zu Tonmineralen. [Kimoto et al. \(2006\)](#) beschrieben einen Anstieg der SEE-Konzentrationen bei abnehmenden Korngrößen. Studien zum Sorptionsverhalten der SEE an Tonmineralen wurden von [Coppin et al. \(2002\)](#) und [Aagaard \(1974\)](#) durchgeführt. [Coppin et al. \(2002\)](#) führten Experimente zur Sorption der SEE an Smektit und Kaolinit durch und fanden eine höhere Affinität der SSEE im Vergleich zu den LSEE. Die Sorptionsexperimente von [Aagaard \(1974\)](#) mit Kaolinit, Illit und Smektit zeigten einen graduellen Anstieg der Adsorptionsstärke von den LSEE zu den SSEE. Die enge statistische Beziehung zwischen Fe und P ($s = 0,74$) ist ein Hinweis für die Sorption von P an Fe-Oxide und Fe-Hydroxide ([Menon et al., 1990](#)). Fe-Oxide wurden im Untersuchungsgebiet bei [Carlsson und Büchel \(2005\)](#) und [Meißner \(2007\)](#) in XPD-Untersuchungen nachgewiesen. Die Korrelationen von Fe mit anderen Schwermetallen wie

Co, Ni, Zn (und Cu; Gruppe 2 der Faktorenanalyse), sowie die Korrelationen von Mn mit Cd (und Co, Ni; Gruppe 3 der Faktorenanalyse) können auf Prozesse wie Kopräzipitation oder Sorption zurückzuführen sein (z.B. [Hem und Lind, 1991](#); [Lee et al., 2002](#); [Gadde und Laitinen, 1974](#); [Dong et al., 2000](#); [Swedlund und Webster, 2001](#); [Ranville et al., 2004](#)). Während der Feldarbeiten wurden schwarze und dunkel rotbraune Ausfällungen an verschiedenen Lokalitäten und Tiefen jeweils direkt über dem Wasserspiegel festgestellt. Totalaufschlüsse der schwarzen Ausfällungen ergaben hohe Konzentrationen an Mn, Cd und Ni ([Meißner, 2007](#)). Die Unterschiede in den SEE-Fraktionierungsmustern der Sande könnten durch unterschiedliche Vorkommen an Fe-, Mn- und Al-(Hydr)Oxiden oder verschiedene Gehalte an Tonmineralen verursacht sein. Der geringere Anteil der feinen Kornfraktion im Süden in Kombination mit der höheren Affinität der HSEE gegenüber den LSEE an Tonminerale zu sorbieren ([Aagaard, 1974](#); [Coppin et al., 2002](#)) könnte die Abreicherung der HSEE im Süden erklären. In Tiefenprofilen wurden vergleichsweise hohe Schwermetallkonzentrationen in den oberflächennahen Schichten (Auftragssubstrat) festgestellt. Die Erklärung dafür könnte die Freisetzung von Schwermetallen aus verwitternden Schieferbruchstücken innerhalb des Auftragssubstrates sein. Da das Auftragssubstrat erst während der Sanierung aufgebracht wurde, kann man ausschließen, dass es durch den Elutionsprozess während der aktiven Haldennutzung kontaminiert wurde. In Bereichen mit geringem Flurabstand (nördliches Testfeld, zentrales Testfeld) können auch Ausfällungen aus kapillar aufgestiegenen Wässern zu erhöhten Schwermetallgehalten in oberflächennahen Sedimenten führen. Beobachtungen dieser Art machen [Rösner und van Schalkwyk \(2000\)](#), sowie [Naiker et al. \(2003\)](#).

Die sequenziellen Extraktionen zeigten hohe Anteile der Schwermetalle an der Residualfraktion sowie den Fraktionen (F4 bis 6), der Bindung an Mn- und Fe-Oxide. Fe- und Mn-Oxide sind als effektive Senken (oder Quellen, in Abhängigkeit der pH/Eh Bedingungen) für Schwermetalle bekannt (z.B. [Gadde und Laitinen, 1974](#); [Dong et al., 2000](#); [Swedlund und Webster, 2001](#); [Ranville et al., 2004](#)). Unterschiede zwischen den Schürfen L und Mo werden besonders in höheren mobilen Anteilen im Schurf L deutlich. Zwar ist die mobile Fraktion stark vom pH-Wert abhängig ([Scheffer und Schachtschabel, 2002](#)), doch sind diese in beiden Schürfen etwa gleich. Die Unterschiede in den mobilen Phasen sind ein Hinweis dafür, dass die Sedimente des Mo-Schurfes bereits ausgewaschen sind, während im L-Schurf noch hohe Freisetzungspotenziale bestehen. Der hohe Anteil des U an der nachlieferbaren Fraktion (F2)

hat zur Folge, dass U potenziell in höherem Maß für die Aufnahme in Pflanzen zur Verfügung steht.

Das SEE-Fraktionierungsmuster der mobilen Fraktion (F1) des Silurischen Schiefers repräsentiert die SEE-Fraktionierung, welche durch die Elution des Haldenmaterials entstand. Damit ist das Eingangssignal (Anreicherung der MSEE, keine Ce-Anomalie) bekannt, welches für Studien der SEE-Muster in der Wasserphase sowie in Sekundärpräzipitaten von großer Bedeutung ist.

Die Untersuchung der bioverfügbaren Anteile in Kompost, Mutterboden und Kontrollboden zeigen das höchste Angebot an Nährstoffen (K, P, Mg, Ca) im Kompost, wo gleichzeitig auch die allgemein geringste Mobilität an Schwermetallen vorliegt. Im Kontrollboden und teilweise auch im Mutterboden liegen deutlich höhere mobile Konzentrationen der Schwermetalle vor. Die SEE-Fraktionierungsmuster der bioverfügbaren Anteile aller Substrate zeigen eine Anreicherung der MSEE, eine positive Gd-Anomalie und im Fall des Kontrollbodens eine positive Ce-Anomalie. Damit sind die Muster bekannt, die den Pflanzen als Eingangssignal zur Verfügung stehen.

Die Sorptionsversuche an Kompost und Mutterboden zeigten eine hohe Demobilisierungskapazität des Komposts für Schwermetalle, die im Mutterboden (Ausnahme U, Cu, SEE) deutlich geringer ist. Mit verursacht wird die Demobilisierung der Schwermetalle im Kompost durch eine pH-Wert Erhöhung auf 6. Elemente wie K und Ca (im Mutterboden auch Fe und Th) wurden dagegen aus dem Substrat freigesetzt.

5.2.4 Zusammenfassung

Die glazialen Sedimente unterhalb des Testfeldes können in Abhängigkeit der Korngröße in fünf Einheiten unterteilt werden; (1) Auftragssubstrat, (2) Silt, (3) Bänderton/toniger Silt, (4) kiesig, toniger Sand und (5) Sand. Mit Ausnahme des Auftragssubstrates (exakte Herkunft unbekannt) wurden die Sedimente in einem limno-fluvialen System abgelagert. Aus der Gruppe der Tonminerale wurden Smektit, Illit und Kaolinit per Pulverdiffraktometrie nachgewiesen. Die CNS Analysen ergaben einer Anreicherung von S in einem Teil der Proben. Im Vergleich zu Grenzwerten ([BBodSchV, 1999, IAEA](#)) oder Durchschnittswerten ([Scheffer und Schachtschabel, 2002](#)), sind besonders Cr, Cu, Mn, Ni, U und Zn in den Sedimenten des Testfeldes angereichert. Die Elemente Co, Cu, Ni, Mn und U sind in erster

Linie in den Substraten nördlicher Sand, kiesig, siltiger Sand und dem Auftragssubstrat enthalten. Cr, SEE und Zn erreichen die höchsten Werte in den feinkörnigen Sedimenten. Die Analysen der sequenziellen Extraktionen zeigen die höchsten Anteile der Schwermetalle in der Residualfraktion (F7), gefolgt von den Bindungsformen an Fe- und Mn-Oxide (F6, F5 und F3). Die mobile Fraktion (F1) ist für Co und Ni, Fraktion (2) insbesondere für U von Bedeutung. Die mobile Fraktion (F1) wurde für Berechnungen der Freisetzungspotentiale genutzt. Die höchsten Mengen können an Al (960 kg) und Ni (155 kg) freigesetzt werden. Die PAAS-normierten Muster der SEE (Totalaufschluss) zeigten eine Abreicherung der SSEE im südlichen Sand. Weiterhin zeigten die sequenziellen Extraktionen eine bevorzugte Bindung der SSEE an kristalline Fe-Oxide, während die LSEE bevorzugt an amorphe Fe-Oxide gebunden werden. Das Ausgangsmaterial der Haldenelution (Silurische Schiefer) zeigt in der mobilen Phase (Fraktion F1) eine Anreicherung der MSEE und (untergeordnet) der SSEE sowie keine Ce-Anomalie. Die SEE-Muster des bioverfügbaren Anteils der Bodenaufträge (Kompost, Mutterboden, Kontrollboden) zeigen eine Anreicherung der MSEE, eine positive Gd-Anomalie sowie im Fall des Kontrollbodens eine positive Ce-Anomalie. Sorptionsversuche mit Grundwasser an den Bodenaufträgen Kompost und Mutterboden ergaben hohe Demobilisierungsraten der Schwermetalle, verbunden mit einer Erhöhung des pH auf 6 im Kompost und deutlich niedrigere Demobilisierungsraten im Mutterboden.

5.3 Hydrogeologie und Schwermetallkontamination in Grund- und Bodenwasser

5.3.1 Einleitung

Die Hydrogeologie und die Schwermetallkontamination (inklusive der Seltenen Erden Elemente) in Grund- und Bodenwässern des Testfeldes Gessenwiese wurde an Wasserproben aus 24 Grundwassermessstellen (GWM) und drei Bodenwassermessplätze (Abb. 13) über einen Zeitraum von fast drei Jahren untersucht.

Ziel war es, die Konzentrationen und räumliche Verteilung von Haupt-Ionen (Al, Ca, Mg, Mn, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻), sowie der Spurenelemente Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Zn, Th, U und der Seltenen Erden Elemente (SEE) zu erfassen und zeitliche Trends der Elementverteilung zu erkennen. Das hydrochemische Verhalten der Schwermetalle in der Wasserphase wurde mit statistischen Analysen (Korrelation, Faktorenanalyse) und hydrochemischen Modellierungen der Speziesverteilungen untersucht. Ein Kernpunkt der Studie sind Fraktionierungsmuster der SEE, welche im Untersuchungsgebiet in sehr hohen Konzentrationen (bis 8 mg/L, Messstelle 16, Dez. 2006) auftreten. Der Einsatz von SEE als Tracer in Grundwasseruntersuchungen ist

inzwischen eine gängige Methode (e.g. Smedley, 1991; Merten et al., 2005), wobei verschiedene Studien die SEE speziell in sauren Grundwassersystemen betrachteten (z. B. Johannesson et al., 1996; Johannesson & Zhou, 1999; Gimeno Serrano et al., 2000). In dieser Arbeit werden Fraktionierungsmuster von SEE zur Charakterisierung von Wasserproben mit ähnlichen hydrochemischen Verhalten auf der Basis statistischer Clusteranalysen genutzt. Dabei sollen die Parameter erkannt werden, welche die Fraktionierung der SEE entscheidend beeinflussen.

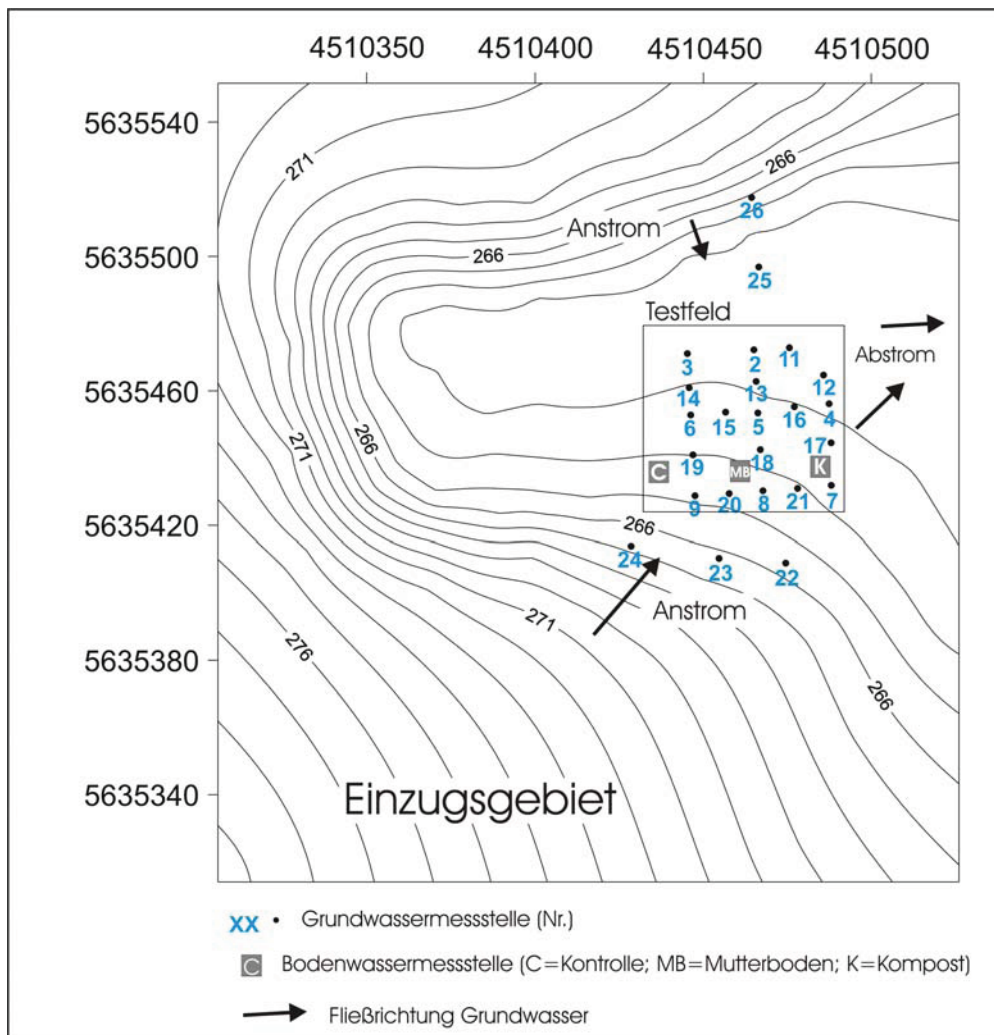


Abb. 13: Grundwassermessstellen und Bodenwassergewinnungsanlagen auf dem Testfeld Gessenwiese und schematische Darstellung der Grundwasserfließrichtung aus dem Einzugsgebiet in das Testfeld.

Hydrogeologie

Das Untersuchungsgebiet erstreckt sich über etwa 4000 m² und befindet sich in einer morphologischen Depression mit einem maximalen Gefälle von 14° nach Nordost, wobei die

meisten Grundwassermessstellen am Boden der Depression liegen, wo das Gefälle mit 2-3° deutlich geringer ist. Der Anstrom und der Übergang in den südlichen Testfeldbereich werden von 200 cm bis 300 cm mächtigen Sand- und Kiesschichten dominiert, die als ungespannter Aquifer (Grundwasserleiter) fungieren (Abb. 14, S. 46). Im südlichen Testfeld beträgt die Mächtigkeit dieser Schichten noch etwa 200 cm. Folgt man dem Grundwasserfluss in Richtung Norden, läuft dieser Aquifer im südlichen Testfeld aus und trifft auf das durch Silt dominierte Material des zentralen Testfeldes. Das führt zu Staueffekten, wodurch der Grundwasserspiegel zeitweise in Bereiche der Geländeoberfläche ansteigt. Das siltige Substrat im zentralen Testfeld enthält kleine sandige Zwischenlagen oder Linsen aus Sand und Kies, welche als gespannte Grundwasserleiter fungieren. Der Aquifer im Norden besteht aus 100 cm mächtigen Sand- und Kiesschichten, welche auf siltigem Material liegen. Dieser Aquifer ist ungespannt (Abb. 14). Im Bereich um Messstelle 19 fungiert das Auftragssubstrat als Aquifer.

5.3.2 Material und Methoden

Wasserprobenahme

Innerhalb des Testfeldes sind 21 GWM rasterförmig mit einem Abstand von etwa 10 m angeordnet. Weitere Messstellen befinden sich im Bereich des Hauptanstroms (drei), sowie im Nebenanstrom (zwei). Grundwasserproben wurden im Zeitraum von Dezember 2004 bis September 2007 gewonnen. Die Kampagnen mit den jeweils beprobten Messstellen sind in Tab. 7 dargestellt. Die Werte für pH, Eh (Redoxpotenzial), Temperatur und elektrische Leitfähigkeit (Lf) wurden vor Ort mit transportablen Messgeräten (pH320, LF320 mit externer Temperatursonde, WTW) bestimmt. Die Wasserproben wurden mit Glasfibr-Vorfiltern (Millipore, Deutschland) und Cellulose Acetat-Filtern (Sartorius) mit einer Porengröße von 0,45 µm gefiltert. Der Probenanteil für die Bestimmung der Kationen wurde mit HNO₃ (68%, suprapur, Merck) angesäuert, um den pH-Wert auf <2 einzustellen. Alle Proben wurden bei 6°C bis zur Analyse aufbewahrt.

Die Bodenwasserproben wurden von drei Lokalitäten innerhalb des Testfeldes gewonnen. Dieses ist mit drei Plots unterschiedlicher Bodenbehandlung ausgestattet; Kompost (K), Mutterboden (MB) und ein unveränderter Kontroll-Plot (C). Die Bodenmodifikation besteht in einer 10 cm mächtigen Auflage des entsprechenden Substrates. Jeder Plot wurde mit Saugkerzenanlagen in drei Tiefen (30 cm, 60 cm and 100 cm) mit jeweils drei Wiederholungen ausgestattet, so dass sich die Saugkerzen zur Gewinnung des Bodenwassers komplett in der Einheit des Auftragssubstrates befinden und nicht direkt im aufgetragenen Kompost oder Mutterboden.

Tab. 7: Probenkampagnen für Grundwasser

Datum	04.12. 2004	09.04. 2005	15.05. 2005	13.06. 2005	10.10. 2005	05.12. 2005	29.05. 2006	25.09. 2006	04.12. 2006	23.04. 2007	20.09. 2007
GWM											
2		x	x	x	x			x	x	x	x
3	x	x	x	x	x			x	x	x	x
4		x	x	x	x			x	x	x	x
5		x	x	x	x			x	x	x	x
6	x	x	x	x	x			x	x	x	x
7	x	x	x	x	x			x	x		x
8	x	x	x	x	x			x	x	x	x
9	x	x	x	x	x				x	x	x
11						x		x	x	x	x
12						x		x	x	x	x
13						x	x	x	x	x	x
14						x		x	x	x	x
15						x		x	x	x	x
16						x	x	x	x	x	x
17						x	x	x	x	x	x
18						x	x	x	x	x	x
19						x	x	x	x	x	x
20						x		x	x	x	x
21						x		x	x	x	x
22						x		x	x		x
23						x		x	x	x	x
24						x		x	x	x	x
25						x		x	x	x	x
26						x		x	x	x	x

Die Saugkerzenanlagen arbeiten mit tensions-gesteuertem Unterdruck. Eine Beprobungskampagne läuft über 10 bis 14 Tage. Bodenwasser wurde zu folgenden Zeitpunkten beprobt: Juni 2005, September 2005, Januar 2006, Mai 2006, November 2006 und September 2007. Während der Beprobung wurde das Wasser in Glasflaschen gesammelt, die sich in Kästen etwa 30 cm unter der Erdoberfläche befanden. Die physiko-chemischen Parameter pH und elektrische Leitfähigkeit (Lf) wurden im Labor bestimmt. Die Proben wurden mit einer Porengröße von 0,45 µm gefiltert (Cellulose Acetat-Filter, Sartorius). Der

Anteil für die Bestimmung der Kationen wurde auf $\text{pH} < 2$ mit HNO_3 (68%, Suprapur, Merck) angesäuert. Die Proben wurden bei 6°C bis zur Analyse aufbewahrt.

Der Flurabstand wurde entweder kontinuierlich (zeitliche Auflösung: 15 min) mit Drucksonden (beaver, Aquitronic) oder per Hand mit einem elektrischen Lichtlot (Wille Geotechnik) in den Grundwassermessstellen bestimmt. Grundwassergleichenpläne wurden auf der Datenbasis von Stichtagsmessungen des Flurabstandes modelliert (Methode: kriging; Software: Surfer 7.0, Golden Software). Auf Basis der Grundwassergleichenpläne wurde die Fließrichtung des Grundwassers ermittelt.

Die Hydraulische Leitfähigkeit der Aquifere wurde an folgenden Grundwassermessstellen ermittelt: 11, 12, 14, 15, 16, 20 und 22. Dabei wurden die Messstellen komplett leer gepumpt und der Wiederanstieg des Wasserspiegels über die Zeit gemessen. Die Berechnung der kf-Werte erfolgte nach der Methode Cooper-Bredehoeft-Papadopulos (Cooper et al., 1967) mit der software AquiferTest v.3.5 (WHI Software).

Die Niederschlagsmenge wurde mit einer direkt auf dem Testfeld installierten Klimastation (Thiesclima, Göttingen) gemessen und nach Richter (1995) korrigiert. Die Evaporation wurde mit einem wägbaren Lysimeter (Fläche = 1 m^2 , Länge = 2 m) ermittelt, welches mit einer für den Standort typischen Vegetation (*Festuca rubra* und *Trifolium pratense*) bepflanzt wurde. Die Füllung des Lysimeters bestand aus ungestörtem Substrat des Anstrombereiches. Die Durchflussrate des Wassers im Lysimeter diente zur Ermittlung der Grundwasserneubildungsrate. Dieses Verfahren besitzt hier Gültigkeit, da die Lysimeterparameter (Substrat, Länge) als repräsentativ für die Bedingungen des Einzugsgebietes angesehen werden können.

Die Tensionsmessungen im Bodenprofil dienten zur Erkennung aufsteigenden Grundwassers (gesättigte Verhältnisse). Dabei wurden Daten aus drei Tiefen (30 cm, 60 cm, 100 cm) für die Berechnung eines 2D Modells (Methode: kriging, Software: Surfer, Golden Software) der Tension im Bodenprofil über die Zeit genutzt.

Analytische Methoden

Die Konzentration an HCO_3^- wurde am Tag der Probenahme per Titration (Titrino, Metrohm) bestimmt, während Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- und NO_2^- mit der Ionenchromatografie (DX-120, Dionex) ermittelt wurden. Die Hauptkationen (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al) wurden mit einer ICP-OES (Spectroflame, Spectro) gemessen und die Spurenelementgehalte (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, U, Zn und SEE) per ICP-MS (PQ3-S, Thermo Elemental; ab 2007 Series II, Thermo Fisher Scientific) bestimmt. DOC wurde per Hochtemperatur-katalytischer Oxidation (Dimatoc100, Dimatec) bestimmt.

Berechnungen zur Speziesverteilung im Wasser wurden mit dem hydrochemischen Modellierungscode PhreeQC 2.15.0.2697 unter Verwendung der Datenbank Minteq.v4 durchgeführt. Die Datenbank wurde mit Stabilitätskonstanten für die SEE ergänzt. Dafür wurden folgende Quellen genutzt (Ln= Lanthanid): LnCl_2^+ und LnNO_3^{2+} aus [Millero \(1992\)](#), LnOH^{2+} aus [Klungness und Byrne \(2000\)](#); LnSO_4^+ aus [Schijf und Byrne \(2004\)](#), LnPO_4 , $\text{Ln}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ und LnF_2^+ aus [Lee und Byrne \(1992, 1993-b\)](#); LnF^{2+} aus [Luo und Byrne \(2000\)](#) sowie $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ und LnCO_3^+ aus [Luo und Byrne \(2004\)](#). Es steht kein vollständiger Datensatz für $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ zur Verfügung, so dass diese Spezies nicht berechnet werden konnte.

Statistische Methoden

Um lineare Beziehungen zwischen den Elementkonzentrationen zu bestimmen, wurden Korrelationsrechnungen (Pearson Korrelationskoeffizient, Signifikanzniveau 0,01 mit einem zweiseitigen T-Test) mit dem Software-Paket SPSS 14.0 durchgeführt. Alle Variablen (Elementkonzentrationen, physiko-chemische Parameter) wurden zur Vereinheitlichung der Varianzen und Einheiten z-standardisiert (Gl. 3).

$$(3) Z_{kj} = (X_{kj} - M_j) / SD_j$$

Z_{kj} : Standardisierter Wert k der Variable j

X_{kj} : Wert k der Variable j

M_j : Mittelwert der Variable j

SD_j : Standardabweichung der Variable j

Zur Datenreduktion wurde eine Faktorenanalyse (Basis: Korrelationsmatrix; Extraktionsmethode: Hauptkomponentenanalyse; Rotation: varimax) durchgeführt. Die SEE Fraktionierungsmuster wurden auf den Grad ihrer Ähnlichkeit mit Hilfe einer hierarchischen Clusteranalyse (WARD Methode, Quadratische Euklidische Distanz; SPSS 14.0) untersucht. Als Variablen der Clusteranalyse wurden die PAAS normierten Koeffizienten $(Nd/La)_{SN}$, $(Gd/Nd)_{SN}$, $(Ho/Gd)_{SN}$, $(Yb/Ho)_{SN}$ und die Ce-Anomalie verwendet, da sie die in dieser Studie vorhandenen SEE Fraktionierungsmuster spezifisch beschreiben. Aufgrund der hohen Konstanz der Fraktionierungsmuster innerhalb der einzelnen Messstellen, wurden für die Clusteranalyse Mittelwerte der SEE Konzentrationen in jeder Messstelle verwendet. Ausnahmen traten in den Messstellen 3, 5 und 24 auf, in denen die abweichenden Muster nicht für die Bildung Mittelwerte benutzt wurden.

5.3.3 Ergebnisse

Grundwasser

Die Grundwasserspiegel-schwankungen von 20 Messstellen, sowie die kumulativen (7 Tage) Raten von Niederschlag, Evaporation und Grundwasserneubildung im Zeitraum vom 01.05.05 bis 01.10.07 sind in Abb. 15 dargestellt. Gezeigt werden Ost-West verlaufende Transekten

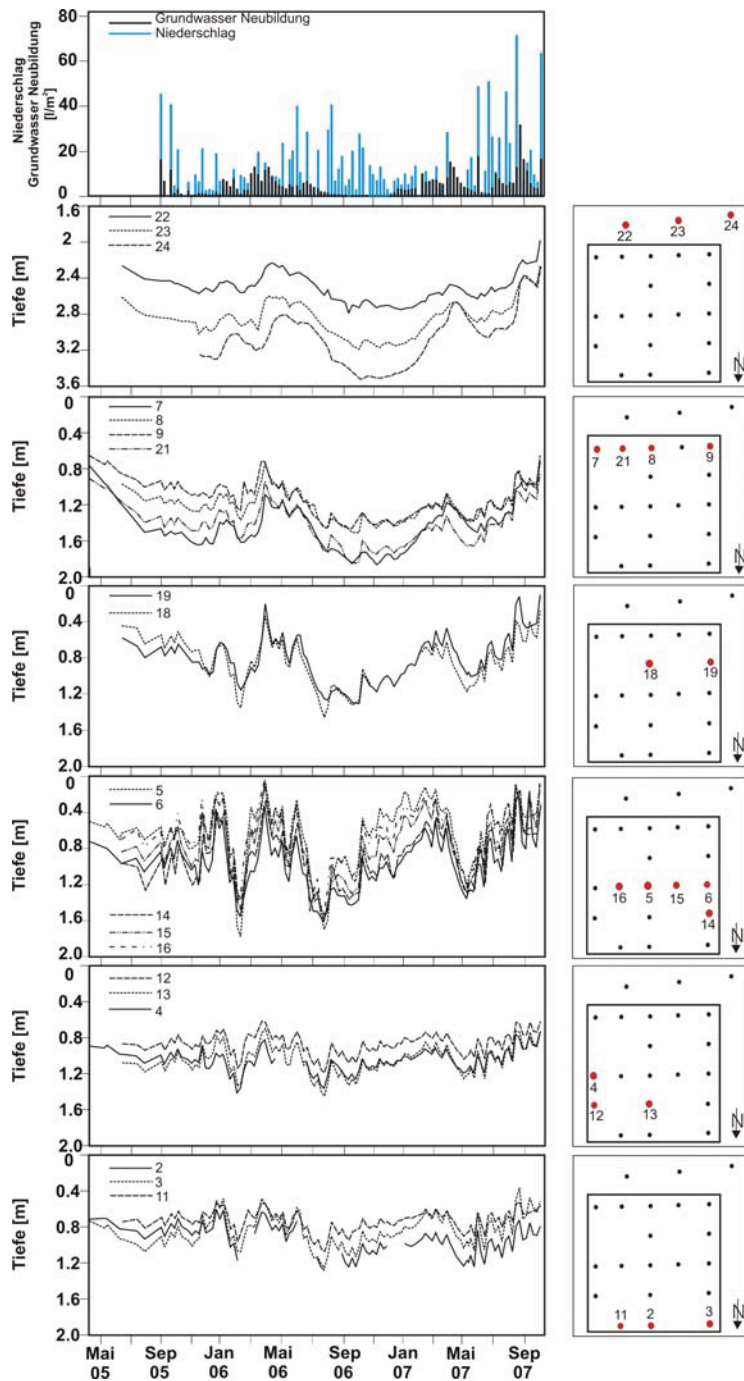


Abb. 14: Schwankungen der Grundwasserspiegel im Testfeld, sowie die Raten von Niederschlag und Grundwasserneubildung vom Mai 2005 bis September 2007.

von Grundwassermessstellen in Fließrichtung von Süden (Anstrom) nach Norden. Niedrigwasserstände traten im Februar 2006 (Niederschlag war als Schnee/Eis gebunden), Sommer 2006 (niedrige Grundwasser-Neubildung) und April/Mai 2007 (niedrige Niederschlagsrate) auf. Hohe Grundwasserstände waren im Frühjahr 2006, Winter 2006/2007 und Herbst 2007 festzustellen. Die hohen Grundwasserstände korrelieren mit hohen Grundwasserneubildungsraten. Der Anstrom (Messstellen: 22, 23 und 24) ist durch abgeflachte Fluktuationen mit maximalen Amplituden von 81 cm bis 125 cm gekennzeichnet. Dem Fließpfad folgend steigen die Amplituden an. Die maximalen Fluktuationen werden im zentralen Testfeld (174 cm am Messpunkt 5) erreicht. Die Messstellen im nördlichen

Bereich (2, 3, 4, 11, 12 und 13) besitzen Schwankungssignaturen mit relativ kleinen Amplituden von 55 cm bis 89 cm.

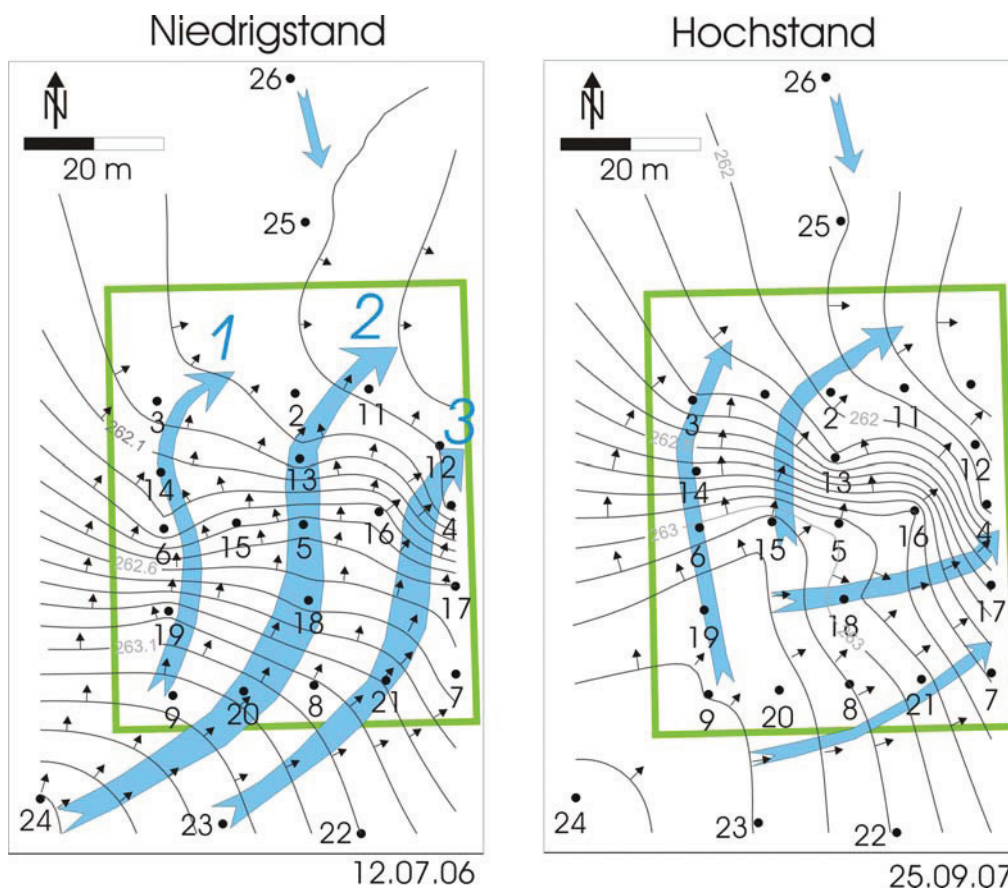


Abb. 15: Isolinien des Grundwasserstandes und daraus abgeleitete Grundwasserfließrichtungen im Testfeld bei Grundwasser-Niedrigstand und Grundwasser-Hochstand.

Auf der Grundlage der Grundwasserspiegelhöhen wurde die zweidimensionale Verteilung der Grundwassergleichen berechnet. Die Daten der Stichtagsmessung vom 12.07.06 dienen zur Darstellung der Grundwassergleichen bei Niedrigstand. Für Grundwasser-Hochstandbedingungen wurden die Werte vom 25.09.07 benutzt (Abb. 16, S.51). Die generelle Fließrichtung des Grundwassers verläuft im Hauptanstrom von Südwest nach Nordost. Ein zweiter, untergeordneter Anstrom fließt von Nordwest nach Südost. Der Abstrom erfolgt in West-Ost-, bzw. Südwest-Nordost-Richtung (Abb. 16). Bei Hochstandbedingungen kommt es zu Staueffekten im zentralen Testfeld und dadurch bedingten Ausweichbewegungen des Grundwassers in östliche Richtungen.

Die hydraulische Leitfähigkeit der Aquifere ist im südlichen Anstrom am höchsten (kf-Wert: 10^{-4} m/s) und erreicht im zentralen Testfeld mit kf-Werten von 10^{-7} m/s die geringsten Werte.

Der Grundwasserleiter im nördlichen Testfeld besitzt hydraulische Leitfähigkeiten von 10^{-5} m/s bis 10^{-6} m/s.

Hauptionen und Schwermetalle

Die Ergebnisse der hydrochemischen Analysen von 152 Proben aus 24 Grundwassermessstellen sind mit Angabe von Mittelwerten und Standardabweichungen (pro Messstelle) in Tab. 8 (Hauptionen) und Tab. 9 (Schwermetalle) dargestellt. Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit im Grundwasser reichen von 2,56 mS/cm bis 13,95 mS/cm. Die pH Werte liegen im sauren Bereich und schwanken zwischen 3,6 und 5,2. Das Redoxpotenzial variiert zwischen 530 mV und 630 mV, wodurch ein oxidatives Milieu im Grundwasser angezeigt wird. Die dominierenden Kationen sind Mg, Ca, Mn und Al. SO_4^{2-} , Cl^- und F^- sind die wichtigsten Anionen. Die Gehalte des Mg schwanken zwischen 211 mg/L und 3256 mg/L, während die Ca-Konzentration relativ konstant ist (393 mg/l bis 507 mg/L). Mn variiert von 26 mg/L bis 332 mg/L und Al von 1 bis 197 mg/L. Das dominierende Anion ist SO_4^{2-} mit Gehalten von 1890 mg/L bis 14555 mg/L, gefolgt von Cl^- (8 mg/L bis 498 mg/L) und F^- (2 mg/L bis 42 mg/L). Die Konzentrationen von Mg, Ca, Al, SO_4^{2-} , Cl^- und F^- sind in einem modifizierten Piper Diagramm (Abb. 17) zur Bestimmung der Wassertypen dargestellt. Im Vergleich zum Standard Piper Diagramm wurden (Na + K) durch Mn, sowie HCO_3^- durch F^- ersetzt. Mg- SO_4 und Mg-Ca- SO_4 sind die dominierenden Wassertypen. Eine Ausnahme bildet Messpunkt 19, wo Ca-Mg- SO_4 Wasser vorkommt. Das häufigste Schwermetall ist Ni mit Gehalten von 2 mg/L bis 46,5 mg/L, gefolgt von Co (0,3 mg/L bis 13,4 mg/L) und Zn (0,4 mg/L bis 12,2 mg/L). Die Eisengehalte sind in den meisten Messstellen sehr gering (< 0,01 bis 0,06 mg/L). Eine Ausnahme bilden die Messpunkte 25 (132 mg/L), 2 (5,2 mg/L) und 26 (1,7 mg/L) im Norden des Testfeldes bzw. einige Messpunkte im zentralen Testfeld (16: 14 mg/L; 18: 11 mg/L; 19: 3,1 mg/L und 17: 0,7 mg/L). Die Gehalte an Cu variieren von 5 µg/L bis 1926 µg/L, die Cd Konzentration liegt zwischen 2 µg/L und 259 µg/L. Die Urankonzentration schwankt von <0,1 µg/L bis 2147 µg/L, während die Gehalte des Th von 0,3 µg/L bis 9,3 µg/L reichen. Die Konzentrationen der SEE (ΣSEE) variieren zwischen 71 µg/L und 4258 µg/L.

Tab. 8: Konzentrationen der Hauptelemente und physiko-chemische Parameter pH, Lf. (elektr. Leitfähigkeit) und Eh (Redoxpotenzial) im Grundwasser
 Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichung, sowie der Wassertyp.

GWM	n	Mg	SD	Ca	SD	Mn	SD	Al	SD	SO ₄ ²⁻	SD	Cl ⁻	SD	F ⁻	SD	Lf	SD	pH	SD	Eh	SD	Wassertyp
		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mS/cm]				[mV]		
2	8	1804	350	430	13	318	59	69	16	8315	1181	208	42	22	4	10,68	2,46	3,8	0,1	574	34	Mg-SO ₄
3	9	805	247	439	133	128	34	26	10	4355	1229	72	29	12	4	5,38	1,36	4,2	0,1	602	102	Mg-Ca-SO ₄
4	8	1474	272	445	27	143	42	45	29	6486	839	367	43	13	5	8,03	0,96	4,2	0,2	595	51	Mg-SO ₄
5	8	1047	496	507	82	265	147	22	29	5212	2013	386	57	10	4	6,89	1,52	4,7	0,7	588	45	Mg-Ca-SO ₄
6	9	1631	482	419	36	385	132	32	20	7580	2019	334	72	10	3	8,75	2,01	4,4	0,4	592	52	Mg-SO ₄
7	8	673	361	412	152	59	32	2	1	3578	1694	60	42	2	2	5,02	2,23	4,7	0,4	606	70	Mg-Ca-SO ₄
8	9	717	87	431	61	53	9	7	2	3824	421	35	7	8	1	5,03	0,42	4,7	0,3	627	55	Mg-Ca-SO ₄
9	8	355	170	468	52	28	13	10	5	2545	704	11	11	6	2	3,61	0,75	4,4	0,4	634	54	Mg-Ca-SO ₄
11	5	3256	383	424	24	532	64	197	34	14555	1878	498	69	42	7	13,95	1,61	3,8	0,1	638	27	Mg-SO ₄
12	5	1748	116	422	25	160	15	35	4	7624	443	327	22	10	1	8,59	0,49	4,1	0,0	562	108	Mg-SO ₄
13	6	2496	203	424	18	524	99	11	18	10797	767	458	50	18		11,23	0,62	4,7	0,4	532	89	Mg-SO ₄
14	5	1288	310	436	33	269	64	40	8	6340	1179	184	107	16	3	7,19	1,33	4,2	0,2	610	45	Mg-SO ₄
15	5	735	73	436	30	99	24	26	13	4110	352	93	57	7	2	5,07	0,44	4,1	0,3	582	118	Mg-Ca-SO ₄
16	6	1374	504	432	31	352	179	129	96	7226	2755	440	79	24	14	8,47	2,38	3,8	0,4	605	66	Mg-SO ₄
17	6	2001	333	417	19	181	32	89	35	9128	1443	264	49	28	7	9,79	1,41	3,8	0,2	631	27	Mg-SO ₄
18	6	903	114	429	21	118	20	34	6	4830	439	70	43	9	1	5,73	0,48	4,0	0,3	527	63	Mg-Ca-SO ₄
19	6	211	39	393	78	31	6	14	6	1890	333	8	1	3	1	2,58	0,38	4,1	0,5	574	40	Ca-Mg-SO ₄
20	5	401	77	464	31	26	5	4	3	2749	302	9	5	3	2	3,60	0,43	4,5	0,4	630	53	Mg-Ca-SO ₄
21	5	1102	211	429	30	88	16	8	3	5234	778	110	34	8	3	5,99	0,76	4,5	0,7	603	73	Mg-SO ₄
22	4	427	143	496	35	29	14	1	0	2857	480	45	22			3,67	0,79	5,2	0,3	583	67	Mg-Ca-SO ₄
23	5	1013	169	441	18	61	19	14	2	4935	667	174	57	6	1	6,18	0,90	4,3	0,2	614	70	Mg-Ca-SO ₄
24	5	382	211	482	33	48	28	24	9	2853	832	13	6	9	4	3,65	0,86	4,0	0,1	630	43	Mg-Ca-SO ₄
25	5	1949	772	394	46	165	67	138	53	9395	3436	224	86	39	16	10,78	3,04	3,6	0,2	548	40	Mg-SO ₄
26	5	749	631	473	29	43	43	72	49	4323	2640	167	48	21	14	5,49	1,89	4,0	0,1	582	43	Mg-Ca-SO ₄

Tab. 9: Konzentrationen der Spurenelemente (Mittelwert, Standardabweichung) im Grundwasser

	n	Ni	SD	Co	SD	Zn	SD	Fe	SD	Cu	SD	Cd	SD	U	SD	Th	SD	Σ SEE	SD
		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[µg/l]		[µg/l]		[µg/l]		[µg/l]		[µg/l]	
2	8	28,7	5,4	7,7	1,5	7,8	3,4	5,24	3,63	388	162	190	31	250	94	2,01	1,70	1819	537
3	9	14,7	4,1	3,6	1,1	3,4	1,0	0,06	0,04	134	50	96	26	38	30	1,29	1,26	597	285
4	8	17,7	5,0	3,7	1,4	4,7	2,8	0,06	0,03	423	276	96	38	198	142	0,95	0,70	904	484
5	8	12,9	8,2	5,0	4,1	2,9	2,4	0,05	0,02	300	397	122	111	22	30	1,08	0,84	606	684
6	9	24,7	8,6	7,1	2,5	4,8	2,0	0,07	0,03	235	160	174	58	115	86	0,65	0,52	1039	430
7	8	9,9	4,6	2,1	1,0	1,2	0,5	0,01	0,002	91	56	29	13	4	3	0,49	0,27	71	27
8	9	9,1	1,9	1,9	0,4	1,8	0,4	0,03	0,004	35	23	49	10	1	1	0,66	0,29	94	25
9	8	5,8	2,0	1,1	0,5	1,6	0,4	0,01	0,002	80	58	35	9	2	2	0,51	0,35	250	179
11	5	46,6	7,2	13,4	1,9	12,3	2,4	0,10	0,03	1890	438	259	43	1488	536	3,18	1,89	4258	1230
12	5	20,0	2,8	4,2	0,6	3,4	0,5	0,02	0,004	428	63	83	9	194	52	1,30	0,74	798	149
13	6	25,3	2,7	8,2	0,8	4,1	1,1	0,04	0,004	97	109	142	17	13	20	1,25	0,94	346	321
14	5	22,5	5,0	6,0	1,5	5,6	1,2	0,03	0,003	360	89	220	38	15	19	1,06	0,44	1091	148
15	5	10,1	2,2	2,8	0,8	2,5	0,9	0,03	0,02	704	361	79	22	155	66	0,57	0,28	743	310
16	6	27,0	14,7	9,0	5,8	9,5	6,3	14,00	11,94	1926	1607	278	176	659	584	1,89	0,99	3635	2397
17	6	24,7	5,4	4,6	1,1	5,2	1,8	0,69	0,65	641	284	117	27	365	137	1,42	0,83	1998	688
18	6	12,4	1,9	3,4	0,5	2,7	0,3	11,04	4,79	404	182	62	10	364	137	1,58	1,34	853	51
19	6	4,5	1,3	0,9	0,2	1,4	0,3	3,15	3,11	308	212	50	25	25	13	0,42	0,25	425	99
20	5	4,9	0,7	0,9	0,2	1,0	0,2	0,04	0,01	19	15	28	7	1	1	0,63	0,45	122	120
21	5	12,7	2,0	2,7	0,6	2,0	0,4	<0,07		26	12	63	14	2	2	1,08	0,89	117	33
22	4	2,1	0,8	0,3	0,2	0,4	0,2	<0,07		5	3	12	4	0,4	0,1	0,32	0,13	48	6
23	5	7,5	2,5	1,6	0,6	1,7	0,6	<0,07		87	13	48	12	29	9	0,66	0,28	498	92
24	5	6,2	3,4	1,1	0,6	2,1	1,1	0,04	0,01	338	78	43	20	124	65	0,42	0,17	402	114
25	5	27,4	11,5	5,8	2,6	8,1	3,4	131,60	54,23	1408	425	102	45	2147	968	9,36	9,90	2489	1186
26	5	10,7	10,5	2,0	2,0	4,0	3,3	1,76	3,14	1590	715	68	40	924	508	0,98	0,82	1056	673

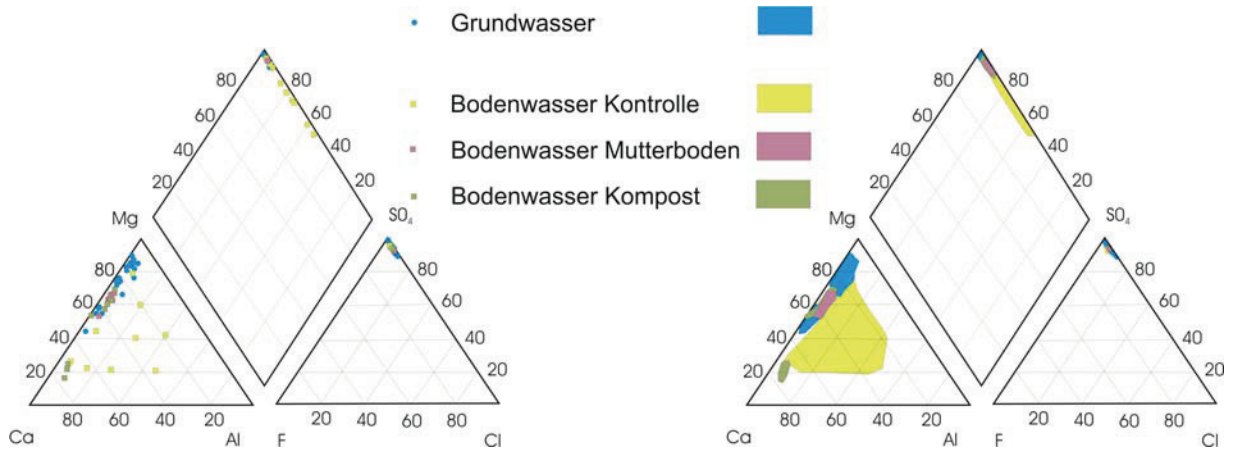


Abb. 16: Die Grund- und Bodenwässer im Piper Plot. Dargestellt sind die Elemente Mg, Ca, Al, sowie SO_4^{2-} , Cl^- und F^- .

Bodenwasser

Hauptionen und Schwermetalle

Die Ergebnisse der Bodenwasseranalysen sind in Tab. 10 (Hauptelemente) und Tab. 11 (Schwermetalle) dargestellt. Die häufigsten Kationen sind Mg (41 mg/L bis 1457 mg/L), Ca (364 mg/L bis 512 mg/L), Mn (7 mg/L bis 641) und Al (2 mg/L bis 439 mg/L). Das dominierende Anion ist SO_4^{2-} (802 mg/L bis 9175 mg/L); die Konzentration an Cl^- variiert von 4 mg/L bis 162 mg/L, und die F^- -Gehalte liegen zwischen 4 mg/L und 34 mg/L. Die Hauptionen sind in einem modifizierten Piper Diagramm zur Identifizierung des Wassertypes und zum Vergleich mit den Grundwassertypen dargestellt (Abb. 17). Der Mutterboden-Plot (MB) zeigt einheitlich Mg-Ca- SO_4 Wasser. Auf dem Kompost-Plot (K) treten neben dem Mg-Ca- SO_4 auch Ca-Mg- SO_4 und Ca- SO_4 Wässer in Abhängigkeit des Mg-Gehaltes auf. Der Kontroll-Plot (C) ist durch höhere Al-Gehalte beeinflusst. Hier treten insgesamt sieben verschiedene Sulfat-Wassertypen in Abhängigkeit der Al- und Mg-Gehalte auf.

Tab. 10: Konzentrationen der Hauptelemente und physiko-chemische Parameter pH, Lf. (elektr. Leitfähigkeit) und Wassertyp im Bodenwasser

Probe	n	Al	SD	Ca	SD	Mg	SD	Mn	SD	SO ₄ ²⁻	SD	Cl ⁻	SD	F ⁻	SD	pH	SD	Lf	SD	Wassertyp
		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]			[mS/cm]			
K/30/1	5	18	11	377	136	81	32	16	8	1309	438	67	52	4	2	4,4	0,5	2,21	0,59	Ca-Mg-SO4
K/30/2	5	31	11	481	47	608	278	192	108	3781	1175	162	95	13	6	4,3	0,1	5,17	1,49	Ca-Mg-SO4
K/30/3	5	36	12	567	24	67	33	18	13	1780	210	48	34	6	3	4,0	0,1	2,56	0,28	Ca-SO4
K/60/1	6	2	3	423	131	283	245	81	80	2011	1083	127	69	3	2	6,1	1,0	3,06	1,30	Mg-Ca-SO4
K/60/2	6	22	11	436	159	83	34	20	8	1409	483	58	31	4	2	4,0	0,1	2,19	0,63	Ca-Mg-SO4
K/60/3	6	25	11	384	130	587	408	164	117	3408	1912	85	44	13	7	4,4	0,2	4,26	2,03	Mg-Ca-SO4
K/100/1	6	28	6	512	33	457	74	89	14	3055	225	111	46	7	1	3,8	0,1	4,07	0,33	Mg-Ca-SO4
K/100/2	6	27	4	489	37	493	69	91	9	3150	180	123	46	9	2	3,7	0,2	4,21	0,23	Mg-Ca-SO4
K/100/3	6	42	7	490	30	566	57	92	11	3427	155	141	53	9	1	3,7	0,2	4,50	0,24	Mg-Ca-SO4
MB/30/1	6	22	10	445	88	401	122	44	33	2665	643	26	20	3	1	4,0	0,2	3,42	0,73	Mg-Ca-SO4
MB/30/2	6	28	10	453	59	515	106	70	36	3156	486	44	16	4	1	3,9	0,2	3,99	0,54	Mg-Ca-SO4
MB/30/3	6	26	7	454	47	531	64	54	23	3208	266	32	11	4	1	4,1	0,1	3,98	0,31	Mg-Ca-SO4
MB/60/1	6	31	8	460	23	724	133	79	15	4009	504	35	11	5	1	4,1	0,1	4,76	0,53	Mg-Ca-SO4
MB/60/2	6	27	4	458	33	650	84	120	19	3720	355	71	23	6	1	4,2	0,1	4,58	0,39	Mg-Ca-SO4
MB/60/3	6	20	3	483	43	343	43	45	5	2586	235	11	2	4	0,3	4,1	0,1	3,33	0,25	Mg-Ca-SO4
MB/100/1	6	23	3	474	29	514	43	59	5	3231	175	15	3	4	1	4,1	0,1	3,99	0,20	Mg-Ca-SO4
MB/100/2	4	33	3	460	38	596	35	86	7	3636	172	23	7	5	0,4	4,1	0,1	4,37	0,17	Mg-Ca-SO4
MB/100/3	6	20	3	462	37	525	82	56	10	3233	356	24	9	4	0,3	4,2	0,1	4,01	0,39	Mg-Ca-SO4
C/30/1	5	22	22	194	87	41	25	7	5	802	489	4	1	2	1	3,4	0,4	1,38	0,66	Ca-Mg-SO4
C/30/2	5	277	123	436	89	162	57	22	8	3765	1238	6	4	19	7	2,7	0,1	4,24	0,98	Al-Ca-SO4
C/30/3	6	93	46	389	99	94	40	16	8	2072	667	9	4	4	1	2,8	0,1	3,03	0,66	Ca-Al-SO4
C/60/1	6	439	196	449	46	623	294	85	40	6104	2176	20	5	33	14	3,0	0,2	5,93	1,64	Mg-Al-SO4
C/60/2	6	16	7	364	73	87	20	12	3	1290	299	4	1	4	1	4,0	0,1	1,92	0,34	Ca-Mg-SO4
C/60/3	5	34	6	491	50	271	63	46	8	2398	296	17	4	8	1	3,7	0,1	3,11	0,37	Ca-Mg-SO4
C/100/1	5	110	100	427	21	1457	662	641	453	9175	3497	34	16	20	12	3,1	0,2	8,94	2,93	Mg-SO4
C/100/2	6	196	23	455	34	783	35	158	10	5313	189	15	6	34	2	3,4	0,2	5,69	0,23	Mg-SO4
C/100/3	5	199	85	491	42	372	155	62	32	3853	1167	16	10	18	8	3,2	0,2	4,37	1,04	Mg-Ca-Al-SO4

Tab. 11: Konzentrationen der Spurenelemente (Mittelwert, Standardabweichung) im Bodenwasser

Probe	n	Ni	SD	Co	SD	Zn	SD	Fe	SD	Cu	SD	Cd	SD	Th	SD	U	SD	Σ SEE	SD	DOC	SD
		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[µg/l]		[µg/l]		[µg/l]		[µg/l]		(mg/l)	
K/30/1	5	1,71	0,82	0,34	0,16	0,84	0,45	0,04	0,03	0,38	0,22	25	13	0,3	0,1	111	88	416	239	45	33
K/30/2	5	11,77	5,58	2,77	1,45	3,48	2,00	0,04	0,02	0,39	0,10	175	85	0,7	0,3	42	60	1456	501	34	36
K/30/3	5	2,06	1,29	0,43	0,28	1,17	0,75	0,04	0,02	0,32	0,14	32	20	0,3	0,1	392	159	863	266	27	1
K/60/1	6	3,81	3,36	0,86	0,66	0,89	0,56	0,09		0,09	0,05	37	29	0,8	0,7	66	65	86	58	34	23
K/60/2	6	1,89	0,79	0,41	0,16	0,88	0,38	0,05	0,02	0,37	0,13	28	12	0,3	0,1	377	181	550	292	11	1
K/60/3	6	13,06	8,52	2,71	1,81	3,15	1,98	0,06	0,07	0,28	0,06	125	76	0,7	0,5	82	77	1196	712	33	8
K/100/1	6	8,17	1,18	2,22	0,32	2,34	0,51	1,01	1,14	0,54	0,33	58	7	0,5	0,2	133	41	811	174	7	2
K/100/2	6	8,79	1,14	2,37	0,29	2,55	0,47	0,94	1,00	0,37	0,29	62	25	0,7	0,5	7	6	1057	189	8	2
K/100/3	6	9,07	0,74	2,44	0,24	2,92	0,36	2,31	2,70	0,71	0,36	61	6	0,6	0,6	317	153	1000	140	9	4
MB/30/1	6	4,45	2,59	1,02	0,81	1,40	0,78	0,13	0,16	0,72	0,44	38	23	0,4	0,4	107	62	430	188	9	2
MB/30/2	6	6,72	2,77	1,55	0,94	2,11	0,95	0,20	0,23	0,87	0,40	56	21	0,4	0,3	90	38	779	283	6	2
MB/30/3	6	5,83	1,78	1,20	0,62	2,01	0,72	0,06	0,04	0,81	0,30	51	14	0,4	0,3	109	43	681	179	15	10
MB/60/1	6	8,94	1,50	1,87	0,25	2,84	0,57	0,11	0,12	1,07	0,34	67	10	0,4	0,4	124	44	771	234	6	2
MB/60/2	6	10,23	1,33	2,57	0,39	3,00	0,50	0,10	0,06	1,20	0,16	79	12	0,4	0,3	37	26	940	211	7	6
MB/60/3	6	5,79	0,78	1,46	0,19	1,77	0,28	0,04	0,01	0,89	0,16	39	4	0,3	0,2	96	27	403	78	5	5
MB/100/1	6	8,03	0,86	2,07	0,17	2,04	0,32	1,42	2,72	0,72	0,32	39	15	0,4	0,3	48	13	591	93	9	6
MB/100/2	4	9,69	0,67	2,67	0,21	2,64	0,32	0,07	0,06	0,98	0,08	67	7	0,5	0,3	49	16	791	480	4	1
MB/100/3	6	6,96	1,20	1,54	0,37	1,87	0,32	0,14	0,11	0,53	0,12	50	6	0,4	0,2	51	17	501	98	12	11
C/30/1	5	1,04	0,79	0,19	0,13	0,68	0,38	9,37	20,48	1,30	0,72	14	12	1,3	1,7	417	90	209	197	11	10
C/30/2	5	6,36	2,22	1,12	0,40	3,76	1,57	209,00	96,24	10,80	4,35	79	28	37,5	20,6	1870	864	2303	987	16	10
C/30/3	6	2,85	1,11	0,50	0,22	1,83	1,04	77,72	37,19	3,48	1,34	40	16	8,6	5,5	566	292	848	416	23	14
C/60/1	6	16,78	7,22	3,13	1,39	8,07	3,86	144,43	70,67	14,26	4,82	252	115	8,5	9,3	9177	4868	3968	1813	9	4
C/60/2	6	2,03	0,49	0,27	0,07	0,83	0,20	0,51	1,06	1,04	0,20	21	5	0,6	0,7	327	102	300	93	5	6
C/60/3	5	4,94	1,11	0,98	0,25	1,98	0,52	0,24	0,12	1,79	0,47	65	9	0,4	0,4	405	112	535	108	7	3
C/100/1	5	37,79	14,40	10,48	5,11	12,46	2,54	550,64	461,69	3,29	3,92	195	180	9,4	14,4	535	575	2579	1625	8	2
C/100/2	6	25,21	0,72	6,22	0,62	10,50	1,16	9,58	5,82	10,82	3,29	426	86	1,4	1,5	1018	343	4346	591	6	3
C/100/3	5	10,00	3,83	1,81	0,55	5,30	2,35	82,92	139,44	9,38	3,39	192	48	1,3	0,8	1732	795	2202	1387	7	4

Die pH-Werte schwanken von 2,7 bis 6,1 und die elektrische Leitfähigkeit erreicht Werte von 3,11 mS/cm bis 8,94 mS/cm. Das Redoxpotenzial wurde aufgrund der Dauer der Beprobung nicht bestimmt.

Die häufigsten Schwermetalle im Bodenwasser sind Ni (0,3 mg/L bis 49,3 mg/L), Zn (0,2 mg/L bis 15,5 mg/L), Cu (0,05 mg/L bis 21,3 mg/L) und Co (0,05 mg/L bis 15,2 mg/L). Die Fe-Gehalte schwanken sehr stark (<0,01 mg/L bis 998 mg/L), wobei hohe Konzentrationen ausschließlich auf dem Kontroll-Plot vorkommen. Die U-Konzentration variiert von 2 µg/L bis 13730 µg/L, Cd von 4 µg/L bis 546 µg/L und Th von 0,1 µg/L bis 70 µg/L. Die Summe der SEE (Σ SEE) schwankt von 86 µg/L bis 4346 µg/L.

Element-Korrelationen

Die Ergebnisse der Berechnung zur Korrelation und Faktorenanalyse sind in Tab. 12 (Grundwasser) und Tab. 12 dargestellt. Für die Faktorenanalyse erwies sich ein 3-Komponenten Modell als am besten geeignet. Im Grundwasser besteht ein starker Zusammenhang zwischen den Elementen Cd-Co-Mg-Mn-Ni-Zn-Cl⁻-SO₄²⁻, welche positiv mit der elektrischen Leitfähigkeit korrelieren. Ein zweites System, bestehend aus den Elementen Al-Cu-U-Th-SEE-F⁻ korreliert mit abnehmenden pH-Werten. K, Na und DOC wurden in der dritten Gruppe zusammengefasst, während Ca aufgrund der geringen Korrelation aus der Faktorenanalyse ausgeschlossen wurde. Da die Fe-Gehalte in vielen Messstellen sehr gering sind oder unterhalb der Nachweisgrenze liegen, wurde Fe nicht in die Faktorenanalyse einbezogen. In den Bodenwässern wird Fe der Korrelationsgruppe eins (Co-Fe-Mg-Mn-Ni-Zn-SO₄²⁻) zugeordnet. Cd findet man im Bodenwasser in Gruppe zwei mit den Elementen Al-Cd-Cu-U-Th-SEE-F⁻ (negative Korrelation mit pH-Wert). Die Elementkorrelationen von Th sind dabei relativ gering. Ca, Na, DOC und Cl⁻ bilden zusammen eine dritte Gruppe.

Tab. 12: Pearson Korrelationskoeffizienten und 3 Komponenten Faktorenanalyse der Grundwasserproben

Pearson Korrelationskoeffizient																				Faktorenanalyse			
	Al	Ca	Cd	Co	Cu	K	Mg	Mn	Na	Ni	Th	U	Zn	ΣSEE	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	DOC	Lf	Komp.1	Komp.2	Komp.3	
Al																				0,59	0,74	0,25	
Ca	-0,14																						
Cd	0,73*	-0,13																			0,73	0,36	0,31
Co	0,76*	-0,15	0,92*																		0,85	0,37	0,21
Cu	0,90*	-0,11	0,66*	0,61*																	0,29	0,78	0,39
K	0,28*	0,00	0,31*	0,28*	0,21																0,13	-0,05	0,75
Mg	0,69*	-0,13	0,71	0,87*	0,48*	0,20															0,91	0,30	0,04
Mn	0,55*	-0,10	0,85*	0,93*	0,41*	0,23*	0,84*														0,88	0,24	0,21
Na	0,32*	0,13	0,41*	0,41*	0,36*	0,36*	0,52*	0,47*													0,46	-0,01	0,57
Ni	0,82*	-0,15	0,86*	0,95*	0,62*	0,28*	0,93*	0,85*	0,40*												0,88	0,42	0,14
Th	0,49*	-0,13	0,23	0,32*	0,36*	0,06	0,39*	0,18	0,03	0,42*											0,24	0,64	-0,19
U	0,83*	-0,10	0,40*	0,48*	0,78*	0,11	0,52*	0,29*	0,19	0,58*	0,69*										0,27	0,88	0,05
Zn	0,91*	-0,13	0,88*	0,89*	0,78*	0,34*	0,78*	0,73*	0,36*	0,92*	0,42*	0,67*									0,72	0,56	0,27
ΣSEE	0,97*	-0,13	0,81*	0,80*	0,87*	0,34*	0,68*	0,62*	0,34*	0,82*	0,44*	0,75*	0,92*								0,60	0,69	0,30
F ⁻	0,94*	-0,06	0,62*	0,72*	0,77*	0,17	0,79*	0,58*	0,32*	0,83*	0,57*	0,85*	0,86*	0,86*							0,60	0,73	0,07
Cl ⁻	0,53*	0,02	0,67*	0,74*	0,44*	0,35*	0,80*	0,80*	0,84*	0,72*	0,22	0,34*	0,62*	0,57*	0,58*						0,81	0,16	0,41
SO ₄ ²⁻	0,74*	-0,11	0,74*	0,89*	0,54*	0,20	0,99*	0,85*	0,50*	0,95*	0,43*	0,58*	0,82*	0,74*	0,83*	0,78*					0,89	0,39	0,05
DOC	0,43*	-0,09	0,41*	0,37*	0,48*	0,47*	0,30*	0,34*	0,42*	0,37*	0,07	0,32*	0,44*	0,45*	0,34*	0,41*	0,32*				0,06	0,25	0,79
Lf	0,69*	-0,07	0,72*	0,86*	0,48*	0,24*	0,95*	0,82*	0,53*	0,91*	0,48*	0,53*	0,79*	0,69*	0,79*	0,79*	0,96*	0,28*			0,89	0,33	0,04
pH	-0,59*	0,16	-0,44*	-0,38	-0,53*	-0,17	-0,31*	-0,21	-0,02	-0,43*	-0,24	-0,45*	-0,51*	-0,58*	-0,54*	-0,11	-0,35*	-0,25*	-0,34*		-0,13	-0,58	-0,04

*Korrelation ist signifikant mit p= 0,01

Rotierte Komponentenmatrix

Tab. 13: Pearson Korrelationskoeffizienten und 3 Komponenten Faktorenanalyse der Bodenwasserproben

	Pearson Korrelationskoeffizient																				Faktorenanalyse		
	Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Th	U	Zn	ΣSEE	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	DOC	Lf	Komp.1	Komp.2	komp.3
Al																					0,11	0,93	-0,15
Ca	0,10																				0,12	0,21	0,62
Cd	0,65*	0,17																			0,25	0,84	0,12
Co	0,24*	0,15	0,52*																		0,96	0,21	0,01
Cu	0,93*	0,08	0,69*	0,23*																	0,07	0,94	-0,20
Fe	0,30*	-0,03	0,09	0,73*	0,21																0,85	0,00	-0,26
K	-0,15	-0,08	-0,03	-0,08	-0,17	-0,04															-0,12	-0,20	0,18
Mg	0,16	0,27*	0,44*	0,90*	0,10	0,60*	-0,11														0,95	0,15	0,08
Mn	0,03	0,10	0,24*	0,92*	-0,01	0,82*	0,03	0,85*													0,98	-0,09	0,03
Na	-0,33	0,28*	-0,15	-0,02	-0,41	-0,11	0,37*	0,07	0,13												-0,02	-0,38	0,76
Ni	0,38*	0,18	0,64*	0,98*	0,36*	0,70*	-0,08	0,90*	0,87	-0,06											0,91	0,37	0,02
Th	0,53*	0,03	0,06	0,13	0,51*	0,47*	-0,09	0,02	0,13	-0,26	0,16										0,01	0,34	-0,17
U	0,88*	0,05	0,46*	0,14	0,76*	0,21	-0,11	0,12	-0,01	-0,23	0,26*	0,31*									0,02	0,74	-0,12
Zn	0,63*	0,17	0,80*	0,87*	0,61*	0,63*	-0,13	0,76*	0,69*	-0,18	0,93*	0,26*	0,47*								0,76	0,63	-0,02
ΣSEE	0,86*	0,21	0,90*	0,50*	0,85*	0,25*	-0,10	0,40*	0,22*	-0,24	0,63*	0,32*	0,67*	0,83*							0,28	0,94	0,04
F ⁻	0,84*	0,19	0,91*	0,51*	0,81*	0,25*	-0,06	0,41*	0,24*	-0,21	0,64*	0,29*	0,66*	0,82*	0,97*						0,29	0,93	0,05
Cl ⁻	-0,22	0,33*	0,02	0,13	-0,31	-0,10	0,28*	0,23*	0,22*	0,68*	0,11	-0,19	-0,16	-0,02	-0,08	-0,01					0,13	-0,19	0,76
SO ₄ ²⁻	0,50*	0,30*	0,56*	0,90*	0,42*	0,74*	-0,13	0,91*	0,82*	-0,06	0,94*	0,30*	0,39*	0,90*	0,63*	0,63*	0,09				0,91	0,38	-0,01
DOC	-0,08	0,09	0,00	-0,09	-0,11	-0,06	0,41*	-0,10	0,04	0,52*	-0,08	0,08	-0,06	-0,08	-0,06	-0,02	0,36*	-0,10			-0,12	-0,04	0,66
Lf	0,42*	0,38*	0,54*	0,89*	0,34*	0,69*	-0,11	0,94*	0,81*	0,02	0,93*	0,26*	0,31*	0,86*	0,58*	0,59*	0,22*	0,98*	-0,05		0,91	0,35	0,11
pH	-0,52*	0,04	-0,28*	-0,22*	-	-	0,53*	-0,08	-0,09	0,55*	-	-0,45*	-0,35*	-0,41*	-0,47*	-0,42*	0,42*	-0,30*	0,35*	-0,23*	-0,36	-0,63	0,32

*Korrelation ist signifikant mit p= 0,01

Rotierte Komponentenmatrix

Räumliche Verteilung Grundwasser

Die räumliche Verteilung von Co, Mn, Ni, Zn, Lf, sowie Al, Cu, Σ SEE, U und pH-Wert (stellvertretend für die Elementgruppen eins und zwei der Korrelationsanalyse) ist in Abb. 18

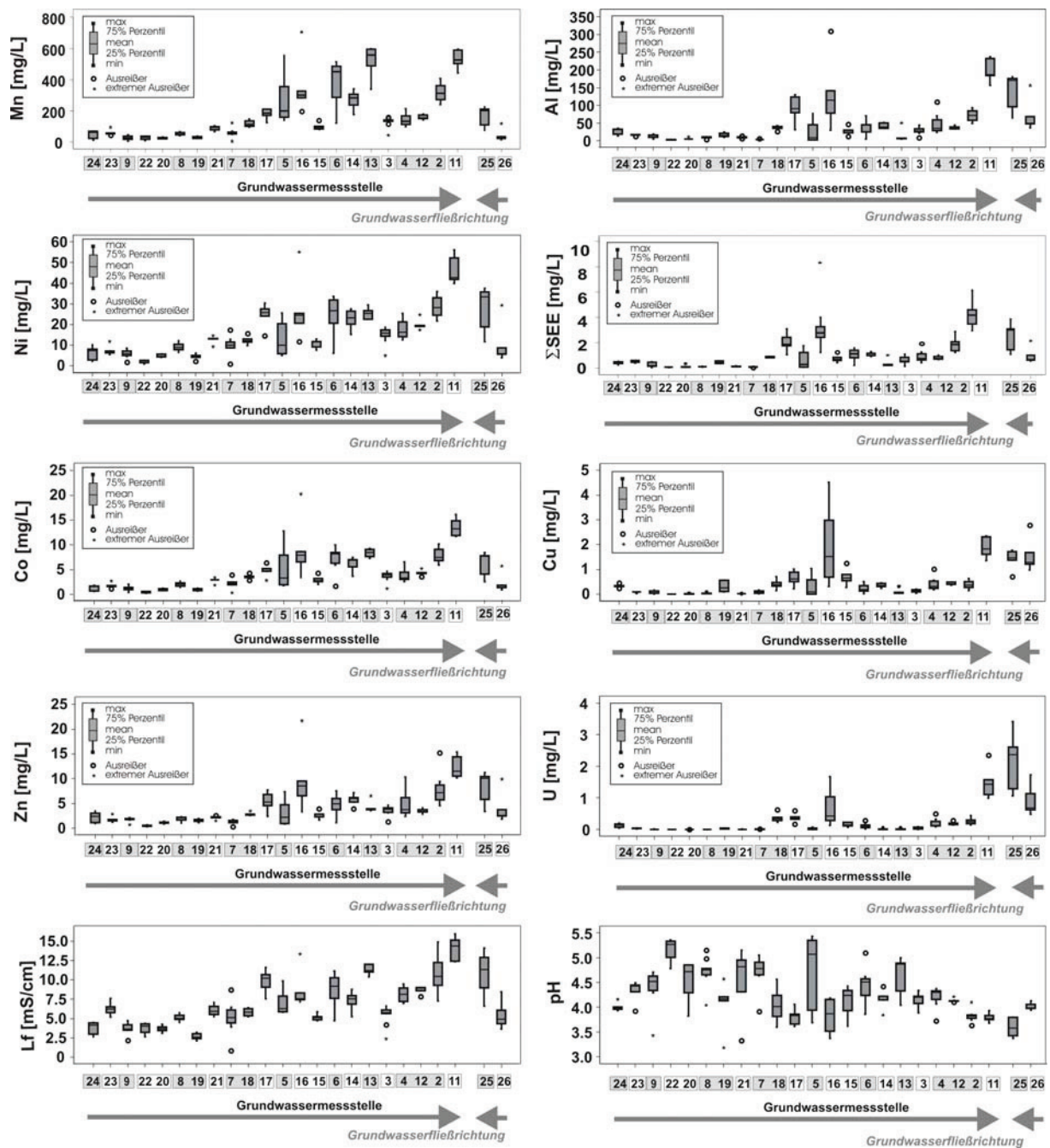


Abb. 17: Räumliche Verteilung ausgewählter Elemente. Die GWM sind entsprechend der Fließrichtung sortiert. Die linke Seite enthält Elemente der Korrelationsgruppe 1 (korreliert mit Lf.); die Elemente der rechten Seite (Korrelationsgruppe 2) korrelieren mit pH.

dargestellt. Die Darstellung zeigt Konzentrationen und Variationen der Elemente als Box-Whisker-Plots der einzelnen Grundwassermessstellen entlang des generellen Grundwasserflusses. Die Werte von Co, Mn, Ni, Zn und Lf sind im Anstrom und dem

südlichen Testfeldbereich (Abb. 18; alle GWM in Fließrichtung bis 7) am niedrigsten. Im weiteren Verlauf steigen die Konzentrationen kontinuierlich an. Außergewöhnlich niedrige Werte treten in den Messstellen 15, 3, 4 sowie 12 auf. Die höchsten Konzentrationen wurden im Messpunkt 11 im Nordosten des Testfeldes gemessen. Die Konzentrationen von Al, Cu, ΣSEE und U sind im Anstrom gering und steigen im zentralen Testfeld an. Dies betrifft insbesondere die Messstellen 16 und 17. Folgt man dem Grundwasserfluss Richtung Norden, sinken die Konzentrationen zunächst, ehe sie ihre maximale Konzentration in den Messpunkten 11 und 25 erreichen. Die pH-Werte sind im Anstrom und südlichen Testfeld relativ hoch (4,5 bis 5,0), während das zentrale Testfeld (Messstellen 18 bis 15 in Abb. 18) mit Ausnahme der Messstelle 5 durch niedrige pH-Werte (3,8 bis 4,2) gekennzeichnet ist. Im weiteren Verlauf (6, 14, 13, 3 und 12) steigt der pH-Wert zunächst an (4,1 bis 4,7), ehe im nördlichen Testfeld (2, 11, 25) wieder niedrigere pH-Werte (3,6 bis 3,8) auftreten.

Zeitliche Trends

Zeitliche Trends der Elementkonzentrationen wurden auf Basis von 11 Probenahmekampagnen im Zeitraum Dezember 2004 bis September 2007 (Tab. 6) untersucht. Aufgrund des ähnlichen hydrochemischen Verhaltens der Elemente Cd-Co-Mg-Mn-Ni-Zn-Cl⁻-SO₄²⁻ (vergleiche Kapitel Korrelationen) ist für diese Korrelationsgruppe nur die zeitliche Entwicklung von Ni dargestellt (Abb. 19). Als Vertreter der Korrelationsgruppe zwei mit den Elementen Al-Cu-U-Th-SEE-F⁻ ist der zeitliche Verlauf der SEE (ΣSEE) dargestellt (Abb. 20). Die Abbildungen 19 und 20 enthalten die Elementkonzentrationen über die Zeit von ausgewählten Messstellen in drei Fließpfaden (Abb. 16) durch das Testfeldareal. Dazu sind kumulativ der Niederschlag und die Grundwasserneubildung dargestellt. Grundsätzlich nimmt die Ni-Konzentration mit der Zeit ab, wobei ein starker Anstieg im Dezember 2006 festzustellen war. Der Anstieg zeigte sich im zentralen Testfeld (6, 15, 5, 4, 16) besonders deutlich und war an sehr geringe Grundwasserneubildungsraten in den Monaten vor der Probenahme gekoppelt.

Die zeitliche Entwicklung der SEE-Konzentration ist der des Ni ähnlich, zeigt aber mit einem Anstieg im September 2007 einen wichtigen Unterschied. Im Zeitraum vor dieser Probenkampagne traten hohe Niederschläge und Grundwasserneubildungsraten auf.

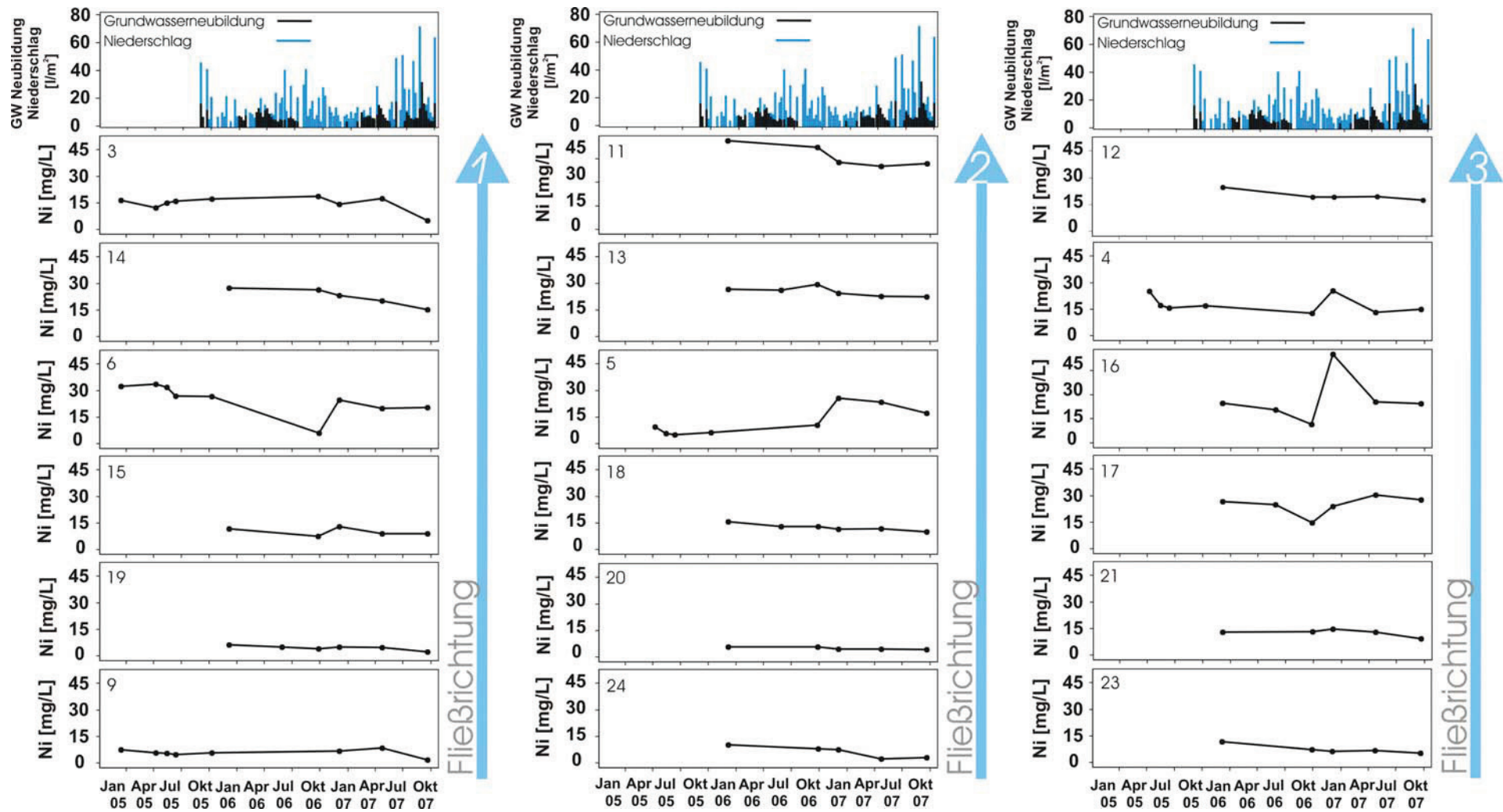


Abb. 18: Zeitliche Entwicklung der Ni-Konzentration in 18 GWM auf dem Testfeld vom Dezember 2004 bis September 2007 in Bezug auf Niederschlag und Grundwasserneubildung

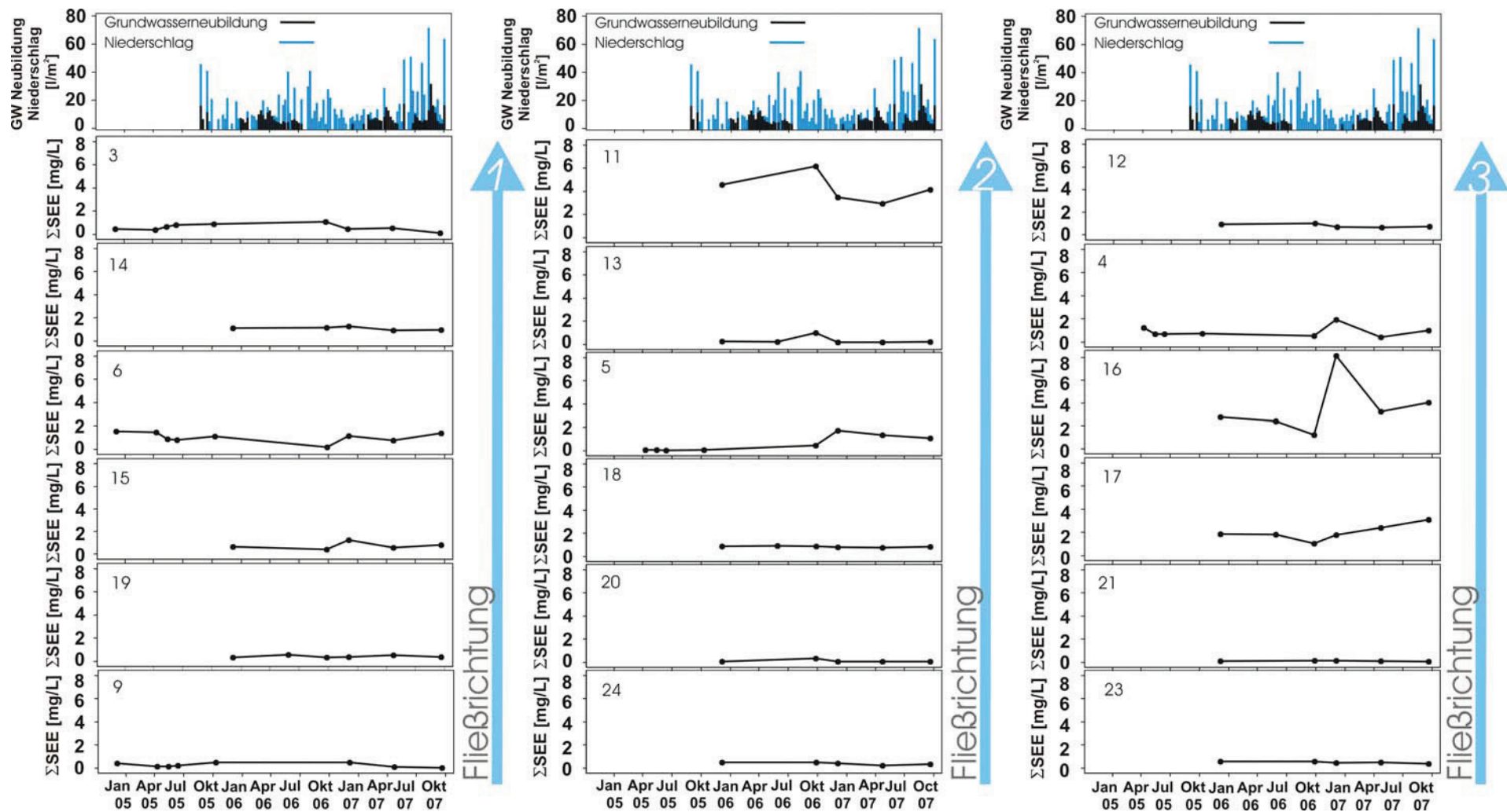


Abb. 19: Zeitliche Entwicklung der Σ SEE Konzentration in 18 GWM auf dem Testfeld vom Dezember 2004 bis September 2007 in Bezug auf Niederschlag und Grundwasserneubildung.

Räumliche Verteilung Bodenwasser

Die räumliche Verteilung (und Tiefenverteilung) der Elemente Mn, Ni, Co, Zn (und Lf), sowie Al, Cu, Σ SEE, U (und pH-Wert) der Bodenwasserproben ist in Abb. 21 gezeigt. Die Element-Konzentrationen sind in Form von Box-Whisker-Plots in Abhängigkeit von Lokalität (Kompost, Mutterboden, Kontrolle) und Profiltiefe dargestellt. Eine Whisker-Box enthält die Daten von jeweils drei Probenehmern einer Plattentiefe über fünf Probekampagnen.

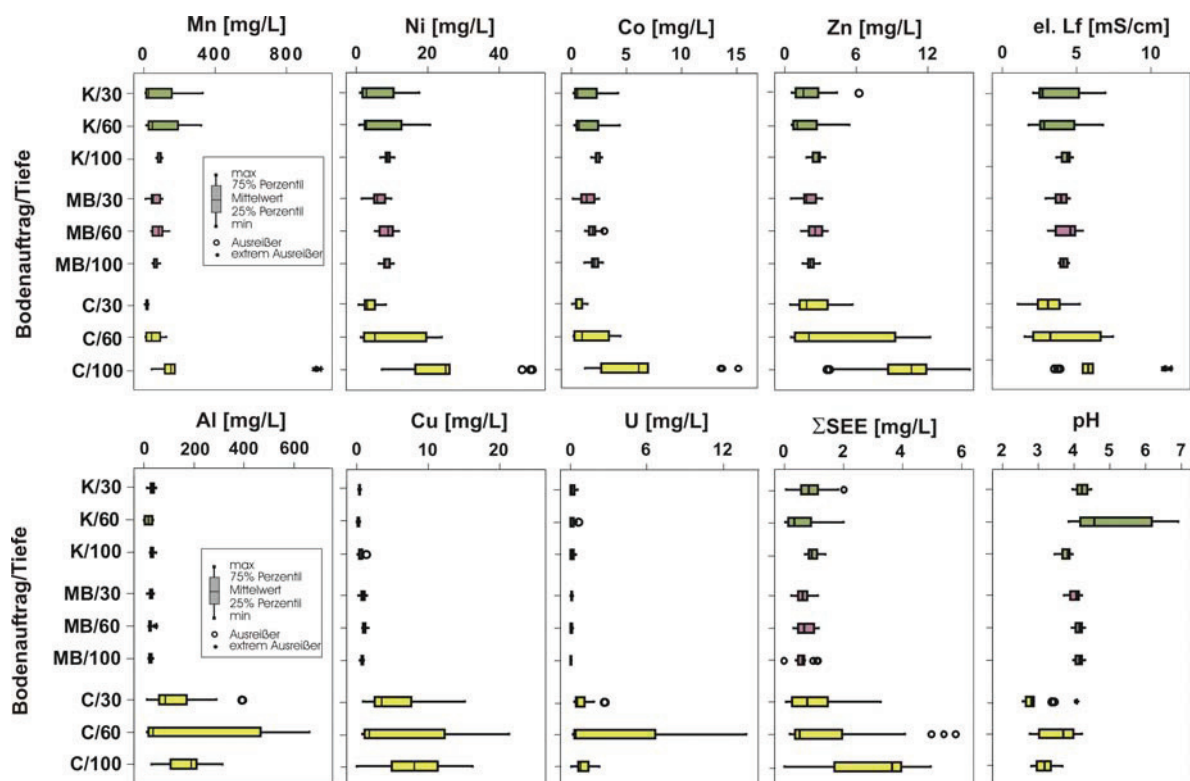


Abb. 20: Räumliche Verteilung (Tiefenverteilung) ausgewählter Elemente im Bodenwasser
Obere Reihe: Korrelationsgruppe 1 (Korreliert mit Lf.), untere Reihe: Korrelationsgruppe 2 (korreliert mit pH).

Mn, Ni, Co und Zn weisen in Kompost und Mutterboden Plot vergleichsweise niedrige Gehalte im gesamten Bodenprofil auf (Mn: 70 mg/L; Ni: 10 mg/L; Co: 3 mg/L; Zn: 3 mg/L; Lf: 4 mS/cm). Auffällig sind die großen Varianzen in 30 cm und 60 cm Tiefe des Kompost Plots. Im Gegensatz dazu tritt im Kontroll-Plot ein deutlicher Tiefeneffekt auf. Mn steigt von 15 mg/l (30 cm) über 48 mg/L (60 cm) auf 280 mg/L (100 cm) an. Ni steigt von 3 mg/L (30 cm) über 5 mg/L (60 cm) bis zu 25 mg/L in 100 cm Tiefe an. Die Co-Konzentration variiert zwischen 1 mg/L (30 cm) und 2 mg/L (60 cm) bis zu 7 mg/L in 100 cm Tiefe; Zn nimmt von 3 mg/L (30 cm, 60cm) auf 10 mg/L in 100 cm Tiefe zu. Die elektrische Leitfähigkeit steigt von 3 mS/cm (30 cm, 60 cm) auf 6 mS/cm in 100 cm Tiefe. Die Varianz der Werte ist hoch

und steigt mit zunehmender Tiefe an. Die extremen Ausreißerwerte im C/100 Tiefenniveau treten ausschließlich im Probensammler C100/1 auf.

Eine abweichende Elementverteilung ist für die Elemente Al, Cu, Σ SEE, U und den pH-Wert erkennbar. Die Konzentrationen sind in Kompost- und Mutterboden-Plot ebenfalls deutlich niedriger (Al: 26 mg/L; Cu: 1 mg/L, Σ SEE: 0,7 mg/L, U: 0,1 mg/L) als im Kontroll-Plot (Al: 154 mg/L; Cu: 6 mg/L, Σ SEE: 2,0 mg/L, U: 1,8 mg/L). Ein deutlich ausgeprägter Tiefeneffekt ist dabei jedoch nicht erkennbar, vielmehr treten die höchsten Konzentrationen in Form einzelner Spitzenwerte auf. Die Variation der Konzentrationen ist dabei im Kontroll-Plot sehr hoch. Die pH-Werte (3,9 bis 4,1) von Kompost-Plot und Mutterboden-Plot sind mit Ausnahme des Probensammlers K/60/1 (pH-Wert um 6) relativ konstant. Die Proben des Kontroll-Plots sind mit pH-Werten von 2,7 bis 3,5 generell saurer, wobei die niedrigsten Werte im obersten (30 cm) Horizont auftreten.

Zeitliche Trends Bodenwasser

Die zeitlichen Entwicklungen der Ni- und Σ SEE-Konzentrationen der einzelnen Probensammler (Saugkerzen) sind in Abb. 22 und Abb. 23 verdeutlicht. Die Darstellungen enthalten zusätzlich den Verlauf des Niederschlags (kumulative Werte über 7 Tage). Ein ähnlicher zeitlicher Verlauf ist für alle Beprobungspunkte mit Ausnahme des 100 cm

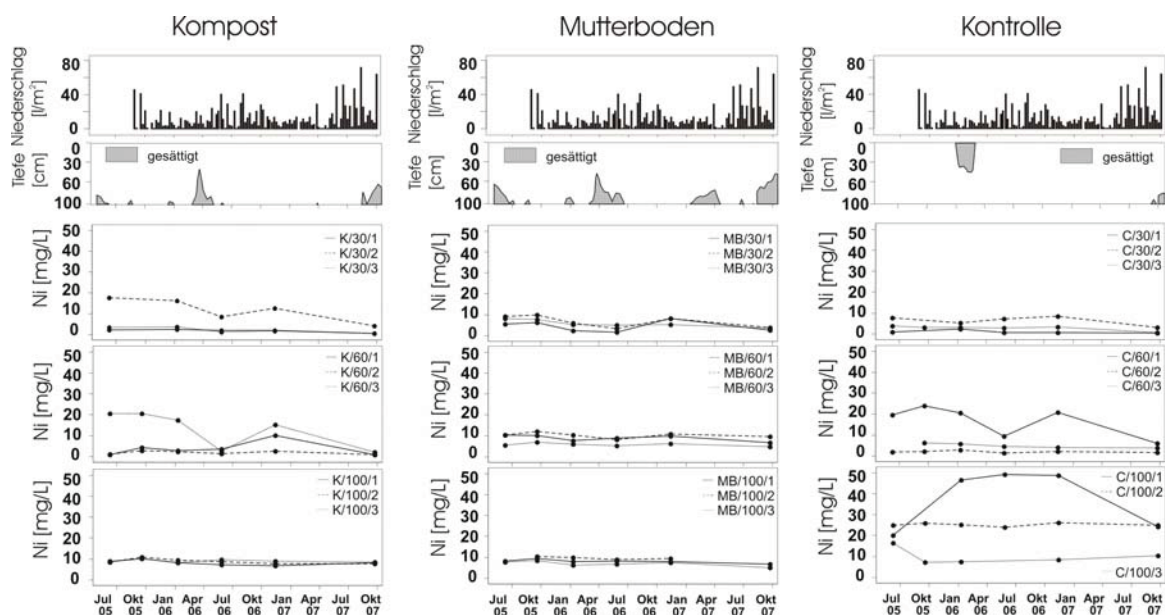


Abb. 21: Zeitliche Entwicklung der Ni-Konzentration in Bodenwässern von Kompost-, Mutterboden- und Kontroll-Plot von Juli 2005 bis Oktober 2007. Dargestellt sind zusätzlich die Niederschlagsraten und die Eintritte von Grundwasser (gesättigte Verhältnisse) in die Bodenzone.

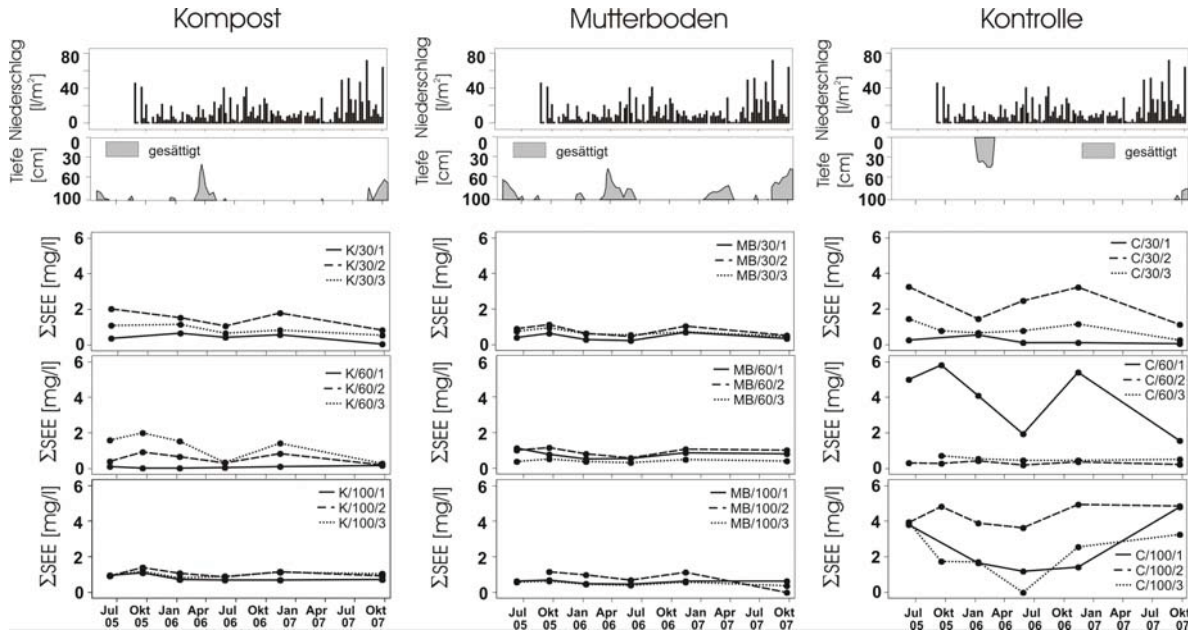


Abb. 22: Zeitliche Entwicklung der Σ SEE-Konzentration in Bodenwässern von Kompost-, Mutterboden- und Kontroll-Plot von Juli 2005 bis Oktober 2007. Dargestellt sind zusätzlich die Niederschlagsraten und die Eintritte von Grundwasser (gesättigte Verhältnisse) in die Bodenzone.

Horizonts im Kontroll-Plot sichtbar, auch wenn die Elementkonzentrationen der einzelnen Probensammler sehr heterogen verteilt sind. Aufgrund der zeitlichen Anordnung (Januar, Juni, Dezember) sind die Messkampagnen des Jahres 2006 für detaillierte Untersuchungen von jahreszeitlichen Effekten besonders geeignet. Das Frühjahr 2006 (Vergleich Juni zu Januar) zeigt eine Abnahme der Konzentrationen. In diesem Zeitraum war der Grundwasserspiegel auf hohem Niveau, was zu Grundwassereintritten in die Bodenzone bis in 60 cm unter Geländeoberkante (GOK) bei Kompost- und Mutterboden-Plot führte. Der Kontroll-Plot zeigte keine Beeinflussung durch Grundwasser; gesättigte Verhältnisse traten zeitweilig in 30 cm Tiefe aufgrund der Schneeschmelze auf. In der zweiten Jahreshälfte (Vergleich Dezember zu Juni) steigen die Konzentrationen an. Gesättigte Wasserverhältnisse (Grundwassereintritte) konnten in diesem Zeitraum nicht festgestellt werden. Aufgrund eines sehr niederschlagreichen Sommers 2007, ist die Messkampagne September 2007 durch sehr niedrige Elementkonzentrationen gekennzeichnet. Eine Ausnahme bildet der 100 cm Horizont des Kontroll-Plots, an dem die Konzentration der SEE ansteigt.

SEE im Grundwasser

Die Konzentrationen der SEE im Wasser sind als PAAS-normierte Fraktionierungsmuster dargestellt. Während die Konzentrationen der SEE innerhalb einer Messstelle variieren

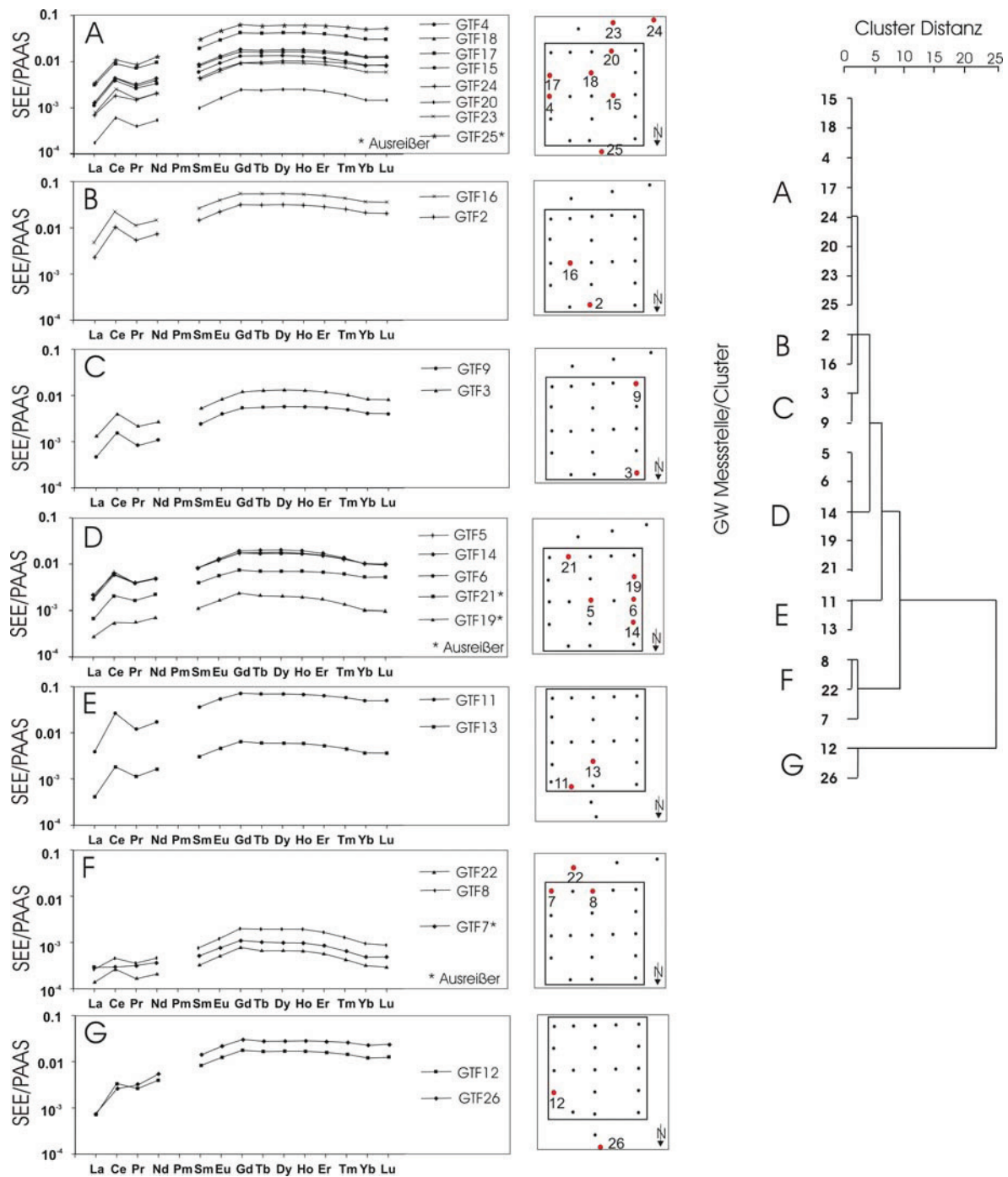


Abb. 23: SEE-Fraktionierungsmuster der Grundwasserproben.

Die Gruppierungen resultieren aus einer Clusteranalyse auf Basis von SEE-Koeffizienten. Die Lokalitäten der Messstellen sind jeweils auf der rechten Abbildung neben den Fraktionierungsmustern zu sehen. Das Dendrogramm veranschaulicht den Ähnlichkeitsgrad der Muster.

können, bleiben die Fraktionierungsmuster konstant. Die generelle Form der Fraktionierung zeigt eine Anreicherung der MSEE und SSEE gegenüber den LSEE, eine leichte Abreicherung der SSEE im Verhältnis zu den MSEE, sowie eine positive Ce-Anomalie. Eine detaillierte Analyse der SEE Muster wurde auf Basis einer hierarchischen Cluster-Analyse durchgeführt. Die Analyse ergab eine Aufteilung in sieben Cluster aus ähnlichen SEE-Mustern (Abb. 24, S. 67). Die verwendeten Variablen und Linkage-Koeffizienten (Link-K.)

sind in Tab. 13 aufgelistet. Cluster A enthält die Fraktionierungsmuster der Messstellen 4, 15, 17, 18, 20, 23, 24 und 25 (als Cluster-internen Ausreißer, da der Linkage-Koeffizient deutlich höher als bei den restlichen Messstellen dieses Clusters ist). Das

Tab. 14: Koeffizienten und Clusterbildung der SEE-Fraktionierungsmuster im Grundwasser

Cluster/ GWM	(Nd/La) _{SN}	(Gd/Nd) _{SN}	(Ho/Gd) _{SN}	(Yb/Ho) _{SN}	Ce/Ce*		Clusterbildung GWM		ward-linkage Koeffizient
Cluster A									
4	3,52	4,16	0,99	0,71	2,03		15	18	0,03
15	2,96	3,94	0,99	0,64	2,07		17	24	0,12
17	3,17	4,36	1,00	0,73	1,79		20	23	0,22
18	3,08	4,11	1,00	0,75	2,07		4	15	0,53
20	3,09	4,54	1,02	0,58	2,16		17	20	1,16
23	2,69	4,41	0,99	0,65	2,19		4	17	1,80
24	2,97	4,54	1,10	0,80	1,66		4	25	3,44
25	3,64	4,89	0,96	0,82	1,83				
Cluster B									
2	3,22	4,31	0,98	0,68	2,72		2	16	0,90
16	3,07	3,73	0,99	0,69	2,78				
Cluster C									
3	2,08	4,48	1,07	0,64	2,36		3	9	0,35
9	2,38	4,88	1,07	0,72	2,47				
Cluster D									
5	2,64	3,56	0,99	0,60	2,36		5	6	0,07
6	2,76	3,60	0,96	0,61	2,08		5	14	0,71
14	2,35	3,89	1,01	0,52	2,00		19	21	2,18
19	3,36	3,39	0,94	0,75	1,83		5	19	4,18
21	2,67	3,29	0,82	0,52	1,37				
Cluster E									
11	4,50	4,20	0,94	0,73	3,42		11	13	2,80
13	4,13	3,92	0,90	0,63	2,41				
Cluster F									
7	1,27	3,00	0,88	0,50	0,97		8	22	1,44
8	1,77	4,40	0,97	0,49	1,48		7	8	5,33
22	1,51	3,76	0,84	0,48	1,76				
Cluster G									
12	5,63	4,42	0,95	0,71	2,03		12	26	8,12
26	6,93	5,45	0,93	0,80	1,33				

Verhältnis aus $(Nd/La)_{SN}$ variiert von 2,69 bis 3,64 und ist damit im mittleren Bereich aller Cluster (Tab. 13, S. 56). Das $(Gd/Nd)_{SN}$ -Verhältnis ergibt Werte zwischen 3,94 und 4,89 und befindet sich damit auf einem mittleren bis hohen Niveau. Hohe Niveaus besitzen die Verhältnisse aus $(Ho/Gd)_{SN}$ (0,96 bis 1,10) und $(Yb/Ho)_{SN}$ (0,58 bis 0,82). Die Ce-Anomalie schwankt zwischen 1,66 und 2,19, womit die Werte im mittleren Bereich aller Messstellen liegen. Die Messstellen des Clusters A befinden sich im Hauptanstrom und Teilen des südlichen und zentralen Testfeldes (Abb. 24).

Cluster B beinhaltet die Messstellen 2 und 16. Die Verhältnisse von $(Nd/La)_{SN}$ (3,02 – 3,22), $(Gd/Nd)_{SN}$ (3,73 – 4,31), $(Ho/Gd)_{SN}$ (0,98 – 0,99) sowie $(Yb/Ho)_{SN}$ (0,68 – 0,89) befinden sich auf mittlerem Niveau, während die Ce-Anomalie relativ hoch ist (2,72 – 2,78). Die Messpunkte 2 und 16 befinden sich im nördlichen und zentralen Testfeld. Im Cluster C sind die Messstellen 3 und 9 enthalten. Das $(Nd/La)_{SN}$ -Verhältnis ist niedrig (2,08 – 2,38), während die Koeffizienten aus $(Gd/Nd)_{SN}$ (4,48 – 4,88) und $(Ho/Gd)_{SN}$ (1,07) hohe Werte besitzen. Das $(Yb/Ho)_{SN}$ -Verhältnis (0,64 – 0,72) und die Ce-Anomalie (2,36 – 2,47) befinden sich im mittleren Bereich. Messstelle 9 liegt im süd-westlichen Testfeldareal und 3 im nord-westlichen Testfeldbereich. Cluster D enthält die Messstellen 5, 6, 14, 19 (Ausreißer) und 21 (Ausreißer). Das $(Nd/La)_{SN}$ -Verhältnis schwankt von 2,35 bis 3,36 im mittleren Bereich aller Messpunkte. Die $(Gd/Nd)_{SN}$ -Koeffizienten sind mit Werten von 3,29 bis 3,89 hoch. Das $(Ho/Gd)_{SN}$ -Verhältnis liegt zwischen 0,82 und 1,01, während $(Yb/Ho)_{SN}$ von 0,52 bis 0,75 variiert (mittleres Niveau). Die Ce-Anomalie bewegt sich zwischen 1,37 und 2,36 im mittleren Bereich. Die Messstellen des Cluster D befinden sich im zentral-westlichen Testfeldbereich. Im Cluster E sind die Messpunkte 11 und 13 vereinigt. Die Muster sind durch ein hohes $(Nd/La)_{SN}$ -Verhältnis (4,13 – 4,50), ein mittleren Koeffizienten aus $(Gd/Nd)_{SN}$ (3,92 – 4,20), ein niedriges $(Ho/Gd)_{SN}$ -Verhältnis (0,90 – 0,94), sowie einen mittleren $(Yb/Ho)_{SN}$ Koeffizienten (0,63 – 0,73) gekennzeichnet. Auffällig ist die hohe Ce-Anomalie mit Werten zwischen 2,41 und 3,42. Diese Muster treten im nord-östlichen Testfeld auf. Cluster F vereint die Grundwassermessstellen 8, 21 und 7 (7 agiert als Ausreißer). Die Verhältnisse von $(Nd/La)_{SN}$ (1,27 – 1,77), $(Gd/Nd)_{SN}$ (3,00 – 4,40), $(Ho/Gd)_{SN}$ (0,84 – 0,97) und $(Yb/Ho)_{SN}$ (0,48 – 0,50) sind niedrig oder sogar die niedrigsten im Vergleich zu den anderen Clustern. Die Ce-Anomalie ist ebenfalls gering und schwankt zwischen 0,97 (Ausreißer 7) und 1,76. Die Messstellen der Clusters F befinden sich im süd-östlichen Teil des Testfeldes und im östlichen Bereich des Anstroms. Cluster G beinhaltet mit den Messstellen 12 und 26 zwei Ausreißer in der Gesamtbetrachtung aller Messstellen. Die

Verhältnisse aus $(Nd/La)_{SN}$ (5,63 – 6,93) und $(Gd/Nd)_{SN}$ (4,42 – 5,45) sind sehr hoch. Der $(Ho/Gd)_{SN}$ Koeffizient (0,93 – 0,95) ist im mittleren Bereich, während $(Yb/Ho)_{SN}$ (0,71 – 0,80) hoch ist. Die Ce-Anomalie ist relativ gering (1,33 – 2,03). Messstelle 12 befindet sich im nord-östlichen Testfeldbereich, während 26 in einem untergeordneten Anstrom nördlich des Testfeldes positioniert ist. Das Dendrogramm in Abb. 24 illustriert den Grad der Gleichheit (gezeigt als Abstand) zwischen den einzelnen SEE-Fraktionierungsmustern. Cluster A (Link-K. 0,03 - 1,80, ohne Ausreißer), Cluster B (Link-K.: 0,90), Cluster C (Link-K.: 0,35) und Cluster D (Link-K. 0,07 - 0,71, ohne Ausreißer) besitzen einen sehr hohen Grad an Cluster-interner Ähnlichkeit mit Ausnahme der Ausreißer (25; Link-K. 3,44 in Cluster A, bzw. 19/21 Link-K. 2,18 und 4,18 in Cluster D). Die Cluster E (Link-K. 2,80) und F (Link-K.: 1,44 - 5,33) weisen eine geringere interne Ähnlichkeit auf. Cluster G (Link-K.: 8,12) besitzt eine geringe Cluster-interne Ähnlichkeit.

Bodenwasser

Die Fraktionierungsmuster der Bodenwässer wurden in sieben Cluster (a – f) eingeteilt (Abb. 25). Der Grad der Ähnlichkeit der einzelnen Fraktionierungsmuster ist im Dendrogramm in Abb. 25 verdeutlicht. Die Werte der für die Clusteranalyse benutzen Koeffizienten $(Nd/La)_{SN}$, $(Gd/Nd)_{SN}$, $(Ho/Gd)_{SN}$, $(Yb/Ho)_{SN}$ und (Ce/Ce^*) , sowie die Linkage-Koeffizienten (Link-K) innerhalb der Cluster sind in Tab. 14 (S. 65) aufgeführt. Cluster a beinhaltet die Probenpunkte MB/30/1, MB/30/3, MB/60/1, MB/60/3, MB/100/1, MB/100/3 des Mutterboden-Plots, sowie den Punkt K/60/1 des Kompost-Plots. Die $(Nd/La)_{SN}$ Verhältnisse reichen von 2,60 - 3,05 (niedrig bis mittel im Vergleich aller Cluster). Sowohl $(Gd/Nd)_{SN}$ (2,77 – 3,81), als auch $(Ho/Gd)_{SN}$ (0,83 – 0,94) sind niedrig in Cluster a. Der $(Yb/Ho)_{SN}$ -Koeffizient liegt zwischen 0,67 und 0,82 auf einem niedrigen bis mittleren Niveau, die Ce-Anomalie (1,93 – 2,11) ist dagegen relativ hoch. Die Cluster-interne Ähnlichkeit ist sehr hoch (Link-K.: 0,02 bis 1,07).

Cluster b vereinigt die Probenpunkte C/30/1, C/30/2 und C/30/3 des Kontroll-Plots. Diese Gruppe weist mittlere $(Nd/La)_{SN}$ -Verhältnisse (2,86 – 3,50), niedrige Werte für $(Gd/Nd)_{SN}$ (2,90 – 3,26) und $(Ho/Gd)_{SN}$ (0,83 – 0,89) auf, während das $(Yb/Ho)_{SN}$ -Verhältnis (0,86 – 0,91) hoch ist. Die Ce-Anomalie ist sehr niedrig (1,01 – 1,17). Die Cluster-interne Ähnlichkeit ist hoch (Link-K.: 0,28 – 1,31).

Cluster c enthält die Messpunkte K/30/2 und K/60/3 vom Kompost-Plot, sowie MB/30/2 und MB/60/2 des Mutterboden-Plots. Das $(Nd/La)_{SN}$ -Verhältnis variiert von 1,65 bis 2,01 auf einem niedrigen Niveau. Die $(Gd/Nd)_{SN}$ -Koeffizienten (3,52 – 3,74) bewegen sich im

mittleren Bereich, während das $(\text{Ho}/\text{Gd})_{\text{SN}}$ -Verhältnis (0,84 – 1,06) hoch ist. Das $(\text{Yb}/\text{Ho})_{\text{SN}}$ -Verhältnis zeigt niedrige Werte (0,54 – 0,75). Die Ce-Anomalie (1,56 – 2,23) ist im mittleren Bereich. Die interne Ähnlichkeit des Clusters c ist hoch (Link-K.: 0,03 – 1,63). Cluster d vereinigt die Probenpunkte C/60/2 und C/60/3 des Kontroll-Plots. Innerhalb dieses Clusters sind die Verhältnisse von $(\text{Nd}/\text{La})_{\text{SN}}$ 2,22 - 3,13 (mittlere Bereich), $(\text{Gd}/\text{Nd})_{\text{SN}}$ 4,12 – 4,19 (hoch), $(\text{Ho}/\text{Gd})_{\text{SN}}$ 0,95 – 0,97 (hoch) und $(\text{Yb}/\text{Ho})_{\text{SN}}$ 0,78 to 0,80 (mittlerer Bereich). Die Ce-Anomalie ist niedrig (1,19- 1,43). Die Cluster-interne Ähnlichkeit ist relativ gering (Link-K.: 2,43). Cluster e beinhaltet die Messpunkte K/30/3, K/60/2 und K/100/3 (Kompost-Plot). Hier treten hohe Werte für $(\text{Nd}/\text{La})_{\text{SN}}$ (5,84 - 6,34), $(\text{Gd}/\text{Nd})_{\text{SN}}$ (3,99 - 4,16) und $(\text{Yb}/\text{Ho})_{\text{SN}}$ (0,88 - 0,91) auf, während das $(\text{Ho}/\text{Gd})_{\text{SN}}$ -Verhältnis (0,87 - 0,88) niedrig ist. Die Ce-Anomalie ist hoch (2,05 - 2,42). Die Fraktionierungsmuster im Cluster e sind einander sehr ähnlich (Link- K.: 0,21 - 0,93). Cluster f enthält die Probenpunkte C/60/1, C/100/1, C/100/2 und C/100/3 vom Kontroll-Plot. Die Koeffizienten $(\text{Nd}/\text{La})_{\text{SN}}$ (5,62 - 6,23), $(\text{Gd}/\text{Nd})_{\text{SN}}$ (3,74 - 4,40), $(\text{Ho}/\text{Gd})_{\text{SN}}$ (0,90 - 0,99) und $(\text{Yb}/\text{Ho})_{\text{SN}}$ (0,77 - 0,93) sind relativ hoch. Dagegen ist die Ce-Anomalie (1,26 – 1,51) gering. Die Cluster-interne Ähnlichkeit ist relativ hoch (Link-K.: 0,12 –1,98). Im Cluster g sind die Probenpunkte K/30/1, K/100/1 und K/100/2 (Kompost-Plot), sowie MB/100/3 (Mutterboden-Plot) zusammengefasst. Das $(\text{Nd}/\text{La})_{\text{SN}}$

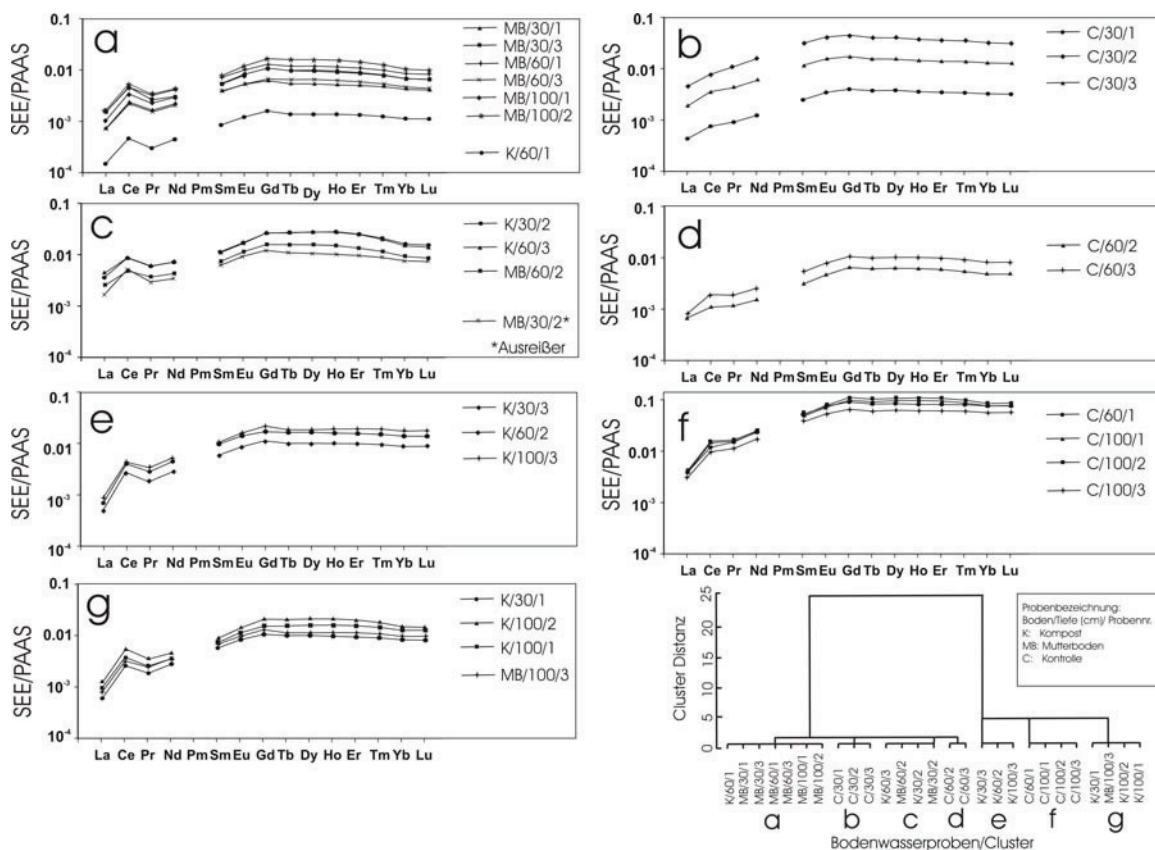


Abb. 24: SEE-Fraktionierungsmuster der Bodenwässer. Die Gruppierungen resultieren aus der Clusteranalyse auf Basis von SEE -Koeffizienten. Das Dendrogram zeigt den Ähnlichkeitsgrad der Muster.

Verhältnis (3,68– 4,70) ist auf einem mittlerem bis hohem Niveau, $(Gd/Nd)_{SN}$ (3,70 - 4,60) und $(Ho/Gd)_{SN}$ (0,87 – 1,01) sind hoch, und $(Yb/Ho)_{SN}$ (0,71 – 0,85) variiert im mittleren

Tab. 15: Koeffizienten und Clusterbildung der SEE-Fraktionierungsmuster im Bodenwasser

Proben- punkt	$(Nd/La)_{SN}$	$(Gd/Nd)_{SN}$	$(Ho/Gd)_{SN}$	$(Yb/Ho)_{SN}$	Ce/Ce*	Clusterbildung Probenpunkte	Ward Link.K.
Cluster a							
K/60/1	2,98	3,51	0,86	0,82	2,05	K/60/1 MB/100/1	0,02
MB/30/1	3,05	2,77	0,83	0,82	2,00	MB/30/3 MB/60/1	0,05
MB/30/3	2,63	3,21	0,89	0,77	2,01	MB/30/3 MB/60/3	0,10
MB/60/1	2,72	3,06	0,90	0,74	1,93	K/60/1 MB/100/2	0,67
MB/60/3	2,84	3,21	0,94	0,74	1,95	MB/30/1 MB/30/3	1,07
MB/100/1	2,89	3,47	0,93	0,71	2,11		
MB/100/2	2,60	3,81	0,93	0,67	2,11		
Cluster b							
C/30/1	2,86	3,26	0,89	0,91	1,12	C/30/2 C/30/3	0,28
C/30/2	3,50	2,90	0,83	0,86	1,01	C/30/1 C/30/2	1,31
C/30/3	3,18	2,93	0,83	0,90	1,17		
Cluster c							
K/30/2	2,01	3,69	1,06	0,58	1,82	K/60/3 MB/60/2	0,03
K/60/3	1,65	3,74	1,03	0,54	1,70	K/30/2 K/60/3	0,38
MB/60/2	1,72	3,69	0,95	0,61	1,56	K/30/2 MB/30/2	1,63
MB/30/2	2,01	3,52	0,84	0,75	2,23		
Cluster d							
C/60/2	2,22	4,19	0,95	0,78	1,19	C/60/2 C/60/3	2,43
C/60/3	3,13	4,12	0,97	0,80	1,43		
Cluster e							
K/30/3	6,34	3,99	0,88	0,88	2,26	K/30/3 K/100/3	0,21
K/60/2	5,84	4,06	0,88	0,88	2,42	K/30/3 K/60/2	0,93
K/100/3	6,11	4,16	0,87	0,91	2,05		
Cluster f							
C/60/1	6,23	3,85	0,90	0,93	1,26	C/100/1 C/100/2	0,12
C/100/1	6,05	4,27	0,98	0,79	1,50	C/60/1 C/100/3	0,87
C/100/2	5,86	4,40	0,99	0,77	1,51	C/60/1 C/100/1	1,98
C/100/3	5,62	3,74	0,93	0,92	1,36		
Cluster g							
K/30/1	4,70	3,81	0,92	0,85	2,12	K/30/1 MB/100/3	0,07
K/100/1	3,80	4,60	0,99	0,79	2,19	K/100/1 K/100/2	0,15
K/100/2	3,68	4,48	1,01	0,71	2,30	K/30/1 K/100/1	5,66
MB/100/3	4,57	3,70	0,87	0,85	2,01		

Bereich. Die Ce-Anomalie ist hoch (2,01 – 2,30). Es besteht eine hohe Ähnlichkeit zwischen den Proben K/30/1 und MB/100/3 (Link-K.: 0,07), sowie K/100/1 und K/100/2 (Link-K.: 0,15). Zwischen beiden Gruppen innerhalb des Clusters g ist die Ähnlichkeit relativ gering (Link-K.: 5,66).

Spezies-Verteilung im Grundwasser

Die Ergebnisse der Speziesberechnungen für Al, Co, Cu, Mn, Ni, SEE, U und Zn sind in Abb. 26 dargestellt. Die Speziesverteilungen werden für die Messstellen 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 25 und 26 der Proben vom Dezember 2005 dargestellt. Im Allgemeinen ändern sich die Speziesverteilungen der dargestellten Elemente in den unterschiedlichen Probekampagnen kaum. Die Elemente Co, Cu, Mn und Ni treten als freie Ionen oder SO_4^{2-} -Komplexe auf. Der Anteil der freien Ionen beträgt bei Co und Mn zwischen 75 % und 80 % (Ausnahme Co in GWM 16; 92 %) und für Cu und Ni zwischen 45 % und 65 %. Zn tritt vorwiegend in Form verschiedener SO_4^{2-} -Komplexe auf bei einem Anteil freier Zn^{2+} -Ionen von 15 % bis 55 %. Die Al Spezies werden ebenfalls von SO_4^{2-} -Komplexen dominiert, gefolgt von F^- -Komplexen und freien Al^{3+} -Ionen. Die F^- -Konzentration ist in den Messstellen 13 und 22 unterhalb der Nachweisgrenze, weshalb in diesen Messstellen keine Al-Speziesverteilungen dargestellt sind. U tritt in Form von UO_2^{2+} - und SO_4^{2-} -Komplexen auf. In Messstelle 21 spielen zusätzlich HPO_4^{2-} -Komplexe eine bedeutende Rolle in der Speziesverteilung. Für GWM 13 und GWM 22 sind keine U-Spezies dargestellt, da die Verteilungen zwischen den Probekampagnen stark schwanken. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Speziesverteilungen der SEE in den untersuchten Messstellen, sind die Ergebnisse von GWM 18 stellvertretend für alle Messstellen dargestellt (Abb. 26). Der Anteil der SO_4^{2-} -Komplexe (80-90 %) liegt deutlich über den freien Ln^{3+} Ionen (10-20 %; Bezeichnung Ln für Lanthanide). Der Anteil aller weiteren Spezies (F^- , Cl^- , OH^- , PO_4^{3-} und NO_3^-) lag unter 1 %.

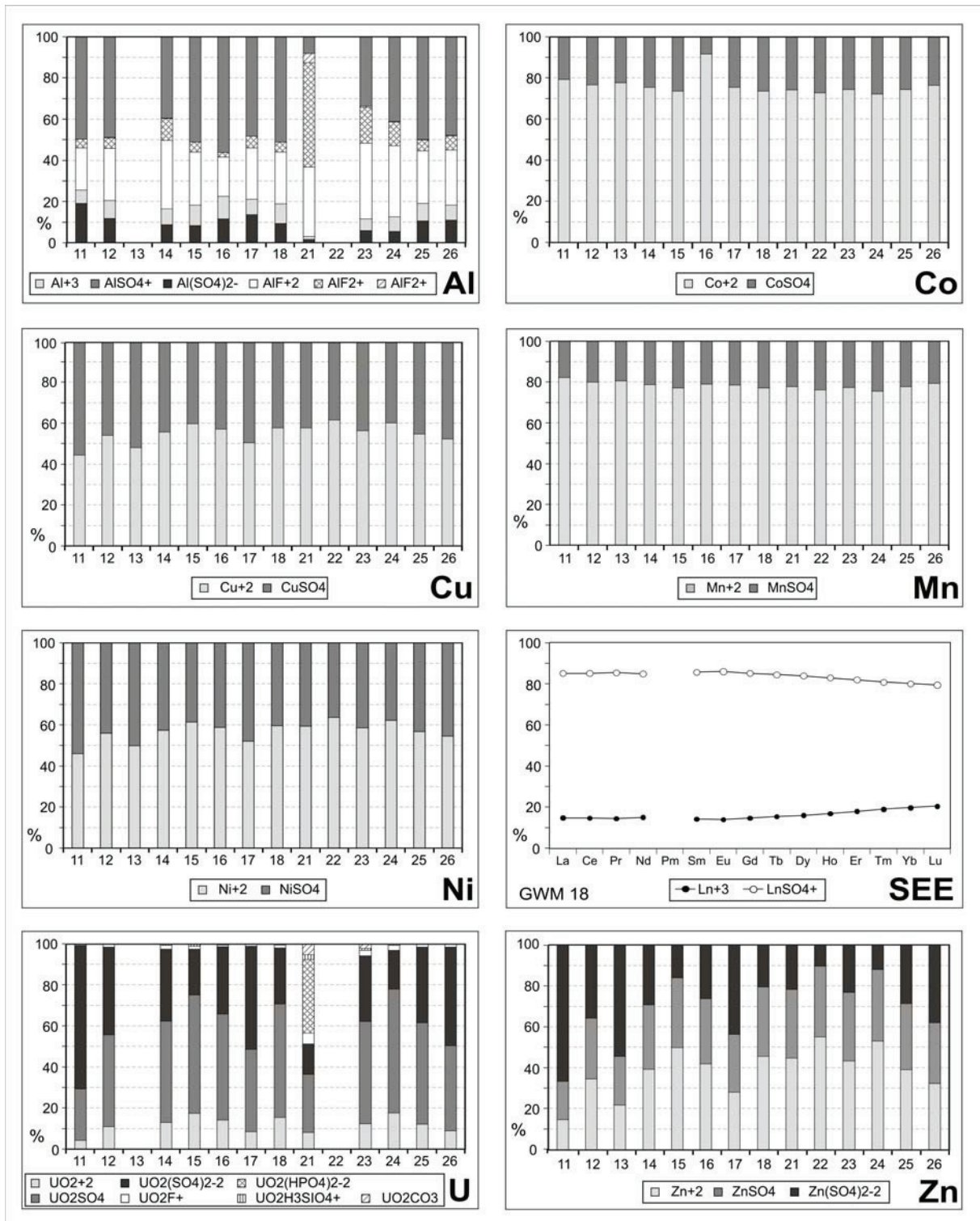


Abb. 25: Speziesverteilung im Grundwasser (Probenkampagne Dezember 2005) für Al, Co, Cu, Mn, Ni, SEE, U und Zn.

Es sind nur die Hauptspezies dargestellt. Spezies Bezeichnung: Bsp.: $Mn+2 = Mn^{2+}$, $Zn(SO_4)2-2 = Zn(SO_4)_2^{2-}$

5.3.4 Diskussion

Die Hydrochemie des Grundwassers (Hauptionen) wird durch die Konzentrationen von Mg und Ca (Mg/Ca-Verhältnis mehrheitlich >1), sowie SO_4^{2-} dominiert (Abb. 17). Mn und Al treten ebenfalls in hohen Konzentrationen auf, während die Fe-Gehalte in den meisten Messstellen gering sind. Die höchsten Schwermetallgehalte werden durch Ni, Co und Zn gebildet. Die pH/Eh-Bedingungen liegen im sauren/oxischen Bereich.

Für einen hydrochemischen Vergleich zwischen Grund- und Bodenwasser werden die Bodenwasserproben des Kontroll-Plots betrachtet. Dieser Plot ist frei von künstlichen Bodenaufträgen, und die Beeinflussung durch steigendes Grundwasser ist gering. Die Konzentrationen von Mg (Faktor 0,4), sowie Co, Mn, Ni, SO_4^{2-} (Faktor 0,7 – 0,75) sind im Bodenwasser geringer als im Grundwasser. Dagegen sind die Gehalte von Al (Faktor 4), Cu (Faktor 15), Fe (Faktor 13), SEE (Faktor 2), Th (Faktor 7), U (Faktor 8) und Zn (Faktor 1,4) im Bodenwasser deutlich höher.

Die Ergebnisse von Korrelationsberechnungen und Faktorenanalyse implizieren eine Unterteilung der Schwermetalle in zwei Gruppen unterschiedlichen geochemischen Verhaltens. Die Ergebnisse sind für Grund- und Bodenwasser gültig, mit der Einschränkung, dass Cd im Grundwasser zur Gruppe 1, im Bodenwasser dagegen in Gruppe 2 plottet. Die dritte Gruppe der Faktorenanalyse ist für die Betrachtung der Schwermetalle nicht relevant und wird an dieser Stelle nicht diskutiert. Die Konzentrationen der Gruppe 1 (Co-(Cd)-Ni-Mn-Mg-Zn) korrelieren stark mit SO_4^{2-} , was auf eine gemeinsame Quelle der Elemente schließen lässt. Im vorliegenden Fall ist dies der Elutionsprozess des Haldenmaterials mit sauren Wässern und Schwefelsäure während der aktiven Nutzung der Halde. [Sanchez España \(2005\)](#) deutet eine Korrelation von Schwermetallen mit SO_4^{2-} in einem AMD-System als eine voranschreitende Lösung eines schwermetallhaltigen Ausgangsmaterials. Somit können die Konzentrationen der Gruppe (Co-(Cd)-Ni-Mn-Mg-Zn) in der vorliegenden Studie als Indikator für den generellen Grad der Kontamination bzw. Auswaschung genutzt werden. Die Korrelation der Elemente dieser Gruppe mit der elektrischen Leitfähigkeit kommt dadurch zustande, dass Mg und SO_4^{2-} den größten Anteil der Lösungsfracht bilden. Die Elementkonzentrationen der Gruppe 2 (Al-Cu-SEE-U-Th-F⁻) zeigen eine deutliche Korrelation mit dem pH-Wert. Fließsysteme können auf veränderte pH-Bedingungen mit erhöhter oder verminderter Mobilität der Schwermetalle reagieren ([Siegel, 2002](#)). Ein fallender pH-Wert erhöht die Schwermetallmobilität ([Nieto et al., 2006](#)), so fand [Åström](#)

(1998) in sulfidhaltigen Sedimenten eine erhöhte Mobilität von Co, Ni und Mn bei pH-Werten <5 , während Cu deutlich geringer mobil war. Scokart et al. (1983) beschreiben eine erhöhte Mobilität an Cd in Böden mit pH-Werten unter 6 und einen Anstieg der Zn-Mobilität bei pH-Werten unter 5. In vielen Studien wird die kontrollierende Wirkung von Prozessen wie Adsorption, Komplexation, sowie Fällung und Lösungsreaktionen unter Mitwirkung von sekundären Fe-Oxyhydraten, Mn-Hydroxiden und Hydroxy-Sulfatmineralen auf die Mobilität der Schwermetalle in der Wasserphase diskutiert (u. a. Gunsinger et al., 2006; Heikkinen & Räsänen, 2008; Lee et al., 2002; McGregor & Blowes, 2004; Romero et al., 2007; Webster et al., 1998). Der Verlauf dieser Prozesse ist häufig von den pH-Bedingungen abhängig. Die Sorption von z.B. Cu an sekundären Fe-Oxyhydraten nimmt bei niedrigen pH-Werten ab (Seal und Hammarstrom, 2003). Munk et al. (2002) stellten dagegen hohe Cu-Gehalte in Al-Präzipitaten fest, obwohl die Wässer einen pH-Wert von 3,6 aufwiesen. Arias et al. (2002) fanden in Experimenten zur Sorption von Cu an Kaolin (Ton) keine Präzipitationen bei einem pH-Wert von 4,0, während bei pH 5,2 Tenorit (CuO) ausfiel. Die Mobilität von Al wird von Komplexationsreaktionen beeinflusst und steigt bei pH-Werten $< 4,2$ an. Bei pH-Werten zwischen 4,5 und 6,5 werden Al-Hydroxylkomplexe gebildet, die als Gibbsit ausfallen (Ball, 1986; Pulfer und Kramer, 1983). Nordström (1982) beschreibt einen pH-Bereich von 4,2 bis 4,9 für Präzipitate von mikrokristallinen Gibbsit. In sauren Wässern mit hohem SO_4^{2-} -Gehalten werden Al- SO_4 -Komplexe gebildet, die die Mobilität des Al erhöhen (Kölling, 1990). Die Anwesenheit von F^- begünstigt die Al-Mobilität durch die Bildung stabiler Al-F-Komplexe (Kölling, 1990). Cao et al. (2001) zeigten, dass die Mobilität der SEE in Böden bei niedrigen pH-Werten (3,5) ansteigt. Verplanck et al. (2004) fanden eine hohe Mobilität der SEE bei pH-Werten $< 5,1$. Uran ist unter oxidierenden Bedingungen als U (VI) in der Wasserphase mobil, wobei die Adsorption an Mineraloberflächen oder an organischer Materie die Mobilität einschränkt (Davis und Curtis, 2003; Kohler et al., 1996; Lienert et al., 1994; Morrisson et al., 1995). Oxidische Minerale stellen effiziente Sorbenten für U (VI) dar, wobei die Adsorption an Fe-Hydroxide stark pH-Wert anhängig ist. So steigt die Adsorptionsrate von 0 % bei pH 3,5 auf 99 % bei pH $> 5,5$ (Gabriel et al., 1998; Hsi & Langmuir, 1985; Waite et al., 1994). Uran bildet bei Anwesenheit von Hydroxyl, Sulfat, Phosphat oder organischer Substanz starke Komplexe mit diesen Liganden, was die Mobilität des Urans erhöht (Langmuir, 1978; Ho & Miller, 1985; Lienert et al., 1994; Gabriel et al., 1998). Sidenko und Sherriff (2005) und McGregor et al. (1998) stellten in Wässern unter Beteiligung von sekundären Sulfat-Hydroxiden höhere Mobilitäten für Ni, Co, Mn und Fe im Vergleich zu Cd und Zn fest. Die geringste Mobilität wies Cu auf. Auch unter neutralen pH-

Bedingungen besitzen Ni und Co eine höhere Mobilität als Zn und Cu (Roychoudhury, 2006). Zusammenfassend ist festzustellen, dass niedrige pH-Werte essentiell für erhöhte Konzentrationen der Element-Gruppe Al-Cu-U-SEE sind. Zusätzlich muss eine Quelle zur Freisetzung dieser Elemente vorhanden sein.

Betrachtet man die räumliche Verteilung der Schwermetalle (beide Korrelationsgruppen) im Grundwasser, wird eine klare Unterteilung in ein Areal geringerer Belastung (Anstrom und südliches Testfeld) und einen Bereich hoher Kontamination (zentrales und nördliches Testfeld) deutlich. Dabei spiegeln die unterschiedlichen pH-Bedingungen (3,8 – 4,2 im zentralen und nördlichen Testfeld und 4,0 – 5,2 im Anstrom und südlichen Testfeld) die Mobilitätsverteilung der Schwermetalle wieder. Des Weiteren sind die Schwermetall-Freisetzungspotenziale der Sedimente, sowie die hydraulischen Eigenschaften (kF-Werte) der Aquifere von großer Bedeutung. Das potenzielle Freisetzungsrisko von Schwermetallen in Bezug auf die einzelnen geologischen Einheiten ist im Kapitel Boden beschrieben und in Grawunder et al. (2009) veröffentlicht. Die Autoren diskutieren das Freisetzungspotenzial der jeweils gesamten Einheit (Freisetzung = mobile Fraktion des Substrates x Gesamtmasse des

Tab. 16: Spezifisches Freisetzungspotenzial der sedimentologischen Einheiten für Al, Co, Ni, Cu, Zn, Cd und U

	Auftrag	Sand Süd	Sand Nord	Silt	GSU	Ton
n	6	9	2	5	1	2
Al [$\mu\text{g/g}$]	38,3	83,4	99,0	31,8	104,0	0,3
SD	25,8	41,3	26,9	50,6		0,1
Mn [$\mu\text{g/g}$]	92,8	7,6	95,5	156,7	91,0	38,9
SD	85,0	5,9	10,6	116,7		48,3
Co [$\mu\text{g/g}$]	1,6	0,3	2,6	1,8	1,9	0,6
SD	1,6	0,2	0,4	1,7		
Ni [$\mu\text{g/g}$]	6,6	1,8	13,6	8,8	12,0	3,8
SD	3,6	1,1	1,4	6,9		4,2
Cu [$\mu\text{g/g}$]	0,4	0,7	0,9	1,1	1,4	
SD	0,51	0,72	0,24	0,91		
Zn [$\mu\text{g/g}$]	2,1	1,3	2,8	2,2	3,2	0,3
SD	1,5	1,1	0,1	1,5		0,1
Cd [$\mu\text{g/g}$]	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	
SD	0,08	0,02	0,01	0,02		
U [$\mu\text{g/g}$]	0,1	0,1	0,0	0,4	0,3	
SD	0,05	0,11				

Substrates). Betrachtet man das spezifische Freisetzungspotenzial der Sedimente (mobile Fraktion der Sequenziellen Extraktion ohne Berücksichtigung der Gesamtmasse), besitzen die Einheiten „Sand Nord“ und „siltig, kiesiger Sand“ (GSU) die höchsten Freisetzungspotenziale für Al, Co, Ni und Zn (Tab. 15, S. 69). Die Einheit „Silt“ weist die höchsten Freisetzungspotenziale für Mn, Cu und U auf. Das höchste Risiko für die Freisetzung von Cd besteht im allochthonen Bodensubstrat. Der „Sand Süd“ ist durch relativ niedrige Freisetzungspotenziale aller untersuchten Elemente gekennzeichnet. Da der Anstrombereich und das südliche Testfeld von den südlichen Sanden dominiert werden, ist eine geringe Elementfreisetzung zu erwarten. Im Gegensatz dazu weisen das zentrale Testfeld (vorrangig Silt) und das nördliche Testfeld (Sand nord) sehr hohe Freisetzungspotenziale auf. Die hydraulische Leitfähigkeit der Grundwasserleiter ist im Anstrom und südlichen Testfeld hoch und im zentralen Testfeld gering. Im nördlichen Testfeld ist sie höher als im zentralen Testfeld, aber deutlich geringer als im Anstrom/südlichen Testfeld. Die hohe hydraulische Leitfähigkeit im Anstrom/südlichen Testfeld lässt vermuten, dass die geringen Freisetzungspotenziale für Schwermetalle in diesem Bereich auf bereits stattgefundenen Auswaschprozessen zurückzuführen sind. Dadurch sind die Gehalte der Elementgruppe Co-(Cd)-Ni-Mn-Mg-Zn in der Wasserphase gering, was ein Indikator für ein bereits niedriges Kontaminationsniveau ist. Im zentralen und nördlichen Bereich des Testfeldes sind die geringe Durchlässigkeit (lange Verweilzeit des Wassers) und das hohe Freisetzungspotenzial des Substrates die Gründe für höhere Schwermetallgehalte in der Wasserphase.

Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen von Co, Ni, Mn, Mg, Zn und SO_4^{2-} im Grundwasser zeigt fallende Werte und dadurch einen Auswaschprozess im Testfeld Gessenwiese an. In Zeiten niedriger Grundwasserneubildung können die Schwermetallkonzentrationen allerdings temporär deutlich ansteigen (Probenahme Dez. 2006), wobei diese Effekte vornehmlich im zentralen und nördlichen Testfeld auftreten. Den Trockenzeiten folgende Feuchtperioden führen zu einem erneuten Auswaschen. Auffällig sind ansteigende Konzentrationen der Elementgruppe Al-Cu-SEE-U-(Th)-F⁻ im September 2007. Diese Zeit war durch hohe Grundwasserspiegel gekennzeichnet. Dadurch könnten Elemente aus Quellen der ungesättigten Zone freigesetzt werden, die dem Grundwasser bei normalen Flurabständen nicht zugänglich sind.

Die Speziesverteilungen hängen stark von der Zusammensetzung der untersuchten Lösung ab. In sauren Milieus wie der Gessenwiese sind SO_4^{2-} als wichtigster Ligand und freie Ionen die

wichtigsten Formen für Schwermetall-Spezies. Der Anteil an freien Ionen war für Co, Cu, Mn und Ni höher als der SO_4^{2-} -Anteil. Für U in GWM 21 war neben SO_4^{2-} auch der HPO_4^{2-} Komplex von Relevanz. Dieser trat nur in Messstelle 21 auf, da hier höhere pH-Werte auftreten, bei denen dieser Ligand stabil ist.

Im Bodenwasser steigen die Konzentrationen von Co, Ni, Mn, Mg, Zn und SO_4^{2-} mit zunehmender Tiefe an. Dies kann einerseits auf Auswaschprozesse durch vertikal abwärts gerichtete Wasserbewegungen zurückzuführen sein. Andererseits können hohe Konzentrationen in den tiefsten Bodenschichten durch aufsteigendes Grundwasser verursacht werden. Ein Zusammenwirken beider Prozesse ist wahrscheinlich. Die teilweise sehr hohen, „hotspotartig“ auftretenden Konzentrationen der Elemente Al-Cu-SEE-U-Th-F im Bodenwasser sind an niedrige pH-Werte und Quellen mit hohem Freisetzungspotenzial dieser Elemente gebunden. Solche Quellen können Bruchstücke paläozoischer Gesteine sein, die im Auftragssubstrat enthalten sind. Im zeitlichen Verlauf der Schwermetallkonzentrationen im Bodenwasser ist eine generelle Abnahme der Gehalte noch nicht erkennbar. Dafür werden jahreszeitliche Schwankungen mit Auswaschprozessen in der ersten Jahreshälfte (hoher atmosphärischer Input durch Niederschläge) und Aufkonzentrationen in der zweiten Jahreshälfte (geringer atmosphärischer Input aufgrund hoher Verdunstung) deutlich sichtbar. Es wurde auch untersucht, wie sich die Bodenaufträge Kompost und Mutterboden auf die Hydrochemie des Bodenwassers auswirken. Die Konzentrationen an Schwermetallen sind in den Plots mit Bodenaufträgen niedriger als im Kontroll-Plot. Es ist bekannt, dass organische Materie hohe Kapazitäten zur Schwermetalladsorption besitzt. Anwendung finden diese Eigenschaften in Technologien zur Dekontamination von kontaminierten Wässern ([Babel und Kurniawan, 2003](#), [Bailey et al., 1999](#)). Das hohe Rückhaltepotenzial für Schwermetalle insbesondere des Kompostmaterials wurde im Sorptionsversuch mit Wasser der Messstelle 11 sichtbar. Es muss beachtet werden, dass sowohl Kompost-, als auch Mutterboden-Plot zeitweilig von steigenden Grundwasserspiegeln beeinflusst wurden. Dies hat vermutlich die Hydrochemie des Bodenwassers verändert, so dass die Effekte, welche eindeutig auf die Bodenbehandlungen zurückzuführen gewesen wären, nicht eindeutig detektiert werden konnten.

SEE

Zunächst soll eine allgemeine Betrachtung der Fraktionierungsmuster im System Gessenhalde erfolgen, ehe die einzelnen Muster im Detail interpretiert werden. Die SEE-Muster zeigen eine Anreicherung der MSEE und SSEE im Vergleich zu den LSEE. Die SSEE sind gegenüber den MSEE leicht abgereichert. Auffällig ist die positive Ce-Anomalie. Um die Muster zu verstehen, muss man die Signaturen der unbelasteten glazigenen Sedimente (insbesondere mobile Fraktion) und die Eingangssignatur des Eluates der Haldenlaugung kennen. Dies erweist sich als schwierig, da die glazigenen Sedimente als belastet angesehen werden müssen und das eluierte Haldenmaterial nach der Sanierung nicht mehr zur Verfügung steht. Zwar bleiben die SEE-Muster des unbelasteten Sedimentes unbekannt, doch kann man davon ausgehen, dass die SEE zum größten Teil aus den Elutionen des Haldenmaterials stammen. Schiefer und andere Gesteine mit Uranmineralisationen sind für hohe Gehalte an SEE bekannt (McLennon und Taylor, 1979; Fayek und Kyser, 1997; Hecht und Cuney, 2002). René (2008) beschreibt hohe Gehalte an SEE in Uranmineralisationen im Böhmisches Massiv, einem Teil der Europäischen Varisziden, zu denen auch die geologischen Formationen gehören, aus denen das Haldenmaterial stammt. Um das Fraktionierungsmuster des Haldenmaterials zu erhalten, wurde ein zum Haldenmaterial äquivalenter Schiefer aus der Region beprobt und mit sequenzieller Extraktion aufgeschlossen. Die mobile Phase zeigt eine deutliche Anreicherung der MSEE und keine Ce-Anomalie (Abb. 11, S. 31). Eine Anreicherung der MSEE ist ein häufig beobachteter Effekt in sauren Wässern (K. H. Johannesson et al. 1996; K. H. Johannesson & Zhou 1998). Der Ursprung dieser Muster ist bis heute nicht vollständig verstanden, wird aber oft mit Verwitterungsprozessen spezifischer Minerale in Zusammenhang gebracht (u.a. Johannesson & Lyons, 1995; Gimeno Serrano et al., 2000; Gammons et al. 2003). Hannigan und Sholkovitz (2001) fanden eine bevorzugte Freisetzung der MSEE unter sauren Bedingungen bei der Verwitterung von Phosphatmineralen. Die Abreicherung der SSEE im Verhältnis zu den MSEE könnte durch eine bevorzugte Sorption der SSEE an Tonminerale oder Al-Hydroxide verursacht worden sein. Aagaard (1974) und Coppin (2002) führten Sorptionsexperimente mit Tonmineralen durch und beobachteten eine höhere Sorptionsaffinität der SSEE im Vergleich zu LSEE. Quinn et al. (2004) fanden eine gegenüber den LSEE und MSEE bevorzugte Sorption der SSEE an Al-Hydroxiden.

Sehr auffällig ist die positive Ce-Anomalie, die in den meisten Grundwasserproben auftritt. Aus verschiedenen Studien ist bekannt, dass Ce bevorzugt an Mn-Oxide gebunden wird (Koeppenkastrop und De Carlo, 1993; De Carlo und Wen, 1998; Ohta und Kawabe, 2000) und im Fall einer erneuten Lösung der Mn-Oxide in erhöhten Konzentrationen in die Wasserphase freigesetzt werden kann. Die Fraktionierungsmuster der SEE in der Wasserphase der Gessenhalde sind demzufolge das Ergebnis eines durch sekundäre Prozesse (Sorption, Kopräzipitation und Lösung von Mn-Oxiden und/oder Al-Oxiden/Hydroxiden) überprägtes Ausgangssignal, welches durch die Elution des Haldenmaterials entstanden ist. Im Folgenden soll die räumliche Verteilung der positiven Ce-Anomalie im Grundwasser in Bezug auf die Mn-Gehalte in der Wasserphase und das Freisetzungspotenzial im Sediment betrachtet werden. Der Anstrombereich und das südliche Testfeld sind durch eine geringe Ce-Anomalie (insbesondere 7, 8, 21 und 22) gekennzeichnet. Die höchsten Anomalien treten dagegen im nördlichen Testfeld (11, 2) und zentral-östlichen Testfeld (16) auf. Die Mn-Gehalte der Wasserphase, als auch das Mn-Freisetzungspotential der Sedimente sind im Anstrom/südlichen Testfeld gering und im nördlichen Testfeld hoch. Die nur geringe Ce-Anomalie im Anstrom ist somit auf die fehlende Wechselwirkung zwischen Wasserphase und Mn-Oxiden zurückführbar. Im nördlichen Testfeld, im Bereich der Messstellen 2 und 11 befindet sich über dem Wasserspiegel eine geochemische Barriere (schwarze Schicht), in der Mn-Oxide nachgewiesen wurden (Burkhardt et al., 2009). Steigende Grundwasserspiegel und einhergehende Änderungen der Redoxverhältnisse können eine Lösung der Mn-Oxide bewirken.

Ein zweiter Aspekt, der Hinweise auf Fraktionierungsprozesse geben kann, ist das $(Nd/La)_{SN}$ Verhältnis (der Kurvenverlauf der LSEE). $(Nd/La)_{SN}$ ist im Anstrom/südlichen Testfeld niedrig (7, 8, 9, 21 und 22; auch 3, 14, 5), während die höchsten Verhältnisse im nördlichen Testfeld (11, 13, 12, 25; auch 4 und 26) auftreten. Es besteht demzufolge eine positive Korrelation zwischen $(Nd/La)_{SN}$ und dem Grad der Kontamination auf dem Testfeld. Es muss erwähnt werden, dass sich der Messpunkt mit dem höchsten $(Nd/La)_{SN}$ Verhältnis (26) im untergeordneten Anstrom des Nordens mit relativ wenig Bezug zum Testfeld befindet. Ein weiteres Indiz für einen Zusammenhang zwischen SEE Fraktionierung und hydrochemischen Prozessen könnte das $(Yb/Ho)_{SN}$ Verhältnis darstellen. Es ist auffällig, dass die Yb/Ho Verhältnisse im Anstrom/südlichen Testfeld (zusätzlich GF14) am geringsten sind, dem Areal mit dem geringsten Potenzial für Lösungsreaktionen. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass Lösungsprozesse bevorzugt die Mobilität der SSEE erhöhen können. Es wird als notwendig

angesehen, diese Indizien mit Laborversuchen unter kontrollierten Bedingungen zu bestätigen.

In Bezug auf die Spezies der SEE, dominieren Komplexe mit SO_4^{2-} , gefolgt von freien Ionen. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit anderen Untersuchungen (z.B. [Johannesson und Lyons, 1995](#); [Gammons, 2003](#)). Gewöhnlich sind F^- , PO_4^{3-} und Cl^- ebenfalls wichtige Liganden für die SEE (z. B. [Johannesson und Lyons, 1995](#); [Gimeno Serrano et al., 2004](#); [Verplanck et al., 2004](#)), in sauren Wässern ist deren Konzentration allerdings zu gering.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Cluster-Analyse diskutiert. Die darin verwendeten Variablen stehen für verschiedene Fraktionierungsprozesse der SEE, die auch gleichzeitig ablaufen können. Die Clusteranalyse gruppiert jeweils ähnliche Muster und stellt somit die räumliche Verteilung der dominierenden Fraktionierungsprozesse nach. In Abb. 27 ist die Clusterung im Grundwasser in Bezug auf die Elementkonzentrationen von Al, Cl⁻, Mn und Ni dargestellt. Zusätzlich werden die auf die Cluster bezogenen Variationen der Koeffizienten $(\text{Nd/La})_{\text{SN}}$, $(\text{Yb/Ho})_{\text{SN}}$ und Ce/Ce^* dargestellt, um die Möglichkeiten der Prozesserkennung durch diese Koeffizienten zu evaluieren.

Cluster A stellt mit acht Messstellen (4, 25, 17, 18, 20, 23, 24 und 25 als Ausreißer) den größten Cluster dar und spiegelt das auf der Gessenhalde am meisten verbreitete SEE-Muster (Anstrom und Teile des südlichen und zentralen Testfeldes) wieder. Cluster B mit den Messstellen 2 und 16 zeigt dem Cluster A ähnliche Muster, allerdings mit höheren Ce-Anomalien als Anzeiger für höhere Wechselwirkungen zwischen Wasser und Mn-Oxiden. Die Elementkonzentrationen sind in Cluster B allgemein höher (auch Mn) als in Cluster A. Die Messstellen 3 und 9 (Cluster C) weisen eine deutliche Ce-Anomalie, dafür aber geringere $(\text{Nd/La})_{\text{SN}}$ -Verhältnisse auf. Das ist ein Hinweis auf eine allgemein geringere Intensität von Lösungsprozessen (relativ niedrige Elementgehalte), wobei speziell mit Mn-Oxiden aber Wechselwirkungen stattgefunden haben. Cluster D (5, 6, 14, 19 und 21) umfasst den westlichen Teil des zentralen Testfeldes. Die Muster weisen mittlere Werte für $(\text{Nd/La})_{\text{SN}}$ und $(\text{Yb/Ho})_{\text{SN}}$ mit einer relativ großen Varianz von $(\text{Yb/Ho})_{\text{SN}}$ auf. Die Elementkonzentrationen sind ebenfalls im mittleren Bereich, wobei sie große Variationen aufweisen. Cluster E (11, 13) repräsentiert das Areal mit den höchsten Schwermetallkonzentrationen, was sich in einem hohen $(\text{Nd/La})_{\text{SN}}$ -Verhältnis (hoher Grad der Lösungsreaktionen) widerspiegelt. Die im Vergleich aller Cluster höchsten Ce-Anomalien korrelieren in dem Fall mit hohen Mn-

Konzentrationen im Wasser. Cluster F (7, 8 und 22) repräsentiert den südöstlichen Teil des Anstromes, dessen Sedimente bereits ausgewaschen sind. Lösungsreaktionen finden hier nur noch geringfügig statt ($(\text{Nd}/\text{La})_{\text{SN}}$, $(\text{Yb}/\text{Ho})_{\text{SN}}$ und Ce-Anomalie sind gering), was die geringsten Elementkonzentrationen im Wasser zeigen. Cluster G enthält die Ausreißer Muster 12 und 26. Der Grund für den "Ausreißercharakter" dieser Messstellen sind insbesondere sehr hohe $(\text{Nd}/\text{La})_{\text{SN}}$ -Verhältnisse, ohne Anzeichen für hohe Raten an Lösungsprozessen. Es zeigt sich, dass die verwendeten Koeffizienten zur Identifizierung von Einzelprozessen geeignet sind. Das Zusammenwirken der Prozesse verhindert aber eindeutige Korrelationen zwischen dem einzelnen Prozess und den SEE Koeffizienten.

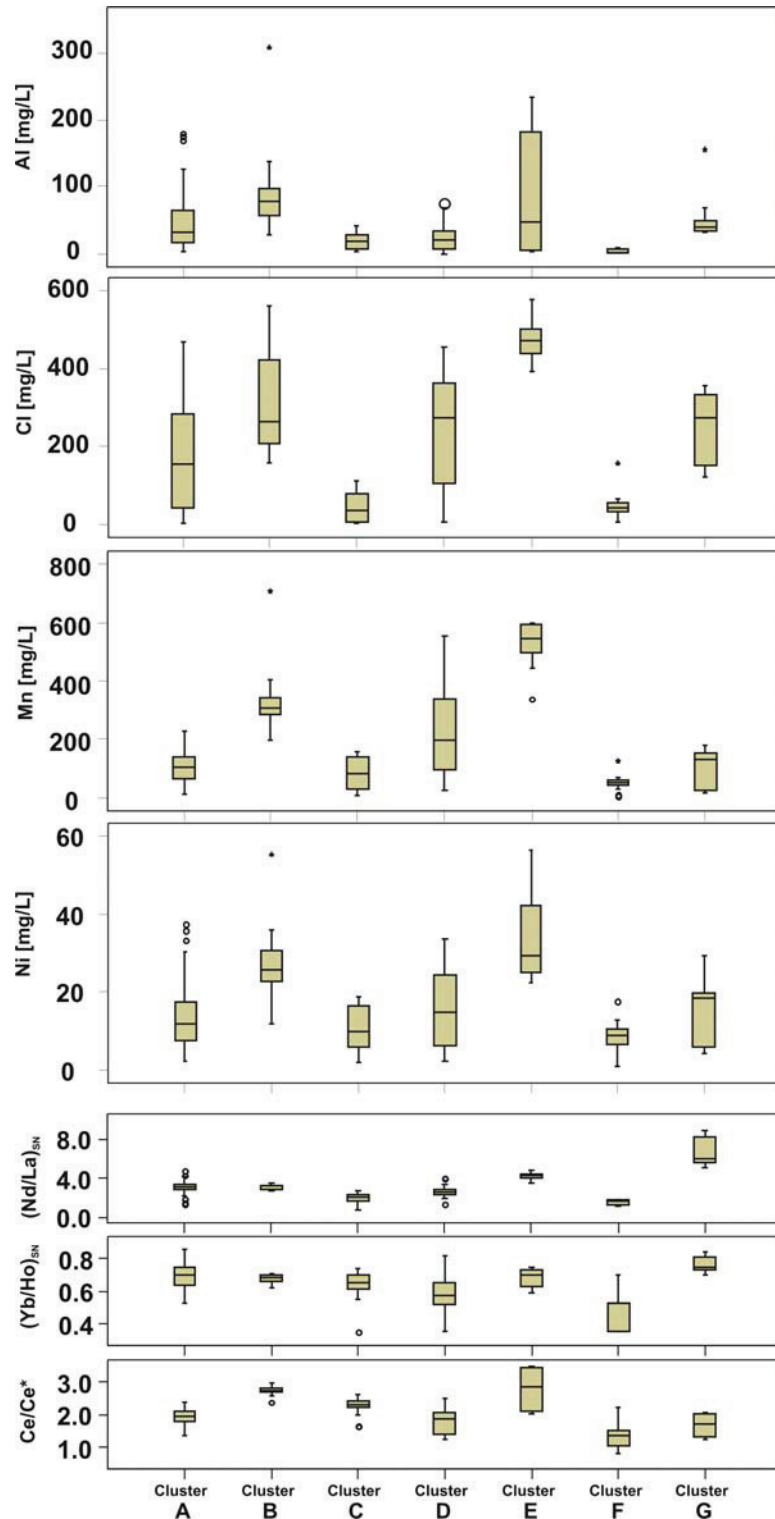


Abb. 26: Auf die Cluster bezogene Konzentration von Al, Cl, Mn und Ni im Grundwasser, sowie die Variation der Koeffizienten (Nd/La)_{SN}, (Yb/Ho)_{SN} und Ce/Ce* in den Clustern.

Bodenwasser

Die SEE-Muster der Bodenwasserproben weisen eine Anreicherung der MSEE und SSEE gegenüber den LSEE und eine leichte Abreicherung der SSEE gegenüber den MSEE auf. Viele Proben besitzen eine positive Ce-Anomalie, aber ausdrücklich nicht alle. Im Vergleich zu den Grundwasserproben zeigen einige Bodenwässer höhere $(\text{Nd/La})_{\text{SN}}$ -Verhältnisse. Die Clusteranalyse ergab eine Unterteilung in sieben Cluster (a bis g). Cluster a enthält sechs Proben des Mutterbodenplots (MB/30/1, MB/30/3, MB/60/1, MB/60/3, MB/100/1 und MB/100/2) mit je 2 Proben aus den drei Tiefenhorizonten, so dass dieser Cluster als repräsentativ für den Mutterbodenplot angesehen werden kann. Die zusätzlich enthaltene Probe K/60/1 des Kompostplots hat deutlich geringere SEE-Konzentrationen (durch pH-Wert von 6,1). Die SEE-Muster des Clusters a ähneln denen der Grundwasser-Cluster A und D, was auf Beeinflussung der Bodenwässer durch Grundwassereinbrüche in die ungesättigte Zone des Mutterbodenplots schließen lässt. Die in Cluster a nicht enthaltenen Proben des Mutterbodenplots (MB/30/2, MB/60/2 und MB/100/3) besitzen nur leichte Modifikationen gegenüber den übrigen Mutterboden-Mustern. Cluster b (C/30/1, C/30/2 und C/30/3), Cluster d (C/60/2 und C/60/3) und Cluster f (C/60/1, C/100/1, C/100/2 und C/100/3) enthalten zusammen ausschließlich die Fraktionierungsmuster des Kontroll-Plots mit einer tiefenabhängigen Aufteilung. Diese Cluster eignen sich deshalb zur Untersuchung von Tiefeneffekten innerhalb des Bodenprofils. In Abb. 28 sind die Cluster-bezogenen Konzentrationen von Al, Cl⁻, Mn und Ni, sowie die SEE Koeffizienten $(\text{Nd/La})_{\text{SN}}$, $(\text{Yb/Ho})_{\text{SN}}$ und Ce/Ce* für die Bodenwässer des Kontroll-Plots dargestellt. Die Ce-Anomalien sind auffällig gering. In 30 cm Tiefe (Cluster b) sind sie nahe Null und erreichen in 100 cm Tiefe geringe Werte um 1,5 (Cluster f). In Bodenhorizonten ohne Kontakt zum Grundwasser findet demzufolge nur eine geringe Wechselwirkung mit Mn-Oxiden statt. Die Mn-Konzentrationen im Wasser des Kontroll-Plots sind (bis auf Ausreißer in 100 cm Tiefe) allgemein gering, steigen aber mit zunehmender Tiefe an. Das $(\text{Nd/La})_{\text{SN}}$ -Verhältnis ist innerhalb des Bodenprofils in 100 cm Tiefe am höchsten. Es ist dementsprechend eine Zunahme der Lösungsreaktionen im Tiefenverlauf zu beobachten, was sich in den Konzentrationen von Ni und Cl⁻ widerspiegelt.

Ein Zusammenhang zwischen $(Yb/Ho)_{SN}$ und der Al-Konzentration ist erkennbar, was darauf schließen lässt, dass die aus Laborversuchen bekannte Anreicherung der SSEE an Al-Präzipitaten (Quinn et al., 2004) und deren erneute Lösung das $(Yb/Ho)_{SN}$ -Verhältnis zumindest beeinflusst. Cluster c (K30/2, K/60/3, MB/30/2 und MB/60/2), Cluster e (K/30/3, K/60/2 und K/100/3) und Cluster g (K/30/1, K/100/1, K/100/2 und MB/100/3) umfassen die Proben des Kompost-Plots, sowie einige Proben des Mutterboden-Plots. Eine klare Tiefensystematik ist nicht zu erkennen. Die Proben des Clusters c besitzen niedrige $(Nd/La)_{SN}$ - und $(Yb/Ho)_{SN}$ -Verhältnisse, sowie eine geringe Ce-Anomalie. In den Clustern e und g treten hingegen hohe $(Nd/La)_{SN}$ -Verhältnisse und eine relative hohe Ce-Anomalie auf. Das hohe $(Nd/La)_{SN}$ -Verhältnis ist ein Kennzeichen des Kompost-Plots, wobei der zur Fraktionierung führende Prozess nicht eindeutig erkannt werden konnte. Man hat man einen hohen Einfluss organischer Materie in 30 cm und 60 cm Tiefe, allerdings tritt auch im Kompost-Plot zeitweilig Grundwasser in die ungesättigte Zone ein, was zur Veränderung der SEE Muster führen kann.

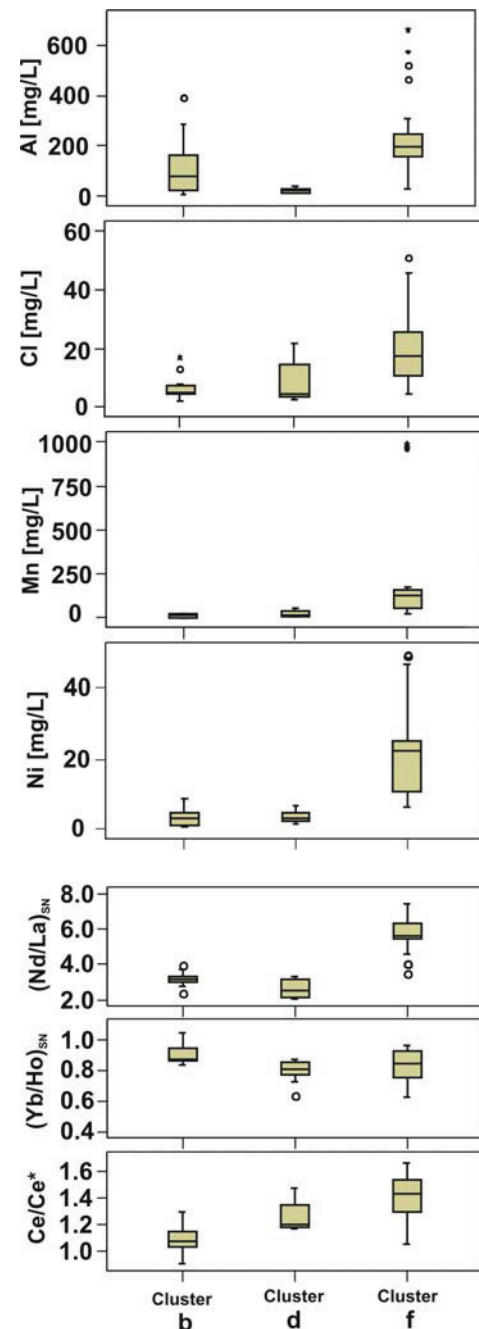


Abb. 27: Konzentrationen von Al, Cl-, Mn, Ni, sowie den Koeffizienten $(Nd/La)_{SN}$, $(Yb/Ho)_{SN}$, Ce/Ce^* im Bodenwasser des Kontroll-Plots

5.3.5 Zusammenfassung

Die hydrochemischen Eigenschaften von Grund- und Bodenwässern der Gessenwiese wurden mit dem Fokus auf die Schwermetallbelastung und SEE-Fraktionierungsmuster untersucht. Berechnungen zur Korrelation und Faktorenanalyse zeigen ein ähnliches hydrochemisches Verhalten der Elemente Co-Ni-Zn-Cd-Mg-Mn-SO₄²⁻, welche als Indikator für den Grad der Kontamination durch die Hauptkontaminationsquelle - die Elution des Haldenmaterials während der aktiven Nutzung der Gessenhalde - gelten. Im Untersuchungsgebiet muss man zwischen einem niedrig kontaminierten Bereich (Anstrom und südliches Testfeld) und einem höher kontaminierten Areal im zentralen und nördlichen Testfeld unterscheiden. Die sandigen Sedimente des niedrig kontaminierten Bereichs sind mit einem geringen Risiko zur Schwermetallfreisetzung behaftet. Im höher kontaminierten Teil dominieren Sedimente mit höherem Siltanteil, welche aktuell noch ein hohes Freisetzungspotenzial für Schwermetalle besitzen. Die Fließrichtung des Grundwassers impliziert den Transport aus den gering belasteten Bereichen in die höher kontaminierten Areale, wo die Sedimenteigenschaften (hohes Adsorptionspotenzial, niedrige hydraulische Leitfähigkeit) eine temporäre Lagerung der Schwermetalle begünstigen. Die zeitlichen Trends der Element Konzentrationen zeigen, dass allgemein ein Auswaschprozess der Fläche stattfindet. Längere Trockenperioden führen zu zwischenzeitlichen Anstiegen der Konzentration.

Eine zweite Gruppe aus Elementen ähnlichen hydrochemischen Verhaltens (Al, Cu, U, SEE und F⁻) zeigt eine stärkere Abhängigkeit vom pH-Wert (negative Korrelation). Hohe Konzentrationen dieser Elemente treten als lokal begrenzte Spitzenwerte im zentralen und nördlichen Testfeld auf. Für allgemeine Untersuchungen des Bodenwassers eignen sich die Proben des Kontroll-Plots, da dieser nicht durch Bodenaufträge oder Grundwassereintritte beeinflusst wurde. Die Elemente Co-Ni-Zn-Cd-Mg-Mn-SO₄²⁻ zeigen mit zunehmender Tiefe ansteigende Konzentrationen, während die Elemente der Gruppe Al-Cu-U-SEE-F⁻ keine eindeutigen Tiefentrends aufweisen.

Das generelle Fraktionierungsmuster der SEE zeigt eine Anreicherung der MSEE als ein Ergebnis des Elutionsprozesses des Haldenmaterials während der Nutzung der Gessenhalde. Diese Muster wurden anschließend durch verschiedene hydrochemische Prozesse modifiziert. Eine positive Ce-Anomalie entsteht durch die Wechselwirkung (Präzipitation/Lösung) der Wasserphase mit Mn-Oxiden. Das Nd/La-Verhältnis kann ein Indikator für die Stärke von

Lösungsreaktionen sein, wobei die Fraktionierung im Verlauf der Lösung zunimmt. Eine Anreicherung der SSEE könnte mit Lösungsreaktionen (Al- Präzipitaten) im Zusammenhang stehen. In den einzelnen Grundwassermessstellen sind die SEE-Fraktionierungsmuster konstant. Unterschiedliche Fraktionierungsmuster im Vergleich der Messstellen deuten auf verschiedene oder unterschiedlich stark ausgeprägte Prozesse in verschiedenen Bereichen des Testfeldes hin. Die SEE eignen sich somit zur Prozessidentifizierung, wie auch als Tracer zur Fließpfaderkennung. Im Bodenwasser (Kontroll-Plot) konnte eine zunehmende Fraktionierung der LSEE (Nd/La) im Verlauf der Tiefe detektiert werden. Die Ce-Anomalie ist im Kontroll-Plot gering bis nicht vorhanden (obere Horizonte). Die Ursache liegt in fehlender Wechselwirkung der Wasserphase mit Mn-Oxiden, die vorwiegend im Bereich von Grundwasserschwankungen auftreten. Die SEE Muster des Kompost-Plots weisen hohe Nd/La-Verhältnisse auf, wobei nicht sicher ist, ob die Ursache im Einfluss organischer Materie zu suchen ist.

5.4 Isotopie in Grund- und Bodenwasser

5.4.1 Einführung

Stabile Isotope werden zur Untersuchung verschiedener Aspekte in der Hydrologie eingesetzt (z.B. Clark and Fritz, 1997; Kendall und McDonnell, 1998). Anwendung finden sie insbesondere in Studien zu Fließpfaden, Altersbestimmungen, Feststoff-Wasser Wechselwirkungen oder in Untersuchungen zur Kontaminationsgefährdung von Aquiferen oder Oberflächenwässern. Deuterium (^2H) und Sauerstoff (^{18}O) können zur Identifizierung von Fließpfaden und zur Bestimmung der Fließzeiten/Retentionszeiten in Grund- und Bodenwässern genutzt werden (z.B. Maloszewski et al., 2002; Gazis und Feng, 2004; Bouchaou et al., 2008; Stichler et al., 2008; Einsidl et al., 2009). Die isotopischen Signaturen des gelösten Sulfats ($\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$) eignen sich zur Identifizierung von Quellen und Fließwegen des gelösten Sulfats (z.B. Taylor et al., 1984; Dold und Spangenberg, 2005; Schiff et al. 2005), sowie biochemischer Prozesse wie Sulfid-Oxidation oder Sulfat-Reduktion (Thoran und Harris, 1989; Balci et al., 2007). Anwendung finden sie oft in Studien im Zusammenhang mit Schwermetallkontaminationen (Otero et al., 2008; Szykiewicz et al., 2008), insbesondere in Acid Mine Drainage- (AMD, saure Grubenwässer) Systemen (Knöller et al., 2004; Sracek et al., 2004; Leybourne et al., 2006; Butler, 2007; Migaszewski et al., 2008; Smuda et al., 2008).

In dieser Studie werden die isotopischen Signaturen ($\delta^{2}\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ von Niederschlag, Grund- und Bodenwässern, sowie $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ von Grund- und Bodenwässern) zur Untersuchung des Fließsystems von Grund- und Bodenwasser auf dem Testfeld Gessenwiese genutzt. Dabei sollen insbesondere die Retentionszeiten des Wassers, die Wechselwirkungen zwischen Grund- und Bodenwasser, sowie die Quelle des Sulfats ermittelt werden.

5.4.2 Material und Methoden

Probenahme

Niederschlag und Lufttemperatur

Niederschlag wurde kumulativ als Monatsproben (Juni 2005 bis März 2006) und Halb-Monatsproben (April 2006 bis Dezember 2006) in Depositionssammlern (High Density

Polyethylen, HDPE) gewonnen (UGT, Müncheberg). Um die Fraktionierung der Isotope durch Verdunstung zu minimieren, wurden die Sammler mit Polystyren-Kügelchen befüllt. Die Proben vom Januar und Februar 2006 waren gefroren. Nach den Probenahmen wurden die Proben in 120 ml HDPE- Flaschen bei Raumtemperatur bis zur Analyse aufbewahrt. Die Niederschlagsmenge und die Lufttemperatur wurden mit einer auf dem Testfeld installierten Klimastation (Thies Klima, Göttingen) ermittelt.

Grundwasser

Für die Analyse der $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Grundwasser wurden vier Probenkampagnen durchgeführt. Dies waren im Einzelnen: Dezember 2004 (Grundwassermessstellen: 3, 6, 7, 8 und 9; s. Abb. 13.), April 2005 (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9), Dezember 2005 (11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23 und 24) und Dezember 2006 (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 und 24). Im Dezember 2004 wurde die Probe 146/2 aus einem Gebiet ohne Einfluss von Bergbautätigkeiten (Region Lammsbach; Abb. 1) gewonnen. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur in 120 ml HDPE-Flaschen aufbewahrt.

Proben für die $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Analysen wurden zusätzlich während der Kampagnen im Dezember 2004, April 2005 und Dezember 2005 gewonnen. Dafür wurden 60 ml der Proben in separate Flaschen abgefüllt und mit Chloroform (1ml) und Zn-Acetat (1g) stabilisiert, um bakteriologische Aktivitäten zu minimieren. Die Proben wurden bei Raumtemperatur bis zur Analyse aufbewahrt.

Bodenwasser

Bodenwasser wurde in zwei Kampagnen (Juni 2005 und Januar 2006) beprobt. Der Unterdruck an den Saugkerzen (Probensammler) wird über Messungen der Bodentension gesteuert, wodurch eine Probenkampagne etwa zwei Wochen dauert. Während dieser Zeit wird das Bodenwasser in Glasflaschen 30 cm unter der Erdoberfläche gesammelt. Nach der Beprobung wurde das Bodenwasser in HDPE Flaschen umgefüllt (120 ml unbehandelt für die Analyse von $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$, sowie 60 ml mit Chloroform (1 ml) und Zn-Acetat (1g) für die Messungen von $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$) und bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Analytische Methoden

Die isotopischen Messungen von ^2H , $\delta^{18}\text{O}$, ^{34}S und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ wurden am Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Halle/Saale, Deutschland durchgeführt.

Die isotopische Zusammensetzung des Wassers wurde mit der Äquilibrieremethode mit Hilfe einer ISOCAL DHOeq48 Äquilibriereinheit, in Kopplung an ein Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (IRMS) delta S (Thermo) bestimmt. Der analytische Messfehler beträgt 0,1 ‰ für Sauerstoff und 0,8 ‰ für Deuterium. Die Ergebnisse werden als Delta Notation ($\delta^{2\text{H}}$, $\delta^{18}\text{O}$) in [‰] relativ zum Standard Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) dargestellt. Die Analyse der isotopischen Zusammensetzung des gelösten Sulfats erfolgte nach Überführung in BaSO_4 . Die isotopische Zusammensetzung des Schwefels wurde mit einem IRMS (delta S, Thermo) mit Elementaranalysator (Finnigan) im kontinuierlichen Fluss-Betrieb mit einer Messgenauigkeit von 0,3 ‰ bestimmt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Delta Notation ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$) in [‰] relativ zum Standard Cañon Diablo Troilite (CDT). Sauerstoff am BaSO_4 wurde mit der Hochtemperatur-Pyrolyse bei 1450 °C in einem TC/EA (temperature conversion/elemental analyzer), gekoppelt an ein IRMS (delta plus XL, Thermo), mit einer analytischen Genauigkeit von 0,4 ‰ gemessen.

Die Fraktion des vom Wasser stammenden Sauerstoffs im Sulfat wurde mit Gl. 4 unter Verwendung der Anreicherungsfaktoren von Taylor et al. (1984 a, b) für den Einbau des aus Wasser stammenden Sauerstoffs ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = -11,2 \text{ ‰}$), des aus der Luft stammenden Sauerstoffs ($\epsilon_{\text{O}_2} = +4,0 \text{ ‰}$) und einem $\delta^{18}\text{O}$ Wert für atmosphärischen Sauerstoff von +23,5 ‰ berechnet.

$$\text{Gl. (4) } \delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}} = X_{\text{Wasser}}(\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}} + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}) + X_{\text{Luft}}(\delta^{18}\text{O}_{\text{Luft}} + \epsilon_{\text{O}_2}) \text{ (Taylor and Wheeler, 1994)}$$

Setzt man die Anreicherungsfaktoren, sowie die Messwerte für $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ in Gl. (4) ein, lässt sich X_{Wasser} berechnen:

$$\text{Gl. (5) } X_{\text{Wasser}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}} - 12,3) / (\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}} - 8,3).$$

X_{Wasser} = Anteil des aus Wasser stammenden Sauerstoffs im Sulfat

X_{Luft} = Anteil des aus der Luft stammenden Sauerstoffs im Sulfat = 1 - X_{Wasser}

Statistische Methoden

Zur Identifizierung von Grundwassermessstellen mit ähnlicher isotopischer Signatur wurde eine hierarchische Clusteranalyse mit der WARD Methode unter Verwendung der quadratischen Euklidischen Distanz mit dem Software Paket SPSS 14.0 durchgeführt. Als Variablen für die Clusteranalyse wurden die Mittelwerte von $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ und dem Deuterium Exzess der einzelnen Grundwassermessstellen genutzt. Der Deuterium Exzess wurde von [Dansgaard \(1964\)](#) definiert (Y in Gl. 6) und ist ein Indikator für ein Ungleichgewicht bei der Fraktionierung von Sauerstoff und Wasserstoff und ein Index für Evaporation.

$$\text{Gl. (6)} \quad \delta^2\text{H} = X \delta^{18}\text{O} + Y [\text{‰}] \text{VSMOW}$$

X: Anstieg der Geradengleichung

Y: Wert des Achsenabschnitts der Geradengleichung = Deuterium Exzess

Für die Mittelwertbildung wurden nur Proben benutzt, die im Dezember gewonnen wurden. Um Effekte ungleicher Varianzen bei den Variablen zu verhindern, wurden alle Werte z-transformiert (Gl. 2).

5.4.3 Ergebnisse

Niederschlag

Die Ergebnisse der Analysen von $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ im Niederschlag sind in Tab. 16 präsentiert. Die Werte für $\delta^2\text{H}$ variieren von -93,8 ‰ bis -24,1 ‰ VSMOW und für $\delta^{18}\text{O}$ von -13,1 ‰ bis -4,3 ‰ VSMOW. Dabei ist eine deutliche Korrelation zwischen der Temperatur und dem isotopischen Signal im Niederschlag sichtbar. Hohe Temperaturen sind mit hohen Gehalten an $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$, sowie niedrigen Werten für den Deuterium Exzess assoziiert (Abb. 29). Die Lufttemperatur (Mittelwert) lag in den Zeiträumen 02.11.2005 bis 28.04.2006 und 13.11.2006 bis 15.12.2006 unter 10,0 °C. Die Proben aus diesen Zeiträumen wurden als Winterniederschlag betrachtet. Alle übrigen Proben (Temperaturen über 10 °C) galten als Sommerniederschlag. Die Werte der kumulativen Niederschlagsmenge wurden für Berechnungen der gewichteten Mittelwerte von $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ im Niederschlag verwendet. Der Gesamtmittelwert beträgt für $\delta^2\text{H}$: -49,0 ‰ und für $\delta^{18}\text{O}$: -7,1 ‰. Zusätzlich wurden

Tab. 17: Werte für $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ und Deuterium Exzess im Niederschlag, sowie Lufttemperatur, kumulativer Niederschlag und kumulative Grundwasserneubildung von Juli 2005 bis Dezember 2006. Weiterhin sind die gewichteten Mittelwerte für $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ des Niederschlags (gewichtet mit NS = Niederschlagsmenge; gewichtet mit GWN = Grundwasserneubildung) angegeben.

Datum Probenahme	$\delta^2\text{H}$ [‰] VSMOW	$\delta^{18}\text{O}$ [‰] VSMOW	Deuterium Exzess	Luft- temperatur (Mittelwert) [°C]	Niederschlag kumulativ [mm]	Grundwasser- neubildung kumulativ [l/m ²]
06.07.2005	-52,2	-7,1	4,6	17,2	76,8	0,9
29.07.2005	-29,6	-4,3	4,8	19,0	61,8	0,5
31.08.2005	-41,8	-6,5	10,2	16,6	98,7	17,1
05.10.2005	-34,2	-5,5	9,6	15,0	43,4	22,0
02.11.2005	-39,2	-5,6	5,6	9,5	7,4	2,6
30.11.2005	-68,6	-10,4	14,5	2,9	39,1	3,1
03.01.2006	-50,0	-7,7	11,7	-0,3	37,2	9,9
01.02.2006	-75,5	-10,7	9,9	-3,6	13,9	20,5
28.02.2006	-79,5	-11,1	9,3	-1,0	24,4	15,4
24.03.2006	-93,8	-13,1	10,7	-1,1	32,8	33,6
10.04.2006	-58,2	-8,0	5,9	7,8	17,8	28,1
28.04.2006	-37,4	-5,7	8,0	9,9	27,6	13,6
17.05.2006	-39,6	-5,7	6,0	13,9	29,1	10,8
29.05.2006	-69,2	-9,0	3,1	13,4	48,0	6,7
12.06.2006	-54,7	-7,4	4,4	11,9	22,2	7,7
30.06.2006	-24,1	-3,4	3,3	20,8	34,2	14,3
19.07.2006				22,5	20,2	7,2
22.08.2006	-45,0	-6,6	7,6	19,7	88,2	3,4
31.08.2006	-60,5	-8,4	7,0	14,6	20,1	0,5
15.09.2006	-26,5	-3,6	2,0	18,5	11,3	0,2
28.09.2006	-41,7	-6,0	6,3	17,5	27,0	0,2
13.10.2006	-65,1	-9,1	8,1	13,5	44,3	0,2
01.11.2006	-48,4	-7,1	8,0	11,8	23,8	0,0
13.11.2006	-39,2	-6,6	13,8	5,9	16,6	0,0
01.12.2006	-62,7	-9,0	9,1	8,4	12,9	0,0
15.12.2006	-52,9	-8,1	11,6	6,7	9,4	2,7
Mittelwert (NS)	-49,0	-7,1				
Mittelwert (NS) Sommer	-45,4	-6,5				
Mittelwert (NS) Winter	-67,5	-9,9				
Mittelwert (GWN)	-56,1	-8,0				
Mittelwert (GWN) Sommer	-43,8	-6,3				
Mittelwert (GWN) Winter	-77,5	-11				

gewichtete Mittelwerte des Winterniederschlags ($\delta^2\text{H}$: -67,5 ‰; $\delta^{18}\text{O}$: -9,9 ‰) und des Sommerniederschlags ($\delta^2\text{H}$: -45,4 ‰; $\delta^{18}\text{O}$: -6,5 ‰) berechnet. Die kumulative Niederschlagsmenge hängt vom Niederschlagsaufkommen und der Beprobungsdauer ab. Die höchsten kumulativen Niederschlagsmengen traten in den Sommermonaten auf. Des Weiteren wurde die isotopische Signatur des Niederschlags mit den Raten der Grundwasserneubildung gewichtet. Der Gesamtmittelwert beträgt danach: $\delta^2\text{H}$: -56,1 ‰; $\delta^{18}\text{O}$: -8,0 ‰, der

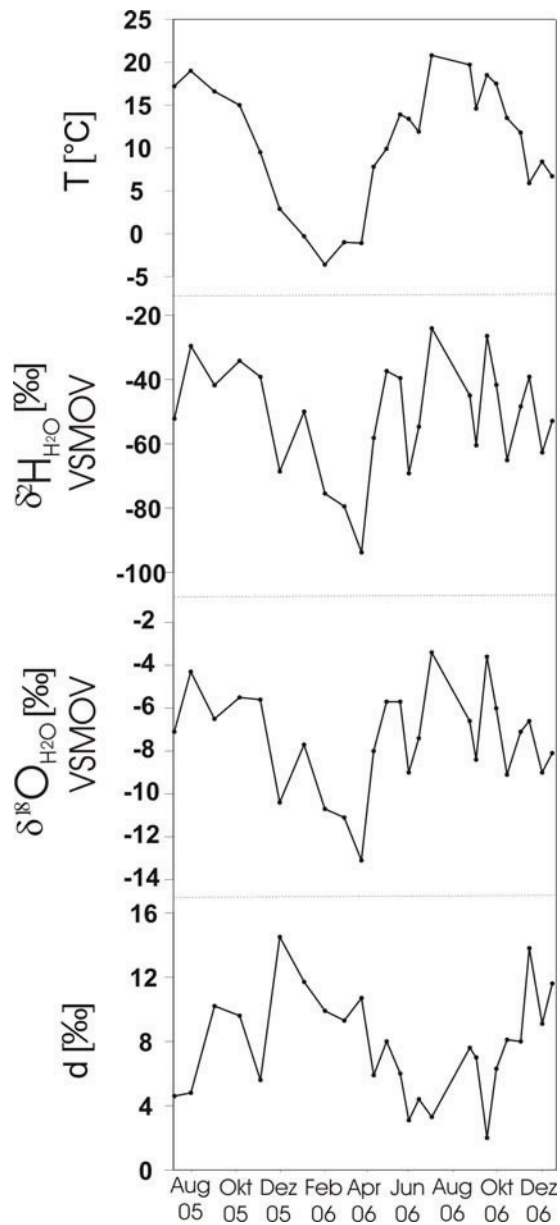


Abb. 28: Verlauf von Lufttemperatur, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ und Deuterium Exzess (d) im Niederschlag von August 2005 bis Dezember 2006

Winterniederschlag $\delta^2\text{H}$: -77,5 ‰; $\delta^{18}\text{O}$: -11,0 ‰ und der Sommerniederschlag $\delta^2\text{H}$: -43,8 ‰; $\delta^{18}\text{O}$: -6,3 ‰.

Die lineare Regression aus den Werten von $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ aller 27 Niederschlagsproben ergibt die Lokale Meteorische Wasser Linie (LMWL) mit der Gleichung: $\delta^2\text{H} = 7,25 \delta^{18}\text{O} + 2,41$ (Abb. 30). Der Korrelationskoeffizient der Regression beträgt 0,97. Der Anstieg der LMWL ist niedriger als der der Globalen Meteorischen Wasserlinie (GMWL) mit $\delta^2\text{H} = 8,17 (\pm 0,07) \delta^{18}\text{O} + 11,17 (\pm 0,65)$ (Rozanski et al., 1993).

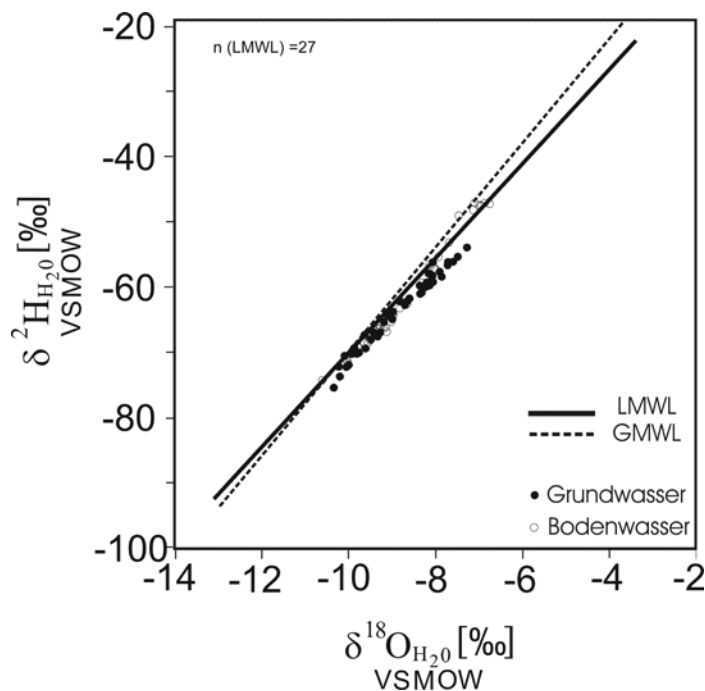


Abb. 29: Die Lokale Meteorische Wasser Linie (LMWL) im Vergleich zur Globalen Meteorischen Wasser Linie (GMWL). Zusätzlich sind die $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Grund- und Bodenwässer des Testfeldes dargestellt.

Grundwasser

Die kumulative Menge der Grundwasserneubildung ist in Tab. 16 dargestellt. Der Zeitraum von Februar 2006 bis April 2006 war durch hohe Raten der Grundwasserneubildung gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu war die Grundwasserneubildung von August 2006 bis Dezember 2006 nahe null.

$\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$

Die Ergebnisse der $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Messungen in den Grundwasserproben (Tab. Anhang 11) sind in Abb. 30 dargestellt. Die Werte für $\delta^{18}\text{O}$ variieren von -7,28 ‰ bis -10,34 ‰ VSMOW und für $\delta^2\text{H}$ von -53,8 ‰ bis -75,3 ‰ VSMOW. Jahreszeitliche Effekte konnten nur in den GWM 3, 6, 7, 8 und 9 untersucht werden, da hier Probenkampagnen im Dezember 2004 und April 2005 durchgeführt wurden. Die saisonale Variabilität beträgt 0,05 ‰ bis 0,81 ‰ ($\delta^{18}\text{O}$) und 0,5 ‰ bis 6,1 ‰ ($\delta^2\text{H}$).

Clusteranalyse

Die Grundwassermessstellen wurden auf der Basis der isotopischen Signaturen in drei Cluster unterteilt (Abb. 31). Der erste Cluster umfasst die GWM: 9, 20, 22 und 24. Der Linkage

Koeffizient (Link. K.) zur Bestimmung der Cluster internen Ähnlichkeit variiert zwischen 0,03 und 3,03. Der zweite Cluster beinhaltet die GWM: 4, 5, 6, 11, 13, 14, 16 und 17 mit einem Link. K. zwischen 0,09 und 9,88. Die GWM 2, 3, 7, 8, 15, 18, 19, 21, 23, 25 und 26 sind in Cluster drei zusammengefasst. Der Link. K. schwankt zwischen 0,01 und 4,83 (Tab. Anhang 12).

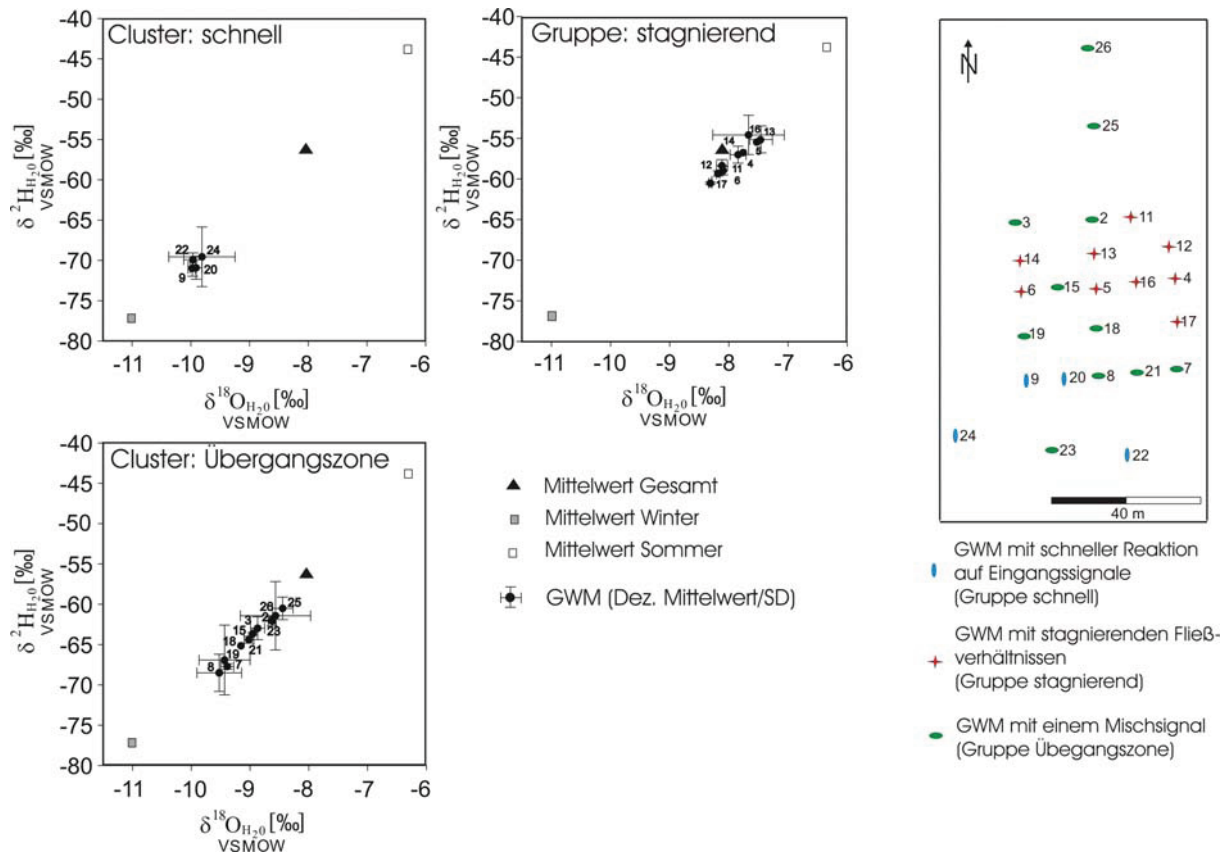


Abb. 30: Die Ergebnisse der Clusteranalyse auf Basis der $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ Werte und des Deuterium Exzess (nicht dargestellt); die Cluster wurden entsprechend der Fließbedingungen des Wassers in "schnell", "stagnierend" und "Übergangszone" benannt. Die $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte der Grundwasserproben sind in Bezug auf die isotopischen Eingangssignale des Niederschlags dargestellt. Der rechte Teil der Abbildung zeigt die Lokaltäten der Messstellen.

$\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$

Die Daten der $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ Analysen im Grundwasser (Tab. Anhang 13) sind in Abb. 32 dargestellt. Die Werte für $\delta^{34}\text{S}$ schwanken zwischen -4,7 ‰ und -1,3 ‰ CDT und für $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ von 1,3 ‰ bis 13,2 ‰ VSMOW. Die Vergleichsprobe 146/2 weist Werte von 17,8 ‰ CDT für $\delta^{34}\text{S}$ und 11,9 ‰ VSMOW für $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ auf. Die Variation der $\delta^{34}\text{S}$ Werte in den einzelnen Messpunkten liegt zwischen 0 ‰ und 0,6 ‰ CDT. Die saisonale Fluktuation der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ Werte ist höher und reicht von 2,9 ‰ bis 10,8 ‰ VSMOW. Der Anteil des aus

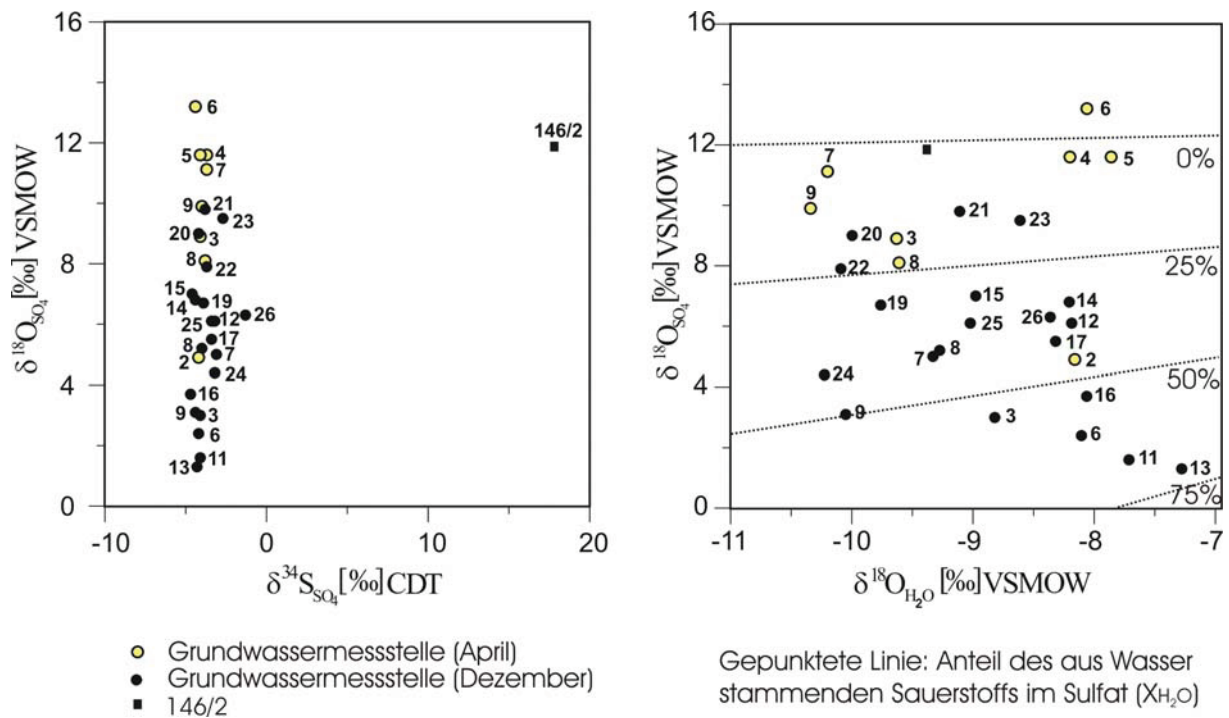


Abb. 31: $\delta^{18}O_{Sulfat}$ vs. $\delta^{34}S_{Sulfat}$ (linkes Diagramm) und $\delta^{18}O_{Sulfat}$ vs. $\delta^{18}O$ (rechtes Diagramm) mit Angabe der X_{H_2O} Werte (Anteil des aus Wasser stammenden Sauerstoffs im Sulfat) im Grundwasser.

Wasser stammenden Sauerstoffs im Sulfat ist als X_{H_2O} dargestellt. Die Werte liegen zwischen 0 und 0,7 (0 -70 % (Abb. 32. S. 95).

Bodenwasser

δ^2H und $\delta^{18}O$

Die Ergebnisse der δ^2H und $\delta^{18}O$ Analysen im Bodenwasser (Tab. Anhang 14) sind in Abb. 33 dargestellt. Die Werte für δ^2H liegen zwischen -71,1 ‰ und -43,4 ‰, während $\delta^{18}O$ Werte von -10,08 ‰ bis -6,62 ‰ aufweist. Auf der Basis dieser Daten wurden saisonale Effekte, Tiefeneffekte und lokale Effekte (Bodenmodifikationen) untersucht. Saisonale Effekte treten in 30 cm Tiefe am deutlichsten auf. Im Juni 2005 variiert die isotopische Signatur in dieser Tiefe zwischen -10,08 ‰ und -8,83 ‰ ($\delta^{18}O$), bzw. -71,1 ‰ bis -62,0 ‰ (δ^2H), während im Januar 2006 Wertebereiche von -7,5 ‰ bis -6,62 ‰ ($\delta^{18}O$) und -48,9 ‰ bis -43,4 ‰ (δ^2H) ermittelt wurden. In 60 cm Tiefe variiert $\delta^{18}O$ von -9,98 ‰ bis -9,11 ‰ im Juni 2005 und von -9,36 ‰ bis -6,98 ‰ im Januar 2006. Deuterium schwankt zwischen -70,1 ‰ und -64,1 ‰ im Juni 2005, bzw. -66,3 ‰ und -47,4 ‰ im Januar 2006. In 100 cm Tiefe reichen die Werte für $\delta^{18}O$ von -9,54 ‰ bis -8,69 ‰ (Juni 2005) und -9,59 ‰ bis -7,72 ‰

‰ (Januar 2006) und für $\delta^2\text{H}$ von $-68,1$ ‰ bis $-62,4$ ‰ (Juni 2005) und $-68,5$ ‰ bis $-53,1$ ‰ im Januar 2006. Unterschiede zwischen den Messpunkten werden insbesondere im Juni 2005 deutlich. Im Kontroll-Plot ist ein klarer Tiefeneffekt mit höheren Werten für $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$

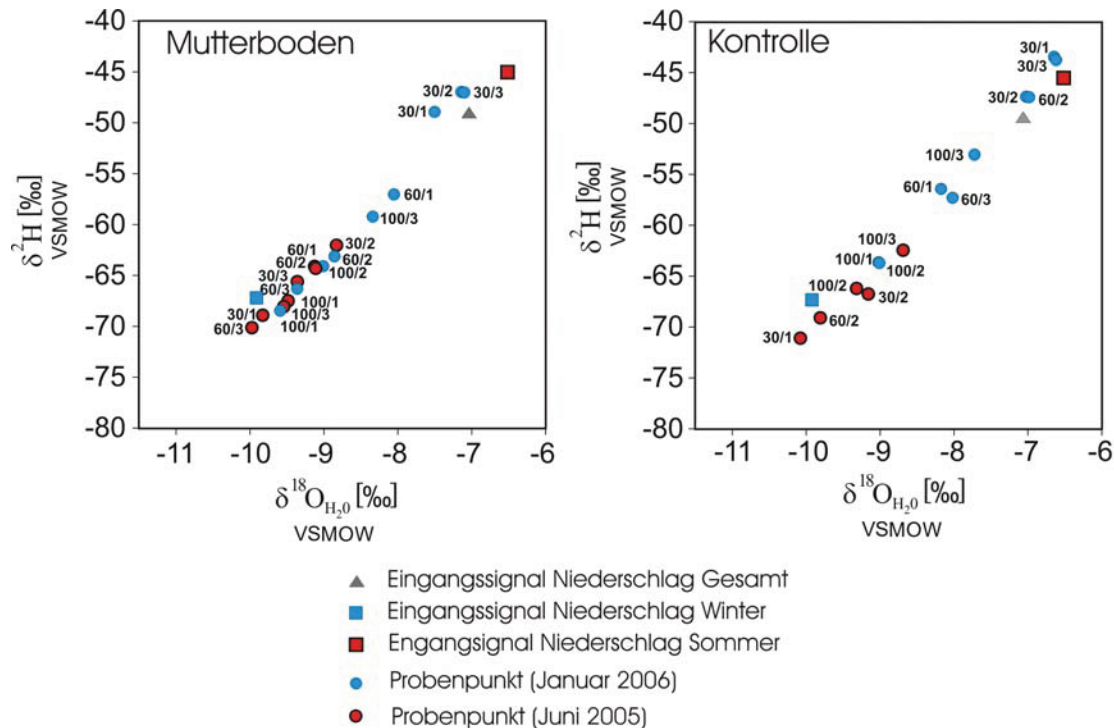


Abb. 32: $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte im Bodenwasser in Bezug auf isotopischen Eingangssignale des Niederschlags

bei zunehmender Tiefe erkennbar. Im Gegensatz dazu ist das Signal im Mutterboden-Plot nahezu konstant. Proben vom Januar 2006 zeigen gleiche Effekte in beiden Messstellen; mit zunehmender Tiefe werden die Werte der isotopischen Komposition niedriger.

Die $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$

Ergebnisse der Analysen von $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ im Bodenwasser (Tab. Anhang 15) sind in Abb. 34 gezeigt. Die Werte für $\delta^{34}\text{S}$ variieren von $-0,8$ bis $-5,9$ ‰ CDT und die Werte für $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ von $-0,1$ bis $-13,5$ ‰ VSMOW. Der Anteil des vom Wasser stammenden Sauerstoffs im Sulfat ($X_{\text{H}_2\text{O}}$) schwankt zwischen 0 ‰ und $71,9$ ‰.

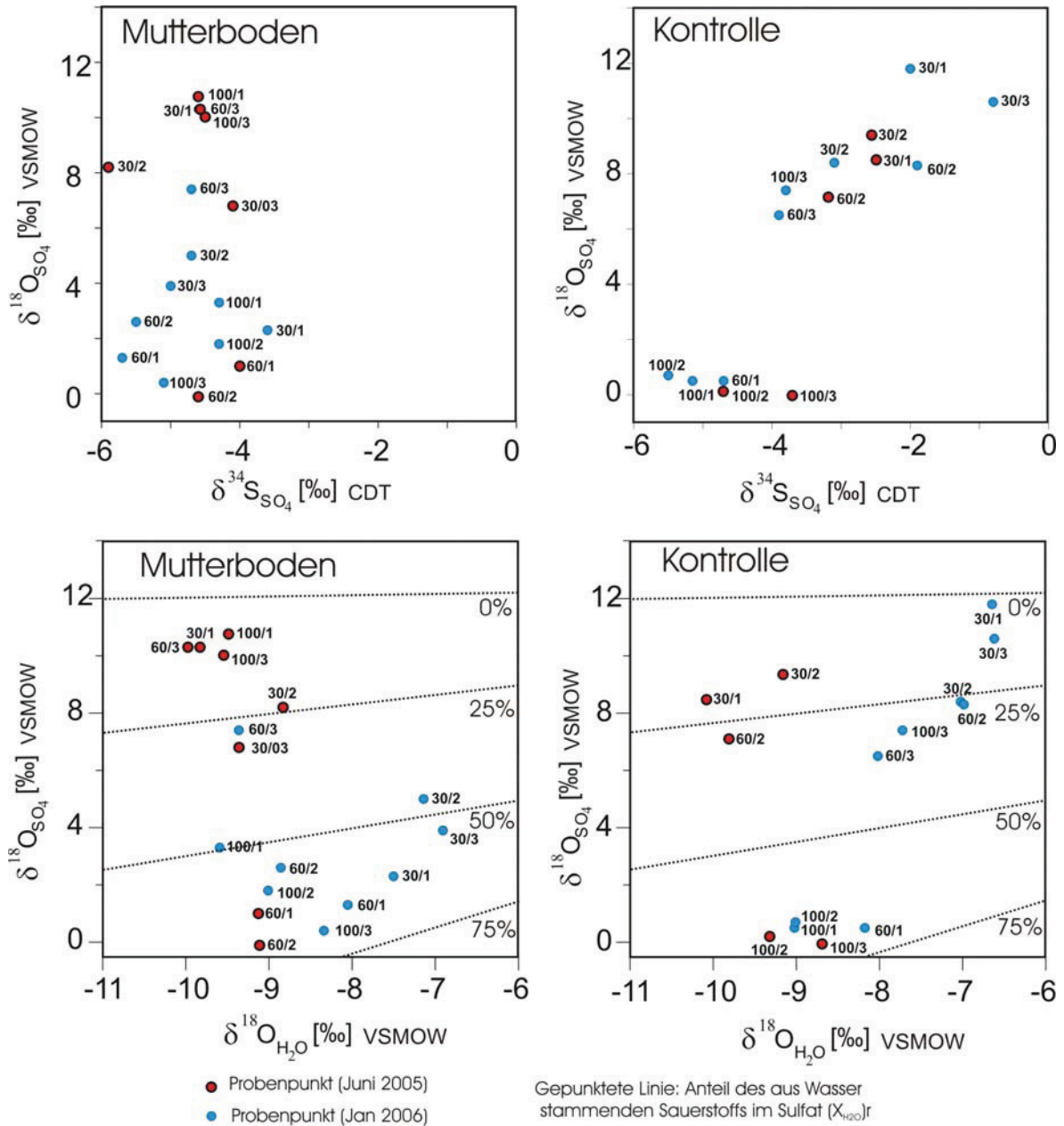


Abb. 33: Werte für $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ vs. $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ (obere Diagramme), sowie $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (untere Diagramme) mit Angabe der $X_{\text{H}_2\text{O}}$ Werte in den Bodenwässern des Mutterboden und Kontroll-Plots.

5.4.4 Diskussion

Niederschlag

Auf der Basis der Werte für $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ im Niederschlag wurde für das Untersuchungsgebiet die Lokale Meteorische Wasserlinie (LMWL) erstellt. Der Anstieg der LMWL (7,25) ist niedriger als der der Globalen Meteorischen Wasserlinie (GMWL: $\delta^2\text{H} = 8,17 (\pm 0,07) \delta^{18}\text{O} + 11,27 (\pm 0,65) \text{‰ VSMOW}$, Rozanski et al., 1993), was die lokalen

Bedingungen für Temperatur, Verdunstung und den Ursprung der feuchten Luftmassen widerspiegelt. Ein Zusammenhang zwischen der Temperatur (Verdunstung) und der isotopischen Signatur im Niederschlag wird deutlich. Dieser Effekt ist bekannt und wurde in diversen Studien untersucht (Gonfiantini, 1965; Gat, 1971; Merlivat, 1979). Typische Sommer- und Wintersignaturen für $\delta^{2}\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ konnten unterschieden werden. Die Gewichtung dieser Werte mit der Niederschlagsmenge ergab die isotopischen Eingangssignale des Niederschlags für Sommer und Winter. Diese Signale wurden als Vergleichswerte für die $\delta^{2}\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Daten im Bodenwasser (nur oberflächennahe Horizonte) für eine (grobe) Abschätzung der Retentionszeit genutzt. Da die Niederschlagsmengen aufgrund der Verdunstung nicht mit den Raten der Grundwasserneubildung korrelieren, wurde das Eingangssignal des Niederschlags für den Vergleich mit Grundwasserproben modifiziert. Hierfür wurden die $\delta^{2}\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte im Niederschlag mit den Raten der Grundwasserneubildung gewichtet.

Grundwasser

Die Daten für $\delta^{2}\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}}$ im Grundwasser wurden mit dem isotopischen Eingangssignal des Niederschlags in Beziehung gesetzt. Die Grundwasserproben liegen leicht unterhalb der LMWL (Abb. 30), was den Niederschlag als Quelle des Grundwassers identifiziert und nur auf leichte Verdunstungseffekte nach den Niederschlagsereignissen im Grundwasser schließen lässt. Um die Aufenthaltszeit des Grundwassers im Aquifer abzuschätzen, wurden die isotopischen Signaturen im Grundwasser mit drei unterschiedlichen Eingangssignalen verglichen; dem gewichteten Mittelwert des Gesamtniederschlags, sowie den gewichteten Mittelwerten, des Sommer- und des Winterniederschlags. Der bestimmende Aspekt ist die relative Position (Abb. 31) der Grundwasserproben in Bezug auf die genannten Eingangssignale des Niederschlags zu einer bestimmten Zeit. Eine saisonale Variation (ein klares Sommer- bzw. Wintersignal) tritt nur in den Messstellen mit einer kurzen Aufenthaltszeit des Wassers auf. Andernfalls nähert sich das isotopische Signal im Grundwasser dem gewichteten Mittelwert des Niederschlags an (Zimmermann et al., 1967; Eichinger et al., 1984; Darling and Barth, 1988). Der Zeitpunkt der Probenahme bestimmt das zu erwartende Signal. Sofern ein deutliches saisonales Signal erkennbar ist, wird im April ein Wintersignal erwartet, während im Dezember noch der Einfluss des Niederschlags aus dem Sommer und Herbst bemerkbar ist. Aquifere mit sehr schneller Resonanz auf Niederschlagsereignisse können im Dezember schon Wintersignaturen aufweisen. Generell

bestimmt der Grad der Durchmischung des Wassers die Dauer der Retentionszeit, wobei eine höhere Durchmischung eine höhere Retentionszeit impliziert. Das Ziel in dieser Arbeit war eine grobe Abschätzung der Dauer der Retentionszeiten oder zumindest eine Einteilung der GWM in Gruppen mit verschiedenen Fließeigenschaften. Die Clusteranalyse resultierte in einer Aufteilung in drei Gruppen. Die erste Gruppe (GWM: 9, 20, 22 und 24) besitzt eine isotopische Zusammensetzung, die sich deutlich vom Mittelwert des Niederschlags unterscheidet (Abb. 31, Cluster „Schnell“) und nahe des gewichteten Wintersignals des Niederschlags liegt. Das deutet auf eine schnelle Markierung der Grundwassersignatur durch Niederschläge hin, was auf kurze Retentionszeiten (< sechs Monate) schließen lässt. Die Messstellen in Aquiferen mit kurzer Retentionszeit befinden sich im Anstrombereich und im südlichen Testfeld. Die zweite Gruppe (GWM: 4, 5, 6, 11, 13, 14, 16 und 17) weist eine isotopische Zusammensetzung nahe des gewichteten Gesamtmittelwerts des Niederschlags auf. Messstellen mit zweifacher Beprobung zeigen eine hohe Konstanz der Werte (Ausnahme: Messstelle 16). Die Werte in Bezug auf die Eingangssignale, sowie die Lokalisation der Messstellen sind in Abb. 31 (Cluster „Stagnierend“) dargestellt. Die Position nahe dem Gesamtmittelwert des Niederschlags und die Konstanz der Werte zu verschiedenen Probezeitpunkten implizieren, dass es sich um Mischwässer mit einer undefinierten Retentionszeit handelt. Die Zeitdauer beträgt mindestens eine Saison, könnte aber auch mehrere Jahre sein. Die Messstellen des Clusters „stagnierend“ befinden sich im zentralen und nördlichen Teil des Testfeldes. Die dritte Gruppe (GWM: 2, 3, 7, 8, 15, 18, 19, 21, 23, 25 und 26) repräsentiert die Proben mit einer Mixsignatur im Vergleich zu den Gruppen „stagnierend“ und „schnell“ (Abb. 31, Cluster „Übergangszone“). Die Messstellen liegen auch räumlich zwischen den Messstellen der anderen Cluster.

Die Aquifere im Anstrom und südlichen Testfeld hatten kurze Retentionszeiten und damit verbunden eine hohe Fließgeschwindigkeit, so dass hier Auswaschprozesse stattfinden können, da gelöste Stoffe schnell wegtransportiert werden können. Im Gegensatz dazu treten im zentralen Testfeld sehr geringe Fließgeschwindigkeiten auf. Das führt zu höheren Schwermetallkonzentrationen in der Wasserphase (s. Kapitel 5.3), da gelöste Schwermetalle nur langsam abtransportiert werden können.

Die leicht negativen Werte (-1,3 ‰ bis -4,7‰ CDT) der Messungen von $\delta^{34}\text{S}$ im Grundwasser lassen auf die Oxidation terrestrischer Sulfide (im Ergebnis: terrestrische Sulfate) als Quelle des Sulfats schließen (Krouse, 1980). In Abb. 35 sind die

Untersuchungsergebnisse im Vergleich zu isotopischen Signaturen verschiedener Sulfate dargestellt. Die Fraktionierung der Isotope bei der Oxidation von Sulfiden zu Sulfaten ist

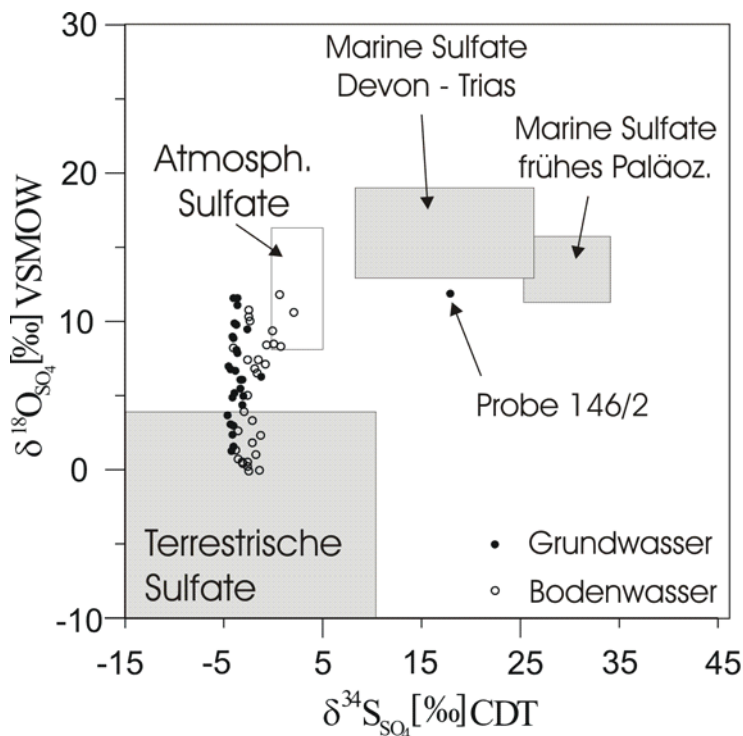


Abb. 34: $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ Darstellung der Grund- und Bodenwässer im Vergleich zu generellen isotopischen Signaturen verschiedener Sulfate nach Clark und Fritz (1997), geändert. Werte für atmosphärisches Sulfat stammen aus Pichlmayer und Blochberger (1994), Mayer et al. (1995) und Einsiedl et al. (2009).

in Sulfiden im Bereich von $-10,1$ ‰ bis $-0,3$ ‰ ermittelten. In den untersuchten Proben gab es keine Hinweise für aktuell stattfindende bakterielle Reduktion von Sulfaten. Solche Prozesse führen zu leichten isotopischen Signaturen, würden jedoch eine, im Vergleich zu den Beobachtungen, viel stärkere lokale Fraktionierung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bedingen (Knöller et al., 2004, 2008). Die Lösung paläozoischer Evaporite kann als Sulfatquelle ausgeschlossen werden, da solche Prozesse in höheren $\delta^{34}\text{S}$ Werten im Bereich von $+10$ bis $+35$ ‰ resultieren (Clark und Fritz, 1997; Einsiedl et al., 2009). Eine weitere potenzielle Quelle für Sulfat stellt die atmosphärische Ablagerung dar. In Deutschland variieren die $\delta^{34}\text{S}$ Werte für atmosphärisches Sulfat zwischen 0 ‰ und 5 ‰ (Pichlmayer und Blochberger, 1994) und sind somit geringfügig höher als in den untersuchten Proben. Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ Werte im Niederschlag variieren in Zentraleuropa zwischen 7 ‰ und 17 ‰ VSMOW (Mayer et al., 1995; Einsiedl et al., 2009). Der Sulfatgehalt im Niederschlag ist dabei sehr gering (1 mg/L Einsiedl et al., 2009, < 10 mg/L Bozau et al., 2000) im Vergleich zu den gemessenen Sulfatgehalten im Grundwasser ($2,5$ g/L bis $14,5$ g/L), so dass der Einfluss atmosphärischen Sulfats vernachlässigbar ist.

vernachlässigbar gering (Toran und Harris, 1989; Rye et al., 1992). Ein Vergleich der Messwerte mit dem isotopischen Signal der Ausgangssulfide war in dieser Studie nicht möglich. Die $\delta^{34}\text{S}$ Werte primärer Sulfide können variieren, in verschiedenen Studien wurden aber generell negative Werte gemessen. Smuda et al. (2008) fanden $\delta^{34}\text{S}$ Werte in primären Sulfiden zwischen $-6,7$ ‰ und $1,7$ ‰, Migaszewski et al. (2008) beschreiben $\delta^{34}\text{S}$ Werte in Sulfiden zwischen $-25,4$ ‰ und $2,5$ ‰, während Dold und Spangenberg (2005) $\delta^{34}\text{S}$ Werte

Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der Grundwässer auf dem Testfeld sind annähernd gleich groß und unterscheiden sich deutlich von denen der Vergleichsprobe (146/2), die von Bergbautätigkeiten unbeeinflusst ist (Abb. 32, Abb. 35). Auf dem Testfeld kann die Sulfidoxidation als der dominierende Prozess der Sulfatbildung angesehen werden. Die Elution des Haldenmaterials während der aktiven Nutzung der Halde führte zum Eintrag des Sulfats ins Grundwasser der Gessenwiese. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die verwendete Schwefelsäure die $\delta^{34}\text{S}$ Werte beeinflusst hat. Isotopiedaten der verwendeten Säure stehen nicht zur Verfügung, [Smuda et al. \(2008\)](#) ermittelten jedoch $\delta^{34}\text{S}$ Werte in Schwefelsäure, die im Bereich primärer Sulfide liegen.

Da die Oxidation von Sulfiden als Quelle des Sulfats angenommen werden kann, ist die Varianz der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Werte (0 ‰ bis 12 ‰) auf unterschiedliche Anteile beim Einbau des aus Wasser stammenden Sauerstoffs in das Sulfatmolekül zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der isotopischen Anreicherungs-faktoren für den Einbau von Sauerstoff aus Luft bzw. Wasser in das Sulfatmolekül ist ein potenzieller Wertebereich von -6 bis + 10,5 ‰ für $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ gegeben. Höhere Werte können durch eine zusätzliche Fraktionierung während der Lösung sekundärer Sulfate durch atmosphärisches Wasser hervorgerufen werden ([Knöller et al. 2004](#)). Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ Werte spiegeln sich in den Ergebnissen zur Berechnung der Fraktion des aus Wasser stammenden Sauerstoffs im Sulfat ($X_{\text{H}_2\text{O}}$) wider. Niedrige Werte (< 25 %) stehen im Untersuchungsgebiet für eine Alteration des isotopischen Signals der primären Sulfate durch Lösung sekundärer Sulfate durch atmosphärisches Wasser. Niedrige $X_{\text{H}_2\text{O}}$ Werte treten im Anstrom und südlichen Testfeld auf, während im zentralen und nördlichen Testfeld hohe $X_{\text{H}_2\text{O}}$ auftreten. Dieses Ergebnis geht mit dem Grundwasserfließmodell des Gebietes konform.

Bodenwasser

Die isotopische Signatur ($\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$) des Bodenwassers liegt nahe der LMWL (Abb. 30). Dies bedeutet, dass atmosphärischer Niederschlag die Quelle des Bodenwassers darstellt und die interne Verdunstung innerhalb des Bodenprofils gering ist. [Sracek et al. \(2004\)](#) fanden Evaporationslinien für poröse Bodensubstrate mit einem Anstieg von 2,4 der deutlich niedriger als der der LMWL (7,02) ihrer Studie war. In der vorliegenden Untersuchung sollten die Retentionszeiten des Bodenwassers innerhalb der Bodenprofile abgeschätzt werden. Die Beprobung fand um sechs Monate Zeit versetzt statt, um verschiedene

Eingangssignale des Niederschlags als Vergleichswerte für die Bodenwässer nutzen zu können. Treten klare Sommer oder Wintersignale im Bodenwasser auf, kann man die Retentionszeit abschätzen. Mischsignale können zeitlich nicht eingeordnet werden, doch ist davon auszugehen, dass ein höherer Mischungsgrad mit höheren Retentionszeiten im Zusammenhang steht.

Aufgrund der unterschiedlichen Bodenaufträge der Messplätze ist eine getrennte Betrachtung beider Lokalitäten vorteilhaft. Die Werte für $\delta^{2}\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ im Kontroll-Plot zeigen in 30 cm Tiefe einen deutlichen saisonalen Effekt mit einer Verzögerung des isotopischen Signals um drei bis sechs Monate (Januar Proben zeigen eine Sommer Signatur, Juni Proben eine Wintersignatur, Abb. 33). In 60 cm Tiefe ist dieser Effekt durch einen höheren Vermischungsgrad weniger ausgeprägt, was auf höhere Retentionszeiten schließen lässt. In 100 cm Tiefe weist das Signal einen hohen Mischungsgrad mit sehr geringer saisonaler Variation auf. Effekte dieser Art beschreiben auch [Gazis et al. \(2004\)](#), die deutliche Reaktionen auf Eingangssignale in Bodenprofilen nur bis 50 cm Tiefe (Ausnahmen bildeten bevorzugte Fließwege) nachweisen konnten. Es wird deutlich, dass die Mischsignale nahe des gewichteten Wintersignals des Niederschlags liegen. Das heißt, dass Bodenwasser bevorzugt während der Wintermonate gebildet wird. Einige Inhomogenitäten im Fließsystem werden aus den Daten deutlich. Messpunkt 60/2 (Kontroll-Plot) weist einen höheren Einfluss atmosphärischen Oberflächenwassers, analog zum 30 cm-Horizont auf. Die verschobene Signatur der Januarprobe im Punkt 100/3 könnte auf bevorzugte Fließwege von der Oberfläche aufgrund einer fehlerhaften Installation des Probensammlers zurückzuführen sein.

Im Mutterboden-Plot ist in 30 cm Tiefe im Januar 2006 ein Sommersignal aufgetreten, was eine Retentionszeit von drei bis sechs Monaten analog zum Kontroll-Plot impliziert. In 60 cm und 100 cm Tiefe ist die Sommersignatur weniger ausgeprägt, da der Mischungsgrad des Wassers höher ist und zusätzlich Grundwassereintritte stattfanden. In den Proben vom Juni ist kein ausgeprägter Tiefeneffekt erkennbar, was darauf schließen lässt, dass das Bodenwasser durchmischt wurde. Der Grund hierfür liegt in aufsteigenden Grundwässern bis in die Nähe der Oberfläche, was zu einer wesentlichen Beeinflussung des Bodenwassers führte.

Die isotopische Zusammensetzung des gelösten Sulfats impliziert Sulfidoxidation als Quelle des Sulfats (analog zum Grundwasser). Diese Signatur ist durch die Lösung sekundärer Sulfate durch atmosphärisches Wasser überprägt worden. Der atmosphärische Einfluss

(erhöhte $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ Werte) ist in 30 cm und 60 cm deutlich, hingegen in 100 cm Tiefe kaum noch nachweisbar.

Trotz der hohen Komplexität der isotopischen Daten des Mutterboden-Plots (Einfluss von Grundwasser) wird ein Aspekt deutlich; im Januar sind in 30 cm Tiefe relativ hohe Werte für $X_{\text{H}_2\text{O}}$ (etwa 50 %) festgestellt worden, was auf einen auffällig geringen Oberflächeneinfluss hinweist. Möglicherweise ist die Sauerstoffverfügbarkeit durch Abbauprozesse organischen Materials verringert worden. Die Proben 60/1 und 60/2 besitzen konstant hohe Werte für $X_{\text{H}_2\text{O}}$ (50 – 70 %) in beiden Probenkampagnen. Daraus kann man folgern, dass es an diesen Probenpunkten während der Untersuchung keine bedeutenden atmosphärischen Einflüsse gab. Die Werte nahe Null für $X_{\text{H}_2\text{O}}$ in 100 cm Tiefe im Juni sind auf Grundwassereintritte (mit hohem Anteil frischen Niederschlagwassers) zurückzuführen.

5.4.5 Zusammenfassung

Der Vergleich der isotopischen Signaturen in Grund- und Bodenwässern mit Eingangssignalen des Niederschlagwassers (gewichteter Sommermittelwert, gewichteter Wintermittelwert) wurde für die Untersuchung des Fließsystems des Testfeldes Gessenwiese, sowie einer Abschätzung von Transport/Retentionszeiten der Wasserphase genutzt. Der Grundwasserfluss unterscheidet sich wesentlich in zwei Gebieten mit einer Übergangszone dazwischen. Der Anstrom und das südliche Testfeld sind durch kurze Transportzeiten für das Grundwasser (weniger als sechs Monate) gekennzeichnet, während die Retentionszeiten im zentralen und nördlichen Testfeld deutlich länger sind. Das zentrale und nördliche Testfeld weisen nahezu stagnierende Fließbedingungen auf, wodurch der Abtransport des Wassers verzögert wird. Die ^{34}S -Isotopie des gelösten Sulfats deutet auf Sulfidoxidation (in diesem Fall die Elution des Haldenmaterials während der Haldennutzung) als Quelle des Sulfats in den Grund- und Bodenwässern der Gessenwiese hin. Das isotopische Signal wurde insbesondere im Anstrom und südlichen Testfeld, sowie in 30 cm Tiefe der Bodenwasserprofile durch die Lösung von Sulfaten durch atmosphärisches Wasser überprägt. In den Bodenwasserprofilen ist eine deutliche saisonale Variation von $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ nur in 30 cm Tiefe nachweisbar, mit Retentionszeiten des Wassers von drei bis sechs Monaten in diesem Horizont. In 60 cm Tiefe ist dieser Effekt deutlich geringer ausgeprägt und in 100 cm fast vollständig verschwunden. Das heißt, dass in diesen Horizonten längere Retentionszeiten mit höheren Vermischungsgraden der Wässer anzunehmen sind. Im Mutterboden-Plot

konnten Grundwassereintritte nachgewiesen werden, die zu einer wesentlichen Änderung der isotopischen Zusammensetzung der Bodenwässer führten.

5.5 Transfer von Schwermetallen in Pflanzen

5.5.1 Einleitung

Im Feldversuch und Experimenten in Kleinlysimetern wurde das Aufnahmeverhalten von Pflanzen an Schwermetallen und Radionukliden auf kontaminierten Bodensubstraten untersucht. Besonderes Augenmerk galt dabei der Aufnahme der Seltenen Erden Elemente (SEE) und deren Fraktionierungsmustern. Hierbei wurden Fraktionierungsvorgänge während des Übergangs Boden-Pflanze, sowie innerhalb der einzelnen Pflanzenkompartimente (Wurzel-oberirdischer Pflanzenteil) untersucht. Wichtiger Bestandteil der Studie war das Wirken der SEE in Bezug auf andere Schwermetalle oder Nährstoffe, um die Rolle der SEE hinsichtlich der pflanzenphysiologischen Funktionen zu verstehen. Ein zweiter Schwerpunkt bestand in der Erforschung der Wirksamkeit von Phytoremediationstechniken unter Nutzung von Bodenaufträgen (Kompost und Mutterboden) und dem Einsatz mikrobiologischer Verfahren wie der Verwendung von Mykorrhiza und an Schwermetallstress adaptierte Streptomyzeten (Bodenbakterien). In den Pflanzenexperimenten wurden die Arten *Festuca rubra* (Familie: *Poaceae* – Süßgräser), *Melilotus albus* (Familie: *Fabaceae* – Hülsenfrüchtler) und *Helianthus annuus* (Familie: *Asteraceae* – Korbblütler) verwendet.

Phytoremediation

Unter dem Begriff der Phytoremediation versteht man Verfahren, bei denen Pflanzen zur Dekontamination belasteter Böden eingesetzt werden (Tsao, 2003; McIntyre, 2003). Der Einsatz von Phytoremediationstechniken zur kostengünstigen Sanierung von mit Schwermetallen belasteten Standorten ist in der Literatur umfangreich beschrieben (z.B. Ghosh und Singh, 2005; Tabak et al., 2005; Hazen und Tabak, 2005, Hullebusch et al., 2005). Abhängig von Schadstofftyp und Sanierungsziel werden verschiedene Phytoremediationsverfahren eingesetzt (Cunningham et al., 1995). Zu den bedeutsamsten Techniken in der Anwendung von Pflanzen in der Problematik der Schwermetallkontamination zählt die Phytoextraktion, d.h. der Entzug von Schwermetallen aus dem Boden durch Aufnahme in die Pflanzen und Akkumulation im oberirdischen

Pflanzenteil, wobei die Kontaminanten durch das Ernten der Pflanzen dem System entzogen werden (Ernst, 2005). Eine weitere verbreitete Strategie ist die Phytostabilisierung, welche auf eine Verringerung der Mobilität der Schwermetalle abzielt (Berti und Cunningham, 2000). Anwendungsbeispiele zur Phytoextraktion (u.a. Lasat, 2000; Nasciminto und Xing, 2006; van Nevel et al., 2007), wie auch zur Phytostabilisierung (u.a. Misra und Chaturvedi, 2007; Tandy et al., 2008; Alvarenga et al., 2009) sind in mehreren Studien beschrieben.

SEE in Pflanzen

Untersuchungen zu SEE in Pflanzen werden verstärkt seit den 1990er Jahren mit der Verbesserung der Analysetechnik (Einsatz von ICP-MS) durchgeführt. Überblicksarbeiten zu SEE in Pflanzen gaben u.a. Wyttenbach et al. (1998), Tyler (2004) und Liang et al. (2008). Ein Schwerpunktland von Untersuchungen zu SEE in Pflanzen ist China, da hier SEE seit Jahrzehnten in Düngemitteln zum Einsatz kommen (Diatloff et al., 1996; Pang et al., 2002; Xu et al., 2002) und damit Anlass zu Studien über die Wirkung der SEE in Pflanzen gaben. Positive Auswirkungen der SEE auf die Pflanzenproduktion sind beispielsweise in Form von besserem Pflanzenwachstum (Buckingham et al., 1999), verlängerten Wurzeln bei Mais (Diatloff et al., 1995c), erhöhtem Chlorophyll-Gehalt in Spinat (Hong et al., 2002) oder erhöhter Kornproduktion bei Reis (Xie et al., 2002) beschrieben. Tyler (2004) weist darauf hin, dass neben positiven Effekten auch negative Effekte oder keine Effekte durch den Einsatz der SEE auftreten. Dies ist besonders dann der Fall, wenn SEE in höheren Konzentrationen oder über einen längeren Zeitraum eingesetzt wurden (Tyler, 2004; Hu et al., 2002; Diatloff et al., 1999).

SEE-Untersuchungen wurden in erster Linie an Nutzpflanzen, wie z.B. Mais (Xu et al., 2003), Sojabohnen (Nakamaru et al., 2006), Rettich (Tagami und Uchida, 2006; Semhi et al., 2009) oder Weizen (Hu et al., 2002; Ding et al., 2006), aber auch Wildpflanzen wie Farn (Ichihashi et al., 1992; Wyttenbach et al., 1998) oder Bäumen (Wyttenbach et al., 1998) durchgeführt. Das Aufnahmeverhalten der SEE ist sehr spezifisch für einzelne Arten (Wang et al., 1997; Wyttenbach et al., 1998), weshalb ein Zusammenhang zwischen SEE-Aufnahme/Fraktionierung und Pflanzenphysiologie artenspezifisch untersucht werden sollte. Die (möglichen) Mechanismen zur SEE-Fraktionierung sind umfassend in Ding et al. (2007) und Liang et al. (2008) beschrieben. Demnach gelangen SEE durch Diffusion aus dem Boden in die Wurzeln. Die Bioverfügbarkeit der Ionen hängt dabei von dynamischen Prozessen in

der Rhizosphäre ab, wobei das Vorhandensein verschiedener organischer Liganden (organische Säuren) die Aufnahme der SEE in die Wurzel steuert und zu Fraktionierung der SEE führen kann. Daneben können die physikochemischen Verhältnisse im Boden (pH, Redoxpotenzial) und anorganische Ionen in der Rhizosphäre für Fraktionierungsprozesse verantwortlich sein (Liang et al. (2008)). Innerhalb der Wurzel können SEE in drei Formen auftreten: (1) SEE-Ionen sind an den Zellwänden des Apoplasts in Verbindung mit Karboxylgruppen fixiert, (2) SEE sind in den Lücken zwischen den Zellen in Verbindung mit Phosphaten präzipitiert und (3): SEE sind an den Zellmembranen adsorbiert. Unterschiedliche Präferenzen der einzelnen SEE zu diesen drei Formen können eine Fraktionierung bewirken (Liang et al. (2008)). Der Transport der SEE in die oberirdischen Pflanzenteile kann ebenfalls zu einer Fraktionierung der SEE führen. Gründe hierfür liegen wiederum in Prozessen wie Komplexierung mit organischen Liganden, Adsorption an Zellwänden und Präzipitationsvorgänge in Verbindung mit Phosphaten. Das Xylem als Haupttransportweg für SEE weist neben hohen Gehalten an Phosphaten und organischen Säuren auch eine hohe Kationen-Austauschkapazität an den Zellen des Xylems auf (Liang et al., 2008).

5.5.2 Material und Methoden

Pflanzversuche auf dem Testfeld Gessenwiese

Die Pflanzversuche wurden auf drei Hauptplots (12 x 12 m) mit verschiedenen Bodenvarianten durchgeführt; (1) Kompost: K-Plot, (2) Mutterboden: MB-Plot und (3) Kontrollplot: C-Plot (unverändert). Die Bodenaufträge waren nach dem Auftragen im Jahr 2004 etwa 10 – 15 cm mächtig. Vor jeder neuen Vegetationsperiode wurden die Plots bis in 15 cm Tiefe umgegraben. Dabei kam es teilweise zu einer Vermischung mit kontaminiertem Substrat.

Die Hauptplots wurden für die zusätzliche Anwendung mikrobiologischer Behandlungstechniken in jeweils 9 Subplots unterteilt. Dabei werden drei verschiedene Varianten mit jeweils drei Wiederholungen (drei Subplots) eingesetzt Tab. 18.

Tab. 18: Behandlungsvarianten und Bezeichnungen der Subplots für die Pflanzversuche

	Streptomyzes + Mykorrhiza (MS)	Mykorrhiza (M)	Kontrolle (C)
Kompost (K-Plot)	K MS1, K MS2, K MS3	K M1, K M2, K M3	K C1, K C2, K C3
Mutterboden (MB-Plot)	MB MS1, MB MS2, MB MS3	MB M1, MB M2, MB M3	MB C1, MB C2, MB C3
Kontrolle (C-Plot)	C MS1, C MS2, C MS3	C M1, C M2, C M3	C C1, C C2, C C3

Als Mykorrhiza-Präparat wurde der Endomykorrhizapilz *Glomus intraradices* von AMYKOR (Deutschland) in Verbindung mit Blähton eingesetzt. Das Präparat beinhaltet 110 infektiöse Einheiten/ml Blähtonsubstrat. Bei den eingesetzten Streptomyzeten handelte es sich um die Stämme *Streptomyces tendae* und *Streptomyces acidiscabies*, die tolerant gegenüber Schwermetallen sind (Amoroso et al., 2000). Die Bakteriensuspensionen wurden am Hans-Knöll-Institut (HKI) Jena produziert und sind jeweils am Tag der Fertigstellung inokuliert worden. Die Trockenbiomassen der Bakteriensuspensionen betragen 11,4 g/l für *Streptomyces tendae* und 8,9 g/l für *Streptomyces acidiscabies* (Angaben für 2006).

In Folgenden sind die Versuchsanordnungen auf dem Testfeld für die einzelnen Vegetationsperioden aufgeführt.

2005

Festuca rubra und *Melilotus albus* wurden in Form einer Saatmischung (Rieger Saatgut) per Handausstreuung auf die Oberfläche der Testplots ausgesät. Pro Subplot (16 m²) wurden 80 g Saatgut verwendet. Die mikrobiologischen Behandlungen erfolgten auf allen Hauptplots (Böden) nach dem Schema: (1) Kontrollvariante (C): keine Behandlung; (2) Mykorrhiza (M): 1 l Mykorrhizapräparat; (3) Mykorrhiza + Streptomyzes (MS): 1 l Mykorrhiza + 20 l Bakteriensuspension. Die Behandlung mit Mykorrhiza und Streptomyzes erfolgte 5 Tage nach der Aussaat.

2006

Die Hauptplots Kompost (K-Plot) und Mutterboden (MB-Plot) wurden vor der Aussaat mit einer Bodenfräse etwa 15 cm tief umgegraben und durch Ausharken von Pflanzenresten

befreit. Der Kontrollplot wurde unverändert gelassen, wurde aber erneut mit der mikrobiologischen Behandlung versehen.

Festuca rubra und *Melilotus albus* kamen als Saatmischung (80 g/Subplot) auf Mutterboden- und Kompost-Plot. Auf dem Kontroll-Plot wurde die Vegetation der Saison 2005 (nur *Festuca rubra*) unverändert gelassen. Da auch inaktive Bakterien eine Kohlenstoffquelle darstellen können, wurde 2006 eine Modifikation der Versuchsanordnung durchgeführt. Die Variante Mykorrhiza (M) wurde zusätzlich mit einer Suspension behandelt, die autoklavierte Bakterien enthielt. Das Behandlungsschema war wie folgt: (1) Kontrollvariante (C): keine Behandlung; (2) Mykorrhiza (M): 1 l Mykorrhiza + 20 l Suspension autoklavierter Bakterien; (3) Mykorrhiza + Streptomyces (MS): 1 l Mykorrhiza + 20 l Bakteriensuspension.

Auf dem Kontrollplot wurden die Behandlungen lediglich aufgebracht, während diese auf Mutterboden- und Kompost-Plot ca. 5 cm tief eingearbeitet wurden. Die Behandlung mit Mykorrhiza und Streptomyces erfolgte 7 Tage nach der Aussaat.

2007

Alle Plots wurden vor der Aussaat mit der Bodenfräse bis 15 cm Eindringtiefe umgegraben. Aus Mutterboden- und Kompost-Plot wurde die Restbiomasse ausgeharkt, im Kontroll-Plot wurde die nur geringfügig vorhandene Restbiomasse nicht entfernt.

Helianthus annuus (Sorte „Peredovick“; Revierberatungsstelle Wolmersdorf) wurde als Monokultur ausgesät (ca. 400 g/Subplot) und ca. 3 cm tief eingeharkt. Um mögliche Effekte des verwendeten Blähtons bzw. der Kohlenstoffquelle der Bakterien gleichzuschalten, wurde die Kontrollvariante mit reinem Blähton und einer Suspension autoklavierter Bakterien behandelt. Die mikrobiologischen Behandlungen erfolgten nach dem Schema: (1) Kontrollvariante (C): 1 l Blähton + 20 l Suspension autoklavierter Bakterien; (2) Mykorrhiza (M): 1 l Mykorrhiza + 20 l Suspension autoklavierter Bakterien; (3) Mykorrhiza + Streptomyces (MS): 1 l Mykorrhiza + 20 l Bakteriensuspension.

2008

Alle Plots wurden vor der Aussaat bis 15 cm Eindringtiefe umgegraben und von der Restbiomasse durch Ausharken befreit.

Helianthus annuus (Sorte „Peredovick“; Revierberatungsstelle Wolmersdorf) wurde als Monokultur ausgesät. Dafür wurden 3 cm tiefe Furchen gezogen (Abstand: 35 cm) und mit 3 g Samen pro Meter Furchenlänge bestellt. Die mikrobiologischen Behandlungen erfolgten nach dem Schema: (1) Kontrollvariante (C): 2 l Blähton + 20 l Suspension autoklavierter Bakterien; (2) Mykorrhiza (M): 2 l Mykorrhiza + 20 l Suspension autoklavierter Bakterien (3) Mykorrhiza + Streptomyces (MS): 2 l Mykorrhiza + 20 l Suspension lebender Bakterien.

Kleinlysimeterversuche

Die Versuche in den Kleinlysimetern wurden durchgeführt, um die Effekte der mikrobiologischen Behandlungsmethoden unter besser kontrollierten Bedingungen (homogenisiertes Bodenmaterial) zu untersuchen. Die Kleinlysimeter sind mit Bodensubstrat befüllte zylindrische Gefäße (Durchmesser 20 cm, Länge 50 cm), die auf der Unterseite einen Abfluss besitzen und auf der Oberseite mit Pflanzen bestückt werden. Als Befüllung wurde homogenisiertes Substrat des Kontroll-Plots genutzt.

2005

Analog zu den Feldversuchen wurde eine Saatmischung aus *Festuca rubra*/*Melilotus albus* auf jedem Lysimeter benutzt und in jeweils fünf Wiederholungen mit folgenden Behandlungen versehen: (1) Streptomyces/Mykorrhiza (MyS 1-5) mit 150 ml Suspension (enthält die Stämme *Streptomyces tendae* und *Streptomyces acidiscabis*); Mykorrhiza (My 1-5) und Kontrolle (CB 1-5). Die Kontrollvariante wurde mit Blähton versehen, um mögliche Effekte des Blähtons in den übrigen Varianten auch im Kontrollplot zu produzieren. Das Mykorrhizapräparat/Blähton wurde dem Substrat während der Homogenisierung (1 l Blähton/mykorrhizierter Blähton auf 50 l Substrat) zugesetzt. Die Bakterienkulturen wurden fünf Tage nach der Aussaat aufgegossen. Die Vegetationsdauer betrug 3 Monate.

2007

Auf jedem Lysimeter wurden 10 Stück Samen von *Helianthus annuus* etwa 3 cm tief gesät. Die Vegetationsdauer betrug 3 Monate.

Als Bodensubstrat diente homogenisiertes Material des Kontroll-Plots, welches während der Homogenisierung mit Mykorrhiza/Blähton oder reinem Blähton (Kontrollvariante) versetzt wurde (1 l Blähton/mykorrhizierter Blähton auf 50 l Substrat). Es wurden 15 Lysimeter mit dem Material befüllt, um jeweils 5 Lysimeter mit drei verschiedenen mikrobiologischen Varianten zu behandeln: (1) Kontrolle (CB 1-5): Blähton + Suspension autoklavierter Bakterien (150 ml); (2) Mykorrhiza (CMy 1-5): Mykorrhiza + Suspension autoklavierter Bakterien (150 ml), (3) Mykorrhiza + Streptomyces (CMyS 1-5): Mykorrhiza + Suspension Bakterien (150 ml).

Ermittlung der Biomasse

Die oberirdische Biomasse wurde komplett abgeerntet und vor Ort gewogen (Feuchtbioasse, Messgenauigkeit = 1 g). Ein Teil der Biomasse wurde für die Bestimmung der Trockenbiomasse abgetrennt und im Trockenschrank bei 105 °C für 12 h getrocknet. Das ermittelte Verhältnis aus Trockenbiomasse/Feuchtbioasse der Teilprobe wurde für die Berechnung der Gesamtbioasse verwendet. Zur Gesamtbioasse gehören alle Pflanzenarten, die auf den Testplots wuchsen.

Ernte/Reinigung der Pflanzenproben zur Analyse der Elementgehalte

Die Pflanzen wurden per Hand geerntet bzw. ausgegraben. Von *Festuca rubra* wurden drei bis fünf Grasbüschel (Individuenzahl zwischen 10 und 30) zu einer Probe zusammengefasst. Bei *Melilotus albus* und *Helianthus annuus* besteht jede Probe aus 5 Einzelindividuen. Der Wurzelbereich wurde vorsichtig von Bodenmaterial befreit, ehe die Proben ins Labor transportiert wurden. Die erste Reinigungsstufe (Vorreinigung) erfolgte mit Leitungswasser, die Hauptreinigung mit entionisiertem Wasser. Im Anschluss wurden die Wurzeln im Ultraschallbad (entionisiertes Wasser) einem dritten Waschgang unterzogen. Die Proben wurden bei 105 °C über 12 h getrocknet.

Die Probenzerkleinerung (Aufmahlen) erfolgte mit einer Zentrifugalmühle ZM100 (Retsch) mit Edelstahlsieb (Maschenweite = 0,5 mm) für *Festuca rubra* und *Melilotus albus*, sowie

Titansieb (Maschenweite = 0,5 mm) für *Helianthus annuus*. Die Proben wurden in geschlossenen PE (Polyethylen) Gefäßen bis zum Aufschluss aufbewahrt.

Aufschlussverfahren

Die Probenaufschlüsse (Einwaage ca. 0,200 g Trockenmasse) erfolgten mit 5 ml 65 % HNO₃ (Suprapur, Merck) unter Nutzung eines Mikrowellen-Druckaufschlussystems Mars 5 (CEM) bei 180 °C über 15 min (zusätzlich Aufheizphase: 15 min, Abkühlphase: 60 min). Vor dem Start der Aufschlussprozedur wurden die mit Säure versetzten Proben für 12 h zur Vorreaktion stehen gelassen. Die Proben wurden anschließend in kalibrierte 25 ml PMP Kolben (Vitalab) überführt und mit Reinstwasser auf 25 ml aufgefüllt. Im Anschluss wurden die Proben (*Festuca rubra* und *Melilotus albus*) gefiltert (Papierfilter 84 g/m², Sartorius stedim) und bis zur Analyse in HDPE Gefäßen aufbewahrt. Die Proben von *Helianthus annuus* wurden anstelle der Filtration für 10 min zentrifugiert (3000 U/min, Multifuge 3L, Heraeus).

Analytik

Die Hauptkationen (Al, Ca, Fe, K, Mg, P) wurden mit einer ICP-OES (Spectroflame, Spectro) gemessen und die Spurenelementgehalte (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Th, U, V, Zn und SEE) mittels ICP-MS (PQ3-S, Thermo Elemental, ab 2007 Series II, Thermo Fisher Scientific) bestimmt.

Statistik

Für die Berechnung von Korrelationen zwischen den Elementen wurden Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman (Softwarepaket SPSS 14.0) ermittelt. Das Signifikanzniveau wurde auf $p = 0,01$ festgelegt. Alle Variablen (Elementkonzentrationen) wurden zunächst z-standardisiert (Gl.3). Für jeden Hauptplot (Kontrolle, Mutterboden, Kompost) wurden die Berechnungen für den unterirdischen (Wurzeln) und den oberirdischen Pflanzenteil (Blatt bei *Festuca rubra*; Spross und Blätter bei *Melilotus albus*; Spross, Blätter und Blüten bei *Helianthus annuus*) getrennt durchgeführt, um mögliche Effekte des Bodenauftrags, sowie der Transportprozesse innerhalb der Pflanzen zu untersuchen. Zur Datenreduktion wurde eine Faktorenanalyse (Basis: Korrelationsmatrix; Extraktionsmethode: Hauptkomponentenanalyse; Rotation: varimax) mit den Variablen durchgeführt, die signifikante Korrelationen mit dem Signifikanzniveau $p = 0,01$ aufweisen. Die Anzahl der

Komponenten wurde so gewählt, dass mindestens 90 % der Varianzen mit der Faktorenanalyse erfasst werden. Für die Berechnungen der Korrelationen von *Festuca rubra* und *Melilotus albus* wurden die Daten der Saison 2005 (größere Stichprobenzahl als 2006) benutzt. Da die Stichproben für *Helianthus annuus* gering waren (n = 9 pro Plot), wurden die Daten der Jahre 2007 und 2008 zusammengefasst.

Für die Berechnung von signifikanten Unterschieden in der Schwermetallaufnahme durch unterschiedliche mikrobiologische Behandlungen wurde eine Einfaktorielle Varianzanalyse (ANOVA) über die Konzentrationen einzelner Elemente in den Pflanzen der Kleinlysimeterversuche unter Nutzung des Softwarepakets SPSS 14.0 durchgeführt.

Transferfaktoren

Die Transferfaktoren wurden aus den Verhältnissen der Elemente in den Wurzeln und im Boden berechnet (Gl. 6). Dabei wurden zunächst die Konzentrationen in den Wurzeln jeder Pflanzenprobe durch Mittelwertkonzentrationen im Boden des jeweiligen Hauptplots (Kompost, Mutterboden oder Kontroll-Boden) geteilt. Aus diesen Ergebnissen (Transferfaktoren) wurden Mittelwerte (Transferfaktoren) und Standardabweichung für jeden Hauptplot berechnet. Die Translokationsfaktoren wurden aus dem Verhältnis der Elementgehalte im oberirdischen Pflanzenteil und in den Wurzeln gebildet (Gl. 7). Als Datengrundlage dienten die Mittelwerte der Konzentrationen (Pflanzenproben) jedes Hauptplots (Kompost, Mutterboden oder Kontrollboden).

$$\text{Gl. (6) Transferfaktor (TF)} = \frac{Cx_{\text{Wurzel}}}{Cx_{\text{Boden}}}$$

$$\text{Gl. (7) Translokationsfaktor (TLF)} = \frac{Cx_{\text{oberirdisch}}}{Cx_{\text{Wurzel}}}$$

Cx_{Wurzel}: Konzentration des Elements x in der Wurzel

Cx_{Boden}: Konzentration des Elements x im Boden

Cx_{oberirdisch}: Konzentration des Elements x im oberirdischen Pflanzenteil

Die Elementgehalte im Boden stammen aus Analysen von Totalaufschlüssen. Von jedem Hauptplot wurden drei Proben entnommen, aus deren Elementgehalten Mittelwerte gebildet wurden.

Der bioverfügbaren Anteils der Schwermetalle im Boden wurde aus den Fraktionen (1) „mobil“ + (2) „nachlieferbar“ aus sequenziellen Extraktionen des Bodenmaterials ermittelt. Die Ergebnisse sind Mittelwerte für jeden Hauptplot (Kompost, Mutterboden oder Kontrollboden), welche aus drei Proben von jedem Hauptplot berechnet wurden.

5.5.3 Ergebnisse

Biomasse

Die Trockenbiomassen von *Festuca rubra*, *Melilotus albus*, *Helianthus annuus* und der jeweiligen Gesamttrockenbiomasse (enthält weitere Pflanzenarten) pro Subplot sind in den Tabellen Anhang 16 bis 19 aufgelistet.

2005

Auf dem Kompost-Plot erreichte *Festuca rubra* Werte für die Trockenbiomasse (TM) pro Subplot von 15 bis 272 g, *Melilotus albus* von 15 bis 3985 g, während die Gesamt-TM zwischen 3668 und 9887 g schwankte. Auf dem Mutterboden betrug die TM von *Festuca rubra* 116 bis 461 g, von *Melilotus albus* 48 bis 913 g, und die Gesamt-TM 1133 bis 3076 g. Damit ist die Biomasseproduktion von *Melilotus albus*, sowie der Gesamtbiomasse auf dem Kompost-Plot höher als auf dem Mutterbodenplot. *Festuca rubra* erreicht dagegen auf dem Mutterboden höhere Erträge. Der Anteil von *Festuca rubra* und *Melilotus albus* an der Gesamtbiomasse ist im Allgemeinen gering. Die Vegetation des Kontroll-Plots wurde 2005 nicht geerntet.

2006

Die Trockenbiomassen (Mittelwert; Standardabweichung) von *Festuca rubra*, *Melilotus albus*, sowie die Gesamttrockenbiomasse auf Kompost, Mutterbodenplot und Kontroll-Plot mit Bezug auf die mikrobiologischen Behandlungsvarianten Kontrolle (C), Mykorrhiza (M) und Mykorrhiza+Streptomyces (MS) sind in Abb. 36 dargestellt. Auf dem Kompost-Plot schwankte die TM von *Festuca rubra* pro Subplot zwischen 8 und 35g, von *Melilotus albus* zwischen 418 und 1187 g und von der Gesamtvegetation von 1023 bis 1551 g. Auf dem Mutterboden erreichte *Festuca rubra* TM von 13 bis 167 g, während *Melilotus albus* Werte

von 17 bis 352 g, bei Gesamtbiosmassen zwischen 465 und 1426 g erreicht. Auf dem Kontroll-Plot betrug die TM von *Festuca rubra* 122 bis 1291 g, bei einer Gesamtbiossasse von 158 bis 1431 g. Es zeigte sich, dass die Biossasseproduktion auf dem Kompost-Plot (insbesondere *Melilotus albus*) höher war als auf Mutterboden-Plot und Kontroll-Plot. *Melilotus albus* erreichte höhere Biossassen als *Festuca rubra* (Ausnahme Kontroll-Plot, wo *Melilotus albus* nicht gedeihen konnte). *Melilotus albus* war auf dem Kompostplot die dominierende Art, *Festuca rubra* auf dem Kontroll-Plot, während beide Arten auf dem Mutterboden-Plot nur geringe Anteile der Gesamtbiossasse hatten. Signifikante Unterschiede bezüglich der mikrobiologischen Behandlungsvarianten treten nur auf dem Kontroll-Plot auf (MS höher als M und C).

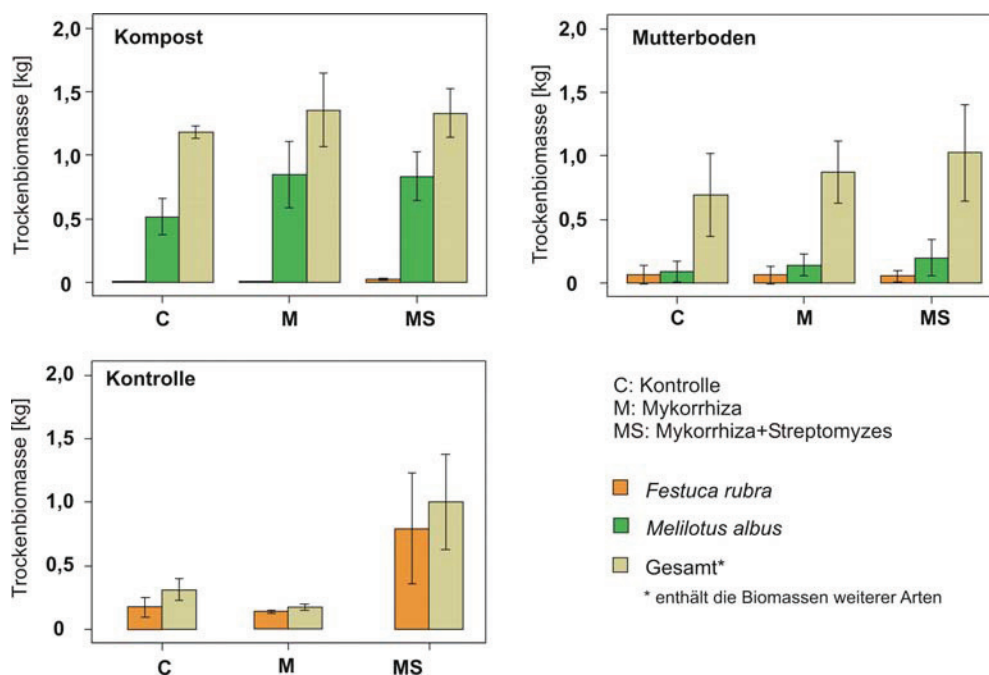


Abb. 35: Trockenbiomassen (Mittelwert und Standardabweichung) der Vegetationsperiode 2006 in Bezug auf mikrobiologische Behandlungsvarianten auf den Hauptplots Kompost, Mutterboden und Kontrollboden. Mittelwert und Standardabweichung beziehen sich jeweils drei Subplots mit gleicher mikrobiologischer Behandlung.

2007

Die TM von *Helianthus annuus* erreichte auf dem Kompost-Plot Werte zwischen 960 und 4695 g, während die Gesamtbiossassen zwischen 1702 und 6393 g betragen. Der Mutterboden-Plot produzierte TM von *Helianthus annuus* zwischen 1161 und 3995 g

(Gesamtbiomasse: 1636 bis 4252 g). Auf dem Kontroll-Plot wurden TM für *Helianthus annuus* zwischen 464 und 1938 g erreicht, wobei die Gesamtbiomasse zwischen 519 und 2201 g schwankte. Die Biomasseproduktion war auf dem Kompost-Plot am höchsten und auf dem Kontroll-Plot am niedrigsten. *Helianthus annuus* war auf jedem Plot die dominierende Pflanzenart.

2008

Auf dem Kompost-Plot erreichte die TM von *Helianthus annuus* Werte zwischen 3599 und 5826 g, während die Gesamtbiomassen zwischen 3937 und 5967 g schwankten. *Helianthus annuus* auf dem Mutterboden-Plot erreichte TM zwischen 1138 und 3965 g (Gesamtbiomasse: 1463 bis 4368 g). Auf dem Kontroll-Plot wurden TM für *Helianthus annuus* zwischen 678 und 2773 g produziert, wobei die Gesamtbiomasse zwischen 678 und 2773 g schwankte. Die Trockenbiomassen (Mittelwert; Standardabweichung) von *Helianthus annuus* und der Gesamttrockenbiomasse auf Kompost, Mutterboden und Kontroll-Plot in Bezug auf die mikrobiologischen Behandlungen sind in Abb. 37 dargestellt. Die Biomasseproduktion war auf dem Kompost-Plot deutlich höher, als auf Mutterboden und Kontrollboden mit der niedrigsten Biomasse. Ein Effekt der mikrobiologischen Behandlung ist nicht zu erkennen. *Helianthus annuus* war auf allen Plots die dominierende Art.

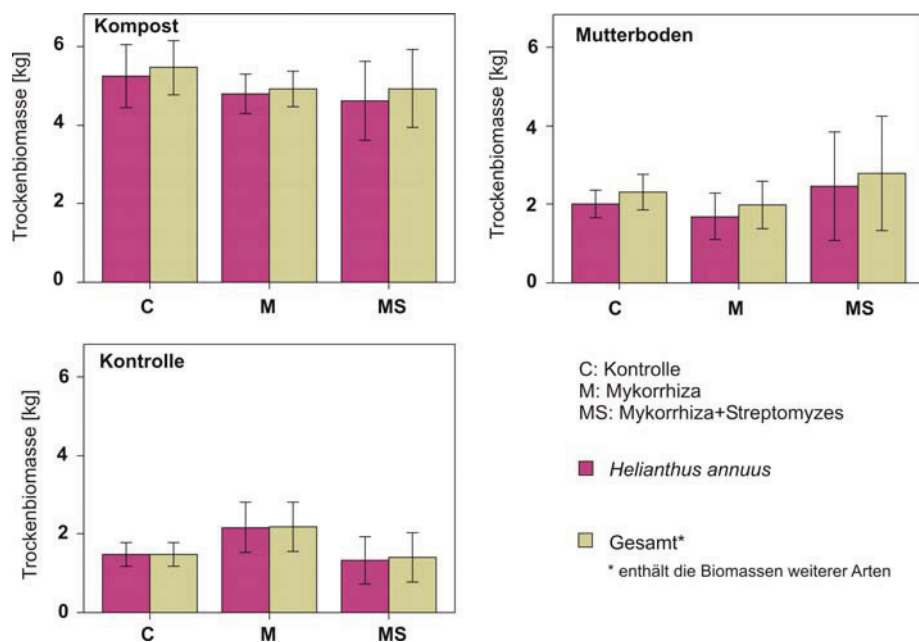


Abb. 36: Trockenbiomassen (Mittelwert und Standardabweichung) der Vegetationsperiode 2008 in Bezug auf mikrobiologische Behandlungsvarianten auf den Hauptplots Kompost, Mutterboden und Kontrollboden. Mittelwert und Standardabweichung beziehen sich jeweils drei Subplots mit gleicher mikrobiologischer Behandlung.

Elementgehalte

Die Elementgehalte (Min, Max, Mittelwert, Standardabweichung) in *Festuca rubra* (Wurzel und Blätter; Jahre 2005 und 2006), *Melilotus albus* (Wurzel und oberirdischer Pflanzenteil; Jahre 2005 und 2006) und *Helianthus annuus* (Wurzel und oberirdischer Pflanzenteil; Jahre 2007 und 2008) von Kontroll-Plot (C-Plot), Mutterboden-Plot (MB-Plot) und Kompost-Plot (K-Plot) sind in den Tabellen Anhang 20 bis 25 angegeben. Zusätzlich wurden die Translokationsfaktoren (Elementtransfer von der Wurzel in den oberirdischen Pflanzenteil) berechnet.

2005

Festuca rubra

In den Wurzeln von *Festuca rubra* des Kontroll-Plots (C-Plot) wurden die Konzentrationen folgender Hauptelemente ermittelt: K (6,22 bis 11,23 mg/g), Ca (4,05 bis 5,23 mg/g), P (1,40 bis 2,14 mg/g), Al (0,95 bis 2,07 mg/g), Fe (0,83 bis 2,21 mg/g), Mg (0,95 bis 1,68 mg/g) und Mn (0,26 bis 0,86 mg/g). Die Konzentrationen der Spurenelemente betragen für Ni: 37 bis 159 µg/g, Zn: 34 bis 101 µg/g, Cu: 11,8 bis 22,3 µg/g, Co: 2,1 bis 27,7 µg/g, U: 2,34 bis 6,33 µg/g, V: 2,2 bis 4,7 µg/g, Cd: 0,9 bis 2,5 µg/g und Th: 0,02 bis 0,51 µg/g. Die Konzentrationen der SEE (Summe) lagen zwischen 18 und 37 µg/g.

In den Blättern von *Festuca rubra* im C-Plot wurden folgende Elementgehalte gemessen: K (5,84 bis 15,19 mg/g), Ca (3,16 bis 5,54 mg/g), Mg (1,44 bis 3,25 mg/g), P (1,13 bis 3,57 mg/g), Mn (0,44 bis 2,93 mg/g), Fe (0,35 bis 1,93 mg/g) und Al (0,26 bis 1,53 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Ni (21 bis 78 µg/g), Zn (15 bis 56 µg/g), Cu 4,0 bis 8,6 µg/g, Co (1,0 bis 9,9 µg/g), V (0,6 bis 3,8 µg/g), U (0,28 bis 1,35 µg/g), Cd (0,2 bis 0,8 µg/g) und Th (0,01 bis 0,35 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 3 und 13 µg/g.

Translokationsfaktoren (TLF) größer 1 ($\text{Konzentration}_{\text{Blatt}} > \text{Konzentration}_{\text{Wurzel}}$) wurden für Mn (2,6), Mg (1,8), P (1,1), K (1,1) und Ca (1,0) ermittelt. TLF zwischen 0,5 und 1,0 weisen Th (0,9), Fe (0,8), Al (0,7), V (0,7) und Zn (0,6) auf. Die geringsten TLF besitzen Ni (0,5), Co (0,3), Cu (0,3), Cd (0,3), SEE (0,2) und U (0,1).

Im Mutterboden-Plot (MB-Plot) traten in den Wurzeln von *Festuca rubra* die höchsten Konzentrationen von folgenden Elementen auf: K (3,03 bis 7,88 mg/g), Ca (3,27 bis 5,67 mg/g), Al (1,52 bis 2,77 mg/g), Fe (1,19 bis 3,48 mg/g), P (0,99 bis 2,37 mg/g), Mg (0,81 bis 1,38 mg/g) und Mn (0,09 bis 0,50 mg/g). Die Konzentrationen der Spurenelemente betragen: Zn: 43 bis 94 µg/g, Cu: 16 bis 37 µg/g, Ni: 8 bis 40 µg/g, V: 4,9 bis 8,6 µg/g, Co: 1,0 bis 4,5 µg/g, U: 0,9 bis 3,0 µg/g, Cd: 0,9 bis 2,6 µg/g und Th: 0,02 bis 3,07 µg/g. Die Konzentrationen der SEE (Summe) betragen zwischen 6 und 37 µg/g.

In den Blättern von *Festuca rubra* des MB-Plots wurden folgende Konzentrationen ermittelt: K (10,14 bis 21,87 mg/g), Ca (4,00 bis 5,63 mg/g), P (2,19 bis 4,92 mg/g), Mg (1,17 bis 3,30 mg/g), Al (0,53 bis 1,53 mg/g), Fe (0,45 bis 1,27 mg/g) und Mn (0,12 bis 0,72 mg/g). Die Konzentrationen der Spurenelemente betragen: Zn (24 bis 51 µg/g), Ni (8 bis 22 µg/g), Cu (6 bis 18 µg/g), V (1,2 bis 3,5 µg/g), Co (0,5 bis 1,6 µg/g), Cd (0,2 bis 0,9 µg/g), U (0,13 bis 0,58 µg/g) und Th (0,07 bis 0,47 µg/g). Die Konzentrationen der SEE (Summe) betragen zwischen 2 und 9 µg/g.

TLF größer 1 wurden für K (3,1), P (2,01), Mg (1,8), Mn (1,5) und Ca (1,1) ermittelt. TLF zwischen 0,5 und 1,0 wiesen Ni (0,8) und Zn (0,6) auf. Die geringsten TLF besaßen Co (0,4), Al (0,4), Cu (0,4), Fe (0,4), SEE (0,4), Th (0,3), V (0,3), Cd (0,2) und U (0,2).

Im Kompost-Plot (K-Plot) wurden in den Wurzeln von *Festuca rubra* folgende Konzentrationen gemessen: K (2,25 bis 12,22 mg/g), Ca (2,67 bis 8,71 mg/g), P (1,04 bis 3,40 mg/g), Mg (0,56 bis 1,70 mg/g), Fe (0,41 bis 1,55 mg/g), Al (0,40 bis 1,28 mg/g) und Mn (0,05 bis 0,24 mg/g). Die Konzentrationen der Spurenelemente betragen: Zn (26 bis 87 µg/g), Cu (4 bis 20 µg/g), Ni (4 bis 18 µg/g), V (1,9 bis 9,1 µg/g), U (0,7 bis 4,5 µg/g), Th (0,06 bis 10,77 µg/g), Co (0,5 bis 3,2 µg/g) und Cd (0,2 bis 0,5 µg/g). Die Konzentrationen der SEE (Summe) lagen zwischen 2 und 6 µg/g.

In den Blättern von *Festuca rubra* des K-Plots wurden folgende Konzentrationen ermittelt: K (4,90 bis 29,70 mg/g), Ca (4,26 bis 9,64 mg/g), P (2,72 bis 7,77 mg/g), Mg (1,45 bis 3,04 mg/g), Fe (0,25 bis 0,98 mg/g), Al (0,22 bis 1,03 mg/g) und Mn (0,07 bis 0,18 mg/g). Die Konzentrationen der Spurenelemente betragen: Zn (20 bis 60 µg/g), Cu (7 bis 14) µg/g, Ni (3 bis 11 µg/g), V (0,6 bis 2,7 µg/g), Th (0,36 bis 4,86 µg/g), U (0,17 bis 1,69 µg/g), Co (0,22

bis 0,82 µg/g) und Cd (0,08 bis 0,28 µg/g). Die Konzentrationen der SEE (Summe) lagen zwischen 1 und 4 µg/g.

TLF größer 1 wurden für K (3,1), P (2,2), Mg (1,7), Mn (1,1) und Ca (1,1) ermittelt. TLF zwischen 0,5 und 1,0 weisen Th (0,9), Al (0,8), Cu (0,8), Zn (0,7), Ni (0,7), Fe (0,7), SEE (0,6) und Cd (0,5) auf. Die geringsten TLF besitzen Co (0,4), V (0,3) und U (0,3).

Melilotus albus

Auf dem Mutterbodenplot wurden in den Wurzeln von *Melilotus albus* folgende Konzentrationen gemessen: K (9,13 bis 18,78 mg/g), P (2,26 bis 5,29 mg/g), Mg (1,22 bis 3,39 mg/g), Ca (1,49 bis 2,81 mg/g), Al (0,05 bis 0,6 mg/g), Fe (0,08 bis 0,56 mg/g) und Mn (0,01 bis 0,06 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (24 bis 101 µg/g), Ni (8 bis 23 µg/g), Cu (6,9 bis 12,3 µg/g), Co (0,7 bis 3,8 µg/g), Cd (0,4 bis 1,9 µg/g), V (0,1 bis 1,1 µg/g) und U (0,05 bis 0,18 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 0,3 und 2,7 µg/g.

Im oberirdischen Pflanzenteil von *Melilotus albus* des Mutterboden-Plots wurde folgende Elementgehalte ermittelt: Ca (5,73 bis 23,57 mg/g), K (4,27 bis 11,18 mg/g), Mg (3,10 bis 13,94 mg/g), P (0,72 bis 4,55 mg/g), Fe (0,64 bis 3,48 mg/g), Al (0,70 bis 3,72 mg/g) und Mn (0,09 bis 0,9 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (24 bis 101 µg/g), Ni (5 bis 35 µg/g), Cu (6,2 bis 16,1 µg/g), Co (1,2 bis 12,8 µg/g), V (1,6 bis 8,2 µg/g), Cd (0,7 bis 10,8 µg/g) und U (0,17 bis 0,67 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 4,0 und 20,2 µg/g.

TLF über 5 wiesen Mn (9,8), V (8,4), SEE (7,9), Fe (6,4), Ca (6,3) und Al (6,2) auf. TLF über 1 wurden bei U (3,4), Cd (2,5), Co (2,2), Zn (1,4) und Cu (1,3) festgestellt. Ni (0,9), P (0,6) und K (0,6) besaßen TLF unter 1.

Auf dem Kompostplot wurden in den Wurzeln von *Melilotus albus* folgende Konzentrationen gemessen: K (9,36 bis 15,59 mg/g), P (2,83 bis 5,49 mg/g), Mg (1,32 bis 2,96 mg/g), Ca (1,03 bis 3,08 mg/g), Fe (0,07 bis 0,17 mg/g), Al (0,02 bis 0,16 mg/g) und Mn (0,01 bis 0,05 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (24 bis 50 µg/g), Ni (6 bis 23 µg/g), Cu (4,9

bis 9,6 µg/g), Co (0,5 bis 3,5 µg/g), Cd (0,2 bis 1,1 µg/g), V (0,1 bis 1,9 µg/g) und U (0,04 bis 1,17 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 0,1 und 1,1 µg/g.

Im oberirdischen Pflanzenteil von *Melilotus albus* des Kompost-Plots wurde folgende Elementgehalte ermittelt: K (4,23 bis 15,15 mg/g), Ca (4,05 bis 9,59 mg/g), Mg (1,29 bis 9,27 mg/g), P (0,49 bis 2,06 mg/g), Fe (0,25 bis 1,29 mg/g), Al (0,21 bis 1,02 mg/g) und Mn (0,04 bis 0,36 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (14 bis 61 µg/g), Cu (4,6 bis 10,5 µg/g), Ni (2 bis 14) µg/g, Co (0,4 bis 6,2 µg/g), V (0,5 bis 2,7 µg/g), Cd (0,2 bis 1,9 µg/g) und U (0,1 bis 0,6 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 1,0 und 7,5 µg/g.

TLF über 5 wiesen SEE (7,3) und Al (5,6) auf. Fe (4,9), Mn (4,5), Ca (4,0), V (3,7), Mg (1,6), Co (1,30), U (1,0) und Cu (1,0) besaßen TLF über 1. TLF unter 1 wiesen Zn (0,80), K (0,73), Ni (0,45) und P (0,28) auf.

2006

Festuca rubra

In den Wurzeln von *Festuca rubra* des Kontroll-Plots (C-Plot) wurden folgende Konzentrationen ermittelt: Ca (2,58 bis 4,30 mg/g), K (1,71 bis 4,18 mg/g), Fe (1,17 bis 7,30 mg/g), Al (0,93 bis 3,53 mg/g), Mg (0,90 bis 1,53 mg/g), P (0,81 bis 1,27 mg/g) und Mn (0,33 bis 1,62 mg/g). Die Konzentrationen der Spurenelemente betragen: Ni (48 bis 114 µg/g), Zn (59 bis 95 µg/g), Cu (9,5 bis 25,6 µg/g), Co (3,1 bis 30,2 µg/g), V (2,6 bis 11,2 µg/g), U (1,8 bis 4,5), Cd (0,8 bis 2,0 µg/g) und Th (0,3 bis 1,2 µg/g). Die Konzentrationen der SEE (Summe) betragen zwischen 26 und 55 µg/g.

In den Blättern von *Festuca rubra* des C-Plots wurden folgende Konzentrationen gemessen: K (2,90 bis 7,01 mg/g), Ca (2,08 bis 3,15 mg/g), Mg (0,89 bis 2,16 mg/g), P (1,05 bis 1,61 mg/g), Mn (0,41 bis 1,23 mg/g), Fe (0,16 bis 0,53 mg/g) und Al (0,11 bis 0,42 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (22 bis 34 µg/g), Ni (17 bis 34 µg/g), Cu (2,8 bis 5,1 µg/g), Co (0,7 bis 6,3 µg/g), V (0,2 bis 1,0 µg/g), Cd (0,3 bis 1,2 µg/g), U (0,1 bis 0,2 µg/g) und Th (0,05 bis 0,11 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 1,6 und 3,9 µg/g.

TLF größer 1 wurden für K (1,5), Mn (1,4), P (1,3) und Mg (1,2) ermittelt. Einen TLF zwischen 0,5 und 1,0 wies Ca (0,8) auf. Die geringsten TLF besaßen Cd (0,4), Zn (0,4), Ni (0,3), Cu (0,3), Co (0,2), Al (0,1), Th (0,1), V (0,1), Fe (0,1), SEE (0,1) und U (0,1).

Die Elementgehalte betragen in den Wurzeln von *Festuca rubra* des Mutterbodenplots (MB-Plot): K (4,85 bis 6,99 mg/g), Ca (3,80 bis 4,81 mg/g), P (1,48 bis 2,11 mg/g), Mg (1,03 bis 2,27 mg/g), Al (0,72 bis 2,06 mg/g), Fe (0,64 bis 2,43 mg/g) und Mn (0,16 bis 1,41 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (64 bis 123 µg/g), Ni (15 bis 110 µg/g), Cu (13 bis 26 µg/g), V (2,5 bis 8,7 µg/g), Co (1,6 bis 14,1 µg/g), Cd (0,8 bis 1,8 µg/g), U (0,7 bis 1,6 µg/g) und Th (0,07 bis 0,59 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 7,4 und 25,8 µg/g.

In den Blättern von *Festuca rubra* im MB-Plot wurden folgende Konzentrationen gemessen: K (7,47 bis 16,24 mg/g), Ca (3,80 bis 4,81 mg/g), P (2,53 bis 4,74 mg/g), Mg (1,62 bis 5,68 mg/g), Mn (0,31 bis 1,43 mg/g), Fe (0,26 bis 0,59 mg/g) und Al (0,19 bis 0,50 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (17 bis 43 µg/g), Ni (9 bis 28 µg/g), Cu 4,4 bis 6,4 µg/g, Co (0,3 bis 3,5 µg/g), V (0,3 bis 1,1 µg/g), Cd (0,2 bis 0,7 µg/g), U (0,05 bis 0,19 µg/g) und Th (0,04 bis 0,20 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 1,3 und 3,3 µg/g.

TLF größer 1 wurden für Mg (2,2), K (2,2), P (1,9), Mn (1,6) und Ca (1,2) ermittelt. TLF unter 0,5 wiesen Th (0,4), Cd (0,4), Ni (0,4), Fe (0,4), Co (0,3), Zn (0,3), Cu (0,3), Al (0,3), V (0,2), SEE (0,2) und U (0,1) auf.

Auf dem Kompostplot (K-Plot) wurden in den Wurzeln von *Festuca rubra* folgende Konzentrationen gemessen: Ca (4,70 bis 6,71 mg/g), K (3,76 bis 6,72 mg/g), P (1,18 bis 2,08 mg/g), Fe (1,03 bis 2,08 mg/g), Al (0,90 bis 1,81 mg/g), Mg (1,10 bis 1,74 mg/g) und Mn (0,09 bis 0,23 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (71 bis 170 µg/g), Cu (12,7 bis 24,7 µg/g), Ni (9 bis 28 µg/g), U (3,9 bis 14,6 µg/g), V (5,9 bis 10,1 µg/g), Co (1,0 bis 5,0 µg/g), Cd (0,2 bis 1,2 µg/g) und Th (0,2 bis 1,2 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 3,5 und 10,5 µg/g.

In den Blättern von *Festuca rubra* des K-Plots wurden folgende Konzentrationen ermittelt: K (10,44 bis 19,49 mg/g), Ca (4,98 bis 8,81 mg/g), P (2,91 bis 4,88 mg/g), Mg (1,68 bis 3,86

mg/g), Fe (0,38 bis 1,17 mg/g), Al (0,27 bis 0,89 mg/g) und Mn (0,15 bis 0,29 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (28 bis 61 µg/g), Ni (7 bis 17 µg/g), Cu 6,2 bis 14,4 µg/g, V (0,8 bis 2,6 µg/g), Co (0,5 bis 2,2 µg/g), U (0,3 bis 1,9 µg/g), Cd (0,1 bis 0,4 µg/g) und Th (0,09 bis 0,45 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 2,3 und 5,4 µg/g.

TLF größer 1 wurden für K (2,6), P (2,2), Mg (2,0), Mn (1,6) und Ca (1,2) ermittelt. TLF zwischen 0,5 und 1 weisen Ni (0,7), Th (0,6), Cd (0,5), Co (0,5), SEE (0,5) und Cu (0,5) auf. TLF unter 0,5 besitzen: Al (0,43), Zn (0,43), V (0,21) und U (0,08).

Melilotus albus

Auf dem Mutterbodenplot wurden in den Wurzeln von *Melilotus albus* folgende Konzentrationen gemessen: K (8,70 bis 20,96 mg/g), Mg (1,81 bis 5,27 mg/g), P (1,96 bis 3,24 mg/g), Ca (1,13 bis 2,36 mg/g), Al (0,09 bis 0,3 mg/g), Fe (0,1 bis 0,3 mg/g) und Mn (0,03 bis 0,15 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (31 bis 51 µg/g), Ni (20 bis 47 µg/g), Cu (7,2 bis 12,7 µg/g), Co (1,1 bis 3,9 µg/g), Cd (0,8 bis 3,5 µg/g), V (0,2 bis 0,7 µg/g) und U (0,07 bis 0,23 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 0,7 und 2,3 µg/g.

Im oberirdischen Pflanzenteil von *Melilotus albus* des Mutterboden-Plots wurde folgende Elementgehalte ermittelt: K (12,83 bis 18,45 mg/g), Ca (7,55 bis 17,43 mg/g), Mg (6,25 bis 15,07 mg/g), P (1,70 bis 2,58 mg/g), Mn (0,17 bis 1,04, mg/g), Fe (0,14 bis 0,44 mg/g) und Al (0,11 bis 0,53 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (24 bis 59 µg/g), Ni (12 bis 47 µg/g), Cu (4,5 bis 7,1 µg/g), Cd (1,1 bis 7,7 µg/g), Co (0,7 bis 6,8 µg/g), V (0,3 bis 1,1 µg/g) und U (< 0,02 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 1,7 und 3,8 µg/g.

TLF über 5 wiesen Mn (7,9) und Ca (7,7) auf. TLF über 1 wurden bei Mg (3,8), Cd (2,1), SEE (1,8), Co (1,4), K (1,2), V (1,2), Al (1,1), Fe (1,1) und Zn (1,1) ermittelt. P (0,9), Ni (0,8) und Cu (0,7) besaßen TLF unter 1.

Auf dem Kompostplot wurden in den Wurzeln von *Melilotus albus* folgende Konzentrationen gemessen: K (16,22 bis 23,87 mg/g), P (2,54 bis 3,54 mg/g), Mg (1,74 bis 2,82 mg/g), Ca

(1,37 bis 2,03 mg/g), Fe (0,17 bis 0,72 mg/g), Al (0,10 bis 0,64 mg/g) und Mn (0,02 bis 0,05 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (24 bis 31 µg/g), Ni (6 bis 16 µg/g), Cu (5,8 bis 8,2 µg/g), Co (0,5 bis 1,9 µg/g), V (0,3 bis 1,5 µg/g), Cd (0,1 bis 1,1 µg/g) und U (0,1 bis 0,7 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 0,7 und 3,1 µg/g.

Im oberirdischen Pflanzenteil von *Melilotus albus* des Kompost-Plots wurde folgende Elementgehalte ermittelt: K (13,93 bis 37,74 mg/g), Ca (5,54 bis 16,49 mg/g), Mg (3,19 bis 12,74 mg/g), P (1,27 bis 4,27 mg/g), Fe (0,25 bis 0,84 mg/g), Al (0,13 bis 0,87 mg/g) und Mn (0,07 bis 0,35 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (17 bis 29 µg/g), Ni (4,8 bis 15,3 µg/g), Cu (5,0 bis 9,3 µg/g), Co (0,7 bis 4,0 µg/g), V (0,4 bis 2,3 µg/g), Cd (0,4 bis 1,7 µg/g) und U (<0,02 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 1,5 und 4,8 µg/g.

TLF über 5 wiesen Ca (7,3) und Mn (6,4) auf. Mg (3,0), SEE (2,1), Al (1,9), V (1,8), Fe (1,6), Co (1,6), Cd (1,5), K (1,4) und Cu (1,0) besaßen TLF über 1. TLF unter 1 wiesen P (0,9), Ni (0,8) und Zn (0,8) auf.

2007

Helianthus annuus

In den Wurzeln von *Helianthus annuus* des Kontroll-Plots (C-Plot) wurden folgende Konzentrationen ermittelt: K (13,06 bis 18,54 mg/g), Ca (3,13 bis 4,42 mg/g), Mg (1,86 bis 4,20 mg/g), P (1,70 bis 2,95 mg/g), Al (0,22 bis 0,54 mg/g), Fe (0,16 bis 0,49 mg/g) und Mn (0,12 bis 0,45 mg/g). Die Konzentrationen der Spurenelemente betragen: Zn (81 bis 144 µg/g), Ni (47 bis 76 µg/g), Cu (12 bis 52 µg/g), Co (1,7 bis 9,3 µg/g), Cd (2,6 bis 4,0 µg/g), V (0,4 bis 1,5 µg/g) und U (0,4 bis 0,9). Die Konzentrationen der SEE (Summe) betragen zwischen 6,7 und 12,5 µg/g.

Im oberirdischen Pflanzenteil von *Helianthus annuus* im C-Plot wurden folgende Konzentrationen gemessen: K (14,58 bis 19,04 mg/g), Ca (6,07 bis 9,06 mg/g), Mg (4,35 bis 7,25 mg/g), P (2,01 bis 3,41 mg/g), Mn (0,32 bis 1,31 mg/g), Fe (0,06 bis 0,19 mg/g) und Al (0,04 bis 0,09 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (48 bis 89 µg/g), Ni (42 bis 65 µg/g), Cu 4,8 bis 9,0 µg/g, Co (0,7 bis 6,7 µg/g), Cd (0,01 bis 4,3 µg/g), V (0,1 bis

0,3 µg/g) und U (0,02 bis 0,1 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 2,1 und 3,9 µg/g.

TLF größer 1 wurden für Mn (2,7), Ca (2,2), Mg (2,0), P (1,1) und K (1,0) ermittelt. TLF zwischen 0,5 und 1,0 wiesen Ni (0,9), Co (0,7), Zn (0,6) und Cd (0,6) auf. Die geringsten TLF besaßen die SEE (0,3), Fe (0,3), Cu (0,2), V (0,2), Al (0,2) und U (0,1).

Die Elementgehalte von *Helianthus annuus* im Mutterboden-Plot wurden nur im oberirdischen Pflanzenteil bestimmt. Es wurden folgende Konzentrationen gemessen: K (17,65 bis 31,41 mg/g), Ca (10,79 bis 23,66 mg/g), Mg (3,70 bis 5,63 mg/g), P (2,35 bis 4,14 mg/g), Mn (0,18 bis 0,62 mg/g), Fe (0,04 bis 0,09 mg/g) und Al (0,02 bis 0,08 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (92 bis 151 µg/g), Cu (10,0 bis 22,5 µg/g), Ni (4 bis 22 µg/g), Cd (1,0 bis 2,4 µg/g), Co (0,4 bis 1,1 µg/g), V (0,03 bis 0,15 µg/g) und U (0,01 bis 0,03 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 0,7 und 1,9 µg/g.

Im Kompost-Plot wurden die Elementgehalte von *Helianthus annuus* nur im oberirdischen Pflanzenteil bestimmt. Es wurden folgende Konzentrationen gemessen: K (17,64 bis 40,35 mg/g), Ca (6,55 bis 20,63 mg/g), P (2,90 bis 5,38 mg/g), Mg (1,38 bis 4,38 mg/g), Mn (0,06 bis 0,19 mg/g), Fe (0,04 bis 0,09 mg/g), Al (0,02 bis 0,07 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (56 bis 131 µg/g), Cu (9 bis 36 µg/g), Ni (2 bis 6 µg/g), Co (0,3 bis 1,4 µg/g), Cd (0,2 bis 0,5 µg/g), V (0,05 bis 0,18 µg/g) und U (0,01 bis 0,03 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 0,4 und 1,0 µg/g.

2008

Helianthus annuus

In den Wurzeln von *Helianthus annuus* des Kontroll-Plots (C-Plot) wurden folgende Konzentrationen ermittelt: K (14,22 bis 19,70 mg/g), Mg (1,93 bis 7,52 mg/g), Ca (2,05 bis 3,45 mg/g), Al (1,53 bis 2,86 mg/g), P (1,73 bis 2,43 mg/g), Fe (1,45 bis 2,31 mg/g) und Mn (0,17 bis 0,45 mg/g). Die Konzentrationen der Spurenelemente betragen: Ni (47 bis 146 µg/g), Zn (38 bis 99 µg/g), Cu (11 bis 34 µg/g), Co (2,5 bis 10,9 µg/g), V (3,8 bis 6,6 µg/g), Cd (2,5 bis 5,4 µg/g) und U (1,0 bis 3,1). Die Konzentrationen der SEE (Summe) lagen zwischen 16,2 und 34,2 µg/g.

Im oberirdischen Pflanzenteil von *Helianthus annuus* im C-Plot wurden folgende Konzentrationen gemessen: K (15,74 bis 20,90 mg/g), Ca (5,19 bis 9,44 mg/g), Mg (3,00 bis 8,03 mg/g), P (1,89 bis 3,33 mg/g), Mn (0,38 bis 1,36 mg/g), Al (0,21 bis 1,02 mg/g) und Fe (0,24 bis 0,78 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (46 bis 107 µg/g), Ni (34 bis 106 µg/g), Cu 4,2 bis 15,0 µg/g, Cd (2,7 bis 5,5 µg/g), Co (0,7 bis 6,3 µg/g), V (0,5 bis 2,3 µg/g) und U (0,1 bis 0,4 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 4,0 und 8,7 µg/g.

TLF größer 1 wurden für Mn (2,9), Ca (2,4), Mg (1,4), P (1,3), Cd (1,1), K (1,1) und Zn (1,1) ermittelt. TLF zwischen 0,5 und 1,0 wiesen Ni (0,8) und Co (0,6) auf. Die geringsten TLF besaßen Cu (0,4), SEE (0,3), Fe (0,2), V (0,2), Al (0,2) und U (0,1).

Die Elementgehalte von *Helianthus annuus* im Mutterboden-Plot wurden nur im oberirdischen Pflanzenteil bestimmt. Es wurden folgende Konzentrationen gemessen: K (17,18 bis 23,49 mg/g), Ca (4,87 bis 10,49 mg/g), Mg (3,07 bis 7,33 mg/g), P (2,77 bis 4,08 mg/g), Mn (0,13 bis 0,92 mg/g), Fe (0,06 bis 0,2 mg/g) und Al (0,06 bis 0,2 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (63 bis 110 µg/g), Ni (7 bis 31 µg/g), Cu (7,9 bis 12,3) µg/g, Cd (0,7 bis 2,6 µg/g), Co (0,4 bis 1,5 µg/g), V (0,1 bis 0,6 µg/g) und U (0,01 bis 0,05 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 1,0 und 2,0 µg/g.

Im Kompost-Plot wurden die Elementgehalte von *Helianthus annuus* nur im oberirdischen Pflanzenteil bestimmt. Es wurden folgende Konzentrationen gemessen: K (22,69 bis 27,03 mg/g), Ca (9,73 bis 11,62 mg/g), P (2,97 bis 4,06 mg/g), Mg (1,59 bis 5,18 mg/g), Mn (0,05 bis 0,18 mg/g), Fe (0,06 bis 0,10 mg/g), Al (0,04 bis 0,10 mg/g). Die Spurenelementkonzentrationen betragen: Zn (41 bis 61 µg/g), Cu (8,9 bis 13,4 µg/g), Ni (2 bis 8 µg/g), Co (0,2 bis 1,0 µg/g), Cd (0,2 bis 0,4 µg/g), V (0,1 bis 0,3 µg/g) und U (0,01 bis 0,05 µg/g). Die SEE-Konzentrationen (Summe) lagen zwischen 0,4 und 0,9 µg/g.

Transfer Boden-Pflanze

Der Elementtransfer vom Boden in die Pflanzenwurzel wurde für die Vegetationssaison 2005 bestimmt. Das bedeutet, dass die Transfers von Kompost und Mutterboden in die Wurzeln von *Festuca rubra* und *Melilotus albus* sowie der Transfer vom Kontroll-Pot in *Festuca rubra* untersucht wurden.

Festuca rubra (2005)

Die Transferfaktoren (TF) vom Boden in die Wurzeln von *Festuca rubra* sind in Tab. 18 dargestellt. Den höchsten TF im Kompost weist P mit 2,80 auf, gefolgt von Ca (0,97), Zn (0,75) und Cd (0,74). Geringere, aber vergleichbare TF besitzen Cu (0,33), K (0,32), U (0,32) und Mg (0,28), sowie Mn (0,21), Ni (0,20) und Th (0,18). Die geringsten TF zeigen Co (0,09), Fe (0,03), Al (0,02) und die SEE (0,02 bis 0,05), wobei der TF von den leichten zu den schweren SEE leicht zunimmt.

Tab. 19: Transferfaktoren Boden/Pflanzenwurzel für *Festuca rubra*

Boden		Al	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Zn	Cd	Th	U
Kompost n=18	MW	0,02	0,97	0,09	0,33	0,03	0,32	0,28	0,21	0,20	2,80	0,75	0,74	0,18	0,32
	SD	0,01	0,5	0,05	0,1	0,01	0,1	0,06	0,1	0,1	0,9	0,2	0,2	0,3	0,2
Mutterboden n=21	MW	0,04	1,71	0,14	0,93	0,07	0,25	0,28	0,26	0,34	2,35	0,89	3,04	0,08	0,30
	SD	0,02	0,3	0,07	0,3	0,03	0,1	0,05	0,2	0,2	0,5	0,2	0,8	0,1	0,1
Kontrolle n=17	MW	0,03	2,87	0,69	0,53	0,03	0,43	0,28	0,87	1,53	3,08	0,89	2,85	0,02	0,79
	SD	0,01	0,7	0,4	0,1	0,01	0,1	0,05	0,3	0,6	0,5	0,3	0,8	0,01	0,2
Boden		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Dy	Er	Tm	Yb	Lu
Kompost n=18	MW	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05
	SD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,05	0,02	0,05
Mutterboden n=21	MW	0,07	0,06	0,08	0,08	0,09	0,12	0,11	0,12	0,10	0,09	0,08	0,10	0,07	0,10
	SD	0,06	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,07	0,03	0,07
Kontrolle n=17	MW	0,09	0,14	0,14	0,17	0,24	0,33	0,38	0,38	0,39	0,38	0,36	0,34	0,32	0,33
	SD	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05

Auf dem Mutterboden-Plot weisen Cd (3,04), P (2,35) und Ca (1,71) TF über eins auf. Es folgen Cu (0,93) und Zn (0,89), sowie Ni (0,34), U (0,30), Mg (0,28), Mn (0,26) und K (0,25). Die geringsten TF besitzen die SEE (0,07 bis 0,10), Th (0,08), Fe (0,07) und Al (0,04). Im Kontroll-Plot (C-Plot) weisen P (3,08), Ca (2,87), Cd (2,85) und Ni (1,53) TF über eins auf. Es folgen: Zn (0,89), Mn (0,87), U (0,79), Co (0,69), Cu (0,53), K (0,43), Mg (0,28) und die SEE (0,09 bis 0,39). Die geringsten TF zeigen Fe (0,03), Al (0,03) und Th (0,02).

Melilotus albus (2005)

Die Transferfaktoren von *Melilotus albus* sind in Tab. 19 dargestellt. Den höchsten TF im Kompost weist P mit 4,43 auf, gefolgt von Cd (1,51), K (0,64), Mg (0,42), Zn (0,40), Ni

(0,31) und Ca (0,24). Niedrige TF besitzen Cu (0,17), Co (0,11), Th (0,10), Mn (0,06) und U (0,04). Die geringsten TF zeigen die SEE (0,002 bis 0,02), Fe (0,004) und Al (0,002).

Auf dem Mutterboden-Plot weisen P (4,84), Cd (1,74) die höchsten TF auf, gefolgt von Ca (0,77), K (0,69), Mg (0,53), Zn (0,47), Ni (0,31) und Cu (0,29). Die geringsten TF besitzen Co (0,09), Mn (0,04), U (0,02), die SEE (0,004 bis 0,007), Fe (0,007), Al (0,004) und Th (0,003).

Tab. 20: Transferfaktoren Boden Pflanzenwurzel für *Melilotus albus*

Boden		Al	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	P	Zn	Cd	Th	U
Kompost n=18	MW	0,002	0,24	0,11	0,17	0,004	0,63	0,42	0,06	0,31	4,43	0,40	1,51	0,095	0,04
	SD	0,001	0,1	0,07	0,03	0,001	0,08	0,1	0,02	0,1	1,2	0,1	0,8	0,12	0,04
Mutterboden n=19	MW	0,004	0,77	0,09	0,29	0,007	0,69	0,53	0,04	0,31	4,84	0,47	1,74	0,003	0,02
	SD	0,002	0,1	0,06	0,05	0,003	0,11	0,1	0,01	0,1	1,0	0,1	0,6	0,001	0,01
Boden		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Kompost n=18	MW	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,009	0,005	0,019	0,005	0,010	0,005	0,022	0,005	0,023
	SD	0,002	0,001	0,003	0,002	0,004	0,013	0,004	0,026	0,004	0,017	0,006	0,045	0,007	0,046
Mutterboden n=19	MW	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,007	0,005	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004
	SD	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

SEE

Die Konzentrationen der SEE in den Pflanzen sind als PAAS-normierte Fraktionierungsmuster dargestellt. Abb. 38 zeigt die SEE Fraktionierungsmuster von *Festuca rubra* auf den drei Bodenplots (Kompost, Mutterboden und Kontrolle) des Testfeldes aus den Jahren 2005 und 2006.

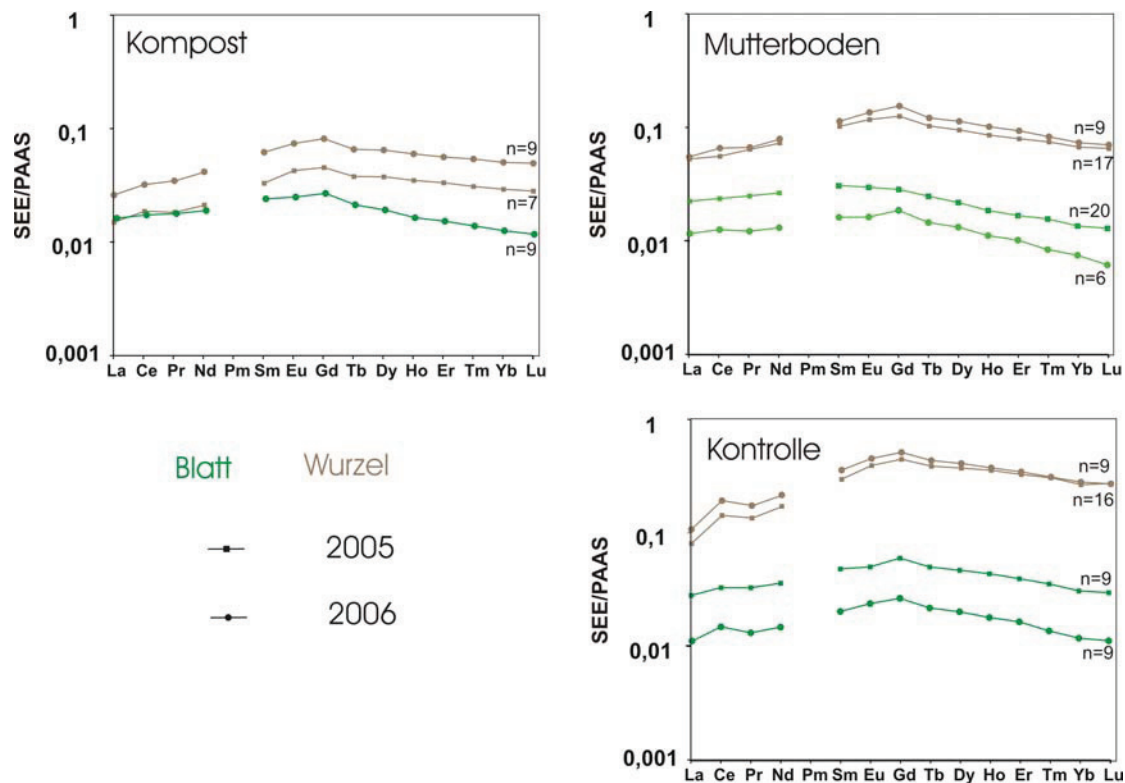


Abb. 37: Fraktionierungsmuster der SEE von *Festuca rubra*.

Die Konzentrationen der SEE sind bei *Festuca rubra* in den Wurzeln allgemein höher als in den Blättern. Die Pflanzen auf dem Kontroll-Plot wiesen höhere Konzentrationen auf als die des Mutterboden-Plots und die des Kompost-Plots. Auffällig ist Anreicherung der Mittleren Seltenen Erden (MSEE) mit einer leichten positiven Gd-Anomalie sowie eine positive Ce-Anomalie in den Mustern des C-Plots (Ausnahme Blätter in 2005). In den Blättern ist eine Abreicherung der schweren SEE erkennbar.

Die Fraktionierungsmuster der SEE in *Melilotus albus* des Mutterboden- und des Kompost-Plots der Jahre 2005 und 2006 werden in Abb. 39 gezeigt. Die SEE-Konzentrationen sind bei *Melilotus albus* im oberirdischen Pflanzenteil höher als in den Wurzeln. Man erkennt in den Wurzeln eine Anreicherung der MSEE und Abreicherung der SSEE. Die Muster von Wurzel und oberirdischen Pflanzenteil sind sich ähnlich, was auf einen innerpflanzlichen Transport ohne Fraktionierung hindeutet (Ausnahme Kompost 2005). Auf dem Kontroll-Plot (C-Plot) konnte *Melilotus albus* nicht gedeihen.

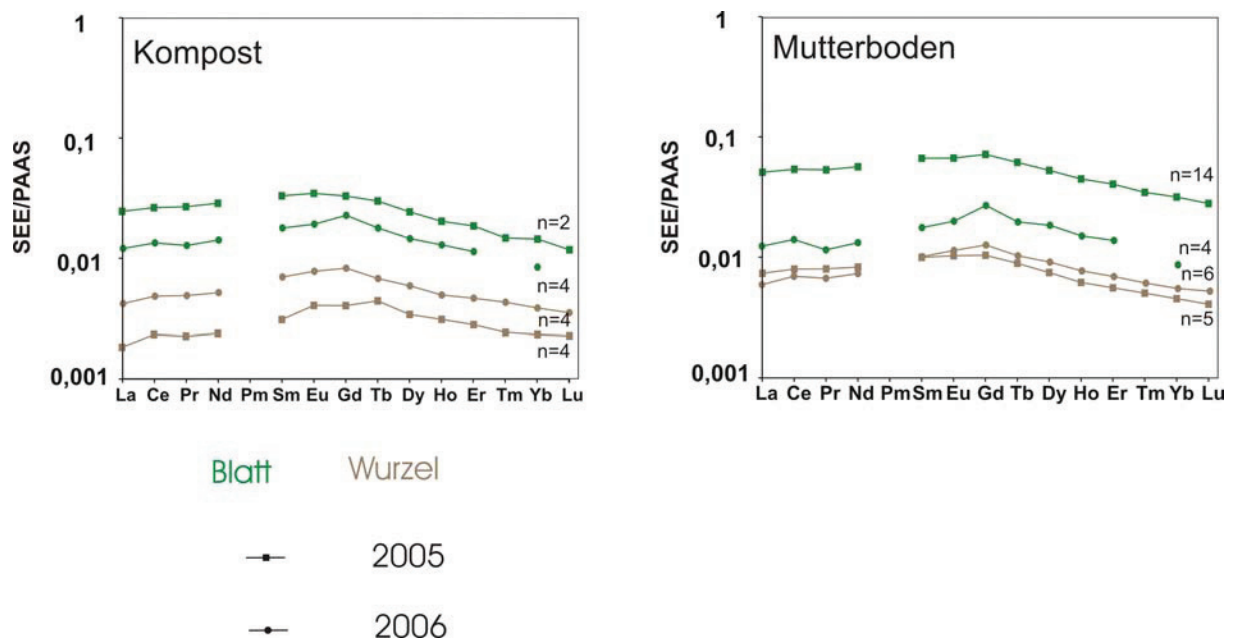


Abb. 38: Fraktionierungsmuster der SEE in *Melilotus albus*.

Die Konzentrationen der SEE liegen in den Wurzeln von *Helianthus annuus* höher als in den oberirdischen Pflanzenteilen. Die Wurzeln wurden nur für den Kontroll-Plot (C-Plot)

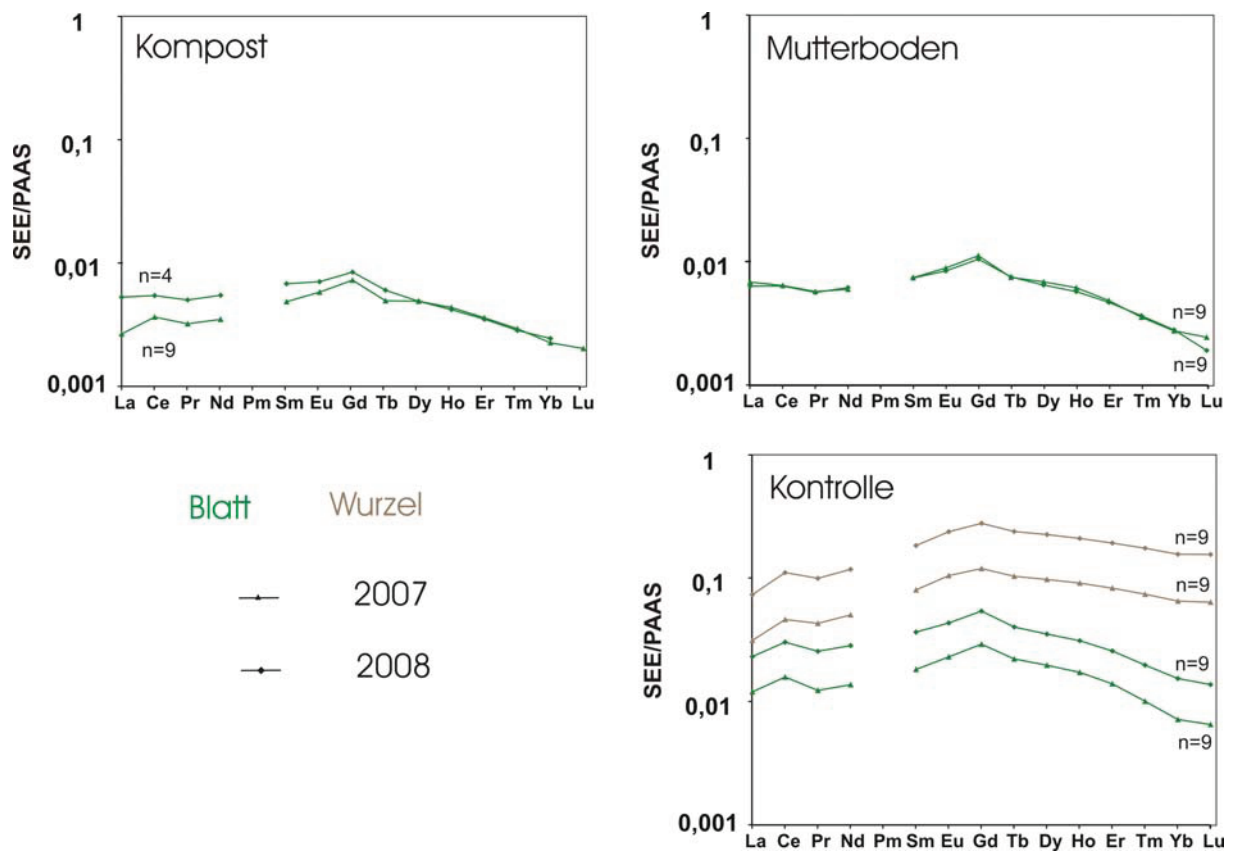


Abb. 39: Fraktionierungsmuster der SEE in *Helianthus annuus*.

untersucht. Darin zeigt sich eine Anreicherung der mittleren SEE mit einer leichten positiven Gd-Anomalie, sowie eine positive Ce-Anomalie (Abb. 40). Im oberirdischen Pflanzenteil sind die schweren SEE abgereichert. Die positive Gd-Anomalie, sowie eine positive Ce-Anomalie (C-Plot) sind auch im oberirdischen Pflanzenteil vorhanden. Auffällig ist eine zeitliche Änderung des Fraktionierungsmusters der SEE auf dem Kompostplot. Im Vergleich zu 2007 tritt 2008 eine Anreicherung der leichten SEE (LSEE) auf, während die schweren SEE nahezu konstant bleiben.

Korrelationen/Faktorenanalysen

Die Ergebnisse der Faktorenanalysen (Komponentenverteilungen) sind in den Tabellen Anhang 26 bis 28 dargestellt.

Festuca rubra

Die Komponentenverteilung von *Festuca rubra* (Wurzel) auf dem Kontrollplot (C-Plot) ist wie folgt: Komponente (1) enthält die Elemente: Al, Fe und V; die zweite Komponente (2) besteht aus: Co, Mn und Ni; Komponente (3) enthält K, Mg, P und Cd und eine vierte Komponente (4) beinhaltet die SEE. In den Blättern von *Festuca rubra* des C-Plots wurde folgende Komponentenverteilung ermittelt: Komponente (1) enthält Al, Fe, V und SEE; Komponente (2) besteht aus Co, Mg, Mn, Ni, Zn und Cd; Komponente (3) enthält K und P und Komponente (4) beinhaltet U.

Im Mutterbodenplot (MB-Plot) wurden für die Wurzelproben von *Festuca rubra* folgende Komponenten berechnet: Komponente (1) enthält Al, Fe und U; Komponente (2) besteht aus Co, Mg, Mn und Ni; Komponente (3) enthält K und P; Komponente (4) besteht aus Cu und V und in Komponente (5) sind Cd und die SEE enthalten. In den Blättern von *Festuca rubra* des Mutterbodenplots (MB-Plot) enthält Komponente (1): Al, Fe, V und SEE; Komponente (2) besteht aus Co, Mg, Mn und Ni; Komponente (3) enthält K und P; Komponente (4) besteht aus Cu und Komponente (5) beinhaltet U.

Auf dem Kompostplot (K-Plot) wurden für die Wurzeln von *Festuca rubra* die Komponenten: (1): Al, Co, Fe, Mn, Ni, V, Cd und die SEE; (2): Ca, Cu, Mg, P und Zn; (3): Th und (4): U ermittelt. Für die Blätter von *Festuca rubra* des K-Plots ergab sich folgende Komponentenzusammensetzung: Komponente (1) enthält Al, Fe, V, SEE und U; Komponente

(2) besteht aus Co, Mg, Mn und Ni; Komponente (3) enthält Ca, Cu und P; Komponente (4) besteht aus Cd.

Melilotus albus

Im Mutterbodenplot (MB-Plot) wurden für die Wurzelproben von *Melilotus albus* folgende Komponenten berechnet: Komponente (1) enthält Al, Fe, V, Ca und die SEE; Komponente (2) besteht aus Co und Mn; Komponente (3) enthält U und in Komponente (4) ist Cd enthalten. Im oberirdischen Pflanzenteil von *Melilotus albus* des MB-Plots enthält Komponente (1): Al, Fe, V, Th, U und die SEE; Komponente (2) besteht aus Co, Mn und Ni; Komponente (3) enthält Cu, P, Zn und Cd und Komponente (4) beinhaltet Mg.

Auf dem Kompostplot (K-Plot) wurden für die Wurzeln von *Melilotus albus* die Komponenten: (1): Al und Fe; (2): Co, Mn, Ni und Cd; (3): V, Th, U und die SEE und (4): Cu ermittelt. Für den oberirdischen Pflanzenteil von *Melilotus albus* des Kompostplots ergab sich folgende Komponentenzusammensetzung: Komponente (1) enthält Al, Fe, V, SEE, U und Cu; Komponente (2) besteht aus Co, Mn und Ni; Komponente (3) enthält Mg und Zn und Komponente (4) beinhaltet Cd.

Helianthus annuus

Die Komponentenverteilung von *Helianthus annuus* (Wurzel) auf dem Kontrollplot (C-Plot) ist wie folgt: Komponente (1) enthält die Elemente: Al, Fe, V, Th, U und die SEE; die zweite Komponente (2) besteht aus: Co, Mn und P; Komponente (3) enthält Mg, Ni und Cd und die vierte Komponente (4) beinhaltet Cu. Im oberirdischen Teil von *Helianthus annuus* des C-Plots wurde folgende Komponentenverteilung ermittelt: Komponente (1) enthält Al, Fe, V, Th, U und die SEE; Komponente (2) besteht aus Co, Cu, Mg, Ni, P, Zn und Cd und Komponente (3) enthält K und Mn.

Im Mutterbodenplot (MB-Plot) wurden für die Proben des oberirdischen Anteils von *Helianthus annuus* folgende Komponenten berechnet: Komponente (1) enthält Al, Fe, V, U und die SEE; Komponente (2) besteht aus Mg, Ni und Cd; Komponente (3) enthält Mn und Komponente (4) besteht aus Cu und Ca.

Auf dem Kompostplot (K-Plot) wurden im oberirdischen Pflanzenteil von *Helianthus annuus* die Komponenten: (1): Al, Fe und V; (2): Co, Mn, Ni und Cd; (3): U und SEE, sowie (4): Cu und Mg ermittelt.

Kleinlysimeterversuche

In den Kleinlysimeterversuchen wurden mögliche Effekte der mikrobiologischen Behandlungen auf die Elementaufnahme untersucht. Dabei wurden signifikante Unterschiede der Konzentrationen in den Proben gesucht. Die Ergebnisse sind als Angaben der Konzentrationen (Mittelwert, Standardabweichung) der einzelnen Versuchsvarianten mit Kennzeichnung der signifikanten Unterschiede in den Tabellen Anhang 29 bis 36 dargestellt.

2005

Festuca rubra

In den Wurzeln von *Festuca rubra* wurden folgende signifikante (Signifikanzniveau = 0,01) Unterschiede infolge der mikrobiologischen Behandlungen festgestellt: Die Behandlung mit Mykorrhiza+Streptomyces (**MS**) führte zu geringeren Gehalten im Vergleich zu der Behandlung mit Mykorrhiza (**M**) und der Kontrollvariante (**C**) bei: Al, Cu, Ni, Cd und den SEE (Abb. 41). Signifikant höhere Gehalte durch Behandlung mit **MS** (gegenüber **M** und **C**) wurden für Ca, K, P und Zn festgestellt (Abb. 41). Für U wurden signifikant höhere Gehalte durch die Behandlung mit **M** festgestellt.

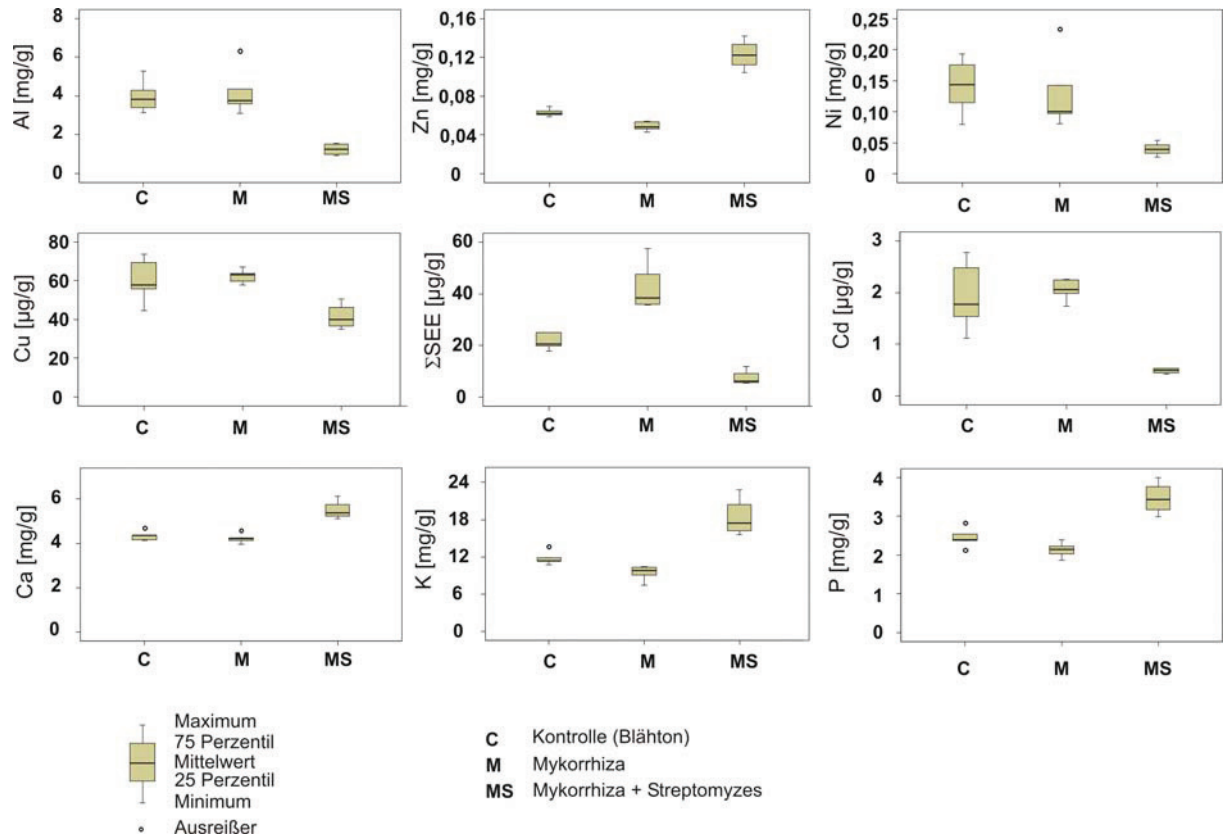


Abb. 40: Konzentrationen von Schwermetallen und Nährstoffen in den Wurzeln von *Festuca rubra* in den Behandlungsvarianten Kontrolle, Mykorrhiza und Mykorrhiza+*Streptomyces*.

In den Blättern von *Festuca rubra* traten folgende signifikante Unterschiede auf: der Gehalt an Cd war nach Behandlung mit **MS** niedriger als in den Varianten **M** und **C**; K, Zn und P waren nach Behandlung mit **MS** höher konzentriert, als in **C** und **M**. Ca war in der Variante **M** höher konzentriert, als in Variante **C**. Die Behandlung mit **M** führte zu höheren Konzentrationen bei Mn und Ni im Vergleich zu **MS** und **C**.

Melilotus albus

In den Wurzeln von *Melilotus albus* wurden keine signifikanten Unterschiede nach den Behandlungen festgestellt.

Im Spross von *Melilotus albus* wurden folgende signifikanten Unterschiede gemessen: die Behandlung mit Mykorrhiza (**M**) führt zu höheren Konzentrationen an Ni, Zn und den SEE. Die Variante **MS** hatte niedrigere Gehalte an Ca und Cu (nur gegenüber **M**) und höhere Gehalten an Mn (nur gegenüber **C**).

In den Blättern von *Melilotus albus* traten folgende signifikante Unterschiede auf: die Behandlung mit **MS** führte zu höheren Gehalten an Mn und K (nur gegenüber **M**). Die Behandlung mit **M** bewirkte höhere Konzentrationen an Ca (nur gegenüber **MS**), Cd und den SEE. Die Ni-Konzentration stieg nach Behandlung von **MS** oder **M** jeweils gegenüber **C** signifikant an.

2007

Helianthus annuus

In den Wurzeln von *Helianthus annuus* wurden nach den Behandlungen folgende signifikanten Unterschiede festgestellt: die Gehalte an Co, Cr und Ni liegen in Variante **MS** höher als Variante **M**. K ist in Variante **C** höher konzentriert, als in Variante **MS**.

Im Spross von *Helianthus annuus* ergaben sich folgende Effekte: nach Behandlung mit **MS** stiegen die Konzentrationen von Co, Mn und U. K war in Variante **MS** geringer gegenüber Variante **C** konzentriert. Cd war in Variante **M** geringer konzentriert als in Variante **MS**.

In den Blättern von *Helianthus annuus* wurden folgende Effekte festgestellt: die Behandlung mit **M** führte zu niedrigeren Konzentrationen an Co, Mn, Cd und den SEE, sowie niedrigeren Konzentrationen (nur gegenüber **MS**) bei Ca, Cu und Fe. Die Varianten **M** und **MS** wiesen niedrigere Gehalte an U und Th (nur **MS**) gegenüber der Kontrollvariante **C** auf (Abb. 42).

5.5.4 Diskussion

Aufnahmeverhalten der Pflanzen und Effekte der Bodenveränderung

Festuca rubra

Festuca rubra (Familie: *Poaceae* Süßgräser) hält Schwermetalle (Cd, Co, Cu, Ni, SEE, Th, U, V, Zn) in den Wurzeln gegenüber dem oberirdischen Pflanzenteil zurück (Translokationsfaktoren < 1). Dies gilt insbesondere für U mit TLF zwischen 0,1 und 0,3 (gültig für Kompost, Mutterboden und Kontrolle in den Vegetationsperioden 2005 und 2006). Al und Fe weisen ebenfalls $TLF < 1$ auf, sind jedoch mit Gehalten im Bereich von 0,5 bis 2 mg/g deutlich höher konzentriert, als die erwähnten Schwermetalle. Die Nährstoffe K, Ca, Mg und P weisen $TLF > 1$ auf und besitzen Konzentrationen von 2 bis 20 mg/g. Auffallend sind die sowohl hohen Konzentrationen (max. 3 mg/g), als auch die hohen TLF von Mn. Dieser Effekt ist allgemein bekannt und ist auf die Aufnahme/Transport des Mn als freies Ion zurückzuführen und hängt entscheidend von der Mobilität des Mn im Boden ab ([Kabata](#)

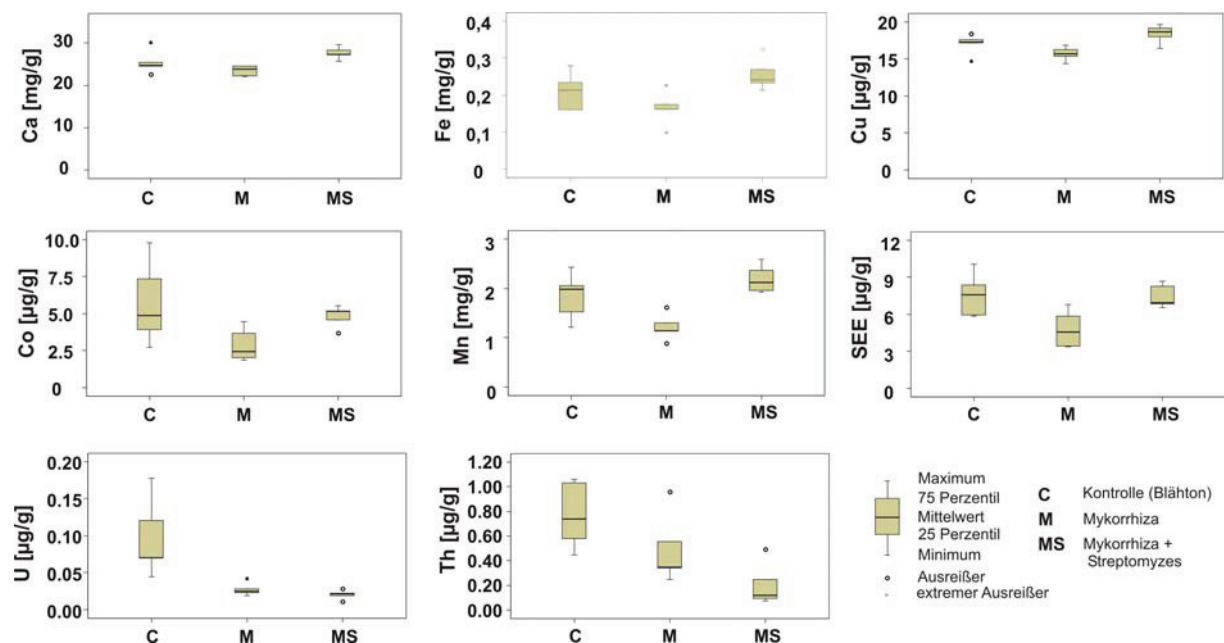


Abb. 41: Konzentrationen von Schwermetallen und Nährstoffen in den Blättern von *Helianthus annuus* in den Behandlungsvarianten Kontrolle, Mykorrhiza und Mykorrhiza+Streptomyces.

[Pendias und Pendias, 2000](#)). Im Vergleich der drei Bodenvarianten sind im Kontroll-Plot (C-Plot) die höchsten Gehalte an Co, Mn, Ni und den SEE festzustellen, was auf die Demobilisierung dieser Elemente infolge der Bodenaufträge von Mutterboden und Kompost

zurückzuführen ist. Im Fall von Cd tritt eine verringerte Mobilität in erster Linie auf dem K-Plot auf. Die Aufnahme anderer Schwermetalle wie Cu oder Zn wurde durch die Bodenaufträge erhöht. Der Kompost-Plot wies teilweise deutlich höhere Gehalte der Radionuklide Th und U auf. So hatte Th 2005 auf dem K-Plot deutlich höhere Konzentrationen als auf MB-Plot und C-Plot, ein Effekt, der sich 2006 nicht wieder feststellen ließ. U hatte im Gegensatz dazu 2006 auf dem K-Plot nicht nur viel höhere Konzentrationen als 2005, sondern mit durchschnittlich 9,9 µg/g auch die höchsten Gehalte. Möglicherweise wird U im Kompost nur zeitweilig zurückgehalten und zeitlich verzögert freigesetzt. Fe und Al sind nicht systematisch verteilt; Al und Fe sind 2005 im MB-Plot (Wurzeln) und 2006 im C-Plot (Wurzeln) am höchsten konzentriert. In den Blättern sind die Fe- und Al-Gehalte 2005 im C-Plot und 2006 im K-Plot am höchsten. Die Nährstoffe (K, Ca, Mg, P) sind allgemein im Kompost-Plot am höchsten, sowie im Kontroll-Plot am niedrigsten konzentriert.

Melilotus albus

Melilotus albus konnte nur auf Kompost und Mutterboden beprobt werden, da die Pflanzen auf dem Kontroll-Plot nicht gedeihen konnten.

Das Aufnahmeverhalten von *Melilotus albus* ist durch höhere Elementgehalte im oberirdischen Pflanzenteil gegenüber den Wurzeln gekennzeichnet (TLF > 1). Dies betrifft vor allem Mn, Ca und Mg, sowie in der Vegetationsperiode 2005 zusätzlich Al, Fe, V und die SEE. Die Nährstoffe K und P, sowie Zn (nur im Kompost) und Ni sind dagegen in den Wurzeln höher konzentriert als im oberirdischen Pflanzenteil.

Im Vergleich der beiden Bodenvarianten zeigen sich auf dem Kompost geringere Metallgehalte als auf dem Mutterboden (2005: Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, V, Zn und SEE; 2006: Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Zn), wobei U eine Ausnahme bildet und auf dem Kompost-Plot höhere Gehalte aufweist. Damit bestätigt sich die Kapazität des Kompost-Materials, Schwermetalle zu demobilisieren, was ausdrücklich aber nicht auf U zutrifft. Al, Fe und V (SEE etwa gleich) zeigen 2006 auf dem Kompost-Plot höhere Gehalte als auf Mutterboden-Plot. Auffallend ist ein Trend im oberirdischen Pflanzenteil des MB-Plots: Al, Fe, V und die SEE waren 2005 noch deutlich höher konzentriert (Faktor 3 bis 6) als 2006. Die Nährstoffe K und P sind in den Pflanzen des K-Plots höher konzentriert als auf dem MB-Plot.

Helianthus annuus

Helianthus annuus wurde auf allen Plots angebaut, der innerpflanzliche Transport (Wurzel + oberirdischer Pflanzenteil) wurde dabei auf dem Kontroll-Plot (C-Plot) untersucht. *Helianthus annuus* weist Translokationsfaktoren (TLF) > 1 und damit eine Anreicherung im oberirdischen Pflanzenteil für die Nährstoffe Ca, K, Mg, P und Mn auf. Die Schwermetalle (Ausnahme Cd und Zn in Vegetationsperiode 2008) sind hingegen in den Wurzeln höher konzentriert als im oberirdischen Teil. Besonders niedrige TLF weisen U, Al, Fe, V und die SEE auf. Ein Vergleich zwischen den Substraten kann nur im oberirdischen Pflanzenteil vorgenommen werden: Die Gehalte der Metalle/Schwermetalle Al, Cd, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, V, SEE und U sind im C-Plot höher als in MB-Plot und K-Plot (allgemein $C > MB > K$). Die Nährstoffe K, Ca, P und zusätzlich Cu sind dagegen im Kompost-Plot am höchsten konzentriert (Allgemein: $K > MB > C$; Ausnahme Ca 2007 $MB > K$). Zn ist im MB Plot am höchsten konzentriert.

Es zeigt sich, dass *Melilotus albus* mit einer Anreicherung der Elemente im oberirdischen Pflanzenteil ein grundsätzlich anderes Aufnahmeverhalten im Vergleich zu *Festuca rubra* und *Helianthus annuus* besitzt. Ob diese Eigenschaft ungeeignet ist, um auf kontaminiertem Untergrund zu gedeihen, kann nicht abschließend bewertet werden, da neben dem Schwermetallstress auch Nährstoffmangel und niedrige pH-Werte ein Überleben von *Melilotus albus* auf dem C-Plot verhindert haben könnten.

Phytoremediation

Kombiniert man die Elementaufnahme im oberirdischen Pflanzenteil mit der Biomasseproduktion der einzelnen Spezies auf den verschiedenen Böden (Biomasse pro m^2), lassen sich Aussagen zu Phytoremediationsleistungen treffen. Die Extraktionsleistungen der Spezies auf den Subplots (d.h. Berücksichtigung von Bodenauftrag und mikrobiologischer Behandlung) sind in den Tabellen Anhang 37 bis 39 aufgelistet.

Vergleicht man die Extraktionen der Pflanzenspezies miteinander (Abb. 43), zeigt sich, dass *Helianthus annuus* die höchsten Extraktionsmengen erzielt (Ausnahme U: *Melilotus albus* erzielt höhere Mengen). Die Schwermetalle werden dabei im Allgemeinen in der Reihenfolge Kontroll-Plot > Mutterboden-Plot > Kompost-Plot extrahiert (Ausnahme ist Zn, welches im Kontrollplot die geringsten Extraktionsmengen aufweist). Die mikrobiologische Behandlung mit Mykorrhiza+Streptomyces (MS) bewirkte 2006 auf dem Kontroll-Plot eine deutliche Erhöhung der Biomasseproduktion (Abb. 36). Es ist zu vermuten, dass die Nährstoffzufuhr in Form der Bakterienkultur den positiven Effekt erzielte. In den übrigen Versuchsvarianten ist kein signifikanter Effekt infolge der mikrobiologischen Behandlungen im Feldversuch festzustellen. *Festuca rubra* eignet sich in der Anwendung der Phytostabilisierung, da die Schwermetalle in der Wurzel verbleiben, die Biomasseproduktion vergleichsweise gering ist und die Pflanze in der Lage ist, auf dem kontaminierten Untergrund zu wachsen. Die Eignung von *Festuca* in der Phytostabilisierung ist in mehreren Studien belegt (z.B. Frerot et al., 2006; Gray et al., 2006; Pichtel und Bradway, 2008). *Helianthus annuus* ist aufgrund der hohen

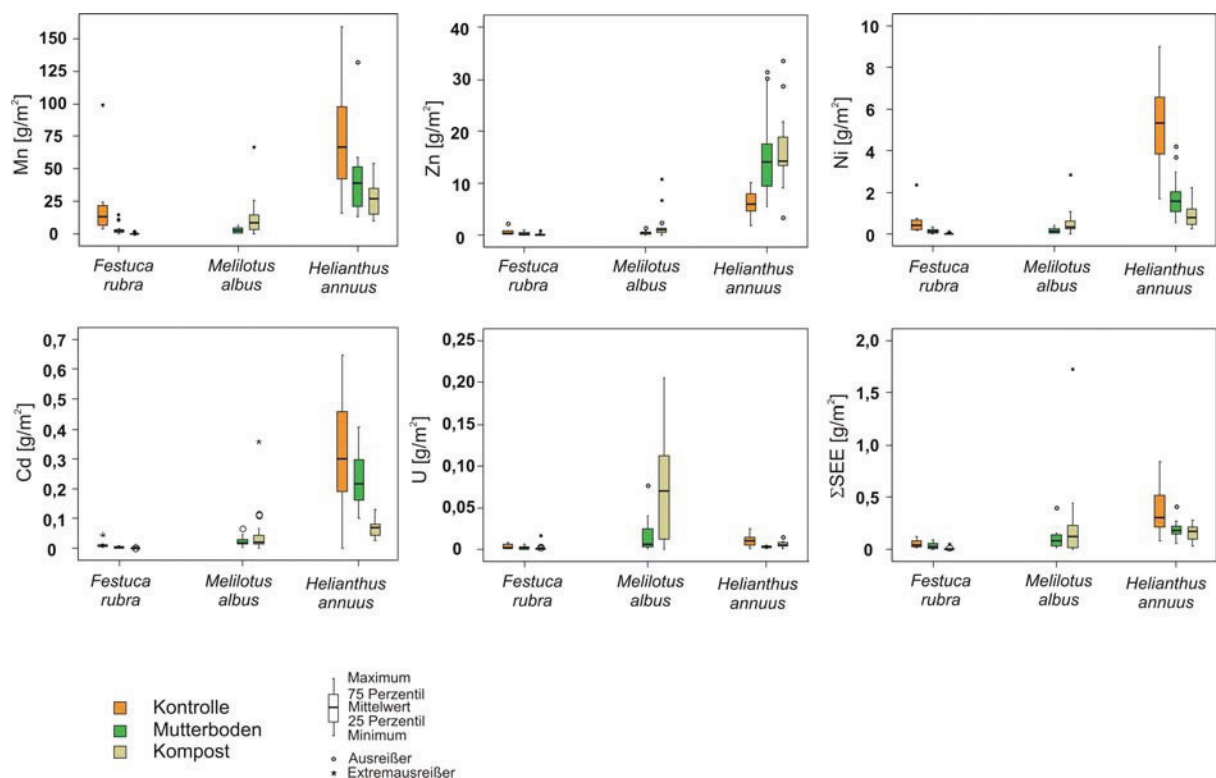


Abb. 42: Extraktionsleistung [g/m²] von *Festuca rubra*, *Melilotus albus* und *Helianthus annuus* an verschiedenen Schwermetallen.

Biomasseproduktion und der Fähigkeit, auf kontaminiertem Untergrund zu gedeihen als Extraktionspflanze geeignet. Deshalb wurde *Helianthus annuus* bereits in mehreren Studien

zur Extraktion von Schwermetallen eingesetzt (z.B. [Meers et al., 2008](#); [Lin et al., 2009](#); [Tomé et al., 2009](#)). *Melilotus albus* ist aufgrund der Anreicherung der Schwermetalle im oberirdischen Pflanzenteil als Extraktionspflanze geeignet, benötigt aber zusätzliche Maßnahmen, um auf kontaminiertem Untergrund wachsen zu können.

Korrelationen/Faktorenanalyse

Die Ergebnisse der Korrelationsberechnungen/Faktorenanalysen zeigen für alle untersuchten Pflanzenarten einen einheitlichen statistischen Zusammenhang zwischen den Elementen Al-Fe-V-SEE. Häufig gehören zusätzlich noch U und Th dieser Gruppe an. Eine zweite Gruppe beinhaltet die Schwermetalle Co, Mn, Ni und Mg, mit einer teilweisen Gruppenzugehörigkeit von Cd und Zn. In einer weiteren Gruppe werden häufig die Nährstoffe K und P zusammengefasst.

Von besonderem Interesse in dieser Studie ist Gruppe eins (Al-Fe-V-SEE), da sich hier Hinweise auf den Aufnahmeprozess der SEE in die Pflanzen ergeben könnten. Der statistische Zusammenhang zu Fe könnte zum einen durch einen dem Fe ähnlichen Aufnahmemechanismus der SEE zustande kommen. Fe ist im Boden immobil und muss durch die Pflanzen mobilisiert werden. So werden in der Rhizosphäre Wurzelexudate (z.B. organische Säuren) freigesetzt, die den pH-Wert erniedrigen und Fe mobilisieren. Weitere Mechanismen bestehen in der Komplexbildung der Fe-Ionen durch Chelatbildung (z.B. durch Siderophore), welche die Eisenaufnahme in die Pflanze ermöglichen ([Winkelmann, 1991](#); [Kabata-Pendias und Pendias, 2000](#); [Boukhalfa und Crumbliss, 2002](#); [Kraemer, 2004](#)). Die guten Korrelationen im oberirdischen Pflanzenteil deuten darauf hin, dass auch der innerpflanzliche Transport der SEE an den Mechanismus der Elemente Fe, Al und V gebunden ist. Eine weitere Möglichkeit für die statistische Verbindung zwischen den SEE und Fe (Al, V) besteht in einer Bindung der SEE an Fe als Quelle im Bodensubstrat. Sind die SEE in erster Linie an Fe (-oxide) gebunden, werden sie bei der Lösung der Fe-Oxide ebenfalls mobilisiert und stehen der Pflanze für die Aufnahme zur Verfügung. Die enge Beziehung zwischen SEE und Fe beobachteten bereits [Wytenbach et al. \(1998\)](#). Einige Studien beschreiben die Ersetzung von Ca durch die SEE ([Brown et al., 1990](#); [Tagami und Uchida, 2006](#)) oder einen Zusammenhang mit Si ([Fu et al., 2001](#)). [Fu et al. \(2001\)](#) suggerieren dabei die Aufnahme der SEE aus silikatischen Quellen (z.B. Tonmineralen). Eine Korrelation mit Ca oder Si wird in dieser Studie nicht festgestellt. In unserem Fall ist eine Bindung der SEE

im Boden an Oxide (Fe-, Mn-, Al-Oxide) wahrscheinlicher, als eine silikatische Quelle der SEE.

SEE

Die SEE-Fraktionierungsmuster in den Wurzeln spiegeln die Verfügbarkeit der SEE im Boden wider. So gleichen sich die Muster in den Pflanzen mit denen der bioverfügbaren Fraktionen der Sequenziellen Extraktionen des Bodenmaterials (Abb.44)

Die Verfügbarkeit im jeweiligen Boden gibt demzufolge ein wesentliches Eingangssignal für die Aufnahme der SEE in die Pflanzen. Die höchste Verfügbarkeit besitzt der Kontroll-Boden, während man im Kompost ein Signal niedriger Konzentration nahe der Nachweisgrenze erhält, weshalb die negative Eu-Anomalie nicht bewertet werden sollte.

Es existiert eine positive Ce-Anomalie im Kontroll-Boden, welche sich in den Wurzeln von *Festuca rubra* und *Helianthus annuus* wieder findet. Mutterboden und Kompost zeigen allgemein keine oder nur eine schwache positive Ce-Anomalie (Abb. 43). Letzteres ist auf eine Vermischung des Substrates mit dem Untergrund wegen des Umgrabens der Plots vor jeder Vegetationsperiode zurückzuführen. In den bioverfügbaren Fraktionen des Bodens ist eine positive Gd-Anomalie sichtbar (Abb. 43), die häufig im Pflanzensignal erhalten bleibt und somit auf eine höhere Verfügbarkeit des Gd zurückzuführen ist. Positive Gd-Anomalien in Pflanzen sind bereits in anderen Studien (Xu et al., 2003; Semhi et al., 2009) aufgetreten,

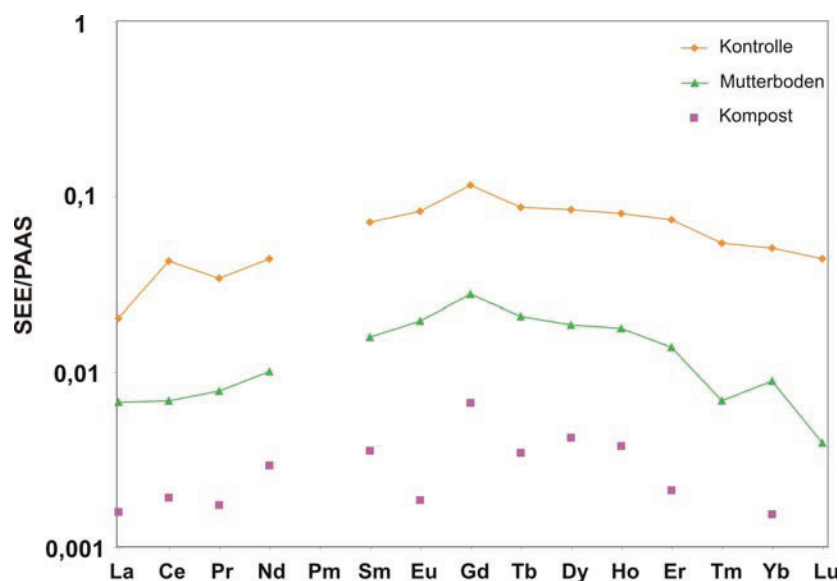


Abb. 43: SEE -Fraktionierungsmuster der bioverfügbaren Fraktionen im Kompost, Mutterboden und Kontroll-Boden.

Liang et al. (2008) stellten eine Anreicherung der schweren SEE im oberirdischen

wobei die Ursache nicht geklärt werden konnten. Der Transport innerhalb der Pflanzen ist bei *Festuca rubra* und *Helianthus annuus* durch eine Abreicherung der schweren SEE gekennzeichnet (Abb. 44). Ding et al. (2006) und

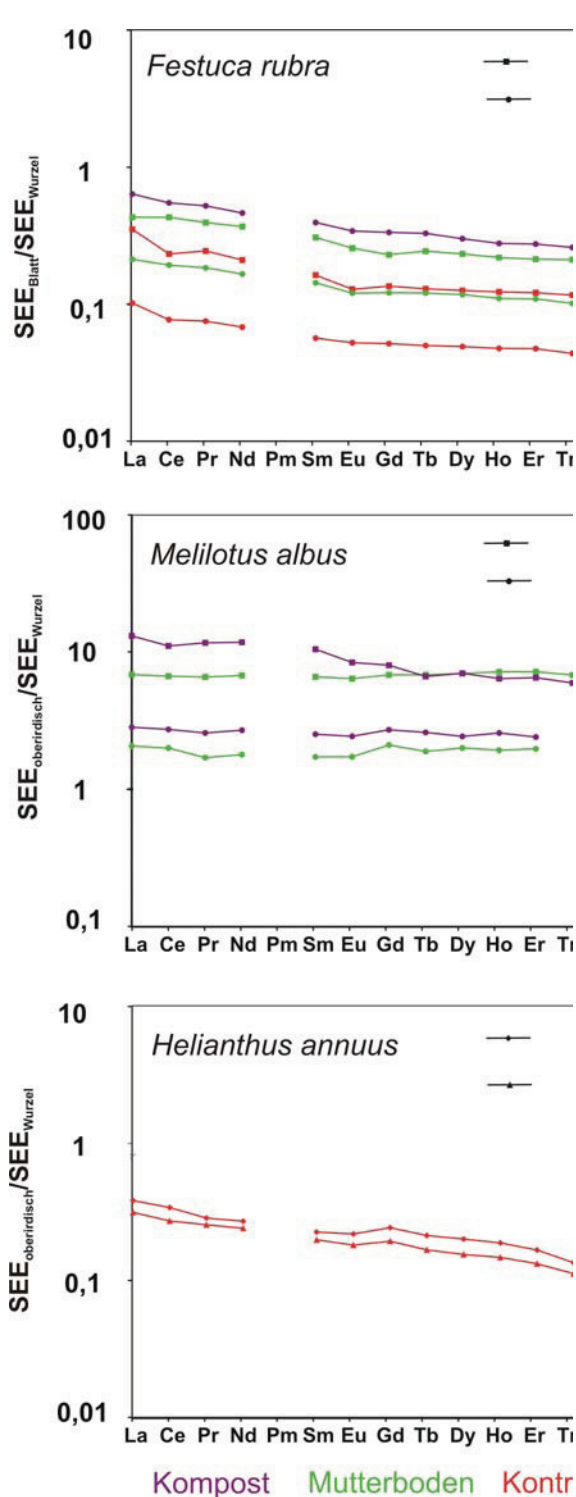


Abb. 44: SEE-Fraktionierungsmuster der oberirdischen Pflanzenteile, normiert auf die Wurzeln

Pflanzenteil fest, was schlussfolgern lässt, dass SEE-Fraktionierungsprozesse pflanzenartenspezifisch ablaufen. *Melilotus albus* zeigt innerhalb der Pflanze nahezu keine Fraktionierung mit Ausnahme vom Kompost 2005, wo ebenfalls eine kontinuierliche Abreicherung der mittleren und schweren SEE zu beobachten ist. *Festuca rubra* zeigt eine Abschwächung der positiven Ce-Anomalie (betrifft nur C-Plot), ein Effekt, der bei *Helianthus annuus* nicht auftritt. In anderen Studien werden häufig negative Ce-Anomalien in Pflanzen im Vergleich zu den Böden beschrieben (Wytenbach et al., 1998; Fu et al., 2001), was auf veränderte Redoxbedingungen in der Rhizosphäre zurückgeführt wird.

Effekte der mikrobiologischen Behandlung

Im Feldversuch konnten keine signifikanten Unterschiede in der Elementaufnahme (Konzentration) infolge der mikrobiologischen Behandlungen festgestellt werden. Dies muss

nicht bedeuten, dass die Behandlungen wirkungslos sind; die Detektierung im Feldmaßstab war unter den gegebenen Bedingungen einer sehr hohen Heterogenität im Bodenmaterial aber nicht möglich. Ein deutlicher Effekt war in der Erhöhung der Biomasse von *Festuca rubra* auf dem Kontroll-Plot in den Jahren 2005/06 durch die Behandlung mit Mykorrhiza+Streptomyces (MS) zu erkennen, wobei dies ein Ergebnis der Nährstoffzufuhr (Bakterien als Kohlenstoffquelle) sein könnte, die in den ersten Versuchsvarianten nur auf den mit MS behandelten Subplots erfolgte.

Um mögliche Effekte der mikrobiologischen Behandlungen unter besser kontrollierten Bedingungen zu testen, wurden die Kleinlysimeterversuche durchgeführt. Im Fall von *Festuca rubra* zeigten sich einige signifikante Effekte. So sanken die Gehalte einiger Schwermetalle (Al, Cr, Cu, Ni, Cd und der SEE) in den Wurzeln nach der Behandlung mit Mykorrhiza+Streptomyces (MS), während die Konzentrationen einiger Nährstoffe (Ca, K, P, Zn) anstiegen. In *Melilotus albus* und *Helianthus annuus* traten einige statistisch signifikante Unterschiede auf, denen es aber an Systematik fehlt um als belastbares Ergebnis zu gelten. (Interessant ist die Beobachtung, dass in den Blättern von *Helianthus annuus* die Gehalte an U und Th nach Behandlung mit Mykorrhiza (M) bzw. Mykorrhiza+Streptomyces (MS) geringer als in der Kontrollvariante waren.)

5.5.5 Zusammenfassung

Das Aufnahmeverhalten von Schwermetallen von der Bodenphase in die Pflanzen unter besonderer Berücksichtigung der Fraktionierungsmuster von SEE war Gegenstand der Untersuchungen. In Feldexperimenten wurden Pflanzversuche mit *Festuca rubra*, *Melilotus albus* und *Helianthus annuus* auf drei Bodenvarianten (Kompost, Mutterboden, unveränderter Kontroll-Plot) durchgeführt, auf denen zusätzlich Varianten mit unterschiedlicher mikrobiologischer Behandlung getestet wurden. Dabei kamen Mykorrhiza (*Glomus intraradices*) und Mykorrhiza mit zusätzlicher Inokulation von Streptomyces Spezies (*Streptomyces tendae* und *Streptomyces acidiscabies*) zum Einsatz, welche mit einer unbehandelten Kontrollvariante verglichen wurden. Die Testvarianten (Bodenveränderung und mikrobiologische Behandlung) wurden auf die Leistungsfähigkeit in der Phytoremediation mit Hinblick auf Schwermetallaufnahme in die Pflanzen und Produktion der Biomasse betrachtet.

Festuca rubra und *Helianthus annuus* wiesen in den Wurzeln höhere Schwermetallkonzentrationen als im oberirdischen Pflanzenteil auf. Im Gegensatz dazu transportiert *Melilotus albus* die Schwermetalle verstärkt in den oberirdischen Bereich der Pflanze. Im Aufnahmeverhalten in die Pflanzen korrelieren die Elemente Co, Ni, Mn und Mg miteinander, sowie Fe, Al, V und die SEE (teilweise zusätzlich U, Th). Demzufolge könnten die SEE durch im Wurzelraum freigesetzte Wurzelexudate (Organische Säuren) und/oder Komplexbildung durch Chelate (z.B. Siderophore) mobilisiert und in die Pflanze aufgenommen werden. Im innerpflanzlichen Transport wurde ebenfalls eine Korrelation mit Fe, Al und V deutlich. Die Fraktionierungsmuster der SEE in den Pflanzenwurzeln sind durch das Eingangssignal der SEE im Boden gekennzeichnet. Dabei wird der bioverfügbare Anteil (sequenzielle Extraktion, Fraktionen mobil und nachlieferbar) betrachtet. Die Fraktionierungsmuster zeigen eine Anreicherung der mittleren SEE, eine positive Ce-Anomalie (betrifft Kontroll-Plot), sowie eine positive Gd-Anomalie. Während des innerpflanzlichen Transportes kommt es in *Festuca rubra* und *Helianthus annuus* zu einer Abreicherung der mittleren und schweren SEE.

Die Bodenaufträge Mutterboden und insbesondere Kompost, verringern die Schwermetallaufnahme in die Pflanzen, da Schwermetalle im Boden zurückgehalten werden. Eine Ausnahme bildet U, welches in den Pflanzen des Kompost-Plots die höchsten Gehalte aufwies.

Festuca rubra ist aufgrund der Eigenschaften (Wachstum auf kontaminiertem Kontrollboden, geringe Biomasseproduktion und Anreicherung der Schwermetalle in den Wurzeln) in der Anwendung zur Phytostabilisierung geeignet. *Helianthus annuus* eignet sich besser für die Phytoextraktion (Wachstum auf kontaminiertem Kontrollboden, hohe Biomasseproduktion). Mit zusätzlichen Maßnahmen (Nährstoffzufuhr) kann *Melilotus albus* ebenfalls für die Phytoextraktion eingesetzt werden.

Statistisch signifikante Unterschiede der Schwermetallkonzentrationen in den Pflanzen infolge der mikrobiologischen Behandlungen konnten im Feldmaßstab nicht nachgewiesen werden. Unter besser kontrollierten Bedingungen (homogenisiertes Substrat) im Kleinlysimeterversuch führten die mikrobiologischen Behandlungen teilweise zu einer verbesserten Nährstoffversorgung und vereinzelt zu geringeren Schwermetallgehalten (Wurzel von *Festuca rubra* nach Behandlung mit Mykorrhiza+Streptomyces). In *Helianthus*

annuus wurden in den Blättern nach der Behandlung mit Mykorrhiza oder Mykorrhiza+Streptomyces geringere Gehalte der Radionuklide U und Th festgestellt, wobei dieses Ergebnis in zukünftigen Studien bestätigt werden müsste.

6. Zusammenführung der Ergebnisse vom Standort Dresden-Rossendorf mit denen vom Standort Gessenwiese

Auf der Freifläche des Kontrollbereiches Dresden-Rossendorf wurden Pflanzversuche im Container- und Kleinlysimetermaßstab durchgeführt. Dabei kamen mit *Melilotus albus*, *Festuca rubra* (beide nur im Containermaßstab untersucht) und *Helianthus annuus* die gleichen Pflanzenarten wie auf dem Testfeld Gessenwiese zum Einsatz.

In den Containerversuchen wurde Substrat vom Standort Dresden-Rossendorf eingesetzt, während in den Kleinlysimeterversuchen parallel Substrat vom Testfeld Gessenwiese und vom Standort Rossendorf zum Einsatz kam. Für die Kleinlysimeterversuche wurde dabei zusätzlich der Einfluss einer mikrobiologischen Behandlung mit *Streptomyces* und Mykorrhiza auf den Transfer von Radionukliden, SEE und ausgewählten Schwermetallen vom Boden in die Pflanzen untersucht. Die Substrate wurden durch Zusatz einer radioaktiven Tracerlösung zusätzlich mit ^{85}Sr und ^{137}Cs angereichert. Auf diese Art lassen sich die für das Substrat vom Testfeld Gessenwiese abgeleiteten Ergebnisse auf einen Standort mit einem anderen Bodentyp, anderer Kontamination und anderen klimatischen Bedingungen übertragen.

6.1. Container-Versuche mit Substrat aus dem Kontrollbereich Dresden-Rossendorf

Auf dem Freigelände des Kontrollbereichs des VKTA Dresden-Rossendorf e.V. wurde ein Pflanzversuch mit homogenisiertem Substrat im Containermaßstab mit *Melilotus albus*, *Festuca rubra* und *Helianthus annuus* unter anderen klimatischen Bedingungen und anderen Bodenbedingungen als am Standort Testfeld Gessenwiese durchgeführt.

Das eingesetzte Substrat am Standort Rossendorf zeigte eine deutlich geringere Konzentration an Seltenen Erden Elementen als das Substrat von der Gessenwiese. Während am letztgenannten Standort die Konzentrationen denen der oberen kontinentalen Kruste entsprechen (Konzentrationen an SEE vergleichbar mit PAAS), waren es für das Substrat vom Standort Rossendorf nur etwa 20-30% dieses Wertes. Während das SEE-Muster des

Substrates von der Gessenwiese flach ist, mit einer minimalen Abreicherung der SSEE und keinerlei Anomalien aufweist, zeigt das Substrat vom Standort Rossendorf eine Anreicherung der MSEE und eine deutliche positive Eu-Anomalie. Das Substrat des Standortes Rossendorf wies gegenüber dem vom Standort Gessenwiese eine zusätzliche Kontamination mit ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{137}Cs und weiteren Radionukliden (^{40}K , ^{152}Eu , ^{154}Eu , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{238}U , ^{241}Am) auf. Die Konzentration ermöglichte für die genannten Radionuklide die Ermittlung von Transferfaktoren zur Beschreibung des Übergangs der Radionuklide vom Boden in die Pflanze; sie war jedoch ausreichend gering, um eine Deklaration des Substrats als radioaktiver Abfall zu umgehen.

Das Poren- und Sickerwasser des Substrats aus Rossendorf zeigte oxidierende Verhältnisse und entgegen denen vom Standort Gessenwiese neutrale bis leicht alkalische Bodenbedingungen an. Aus diesem Grund und wegen der durch die geringe Verdichtung in den Containern bedingten kurzen Retentionszeiten der Wässer in den Mittelsanden war die Konzentration der Radionuklide und ausgewählter Schwermetalle in den untersuchten Wässern generell niedrig (aufgrund der höheren Verweilzeit im Sickerwasser ist die Konzentration dort leicht erhöht verglichen mit dem Porenwasser). ^{60}Co ist gegenüber ^{137}Cs deutlich schneller mobilisierbar (für ^{137}Cs steigt die Konzentration in der Wasserphase im zweiten Untersuchungsjahr deutlich an), für die meisten Radionuklide liegt die Konzentration jedoch an oder unterhalb der Nachweisgrenze. Somit unterscheidet sich das eingesetzte Substrat deutlich von dem vom Standort Gessenwiese, welches durch saure Boden-pH-Werte und hohe Mobilität der Kontaminanten gekennzeichnet ist. Vergleicht man die SEE-Muster der Poren- und Sickerwässer des Rossendorf-Substrates mit denen der Bodenwässer vom Standort Gessenwiese, so zeigt sich für beide Fälle eine Anreicherung der MSEE und SSEE gegenüber den LSEE. Im Falle der Wässer des Rossendorf-Substrates sind die SSEE gegenüber den MSEE deutlich angereichert, während für die Bodenwässer vom Testfeld Gessenwiese die MSEE schwach angereichert sind gegenüber den SSEE. Die Sickerwässer des Rossendorf-Substrates zeigen eine negative Ce-Anomalie und eine positive Eu-Anomalie, während die Bodenwässer der Gessenwiese durch eine positive Ce-Anomalie und die Abwesenheit einer Eu-Anomalie gekennzeichnet sind.

Auf dem eingesetzten Substrat zeigten alle drei untersuchten Pflanzenarten zunächst gute Keim- und Wachstumsbedingungen. Während *Melilotus albus* und *Festuca rubra* in Mischkultur gepflanzt wurden und aufgrund der trockenen und warmen Bedingungen im Sommer 2006 eine künstliche Bewässerung erforderlich war, wurde *Helianthus annuus* 2007

ohne künstliche Bewässerung in Monokultur angebaut. Nachdem im ersten Monat nach Aussaat *Festuca rubra* das bessere Wachstum zeigte, dominierte danach *Melilotus albus*. *Helianthus annuus* zeigte über den gesamten Versuchsverlauf ähnlich gute Wachstumseigenschaften wie *Melilotus albus*. Die geernteten Biomassen waren für *Melilotus albus* und *Helianthus annuus* vergleichbar und etwa um den Faktor 10 höher als für *Festuca rubra*. Dabei entfielen 80% (*Helianthus annuus*) bis 90% (*Festuca rubra*, *Melilotus albus*), auf die oberirdische Biomasse. Auf dem unbehandelten Substrat vom Standort Gessenwiese zeigte *Helianthus annuus* die höchste Biomasseproduktion, gefolgt von *Festuca rubra*, während *Melilotus albus* auf dem unbehandelten Substrat nicht wuchs. Für das Substrat vom Standort Gessenwiese wurden bei Behandlungen mit Kompost deutlich erhöhte totale Biomassen erhalten. Aufgrund der verbesserten Nährstoffsituation und der erhöhten pH-Werte (ca. 6) nach Kompostzusatz wurde insbesondere die Biomasseproduktion von *Melilotus albus* im Vergleich zu den anderen untersuchten Pflanzenarten deutlich gesteigert.

Die Konzentrationen in den Biomassen vom Rossendorf-Substrat zeigen gegenüber denen von der Gessenwiese nur eine geringe Schwankungsbreite. Das bestätigt erfolgreiche Homogenisierung des Rossendorf-Substrates, während die starke Heterogenität des Substrates von der Gessenwiese zu einer größeren Schwankungsbreite der Konzentrationen in den Pflanzen führt. Das impliziert, dass die unterschiedliche Metallaufnahme für Einzelindividuen von Pflanzen stärker von der schwankenden verfügbaren Konzentration im Boden abhängig ist, als von der biologischen Effizienz bei der Aufnahme.

Festuca rubra zeigt die höchsten Transferfaktoren für den Übergang vom Boden in die Wurzel für SEE. *Helianthus annuus* und *Melilotus albus* zeigen im Vergleich dazu etwa 10fach niedrigere Transferfaktoren. Dies gilt für beide untersuchten Substrate (für *Helianthus annuus* liegen für das Substrat Gessenwiese keine Zahlen vor) gleichermaßen und zeigt die Verallgemeinerungsfähigkeit der am Standort Gessenwiese erzielten Ergebnisse. Für beide untersuchten Substrate zeigt *Festuca rubra* den geringsten Translokationsfaktor (Übergang von der Wurzel in den oberirdischen Teil der Pflanze), während *Melilotus albus* den höchsten Translokationsfaktor aufweist.

Die absolute Höhe bestimmter Transferfaktoren ist von vielen methodischen Parametern abhängig. Transferfaktoren lassen sich ermitteln, in dem die Konzentrationen nur auf den mobilen Anteil, auf den mittels Königswasser extrahierbaren Anteil oder auf die Gesamtkonzentration in den Böden bezogen werden, bzw. im Falle der Pflanzen in dem die Berechnung mittels des Trockengewichtes der Pflanzen oder mit der Aschemasse erfolgt.

Somit sind methodisch unterschiedlich ermittelte Transferfaktoren nur schwer miteinander vergleichbar und auch ein Vergleich mit der Literatur ist nur begrenzt möglich. Insofern sind die SEE-Muster im Vergleich von Boden und Pflanzen von großer Bedeutung, da hier Verdünnungs-/Aufkonzentrierungsschritte keine Fraktionierung der SEE bedingen.

Die Nährstoffe Ca und Sr werden bei allen untersuchten Pflanzen übereinstimmend für beide Substrate im oberirdischen Teil akkumuliert, während Co, Cs, Th und U ebenso generell in der Wurzel gespeichert werden.

Auffällig ist, dass die am Substrat aus Rossendorf ermittelten Transferfaktoren für die Radionuklide Eu und Co (Faktor 2-3) und Cs und Sr (Faktor 10, Sr mit Ausnahme von *Helianthus annuus*) deutlich höher sind als die für die stabilen Isotope dieser Elemente. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die schwächere Bindung der künstlich in den Boden eingebrachten Radionuklide zurückzuführen. Das bedeutet, dass der Phytoremediationserfolg für die betrachteten Radionuklide noch deutlich höher eingeschätzt werden kann, als aus den Untersuchungen mit stabilen Isotopen zunächst abzuleiten ist.

6.2. Kleinlysimeter-Versuche mit Substrat aus dem Kontrollbereich Dresden-Rossendorf und vom Standort Gessenwiese

Im Jahr 2008 wurden in Kleinlysimeterversuchen die Einflüsse einer kombinierten mikrobiologischen Behandlung mit *Streptomyces* und Mykorrhiza auf den Transfer von Radionukliden, SEE und ausgewählten Schwermetallen vom Boden in die Pflanzen untersucht. Die Substrate vom Standort Dresden-Rossendorf und von der Gessenwiese wurden parallel mit *Helianthus annuus* bepflanzt. Um einen Vergleich der Substrate nicht nur für SEE, sondern auch für ausgewählte Radionuklide (^{85}Sr und ^{137}Cs) zu ermöglichen, wurden die Substrate mit einer radioaktiven Tracerlösung gespiket. Für die zugesetzten radioaktiven Isotope konnte eine homogene Verteilung im Substrat nachgewiesen werden. Für ^{85}Sr zeigt sich nach dem Spiken eine vergleichbare Konzentration in den Rossendorf- und Gessenwiesesubstraten, während bei jeweils homogener Verteilung, die Konzentration von ^{137}Cs im Substrat von der Gessenwiese etwa um den Faktor 2 höher war, was für eine stärkere Bindung des ^{137}Cs aus der Spikelösung z.B. an Tonminerale spricht.

Vergleicht man die Wachstumseigenschaften von *Helianthus annuus* auf den untersuchten Substraten, so zeigt sich für das Rossendorf-Substrat sowohl für die oberirdische (60%),

insbesondere aber für die Wurzeln (100%) eine deutlich höhere Biomasse verglichen mit dem Substrat von der Gessenwiese.

Für beide Substrate führt die Behandlung mit *Streptomyces* und Mykorrhiza zu einer Verdoppelung bis Verdreifachung der Biomasse sowohl für die Wurzeln, als auch für die oberirdischen Pflanzenteile. Eine Steigerung der Biomasseproduktion nach Behandlung mit *Streptomyces* und Mykorrhiza im Vergleich zu den unbehandelten Varianten wurde auch auf dem Testfeld Gessenwiese, sowie in Kleinlysimeterversuchen (2005) festgestellt. Allerdings konnte diese nur beobachtet werden, wenn die Vergleichsvarianten keiner Behandlung mit autoklavierter (inaktiver) Bakteriensuspension unterzogen wurden. Im Fall einer Behandlung der Vergleichsvarianten mit autoklavierter Bakteriensuspension war keine signifikante Steigerung der Biomasse durch Behandlung mit *Streptomyces* und Mykorrhiza (aktiv) zu erkennen. Es ist demzufolge zu vermuten, dass die Zufuhr der Bakteriensuspension einen Düngeneffekt durch erhöhte Kohlenstoffverfügbarkeit zur Folge hat.

Helianthus annuus zeigt für die SEE eine bevorzugte Akkumulation in den Wurzeln unabhängig vom untersuchten Substrat und der mikrobiologischen Behandlung. Auf dem Gessenwiese-Substrat wird in den Wurzeln eine Abreicherung der LSEE, eine positive Ce-Anomalie, sowie eine Anreicherung der MSEE deutlich. Auf dem Rossendorf-Substrat zeigen sich in den Wurzeln eine Anreicherung der MSEE, sowie eine leichte Abreicherung der SSEE. Während des Transfers in den oberirdischen Pflanzenteil wird auf beiden Substraten eine Abreicherung der SSEE deutlich (Abb. 46). Dieser Prozess scheint somit Allgemeingültigkeit zu besitzen. Die mikrobiologische Behandlung bewirkt bezüglich der

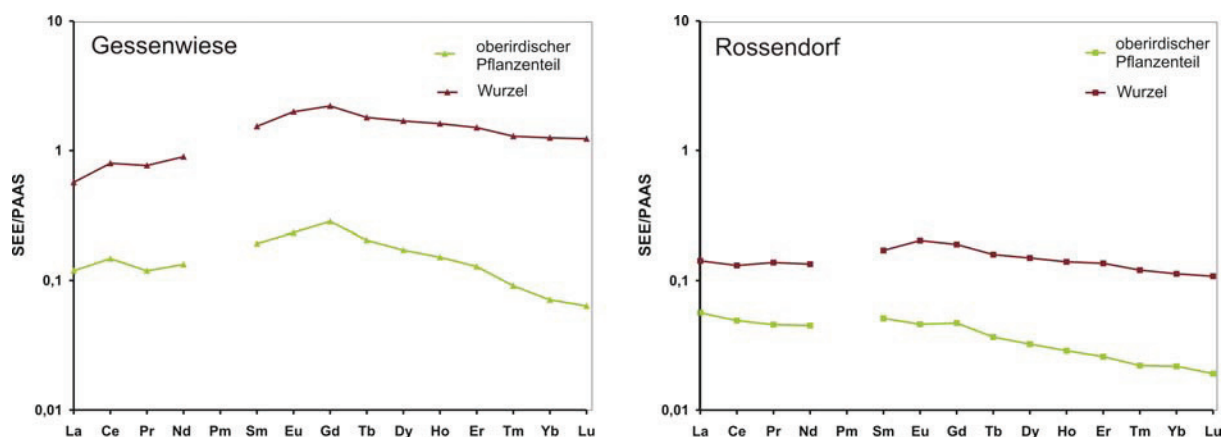


Abb. 45: SEE-Fraktionierungsmuster von *Helianthus annuus* auf Substraten der Gessenwiese und vom Standort Rossendorf

Aufnahme in die oberirdische Biomasse geringere Konzentrationen der SEE in beiden Substraten, ohne jedoch eine Fraktionierung der SEE zu verursachen. Die Transferfaktoren der SEE sind für das Substrat von der Gessenwiese etwas größer als für das Rossendorf-Substrat, was durch die höhere Mobilität der SEE für das Gessenwiese-Substrat bedingt ist.

Die Transferfaktoren für Sr und U sind sowohl für die unbehandelten, als auch die mikrobiologisch behandelten Substrate aus Rossendorf und der Gessenwiese generell größer als die für Cs und Th. Die mikrobiologische Behandlung führt zu geringeren Transferfaktoren in den oberirdischen Pflanzenteil auf beiden Substraten für die SEE, Sr, Th und U. Auswirkungen der mikrobiologischen Behandlung auf den Transfer vom Boden in die Wurzeln sind lediglich bei U (Verringerung) auf dem Rossendorf-Substrat zu erkennen.

Für das künstlich zugesetzte Radionuklid ^{85}Sr werden generell sehr hohe Transferfaktoren und eine bevorzugte Akkumulation in der oberirdischen Biomasse festgestellt. Für das zugesetzte Radionuklid ^{137}Cs zeigen sich deutlich geringere Transferfaktoren als für ^{85}Sr und keine bevorzugte Affinität zu Wurzeln oder oberirdischer Biomasse. Durch mikrobiologische Behandlung wird der Transferfaktor von ^{137}Cs ausschließlich für das Rossendorf-Substrat signifikant erhöht (sowohl für Wurzel, als auch für den oberirdischen Anteil).

Wiederum zeigt sich für die den Vergleich der künstlichen Radionuklide mit den stabilen Isotopen ein erhöhter Transfer der künstlichen Radionuklide in die Pflanzen. Für Sr wurde ein um den Faktor 2-3 besserer Transfer für das Radionuklid beobachtet, während es im Falle von Cs einen um den Faktor 2-20 erhöhten Entzug der Radionuklide gab. Ein signifikanter Einfluss der mikrobiologischen Behandlung konnte in diesem Zusammenhang für eine erhöhte Extraktion von radiogenem ^{137}Cs aus dem Rossendorf-Substrat gegenüber stabilem Cs in den oberirdischen Teil von *Helianthus annuus* beobachtet werden. Das illustriert sehr deutlich, dass die zugesetzten Radionuklide im Substrat eine andere Bindungsform aufweisen als die entsprechenden stabilen Isotope und einer Phytoremediation besser zugänglich sind.

7. ERGEBNISBERICHT LABORVERSUCHE

7.1. Einführung

Stoffwechselprozesse von Mikroben beeinflussen bzw. katalysieren reaktive Transportprozesse in Wasser und Böden (Brierley, 1990; Malik, 2004). Bisherige Forschungsvorhaben zeigten verschiedene Effekte der zusätzlichen Inokulation von Mikrobenstämmen im Feldmaßstab (Kothe et al., 2005; Merten et al., 2005; Merten et al., 2004). Es wurde deutlich, dass mikrobielle Prozesse zu massiven Änderungen der Mobilität von Schwermetallen beitragen. Mikroorganismen immobilisieren, mobilisieren Kontaminanten bzw. wandeln Schadstoffe um u.a. durch Biopräzipitationsreaktionen, intrazelluläre Anreicherung, Oxidations- und Reduktionsreaktionen sowie Biosorption und Komplexierungsreaktionen (Brierley, 1990).

Eine Reihe von Schwermetallen sind neben ihrem Gefährdungspotential essentielle Mikronährstoffe, was zur Entwicklung elementspezifischer Transport- und Entgiftungsmechanismen der einzelnen Zelle führte.

Mikrobiologische Resistenzmechanismen gründen sich zumeist auf chromosomal- bzw. plasmid-basierte Transportsysteme (Kationen-Efflux-Pumpen) bzw. Reduktionsketten zur Entgiftung vorzugsweise anorganischer Kontaminanten (Mergeay et al., 2003; Silver und Walderhaug, 1992). Während Efflux-Systeme die Resistenz über Heraustransport des Metall-Ions aus der Zelle sicherstellen, ermöglichen enzymatisch gesteuerte Prozesse der Metallreduktion die Entgiftung über Veränderung der Elementspezies (Reduktion von Quecksilber-Verbindung zu elementarem, volatilen Quecksilber) (Mergeay et al., 2003; Silver und Walderhaug, 1992). Die nichtgiftigen Komponenten stehen dann, intrazellulär gespeichert, für eine Vielzahl von Stoffwechselprozessen zur Verfügung (Diels et al., 1995; Kothe et al., 2005; Taghavi et al., 1997). Neben dem mikrobiellen Stoffwechsel beeinflussen eine Reihe weiterer Prozesse wie u.a. die Änderung der Elementspeziation außerhalb der Zelle durch die Produktion und Ausscheidung extrazellulärer Komponenten (Chelatoren etc.) den Schwermetall- und Radionuklidtransfer. Organische Komplexe spielen eine bedeutende Rolle sowohl in geochemischen Redoxprozessen als auch bei Pflanzen-Pilz-Symbiosen wie Mykorrhizierung (Kothe et al., 2005). Pflanzenwurzel-assoziierte intra- und extrazelluläre Pilze produzieren Chelate, die zu Milieuänderungen (pH-Wert, Redoxpotential) im

Wurzelbereich führen. Diese Habitatveränderungen beeinflussen gleichzeitig die Bioverfügbarkeit und damit Mobilität von Schwermetallen und Radionukliden über Phytoextraktions- und Phytostabilisierungsprozesse (Brierley, 1990; Faison, 2004; Kothe et al., 2005; Malik, 2004; Tabak et al., 2005).

Mangan ist ein Mikronährelement, welches u.a. als Enzymaktivator oder essentieller Bestandteil von Enzymen, einschließlich Superoxidismutasen sowie des Photosystems II von phototrophen Organismen unabdingbar ist (Atlas und Bartha, 1992; Gounot, 1994; Lovley, 1991; Madigan et al., 1997; Mckenzie, 1989).

Oft sind Kontaminanten wie hydrolysierte Kationen von Mangan, Nickel und Zink spezifisch an immobile Metallorganokomplexe von Mangan und Eisenverbindungen wie pedogenen Oxiden und (Hydr-)oxiden gebunden (Davis, 1984; Mantoura et al., 1978; Mckenzie, 1989; Reuter und Perdue, 1977). Infolge sich ändernder Eh-pH-Bedingungen führt die Mobilisierung derartiger Komplexe oft zur Freisetzung der Kontaminanten wie Kupfer, Zink oder Cadmium (Lovley, 1991; Sposito, 1989). Dabei mögliche Mobilisierungsmechanismen sind die Formation von hydratisierten Mangan- und Eisenoxiden ohne Änderungen ihrer Speziation, sowie die mikrobielle dissimilatorische Reduktion vormals stabiler Mangan- und Eisen(hydr)oxide und damit Änderung der Wertigkeit (Kashem und Singh, 2001; Tack et al., 2006). Des Weiteren können Metalle wie Kupfer trotz fester Adsorption an organischer Materie dennoch lösliche Organokomplexe bilden (Davis, 1984; Xue et al., 1995).

Die Bedeutung oxidiertes Eisen und Manganphasen in Form sog. *ferromanganese crusts* im marinen Bereich als Fänger für Seltene Erden Elemente (SEE) und Mangan(II) ist dabei weltweit bereits oft beschrieben worden (Bau, 1999; Byrne und Kim, 1990; Byrne und Kim, 1993; Elderfield et al., 1981; Moffett, 1994a; Moffett, 1990; Moffett, 1994b; Sholkovitz et al., 1992). Im Zuge der Aufoxidation von Eisen(II)- und Mangan(II) zu Eisen(III) bzw. über die metastabile Phase Mn(III) zum stabilen Mn(IV) werden eine Reihe von ebenfalls vormals reduzierten, gelösten Metalle und das einzige aufoxidierbare Seltene Erden Element Ce(III) zu Ce(IV) oxidiert und in den sich bildenden amorphen Festphasen (ferromanganese nodules) gefangen/eingeschlossen (oxidative scavenging) (Bau, 1999; Byrne und Kim, 1990; Elderfield et al., 1981; Ferreira Da Silva et al., 2009; Leybourne und Johannesson, 2008; Miekeley et al., 1992a; Miekeley et al., 1992b; Moffett, 1990). Häufig anzutreffende negative Cer-Anomalien im Wasserkörper sind eine der Folgen dieser Assoziationen von bevorzugt

leichten SEE, insbesondere schwer löslichem aufoxidiertem Cer (in Form von CeO_2) an aufoxidierte Metallkrusten (Bau, 1999; Elderfield et al., 1981; Leybourne und Johannesson, 2008; Miekeley et al., 1992a; Moffett, 1994a; Moffett, 1990; Moffett, 1994b; Piper, 1974; Sholkovitz, 1993; Sholkovitz et al., 1992; Smedley, 1991; Verplanck et al., 2004). Insbesondere der Einschluss von leichten SEE bei der Bildung amorpher bzw. kristalliner Eisen-Mangan-Phasen bzw. die reine Sorption von SEE an den gebildeten Krusten ist bereits umfassend für das fluviatile und marine System untersucht worden (Balistrieri et al., 1981; Byrne und Kim, 1990; De Carlo und Mcmurtry, 1992; Elderfield et al., 1981; Ferreira Da Silva et al., 2009; Koeppenkastrop und De Carlo, 1992; Miekeley et al., 1992a; Sholkovitz et al., 1992).

In terrestrischen System sind derartige Korrelationen von Fraktionierung der SEE und ablaufenden Im-/Mobilisierungsprozesses von Schwermetallen und Radionukliden bisher hingegen kaum untersucht worden.

Seltene Erden Elemente finden als chemische Analoga (Nd für Am, Cm) der trivalenten Actinide (Byrne und Kim, 1990; Gosselin et al., 1992) Anwendung in Bereichen der Kernforschung und bei der Entwicklung von kostengünstigen Sanierungstechnologien für mit Radionukliden kontaminierte Bereiche (Gosselin et al., 1992; Krauskopf, 1986). Der Einsatz Seltener Erden Elemente zur Prozessidentifikation ist an die bestehenden Milieubedingungen (pH-Wert, Redoxpotential) und das Elementinventar gebunden. Immobilisierungs- bzw. Mobilisierungsprozesse zwischen SEE und weiteren Bestandteilen der Fest- bzw. Flüssigphase in Form von Mineralneubildung, Mineralauflösung Sorptions- bzw. Desorptionsprozessen, Ionenaustausch, Komplexbildung und kolloidalem Transport können über Änderungen der SEE-Muster, der sog. Fraktionierung der SEE, beobachtet und identifiziert werden (Andrès et al., 2000; Byrne und Kim, 1993; Byrne und Lee, 1993; Byrne et al., 1991; Byrne et al., 1996a; Gosselin et al., 1992; Haferburg et al., 2007a; Johannesson et al., 1997; Merten et al., 2004; Miekeley et al., 1992b; Ozaki et al., 2006; Yoshida et al., 2004). So ist es beispielsweise möglich aus der Interaktion von Feststoffen (geologischer Untergrund) mit unterschiedlichen Seltenen Erden Signaturen und Grund- und Oberflächenwässern aus der SEE-Signatur der Flüssigphase auf die ursprüngliche SEE-Komposition des interagierenden Feststoffes zu schließen (Gosselin et al., 1992; Smedley, 1991). Zudem ist der konservative Einsatz Seltener Erden Elemente als natürliche Tracer zur Fließpfaderkennung bzw. allgemein zum Zweck der

Quellenerkennung unter pH-Bedingungen kleiner pH 5 möglich (Merten et al., 2005; Verplanck et al., 2004).

Organismen, die in der Lage sind, Eisen-(III) als Elektronenakzeptor unter anaeroben Bedingungen zu nutzen, sind oft auch in der Lage Mangan-(IV) zu verwerten (Amoroso et al., 2000). Die dissimilatorische Eisen- und Manganreduktion ist ein alternativer Weg der Energiegewinnung unter niedrigen Redoxverhältnissen (Lovley, 1991; Tack et al., 2006). Oxidiertes Eisen und Mangan sind gewöhnlich in Böden anzutreffen und wirken in vielen mikrobiell beeinflussten Redoxsystemen als Elektronenakzeptor, wenn Sauerstoff und Nitrat verbraucht sind (Kashem und Singh, 2001). Die Reduktion von Manganoxiden zu mobilem Mangan-(II) findet in einem weiter reichenden Eh-pH-Fenster statt, als die Eisen-(III)-Reduktion (Nealson und Myers, 1992; Scheffer und Schachtschabel, 2002; Sposito, 1989). Mangan zeigt bei höheren Eh-Werten ein wesentlich mobiles Verhalten verglichen mit Eisen.

Mikrobielle Aktivitäten ermöglichen dabei Bedingungen für Mobilisierungs- sowie Immobilisierungprozesse von Kontaminanten durch Desorption, Mineralauflösung sowie Präzipitation, Kopräzipitation und (Bio-) Sorption an der Zelloberfläche und Bioextraktion (Brierley, 1990; Haferburg et al., 2007; Kothe et al., 2005; Merten et al., 2005; Merten et al., 2004; Tabak et al., 2005; Vidali, 2001).

Mikrobielle Beeinflussung des reaktiven Transportes von Schwermetallen und Radionukliden bedingt zunächst einmal das Überleben der die Prozesse potentiell beeinflussenden Organismen. Nur dann und mit diesen Organismen können Untersuchungen durchgeführt werden. Entsprechende Resistenzen wurden im Laufe der Evolution gegen sonst toxische Konzentrationen oftmals für den Stoffwechsel benötigter Elemente bzw. nichtessentieller Kontaminanten entwickelt. Besondere Aufmerksamkeit lag dabei auf verschiedenen Resistenzmechanismen von u.a. vorab isolierten *Streptomyces*-Stämmen, die durch Sporenbildung und die Produktion von Sekundärmetaboliten eine hohe Adaption an Extremhabitate zeigen (Amoroso et al., 2000; Haferburg et al., 2007a; Schmidt et al., 2005). Die bereits von dieser kooperierenden Gruppe isolierten *Streptomyces*-Stämme zeigten Metalltoleranzen gegenüber Nickel, Cadmium, Cobalt, und Mangan (Schmidt et al., 2009; Schmidt et al., 2005).

Das Zusammenwirken von mikrobiologisch katalysierten, mikrobiell ablaufenden und (hydro)geochemischen (also abiotischen) Prozessen im komplexen natürlichen System bedarf nach wie vor großer Forschungsanstrengungen.

Dabei kann die umfassende Komplexität des Gesamtsystems nur durch Identifizierung und Analyse der einzelnen in der Geo-Bio-Matrix ablaufenden Teilprozesse verstanden und damit auch beeinflusst und ggf. gesteuert werden.

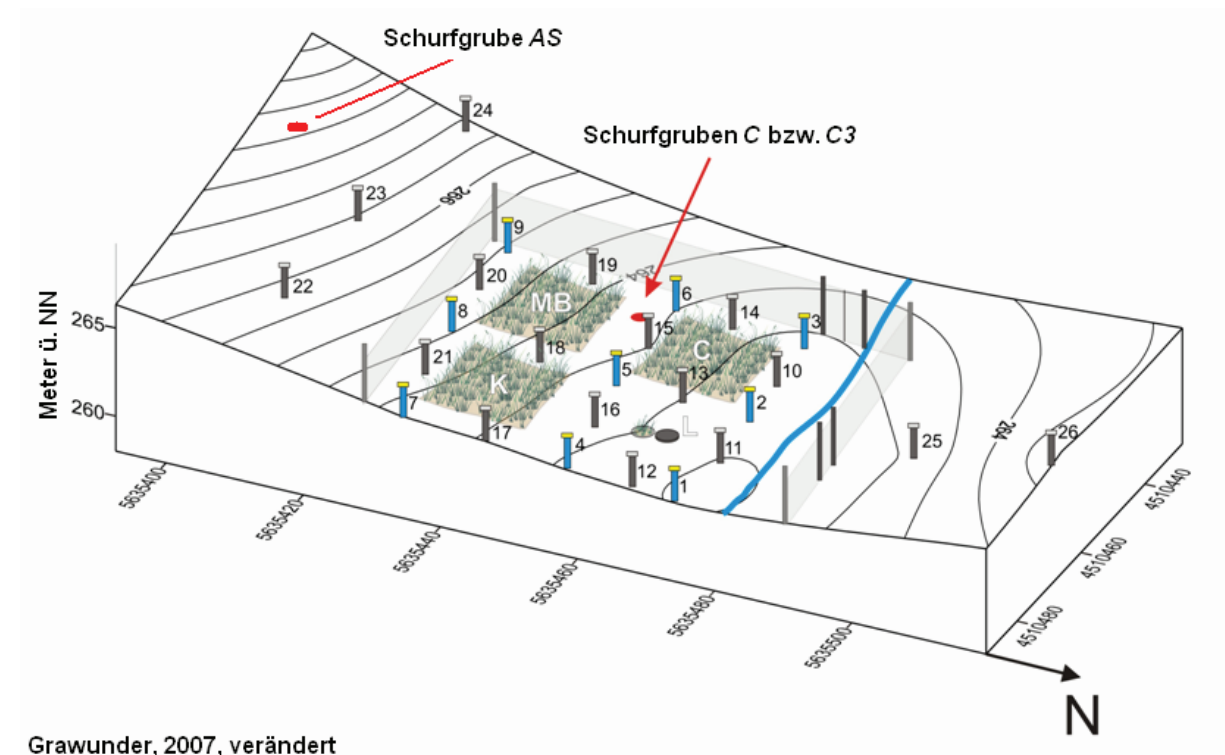
Nur durch diese Detailkenntnis wird es möglich, nutzbringende Prozesse auch in anderen Bereichen wie der Sanierung von mit Schwermetallen und Radionukliden gering kontaminierten, jedoch großflächigen Arealen gezielt anzuwenden.

Die vorliegenden Laboruntersuchungen befassten sich daher mit Transferprozessen, die damit neben der Mobilisierung auch die Immobilisierung von Kontaminanten einschließen. Beide Prozess-Ziele finden sich auch im Grundkonzept der Bioremediation wieder. Diese umfasst die Nutzung von Pflanzen und Mikroorganismen zur Reduzierung, Eliminierung, Umwandlung und ggf. Festlegung von Kontaminanten in der Geosphäre (Tabak et al., 2005; Vidali, 2001). Da Schwermetalle und Radionuklide im Gegensatz zu rein organischen Verbindungen nicht abbaubar sind, finden nur die Konzepte zur Umwandlung giftiger Substanzspeziationen in weniger giftigere bzw. ungiftige Speziationen (verbunden mit der Änderung der Bioverfügbarkeit) Anwendung (Faison, 2004; Tabak et al., 2005; Watanabe und Baker, 2000). Das eröffnet zwei grundsätzliche Sanierungsstrategien. Einerseits ermöglicht die mikrobielle bzw. pflanzenbasierte Mobilisierung von Kontaminanten zwischen verschiedenen Phasen (Boden vs. Grund-/Bodenwasser; Boden vs. Pflanze) die Verfügbarkeit beispielsweise für Sanierungsverfahren dieser. Andererseits kann auch die Immobilisierung von Schadstoffen in einer stärker als der vorher festgelegten Form (Biomineralisation/Biopräzipitation) eine Option zur Gefahrenabwehr sein (Brierley, 1990; Faison, 2004; Ouyang, 2002; Tabak et al., 2005). Beide, wenngleich gegensätzlichen, Ansätze bedürfen daher der eingehenden Betrachtung. Die bereits angesprochenen Detailprozesse in den Teilsystemen sollten im Folgenden daher sowohl in Mobilisierungs- und Immobilisierungsversuchen näher quanti- und qualifiziert werden.

7.2 Materialien und Methoden

7.2.1 Charakterisierung ausgewählter Geosubstrate

In Batchversuchen wurden unterschiedlich stark kontaminierte Geosubstrate vom Projekttestfeld *Gessenwiese* in Batch-Freisetzungsuntersuchungen charakterisiert. Neben oberflächennahem (30 cm u. Geländeoberkante - GOK) Geosubstrat *AS* aus dem südwestlichen Teil des Testfeldes (Abb.47), kamen tiefere Geosubstrate *C* (50 sowie 80 cm u. GOK) sowie *C3* (77-95 cm u. GOK) vom Testfeld selbst (zwischen MB- und C-Plot, neben GTF 15) zum Einsatz.



Grawunder, 2007, verändert

Abb. 46: Probenahme-Lokationen auf dem Testfeld Gessenwiese

Die Substrate wurden im Vorfeld der Elutionen hinsichtlich ihres Elementinventars und ihrer Substrateigenschaften charakterisiert.

Als Elutionsmittel kam in allen Versuchs-Ansätzen und der Substrat-Charakterisierung (mit Ausnahme der Totalaufschlüsse) Reinstwasser (Elix 5 & A10, Millipore, Frankreich) zum Einsatz.

Die Bestimmung der Korndichte erfolgte nach [DIN 18124:1997-07](#) mittels Kapillarpyknometer nach Gay-Lussac (BRAND, Wertheim).

Die Parameter $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ (aktuelle Protonenaktivität) sowie $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ (effektive Protonenaktivität) wurden entsprechend [DIN 19684-1:1977-02](#) im Überstand einer Geosubstrat-Wasser- bzw. Geosubstrat-Kalziumchlorid-Suspension ($n=3$; 10 g Substrat auf 25 ml Wasser) mittels pH Meter (WTW pH/Oxi 340i, WTW, Weilheim) bestückt mit einer pH-Elektrode (SenTix 41, WTW, Weilheim) gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit wurde entsprechend [DIN ISO 11265:1997-06](#) mittels Leitfähigkeitsmeßgerät (WTW pH/Cond 340i, WTW, Weilheim) mit angeschlossener Meßsonde (TetraCon 325, WTW, Weilheim) bestimmt.

Die effektive Kationenaustauschkapazität (KAK_{eff}) wurde entsprechend [DIN ISO 13536:1997-04](#) bestimmt. Dabei füllte man 2,5 g luftgetrocknetes Geosubstrat ($< 2\text{mm}$) in 50-ml PP-Zentrifugenröhrchen (Greiner bio-one, Frickenhausen), anschließend wurden 30 ml einer 1M BaCl_2 – Lösung, die mit Triethanolamin und 2M HCl auf pH 8.1 gepuffert wurde, zugesetzt. Das Röhrchen wurde eine Stunde bei 20 U/min im Überkopfschüttler (ELU, Edmund Bühler, Tübingen) geschüttelt. Nach Ersatz der leicht austauschbaren Kationen durch Barium, erfolgte nach Abzentrifugieren des Überstandes für 10 Minuten bei 3000 g (Multifuge 3L, Heraeus) der Verwurf desselben. Dieser Austausch-(Wasch-)Prozess wurde weitere zweimal wiederholt. Anschließend wurde der Bodenkuchen mit Bariumchlorid über Nacht im Schüttler (s.o.) inkubiert. Nach Zentrifugation (s.o.) und Verwurf des Überstandes, erfolgte die Zugabe von 30 ml einer 0.02M MgSO_4 - Lösung und das Schütteln (s.o.) dieser Suspension über Nacht. Am nächsten Tag erfolgte nach Abzentrifugieren des Überstandes die Messung der verbleibenden Magnesiumkonzentration darin mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS5, Analytik Jena, Jena bzw. ICP-OES, Spectroflame, Spectro, Kleve). Während der gesamten Bestimmung wurde eine Kontrollprobe (Blindwert) ohne Geosubstrat entsprechend den feststoffhaltigen Proben behandelt.

Der Verlust an gemessenen Magnesium-Ionen im Überstand ist ein Maß für die effektive Kationenaustauschkapazität.

Totalaufschlüsse wurden unter Verwendung eines Druckaufschlusssystems (DAS, PicoTrace, Bovenden) durchgeführt. Dazu füllte man TFM-Gefäße mit 100 mg getrocknetem, auf kleiner 63 μm gemahlenem Substrat (auf 0,1 g genau), zu denen 4 ml einer 40 % HF (Suprapur,

Merck, Darmstadt) and 4 ml 70 % HClO₄ (Suprapur, Merck, Darmstadt) gegeben wurden. Die so gefüllten und verschlossenen Gefäße wurden über Nacht stehen gelassen und am folgenden Tag innerhalb von vier Stunden auf 180°C aufgeheizt und für zwölf Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung wurden die Säuren bei 180°C innerhalb von vier Stunden verdampft und weitere zwölf Stunden aufgeheizt gelassen. Die festen Rückstände wurden nach Zugabe von 2 ml HNO₃ (65%, subboiled), 0,6 ml HCl (37%, subboiled) und 7 ml Reinstwasser (Pure Lab Plus, USF, Ransbach-Baumbach) auf 150°C aufgeheizt und für zehn Stunden gekocht. Die abgekühlten gelösten Proben füllte man anschließend in kalibrierte 25 ml PMP-Gefäße (Vitlab, Germany) und füllte auf 25 ml mit Reinstwasser auf.

Die Sequentielle Extraktion (verändert nach [Zeien und Brümmer, 1989](#) erfolgte nach [Grawunder et al., 2009](#).

Die Elementgehalte der Totalaufschluss sowie der Sequentiellen Extraktion wurden mittels ICP-MS (PQ3-S, ThermoFisher Scientific, Bremen; ab 2007: X-Series II, ThermoFisher Scientific, Bremen) sowie ICP-OES (Spectroflame, Spectro, Kleve) bestimmt.

Der Gesamtgehalt an Kohlenstoff wurde mittels TOC/TN Analyser bestimmt (multi N/C 2100, Analytik Jena, Jena).

7.2.2 Elutionsversuche nach DIN 38414-S4

Die Elutionsversuche erfolgten entsprechend [DIN 38414-4:1984-10](#). Hier wurde ein Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 gewählt. Pro Probe beaufschlagte man zwei 1000ml- HDPE-Flaschen mit 90 g luftgetrocknetem (nicht abgesiebt) Substrat und 900 ml Reinstwasser. Eine zusätzliche Flasche pro Versuchsdurchführung verblieb ohne Feststoff-Zusatz als Blindwert. Nach Messung des pH-Wertes sowie der elektrischen Leitfähigkeit (Geräte siehe 6.2.1) in allen Flaschen, wurden selbige im Überkopfschüttler für 24 Stunden bei 10 U/min inkubiert. Anschließend wurden die Flaschen für 15 Minuten zur Sedimentation der Feinpartikel-Fraktion stehengelassen und anschließend 45 ml aus dem Überstand entnommen und in 50-ml PP-Zentrifugenröhrchen überführt. Anschließend wurde für zehn Minuten bei 4000 U/min zentrifugiert, die Proben filtriert (0,45 µm, Sartorius, Göttingen) und die Kationenproben mit HNO₃ (65%, subboiled) auf pH < 2 angesäuert. Die Kationen-Messung erfolgte mittels ICP-MS (PQ3-S, ThermoFisher Scientific, Bremen, ab 2007: X-Series II,

ThermoFisher Scientific, Bremen) sowie ICP-OES (Spectroflame, Spectro, Kleve). Die Bestimmung der Anionen wurde mittels Ionenchromatographie (DX 120, Dionex, Idstein) durchgeführt.

Nach Abschluss der Probenaufbereitung erfolgte die erneute Messung von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit im Überstand der Substratelutionen.

7.2.3 Schüttelbatch-Freisetzungsversuch

Der Freisetzungsversuch im Schüttelbatch-Maßstab erfolgte mit stärker kontaminierten Geosubstrat (C3) unter Zugabe (Inokulation) verschiedener vorab isolierter Mikrobenstämmen. Drei der vier Inokulate stammen aus einer vorab durchgeführten Isolierungskampagne aus oberflächennahem Geosubstrat vom Standort (siehe hierzu: 6.3.3.1). Diese umfassen *Pseudomonas fluorescens* (*P.fl.*), *Leifsonia shinshuensis* (*L.sh.*), *Cupriavidus metallidurans* (*C.m.*). Letztgenannter Organismus ist potentieller Träger schwermetallresister Eigenschaften, welche jedoch noch zur Prüfung anstehen. Daher kam zusätzlich ein *C. metallidurans* der DSMZ (DSM No. 2839; Deutsche Sammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen, Braunschweig) (*C.m./DSMZ*) als Vergleichsorganismus zum Einsatz, da dieser die Eigenschaften der Schwermetall-Resistenz u.a. gegenüber Cobalt, Cadmium und Zink (Goris et al., 2001; Mergeay et al., 2003; Mergeay et al., 1985; Nies, 2000) besitzt.

Es wurden fünf Ansätze mit Komplexmedium (Standard I) von einem Kontroll-Ansatz mit Reinstwasser als Eluenten unterschieden. In fünf Wiederholungen wurden vier von fünf Komplexmedium-Ansätzen (Std.I, Standard I, Merck, Darmstadt) (15 g/l Pepton, 3 g/l Fleischextrakt, 6 g/l NaCl, 1 g/l D(+)-Glukose) mit vier verschiedenen Bakterienstämmen und vergleichbarer Zellzahl (10^{10} cfu) angeimpft. Ein Komplexmedium- und der Reinstwasser-Ansatz (RW) wurden nicht inokuliert, um etwaige autochthone Mikroorganismen in keine Konkurrenzsituation mit zusätzlich inokulierten Stämmen zu bringen.

Das unsterile Substrat (*C3*) wurde nach Lagerung bei 4°C und anschließender Siebung auf kleiner 63 µm in Chargen zu einem Gramm unter sterilen Bedingungen in vorab mit 250 ml autoklavierten Eluenten (Std.I bzw. Reinstwasser) gefüllte 500 ml-Erlenmeyerkolben gegeben (Abb.48).



Abb. 47: Batchansatz mit 100 ml - Kolben

Eine Beprobung der Kolben erfolgte nach 1, 2, 5, 10 und 15 Tagen. Dabei wurde neben der Zellzahl und dem pH-

Wert die Kationenkonzentration im Überstand mittels ICP-MS/-OES bestimmt. Nach Ende des Versuches wurde die Festphase hinsichtlich TC analysiert (TOC analyzer multiNC 2100, Analytik Jena, Jena).

7.2.4 Säulenversuche

Diese Studien wurden mit schluffigem Sand (Bezeichnung *AS*, PN-Lokation siehe 6.2.1) als oberflächennahes, gering kontaminiertes Geosubstrat durchgeführt. Der Versuchsaufbau bestand aus vier identischen Acrylsäulen ($L \times \varnothing = 500 \times 80 \text{ mm}$; 2513 cm^3), welche jeweils mit ca. 4 kg nicht autoklaviertem Geosubstrat (Auftragssubstrat *AS*, $< 2 \text{ mm}$) gefüllt wurden (Abb.49). Infolgedessen schloss das Substrat auch die autochthonen Mikroorganismen mit ein. Poröse Platten (PE, 100 µm Porenweite) im Säulenkopf und -fuß sowie dem Säuleneingang vorgeschaltete Filtereinheiten (0,45 sowie 0,22 µm Zelluloseazetat-Membranfilter, Sartorius, Göttingen) verhinderten den Verlust feinkörniger Partikel sowie Biomasse aus der Säule. Nach Säulendurchfluss (vom Säulenfuß in Richtung Säulenkopf) ermöglichte ein Probenahmeport die Entnahme der Eluate, eine nachgeschaltete Durchflusszelle bestückt mit Messonden ermöglichte die Bestimmung der elektrischen

Leitfähigkeit (LTG 1/24L, Sensortechnik Meinsberg, Meinsberg), des Redoxpotentials (EMC 30L, Sensortechnik Meinsberg, Meinsberg), der pH-Wert (EGA 151L, Sensortechnik Meinsberg, Meinsberg) und der Temperatur (Pt 100 Sensor).

Die Säuleneigenschaften wurden mittels Wasserverdrängung bestimmt und zeigten eine Porosität von $n=0,32$ und ein Porenwasservolumen

von ca. 800 ml. Die Flussrate von 0,5 ml/min (entsprechend den Empfehlungen des [Lua-Nrw, 2000](#)) erlaubte den Austausch von 0,9 Porenvolumen innerhalb von 24 Stunden.



Abb. 48: Aufbau der Säulenanlage, UIT, Dresden, verändert

Probenahmen erfolgten nach Eluentendurchbruch in 24 Stunden-Intervallen. Die Elutionsproben wurden hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit untersucht (WTW pH/Cond 340i, WTW, Weilheim, Sensor TetraCon 325, WTW, Weilheim) und mittels ICP-MS/OES (siehe 6.2.3) hinsichtlich der gelösten Kationen charakterisiert.

Jeder Säulenversuch bestand aus zwei grundsätzlichen Ansätzen (pro Ansatz: zwei Säulen), einem unvergifteten und einem zusätzlich mit Natriumazid (15 mM NaN_3) vergifteten Teilversuch. Jeweils zwei der vier Säulen wurden so behandelt.

Als Eluent diente mit Kaliumchlorid dotiertes (0,5 bzw. 1 mM) Reinstwasser (Elix 5 & A10, Millipore, Frankreich), was zur Anhebung der Ionenstärke und damit zur Minimierung der elektrischen Doppelschicht sich bildender Kolloide und deren gegenseitigen elektrostatischen Abstoßungskräften ([Marre, 2003](#); [Mccarthy und Mckay, 2004](#)) führte. So wurden je Ansatz, zwei Säulen ausschließlich mit KCl-dotierten Reinstwasser eluiert.

Der erste Freisetzungsversuch wurde ohne eine zusätzliche mikrobielle Behandlung, also mit dem autochthonen Mikrobienkonsortium durchgeführt (Säulen A1/A2, P1/P2). Die zusätzliche mikrobielle Behandlung des zweiten Experimentes (Säulen A3/4, P3/4) bestand in der Inokulation des Säulensubstrates mit bereits bekannten Isolaten aus dem ehemaligen

Uranbergbauggebiet Ronneburg. In diesem Inokulationsexperiment wurde eine Mischkultur von zwei *Streptomyces*-Stämmen *S. tendae* F4 and *S. acidsicabies* E13 (Amoroso et al., 2000) eingesetzt. Sie zeigten bereits Metalltoleranzen gegenüber Nickel, Cadmium, Cobalt, Kupfer und Mangan (Amoroso et al., 2000; Haferburg et al., 2007a; Haferburg et al., 2007b; Schmidt et al., 2009; Schmidt et al., 2005).

Effektiv wurden 1,1 bis 1,4 g Feuchtbiomasse pro Säule inokuliert, indem man 125 ml des Kulturfiltrates in den Feststoff einmischte.

Das *Streptomyces*-Fermentationsmedium enthielt dabei für F4/E13: 30/5 g/l Glucose (Monohydrat), -/25 g/l lösliche Stärke, 10/10 g/l Casein Pepton, 5/- g/l Cornsteep, -/5 g/l Hefeextrakt, 1,5/1,5 g/l (NH₄)₂SO₄, 1,5/1,5 g/l KH₂PO₄, 5/5 g/l CaCO₃ and 1 ml/l R2-Medium (0,04 g/l ZnCl₂, 0,2 g/l FeCl₃ x 6 H₂O, 0,01 g/l CuCl₃ x 6 H₂O, 0,01 g/l MnCl₂ x 4 H₂O, 0,01 g/l Na₂B₄O₇, 0,01 g/l (NH₄)₂Mo₇O₂₄ x 6 H₂O.

Neben den Säulenversuchen mit gering kontaminiertem Auftragssubstrat und zusätzlicher Inokulation von *Streptomyces* Stämmen, erfolgte ein weiteres Freisetzungsexperiment mit stärker kontaminiertem Geosubstrat (Feinsand, Schluff) vom Testfeld *Gessenwiese* aus einer Tiefe von 77 – 95 cm u. GOK (Substrat C3, siehe Probenahme--Lokation 6.2.1) und ohne zusätzliches Animpfen mit Mikroorganismen. Er entsprach ansonsten vom Aufbau, Probenahme etc. dem Säulenversuch mit gering kontaminiertem Auftragssubstrat.

7.2.5 Isolation und Identifizierung von Boden-Mikroorganismen

Alle Bearbeitungsschritte liefen unter Anwesenheit von Sauerstoff, also aeroben Bedingungen ab.

Die Re-Isolation von *Streptomces*-Stämmen aus eluierten und nicht eluierten gering kontaminiertem Geosubstrat (AS) erfolgte mittels zweier Agarplatten-Typen, Erdextrakt-Agar und Casein-Agar. Das Plattenmedium für die Erdextrakt-Agar-Platten (verändert nach Thiemann et al., 1968) wurde aus dem Überstand einer kalten Übernacht-Extraktion (10 min Zentrifugation bei 3000 U/min) von 150 g Gartenerde in 600 ml Leitungswasser, welcher auf 1000 ml mit Leitungswasser aufgefüllt und mit 20 g Agar Agar versetzt wurde, hergestellt. Potentiell *Streptomyces* enthaltendes Geosubstrat (hier einige Gramm nichteluiertes bzw.

unvergiftet/vergiftet eluiertes Säulensubstrat) wurde zwei Stunden bei 80°C ausgeheizt, um alle anderen Organismen außer den hitzeresistenten Sporen der Actinobakterien, inklusive der *Streptomyces* zu entfernen. Nach Ausplattieren einer 1:10 verdünnten Substratsuspension auf Erdextraktagar erfolgt die makroskopische und mikroskopische Sichtung der Platten und die weitere Kultivierung auf Casein-Medium. Casein-Agar-Platten (verändert nach [Altenburger et al., 1996](#)) enthielten 0,8 g nichthydrolysiertes Casein in 1000 ml sterilem Medium, welchem 0,5 g/l KCl, 1,0 g/l K₂HPO₄, 0,5 g/l MgSO₄·7 H₂O, 0,01 g/l FeSO₄·7 H₂O und 20 g/l Agar Agar zugegeben wurde.

Nach Ende des ersten Säulenversuch-Komplexes (mit gering kontaminiertem Geosubstrat AS) erfolgte ein Screening hinsichtlich mangantoleranter Stämme, da während des Versuches aus den nicht vergifteten Säulen, steigende Mangankonzentrationen festzustellen waren. Die inokulierten, unvergifteten Acrylsäulen wurden geöffnet und u.a. im Bereich des Säulenkopfes (TOP) sowie in der Mitte der Säule (30 cm unter TOP) Substratproben unter sterilen Bedingungen genommen. Zur Bestimmung der koloniebildenden Einheiten (colony forming units: cfu) aller (einschließlich mangantoleranter) Mikroben wurde jede Probe in physiologischer Natriumchloridlösung (0,9 Vol.%) gelöst, in mehreren Schritten verdünnt und in mehreren Wiederholungen auf den Komplexmedien ausplattiert. Dies waren zum Standard I Nähragar (siehe 6.2.3) sowie Tryptisches Soja Boullion (TSB, Bacto, Frankreich) (17,0 g/l pankreatisch verdautes Casein, 3 g/l enzymatisch verdautes Sojabohnenmehl, 5,0 g/l NaCl, 2,5 g/l K₂HPO₄, 2,5 g/l Dextrose).

Zur Untersuchungen der Mangan-Toleranz wurden Substratsuspensionen aus einer unvergifteten Säule gering kontaminiertem Geosubstrates auf Minimalmedium (10 g/l Glukose; 0,5 g/l Asparagin; 0,5 g/l K₂HPO₄, 0,2 g/l MgSO₄·7H₂O, 0,01 g/l FeSO₄·7H₂O, 18 g/l Agar Agar) ausplattiert, welches auch Manganchlorid in Form von 10, 20 und 30 mM Mn(II) enthielt.

Fünf mangantolerante sowie makro- und mikroskopisch gut differenzierbare Kolonietypen wurden ausgewählt und in Reinkultur gebracht. Die taxonomische Identifizierung erfolgte auf der Grundlage von Plattenkulturen durch An-Sequenzierung (ca. 800 Basen) der 16S rDNA (AMODIA Bioservice GmbH, Braunschweig) bzw. Komplet-Sequenzierung eines 1,5 kb umfassenden spezifischen 16S-rDNA – Amplifikates.

Neben der verbreiteten anaeroben mikrobiellen Reduktion von Mangan(III) und Mangan(IV)-Spezies, besitzen einige Stämme die Möglichkeit auch unter Anwesenheit von Sauerstoff, Mangan zu reduzieren (Bratina et al., 1998; De Vrind et al., 1986; Di-Ruggiero und Gounot, 1990; Ehrlich, 1963; Ghiorse und Ehrlich, 1976; Lovley, 1991; Nealson et al., 2002; Pak et al., 2002; Royer und Unz, 2006; Trimble und Ehrlich, 1968). Dieser Prozess führt zu einer Mobilisierung vormals festgelegter aufoxidierter Manganspezies. Der Nachweis aerober Manganreduktion ist mittels spezifischer Plattenkulturen möglich, die auf einer Entfärbung von Teilen des Mediums (Halo-Bildung um Manganreduzierer) durch mikrobiologische Manganreduktion beruhen (Bratina et al., 1998; Di-Ruggiero und Gounot, 1990; Ridge und Rovira, 1971). Dabei kamen zwei unterschiedliche Plattentypen zum Einsatz. Das *AMR* (Aerobic Manganese Reducer) Medium nach Bratina et al., 1998 (5 g/l Pepton, 2,73 g/l Glukose, 0,25 g/l KH_2PO_4 , 0,5 g/l K_2HPO_4 15 g/l Agar Agar), wurde einem Mangan(IV)oxid-Overlay (17g/l $\text{MnO}_2 \approx 200\text{mM Mn(IV)}$ und 7 g/l Agar Agar im Wasseragar) überschichtet (Di-Ruggiero und Gounot, 1990). Daneben wurde ein nichtselektives Grundmedium mit Kaliumpermanganat (Mn(VII), welches im Zuge der Medienherstellung bereits reduziert wird) versetzt, um die Endkonzentration des gesamten Plattenmediums von 3,5 mM Mn(III/IV) zu erreichen (modifiziert nach Ridge und Rovira, 1971) (1,0 g/l K_2HPO_4 , 1 g/l MgSO_4 , 0,12 g/l $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,01 g/l $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,02 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,001 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10 g/l Agar Agar Zugabe von KMnO_4 nach Autoklavieren bis zu einer Endkonzentration von 3,5 mM Mn).

Die Identifizierung eines dominanten Stammes aus stärker kontaminierten Geosubstrat (C3), welcher im Zuge des Schüttelbatch-Versuches (siehe 6.3.1.2) gefunden wurde, erfolgte durch Sequenzierung eines 1,5 kb umfassenden organismen-spezifischen 16S-rDNA – Amplifikates. Der Zielorganismus wurde in Plattenkultur (Std.I) gebracht, isoliert und für die DNA-Extraktion kultiviert. Dazu wurde genomische DNA mittels CTAB-Methode (CTAB – Cetyltrimethylammoniumbromid) isoliert (Zell-Lyse durch CTAB, Reinigung chromosomaler DNA mittels Chloroform, Isopropanol-Ausfällung) (Kieser et al., 2000).

Ein ca. 1,5 kb umfassendes DNA-Fragment Innerhalb der erhaltenen DNA wurde anschließend mit Polymerase-Kettenreaktion (PCR) unter Verwendung 16S r DNA spezifischer Primer (F27/R1492) amplifiziert. Das so erhaltene PCR-Produkt wurde nun in den Cloning Vector pDrive (Quiagen PCR Cloning Kit, Quiagen, Hilden) eingebaut und anschließend in elektrokompente *E.coli* – Zellen (K12 DH5 α , TOP TEN) transfomiert. Nach

Präparation der Plasmid-DNA (peqGOLD Fastfilter Plasmid Midi Kit, peqlab, Erlangen) erfolgte die Einzelstrang-Sequenzierung (GATC Biotech, Konstanz). Die erhaltenen Sequenzierdaten wurden in BLAST-Abfragen mit Datenbank-Einträgen (NCBI, National Center for Biotechnology Information, Bethesda, USA) verglichen.

7.2.6 Untersuchungen zur Metallimmobilisierung in Plattenkultur

Zur Untersuchung des Mangantoleranzverhaltens gegenüber wesentlich höheren Konzentrationen verglichen mit der Isolierung (siehe 6.2.5) erfolgten Plattenexperimente mit Minimalmedium-Agar. Aufgrund der Gefahr von Manganausfällungen durch die Phosphatkomponente im Medium, sollte dieser Medienbestandteil weggelassen werden. Daher wurde vorab unter Verwendung von Ansätzen mit sowie ohne Phosphat ermittelt, ob sich fehlende Phosphatgabe generell wachstumslimitierend auswirkt. Neben jeweils einer Sterilkontrolle wurden die Stämme *L. shinshuensis* (L.sh.), *C. metallidurans* (C.m.) sowie *B. thuringiensis* (B.th.) auf Minimalmedium-Agarplatten (mit/ohne Phosphat) ohne Mn(II) bzw. mit 10/50/100 mM Mn(II) ausplattiert, nachdem man sie auf Komplexmedium Std. I (Merck, Darmstadt) 48 h vorkultivierte. Nach einer Woche erfolgte nach makro- und mikroskopischer Kontrolle der Platten eine Überimpfung auf frische Platten derselben Zusammensetzung. Nach weiteren vier Tagen erfolgte erneut ein Kontrolle und die Probenahme für die Folgeuntersuchungen (Quetschpräparate bzw. Präparate für LA-ICP-MS). Das ortsaufgelöste Mangan-Screening der Agar-Platten erfolgte mittels LA-ICP-MS. Dazu musste den Agarplatten durch Trockung (max. 40°C) der Großteil der Feuchtigkeit entzogen werden. Anschließend wurden mittels an ICP-MS (PQ3-S, ThermoFisher Scientific, Bremen) gekoppelter Laserablation (Microprobe II, Merchantek, Fremont, USA). Profile von fünf bis 45 mm Länge mit einem Nd:YAG-Laser ablatiert. Eine Grabenbreite von 55 bis 150 µm ergab sich bei einer Ablationsgeschwindigkeit von 25 bzw. 100 µm/s und einer Energiedichte von 16 – 20 J/cm². Die freigesetzten Elemente wurden dann mittels ICP-MS detektiert und auf Kohlenstoff (¹²C) als internen Standard normiert. Die ermittelten Intensitäten konnten nun den entsprechenden Lokationen (Lage auf dem Profil) zugeordnet werden.

7.2.7 Untersuchungen zur Metallimmobilisierung in Flüssigkultur

Nach Abschluss der Immobilisierungsversuche in Plattenkultur erfolgten vergleichbare Ansätze in Flüssigkultur zur Untersuchung der mikrobiellen Manganimmobilisierung unter

zusätzlicher Anwesenheit von Seltenen Erden Elementen, die gleichzeitig zur Qualifizierung von Fraktionierungsprozessen bereit standen.

Der Versuch erfolgte in 100 ml Erlenmeyerkolben, welche zu 50 ml mit autoklaviertem phosphatfreien Minimal-Medium gefüllt wurden, welches wahlweise Mangan, eine Multielement-Lösung an SEE bzw. beide Komponenten zusammen enthielt (Tabelle 4). Es wurde mit 10 mM eine Mangan-Konzentration eingesetzt, die sich an den Grundwasser-Konzentrationen vor Ort (Testfeld Gessenwiese) orientierte. Die SEE- Multielementlösung besaß eine Konzentration von 0,5 mg/l aller SEE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), und lehnte sich damit an die Konzentrationen der LSEE im Gelände an. Zudem erfolgte die Einstellung des pH-Wertes auf 3,5 (analog Feldbedingungen). Folgende Ansatz-Komponenten kamen zum Einsatz (Tabelle 21):

Tab. 21: Versuchsansätze und ihre Medienkomponenten

MM	10 mM Mn(II)	0,5 mg/l SEE	<i>C.</i> <i>metallidurans</i>	<i>B.</i> <i>thuringiensis</i>
X				
X	X			
X		X		
X	X	X		
X			X	
X	X		X	
X		X	X	
X	X	X	X	
X				X
X	X			X
X		X		X
X	X	X		X

Über die Versuchsdauer von 3 Wochen wurde jeweils eine Probe pro Ansatz regelmäßig (24h, 7d, 10d, 2w, 3w) makroskopisch auf Sterilität bzw. mikroskopisch auf Vitalität der inokulierten Zellen geprüft. Nach Abschluss des Versuches erfolgte ein Abzentrifugieren der Biomasse und etwaiger Präzipitate und die Analyse des Elementinventars im Überstand mittels ICP-MS/OES.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Batchversuche zur Schwermetall- und Radionuklidfreisetzung

Batch-Untersuchungen ermöglichen mit vergleichsweise geringem Aufwand die Untersuchung des Freisetzungspotentiales von verschiedensten Feststoffen in Abhängigkeit der Extraktionsstärke des jeweiligen Eluenten (Lua-Nrw, 2000; Luwg-Rpf, 2001).

Für die Untersuchung der Gefährdungspotentiale kontaminierter Substrate hat sich u.a. die DIN 38414S4 über viele Jahre bewährt (Lua-Nrw, 2000). Sie ermöglicht über die kontrollierte Beaufschlagung einer bestimmten Masse Substrat mit einem bestimmten Volumen Eluent (i.d.R. Wasser) – also ein spezifisches Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis, kontrollierte und vor allem vergleichbare Ergebnisse zum Gefährdungspotential von kontaminierten Feststoffen. Wasser als Basiseluent dient dabei der Simulation des Kontaminantenverlustes aus der Fest- in die Flüssigphase beispielsweise infolge von Regenereignissen und damit dem Transfer der potentiellen Schadverbindungen vom Boden in das Grundwasser, ggf. weiter in den Vorfluter. Dabei ist klarzustellen, dass die ermittelten Elementgehalte nur den wassermobilisierbaren Anteil darstellen und das Kontaminationspotential, welches von den Gesamtgehalten der Kontaminaten ausgeht um ein Vielfaches höherliegt, insbesondere, wenn sich die Milieubedingungen und damit Freisetzungsprozesse ändern.

Dabei spielen somit die wasserlöslichen/-verfügbaren Anteile der einzelnen Kontaminanten die vordergründige Rolle. Die ermittelten wassereluierten Gehalte nach DIN 38414-S4 sollten jedoch zusätzlich mit der sog. bioverfügbaren Fraktion verglichen werden, wie sie auch in diversen Extraktionsverfahren (u.a. Sequentielle Extraktion) (Zeien und Brümmer, 1989) bestimmt wird. Dieser Element-Anteil stellt damit den wesentlichen Kontaminationspool für Interaktionen zwischen belasteten Geosubstraten und Biosphäre dar. Die Betrachtung dieses Schadstoffpotentials ist damit in allen Untersuchungen, die sich mit Schwermetall- und Radionuklid-Transfer im System Boden-Wasser-Pflanze-Mikroben zwingend notwendig.

Diese Untersuchungen bedingten damit ein Mindestmaß an Elementen wie u.a. Aluminium, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Uran, Zink, und Seltenen Erden Elementen (SEE) in der wassereluibaren Phase. Das simultane Monitoring von SEE war Grundlage für die Ableitung von systemrelevanten Prozessen des Schwermetall- und Radionuklid-Transfers

im Biosystem. Fraktionierungsprozesse können dabei auf spezifisch geomikrobiologische bzw. geochemische Prozesse hindeuten und somit als Werkzeug für das Prozessstudium dienen.

7.3.1.1 Elutionsversuche nach DIN 38414S4

Die in den Freisetzungsversuchen verwendeten Materialien wurden hinsichtlich ihrer Element-Zusammensetzung und physikochemischen Eigenschaften charakterisiert (Tabellen 22 sowie 23).

Tab. 22: Elementgehalte (Totalaufschluss) der in den Versuchen verwendeten Feststoffe

		AS	C 50 cm u.GOK	C 80cm u.GOK	C3 77-95 cm u.GOK	P-W ¹	P-W ²	V-W ³
Al	µg/g	43938	61940	60211	61008	-	-	-
As	µg/g	7,2	19,0	12,3	20,9	125	140	-
Cd	µg/g	0,25	0,94	0,41	0,94	50	60	0,4 - 1.5
Co	µg/g	11	22	17	52,3	-	-	-
Cr	µg/g	18	25	27	54	1000	1000	30 - 100
Cs	µg/g	4,8	7,0	5,5	6,4	-	-	-
Cu	µg/g	29	37	27	59	-	-	20 - 60
Fe	µg/g	32477	44091	25287	39358	-	-	-
Mn	µg/g	233	1024	448	1134	-	-	-
Ni	µg/g	28	60	52	81	350	900	15 - 70
Pb	µg/g	17	19	18	20,5	1000	2000	40 - 100
Sr	µg/g	76	92	116	154	-	-	-
Th	µg/g	11	11,0	13,3	14,8	-	-	-
U	µg/g	1,9	6,7	3,7	13,8	-	-	-
Zn	µg/g	65	67	61	87	-	-	60 - 200

¹ Prüfwerte nach § 8 Abs. 1 Satz 2 Nr. 1 des Bundes-Bodenschutzgesetzes für die direkte Aufnahme von Schadstoffen in Park- und Freizeitanlagen

² Prüfwerte nach § 8 Abs. 1 Satz 2 Nr. 1 des Bundes-Bodenschutzgesetzes für die direkte Aufnahme von Schadstoffen in Industrie- und Gewerbegrundstücken

³ Vorsorgewerte für Böden nach § 8 Abs. 2 Nr. 1 des Bundes-Bodenschutzgesetzes

⁴ n.b. – nicht bestimmt

Tab. 23: Substrateigenschaften der in den Versuchen verwendeten Feststoffe

		AS	C 50 cm u.GOK	C 80cm u.GOK	C3 77-95 cm u.GOK	P-W ¹	P-W ²	V-W ³
pH _{H2O}	-	6,6	4,2	4,1	4,1	-	-	-
pH _{CaCl2}	-	5,5	n.b. ⁴	n.b. ⁴	3,9	-	-	-
KAK _{eff}	cmol _c /kg	2,9	n.b. ⁴	n.b. ⁴	4,9	-	-	-
ρ _S	g/cm ³	2,6	n.b. ⁴	n.b. ⁴	2,4	-	-	-
TC	μg/g	463	n.b. ⁴	n.b. ⁴	618	-	-	-

Mit Ausnahme des neutralen Auftragssubstrates (pH 6,6) lagen die die pH-Werte der beiden stärker kontaminierten Geosubstrate *C* bzw. *C3* im sauren Bereich, welcher nicht unüblich für bergbaulich beeinflusste Areale ist. Die effektive Kationenaustauschkapazität lag mit Werten zwischen 2,9 (schwach kontaminiertes Substrat *AS*) bzw. 4,9 (für das stärker kontaminierte Tiefensubstrat *C3*) cmol_c/kg im Bereich von schluffigen Sanden, was der Korngrößen-Charakterisierung entsprach. Sie war bodenkundlich vergleichbar mit C_{org}-armen, eher sauren Podsol- bzw. Pseudogleyböden (Scheffer und Schachtschabel, 2002). Die ermittelten Korndichten bewegten sich mit 2,4 (*C3*) bzw. 2,6 (*AS*) g/cm³ im Normalbereich von natürlichen Feststoffen.

Die Nährstoff-, hier insbesondere Organik-Armut drückt sich in sehr geringen Kohlenstoffgehalten aus, die zwischen 0,46 und 0,62 g/kg lagen. Natürliche Habitate zeichnen sich durch C-Gehalte im Bereich von 0,2 (Wüstenböden) bis ca. 150 (unter Dauergrünland) bzw. bis zu 450 g/kg (Streuhorizonte mit 100 Prozent organischer Substanz) aus (Scheffer und Schachtschabel, 2002).

Die Gehalte aller verwendeten Feststoffe lagen weit unter den für die aufgeführten Elemente (As, Cd, Cr, Ni, Pb) in der Bundesbodenschutzverordnung angegebenen Prüfwerten. Bei Überschreiten des sog. Prüfwertes (P-W) besteht ein hinreichender Verdacht auf Schädigung der Umwelt (Boden/Grundwasser) durch den jeweiligen Kontaminanten und der Bedarf einer detaillierten Untersuchung. Für Arsen wurden maximal 21 μg/g (P-W: 125-140 μg/g), für Cadmium max. 0,94 μg/g (P-W: 50-60 μg/g), für Chrom max. 54 μg/g (P-W: 1000 μg/g), für Nickel max. 81 μg/g (P-W: 390-900 μg/g) und für Blei max. 21 μg/g (P-W: 1000 μg/g) ermittelt.

Bei Überschreiten des sog. Vorsorgewertes (V-W) (aufgeführt für Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) bestünde die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung. Mit Ausnahme von Blei (21

µg/g bei erlaubten 40 – 100 µg/g) lagen alle Substrate über den Vorsorgewerten nach BBodSchV. Insbesondere das Material aus Schurf C3 zeigte für Cu (59 µg/g vs. 60 µg/g V-W), Ni (81 µg/g vs. 70 µg/g V-W) und Zn (87 µg/g vs. 60 µg/g V-W) Werte knapp unter der maximalen Prüfwerte bzw. darüber hinaus. Somit ist dieses Material nicht für jegliche, z.B. landwirtschaftliche, gärtnerische Nutzung geeignet und gilt als potentiell boden- und grundwassergefährlich.

Im Vergleich der eingesetzten Geosubstrate wurden generell die höchsten Konzentrationen in den Eluaten des Materials des C-Schurfes erzielt (Abbildung 50).

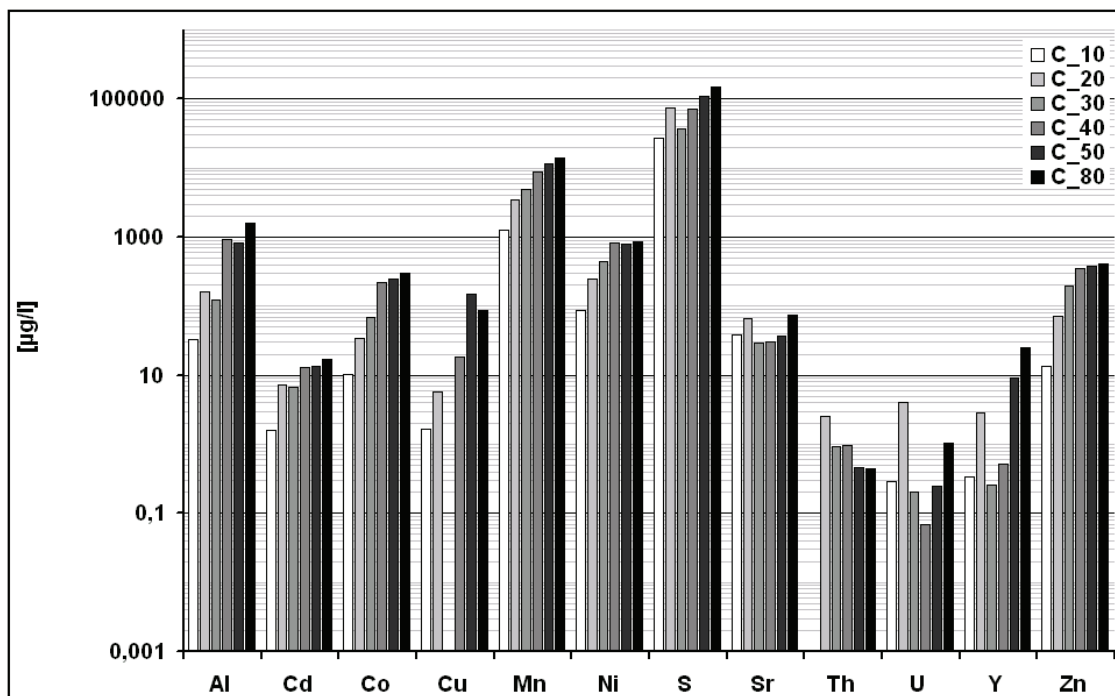


Abb. 49: Elementgehalte im Eluat des C-Substrates nach DIN 38414S4 – Elution

Deutlich wurden mit Ausnahme von Strontium, Thorium und Uran die generell zunehmenden Gehalte an allen weiteren Elementen mit zunehmender Probenahme-Tiefe. Der Kontaminanten-Gehalt stieg somit durchgängig an.

So umfassten die wassereluierbaren Fraktionen neben hohen Schwefelgehalten mit bis 150 mg/l (infolge der großen Sulfatfracht), mit 14 mg/l für Mangan, 1,6 mg/l für Aluminium, 851 µg/l für Nickel, 409 µg/l für Zink, 295 µg/l für Cobalt sowie 149 µg/l für Kupfer deutlich erhöhte Gehalte im Vergleich zu unbelasteten Böden. Auch das potentielle Radionuklid Strontium (73 mg/l) sowie die Radionuklide Thorium (2,6 µg/l) und Uran (4,1 µg/l) konnten nachgewiesen werden.

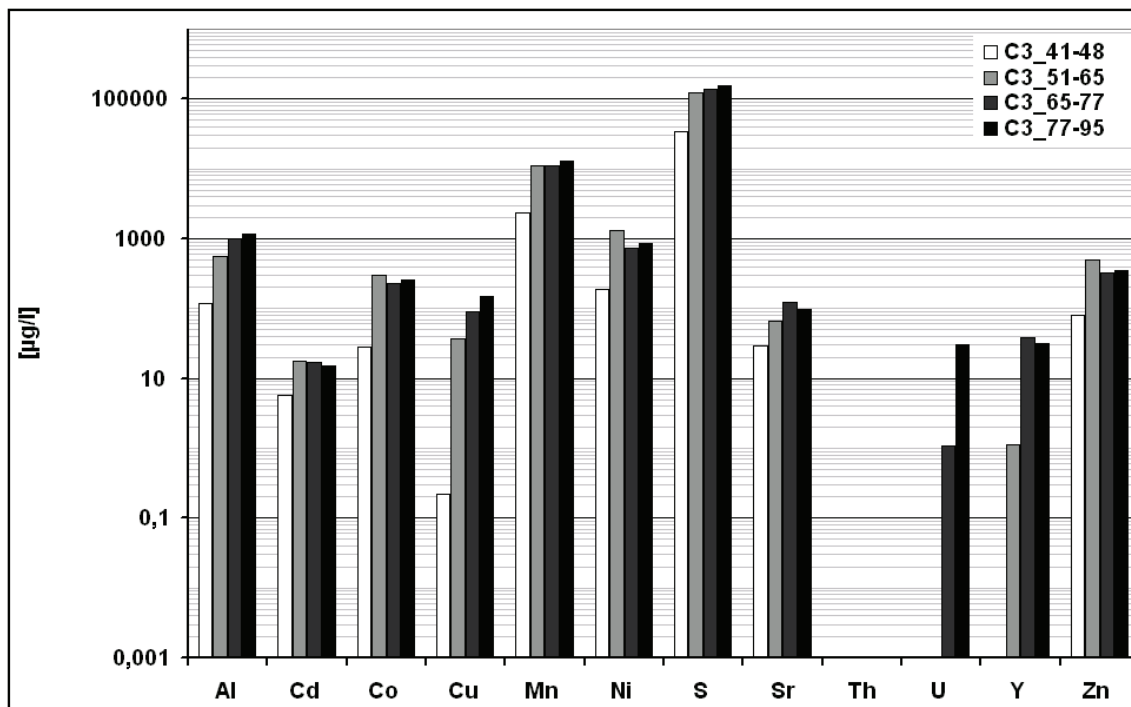


Abb. 50: Elementgehalte im Eluat des C3-Substrates nach DIN 38414S4 - Elution

Dieses Material stand jedoch in ausreichendem Umfang nicht mehr zur Verfügung. Die vergleichbarsten Werte lieferte Substrat des Geosubstratprofil C3, welches in Erweiterung des C-Profiles in westlicher Richtung ergraben wurde. Die hier nachgewiesenen Konzentrationen an Schwermetallen und Radionukliden sind in Abbildung 51 ersichtlich.

Auch hier fanden sich mit zu einem der Trend steigender Elementgehalte mit zunehmender Tiefe sowie vergleichbare Konzentrationen mit Ausnahme von Thorium, welches hier nicht nachweisbar war (C-Schurf: 3 µg/l). Für Strontium (125 µg/l), Uran (30 µg/l), Nickel (1,3 mg/l) sowie Zink (496 µg/l) konnten (teils deutlich) höhere Maximal-Werte in den Eluaten im Vergleich mit dem C-Schurf nachgewiesen werden.

Damit qualifizierte sich das Material hinsichtlich seiner mobilisierbaren Schwermetall- und Radionuklid-Gehalte für weitere Untersuchungen in Form mikrobieller Batch – und Säulenversuche.

Ein Blick auf die SEE-Muster (Abb.52) zeigt für die beiden ausgewählten, hinsichtlich ihrer

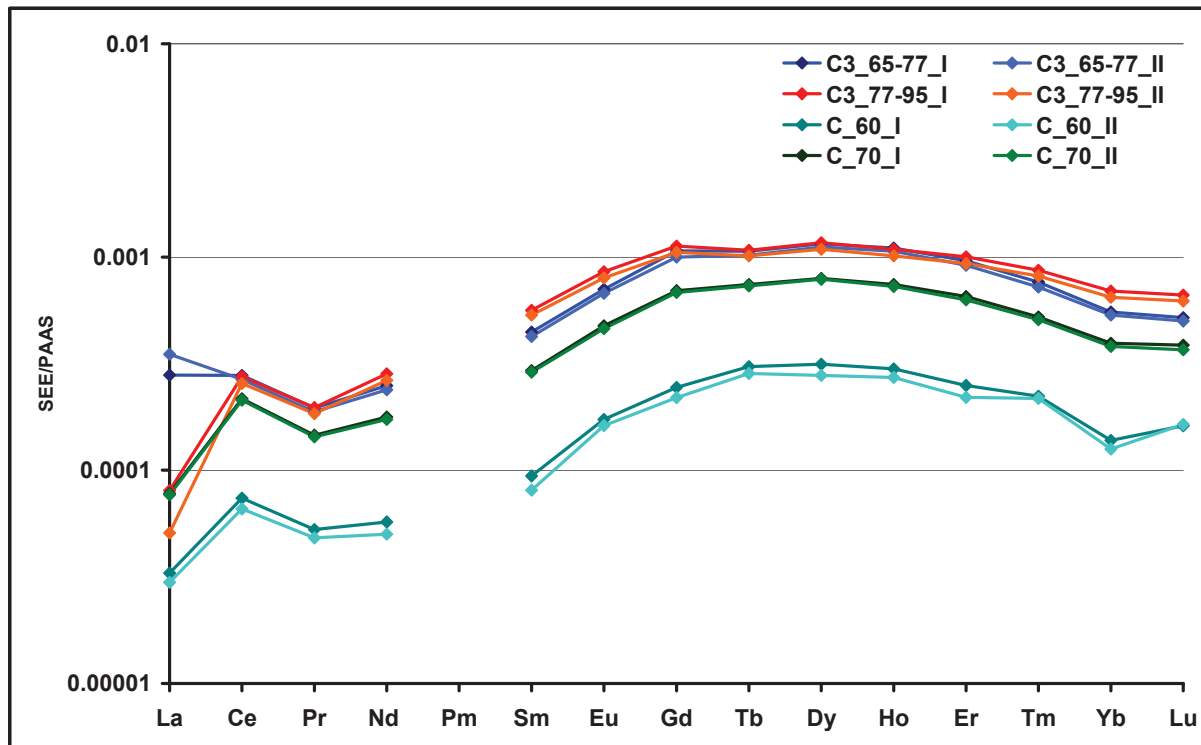


Abb. 51: SEE-Muster der DIN 38414-S4-Eluate von C- und C3-Substrat (I/II – Doppelbestimmung)

Tiefe vergleichbaren Proben (60 bzw. 70 cm u. GOK für C sowie 65-77 cm bzw. 77-95 cm u. GOK für C3) eine deutliche Anreicherung der mittleren (MSEE) gegenüber den leichten (LSEE) und schweren (HSEE) Seltenen Erden Elementen. Ebenso deutlich wird für alle Proben (bis auf 65-77 cm C3) die positive Cer-Anomalie, die testfeldtypisch ist (Merten et al., 2009).

Damit konnten im Folgenden ebenso Prozess-Studien unter Einbeziehung von SEE durchgeführt werden.

7.3.1.2 Schüttelbatch-Freisetzungsversuch

Ziel eines aeroben Schüttelbatch-Versuches war die Untersuchung von stamm-spezifischen (geo-) mikrobiologischen Prozessen der Schwermetall-Immobilisierung bei gleichzeitigem Monitoring über SEE-Muster während des Experimentes.

Dazu wurde ein bestimmte Menge Geosubstrat C3 (siehe hierzu 4.2.1.1) unter Zusatz verschiedener Eluenten in Erlenmeyerkolben unter sterilen Umgebungsbedingungen horizontal geschüttelt. Zusätzlich wurden diese Suspensionen teilweise mit verschiedenen Mikroorganismen inokuliert. Eine Übersicht über die eingesetzten Varianten findet sich in Tabelle 24.

Tab. 24: Ansätze des Schüttelbatch-Versuches

Ansatz	Substrat	Eluent	Inokulat	Herkunft des Stammes
<i>B.th._Wasser</i>	C3	Wasser	-	-
<i>B. th.-Medium</i>	C3	Std.I-Medium	-	-
<i>P. fluorescence</i>	C3	Std.I-Medium	<i>P. fluorescens</i>	Gessenwiese
<i>L. shinshuensis</i>	C3	Std.I-Medium	<i>L. shinshuensis</i>	Gessenwiese
<i>C. metallidurans</i>	C3	Std.I-Medium	<i>C. metallidurans</i>	Gessenwiese
<i>C. metall.(DSMZ)</i>	C3	Std.I-Medium	<i>C. metallidurans</i>	DSMZ No. 2839

Im Laufe des Versuches zeigte sich in allen Kolben mit Komplexmedium ein starker Anstieg des pH-Wertes vom neutralen in den alkalischen Bereich (pH_{max} 9,7), während der Reinstwasser-Ansatz stabile pH-Bedingungen um pH 5 zeigte (Abb. 53A).

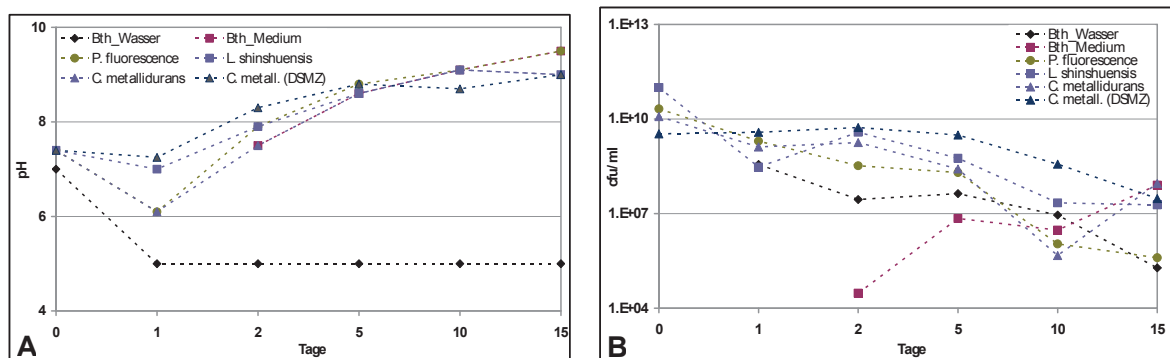


Abb. 52: Entwicklung von pH-Wert (A) und Zellzahl (B) in Batch-Ansätzen

Die Zellzahlen aller inokulierten Ansätze sowie des unbehandelten Reinstwasser-Ansatzes sanken innerhalb des Versuches von 10^8 (RW) bis 10^{11} (Std.I/*L.sh.*) koloniebildenden Einheiten am Beginn auf Werte von 10^7 (alle Ansätze bis auf *P.fl.*, RW) oder 10^5 (*P.fl.*, RW)

cfu ab (Abb.53B). Dagegen stieg die Zahl koloniebildender Einheiten im Komplexmedium mit ausschließlich autochthonen Mikroorganismen von 10^4 auf 10^7 an.

Mikroskopische Aufnahmen (Abb.54) zeigten in den inokulierten Ansätze eine Unterdrückung (*P. fl.*, *C. m.*) bzw. zumindest eine deutliche Verdrängung (*L. sh.*, *C. m.*[DSMZ]) der vormals angeimpften Stämme durch einen Stamm, der ebenfalls im Komplexmedium ohne Inokulation deutlich dominierte.

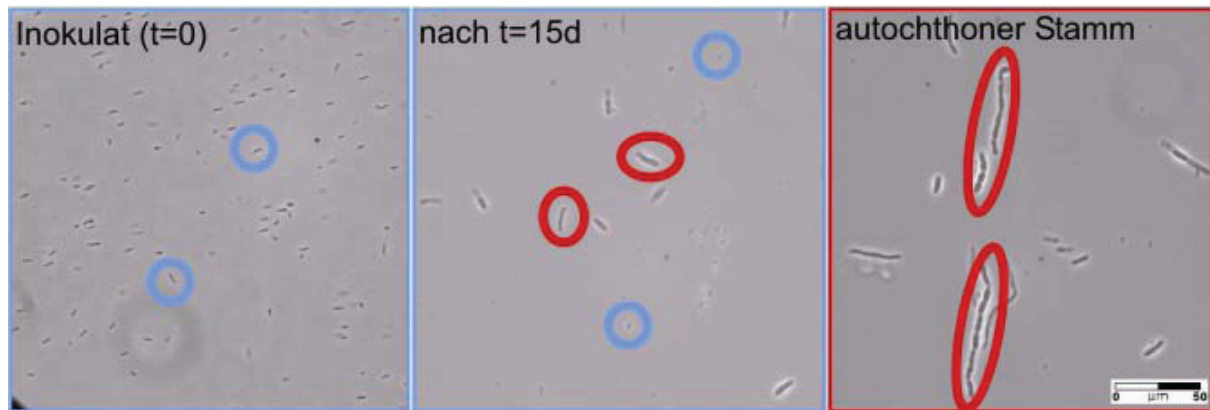


Abb. 53: Überwachsen eines inokulierten (blau: *C. m.*) durch einen autochthonen Stamm ((rot: *B. th.*)

Dieser autochthone Organismus konnte somit trotz hohen Konkurrenzdruckes nicht von den inokulierten Stämmen überwachsen werden. Seine alleinige Dominanz, vermutlich bedingt durch optimale Anpassung an das Substrat, führte zur Identifizierung und weiteren Untersuchungen insbesondere auf Mangan-Toleranz (siehe hierzu 4.2.4.2). Ergebnis der Identifizierung war die Zuordnung zur Spezies *Bacillus thuringiensis* (daher im folgenden *B. thuringiensis* – *B.th.*).

Die Unterscheidung der inokulierten Ansätze in zwei fast vollständig überwachsene Ansätze (*P. fl./C. m.*) sowie zwei Ansätze einer Koexistenz zwischen *B. th.* und *L. sh./C. m.*[DSMZ] fand sich ebenfalls in zwei Typen der chemischen Zusammensetzung des Überstandes wieder. Generell zeigte sich nach anfänglicher Mobilisierung (innerhalb 24h) von Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Zn, U, eine im weiteren Verlauf zunehmende Immobilisierung der genannten Elemente außer Kupfer (Abb. 55), was mit den steigenden pH-Werten korrelierte (Abb.53A).

Bis auf Kupfer erreichten alle betrachteten Elemente nach einem bzw. spätestens nach zwei Tagen des Schüttelversuches ihre maximalen Konzentrationen im Überstand. Dabei wurden in den mit *L. sh.* bzw. *C.m.*[DSMZ] inokulierten Ansätzen für Aluminium ca. 1780 $\mu\text{g/l}$, für Eisen 640 bzw. 800 $\mu\text{g/l}$ und für Mangan 1400 bzw. 1340 $\mu\text{g/l}$ ermittelt. Diese waren für die mit *B.th.* überwachsenen Ansätze (*P.fl./C.m./B.th.*) teils erheblich höher. So wurden die

maximalen Werte für Aluminium (2250 µg/l), Eisen (2960 µg/l) sowie Mangan 1570 µg/l alle in mit *C. metallidurans* inokulierten Ansätzen erreicht. Im Fall von Aluminium und Eisen wurden ferner die Mediumgehalte an diesen Elementen spätestens nach drei Tagen Versuchszeit unterschritten. Für Strontium erfolgte dies für die beiden Ansätze mit *L. sh.* bzw. *C.m.*[DSMZ] bereits nach zwei Tagen, wenngleich die freigesetzten Mengen an Strontium und auch Uran wesentlich niedriger war als für die bereits angesprochenen Kontaminanten. So fanden sich hier einerseits maximale Konzentrationen für Strontium innerhalb der ersten Probenahme nach einem Tag (um 50 µg/l), jedoch für Uran erst nach zehn Tagen (um 35 µg/l). Für Kupfer wurde ein gegensätzliches Verhalten deutlich. Statt einer zunehmenden Immobilisierung des am Beginn freigesetzten Elementinventars von der Flüssig- in die Festphase, erfolgte hier eine zunehmende

Mobilisierung von Kupfer insbesondere nach fünf Tagen Versuchsdauer. Vorher stagnierten die freigesetzten Anteile unter 100 µg/l ohne ausgeprägte Unterschiede zwischen überwachsenen und nicht überwachsenen Ansätzen. Der signifikante Anstieg, insbesondere zwischen fünf und zehn Tagen führte zu Maximalwerten von 100 bis 140 µg/l, die im Folgenden für drei Ansätze (*P. fl./L. sh./C. m.*[DSMZ]) noch weiter anstiegen (bis max. 150 µg/l).

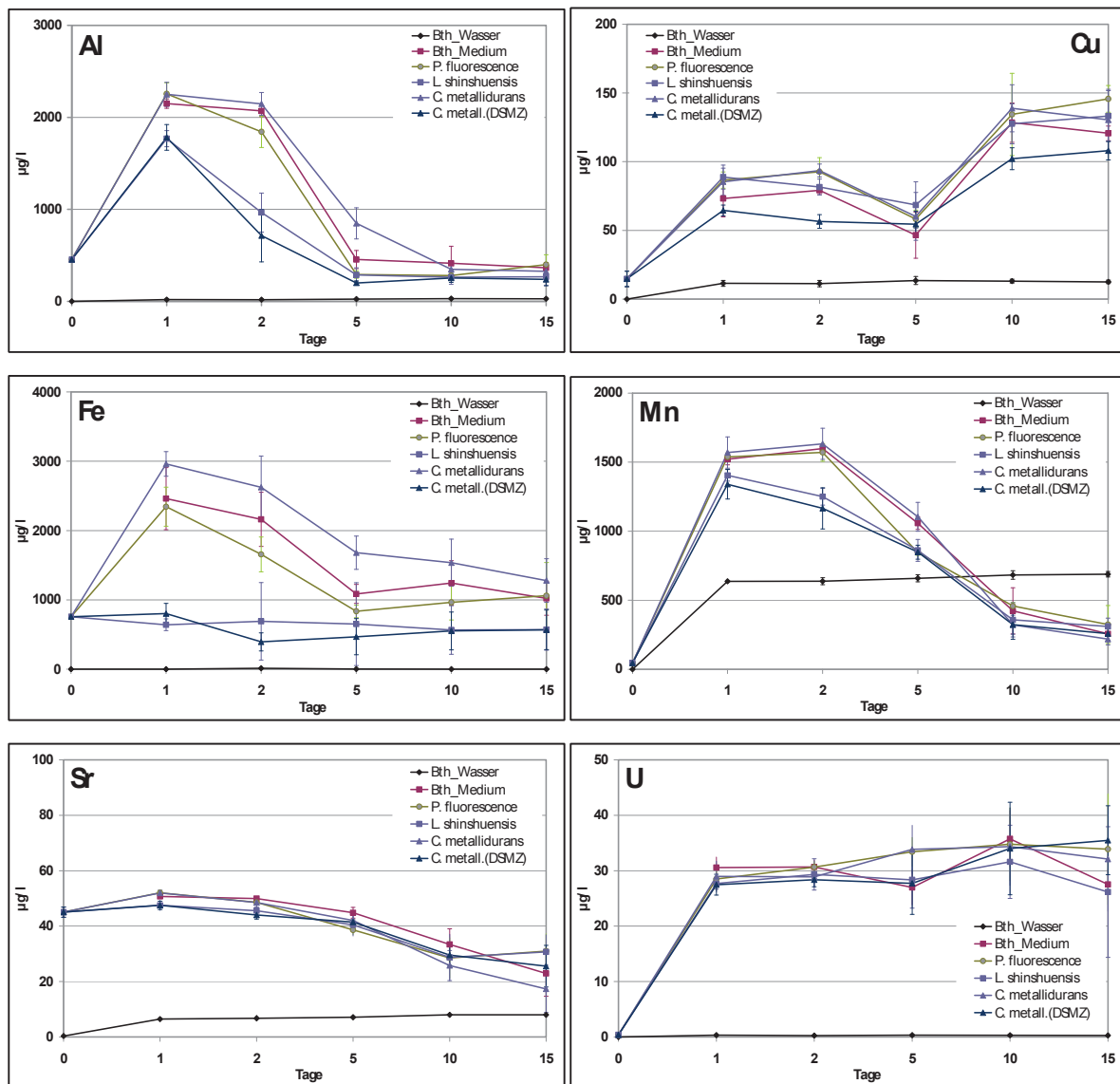


Abb. 54: Element-Gehalte im Überstand der verschiedenen Batch-Ansätze

Auch hier konnte damit eine Eluentenabhängigkeit für die Metall-Gehalte (mit der Ausnahme Kupfer) in allen Ansätzen mit Komplexmedium als Eluenten festgestellt werden. Beide Gruppen (*L. sh.*, *C. m.*[DSMZ] vs. *P.fl./C.m./B.th.*) zeigten teils deutlich Unterschiede hinsichtlich des Einflusses der Inokulation auf die Schwermetall- und Radionuklid-Immobilisierung-Kinetik. Die nicht von *B. th.* überwachsenen Stämme (*L. sh./C. m.*[DSMZ]) zeigten eine wesentlich schnellere Festlegung, insbesondere von Mangan und Eisen, in der Festphase. Dies gilt im Besonderen für *C. m.*[DSMZ].

Die SEE-Gehalte im Überstand zeigten ebenfalls abnehmende Konzentrationen (bis auf Lu). Für alle mit Komplexmedium eluierten Ansätze fand sich eine präferentielle Anreicherung der LSEE, später auch MSEE gegenüber den SSEE in der Festphase (Abb.56A/B).

Die nicht überwachten Ansätze (hier repräsentiert durch *L. sh.*) zeigten abnehmende Konzentrationen der leichten SEE (La, Ce, Pr) nach maximalen Werten in der ersten Probe

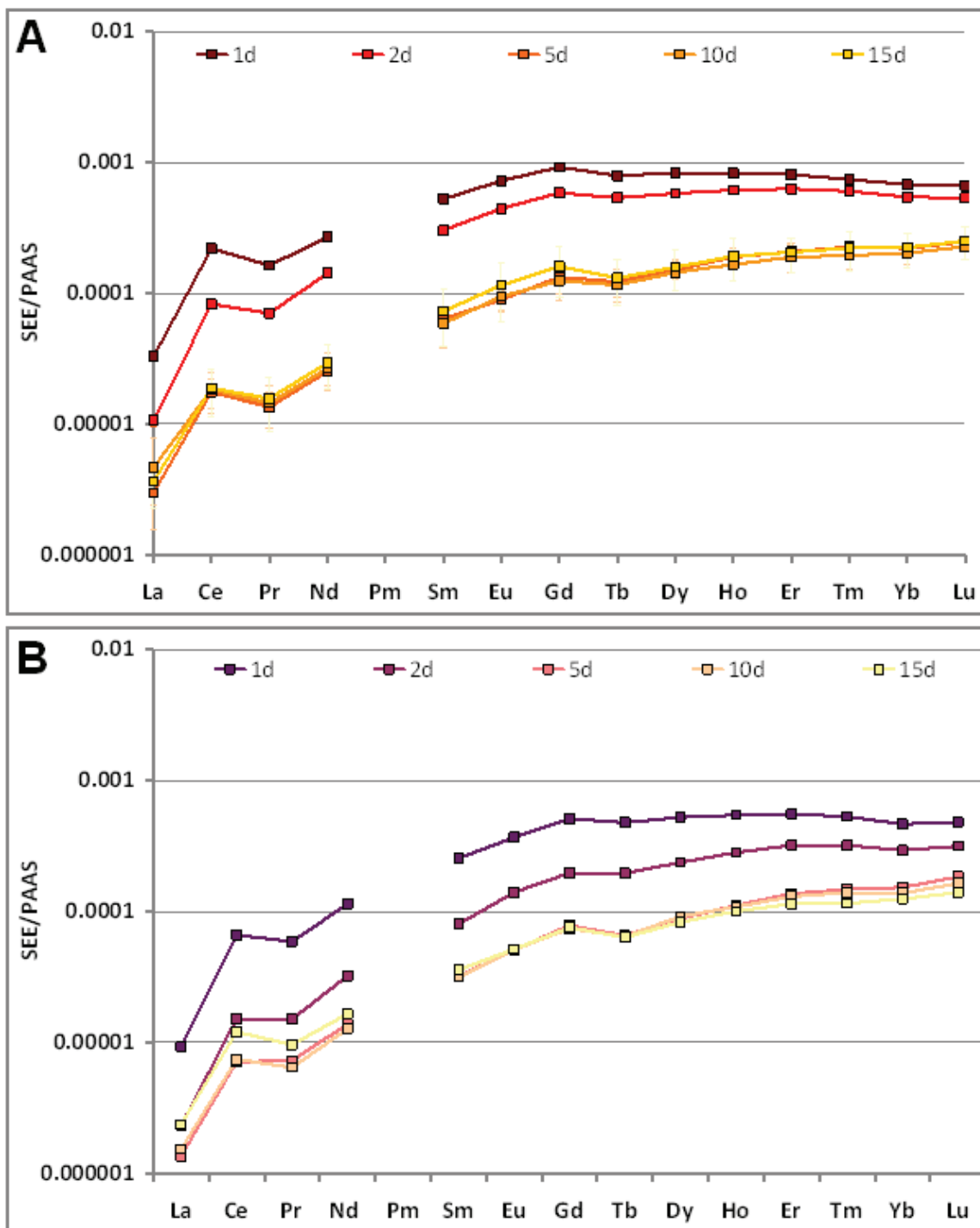


Abb. 55: Änderung des SEE-Muster während des Versuchsverlaufs (A: *B. th.*; B: *L. sh.*)

(1d) bis unterhalb der Mediumkonzentrationen. Dies war in der Deutlichkeit nicht in den von *B.th.* überwachten Ansätzen ersichtlich. Die damit einhergehende Musteränderung fiel vom Trend her ähnlich, jedoch vom Ausmaß der Fraktionierung erneut unterschiedlich

zwischen den beiden Gruppen (überwachsen: *P.fl.*, *C.m.*, nicht überwachsen: *L.sh.*, *C.m./DSMZ*) aus. So zeigten beide nicht von *B. thuringiensis* überwachsenen Stämme eine erheblich stärkere Abreicherung der LSEE und MSEE gegenüber den SSEE. Die Muster waren somit in den mit *L.sh.* sowie *C.m./DSMZ* inokulierten Ansätzen im Anfangsbereich wesentlich steiler und näherten sich im Bereich der SSEE den Mustern der überwachsenen Stämme an.

In Abb.56 sind exemplarisch die Anreicherung schwerer $(Lu/La)_{SN}$ bzw. mittlerer $(Sm/La)_{SN}$ gegenüber den leichten SEE für die nicht von *B.th.* überwachsenen Ansätze (*Lsh*) bzw. den Vergleichsansatz mit *B.th.* (*Bth*) dargestellt.

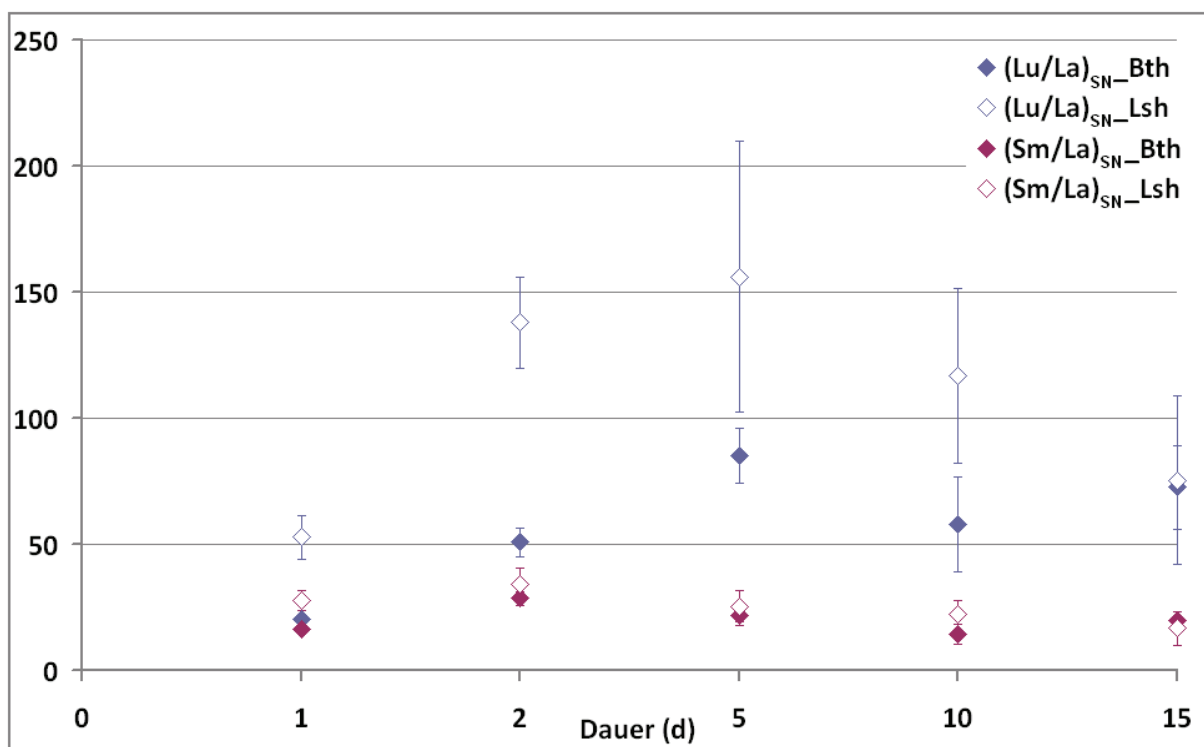


Abb. 56: SEE-Koeffizienten für Überstand der Medium-Ansätze: mit *B. thuringiensis* inokuliert (*Bth*) bzw. mit *C. metallidurans* (*Cm*) inokuliert

Die Abreicherung der leichten SEE aus der Flüssigphase in die Festphase wurde insbesondere für den nicht von *B.th.* dominierten Ansatz verzeichnet. Hier stieg dieser Abreicherungsfaktor um mehr als das 1,5fache. Auch die mittleren SEE verblieben, verglichen mit den leichten SEE, eher in Lösung. Dieses Verhältnis war in beiden Fällen vergleichbar.

Diskussion

Unter Berücksichtigung der pH-Bedingungen, sind eine Vielzahl biogeochemischer Transferprozesse denkbar, die zum präferentiellen Verlust von LSEE aus der Lösung

beitragen. Angesichts der stark ansteigenden pH-Werte im Verlauf aller Ansätze mit Minimalmedium, werden vermutlich Präzipitation- und Kopräzipitationsprozesse die treibende Kraft bei dem Verlust von insbesondere Eisen, Mangan und LSEE aus der Flüssigphase sein, wie sie insbesondere in marinen Systemen gut untersucht sind (Bau, 1999; Byrne und Kim, 1990; Byrne und Kim, 1993; Byrne und Lee, 1993; Byrne et al., 1996a; Davranche et al., 2005; Leybourne und Johannesson, 2008). Dabei spielte das Vorhandensein organischer Substanz eine bedeutende Rolle bei der Bildung von Metallorganokomplexen bzw. organischen Überzügen (Essig, Milch- und Salicylsäure sowie marine Huminstoffe) bereits gebildeter wässriger Eisen- (amorphous $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, αFeOOH), Aluminium- ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) und Manganoxiden (δMnO_2) (Balistrieri et al., 1981; Balistrieri und Murray, 1982; Byrne und Kim, 1990; Byrne et al., 1991; Davis, 1982; Davis, 1984; Davranche et al., 2008; Davranche et al., 2005; Mantoura et al., 1978; Reuter und Perdue, 1977). Insbesondere in marinen Bereichen, die natürlicherweise vergleichsweise hohe Organikgehalte haben ist jene organische Materie die treibende Kraft bei der Bildung von Organokomplexen, bedeutener als bereits gebildete Metalloxide (Balistrieri et al., 1981; Leybourne und Johannesson, 2008). Allein die Anwesenheit organischer Substanz, sei es auch nur als Coating auf gebildeten Metalloxiden, führt zu einer wesentlich stärkeren, und bevorzugten adsorptiven Bindung von Metallen und Selten Erden Elementen an diese Oberflächen (Balistrieri et al., 1981; Davranche et al., 2008; Davranche et al., 2005; Leybourne und Johannesson, 2008). Damit waren nicht zwingend geomikrobiologische Redoxreaktionen notwendig, um Transferprozesse zu beeinflussen. Der bakteriellen Stoffwechsel und seine Produkte bildeten die Grundlage für die Existenz organischer Partikel für Metall- und SEE-Adsorption als ein wesentlicher Teil der ablaufenden Immobilisierungsprozesse.

Bei Abwesenheit organischer Substanz adsorbieren Eisenoxide mit zunehmenden pH-Wert fast vollständig an Aluminiumoxide, die wiederum bei Anwesenheit von organischen Komponenten (funktionelle Gruppen, Huminstoffe etc.) und hohen pH-Werten ($> \text{pH } 5$) gänzlich von diesen als Adsorber abgelöst werden und sich somit lösliche Organokomplexe bilden (Davis, 1982; Davis, 1984). Der Austrag von Mangan war jedoch stets niedriger als der von Eisen. Dies sprach für eine stärkere Festlegung der Manganphasen im Feststoff. Die dabei relevanten Prozesse entsprechen denen, die auch schon für Eisen diskutiert wurden. Das *oxidative scavenging*, d. h. die auf adsorptiver Grundlage ablaufenden Redoxprozesse auf und

in derartigen Krusten waren von entscheidender Bedeutung insbesondere aufgrund hoher Organikgehalte im System (Byrne und Kim, 1990; Leybourne und Johannesson, 2008).

Generell wurden bisher zahlreiche Zusammenhänge zwischen Präzipitations- und Kopräzipitationsprozessen unter Beteiligung von Eisen, Mangan und Aluminium sowie Coatings dieser mit organischer Materie, also der Adsorption gebildeter Metalloxide (und damit Senke für diese Elemente) im fluviatilen und marinen Bereichen gefunden (Balistrieri et al., 1981; Balistrieri und Murray, 1982; Davranche et al., 2008; Davranche et al., 2005; Leybourne und Johannesson, 2008; Murray et al., 1984; Tipping et al., 1981).

Für Kupfer fand sich ein gegensätzliches Verhalten. Im Zuge steigender pH-Werte und ständig hohen Angebotes an organischem Kohlenstoff wurden zunehmende Kupfergehalte im Überstand verzeichnet. Dies spricht für die Bildung organischer Kupferkomplexe, die unter diesen pH-Bedingungen stabile lösliche Komplexe bilden (Balistrieri et al., 1981; Balistrieri und Murray, 1982; Davis, 1984). Die zunehmende Mobilisierung von Kupfer zeigte sich trotz anwachsender Festphase für die beiden nicht von *B.th.* überwachsenen Ansätze.

Alle übrigen Elemente verzeichneten dagegen eine stetige Abnahme in der Flüssigphase.

Aluminium zeigte eine Abnahme bis unter Mediumkonzentration. Nach der Freisetzung nur adsorptiv gebundener Fraktionen über Kationenaustausch, dürfte mit steigenden pH-Werten eine sehr schnelle Adsorption dieser bevorzugt an bereits vorhandene Tonminerale in der Festphase erfolgt sein, in Form stabiler Aluminiumhydroxid-Komplexe bzw. hydratisierter Alumosilikate (Davranche et al., 2008; Davranche et al., 2005; Nordstrom, 1982).

Eisen zeigte den größten Transfer von der Flüssig- in die Festphase. Umfassende Präzipitations- und Kopräzipitationsprozesse dürften in Zusammenhang mit Mangan und den leichten SEE unter den herrschenden hohen pH-Werten und aeroben Bedingungen dafür verantwortlich gewesen sein. Die Bildung stabiler Mangan- und Eisen(hydr)oxid-Komplexe als Folge der Aufoxidation von Mangan- und Eisen-(II) und ihre Bedeutung für die Kopräzipitation weiterer Elemente ist im marinen und fluviatilen System hinlänglich beschrieben (McLennan, 1989; Miekeley et al., 1992; Miekeley und Küchler, 1987; Tang und Johannesson, 2005).

Weiterhin zeigten die Elemente Aluminium, Eisen und Mangan ein gekoppeltes Verhalten zu dem der LSEE.

Die oxidierenden Bedingungen ermöglichten eine Aufoxidation von Eisen und Mangan, die eine Assoziation zu Cer (im Vergleich zu MSEE, SSEE) und Tonmineralen in der Festphase zeigten (McLennan, 1989; Tang und Johannesson, 2005). Die bevorzugte Freisetzung von SSEE im Vergleich zu LSEE aus Ferromangan-Krusten (Tang und Johannesson, 2005; Welch et al., 2007; Zhou et al., 2005) wird ermöglicht durch den Austausch von SSEE durch LSEE infolge präferentieller Adsorption der leichten SEE in Ferromangan-Oxiden bzw. dem Einbau dieser in gebildeten Mineralen (insbes. Phosphate/Carbonate). So kam es zu einer Abreicherung der LSEE aus dem Überstand. Die Bildung stabiler, kolloidal bzw. löslicher (negativ geladener) SSEE-Organ- bzw. Karbonato-Komplexe vollzieht sich bereits ab pH 7. Karbonat-Ionen sind dabei, infolge der Lösung von CO₂ in Wasser (atmosphärischer Eintrag bzw. Stoffwechselabfallprodukt in Gewässerökosystemen), die dominierende Komplexierungskomponente für SEE (Byrne und Kim, 1990; Byrne und Lee, 1993; Byrne et al., 1991; Byrne et al., 1996b; Piper, 1974; Verplanck et al., 2004) in marinen und fluviatilen Systemen. Dies führt zu einer Anreicherung der schweren SEE, die in löslichen Karbonatkomplexen vorliegen, insbesondere gegenüber den leichten SEE in karbonathaltigem Wasser (Byrne und Kim, 1990; Sholkovitz et al., 1992; Verplanck et al., 2004).

Dagegen werden die (positiv geladenen) wesentlich stabileren, unlöslichen LSEE-Carbonato-Komplexen, deren Auftreten weniger pH-abhängig ist, bevorzugt in Minerale (Phosphat/Carbonat-haltig) eingebaut. Bauen die wasserlöslichen Phosphat-SSEE-Komplexe jedoch LSEE mit ein, bilden sie wasserunlösliche, stabile co-präzipitierte Phosphat-SEE-Komplexe (Byrne et al., 1996a). Insbesondere die Bildung von SEE-Karbonatkomplexen dürfte jedoch aufgrund der niedrigen Karbonatgehalte im Substrat keine Rolle beim SEE-Transfer gespielt haben.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die auftretenden hohen pH-Werte eine Unterscheidung zwischen SSEE-freisetzenden- und LSEE-bindenden Prozesses erheblich erschwert. Zudem ermöglichten die Versuchsbedingungen eine Reihe von abiotischen (hydrogeochemische Adsorption, Komplexierung, Ionenaustausch, Mineralneubildung, Ko-/präzipitation) und biotischen (Biosorption, Komplexierung bzw. div. Reaktionen von

Lösungsbestandteilen mit Stoffwechselprodukten – EPS/Chelate etc.) Prozessen, zwischen denen wiederum schwer zu unterscheiden ist.

Die (mikrobielle) Oxidation von mobilen Ce(II) und damit verbundene Immobilisierung als Ce(IV) steht möglicherweise in Zusammenhang mit der Aufoxidation von Eisen und Mangan, die in den sich bildeten Präzipitaten mitgefällt wurden. Unter sauren pH-Bedingungen ist dies verknüpft mit einer Alterung der Mineraloberfläche und damit Verminderung der oxidativen Fähigkeiten, die jedoch kompensiert werden von der höheren Affinität frischer Oberflächen für Präzipitationsprozesse (De Carlo et al., 1997), die durch stetige Anlösung der Oberfläche im sauren Milieu zur Verfügung stehen. Somit wird im Zuge des *oxidative scavenging* von Cer stetig Mn(IV) zu Mn(II) reduziert und wieder in die Lösung abgegeben (De Carlo et al., 1997).

Zusammenfassend zeigten die vorliegenden Untersuchungen eine signifikante Fraktionierung von SSEE gegenüber inbes. LSEE (MSEE) über den Versuchszeitraum für alle Ansätze (mit/ohne zusätzlicher Inokulation der versch. Stämme). Hinsichtlich des Ausmaßes dieser Fraktionierung konnten stammspezifische Unterschiede festgestellt werden, die entweder durch die unterschiedliche verfügbare Menge an organischer Substanz, dem mikrobiellen Stoffwechsel selbst bzw. der Einwirkung desselben auf geochemische Transferprozesse bedingt waren.

Unter den gegebenen Bedingungen fand in den Fällen einer Konkurrenzsituation (zusätzliche Inokulation von vorab isolierten Stämmen) kein Wachstum der Mikroorganismen statt. Somit dürften Prozesse wie die Produktion extrazellulärer Komponenten infolge Sekundärmetabolismus (welcher aufgrund der widrigen Nährstoffbedingungen erwartet wurde) nur eine untergeordnete Rolle gespielt haben. Damit standen jedoch Komplexierungspartner für Schwermetalle zur Verfügung, die zu Immobilisierungsprozessen beitrugen. In diesem Zusammenhang konnte der Beitrag der Biosorption in Form der Adsorption an Biomasse als gering eingeschätzt werden. In der Hauptsache sollten somit geochemische Prozesse, wie Präzipitation und Kopräzipitation, also Sorption an anorganischen Partikeln zur Festlegung insbesondere von Eisen und Mangan sowie der leichten und mittleren SEE in der Festphase geführt haben. Wenngleich auch die Möglichkeit organischer Komplexbildung bestand.

Damit stellte sich das Problem der Identifizierung relevanter Vorgänge. Die wird jedoch erst in erheblich vereinfachten Systemen mit bekannten Initialkonzentrationen und damit Verwendung kontrollierter Versuchsansätze möglich (siehe 6.3.4.2).

7.3.2 Elutionsversuche zum Schwermetall-/Radionuklidtransfer unter mikrobieller Beeinflussung im Säulenmaßstab

Säulenversuche werden häufig zur Bestimmung des Gefährdungspotentials von Feststoffen verwendet. Im Vergleich zu Batchversuchen (Stand-/Dynamische Ansätze) kommt es hierbei einerseits zu keiner derart hohen mechanischen Belastung des Materials, da das gesamte System hier nicht bewegt (geschüttelt) wird (Lua-Nrw, 2000). Zum anderen entsprechen die so ermittelten Freisetzungsraten und -mengen an Kontaminanten im Vergleich zu Batchversuchen erheblich mehr den unter natürlichen Bedingungen stattfindenden Leaching-Prozessen (Lua-Nrw, 2000; Luwg-Rpf, 2001). So werden wesentlich höhere Kontaktzeiten zwischen Wasser- und Festphase erreicht, die eher den Geschwindigkeiten von Sickerwässern durch die Bodenmatrix entsprechen (Durner et al., 2004). Dieses bedingt jedoch einen erheblich höheren gerätetechnischen Aufwand in Hinblick auf Säulenausstattung, Beprobungskampagnen und simultanen On-Line-Messungen von physikochemischen Parametern, ermöglicht jedoch durch ständige Erfassung der Zustandsparameter (pH, Eh, elektr. Leitfähigkeit, Kontaminantenkonzentrationen etc.) einen zeitlich aufgelösten Blick in ablaufende Prozesse, im Vergleich mit den Vorher-Nachher-Betrachtungen eines einfachen Batch-Versuches (Lfug-Sn, 1998).

7.3.2.1 Säulenversuch mit gering kontaminiertem Auftragssubstrat

Der erste Versuchskomplex wurde mit gering kontaminiertem sandigem Geosubstrat (Bezeichnung AS) durchgeführt. Es musste den mechanischen Ansprüchen für den Einsatz im Säulenmaßstab genügen. Hier wirken sich insbesondere sehr feinkörnige Geosubstrate ungünstig aus, da sog. Verblockungen (Verstopfungen) des Systems, durch das dann pastöse Substrat-Wasser-Gemisch im Säulenkörper, nicht selten beobachtet werden.

Die Versuche sollten Erkenntnisse hinsichtlich des mobilisierbaren Elementinventars, wahlweise unter zusätzlicher mikrobieller Beeinflussung, erbringen und damit auch zeigen, inwieweit sich eine Konkurrenzsituation um benötigte Nährstoffe und Elektronenakzeptoren

(vorzugsweise Sauerstoff) der autochthonen gegenüber zusätzlich eingebrachten Stämmen auf ablaufende geomikrobiologische Transferprozesse auswirken kann. Als Inokulat kamen dabei zwei bereits vorab isolierte und gut untersuchte *Streptomyces* Stämme *S. tendae* (F4), and. *S. acidsicabies* (E13) (Amoroso et al., 2000) zum Einsatz.

Im Folgenden werden die Resultate aller unvergifteten und anschließend aller vergifteten Säulen präsentiert, die jeweils auch diskutiert werden. Daran schließt sich eine Zusammenfassung bezüglich aller verwendeter Säulen an.

Einflüsse der Inokulation während der unvergifteten Substratelution

Die elektrische Leitfähigkeit (Abb.58A) als einer der ständig gemessenen physikochemischen Parameter zeigte Unterschiede zwischen beiden Ansätzen A1/2: autochthones Mikrobekonsortium sowie A3/4: zusätzlich mit *Streptomyces* Mischkultur inokuliert. Die 0,5 mM KCl-Lösung der Säulen A1/2 wurde am Säuleneingang mit 75 $\mu\text{S}/\text{cm}$, die 1 mM Lösung mit 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen. Im Verlauf der Säulenversuche wurden Leitfähigkeiten am Säulenausgang von 600 – 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (A1/2: 570 – 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, A3/4: 620 – 690 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ge-

messen, die innerhalb drei (A1/2/3) bzw. sieben (A4) ausgetauschten Porenvolumen (EPV) wieder bis auf den Eingangswert abfielen.

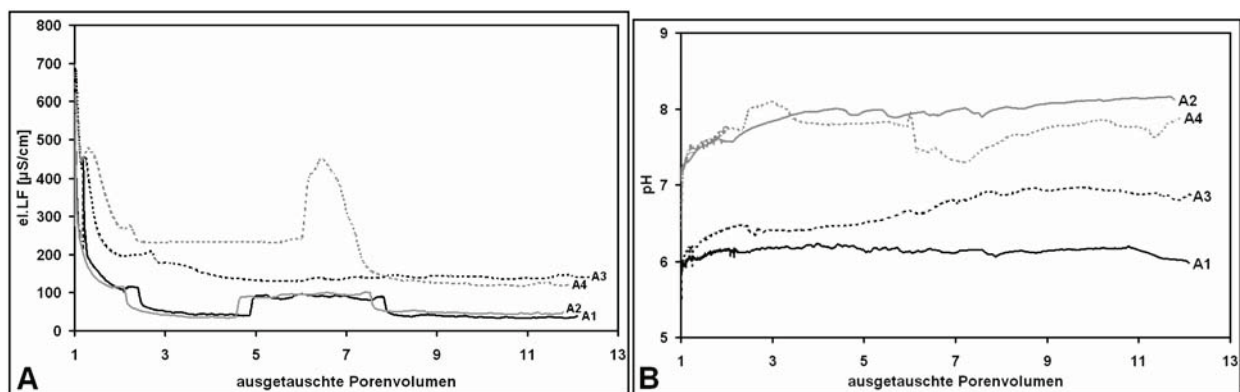


Abb. 57: Redoxpotentiale am Säulenausgang nichtvergifteter Säulen A1/A2 (nicht inokuliert) und A3/A4 (inokuliert)

Die nichtinokulierten Säulen A1 und A2 zeigte einen leichten Anstieg des pH-Wertes (Abb.58B) von pH 5,7 auf pH 6,2 (innerhalb 2,1 EPV), der sich dann im Folgenden bei pH 6,1 stabilisierte. Der pH-Wert im Eluat der inokulierten Säule A3 stieg schrittweise von pH

6,0 auf pH 7,0 an. Bis zu 2,6 EPV stieg er von pH 6,0 auf pH 6,5, um später (2,9 – 6,1 EPV) pH 6,7 zu erreichen. Im Folgenden traten nur noch einzelne pH-Peaks (pH 7,0) auf, die

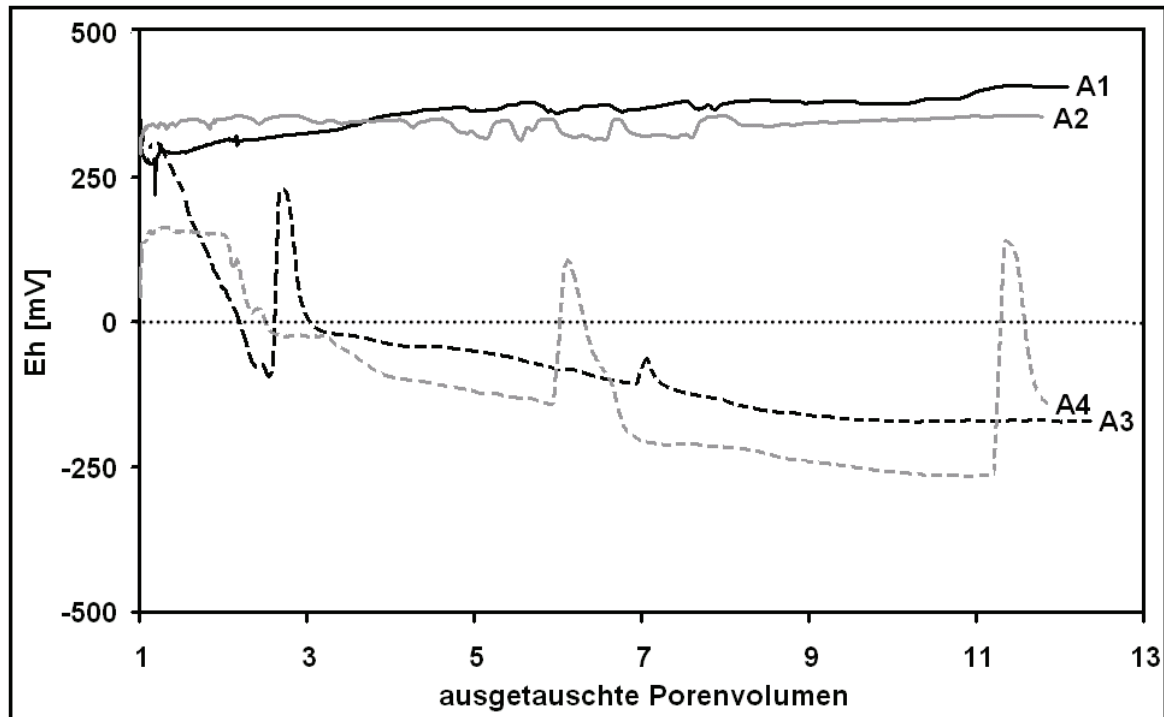


Abb. 58: Elektrische Leitfähigkeiten (A) und pH-Werte (B) am Säulenausgang nichtvergifteter Säulen A1/A2 (nicht inokuliert) und A3 & A4 (inokuliert)

versuchstechnischen Ursachen (Flaschenwechsel für den Eluenten etc.) zugeschrieben werden konnten. Somit waren pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit beider nichtvergifteter Ansätze, die sich nur hinsichtlich ihrer Inokulation unterscheiden, durchaus vergleichbar.

Anders verhielt sich hierbei das Redoxpotential, welches deutliche Unterschiede zwischen beiden Behandlungsmethoden zeigte (Abb.59).

Die beiden Säulen mit autochthoner Mikroflora (A1/2) verzeichneten mit Eh-Werten von +210 mV bis +300 mV kontinuierlich ansteigende Redoxpotentiale, wohingegen die Inokulation mit zwei *Streptomyces*-Stämmen zu einer starken Sauerstoffzehrung in den beiden Säulen A3/4 führte. Das Redoxpotential fiel bis auf -200 mV (A3) bzw. -260 mV (A4). Im Fall der Säule A4 führten erneut versuchstechnische Erfordernisse (Eluentenwechsel bei 2,8; 6,5; 7 und 11 EPV) zu einer starken Anhebung des Eh-Wertes, welcher sich allerdings wieder sehr schnell dem Ausgangswert (vor Eluentenwechsel) anglich und somit für die stark reduzierenden Bedingungen in den Säulen sprach.

Die in DIN 38414-S4 Elutionen erzielten Resultate zeigten u.a. nachweisbare Gehalte an Nickel, Strontium und Zink, die in der Festphase vor Elution nur in sehr niedrigen Konzentrationen detektiert wurden (6.3.1.1).

Die eluierten Mangankonzentrationen im Vergleich von Säule A1 (autochthone Mikroflora) und Säule A3 (mit *Streptomyces* inokuliert) zeigt Abbildung 60.

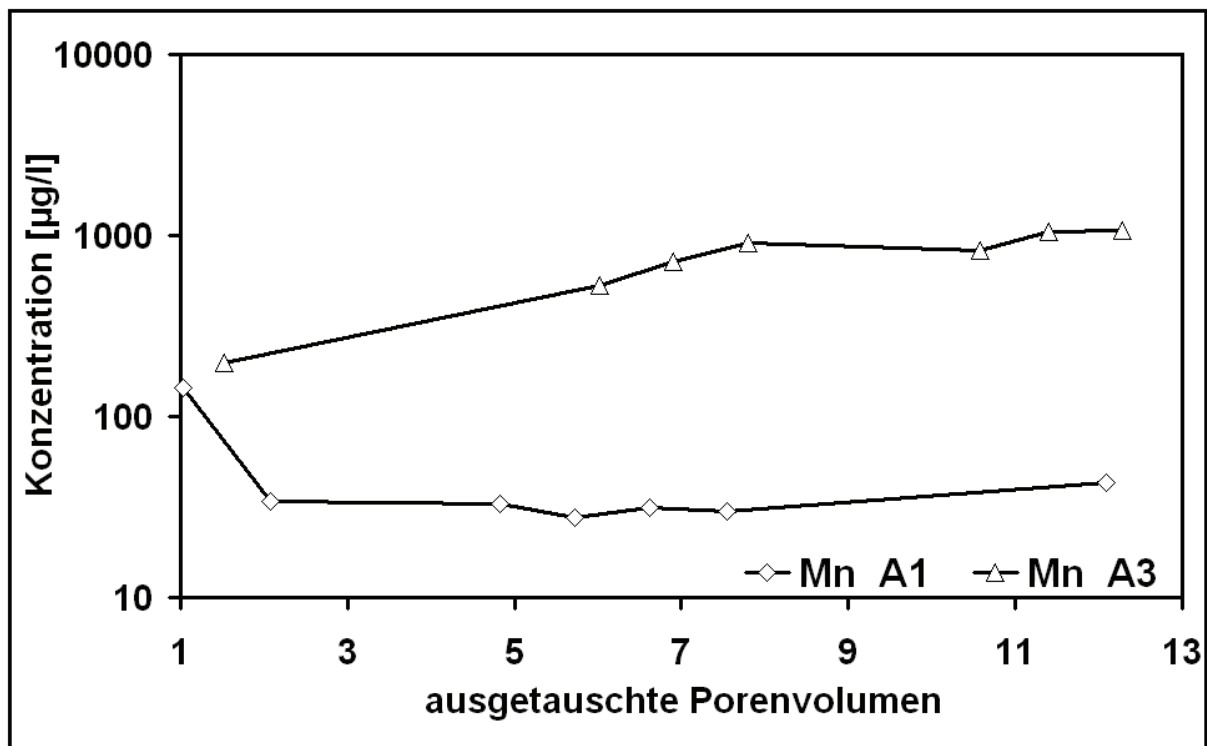


Abb. 59: Mangantgehalte im Eluat zweier nichtvergifteter Säulen A1 (autochthone Mikroflora) and A3 (mit *Streptomyces* inokuliert)

Neben Ni, Sr und Zn (nicht dargestellt) zeigte nur Mangan messbare Gehalte in den Eluaten. Während die Säule mit autochthoner Mikrobenflora abnehmende Mangan-Gehalte aufwies (Rückgang von 144 auf 11 µg/l), konnte für die mit *Streptomyces* inokulierte Säule der gegenläufige Effekt verzeichnet werden – ein Anstieg von 197 auf 1064 µg/l im Laufe des Versuches. Mit Ausnahme dieses Verlaufes wurden die maximalen Gehalte für autochthone bzw. mit *Streptomyces* inokulierte Säulen für Nickel (52 bzw. 26 µg/l), Strontium (88 bzw. 84 µg/l) und Zink (163 bzw. 44 µg/l) unmittelbar nach Säulendurchbruch erreicht. Damit war der Anstieg der Mangangehalte im Eluat der inokulierten Säule bis nach 12 EPV das auffälligste Resultat dieses Säulenversuches mit gering kontaminiertem Geosubstrat.

Die erzielten Resultate für A1 und A3 wurden durch die Wiederholungen (Säule A2/4) bestätigt (keine Daten gezeigt).

Einflüsse der Inokulation während der vergifteten Substratelution

Um mikrobielle Atmungsprozesse während des Elutionsprozesses zu unterbinden, wurden zwei Säulen mit autochthoner Mikroflora (P1/2) sowie zusätzlich mit zwei *Streptomyces* inokulierte Säulen (P3/4) mit Natriumazid vergiftet.

Die elektrische Leitfähigkeit (Abb. 61A) in den Eluatden der nicht inokulierten Säulen zeigte höhere Maximalwerte (P1: 1890 $\mu\text{S}/\text{cm}$, P2: 1940 $\mu\text{S}/\text{cm}$) im Vergleich mit den inokulierten Versuchen (P3=P4: 1750 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Sie bewegte sich nach Erreichen der Maximalwerte am Beginn über die Versuchszeit in den beiden mit *Streptomyces* inokulierten Säulen um ca. 1600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, während die elektrische Leitfähigkeit in den beiden Säulen mit autochthoner Mikroflora nach Start-Werten von ca. 1700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ allmählich die ähnlich hohen Maximalwerte am Ende des Versuches erreichte. Diese Werte wurden in den beiden nicht inokulierten Säulen nach 1,6 (P1) und 2,3 (P2) EPV erreicht, während die inokulierten Säulen diesen Wertebereich schon nach 1,3 EPV erreichten.

Alle betrachteten Säulen (unvergiftet und vergiftet) verzeichneten somit einen starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit am Beginn der Versuche, während eine weitere Zunahme während des Versuches nur im Fall der vergifteten Säulen eintrat.

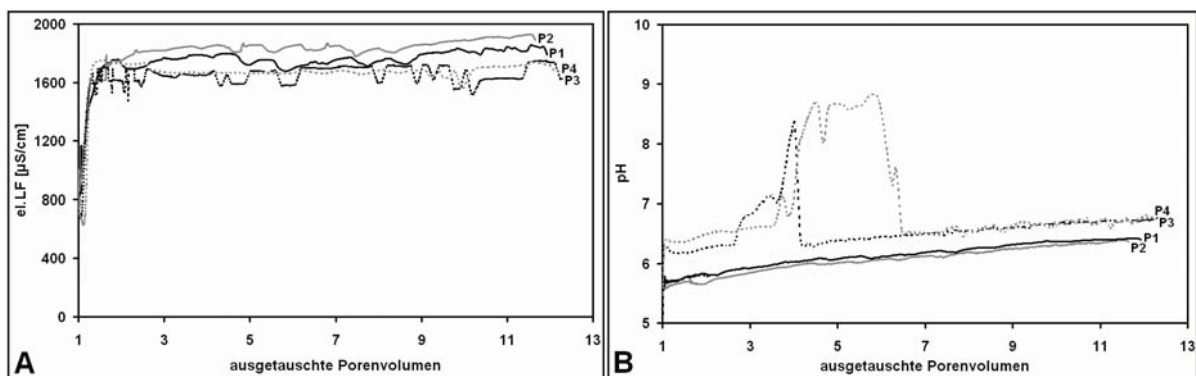


Abb. 60: Elektrische Leitfähigkeiten (el. LF) (A) und pH-Werte (B) am Säulenausgang vergifteter Säulen A1/A2 (autochthone Mikroflora) und P3/P4 (zusätzlich mit *Streptomyces* inokuliert)

Beide nicht mit *Streptomyces* inokulierte Säulen zeigten leicht ansteigende Werte von pH 5,5 auf pH 6,4 im Laufe des Versuches (Abb.61B). Die Inokulation verursachte hingegen einen starken Anstieg bereits zu Beginn auf pH 6,8, welcher Maximalwerte bis zu pH 8,8 erreichte.

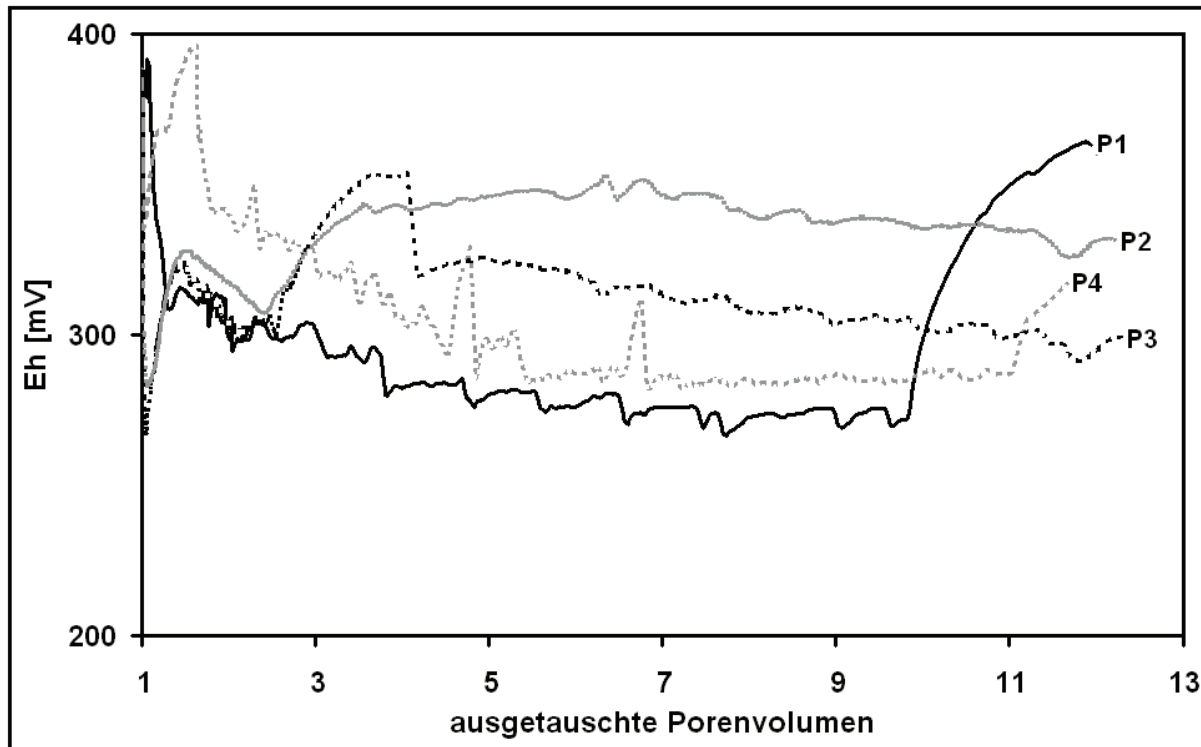


Abb. 61: Redoxpotentiale am Säulenausgang zweier vergifteter Säulen P1 & P2 (autochthone Mikroflora) und P3 & P4 (mit *Streptomyces* inokuliert)

Die Redoxpotentiale (Abb.62) aller vergifteten Säulen waren mit +300 bis +400 mV vergleichbar. Die nicht inokulierten Säulen zeigten bereits ab einem EPV stabile Eh-Werte zwischen +300 mV und +400 mV, und waren somit mit den unvergifteten Ansätzen vergleichbar. Von Beginn an bis ca. zehn EPV konstante Eh-Werte von +300 mV, welche danach schrittweise bis auf +370 mV (P3) and +320 mV (P4) anstiegen verzeichneten hingegen die inokulierten Säulen.

Die Manganfracht aus den vergifteten Säulen (Abb. 62) über den ganzen Versuchsablauf gesehen war grundsätzlich höher als in den Säulen ohne Azidzugabe. Erneut waren Mangan, Nickel, Strontium und Zink (letztere nicht dargestellt) die am höchsten konzentrierten

Kationen in den Säuleneluat. Im Gegensatz zu den Elementen Nickel, Strontium und Zink

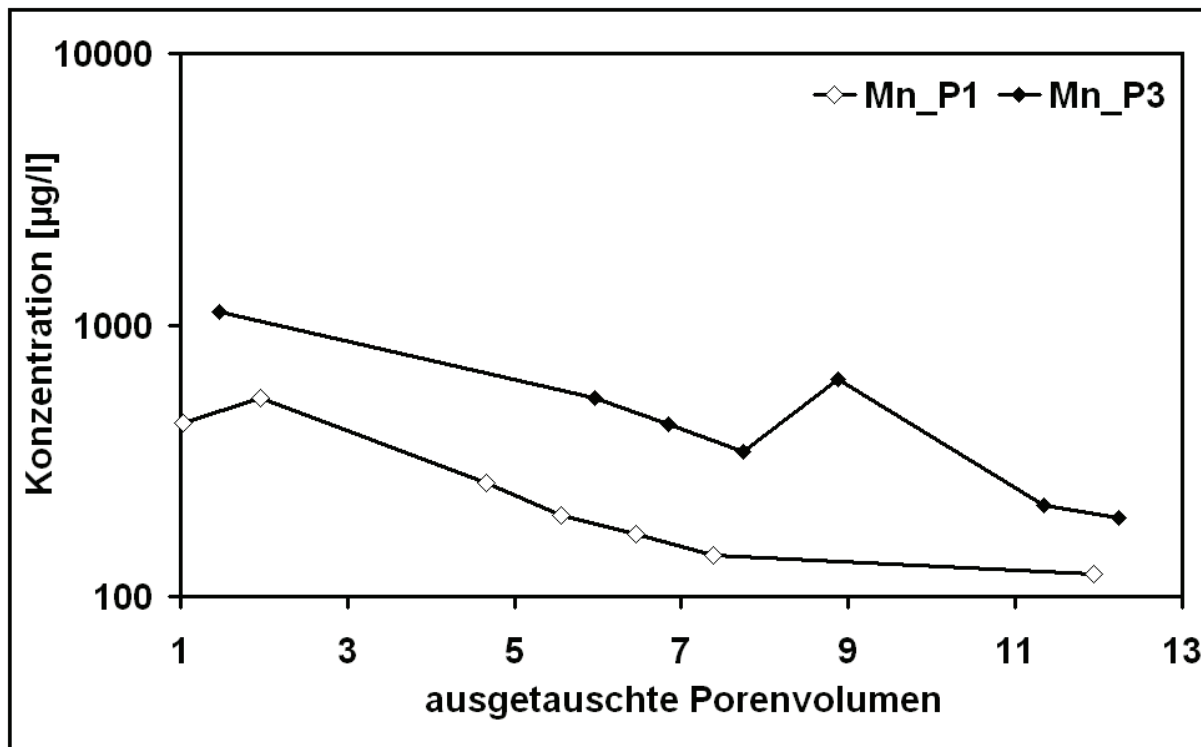


Abb. 62: Mangantgehalte in den Eluat. von zwei vergifteten Säulen P1 (autochthone Mikroflora) und P3 (mit *Streptomyces* inokuliert)

war die grundsätzliche Freisetzungskinetik von Mangan nicht vergleichbar mit den unvergifteten Ansätzen, d.h. es traten hier nicht die in den mit *Streptomyces* inokulierten Säulen beobachteten ansteigenden Mangankonzentrationen (Abb. 59) auf. Die gemessenen Mangankonzentration fielen während der vergifteten Versuche generell ab. Manganwerte in Säulen mit autochthoner Mikroflora nahmen von 430 µg/l (nach Säulendurchbruch) auf 120 µg/l (Versuchsende), bzw. von 1112 µg/l auf 195 µg/l in den mit *Streptomyces* inokulierten Säulen ab, wurde also eher immobilisiert. Während in den autochthonen bzw. inokulierten Säulen im Laufe des Versuches sinkende Konzentrationen für Nickel (von 340 auf 4 µg/l bzw. 72 auf 4 µg/l) und Strontium (von 272 auf 76 µg/l bzw. 431 auf 61 µg/l) in den Eluat. verzeichnet wurden, zeigte sich für Zink nur der gleiche abfallende Trend für die inokulierte Säule (von 102 auf 39 µg/l). Die vergiftete Säule mit autochthonem Mikrobieninventar verzeichnete nach anfänglicher Abnahme der Zink-Konzentration von 441 auf 25 µg/l bis ca. 6,4 EPV, einen Anstieg bis zum Versuchsende auf 120 µg/l.

Freisetzung Organischen Kohlenstoffs

Messungen des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff (TOC) wurden nur für Eluate der mit *Streptomyces* inokulierten Säulen A3 (nicht vergiftet) sowie P3 (vergiftet) durchgeführt (Abb.64).

Säule A3 verzeichnete dabei in den Eluaten nach Säulendurchbruch mit 1240 mg/l höhere TOC-Werte verglichen mit Säule P3 (380 mg/l). Vergleicht man den Verlust an organischen Kohlenstoff über den Zeitraum von sieben EPV nach Säulendurchbruch, zeigte sich zudem ein unterschiedliches Freisetzungsregime. Während die nicht vergiftete Säule TOC nur verzögert freisetzte, erfolgte der Verlust aus der vergifteten Säule erheblich schneller. Nach sieben EPV setzten beide Säulentypen vergleichbare TOC-Mengen frei, die nach 11 EPV auf Werte von (A3: 24 mg/l (A3) bzw. 32 mg/l (P3) anstiegen und danach wieder abfielen (A3: 66 mg/l, P3: 48 mg/l).

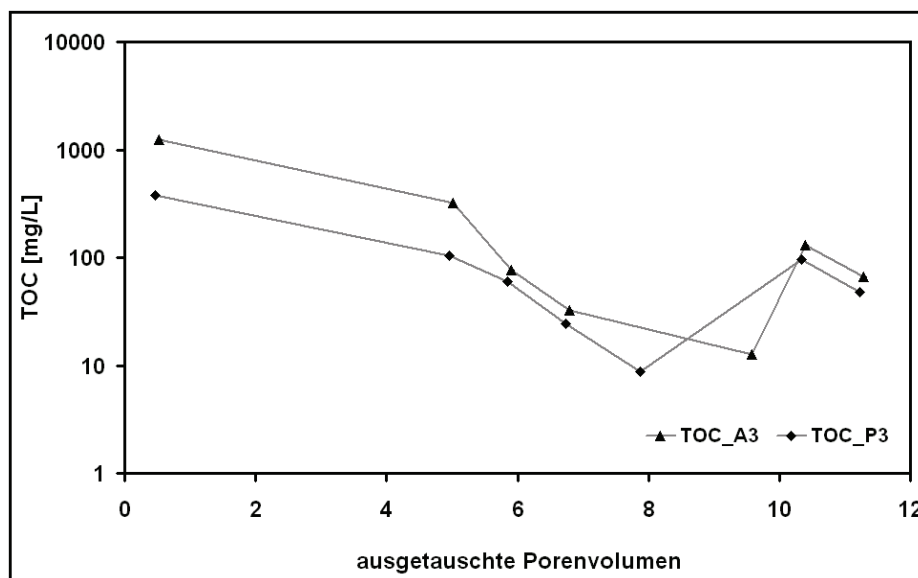


Abb. 63: TOC-Gehalte im Eluat mit *Streptomyces* inokulierter, unvergifteter (A3) bzw. vergifteter (P3) Säulen (A)

Mikrobielle Nachuntersuchungen

Infolge der deutlich erhöhten Manganfreisetzung aus den mit *Streptomyces* inokulierten und unvergifteten Säulen, erfolgte die Isolation von obligat bzw. fakultativ aeroben mangantoleranten Mikroorganismen aus eluiertem Substrat einer der betreffenden Säulen A3 (siehe auch 6.3.3.1). Die ermittelten Zellzahlen unter aeroben Kulivierungsbedingungen aus

zwei Lokationen der Säule wurden zu $3,0 \cdot 10^6$ to $4,6 \cdot 10^7$ cfu (colony forming units – koloniebildende Einheiten) bestimmt (Abb.65). Diese Zellzahlen sind vergleichbar mit Mikrobeninventaren natürlicher Habitats, die in der Größenordnung von 10^6 bis 10^{10} cfu liegen (Atlas und Bartha, 1992; Bardgett, 2005; Curtis et al., 2002; Horner-Devine et al., 2004; Torsvik et al., 2002; Voroney, 2007).

Eine Re-Isolation der inokulierten *Streptomyces* Stämme war nach Abschluss des zweiwöchigen Experimentes nicht möglich. Das *Streptomyces* anwesend waren wurde jedoch mittels Ausplattieren von hitzebehandelten, nicht eluiertem Geosubstrat auf Erdextrakt-Platten (verändert, nach Thiemann et al., 1968) und Caseinagar-Platten (verändert, nach Altenburger et al., 1996) nachgewiesen. Die makroskopische und mikroskopische Charakterisierung bestätigte die Anwesenheit von autochthonen *Streptomyces*-Stämmen im verwendeten Geosubstrat.

Die weitergehenden Untersuchungen von aus eluierten Substrat isolierten Mikroorganismen zur Mangantoleranz (siehe 6.3.3.1) führten zu fünf Isolaten, die bis zu 30 mM Mn(II) sehr gutes Wachstum zeigten. Diese wurden im Folgenden taxonomisch eingeordnet (siehe 6.3.3.1) und u.a. der potentiell schwermetallresistente Stamm *Cupriavidus metallidurans* nachgewiesen (Davranche et al., 2008; Davranche et al., 2005).

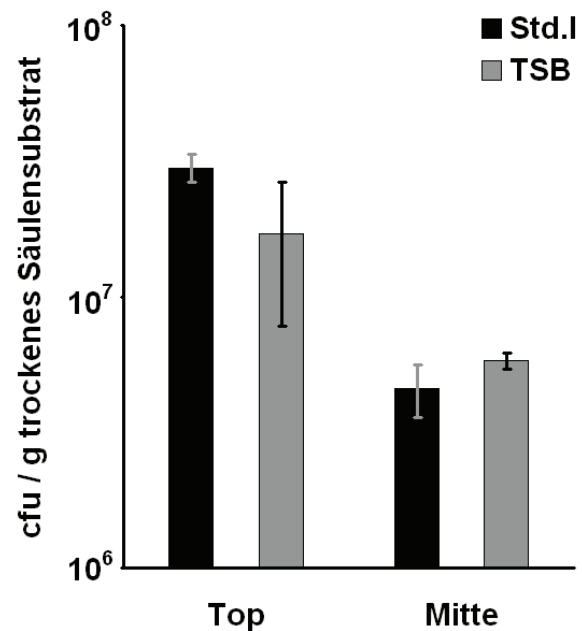


Abb. 64: Koloniebildende Einheiten (cfu) in Proben vom Säulenkopf und Säulenmitte im eluierten Geosubstrat aus Säule A3 ausplattiert auf zwei Komplexmedien (Std I - Standard I, TSB – Tryptic Soy Broth)

Diskussion

Das eluierte Substrat zeigte grundsätzlich nur geringe Gehalte an Kontaminanten, die unter den Prüfwerten nach BBodSchV liegen (siehe 6.3.1.1). Es wurden für zahlreiche Elemente die höchsten Konzentrationen am Beginn der Säulenversuche ermittelt, welche sich auf der Freisetzung der nur schwach gebundenen und damit schnell eluentenlöslicher Anteile dieser

Elemente begründet. Eine in der Summe höhere Freisetzung der meisten Elemente wurde in den mit Natriumazid vergifteten Säulen ermittelt.

Das Azid-Ion unterbindet innerhalb, vorzugsweise gram-negativer, Zellen obligat, jedoch teilweise auch fakultativ (Sevag und Shelburne, 1942) aerober Atmer den Elektronentransport in der Cytochrom-c-Oxidase als Teil der Atmungskette (Berg et al., 2003; Lichstein und Soule, 1944), was biologischen Einfluss auf die ablaufenden Prozesse infolge Hemmung aerober Atmung verhindert (Fales, 1953; Sevag und Shelburne, 1942). Anaerobe Transferprozesse werden damit nicht durch die Azid-Gabe verhindert.

Unter streng anaerobem Milieu konnte jedoch bereits auch eine Unterbindung der mikrobiellen Manganreduktion festgestellt werden (Burdige und Nealson, 1985; Rosson et al., 1984). In diesen Untersuchungen wurden fermentativen Bakterien etwaige mikrobiell bedingte Reduktionsprozesse zugesprochen, die jedoch ein Mindestmaß an organischer Substanz bedingten (Burdige und Nealson, 1985; Fales, 1953).

Nachteil ist zweifelsohne das Einbringen dieser Substanz in das hydrogeochemische System. Azid und seine Bestandteile stellen mögliche Bindungspartner für ablaufende Prozesse dar. Komplexierung- bzw. Adsorption durch Azid in Hinblick auf Mangan wurden bisher jedoch als vernachlässigbar eingestuft (Rosson et al., 1984), so dass freigesetzte Kontaminanten der Lösung zumindest durch Azid nicht in dieser Form entzogen werden. Somit wurde ein Einfluss allein auf die anorganische Hydrochemie von Mangan bisher weitgehend ausgeschlossen.

Die höchsten Werte zeigten die ersten beiden Probenahmen nach nur wenigen EPV. Geochemische Prozesse wie die Dissoziation des zugegebenen Natriumazids resultierten in der möglicher Bildung verschiedenster stickstoffassoziierter Komponenten wie Nitrit bzw. Nitrat (Goel et al., 2003). Dies ermöglichte hauptsächlich über Ionenaustausch den vermehrten Austrag schwach gebundener Fraktionen einzelner Elemente, verglichen mit den unvergifteten Säulen.

Das Redoxpotential zeigte im Vergleich mit den anderen Ansätzen die deutlichsten Änderungen für die inokulierten und unvergifteten Säulen mit kontinuierlich um fast 500 mV abfallenden Redoxpotentiale bis auf -175 mV. Diese niedrigen Redoxpotentiale führten zur

Bildung von wässrigen Mangan(hydr)oxiden und reduziertem Mangan(II), da Sauerstoff und ohnehin geringe Mengen Nitrat schon verbraucht waren. So war Mangan in Form von hydratisierten (Hydr)oxiden ein möglicher Elektronenakzeptor für stattfindende anaerobe mikrobielle Atmungsprozesse. Der identifizierte Stamm *Cupriavidus metallidurans*, bekannt als potentiell resistent gegenüber einer Vielzahl von Schwermetallen (u.a. Co, Cr, Zn) ist in der Lage unter anaeroben Bedingungen zu leben (Mergeay et al., 2003; Mergeay et al., 1985; Nies, 1992). Mikrobielle Manganreduktionsprozesse finden dabei unter anaeroben und aeroben Milieubedingungen statt (Siddiqui et al., 1988). Sie führen zur nicht-/enzymatischen Reduktion bioverfügbarer Mangankomponenten zu frei verfügbaren Mangan(II), induziert von organischen Substanzen infolge mikrobieller Ausscheidung von extrazellulären Exsudaten oder anorganischen Komponenten wie Nitrit oder Sulfid. Diese Substanzen sind häufig in anoxischen Sedimenten verfügbar und sind selber sehr effiziente Mangan- und Eisenreduzierer, besonders in Habitaten geringer pH-Werte (Atlas und Bartha, 1992; Burdige und Nealon, 1985; Di-Ruggiero und Gounot, 1990; Gounot, 1994; Kashem und Singh, 2001; Lovley, 1991; Tack et al., 2006).

Insbesondere reduziertes Eisen und Aluminium sind oft zusätzlich an organische Materie gebunden und ersetzen Mangan(II) an verfügbaren Austauschplätzen (Nealon und Saffarini, 1994; Trimble und Ehrlich, 1970; Wieder und Lang, 1986; Wieder et al., 1990). So wird Mangan gewöhnlicherweise bevorzugt von organischer Substanz entfernt.

Versuchsbedingte Sauerstoffeinträge konnten diesen Trend nicht stoppen, aber durch Re-Oxidation bereits reduzierter Elemente so eher zur Immobilisierung beitragen (Gounot, 1994). Ein Abfall der Mangankonzentrationen konnte hier jedoch nicht beobachtet werden. Höhere Redoxpotentiale der nicht inokulierten (vergiftet bzw. unvergiftet) und vergifteten inokulierten Versuche im Vergleich mit den unvergifteten inokulierten Ansätzen, und niedrige Manganfreisetzungsraten, trotz vergleichbaren Laugungsverhaltens am Beginn, sprach für Lösungs- und Re-Adsorptions-Prozesse vormals freigesetzten Mangans in Form von hydratisierten Mangan(hydr)oxiden oder reduziertem Mn(II) an das Säulenmaterial (Khattak und Page, 1992; Xiang und Banin, 1996). Das Auftreten der reduzierten Manganspezies ist bei pH-Werten bis pH 5 bei Redoxpotentialen von bis +450 mV bis +500 mV, bzw. darüber, bis pH 8 auch bis + 300 mV möglich (Atta et al., 1996; Gotoh und Patrick, 1972; Scheffer und Schachtschabel, 2002).

Im Zuge ansteigender pH-Werte konnten Mn(IV) und als Zwischenprodukt Mn(III) durch Redoxreaktionen bzw. Ionenaustausch (Vandenabeele et al., 1995) in lösliches Mn(II), oder infolge geochemischer Hydratation in mobilere, wässrige Mangan(hydr)oxide umgewandelt werden, was zu detektierten Eluatkonzentrationen führte.

Der Verlust an organischem Kohlenstoff (TOC) war für beide mit *Streptomyces* inokulierte Ansätze (unvergiftet/vergiftet) vergleichbar und hoch und wahrscheinlich, trotz gewaschener Biomasse, durch den Eintrag von Resten des Kultivierungsmediums, bzw. durch Austrag inokulierter (toter) Biomasse bedingt. Beide Säulentypen (unvergiftet/vergiftet) erreichten jedoch gleichzeitig (sieben EPV) den Gleichgewichtszustand und nur minimale TOC Freisetzung danach, was vermuten ließ, dass sowohl das Inokulat als auch das autochthone Mikrobienkonsortium zur gleichen Zeit lysiert und als ausgewaschene TOC-Spitze gemessen wurde. Dies ist bemerkenswert, da bereits nach sechs EPV das Redoxpotential in den inokulierten Säulen auf Werte abgefallen war, bei welchen anaerobes Wachstum der noch in der Säule metabolisch aktiven Mikroben erwartet werden konnte. Diese Organismen standen somit einerseits für direkte Manganreduktion oder zumindest mikrobielle beeinflusste geochemische Prozesse, die zur Reduktion führten, zur Verfügung. Die Inokulation von zwei *Streptomyces* Stämmen führte damit zu sinkenden Redoxpotentialen in den unvergifteten Säulen infolge mikrobieller Sauerstoffzehrung und damit zur Verschiebung des Milieus von aeroben zu anaeroben Bedingungen. Infolge zusätzlich unzureichender Nährstoffsituation, konnten die *Streptomyces* Stämme nach Versuchende nicht mehr re-isoliert werden, wengleich einige *Streptomyceten* in der Lage sind, Perioden anaeroben Stresses zu überleben (Van Keulen et al., 2007; Van Keulen et al., 2003).

So führten vermutlich autochthone Stämme, die fähig waren Mangan zu reduzieren bzw. ablaufende geochemische Prozesse zu beeinflussen, zur präferentiellen Freisetzung von ungebundenem, wasserlöslichem Mangan(II).

Sequentielle Extraktionen von vergleichbarem oberflächennahen Material zeigten große Anteile der mobilisierbaren und nachlieferbaren Fraktion (20% des Gesamt-Feststoffgehaltes) von Schwermetallen und Radionukliden, die für biogeochemische Prozesse in den Säulen zur Verfügung standen (Schindler, 2007).

Die Untersuchungen auf aerobe Manganreduzierer identifizierten keinen der isolierten Stämme als solchen, da die isolierten Stämme (6.3.3.1) zwar Wachstum, und damit Toleranz gegenüber den eingesetzten Mangankonzentrationen zeigten, es aber zu keiner Reduktion von höherwertigem Mangan kam.

Diese Ergebnisse schließen widerlegen schließen damit eine direkte Manganfreisetzung durch die unter aeroben Bedingungen isolierten Mikroorganismen, schließen jedoch den Manganverlust als Folge mikrobiologischer Reduktionsprozesse durch andere Mitglieder des Mikrobienkonsortiums unter den herrschenden anaeroben Säulenbedingungen nicht aus.

So ist der isolierte Organismus *Pseudomonas fluorescens* in der Lage, einerseits Mangan im Zuge aerober Atmung in Lösung zu bringen. andererseits wieder aufzuoxidieren. Frühere Untersuchungen zeigten, dass es dafür direkten Kontakt zwischen den Zellen von *Pseudomonas fluorescens* und Mn(IV) geben muss (Di-Ruggiero und Gounot, 1990).

Da die Säulen mit ansteigenden Manganwerten deutlich anaerobe Bedingungen aufwiesen, bestand also die Möglichkeit der Manganreduktion unter Ausschluss von Sauerstoff. Somit wären potenzielle Manganreduzierer unter den isolierten Mikroben in der Lage gewesen im Zuge mikrobieller Atmung auch Mangan freizusetzen.

Daneben bot die Änderung der geochemischen Bedingungen, insbesondere des Redoxpotentials, in diesen Säulen infolge mikrobiellen Stoffwechsels und assoziierten Stoffwechselprodukten auch die Möglichkeit der abiotischen Reduktion von Mangan(IV).

Somit spielten Mikroben zumindest eine vermittelnde Rolle bei stattfindenden Transferprozessen in diesen geschlossenen Systemen.

In Anwesenheit von Atmungsgiften wie Azid, wurde statt der Freisetzung von Mangan, ein klassischer Leaching-Prozess nachgewiesen.

Ein weiterer Säulenversuch mit stärker kontaminiertem Geosubstrat wurde notwendig, um ein simultanes Monitoring der Seltenen Erden Elemente durchführen zu können und höhere Schwermetall- und Radionuklidgehalte für geomikrobiologische Transferprozesse zur Verfügung zu stellen.

7.3.2.2 Säulenversuch mit stärker kontaminiertem Geosubstrat

Ergebnisse

Der Versuchsaufbau entsprach dem Säulenversuch aus 6.3.2.1 ohne Mikrobeninokulation. Im Folgenden werden die beiden unvergifteten Säulen mit der autochthonen Mikroflora als A5/A6 sowie die beiden vergifteten Säulen mit P5/P6 bezeichnet.

Ziel des Experimentes war die Untersuchung des Freisetzungsvermögens von mit Schwermetallen kontaminiertem Geosubstrat bei gleichzeitigem Monitoring der Seltenen Erden Elemente (SEE). Des Weiteren sollte versucht werden, zwischen rein abiotischen Prozessen und direktem bzw. indirektem Einfluss von mikrobiologischen Prozessen auf die ablaufenden geochemischen Transfervorgänge differenzieren zu können. Die grundsätzliche Elutionscharakteristik (Abb.65) und der Verlauf der pH- und Redoxpotential-Werte ist in Abbildung 66A/B/C ersichtlich.

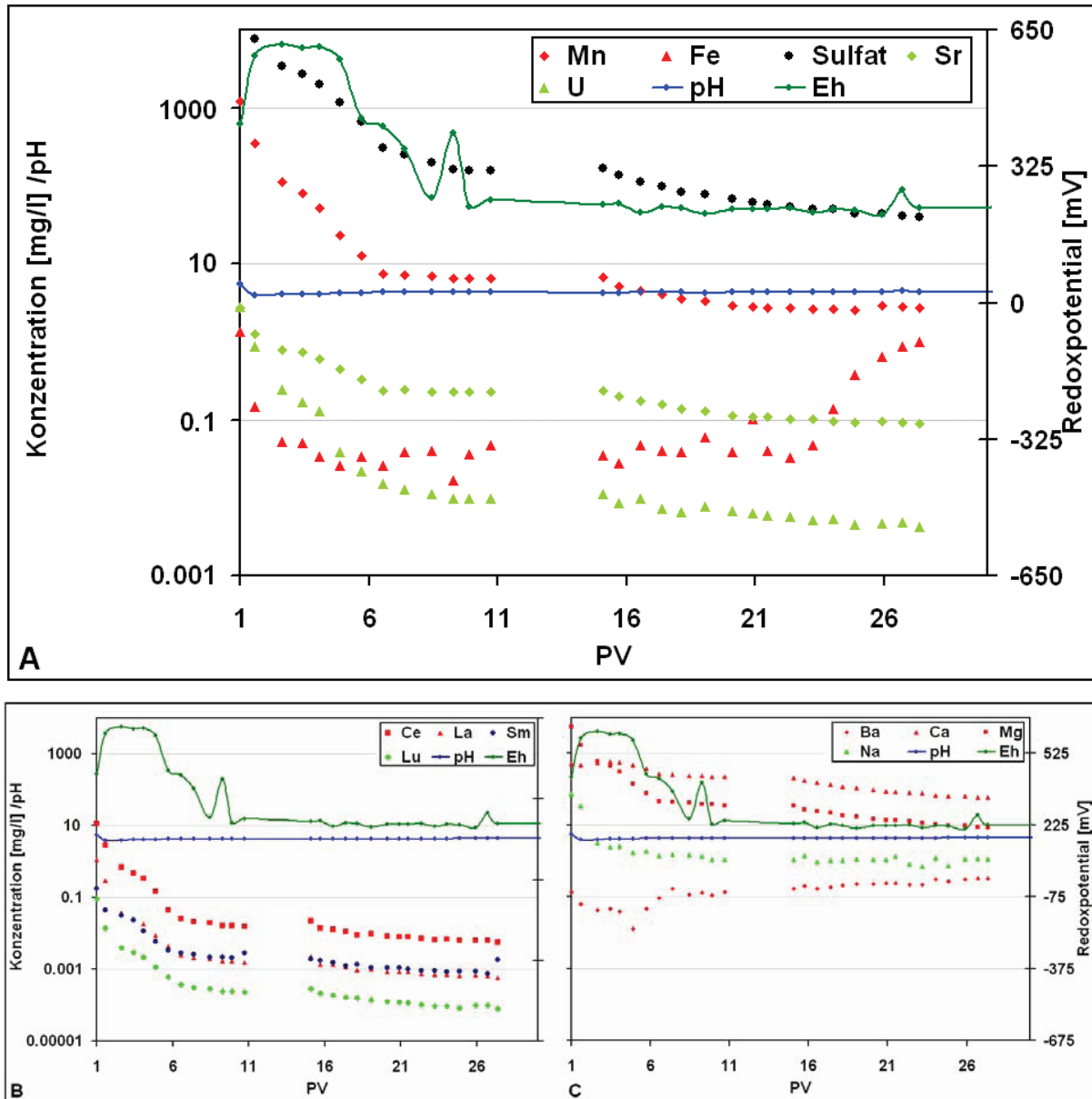


Abb. 65: Elementkonzentrationen sowie pH und Redoxpotential im Eluat einer unvergifteten Säule

Der pH-Wert folgte dabei nach anfänglicher Spitze mit pH 5,5 einen leicht ansteigenden Verlauf von pH 3,9 bis pH 4,4. Das Redoxpotential zeigte nach einem Startwert von +425 mV einen Anstieg bis 1,7 EPV auf + 616 mV und anschließend ein Abfallen bis auf ein stabiles Niveau von +210 bis +240 mV, welches nur durch Wechsel der Eluentenlösung kurzzeitig beeinflusst wurde (Anstieg auf +400 mV).

Die Freisetzungskinetik der meisten Elemente entsprach vom Trend her derjenigen, die auch schon im Zuge des ersten Säulenversuchs (6.3.2.1) verzeichnet wurde. Zwischen ca. 9 und 14 EPV erfolgte keine Beprobung. Nach Säulendurchbruch wurden die höchsten Elementkonzentrationen im Eluat gefunden, die in der Folge, mit Ausnahme von Eisen und

Barium, für Mangan (von 1200 auf 3 mg/l) und Uran (von 2,8 auf 0,004 mg/l) sowie die (Erd-)Alkalimetalle, Strontium (von 2,7 auf 0,1 mg/l), Kalzium (von 514 auf 58 mg/l), Magnesium (von 5512 auf 9 mg/l), Lithium (von 2,1 auf 0,01 mg/l) und Natrium (von 74 auf 1 mg/l) bis auf ihre geringsten Gehalte absanken. Insbesondere die Erdalkalimetalle Barium bzw. Calcium zeigten nicht diesen ausgeprägten First-Flush – Effekt, sondern einen Anstieg im Fall Barium (von 0,1 auf 0,3 mg/l) bzw. die allmähliche Freisetzung auf hohem Niveau für Kalzium und Magnesium.

Eisen erfuhr nach dem stärksten Leaching bis vier EPV (von 1,3 auf 0,2 mg/l) und Stabilisierung der Leaching-Raten bis 22 EPV (im Bereich von 0,2 bis 0,4 mg/l) einen starken Anstieg (von 0,4 auf 1 mg/l) der ausgetragenen Elementfracht nach 23 EPV bis zum Ende des Versuches.

Im Vergleich der Vertreter der einzelnen SEE-Fraktionen (LSEE: La,Ce, MSEE: Sm, SSEE: Lu) fanden sich ebenfalls abfallende Konzentrationswerte im Überstand, die aber aufgrund durchgängig höherer Gehalte an LSEE zu einer stärkeren Entfrachtung bezüglich dieser Gruppe führten. So wurden abnehmende Eluatkonzentrationen für Lanthan (von 1,1 auf 0,001 mg/l), Cer (von 11,5 auf 0,006 mg/l), Samarium (von 0,2 auf 0,001 mg/l) und Lutetium (von 0,09 auf 0,0001 mg/l) gemessen.

Innerhalb weniger ausgetauschter Porenvolumen (EPV) wurden genannte Elemente, exklusive Barium und Eisen, bis auf eine Minimalkonzentration im Eluat aus dem Säulenmaterial ausgetragen.

In Abbildung 67A/B/C ist die Freisetzungskinetik von einer parallel betriebenen, mit Natriumazid vergifteten Säule ersichtlich.

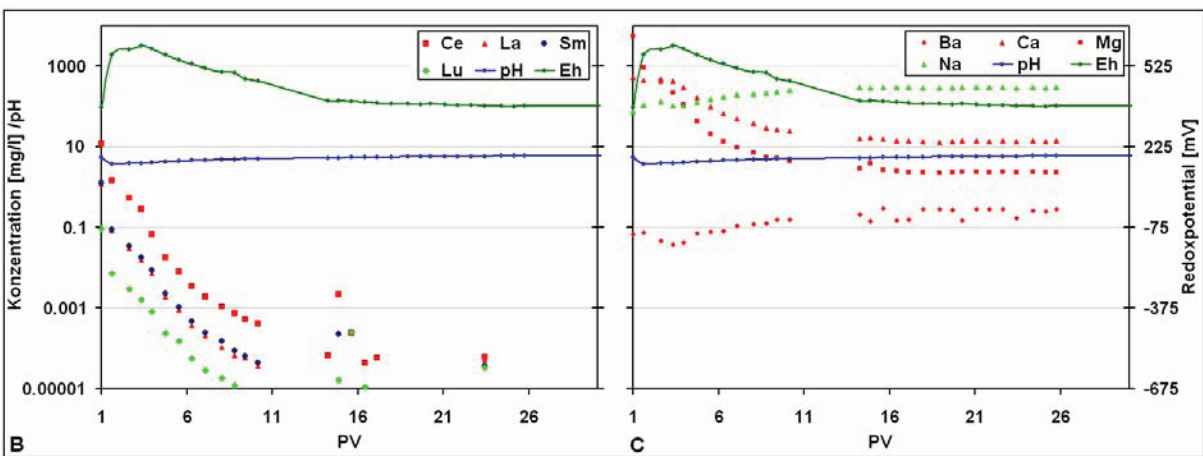
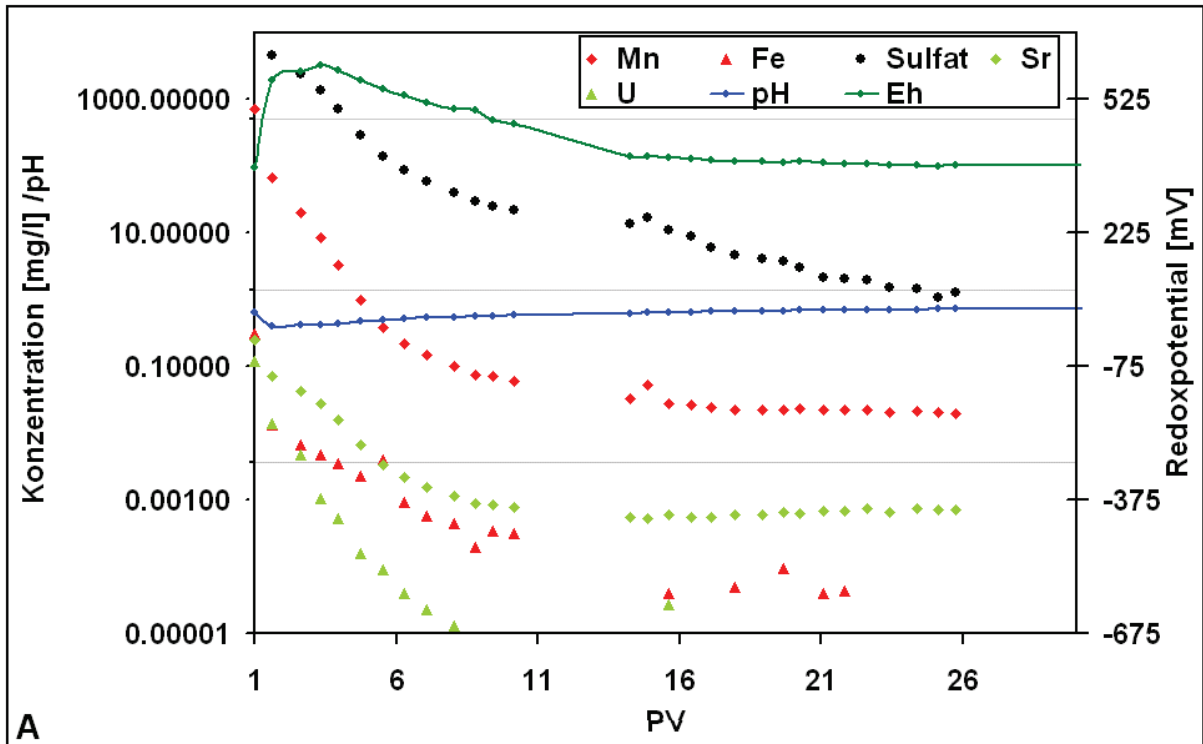


Abb. 66: Elementkonzentrationen sowie pH und Redoxpotential im Eluat einer vergifteten Säule

Hier kam es zu nach einem Spitzenwert von pH 5,6 zu einem kontinuierlichen Anstieg von pH 3,9 auf pH 6,0 innerhalb der ersten sechs EPV. Insbesondere Eisen und Cer wurden erheblich intensiver aus dem Säulenmaterial ausgetragen.

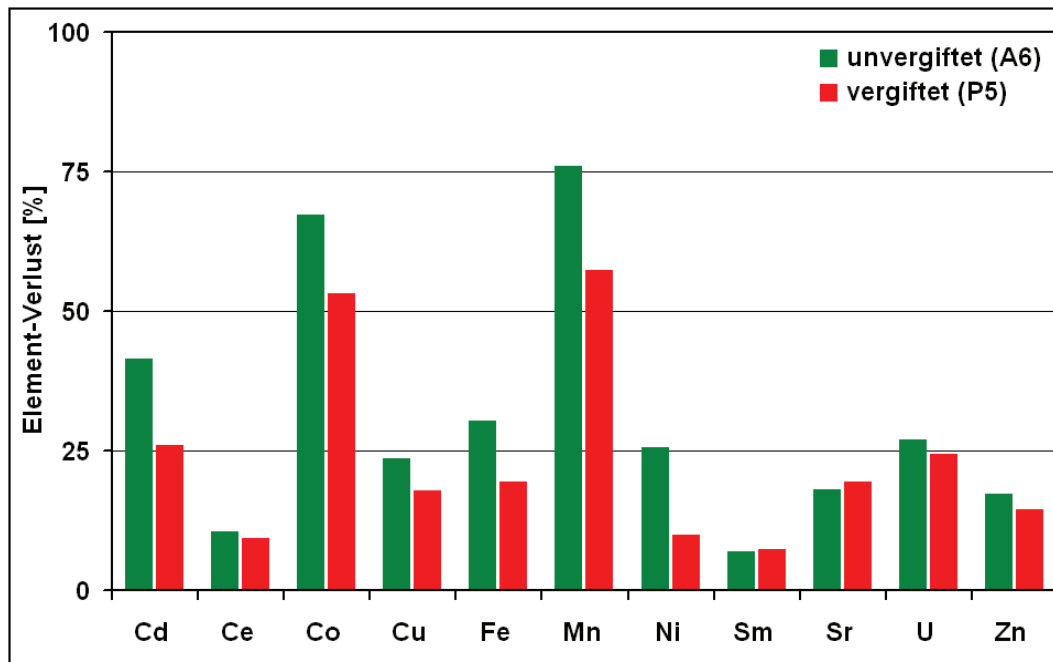


Abb. 67: Verlust an ausgewählten Elementen aus einer unvergifteten (A6) bzw. vergifteten Säule (P5) der Festphase (bezogen auf frisches Substrat)

Nach einem Ausgangswert von +372 mV nahm das Redoxpotential innerhalb von 3,3 EPV auf +600 mV zu, um anschließend wieder auf das Startniveau von +377 mV kontinuierlich bis zum Versuchsende abzufallen.

Insbesondere die Seltenen Erden Elemente wurden erheblich schneller aus dem Säulenmaterial eluiert. So fanden sich nach zehn EPV nur noch Restmengen der Elemente nahe der Analytik-Nachweisgrenze in den Eluaten. Lanthan (Abfall von 1300 auf 0,04 µg/l), Cer (Abfall von 12100 auf 0,4 µg/l), Samarium (Abfall von 1300 auf 0,04 µg/l) und Lutetium (Abfall von 0,09 auf 0,01 µg/l) wurden hinsichtlich der Elutionskinetik in diesem Zeitraum vergleichbar schnell ausgetragen. Die (Erd-)Alkalimetalle wurden, erneut mit Ausnahme von Barium und exklusive Natrium, ebenfalls erheblich stärker eluiert. So fielen die Eluatkonzentrationen für Kalzium von anfänglichen 537 auf 14 mg/l, die von Magnesium von 5580 auf 2 mg/l, von Lithium von 2400 auf 0,6 µg/l. Die Bariumwerte und Natriumwerte stiegen entgegen dem fallenden Konzentrationstrend, insbesondere für Natrium erheblich an. Die redoxsensitiven Elemente Eisen und Mangan sowie Strontium und das Radionuklid Uran wurden dem Säulenmaterial ebenfalls stärker entzogen, als im unvergifteten Ansatz. So fielen hier die Eisen-Werte durchgängig von 3,1 auf 0,003 mg/l, die Mangan-Konzentration von 1311 auf 0,4 mg/l, Strontium von 2,6 auf 0,3 mg/l im Eluat sowie Uran von 1,5 mg/l auf

weniger als 0,1 µg/l. Für diese Elemente stabilisierten sich erneut die Elutionsraten nach neun bis zehn ausgetauschten Porenvolumen.

Im Unterschied zur unvergifteten Säule erfolgte hier kein Anstieg der Eisenkonzentrationen, dafür zunehmende Natriumgehalte im Eluat und ein erheblich schnelleres Austragen der Elemente allgemein.

Die sich im Laufe des Versuches stabilisierenden Gesamtgehalte an organischen Kohlenstoff unterschieden sich nach den Maximalgehalten zu Beginn (nicht vergiftet: 98 mg/l vs. vergiftet: 235 mg/l) nicht signifikant zwischen den unvergifteten und vergifteten Ansätzen. Die im Zuge dieses Freisetzungsvorganges detektierten Elemente im Eluat des Säulenmaterials bedeuteten einen Verlust für das jeweilige Element aus dem Feststoff. Daher wurden die Gesamtgehalte der Festphase im nicht eluierten sowie eluierten Zustand bestimmt (Abb.68). Deutlich wurde der präferentielle Verlust von Mangan (minus 76%), Cobalt (minus 67%) und Cadmium (minus 41%) im Vergleich zum nicht eluierten Substrat. In diesen Fällen gab es auch die größten Unterschiede zwischen unvergifteter Säule (mit autochthonen Mikrobekonsortium) und der vergifteten Variante. Das Radionuklid Uran zeigte nur minimale Differenzen zwischen beiden Ansätzen, während Thorium und Lutetium keinen Verlust aus der Festphase anzeigten. Insbesondere Strontium wurde jedoch stärker im Zuge der vergifteten Elution aus der Festphase ausgetragen.

Des Weiteren erfolgte auch eine Einordnung der jeweiligen Bindungsform der Elemente innerhalb des Geosubstrates im Feldzustand und nach dem Freisetzungsvorgang mittels Sequentieller Extraktion. In Abbildung 69 finden sich die Bindungsformen für die Elemente Cer, Kobalt, Nickel, Strontium, Uran und Kupfer exklusive der Residualfraktion.

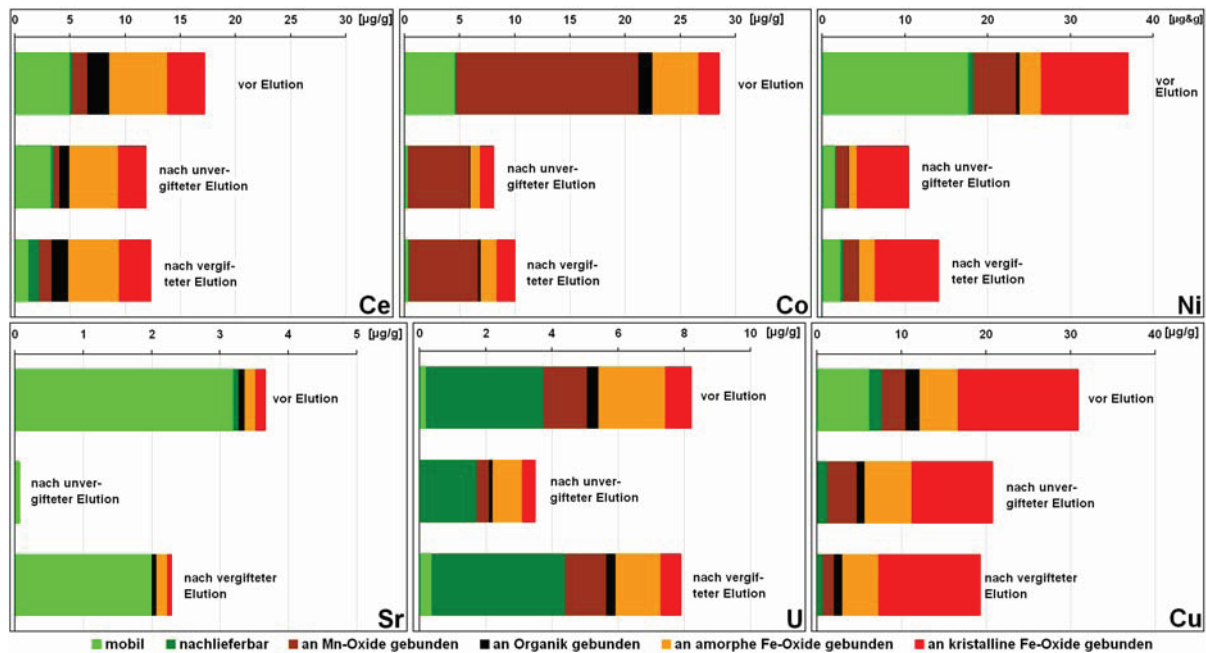


Abb. 68: Bindungsformen ausgewählter Elemente vor sowie nach der Elution

Neben der Bestätigung der generellen Element-Zehrung (verglichen mit nicht eluierten Substrat) aus der Festphase, wurde insbesondere die deutliche Abnahme innerhalb der ersten (beiden), also der mobilen und der nachlieferbaren Fraktion deutlich. Während der unvergifteten Elution erfolgte ein umfassender Verlust aller Strontium-Anteile außerhalb der Residualfraktion (98 bis 100 Prozent Verlust)- Die vergiftete Elution sorgte nur für Kompletterluste der spezifisch adsorbierten und an Mn-Oxide gebundenen Fraktionen. Die mobile (minus 34%) bzw. an organische Substanz (minus 30%) und an Eisenoxide (kein bzw. 55% Verlust) gebundene Fraktion wurden nicht derart ausgetragen. Für Cer ergab sich ein ähnlich differenziertes Verhalten mit hohen Verlusten aus der an Mn-Oxide (minus 60%) und organischer Substanz (minus 56%) gebundenen sowie der mobilen (minus 34%))Fraktionen aus der unvergifteten Säule. Dagegen erfolgte ein bevorzugter Verlust von Cer aus der mobilen Fraktion (minus 76%) und gar eine Anreicherung von Cer (+280%) im Substrat nach vergifteter Laugung. Cobalt wurde in allen Bindungsformen stärker aus dem unvergifteten Material entfernt (mobil: minus 94%, spezifisch adsorbiert: minus 90%, an Mn-Oxide gebunden: minus 66%, an organische Substanz gebunden: minus 90%, an amorphe Eisenoxide gebunden: minus 79%). Der Verlust aus der spezifisch adsorbierten Fraktion betrug hier minus 57 Prozent. Für Nickel sahen beide Elutionsansätze (unvergiftet vs. vergiftet) mit Ausnahme der spezifisch adsorbierten (89% vs. 47%) und an amorphe Eisenoxide gebundenen (63% vs. 25%) Fraktion vergleichbar aus (mobil: minus ca. 90%, an Mn-Oxide gebunden: minus 64-69%, an organische Substanz gebunden: minus 90-80%, an

kristalline Eisenoxide gebunden: minus 40-26%). Uran fiel auf durch das gegensätzliche Verhalten beider Elutionsansätze in den, für einen Freisetzungsversuch wichtigen ersten beiden Fraktionen. So wurde der Großteil der mobilen (minus 84%) bzw. und spezifisch adsorbierten (minus 53%) Fraktion während der unvergifteten Elution entfernt, jedoch in dem vergifteten Material angereichert (mobil: plus 91%, spezifisch adsorbiert: plus 14%). So war auch besonders für die Mn-Oxid-assoziierte (71% vs. 17%) und an organische Substanz gebundene (minus 69% vs. 5%) Fraktion ein bevorzugter Austrag aus der unvergifteten Säule gegenüber der vergifteten Säule festzustellen. Kupfer zeigte einen vergleichbaren Austrag der mobilen (minus 98 bzw. 99%) sowie zu organischer Materie assoziierter (minus 41%) Fraktion, jedoch eine Anreicherung in Mangan- und amorphen Eisenoxiden (jeweils plus 23%) ausschließlich in den unvergifteten Säulen.

Insbesondere Cobalt und Nickel sowie Cer als Vertreter der SEE verloren damit am stärksten die zu Manganoxiden und Organik assoziierte Fraktion. Deutlich wurde für Cer und Cobalt der Unterschied zwischen nichtvergifteter Elution sowie Freisetzung unter vergifteten Bedingungen. Für beide Elemente erfolgte eine massive Zehrung des mangan-assoziierten Elementinventars im Zuge der unvergifteten Laugung, was sich auch in den SEE-Mustern (Abb.69) zeigte.

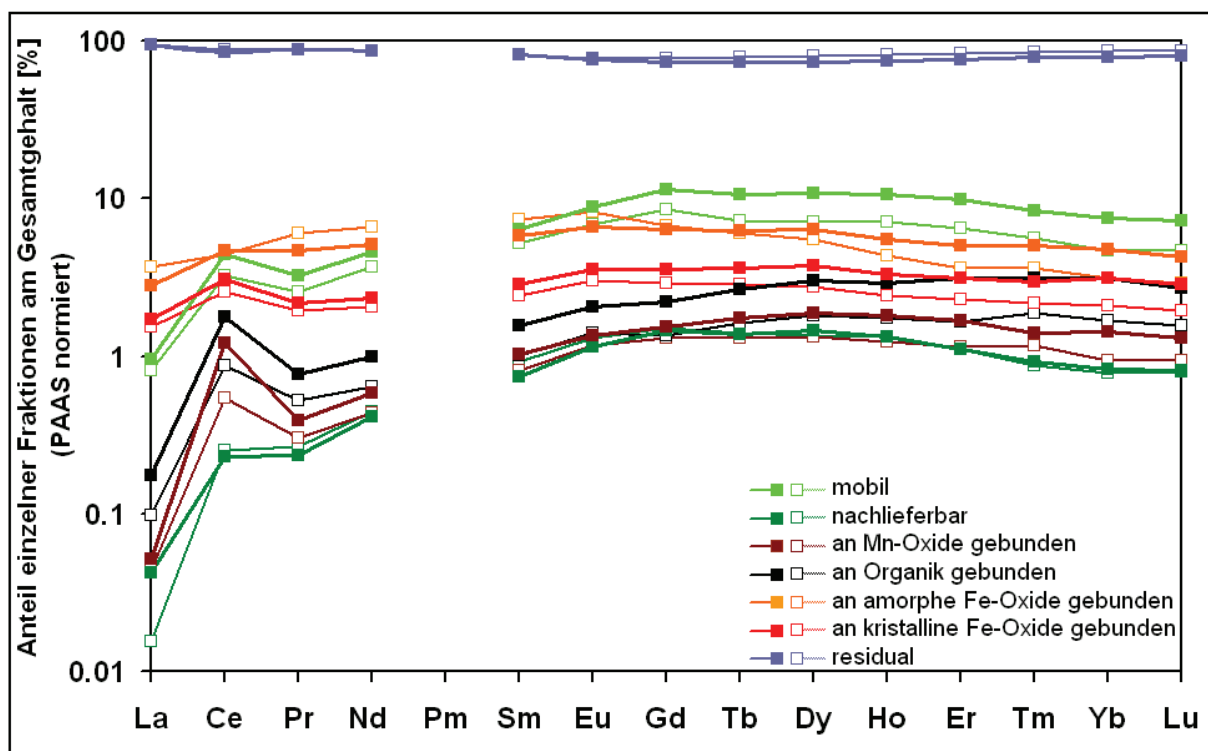


Abb. 69: Bindungsformen der Seltenen Erden Elemente im nicht eluierten Feststoff (geschlossene Symbole) und nach unvergifteter Elution (offene Symbole)

Das substrat-typische Muster, d.h. eine Anreicherung der mittleren SEE gegenüber den leichten und schweren SEE, insbesondere Lanthan wurde hier sehr deutlich. Herauszuheben ist erneut die starke testfeld-typische positive Cer-Anomalie, die sowohl in den nicht eluierten als auch eluierten Ansätzen signifikant ist. Im Zuge des unvergifteten Leachings kam es, wie schon für die Säuleneluat und Totalgehalte des Feststoffes angesprochen, zu einem bevorzugten Austrag an Cer gegen über den anderen SEE, was jedoch auch mit den grundsätzlich höchsten Konzentrationen an Cer am Feststoff korreliert. Deutlich wird neben dem extensiven Austrag an Cer, auch der starke Verlust an Lanthan, wenngleich auf wesentlich niedrigerem Niveau begonnen. Die mittleren und schweren SEE erfahren jedoch keine so starke Abnahme, unabhängig davon welche Fraktion betrachtet wird. Die einzelnen Verluste wurden bereits im Rahmen der Auswertung der Totalaufschlüsse quantifiziert.

Die Fraktionierung, d.h. An- bzw. Abreicherung der einzelnen SEE gegeneinander ist für die unvergiftete Säule in Form der SEE-Koeffizienten in Abbildung 70A/B dargestellt. Die SEE-Koeffizienten boten hierbei die Möglichkeit Fraktionierungsvorgänge zeitaufgelöst zu erfassen. So beschreibt Lu/La_{SN} die Anreicherung der schweren gegenüber den leichten SEE, Sm/Lu_{SN} die der mittleren gegenüber den schweren SEE und Sm/La_{SN} die der mittleren über den leichten SEE. Die Cer-Anomalie wird über Ce/Ce^*_{SN} erfasst. Hier zeigten sich im unvergifteten Fall (Abb. 70A) neben einer signifikanten Cer-Anomalie ($Ce/Ce^*_{SN}=4 - 4,1$)

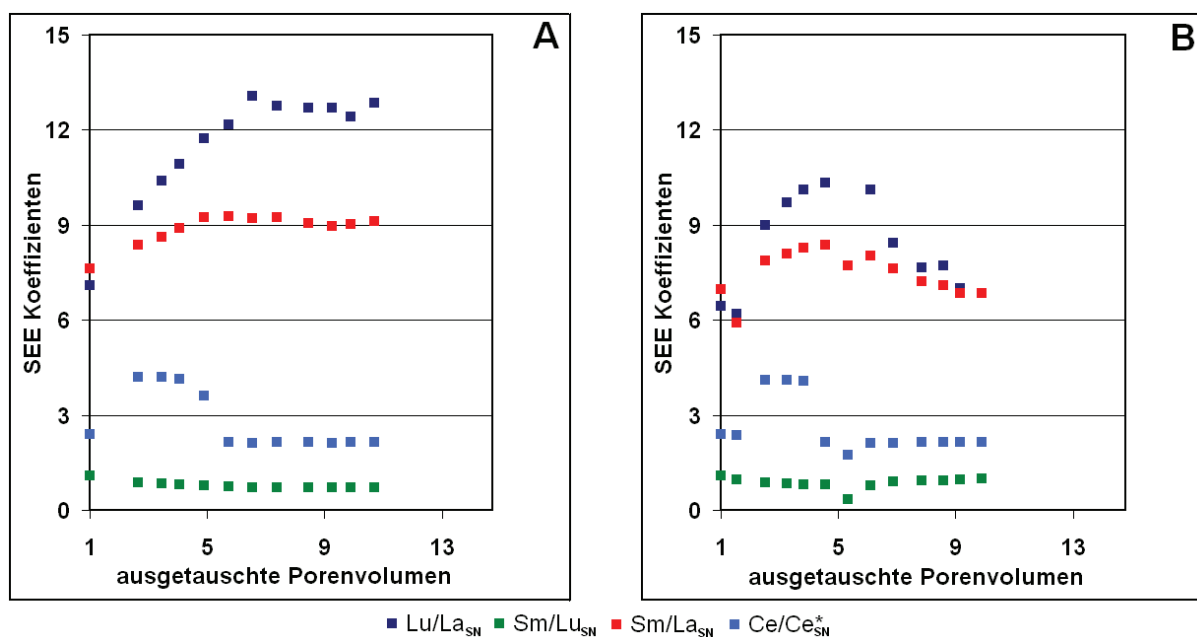


Abb. 70: SEE-Koeffizienten (Eluat) für eine unvergiftete Säule (A) und eine vergiftete Säule (B)

bis fünf EPV, exakt für diesen Zeitraum ansteigende Lu/La_{SN} (von 7,1 auf 13,1) bzw. Sm/La_{SN} – (von 7,6 bis 9,3) Werte, die somit für den Zeitraum des präferentiellen Austrages von leichten SEE (gegenüber mittleren und schwereren SEE) aus der Bodensäule standen. Im weiteren Verlauf stabilisierte sich der Verlust leichter SEE aus der Flüssigphase auf hohem Niveau (Lu/La_{SN} : 10,6 – 14,6 bzw. Sm/La_{SN} : 8,8 – 9,5). Die mittleren SEE fraktionieren dagegen kaum gegenüber den schweren SEE (Sm/Lu_{SN} : 0,8 – 1,1). Alle Koeffizienten zeigen mit fortschreitender Elutionszeit (bis 12 EPV) konstantere Werte, die im Folgenden so gering werden, dass sie eine Auswertung nicht mehr zuließen (nicht dargestellt).

Wesentlich unspezifischere Verläufe der einzelnen SEE-Koeffizienten ergaben sich für den azidhaltigen Ansatz (Abb.71B). Der rasche Anstieg von Lu/La_{SN} (von 6,4 auf 10,3) bzw. Sm/La_{SN} – (von 7,0 auf 8,4) Werten bis sechs EPV spiegelte den präferentiellen Austrag der leichten SEE wider. Sowohl Cer-Anomalie (erst nach 2,8 EPV bis 5 EPV: Ce/Ce^*_{SN} : 4,1) als auch die Fraktionierung leichter gegenüber mittleren und schweren SEE war auch hier zu finden. Es zeigte sich jedoch im Gegensatz zu unvergifteten Versuch (Abb. 71A) kein weiterer Anstieg der Koeffizienten von Lu/La_{SN} bzw. Sm/La_{SN} , sondern ein Abfall von ein anfängliches im Abfallen von 6 bis 11 EPV (Lu/La_{SN} auf 4,1 bzw. Sm/La_{SN} auf 4,8).

Diskussion

Im Rahmen des Freisetzungversuches wurden vorzugsweise leicht verfügbare Anteile an (Schwer-)metallen, Radionukliden und Seltenen Erden Elementen über Kationenaustausch und Desorption schwach gebundener Fraktionen schnell freigesetzt. Danach stabilisierte sich jedoch der Austrag auf diesem Niveau, bzw. kam es zum Anstieg im Fall von Eisen.

Unter den herrschenden Milieubedingungen (pH 3,9 – pH 4,4) und positiven, jedoch fallenden Redoxpotentialen haben dürften mikrobielle Prozesse den geochemisch bedingten Austrag zumindest beeinflusst haben. Insbesondere die Anwesenheit organischer Komplexbildner führt zu erheblich leichter Freisetzung von Fe(II) auch unter vergleichsweise hohen Redoxpotentialen (Scheffer und Schachtschabel, 2002). Mit fallendem pH-Wert löst sich Fe(II) unter gleichzeitig immer höheren Redoxpotentialen. Unter den hier herrschenden Maximalwerten von pH 4,4 wären daher Fe(II)-Ionen bereits über +300 mV nachweisbar gewesen. Der deutliche Anstieg in den Eluatn kann somit einerseits geochemischen Redoxprozessen (Reduktion von Fe^{3+}) infolge Stimulation durch organische

Substanz (Wielinga et al., 1999) und zusätzlich der Freisetzung extrazellulärer Substanzen, die zu löslichen Organokomplexbildner (Atta et al., 1996) führten, zugeschrieben werden. Infolge des vermehrten Eintrages von möglichen Ionenaustauschern (Natriumazid und seine Umbauprodukte) während der vergifteten Substratelution werden Ionenaustauschprozesse erheblich forciert. Natrium als Hauptkomponente des Zellgiftes wurde vermehrt, über die Natriumgehalte des Substrates hinaus ausgetragen. Damit verblieb Azid als übrige Komponente im System, ließ die Bildung stickstoffhaltiger Komplexe aus Reaktionen mit Geosubstrat-Komponenten vermuten und stand damit für eine Vielzahl von geochemischen Transferprozessen zur Verfügung.

Insbesondere die geringe Reduktion bzw. gar die Vervielfachung des Anteils der spezifisch adsorbierbaren Fraktion ausgewählter Elemente spricht für ausgeprägte Austauschreaktionen in der Substratmatrix. Die meisten Elemente, insbesondere aber SEE werden so bevorzugt aus bestehenden Verbindungen bzw. adsorptiven Assoziationen entfernt und bis zur Nichtnachweisbarkeit ausgewaschen. Der fehlende Anstieg von reduziertem Eisen(II) sprach für die effektive Unterbindung von Atmungsprozessen, die Eisen(III)-Verbindungen (neben aufoxidierten Mangan und kaum vorhandenen Nitrat) als Elektronenakzeptor genutzt und damit reduziert hätten. Für diese These sprachen auch die, über den gesamten Zeitraum, höheren Redoxpotentiale, die nur durch Beaufschlagung des Sauerstoff enthaltenden Substrates mit dem Eluenten und damit Zehrung des Sauerstoffs aus den betroffenen Porenraum zu begründen waren. Höhere anfängliche TOC-Gehalte in den vergifteten Ansätzen (repräs. P3) sprachen für einen schnellen Austrag an toter organischer Substanz, infolge der Unterbindung aerober Atmung und damit vermehrten Absterben während dieser Aufsättigungsphase der vergifteten Säulen.

Somit erhärtete sich die These mikrobiellen Stoffwechsels, der zur stärkeren Sauerstoffzehrung im Fall der unvergifteten, inokulierten Säulen führte. Des Weiteren verdichteten sich die Hinweise auf mikrobiell begleitete Eisenfreisetzung. Die ansteigenden pH-Werte ermöglichen eine rein geochemische Lösung von Fe(II) erst bei Eh-Werten kleiner +300 mV, die nie erreicht werden. Das Fehlen organischer Komplexbilder konnte diese eine Voraussetzung für Fe(II)-Bildung nicht ersetzen und somit wurde Eisen nach dem Verlust leicht verfügbarer Anteile zu Beginn des Leaching-Prozesses im Anschluss daran nicht wieder verstärkt in den Eluat gefunden.

Der Verlust nur schwach gebundener Elementmengen im Zuge des sog. First-Flush – Effektes konnte hier als starker Austrag *mobiler* Elementanteile bestätigt werden. Der azidhaltige Ansatz (*vergiftet*) fiel durch Erhöhung des Anteils spezifisch adsorbierter Elementfraktionen (*nachlieferbar*), insbesondere für Cer, auf. Der gekoppelte Austrag von Mangan, Cer und Cobalt aus dem System und damit Verlust aus der Festphase wurde durch die Feststoff-Analytik bestätigt.

Die Affinität von Cobalt zu Manganoxiden im Zuge seiner, auch mikrobiellen Aufoxidation insbesondere in marinen und fluviatilen Sedimenten ist bekannt (Fuller und Harvey, 2000; Kay et al., 2001; Lee und Tebo, 1994; Moffett und Ho, 1996; Murray und Dillard, 1979; Tebo et al., 1984). Im Zuge der Bildung von Manganoxiden und der dort angesiedelten Mikroorganismen (vorzugsweise Manganoxidierer) wirken diese Präzipitate, wie auch schon für eine Reihe weiterer Elemente, insbesondere der Co-Oxidation von Cer (Moffett und Ho, 1996) als Falle und gleichzeitig Oxidationsmittel bzw. Katalysator (Murray und Dillard, 1979) der geo-chemischen bzw. –mikrobiologischen (Lee und Tebo, 1994; Tebo et al., 1984) Aufoxidation. Somit wird bevorzugt Cobalt in derartigen Manganoxiden angereichert (vorrangig adsorptiv) und bei Verlust der Trägersubstanz mit ausgetragen (Fuller und Harvey, 2000; Kay et al., 2001; Nies, 1992; Nies, 2000; Nies und Silver, 1989).

Die Fraktionierung der Seltenen Erden Elemente des nicht eluierten sowie eluierten Substrates bestätigte dann die Verbindung von Cer zu Mangan in Form der besonders ausgeprägten (Testfeld-typischen) positiven Cer-Anomalie der an Manganoxide gebundenen Anteile des Cer im Feststoff. Genau diese Fraktion wurde im Zuge der Substratelution auch signifikant (minus 55 Prozent) verringert (Abb.68).

Bei diesen Transferprozessen wurde dem Azid als Eluentenbestandteil bereits eine bedeutende Rolle bei Ionenaustausch- sowie Komplexbildungsprozessen zugesprochen. Dies führte zum nicht nur zum beschleunigten von Kontaminanten einschließlich der dazu assoziierten SEE. Der erhebliche Anstieg der nachlieferbaren Fraktion spricht auch im Falle der SEE für die Bildung schwerlöslicher Komplexe, an denen Azid in Form seiner Umwandlungsprodukte beteiligt war. Damit bestätigten die SEE-Muster einerseits grundsätzlich den Verlust an leichten und mittleren SEE, insbesondere Cer. Deutlich wurde jedoch auch der präferentielle Austrag der mangan- und organik-assoziierten Fraktionen dieser Elemente. Eine Fraktionierung der SEE fand in beiden Ansätzen (unvergiftet/vergiftet)

vorzugsweise während des Beginns der Freisetzungsversuche statt. Hier wurden einerseits die höchsten Cer-Anomalien (in unvergifteten und vergifteten Säulen) und andererseits ein kontinuierlicher Anstieg (ausschließlich in den unvergifteten Säulen) festgestellt. Insbesondere die starke Abreicherung der LSEE gegenüber den MSEE und SSEE zu Beginn der unvergifteten Säulen bestätigen eine deutliche Fraktionierung der SEE im Eluat mit der Zeit. Jedoch schließen die abfallenden Cer-Anomalien nach dieser Anfangsphase nicht weitere redoxbedingte Transferprozesse in den Säulen aus, da Cer-Anomalien nicht ausnahmslos als Redox-Proxy verwendet werden können (Davranche et al., 2008; Davranche et al., 2005). Das weitere Leaching von Eisen und Mangan und damit die Zehrung der Festphase diese Elemente betreffend, trotz konstanter SEE-Koeffizienten und stabiler Cer-Anomalie, wurde im Experiment gezeigt.

Damit stützten einerseits Elementgehalte einschließlich Seltene Erden Konzentrationen im freigesetzten Eluat, als auch die Assoziationen von SEE und Kontaminanten zu spezifischen Bindungspartnern im Feststoff vor und nach der Elution sowie Fraktionierungsbetrachtungen der SEE, den präferentiellen Austrag von Eisen Mangan, Cobalt sowie leichten SEE. Zudem zeigte sich eine starke Affinität von Mangan zu Cobalt und Cer. Das gehäufte Auftreten von Cobalt und Cer in Manganoxiden im marinen und fluviatilen Milieu konnte hier für terrestrische Standorte gezeigt werden.

7.3.3 Isolation und Identifizierung von Boden-Mikroorganismen

7.3.3.1 Aerobe Isolierung und Identifizierung mangantoleranter Stämme aus Auftragssubstrat

Ergebnisse

Zur Untersuchung der mikrobiellen Lebensgemeinschaft innerhalb bereits eluierter Säulen wurden diejenigen aus dem Säulenversuch mit schwach kontaminiertem Substrat beprobt (siehe 6.3.2.1).

Ziel war einerseits nachzuweisen, ob die vor dem Beginn des Säulenversuches (mit gering kontaminiertem Geosubstrat) in Mischkultur eingebrachten *Streptomyces* Stämme (E13: *S. acidiscabies*, F4: *S. tendae*) auch im eluierten Substrat der Säule noch existent sind. Des Weiteren sollte ein Screening zielgerichtet auf mangantolerante Stämme hin vorgenommen

werden, da während des Versuches aus den nicht vergifteten Säulen steigende Mangankonzentrationen festzustellen waren.

Auf Basis der Übereinstimmung von 718 bis max. 769 Basen mit Datenbank-Einträgen (NCBI BLAST) wurden folgende Spezies zu 99,6 bis 100,0 % identifiziert: *Pseudomonas fluorescens*, *Ralstonia metallidurans* (inzwischen: *Cupriavidus metallidurans*) jeweils 2 eingesandte Plattenkulturen, sowie *Leifsonia shinshuensis*. Die Bestimmung von *C. metallidurans* wurde im Rahmen einer späteren, genaueren Sequenzierung bestätigt.

Alle identifizierten Mikroorganismen zeigten Mangan(II)-Resistenzen bis 30 mM auf Minimalmedium-Platten.

Neben der Identifizierung erfolgten weitere Untersuchungen auf etwaige Manganreduzierer.

Die Stämme, die bis zu 30mM Mn(II) in Plattenkultur tolerierten, zeigten jedoch unter aeroben Bedingungen keinerlei Mangan-Reduktion. Während auf den Kaliumpermanganat-Platten auch keinerlei Wachstum verzeichnet wurde, wuchsen alle einbezogenen Stämme auf dem AMR Medium mit MnO₂-Überschichtung.

Im Folgenden wurden Versuche zur Mangantoleranz und ein Immobilisierungsversuch im Batchmaßstab mit den Spezies *P. fluorescens*, *L. shinshuensis* sowie *C. metallidurans* durchgeführt. Biopräzipitationsuntersuchungen in Platten (6.3.4.1) und Kolbenkultur (6.3.4.2) erfolgten mit *Cupriavidus metallidurans*, da der Wildtyp *C. metall.* CH34 eine Vielzahl an Schwermetallresistenzen zeigt (Mergeay et al., 2003). Vergleichend kam *Bacillus thuringiensis* zum Einsatz.

Diskussion

Im Laufe der vergangenen Jahrzehnte wurde der Vertreter dieser, auch als *Wautersia*, *Burkholderia*, *Alicyagenes*, *Ralstonia* und letztlich als *Cupriavidus* bezeichneten Gattung (Vandamme und Coenye, 2004), umfangreich hinsichtlich seines Verhaltens gegenüber anorganischen, aber auch organischen Kontaminanten untersucht. Es handelt sich um einen nicht sporenbildenden, gram-negativen, sowohl (chemo)autotrophen (Nutzung von H₂/CO₂) als auch heterotrophen Aerobier aus der Klasse der β -Proteobakterien (Goris et al., 2001; Mergeay, 2000; Mergeay et al., 2003; Nies et al., 1987; Taghavi et al., 1997). In Anwesenheit

von Nitrat zeigt er jedoch auch anaerobes Wachstum (Taghavi et al., 1997). *C. metallidurans* ist insbesondere in ehemals intensiv anthropogen genutzten Gebieten zu finden, wozu speziell metallurgische Betriebe und Bergbau im Allgemeinen zu zählen ist (Mergeay et al., 2003). Der auf dem Gelände eines zinkverarbeitenden Betriebes isolierte und erstmals beschriebene Wildtyp *C. metallidurans* CH34 (Mergeay et al., 1978) zeigte, als erstes gram-negatives Bakterium überhaupt, plasmid-basierte Resistenzen gegenüber den divalenten Kationen Cadmium, Zink und Cobalt, die als *cnz* – Operon auf dem Megaplasmid pMOL30 (240 kb) lokalisiert sind. Des Weiteren besteht mit dem *cnr* – Operon auf Megaplasmid pMOL28 (180 kb) eine weitere Resistenz gegen Co^{2+} kombiniert mit Ni^{2+} (Liesegang et al., 1993; Mergeay, 2000; Mergeay et al., 1985; Nies et al., 1987; Nies, 2000; Siddiqui et al., 1989; Taghavi et al., 1997). Ferner zeigten sich Resistenzen gegen Cu^{2+} (*cop*), Pb^{2+} (*pbr*) und Hg^{2+} (*mer*) auf pMOL30 sowie CrO_4^{2-} (*chr*) und Hg^{2+} auf pMOL28 (Mergeay, 2000; Mergeay et al., 2003; Taghavi et al., 1997). Darüber hinaus werden Homologien zwischen *czc* – und *sil* - Operonen (wahrscheinlich auf pMOL30) vermutet, die zu einer Resistenz via Immobilisierung von Silberkomplexen führen (Ledrich et al., 2005; Silver, 2003). In zwei verwandten Stämmen wurden mit dem *ncc*-Operon ein weiteres Plasmid-codierte Schwermetall-Efflux - System entdeckt, welches in *A. eutrophus* AE104 in den Plasmiden pTOM8, pTOM9 sowie bei *A. eutrophus* KT02 in Plasmid pGOE2 codiert ist. Die beteiligten Proteine haben zwar starke Ähnlichkeit mit den von pMOL30 (*czc*) und insbesondere pMOL28 (*cnr*) and codierten Resistenz-Proteine in *C. metallidurans*, sind aber im Gegensatz zu diesen nicht induzierbar, also immer ausgebildet (Schmidt und Schlegel, 1994). *C. metallidurans* CH34 ist ebenso in der Lage, das giftige, jedoch mobilere Selenit (Selen(IV)) zu elementarem, immobilem Selen (Se(0)) zu reduzieren und im Cytoplasma einzulagern (Avoscan et al., 2007; Roux et al., 2001), sowie Gadolinium (Gd^{3+}) als Vertreter der SEE über Biosorption zu fixieren (Andrès et al., 2000).

Diese plasmid-basierten Kationen-Efflux-Transportersysteme bzw. Reduktionsprozesse (Quecksilber, Chromat und Selenit) sind Grundlage für die Detoxifizierung dieser Elemente. Im Anschluss daran spielen Immobilisierungsprozesse um die Zelle herum wie Biosorption und Biopräzipitation die größte Rolle (Diels et al., 1995; Taghavi et al., 1997), die letztendlich zu den mikrobiell bedingten Ablagerungen wie z.B Eisen-Mangan-Krusten führen.

Einige der diskutierten Metalle sind in gewissen Konzentrationen für den Stoffwechsel der Zellen unabdingbar. So werden im Mangel-Fall, u.a. Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} über die relativ unspezifischen Mg^{2+} -Aufnahme-Mechanismen sowie Chromat über das Sulfat-Aufnahmesystem in die Zelle transportiert (Nies, 1992; Nies und Silver, 1989; Silver und Walderhaug, 1992).

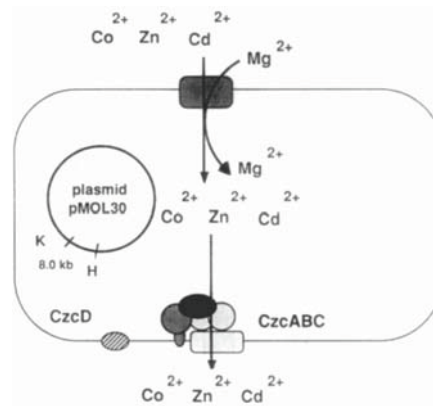


Abb. 71: Aktiver Transport von Cd, Co, Zn in die (via Mg-Transporter) bzw. aus der Zelle heraus (Czc-Transporter), Nies, 1992

Damit besteht (Abb.72) bei Vorhandensein der beiden Megaplasmide (hier beispielhaft pMOL30) und damit der verschiedenen Operonen (hier: *czc*) neben dem aktiven (essentiellen) Transport in die Zelle zum Zwecke des Defizit-Ausgleichs (über relativ unspezifische chromosomal-codierte Transportersystem analog zu Mg^{2+}), im Falle zellschädlicher Metallkonzentration die Möglichkeit des aktiven Transport aus der Zelle heraus über die Nutzung bereits vorhandener Efflux-Systeme (*ncc*) oder mit *czc* (Nies und Silver, 1989) bzw. *cnr* (Siddiqui et al., 1988) über die Induzierung weitere Efflux-Systeme (Schmidt und Schlegel, 1994; Silver und Walderhaug, 1992). Bis heute findet sich neben *C. metallidurans* kein Bakterium, welches eine derart hohe Dichte an Plasmid- und Chromosom-gebundenen Resistenzmechanismen zeigt (Schmidt und Schlegel, 1994; Silver und Walderhaug, 1992).

Die Isolation, taxonomische Einordnung und Untersuchungen von *Cupriavidus metallidurans* im Rahmen des geförderten Forschungsvorhabens ordnen sich somit ein in die weltweiten Anstrengungen zur Erforschung dieses einzigartigen Organismus.

7.3.3.2 Aerobe Isolierung und Identifizierung eines dominanten Stammes aus kontaminiertem Geosubstrat

Der im Zuge des Batch-Freisetzungsvorversuches (1.3.1.2) detektierte dominante Organismus (Abb. 73) wurde weiteren Untersuchungen unterzogen. Er überwuchs zwei der in hohen Zellzahlen angeimpften Bodenisolat (*P. fluorescens/C.metallidurans*) im Verlauf des Versuches deutlich. Die bemerkenswerte makroskopische (große Kolonien, sehr schnelles Wachstum) und mikroskopische (bis zu 7 μm lange und 1,5 μm dicke stäbchenförmige Zellen

mit Endosporen und knäuelartigen Strukturen im Zellinneren) Erscheinung und das dominante Konkurrenzverhalten führten zum Wunsch der taxonomischen Einordnung. Die Sequenzierergebnisse ergaben fast 100%ige Treffer für Mitglieder der *Bacillus cereus* – Gruppe. Diese gehört zur i.d.R. gram-positiven und stäbchenförmigen Gattung *Bacillus*, die unter Anwesenheit von Sauerstoff Endosporen bilden und daher aerob bzw. fakultativ anaerob leben (Logan und Turnbull, 1999; Mishustin, 1975). Die Vertreter der *Bacillus cereus* – Gruppe können keinen Luftstickstoff verwerten und bedürfen daher organischer Stickstoffverbindungen (Mishustin, 1975).

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den in Frage kommenden Spezies *B. anthracis*, *B. cereus*, *B. thuringiensis* ist auf 16S rDNA – Ebene nicht möglich (Helgason et al., 2000; Jensen et al., 2003). Nur phänotypische Besonderheiten ermöglichen eine weitere Eingrenzung. Zwischen *B. anthracis* und *B. cereus* / *thuringiensis* kann mittels selektiver

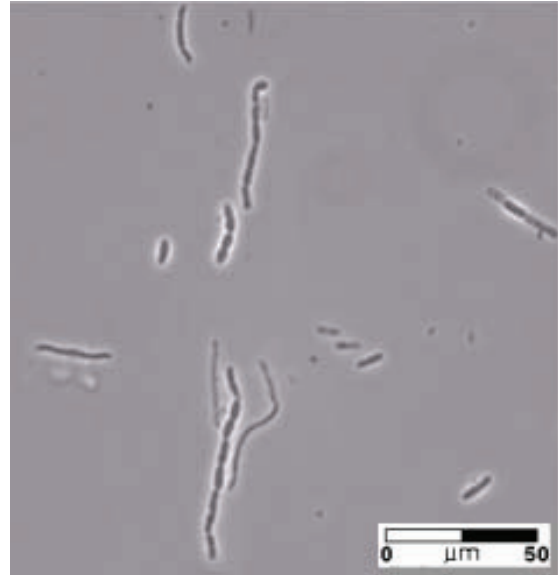


Abb. 72: Bodenisolat 1000fach vergrößert

Medien unterschieden werden (Baumann et al., 1984; Logan und Turnbull, 1999; Peng et al., 2001; Reissbrodt et al., 2004). Die beiden letztgenannten lassen sich jedoch nicht biochemisch, d.h. hinsichtlich der Verwertungsmöglichkeiten einer breiten Palette an organischen Substanzen im bakteriellen Stoffwechsel (Baumann et al., 1984) unterscheiden. Der human pathogene Lebensmittelkeim *B. cereus* und der in Insektiziden eingesetzte *B. thuringiensis* unterscheiden sich genetisch nur durch auf Plasmiden codierte Gene zur Ausbildung intrazellulärer Strukturen, die insektizide Proteine beeinhaltet (Helgason et al., 2000). Diese bipyramidalen, diamantförmigen intrazellulären Strukturen von *B. thuringiensis* werden unter dem Begriff *parasporale Kristalle* geführt (Baumann et al., 1984; Bechtel und Bulla, 1977; Bernhard et al., 1997; Feng et al., 2001; Helgason et al., 2000; Itoua-Apoyolo et al., 1995; Jensen et al., 2003; Logan und Turnbull, 1999; Lopez-Meza und Ibarra, 1996). Diese kristallinen Objekte sind ausschließlich organischer Natur und enthalten das sog. BT-Toxin (δ -Endotoxine, Bernhard et al., 1997; Feng et al., 2001; Jensen et al., 2003), ein Protein, welches im Insektenmagen (Larven von *Lepidoptera*, *Diptera*, *Coleoptera*) aus dem sich auflösenden Kristall freigesetzt wird und zum Tode führt (Baumann et al., 1984; Bechtel und Bulla, 1977; Bulla et al., 1980; Feng et al., 2001; Itoua-Apoyolo et al., 1995; Jensen et al.,

2003; Lopez-Meza und Ibarra, 1996; Rampersad und Ammons, 2005; Yoo et al., 1996). Die Kristallbildung ist an die Sporulation gebunden und wird daher während bzw. nach der stationären Wachstumsphase von *B. thuringiensis* gebildet (Bechtel und Bulla, 1977; Bulla et al., 1980; Guo et al., 2008; Itoua-Apoyolo et al., 1995; Johnson und Bishop, 1996).

Mittels Cereus-Selektivagar (*Bacillus-cereus*-Agar, HEIPHA Diagnostika, Eppelheim) (Peng et al., 2001; Reissbrodt et al., 2004) und Mannitol-Eigelb-Polymyxin-Agar (M.Y.P.-Agar, HEIPHA Diagnostika, Eppelheim) (Peng et al., 2001) konnte *B. anthracis* als Zielorganismus ausgeschlossen werden (Abb.74A). Im Falle des Vorhandenseins von *B. anthracis* wäre weder eine Verfärbung der beiden Medien, noch eine Koloniefärbung selber festzustellen gewesen. Die Farbänderung des gelben *Bacillus-Cereus*-Agar von gelb zu (dunkel)türkis sowie des M.Y.P.-Agar von schwach orange zu rosa sowie (dunkel)türkise (Cereus-Agar) bzw. farblose (M.Y.P.-Agar) Kolonien führten zur Eingrenzung von *B. cereus* bzw. *B. thuringiensis* (Logan und Turnbull, 1999; Peng et al., 2001).

Die Unterscheidung zwischen *B. cereus* und *B. thuringiensis* erfolgte mikroskopisch mittels Phasenkontrastmikroskopie (Peng et al., 2001). Diese Methode ist weit verbreitet bei der Isolation von *B. thuringiensis*. Sie ermöglicht auch in diesem Fall die Detektion der mit den Endosporen verbundenen parasporalen Kristalle (Abb.74B), womit *B. thuringiensis* identifiziert wurde.

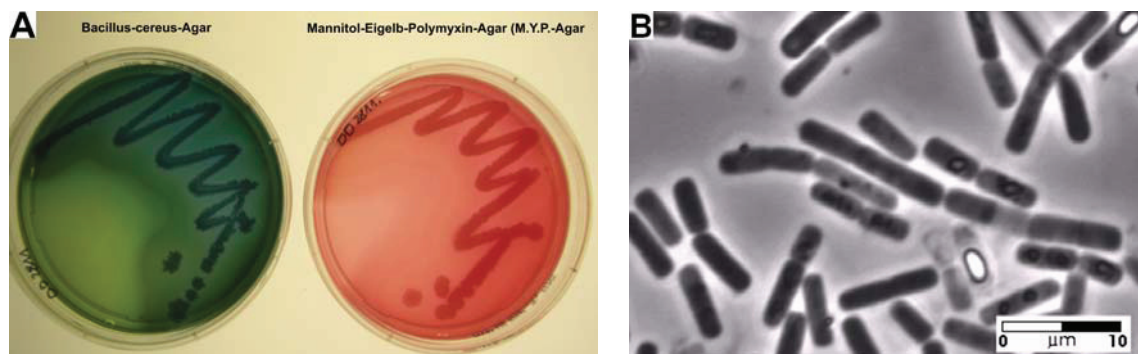


Abb. 73: Bodenisolat auf Selektivagarplatten (A) bzw. mikroskop. Darstellung intrazellulärer Strukturen (B)

In weiteren Untersuchungen wurde *B. thuringiensis* in allen Horizonten des zur Substratgewinnung genutzten Schurfes C3 nachgewiesen. Unter nährstoffarmen Bedingungen, wie den hier auf dem Projektareal (niedrige C/N/S-Gehalte) zu finden, zeigt er gewöhnlicherweise kein Wachstum, sondern überdauert in Sporen und wächst erst unter Zugabe von ausreichend Nährstoffen (bspw. unter Kultivierungsbedingungen im Labor) (Jensen et al., 2003).

7.3.4 Prozessstudien zum mikrobiellen Einfluss auf Präzipitationsprozesse

Alle bisherigen Untersuchungen galten dem Freisetzungverhalten aus komplexen Systemen, die multipel belastete Geosubstrate, die wässrige Phase und Mikroorganismen enthielten. Der Säulenversuch als feldnächster Laborversuch zur Abschätzung des Mobilisierungsvermögens ermöglichte damit neben einem Überblick über das eluenten-mobilisierbare Elementinventar auch das kontinuierliche Monitoring der physikochemischen Bedingungen und eine Vielzahl von Beprobungen. Wie eingangs angesprochen gehört jedoch neben der mobilisierenden Wirkung von mikrobiellen Aktivitäten auch Kontaminanten-immobilisierende Prozesse zu Detoxifizierungsstrategien in der Biosphäre. Daher wurden im Folgenden auch Untersuchungen zur (dauerhaften) Festlegung von Kontaminanten, beispielsweise in Präzipitaten und adsorptiv an sich bildenden Festphasen in wässrigen Systemen, näher beleuchtet. Während Mobilisierungsprozesse von einer bekannten Feststoffmatrix ausgehend, mögliche Verlustmechanismen erfassen, ist die Zusammensetzung möglicher (Bio-)Präzipitate nicht bekannt. Daher wurden sehr einfache Versuchsanordnungen gewählt, die die möglichen Festphasen-Varianten und relevanten Transferprozesse deutlich einschränkten.

7.3.4.1 Untersuchungen zur Metallimmobilisierung in Plattenkultur

Prozessstudien zum Einfluss von Mikroorganismen auf Präzipitationsprozesse bedurften vorab Untersuchungen zum Toleranzverhalten der gewählten Bodenisolate. Dazu erfolgten Kultivierungsversuche in Plattenkultur.

Um die Mikroorganismen an erhöhte Mangangehalte zu adaptieren, wurde erneut Minimalmedium MM (siehe 4.2.3.1) als Basismedium unter Zugabe von unterschiedlichen Mangan(II)-Konzentrationen eingesetzt. Um etwaige Ausfällungen von Phosphaten zu verhindern, wurde K_2HPO_4 als Medienkomponente weggelassen, nachdem es in Voruntersuchungen zu massiven Verlusten an Metall- und SEE-Phosphaten kam.

Ergebnisse

Das Wachstum der Mikroben selbst wurde durch den Verzicht auf Phosphat im Medium nicht signifikant beeinträchtigt. Auf phosphatfreien Platten war in allen Fällen Mikrobewachstum

zu verzeichnen. Somit wurde nachgewiesen dass die Mikroben auch ohne zusätzliche Phosphatquelle zu kultivieren waren.

Leifsonia shinshuensis (*L. sh.*) zeigte generell nur geringes Wachstum, während *Bacillus thuringiensis* (*B. th.*) nur bis 10 mM Mn(II) sehr gut wuchs. *C.m.* dagegen zeigte auch noch bei 50 mM Mn(II) sehr gutes Wachstum. Als mangantolerantes Bodenisolat wurde er bereits bis 30 mM Mn(II) erfolgreich getestet (siehe dazu 6.3.3.1).

Insbesondere die 50 mM Mn(II) – Platten zeigten deutliche Verfärbungen des Mediums ausschließlich um den Impfstrich herum (Abb.75).

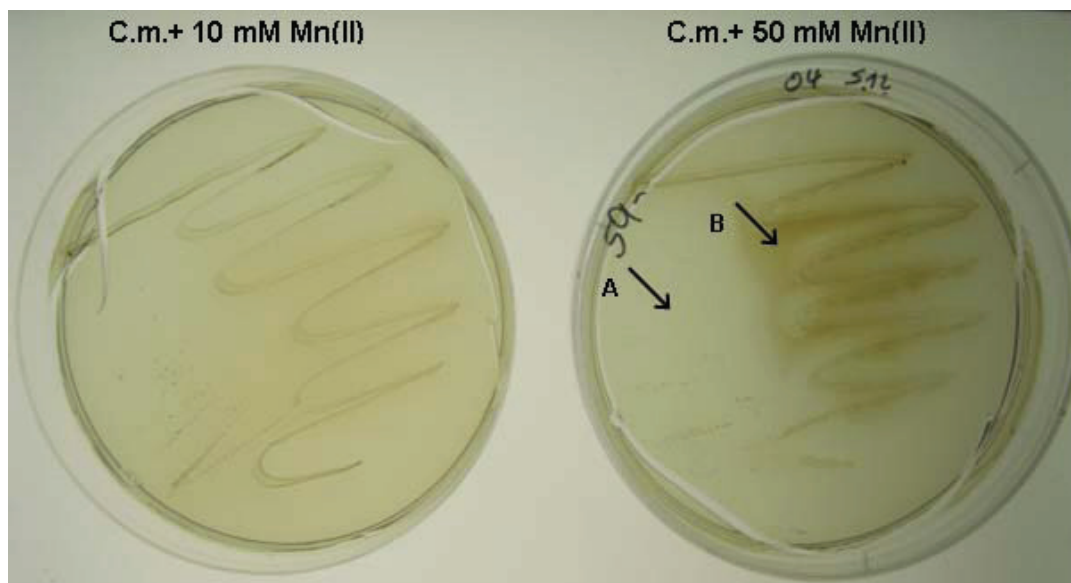


Abb. 74: Wachstum von *C. m.* bei verschiedenen Mn-Konzentrationen (Pfeile: Beprobungspunkte A/B)

Diese Ausfällungen wurden im Folgenden mikroskopisch, sowie hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung mittels LA-ICP-MS untersucht. Beprobte Plattenlokationen im Bereich des Impfstrichs sowie im unbewachsenen Medium als Vergleich. Die mikroskopischen Untersuchungen (Abb. 76) ergaben deutliche Unterschiede zwischen den beiden Probenahmelokationen, außerhalb des Impfstriches (Abb 75, Punkt A) bzw. im Impfstrich (Abb 75, Punkt B).

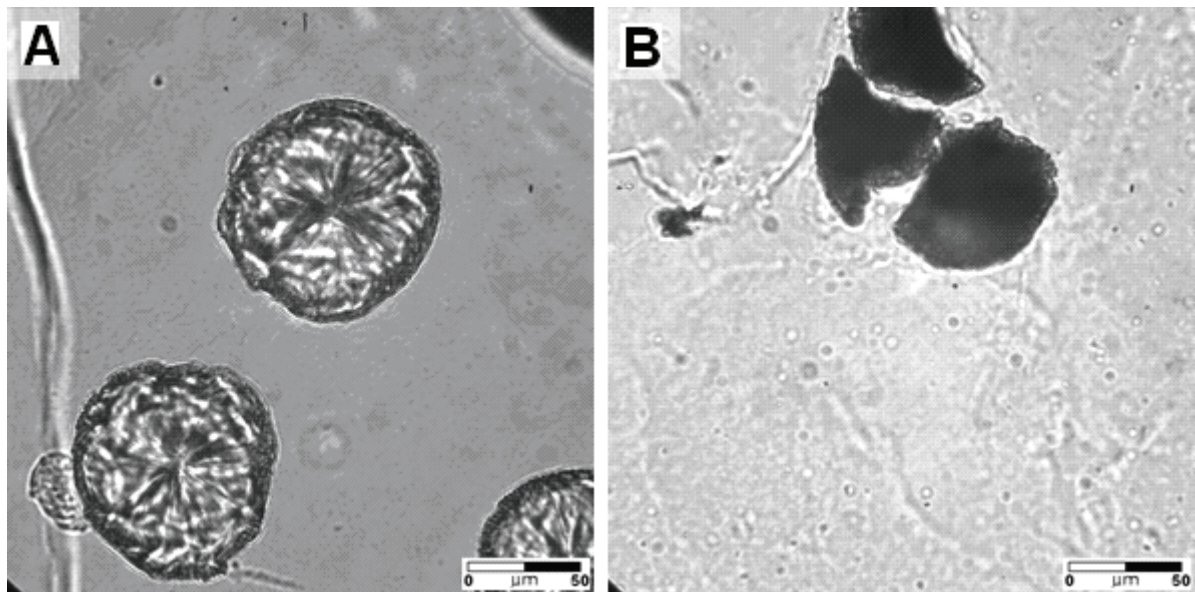


Abb. 75: Präzipitate im phosphatfreien Nährmedium (Probenahme-Punkt. A: 50 mM Mn(II) unbewachsen; Probenahme-Punkt B: 50 mM Mn(II) bewachsen)

Die Strukturen im freien Medium sind rundlich, nach außen abgeschlossen und zeigen vom Zentrum ausgehende, gefaltete Strukturen. Im Bereich der Ausstriche und dort gewachsener Kolonien, waren andere Strukturen zu detektieren. Hier finden sich plattige, grau-schwarze Flächen. Hinweise auf die elementare Zusammensetzung erbrachten Laserablations-Profile.

Um die Ortsabhängigkeit zu veranschaulichen liegt unter dem Graph der Elementintensität die Abbildung des Profils (weiße Linie ist der gelaserte Graben).

Grundsätzlich waren die Bereiche der Impfstriche in allen Ansätzen deutlich von den umgebenden Arealen abgrenzbar (Abb. 77). Deutlich wurden hier die niedrigeren Intensitäten

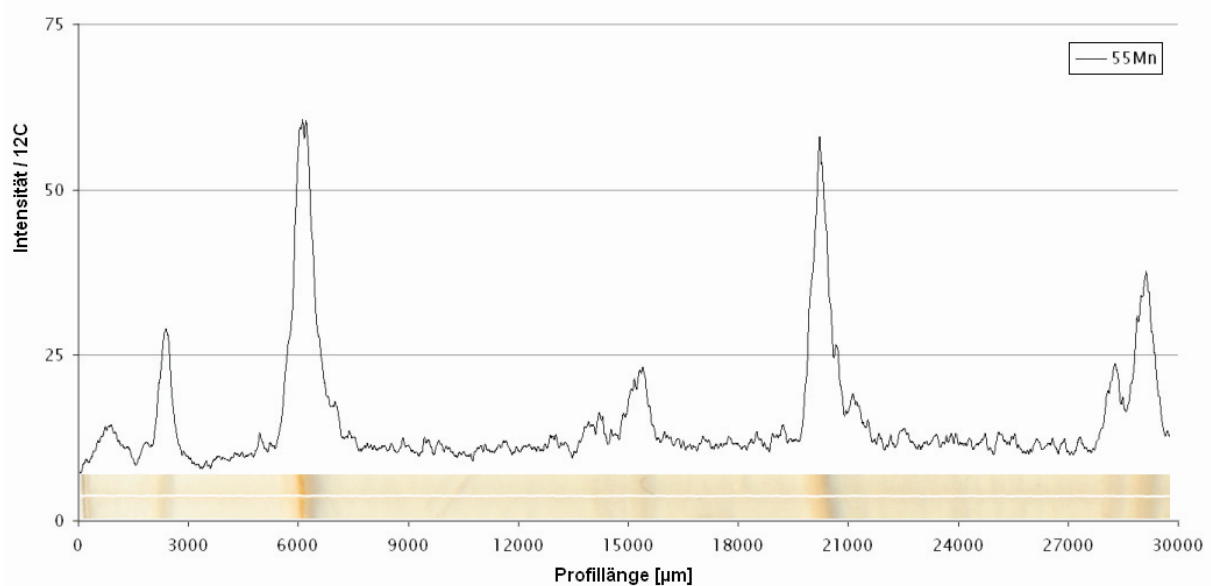


Abb. 76: LA-ICP-MS – Profil einer phosphatfreien MM-Platte mit 10 mM Mn(II)

zwischen den Impfstrichen (helle Bereiche) und die eindeutigen Maxima im Bereich der einzelnen Impfstriche (dunkle Bereiche).

Im hier abgebildeten Fall der phosphatfreien Agarplatten mit 10 mM Mn(II) unterschieden sich die Manganintensitäten zwischen Impfstrich und freiem Medium um den Faktor Sechs. In Abbildung 78A ist beispielhaft eine Detailaufnahme dieses Ablationsprofils dargestellt. Im Bild findet sich eine bei 6100 – 6300 μm befindliche braune Schicht (max. 250 μm mächtig) im oberen Bereich des dargestellten Impfstriches, die nach unten hin durch eine dunklere dünne Lage deutlich abgegrenzt wird. Derartige Schichten wurden innerhalb eines weiteren Impfstriches gefunden und sprechen für besonders manganreiche Regionen. Sie sind optisch mit sog. geochemischen Barrieren (eisen- und manganoxidreiche Präzipitationszonen im Bereich wechselnder Redoxbedingungen), die im Rahmen von Schurfgruben auf dem Projekttestfeld untersucht wurden, vergleichbar (Abb.78B). Dieses wurde auch durch Laserablation bestätigt, die das höchste Maximum der Manganintensität im Bereich von 6000 μm Profillänge zeigte.

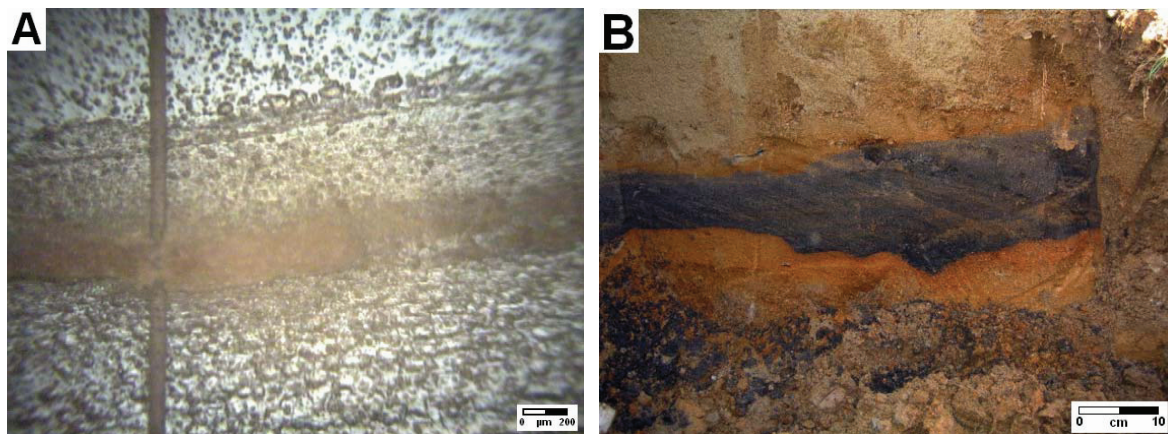


Abb. 77: Detailaufnahme eines LA-ICP-MS- Profils (Richtung Bildunterkante) einer 10 mM Mn(II)-Platte (A), Übersichtsaufnahme einer geochemischen Barriere aus dem Projekttestfeld (B)

Die Agarplatten mit den höchsten Mangan-Initialkonzentrationen (50 mM) (nicht dargestellt) zeigten den gleichen Trend höherer Mangan-Intensitäten im Bereich der Impfstriche, jedoch fielen die Unterschiede zwischen Basis (Impfstrich-Zwischenräumen) und den Impfstrich selber nicht so deutlich aus (zwei bis dreifache Erhöhung). Dies hatte seinen Grund in der bereits höheren Basisintensität (geringer Abstand der dickeren Impfstriche voneinander, daher kaum wirklich von unbewachsener Fläche zu sprechen). Die Anstiege zu makroskopisch sichtbaren Kolonie-Bereichen und die Abnahme abseits selbiger waren dennoch deutlich.

Diskussion

Sei es durch aktive Verwertung von Mn(II) im bakteriellen Stoffwechsel und damit verbundener Aufoxidation zu Mn(IV) oder infolge indirekter Beeinflussung geochemischer Prozesse durch im Zuge ihres Stoffwechsels ausgeschiedene Substanzen erfolgte eine Anreicherung von Mangan innerhalb der Kolonien.

Die deutliche Differenzierung zwischen mikrobefreien und mikrobefähigen Arealen auf Agarplatten sowie der präferentiellen Anreicherung von Mangan in eben diesen Impfstrichbereichen sprechen für intensive aktive Akkumulations- und Redoxprozesse infolge der Oxidation von agarlöslichen Manganverbindungen zu knolligen manganreichen Präzipitaten. Somit beeinflusste, forcierte bzw. induzierte der eingesetzte, manganresistente Stamm *Cupriavidus metallidurans* in allen Fällen ablaufende Mangan-Präzipitationsprozesse. Diese Methode der Elementbestimmung wird in Hinblick auf die Optimierung der Versuchsbedingungen sowie der Einordnung der Resultate (Umrechnung von Relativgehalten in Absolutgehalte) auch nach Ende des geförderten Forschungsvorhabens weiterentwickelt.

7.3.4.2 Untersuchungen zur Metallimmobilisierung in Flüssigkultur

Der mangantolerante Stamm *C. metallidurans* (*C. m.*) sowie der aus kontaminiertem Geosubstrat isolierte Bodenorganismus *B. thuringiensis* (*B. th.*) wurden in weiteren Untersuchungen zum gekoppelten Freisetzungverhalten von Mangan und Seltenen Erden Elementen (SEE) eingesetzt.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens konnten deutliche Hinweise auf vorliegende Assoziationen von Cer und Mangan in terrestrischen Sedimenten nachgewiesen werden. So konnte in der Festphase (mangan- und eisenreiches Präzipitat vom Testfeld des Forschungsvorhabens, sog. Hardpan) mittels Laserablations-ICP-MS eine Korrelation zwischen Mangan und Cer festgestellt werden (Merten et al., 2009). Im Rahmen eines Freisetzungsversuchen mit kontaminiertem Geosubstrat im Säulenmaßstab konnten ebenfalls Verbindungen von Cer zu Mangan attestiert werden (6.3.2.2). Untersuchungen der Elementassoziation zeigten eine deutliche positive Cer-Anomalie für die einerseits an organische Substanz, andererseits jedoch auch an Manganoxide gebundenen Fraktionen.

Zur Klärung der relevanten Prozesse wurden Untersuchungen unter mikrobieller Beeinflussung im Batch-Maßstab durchgeführt. Statt komplexer Ansätze mit der gesamten Breite an möglichen Elementen und ihren jeweiligen Assoziationen zur Festphase, wurde auf Versuche auf Basis kontrollierter Lösungen mit bekannten Gehalten an systemrelevanten Elementen zurückgegriffen. Dazu zählen folgende Versuche, die, bei immer gleichem Versuchsdesign, verschiedene Kombinationen (Baukastenprinzip) von Mangan und Seltenen Erden Elementen sowie wahlweise Inokulationen mit ausgewählten Bodenisolaten beinhalteten. Die Versuche beinhalteten Ansätze mit Mangan, SEE sowie *C.metallidurans* sowie *B. thuringiensis* als Inokulum. Während *C. m.* über die ganze Zeit als vital wahrgenommen werden konnte, bildete *B. th.* bereits nach einer Woche im Ansatz ohne Mangan/SEE vermehrt Endosporen, die auch freigesetzt wurden. Der Zusatz von Mangan und SEE führte weder zur Sporenbildung, noch konnten eindeutig vitale Zellen wiedergefunden werden. Nach 10 Tagen war eine Verfärbung des Medium der beiden mit *Cupriavidus metallidurans* Kolben mit ausschließlich zugewetztem Mangan ersichtlich (Abb.79). Insbesondere ein MM+Mn – Kolben zeigte eine ausgeprägte Präzipitat-Bildung. Daneben wurde eine deutliche Erhöhung des pH-Wertes in allen mit *C. m.* inokulierten Ansätzen sowie in den mit *B. th.* angeimpften Kolben ohne Mangan und SEE von pH 3,5 auf pH 6,8 (*B. th.*) bzw. pH 7,9 (*C. m.*) beobachtet (Abb.80)

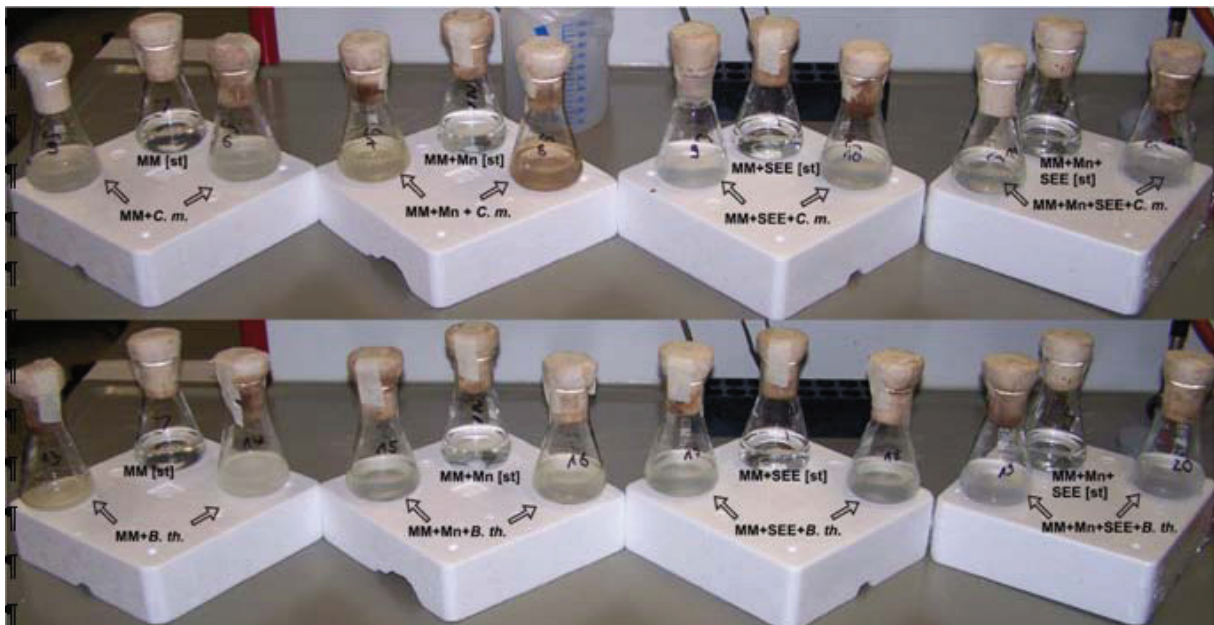


Abb. 78: Versuchsansätze (50ml) in 100ml-Kolben (obere Reihe: Inokulation mit *C.m.*, untere Reihe: Inokulation mit *B. th.*)

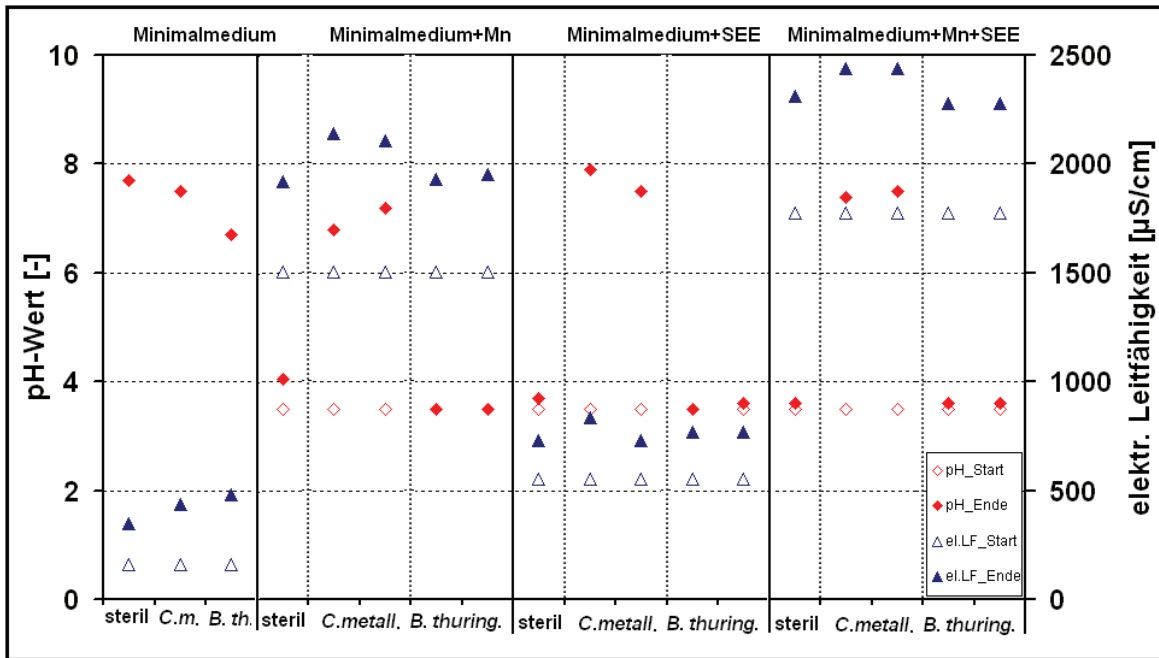


Abb. 79: pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit im Überstand zu Beginn und nach der Batchkultur

Die elektrische Leitfähigkeit zeigte die größten Änderungen ebenfalls für die Kolben mit inokuliertem *C. metallidurans* sowie Mangan-Zugabe. So stieg ihr Wert um durchschnittlich 27 (MM+Mn+SEE), 29 (MM+Mn) bzw. 33 (MM+SEE) Prozent im Verlauf des Versuches an.

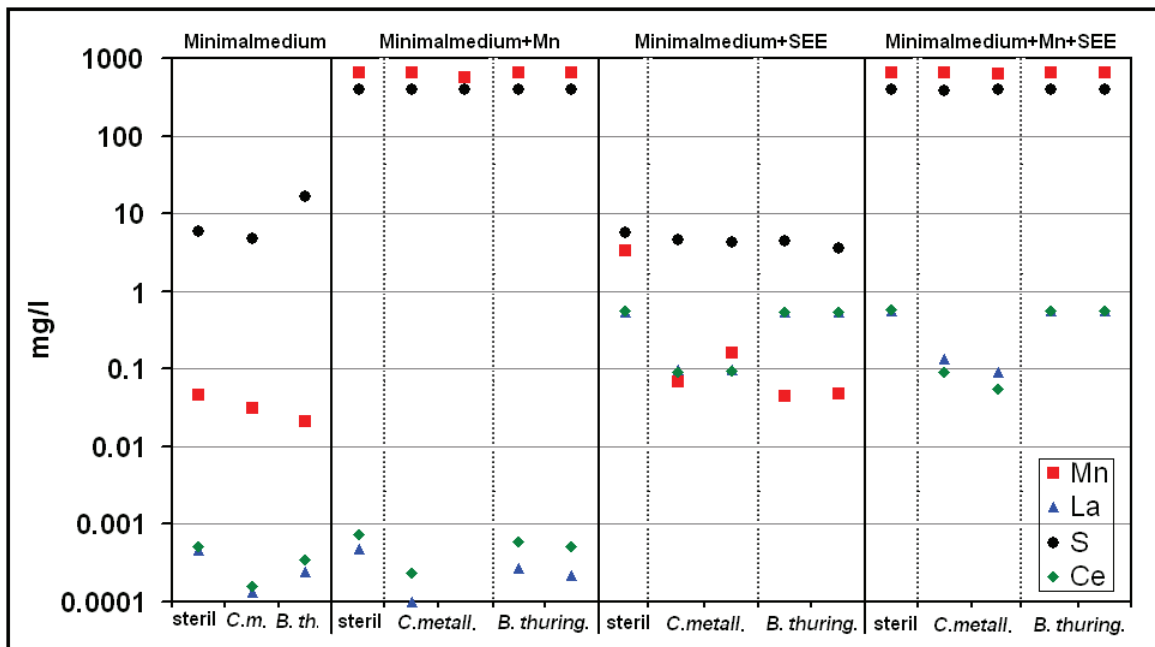


Abb. 80: Mangan, Schwefel, Lanthan und Cer im Überstand der 3 Wochen alten Batchkulturen

In der folgenden Abbildung wird ersichtlich, inwieweit sich die Elementgehalte im Laufe des dreiwöchigen Versuches unter aeroben Bedingungen geändert haben (Abb.81).

In den Ansätzen unter Zugabe von SEE, waren signifikante Abreicherungen der beiden dargestellten SEE zu verzeichnen. Im Falle keiner Zugabe von Mangan sind darüber hinaus deutliche Verluste an Mangan im Überstand in allen inokulierten Fällen ersichtlich. Die war jedoch nur im Fall von *C. m.* gekoppelt an eine gleichzeitige Abreicherung von Lanthan und Cer.

Ein Blick auf die Muster der SEE (Abb.82) lässt deutliche Fraktionierungsprozesse infolge direkten bzw. indirekten Einflusses mikrobiellen Stoffwechsels erkennen. Trotz dass sich die

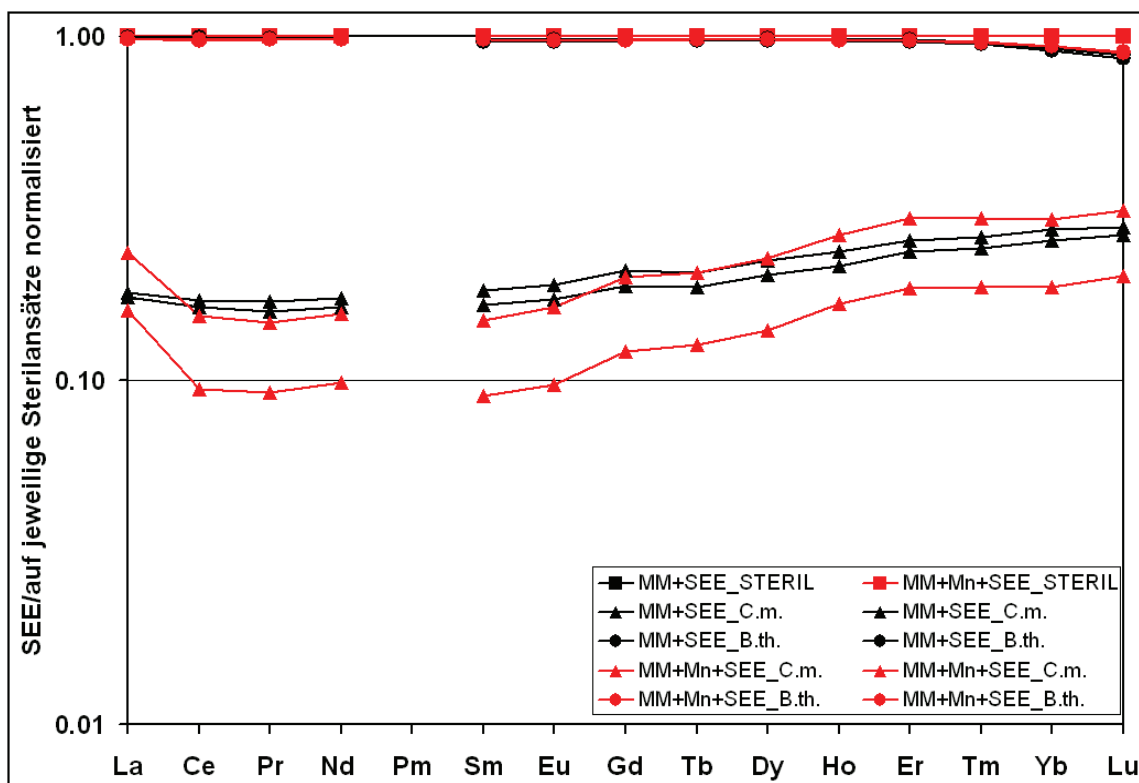


Abb. 81: Fraktionierung der SEE im Vergleich zweier Inokulationen (*C. m.* – *Cupriavidus metallidurans*; *B. th.* – *Bacillus thuringiensis*) nach Normierung der SEE-Konzentration auf die jeweilige Sterilkontrolle

normierten Muster für *B. thuringiensis* nur minimalst im Bereich der SSEE unterscheiden (Verlust aus dem Überstand), kann man von keiner Änderung der SEE-Muster ausgehen. Sowohl Sterilkontrolle als auch die aktiven Ansätze zeigten keinerlei Fraktionierungsprozesse. Auch Mangan-Zugabe induzierte keine Ab- bzw. Anreicherungsprozesse innerhalb der SEE. Die mit *C. metallidurans* inokulierten Kolben dagegen verzeichneten eine sehr deutliche Fraktionierung. Eine ausgeprägte abreicherung an LSEE und der MSEE fand im Zuge des Versuches statt. Durch die zusätzliche Mangan-Zugabe wurde dieser Effekt im Bereich der LSEE generell verstärkt (höherer Verlust aus dem Überstand), bzw. im SSEE-Bereich kaum beeinflusst. Einer der beiden Kolben zeigte jedoch die stärkste Fraktionierung verglichen mit der Sterilkontrolle. Bei verändertem Muster im

LSEE-Bereich, erfolgte eine massive Zehrung der LSEE, jedoch mit positiver La-Anomalie, und MSEE um mehr als 90 Prozent. Die SSEE wurden, wie auch schon im Ansatz ohne Mangan, um mindestens 50 Prozent aus dem Medium immobilisiert.

Diskussion

Signifikante Fraktionierungsprozesse wurden ausschließlich für die mit *C metallidurans* inokulierten Ansätze ersichtlich.

Mikrobielle Stoffwechsellätigkeit führte hier zur Änderung (hier Erhöhung) des pH-Wertes. Diese Milieumodifizierung wirkte sich auch in diesem Versuch auf die Mobilität der eingesetzten Elemente aus. Da im Fall von *B. thuringiensis* die Vitalitätsuntersuchungen auf Sporenbildung hindeuteten, konnte Wachstum bzw. Stoffwechsellätigkeit überhaupt für diesen Organismus ausgeschlossen werden. Damit änderten sich weder Milieubedingungen noch die Mediumzusammensetzung im Verlauf des Versuches.

Die kontrollierten Bedingungen ermöglichten einen direkten Vergleich zwischen den initialen, gezielt eingesetzten, sowie den Gehalten in der Flüssigphase nach Versuchsende. Der mikrobielle Stoffwechsel hat so für *C. m.* neben einer signifikanten Erhöhung, eine Abreicherung von Mangan (im Fall niedriger Initialkonzentration) sowie der leichten SEE bewirkt. So spielten hier wieder eine Auswahl möglicher Abreicherungsprozesse eine Rolle. Neben rein pH-bedingten Präzipitatsprozessen (siehe 6.3.1.2), sind Prozesse wie (Bio-)Sorption hervorzuheben als Grund für den Verlust von initial zugegebenen Gehalten an Mangan und SEE. Jedoch kam es für *C. m.* nicht zur generellen Konzentrationsminderung. Es fand unter den herrschenden Milieubedingungen eine, zumindest mikrobiell induzierte Fraktionierung der SEE statt.

Die leichten und mittleren SEE wurden gegenüber den schweren SEE abgereichert. Der Änderung des pH-Wertes dürfte dabei eine wichtige Rolle zugekommen sein. Zudem war die Bildung von immobilereen SEE enthaltenden Organikkomplexen denkbar. Somit könnten einerseits ausschließlich die pH-Wert-Erhöhung, andererseits jedoch auch (zusätzlich) die Ausscheidung extrazellulärer Komponenten zum Verlust, insbes. leichter und mittlerer SEE aus der Flüssigphase beigetragen haben.

Das gekoppelte Verhalten von SEE und organischen Lösungskomponenten, die zu einer präferentiellen Immobilisierung der LSEE führen, findet sich in ebenso in marinen und fluviatilen Systemen (Byrne und Kim, 1990; Leybourne und Johannesson, 2008). Stehen organische Komponenten zur Verfügung, übernehmen diese die Funktion der Eisen-Mangan-(Hydr)Oxide als Falle für insbesondere LSEE. Sind beide Komponenten verfügbar, verstärkt sich das Adsorptionsvermögen durch organische Coating auf sich bildenden Metalloxiden und das Immobilisierungsvermögen dieses Kompositmaterials erhöht sich (Davranche et al., 2008; Davranche et al., 2005).

7.4 Zusammenfassung der Laboruntersuchungen

In Batchversuchen nach DIN 38414-4 konnten die Anteile der wasserverfügbaren, und damit bioverfügbaren Elementfraktionen bestimmt werden. Diese umfassten zwar grundsätzlich Werte, die unterhalb der Prüfwerte, jedoch mit Ausnahme von Blei oberhalb der Vorsorgewerte nach BBodSchV lagen. Damit stellen mindestens diese Elemente ein nicht zu vernachlässigendes Kontaminationspotentials dar. Strontium bzw. Radionuklide wie Thorium und Uran sowie die Seltenen Erden Elemente als Analoga dreiwertiger Actinide zeigten ebenso erhöhte Feststoffgehalte, sind jedoch in der BBodSchV nicht erfasst.

Feldnahe Elutionsversuche im Säulenmaßstab zeigten deutliche Unterschiede hinsichtlich der Mangan-Mobilisierung unter mikrobiellen Einfluss in Form einer zusätzlichen Inokulation mit *Streptomyces*. Während biologisch weniger bis unbeeinflusste Ansätze ein fast exponentielles Austragsverhalten aller Elemente zeigten, wurden in den mit *Streptomyces*-Stämmen inokulierten Säulen, deutlich ansteigende Mangan-Konzentration (bis 1,1 mg/l) und abfallende Redoxpotentiale (bis – 260 mV) festgestellt. Es kam somit zu einer mikrobiell induzierten Manganmobilisierung infolge geochemischer Manganreduktion.

Das höher kontaminierte Substrat C3 zeigte im unvergifteten Freisetzungsvorversuch ohne Inokulation abnehmende Elementkonzentrationen mit der Ausnahme von Eisen. Unter Anwesenheit des autochthonen Mikrogeninventars wurde zusammen mit Mangan insbesondere Cobalt, Nickel und Strontium aus dem Geosubstrat ausgetragen. Dieser Verlust ging mit einer deutlichen Fraktionierung im Bereich der leichten SEE einher. So konnte eine Korrelation zwischen Mangan, Cer und Cobalt-Verlust sowohl in der Flüssig- als auch der

Festphase gefunden werden (Verlust von 60 bis 90 Prozent der Cobalt bzw. Cer-Fraktion, die an Manganoxide bzw. organische Substanz gebunden war).

Das komplexe Säulensystem wurde dann weiter vereinfacht und mit aus Säulenmaterial isolierten, mangantoleranten (bis 30 mM Mn(II)) Stämmen (*C.metallidurans*, *L. shinshuensis*, *P. fluorescens*) Freisetzungsversuche in Form von Batchansätzen durchgeführt. Diese führten im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen zu einer Immobilisierung von Metallen und Radionukliden mit der Ausnahme von Kupfer, bedingt durch hohe Organikgehalte und den herrschenden physikochemischen Bedingungen. Im Rahmen dieses Versuches wurde ein dominanter Bodenorganismus (*B. thuringiensis*) isoliert, welcher zusammen mit zwei *C. metallidurans* und dem *L. shinshuensis* in Biomineralisationsversuchen als Petrischalen- und Flüssigmedium-Ansatz untersucht wurde.

Die Biomineralisationsuntersuchungen erbrachten deutliche Manganagglomerate im Koloniebereich von *C.metallidurans*. Dieses Anreicherungsverhalten konnte als Abreicherung von Mangan aus dem Flüssigmedium werden. Zudem zeigten diese Versuche auch einen Verlust von SEE aus der Flüssig- in die Festphase. Hier konnte ein bevorzugter Austrag leichter, insbesondere von Cer, und mittlerer SEE festgestellt werden. Damit fraktionierten SEE stammsspezifisch im Zuge des Mangan-Austrages und legen SEE zusammen mit Mangan in der Festphase fest. Dieses gekoppelte Verhalten von immobilisiertem Mangan (δMnO_2) und insbesondere leichten SEE (aufoxidiertes Ce(IV)) konnte somit auch im vereinfachten System wiedergefunden werden.

Damit konnten im Feld vermutete Transferprozesse, wie die mikrobiell induzierte Mobilisierung und Immobilisierung von Schwermetallen und Radionukliden, in Kopplung mit Fraktionierungsprozessen von Seltenen Erden Elementen im Labormaßstab untersucht und qualifiziert werden. SEE eignen sich damit für die prozessorientierte Grundlagenforschung hinsichtlich geomikrobiologischer Umwandlungsprozesse im System Boden-Wasser-Mikroorganismen.

8. LITERATUR

- Aagaard, P., 1974. Rare earth element adsorption on clay minerals. *Bull. Group. Franc. Argiles* 26. 193-199.
- Aidid, S.B., 1994. Rare earth element abundances and distribution patterns in plant materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 183, 351-358.
- Altenburger, P., Kämpfer, P., Makristathis, A., Lubitz, W. and Busse, H.-J., 1996. Classification of bacteria isolated from a medieval wall painting. *J. Biotechnol.*, 47, 39-52.
- Alvarenga, P., Gonçalves, A.P., Fernandes, R.M., de Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E., Cunha-Queda, A.C., 2009. Organic residues as immobilizing agents in aided phytostabilization: (I) Effects on soil chemical characteristics, *Chemosphere*, 74, 1292-1300.
- Amoroso, M.J., Schubert, D., Mitscherlich, P., Schumann, P., Kothe, E. (2000). Evidence for high affinity nickel transporter genes in heavy metal resistant *Streptomyces* spec, *J. Basic Microbiol.* 40, 295-301.
- Andrès, Y., Thouand, G., Boualam, M. and Mergeay, M., 2000. Factors influencing the biosorption of gadolinium by microorganisms and its mobilisation from sand. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 54, 262-267.
- Arias, M., Barral, M. T., Mejuto, J.C., 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids, *Chemosphere* 48, 1081-1088.
- Åström, M., 1998. Mobility of Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and V in sulphide-bearing fine-grained sediments exposed to atmospheric O₂, an experimental study. *Environ. Geol.* 36, 219.
- Åström, M., 2001. Abundance and fractionation patterns of rare earth elements in streams affected by acid sulphate soils. *Chem. Geol.* 175, 249-258.
- Atlas, R.M. and Bartha, R., 1992. *Microbial ecology: fundamentals and applications*. The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc., Redwood City, CA.
- Atta, S.K., Mohammed, S.A., Van Cleemput, O. and Zayed, A., 1996. Transformations of iron and manganese under controlled Eh, Eh-pH conditions and addition of organic matter. *Soil Technology*, 9, 223-237.
- Avoscan, L., Untereiner, G., Degrouard, J., Carriere, M. and Gouget, B., 2007. Uranium and selenium resistance in *Cupriavidus Metallidurans* CH34. *Toxicology Letters*, 172: S157-S157.
- Babel, S. and Kurniawan, T. A., 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* 97, 219-243.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M. and Adrian, D. D., 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33, 2469-2479.

- Balci, N., Shanks III, W.C., Mayer, B., Mandernack, K.W., 2007. Oxygen and sulphur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 15, 3769-3811.
- Balistrieri, L., Brewer, P.G. and Murray, J.W., 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 28: 101-121.
- Balistrieri, L.S. and Murray, J.W., 1982. The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1253-1265.
- Ball, J. W. and Nordstrom, D.K., 1986. The Geochemical Behavior of Aluminum in Acidified Surface Waters. *Science* 232, Vol. 232. no. 4746, 54-56.
- Bardgett, R.D., 2005. *The biology of soil: a community and ecosystem approach*. Oxford University Press.
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Res.*, 79, 37-55.
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 67-77.
- Baumann, L., Okamoto, K., Unterman, B.M., Lynch, M.J. and Baumann, P., 1984. Phenotypic characterization of *Bacillus thuringiensis* and *Bacillus cereus*. *Journal of Invertebrate Pathology*, 44, 329-341.
- BBodSchV-Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999. (BGBl. I S. 1554), geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758).
- Bechtel, D.B. and Bulla, L.A.J., 1977. Electron Microscope Study of Sporulation of Parasporal Crystal Formation in *Bacillus thuringiensis*. *J. Bacteriol.*, 129, 1472-1481.
- Bechtel, A., Ghazi, A.M., Elliott, W.C., Oszczepalski, S., 2001. The occurrences of the rare earth elements and the platinum group elements in relation to base metal zoning in the vicinity of Rote Faule in the Kupferschiefer of Poland. *Appl. Geochem.*, 16, 375-386.
- Berg, J.M., Tymoczko, J.L. and Stryer, L., 2003. *Biochemie - 5. Aufl.*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Bernhard, K., Jarrett, P., Meadows, M., Butt, J., Ellis, D.J., Roberts, G.M., Pauli, S., Rodgers, P. and Burges, H.D., 1997. Natural Isolates of *Bacillus thuringiensis*: Worldwide Distribution, Characterization, and Activity against Insect Pests. *Journal of Invertebrate Pathology*, 70, 59-68.

- Berti, W. R. & Cunningham, S. D., 2000: Phytostabilization of metals. In Raskin, I. & Ensley, B. D., (Eds), 2000: Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean-up the environment, 71 - 88, New York (Wiley).
- Beven, K., German, P., 1982. Macropores and water flow in soils. *Water Resour. Res.*, 18, 1311-1325.
- Brookins, D.G. (1984): *Geochemical Aspects of radioactive waste disposal.*- 347 S.; New York.
- Bouchaou, L., Michelot, J.L., Vengosh, A., Hsissou, Y., Qurtobi, M., Gaye, C.B., Bullen, T.D., Zuppi, G.M., 2008. Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss–Massa aquifer, southwest of Morocco. *J. Hydrol.* 352, 267-287.
- Boukhalifa, H. und Crumbliss, A.L., 2002. Chemical aspects of siderophore mediated iron transport, *BioMetals*, 15, 325-339.
- Bozau, E., Knöller, K., Strauch, G., 2000. Hydrogeological and geochemical investigations of an acidic mining lake as a basis for a biotechnological remediation. In: Sililo, O., et al., (Eds.), *Groundwater: Past Achievements and Future Challenges*, Balkema Rotterdam, 1099-1102.
- Bradley, W.F., 1945. Diagnostic criteria for clay minerals. *Am. Miner.* 30, 704-713.
- Bratina, B.J., Stevenson, B.S., Green, W.J. and Schmidt, T.M., 1998. Manganese Reduction by Microbes from Oxidic Regions of the Lake Vanda (Antarctica) Water Column. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 3791-3797.
- Brierley, C.L., 1990. Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. *Geomicrobiology Journal*, 8, 201 - 223.
- Brown, P.H., Rathjen, A.H., Graham, R.D., Tribe, D.E., 1990. Rare earth elements in biological systems. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 13, 423-450.
- Brugger, J., Lahaye, Y., Costa, S., Lambert, D., Bateman, R., 2000. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archaean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 139, 251-264.
- Brush, L.H., 1990. Test plan for laboratory and modeling studies of repository and radionuclide for the waste isolation pilot program.- 135 S., Sandia Report, SAND-90-0246.
- Büchel, G, Merten, D., Geletneky, J.W. und Kothe, E., 2003. Rare earth elements (REE) as natural and applied tracers in the catchment area of Gessental valley, former uranium mining area of Eastern Thuringia, Germany. EGS-AGU-EUG Joint Assembly. 06-11.04.2003, Nizza, France
- Buckingham, S., Maheswaran, J., Meehan, B., Peverill, K., 1999. The role of applications of rare earth elements in enhancement of crop and pasture production. *Rare earths '98, Mater Sci. Forum* 315, 339-347.

- Bulla, L.A., Bechtel, D.B., Kramer, K.J., Shethna, Y.I., Aronson, A.I. and Fitz-James, P.C., 1980. Ultrastructure, Physiology, and Biochemistry of *Bacillus Thuringiensis*. *Critical Reviews in Microbiology*, 8, 147 - 204.
- Burdige, D.J. and Neelson, K.H., 1985. Microbial Manganese Reduction by Enrichment Cultures from Coastal Marine Sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 50, 491-497.
- Burkhardt, E.-M., Meißner, S., Merten, D., Büchel, G., Küsel, K., 2009. Heavy metal retention and microbial activities in geochemical barriers formed in glacial sediments subjacent to a former uranium mining leaching heap. *Chem. d. Erde-Geochem.* 69 (S 2), 5-19.
- Byrne, R.H. and Kim, K.-H., 1990. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2645-2656.
- Byrne, R.H., Kim, K. 1993. Rare earth precipitation and coprecipitation behaviour: The limiting role of PO₄³⁻ on dissolved rare earth concentrations in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 519-526.
- Byrne, R.H. and Lee, J.H., 1993. Comparative yttrium and rare earth element chemistries in seawater. *Marine Chemistry*, 44, 121-130.
- Byrne, R.H., Lee, J.H. and Bingler, L.S., 1991. Rare earth element complexation by PO₄³⁻ ions in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2729-2735.
- Byrne, R.H., Liu, X. and Schijf, J., 1996a. The influence of phosphate coprecipitation on rare earth distributions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3341-3346.
- Byrne, R.H., Sholkovitz, E.R., Gschneidner Jr., K.A. and Eyring, L., 1996b. Chapter 158 Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, 497-593.
- Cao, X., Wang, X., Zhao, G., 2000. Assessment of the bioavailability of rare earth elements (REEs) in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Chemosphere*, 40, 23-28.
- Cao, X., Chen, Y., Wang, X., Deng, X., 2001. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere* 44, 655-661.
- Cao, L., Tian, W., Ni, B., Wang, P., Zhang, Y., 2002. Radiochemical neutron-activation analysis of uncertified ultra-trace rare earth elements in two biological certified reference materials. *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 397-400.
- Carlsson, E., Büchel, G., 2005. Screening of residual contamination at a former uranium heap leaching site, Thuringia, Germany. *Chem. d. Erde-Geochem.* 65 (S1), 75-96.

- Chai, Z., Mao, X., Hu, Z., Zhang, Z., Chen, C., Feng, W., Hu, S., Ouyang, H., 2002. Overview of the methodology of nuclear analytical techniques for speciation studies of trace elements in the biological and environmental sciences. *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 407-411.
- Choppin, G.R., 1983. Comparison of the solution chemistry of the actinides and the lanthanides. *J. Less Common Met.*, 93, 232-330.
- Choppin, G.R., 1986. Speciation of the trivalent f elements in natural waters. *J. Less-Common Met.*, 126, 307-313.
- Clark, I.D. and Fritz, P., 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*, CRC Press, Boca raton, 328.
- Cooper, H.H., Bredehoeft, J.D., Papadopulos, I.S., 1967. Response of a finite-diameter well to an instantaneous change of water. *Water Resour. Res.*, 3, 263-269.
- Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., Loubet, M., 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.* 182, 57-68.
- Cunningham S. D., Berti, W. R. & Huang, J. W., 1995: Phytoremediatin of contaminated soils. *Trends Biotechnol*, 13: 393 - 397.
- Curtis, T.P., Sloan, W.T. and Scannell, J.W., 2002. Estimating prokaryotic diversity and its limits. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99, 10494-10499.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 436-468.
- Darling, W.G. and Bath, A.H., 1988. A stable isotope study of recharge processes in the English chalk. *J. Hydrol.* 101, 31-46.
- Davis, J.A., 1982. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 2381-2393.
- Davis, J.A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 679-691.
- Davis, J. A. and Curtis, G. P., 2003. Application of surface complexation modeling to describe uranium (VI) adsorption and retardation at the uranium mill tailings site at Naturita, Colorado. Report NUREG CR-6820, U.S. Nuclear Regularoty Commission, Rockville, MD, 223.
- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A., Jin, D. and Gaertner, D., 2008. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chemical Geology*, 247, 154-170.

- Davranche, M., Pourret, O., Gruau, G., Dia, A. and Le Coz-Bouhnik, M., 2005. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 4825-4835.
- Deißmann, G., Kisting, S., Pettit, M., Kirkaldy, J. L. 1998: Prognose langfristiger Umweltbelastungen am ehemaligen Uranerzbergbaustandort Ronneburg mit Hilfe geochemischer Modellrechnungen IN: Merkel, B. & Helling, C. (Hrsg.): Uranium Mining and Hydrology II – Proceedings of the International Conference and Workshop, Freiberg, Köln (Sven von Loga).
- De Carlo, E.H. and McMurtry, G.M., 1992. Rare-earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago, central Pacific. *Chemical Geology*, 95, 235-250.
- De Carlo, E.H., Wen, X.-Y. and Irving, M., 1997. The Influence of Redox Reactions on the Uptake of Dissolved Ce by Suspended Fe and Mn Oxide Particles. *Aquatic Geochemistry*, 3, 357-389.
- De Carlo, E.H., Wen, X.-Y., 1998. The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aqua. Geochem.*, 3, 357-389.
- Deutsches Institut für Normung. DIN ISO 11260:1997-05. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung unter Verwendung von Bariumchloridlösung (ISO 11260:1994 und ISO 11260 Internationale Änderung 1:1996). In: *Handbuch der Bodenuntersuchung*, Beuth Verlag, Berlin
- Deutsches Institut für Normung. DIN ISO 11265:1997-06. Bodenbeschaffenheit - Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. In: *Handbuch der Bodenuntersuchung*, Beuth Verlag, Berlin
- Deutsches Institut für Normung. DIN 18124:1997-07. Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Korndichte - Kapillarpyknometer, Weithalspyknometer, Beuth Verlag, Berlin
- Deutsches Institut für Normung. DIN 19684-1:1977-02. Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen - Teil 1: Bestimmung des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs. In: *Handbuch der Bodenuntersuchung*, Beuth Verlag, Berlin
- Deutsches Institut für Normung. DIN 38414-4:1984-10. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente
- de Vrind, J.P., Boogerd, F.C. and de Vrind-de Jong, E.W., 1986. Manganese reduction by a marine *Bacillus* species. *J. Bacteriol.*, 167, 30-34.
- Di-Ruggiero, J. and Gounot, A.M., 1990. Microbial manganese reduction mediated by bacterial strains isolated from aquifer sediments. *Microbial Ecology*, V20, 53-63.

- Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molenat, J., Curmi, P., 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 4131-4151.
- Diatloff, E., Smith, F.W., Asher, C.J., 1995c. Rare earth elements and plant growth. 1. Effects of lanthanum and cerium on root elongation of corn and mungbean. *J. Plant Nutr.* 18, 1963-1976.
- Diatloff, E., Smith, F.W., Asher, C.J., 1996. Concentrations of rare earth elements in some Australian soils. *Aust. J. Soil Res.* 34, 735-747.
- Diatloff, E., Asher, C.J., Smith, F.W., 1999. The effects of rare earth elements on the growth and nutrition of plants. *Rare earths '98, Mater Sci. Forum*, 315, 354-360.
- Diels, L., Dong, Q., van der Lelie, D., Baeyens, W. and Mergeay, M., 1995. The *czc* operon of *Alcaligenes eutrophus* CH34: from resistance mechanism to the removal of heavy metals. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 14, 142-153.
- DIN 19684-1, 1977-02, Chemische Laboruntersuchungen –Bestimmung des pH-Wertes des Bodens und Ermittlung des Kalkbedarfs. In: *Handbuch der Bodenuntersuchung (2000)*. Beuth Verlag, Berlin.
- Dinelli, E., Lucchini, F., Fabbri, M., Cortecchi, G., 2001. Metal distribution and environmental problems related to sulfide oxidation in the Libiola copper mine area (Ligurian Apennines, Italy). *J. Geoch. Expl.*, 74, 141-152.
- Ding, S., Liang, T., Zhang, C., Yan, J., Zhang, Z., 2006. Effects of organic ligands on fractionation of rare earth elements (REEs) in hydroponic plants: An application to the determination of binding capacities by humic acid for modeling. *Chemosphere*, 65, 1942-1948.
- Ding, S., Liang, T., Yan, J., Zhang, Z., Huang, Z., Xie, Y., 2007. Fractionation of rare earth elements in plants and their conceptive model. *Sci China Ser C-life Sci*, 50, 1, 47-55.
- Dold, B., Spangenberg, J.E., 2005. Sulfur speciation and stable isotope trends of watersoluble sulfates in mine tailings profiles. *Environ. Sci. Technol.* 39 (15), 5650-5656.
- Dong, D., Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L., Ghiorse, W.C., 2000. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Res.* 34, 427-436.
- Dowdy, R.H., Mortland, M.M., 1968. Alcohol–water interactions on montmorillonite surfaces: II. Ethylene glycol. *Soil Sci.* 105, 36-43.
- Duff, M.C., Urbanik Coughlin, J., Hunter, D.J., 2002. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3533-3547.

- Durner, W., Hopp, L., Buczko, U. and Peiffer, S., 2004. Durchführung von Säulenversuchen, Elutionen, Lysimeterversuchen und Stofftransportmodellierungen im Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose. Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth, Bayreuth, 273 S.
- Echevarria, G., Sheppard, M.I., Morel, J., 2001. Effect of pH on the sorption of uranium in soils. *J. Environ. Radioact.* 53, 257-264.
- Ehrlich, H.L., 1963. Bacteriology of Manganese Nodules: I. Bacterial Action on Manganese in Nodule Enrichments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 11, 15-19.
- Eichinger, L.; Merkel, B.; Nemeth, G.; Salvamoser, J. and Stichler, W., 1984. Seepage velocity determinations in unsaturated Quaternary gravel. Recent Investigations in the zone of Aeration, Symposium Proceedings, Munich, 303-313.
- Einsiedl, F., Maloszewski, P., Stichler W., 2009. Multiple isotope approach to the determination of the natural attenuation potential of a high-alpine karst system, *J. Hydrol.* 365, 113-121.
- Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater- seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Appl. Geoch.*, 14, 1063-1072.
- Elderfield, H., Hawkesworth, C.J., Greaves, M.J. and Calvert, S.E., 1981. Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 513-528.
- Ernst, W. H. O., 2005: Phytoextraction of mine wastes: Options and impossibilities. *Chemie der Erde*, 65: 29 - 42.
- Faison, B.D., 2004. Biological treatment of metallic pollutants. In: *Applied Bioremediation and Phytoremediation*, A. Sing and O.P. Ward (Eds.), Soil Biology Series, Springer, Berlin: 81-114.
- Fales, F.W., 1953. The effect of sodium azide on alcoholic fermentation. *J. Biol. Chem.*, 202, 157-167.
- Fanning, D.S., Keramidas, V.Z., El-Desoky, M.A., 1989. Micas. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), *Minerals in Soil Environments*. Soil Science of America, Madison.
- Fayek, M., Kyser, T.K., 1997. Characterization of multiple fluid-flow events and rare earth element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca basin, Saskatchewan. *Can. Mineral.*, 35, 627-658.
- Feng, K.-C., Liu, B.-L., Chan, H.-S. and Tzeng, Y.-M., 2001. Morphology of a spectrum of parasporal endotoxin crystals from cultures of *Bacillus thuringiensis* ssp. *kurstaki* isolate A3-4. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 17, 119-123.

- Ferreira da Silva, E., Bobos, I., Xavier Matos, J., Patinha, C., Reis, A.P. and Cardoso Fonseca, E., 2009. Mineralogy and geochemistry of trace metals and REE in volcanic massive sulfide host rocks, stream sediments, stream waters and acid mine drainage from the Lousal mine area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Applied Geochemistry*, 24, 383-401.
- Frérot, H., Lefévre, C, Gruber, W., Collin, C., Dos Santos, A., Escarré, J, 2006. Specific interactions between local metalicolous plants improve the phytostabilization of mine soils, *Plant and Soil*, 282, 53-65.
- Fu, F., Akagi, T., Yabuki, S., Iwaki, M., 2001. The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants, *Plant and soil* 235, 53-64.
- Fuller, C.C. and Harvey, J.W., 2000. Reactive uptake of trace metals in the hyporheic zone of a mining-contaminated stream, Pinal Creek, Arizona. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1150.
- Gabriel, U., Gaudet, J.P., Spadini, L. and Chalet, L., 1998. Reactive transport of uranyl in a goethite column: An experimental and modelling study. *Chem. Geol.* 151, 107-128.
- Gadde, R.R., Laitinen, H.A., 1974. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Anal. Chem.* 46/13, 2022.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Jonas, J.P., Madison, J.P., 2003. Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit lake, Butte, Montana. *Chem. Geol.* 198, 269-288.
- Gat, J.R., 1971. Comments on the stable isotope method in regional groundwater investigations. *Environ. Sci. Technol.* 7, 980-993.
- Gazis, G, Feng, X. 2004. A stable isotope study of soil water: evidence for mixing and preferential flow paths. *Geoderma* 119, 97-111.
- Geletneky, J.W., Merten, D., Büchel, G., 2001. Seepage Water from Uranium Mining Dumps in Eastern Thuringia, Germany: A Hydrogeochemical Study. *J. Conf. Abstr.*, 6: 44; EUG XI, Strasbourg, France.
- Geletneky, J.W., 2002. Hydrogeologische/Hydrologische Untersuchung einer Prä-Flutungssituation am Beispiel des Gessentals im ehemaligen ostthüringischen Uranbergbauebiet. Dissertation, Universität Jena.
- Geological Society of America, 1995. Munsell rock-color chart.
- Ghiorse, W.C. and Ehrlich, H.L., 1976. Electron transport components of the MnO₂ reductase system and the location of the terminal reductase in a marine Bacillus. *Appl. Environ. Microbiol.*, 31, 977-985.
- Ghosh, M. and Singh, S.P., 2005. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts, *Appl. Ecol. Environ Res.*, 3, 1, 1-18.
- Gimeno Serrano, M.J., Auqué Sanz, L.F., Nordstrom, D.K., 2000. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminium. *Chem. Geol.* 165, 167-180.

- Gleisberg, B., Niese, S. Knappik, R., 1999. Untersuchungen von Transferfaktoren Boden/Pflanze natürlicher Radionuklide und ausgewählter Spurenelemente in mit natürlichen Radionukliden angereicherten Böden typischer sächsischer Standorte und Ermittlung der Transferfaktoren beeinflussende Bioverfügbarkeit der Schadstoffe, SMWK-Förderprojekt, AZ: 4-7531.50-03-VKTA/601, 1996 – 1998, Abschlussbericht Teil A
- Goel, R.K., Cooper, A.T. and Flora, J.R.V., 2003. Sodium azide interference in chemical and biological testing. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2, 407-411.
- Gonfiantini, R., 1965. Effetti isotopici nell'evaporazione di acque salate. *Atti. Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa, Ser. A. 72*, 550-569.
- Goris, J., De Vos, P., Coenye, T., Hoste, B., Janssens, D., Brim, H., Diels, L., Mergeay, M., Kersters, K. and Vandamme, P., 2001. Classification of metal-resistant bacteria from industrial biotopes as *Ralstonia campinensis* sp. nov., *Ralstonia metallidurans* sp. nov. and *Ralstonia basilensis* Steinle et al. 1998 emend. *Int J Syst Evol Microbiol*, 51, 1773-1782.
- Gosselin, D.C., Smith, M.R., Lepel, E.A. and Laul, J.C., 1992. Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1495-1505.
- Gotoh, S. and Patrick, W.H., Jr., 1972. Transformation of Manganese in a Waterlogged Soil as Affected by Redox Potential and pH. *Soil Sci Soc Am J*, 36: 738-742.
- Gosselin, D.C., Smith, M.R., Lepel, E.A. and Laul, J.C., 1992. Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1495-1505.
- Gounot, A.-M., 1994. Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications. *FEMS Microbiology Reviews*, 14, 339-349.
- Grawunder, A., Lonschinski, M., Merten, D., Büchel G., 2009. Distribution and bonding of residual contamination in glacial sediments at the former uranium mining leaching heap of Gessen/Thuringia, Germany, *Chem. d. Erde-Geochem.* 69 (S 2), 5-19.
- Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., McGrath, S.P., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud, *Environ. Pollution*, 142, 530-539.
- Gunsinger, M.R, Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L, Moncur M.C., 2006. Mechanisms controlling acid neutralization and metal mobility within a Ni-rich tailings impoundment. *Applied Geochemistry* 21, 1301-1321.
- Haferburg, G., Merten, D., Büchel, G. and Kothe, E., 2007a. Biosorption of metal and salt tolerant microbial isolates from a former uranium mining area. Their impact on changes in rare earth element patterns in acid mine drainage. *Journal of Basic Microbiology*, 47, 474-484.

- Haferburg, G., Reinicke, M., Merten, D., Buchel, G. and Kothe, E., 2007b. Microbes adapted to acid mine drainage as source for strains active in retention of aluminum or uranium. *Journal of Geochemical Exploration*, 92, 196-204.
- Hannigan, R.E., Sholkovitz, E.R., 2001. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chem. Geol.*, 175, 495-508.
- Haubrich, F. und Tichomirova, M., 2002. Sulfur and oxygen geochemistry of acid mine drainage-The polymetallic sulfide deposit "Himmelfahrt Fundgrube" in Freiberg (Germany). *Isotopes in Environm. Health Studies*, 38, 121-138.
- Hazen, T.C. and Tabak, H.H., 2005. Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides: 2. Field research on bioremediation of metals and radionuclides, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 157-183.
- Hecht, L., Cuney, M., 2002. Hydrothermal alteration of uranium-bearing accessory minerals implications for the genesis of unconformity-type uranium deposits. In: *Uranium deposits: From their genesis to their environmental Aspects*, 19-22.
- Heikkinen, P. M. and Räsänen, M.L., 2008). Mineralogical and geochemical alteration of Hitura sulphide mine tailings with emphasis on nickel mobility and retention. *Journal of Geochemical Exploration* 97, 1-20.
- Helgason, E., Okstad, O.A., Caugant, D.A., Johansen, H.A., Fouet, A., Mock, M., Hegna, I. and Kolsto, A.-B., 2000. *Bacillus anthracis*, *Bacillus cereus*, and *Bacillus thuringiensis* - One Species on the Basis of Genetic Evidence. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66, 2627-2630.
- Hem, J.D., Lind, C.J., 1991. Coprecipitation mechanisms and products in manganese oxidation in the presence of cadmium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2435-2451.
- Henkelmann, G., 1999a. Bodenschutz und Strahlenschutzvorsorge in der Landwirtschaft. - Beiträge zum FÜAK-Seminar „Grundsätze der guten fachlichen Praxis in der landwirtschaftlichen Nutzung" vom 28. - 29. 09.1999 in Landshut und am 20. - 21.10.1999 in Ansbach, Internet-Veröffentlichung unter <http://www.stmelf.de>.
- Henkelmann, G., 1999b. Bodenschutz und Strahlenschutzvorsorge in der Landwirtschaft –Tschernobyl und Ergebnisse des Jahres 1998. - Tagungsband zu den Marktredwitzer Bodenschutztagen, Bodenschutz und Altlastensanierung, Band 1, 10/1999, 89-93.
- Henkelmann, G., 2002. Strahlenschutzvorsorge und Bodenschutz in der Landwirtschaft, Tagungsband zur 34. Jahrestagung des Fachverbands für Strahlenschutz, Seon 2002.

- Henkelmann, G., 2003. Belastung von Futtermitteln mit Radionukliden, Tagungsband zum 115. VDLUFA-Kongress 2003 in Saarbrücken.
- Ho, C. J. and Miller N.H., 1985. Effect of humid acid on uranium uptake by hematite particles. *L. Colloid Interface Sci.* 106, 281-288.
- Hong, F.S., Wang, L., Meng, X.X., Wei, Z., Zhao, G.W., 2002. The effect of cerium (III) on the chlorophyll formation in spinach. *Biol. Trace. Elem. Res.* 89, 263-276.
- Horner-Devine, M.C., Carney, K.M. and Bohannon, B.J.M., 2004. An ecological perspective on bacterial biodiversity. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 271, 113-122.
- Hsi, C. D. and Langmuir, D., 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexations site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1931-941.
- Hu, X., Ding, Z., Chen, Y., Wang, X., Dai, L., 2002. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. *Chemosphere*, 48, 621-629.
- Hullebusch, E.D., Lens, P.N.L., Tabak, H.H., 2005. Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides. 3. Influence of chemical speciation and bioavailability on contaminants immobilization/mobilization bio-processes. *Rev. Environ. Sci. & Bio/Tech.*, 4, 185-212.
- Ichihashi, H., Morita, H., Tatsukawa, R., 1992. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. *Environ. Pollution*, 76, 157-162.
- Itoua-Apoyolo, C., Drif, L., Vassal, J.M., DeBarjac, H., Bossy, J.P., Leclant, F. and Frutos, R., 1995. Isolation of Multiple Subspecies of *Bacillus thuringiensis* from a Population of the European Sunflower Moth, *Homoeosoma nebulella*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, 4343-4347.
- Ivanova, J., Djingova, R., Korhammer, S., Markert, B., 2001b. On the microwave digestion of soils and sediments for determination of lanthanides and some toxic and essential elements by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Talanta*, 54, 567-574.
- Ivanova, J., Korhammer, S., Djingova, R., Heidenreich, H., Markert, B., 2001a. Determination of lanthanoids and some heavy and toxic elements in plant certified reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 56B, 3-12.
- Jakubick, A.T., Gatzweiler, R., Mager, D., Robertson, A.M., 1997. The Wismut waste rock pile remediation programme of the Ronneburg district, Germany. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Acid Mine Drainage*, Vancouver, BC, Canada, May 31–June 6, 1285-1301.
- Jensen, G.B., Hansen, B.M., Eilenberg, J. and Mahillon, J., 2003. The hidden lifestyles of *Bacillus cereus* and relatives. *Environmental Microbiology*, 5, 631-640.

- Johnson, C. and Bishop, A., H., 1996. A technique for the effective enrichment and isolation of *Bacillus thuringiensis*. *FEMS Microbiology Letters*, 142: 173-177.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., 1995. Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chem. Geol.*, 119, 209-223.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Yelken, M.A., Gaudette, H.E., Stetzenbach, K.J., 1996. Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behaviour and middle rare earth element enrichments. *Chem. Geol.* 133, 125-144.
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J. and Hodge, V.F., 1997. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3605-3618.
- Johannesson, K.H., Farnham, I.M., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., Kreamer, D.K., 1997. Delineation of groundwater flow systems in the southern Great Basin using aqueous rare earth elements distributions. *Ground Water*, 35, 807-819.
- Johannesson, K.H., Farnham, I.M., Guo, C., Stetzenbach, K.J., 1999. Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2697-2708.
- Johannesson, K.H., Lyons, W.B., Yelken, M.A., Gaudette, H.E., Stetzenbach, K.J., 1996. Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichment. *Chem. Geol.*, 133, 125-144.
- Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., 1995. Speciation of the rare earth element neodymium in groundwaters of the Nevada Test Site and Yucca Mountain and implications for actinide solubility. *Appl. Geochem.*, 10, 565-572.
- Johannesson, K.H., Zhou, X., 1997. Geochemistry of the rare earth elements in natural terrestrial waters: A review of what is currently known. *Chin. J. Geochem.*, 16, 20-42.
- Johannesson, K.H., Zhou, X., 1999. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63/1, 153-165.
- Kabata Pendias, A. und Pendias, H., 2000. Trace elements in soils and plants. 3-rd ed., CRC Press Boca Raton.
- Kashem, M.A. and Singh, B.R., 2001. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61, 247-255.

- Kay, J.T., Conklin, M.H., Fuller, C.C. and O'Day, P.A., 2001. Processes of Nickel and Cobalt Uptake by a Manganese Oxide Forming Sediment in Pinal Creek, Globe Mining District, Arizona. *Environmental Science & Technology*, 35, 4719-4725.
- Khattak, R.A. and Page, A.L., 1992. Mechanism of manganese adsorption on soil constituents. In: *Biogeochemistry of trace metals*, Adriano, D.C. (ed.).- Boca Raton (USA): Lewis Publishers.
- Kendall, C. and McDonnell, J.J., 1998. *Isotope tracers in catchment hydrology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 51-86.
- Kieser, T., Bibb, M.J., Buttner, M.J., Chater, K.F. and Hopwood, D.A., 2000. Preparation and analysis of genomic and plasmid DNA. In: *Practical Streptomyces genetics*. The John Innes Foundation, Norwich, UK, 161-210.
- Kimoto, A., Nearing, M.A., Zhang, X.C., Powell, D.M., 2006. Applicability of rare earth element oxides as a sediment tracer for coarse-textured soils. *Catena* 65, 214-221.
- Klungness, G.D., Byrne, R.H., 2000. Comparative hydrolysis behaviour of the rare earths and yttrium: the influence of temperature and ionic strength. *Polyhedron* 19, 99-107.
- Knöller, K., Strauch, G., 2002. The application of stable isotopes for assessing the hydrological, sulfur, and iron balances of acidic mining lake ML111 (Lusatia, Germany) as a basis for biotechnological remediation. *Water Air Soil Pollut.: Focus* 2, 3-14.
- Knöller, K., Strauch, G., 1999. Assessment of the flow dynamic of a mining lake by stable isotope investigations. *Isot. Environ. Health Stud.* 35, 75-83.
- Knöller, K., Fauville, A., Mayer, B., Strauch, G., Friese, K., Veizer, J., 2004. Sulfur cycling in an acid mining lake and its vicinity in Lusatia, Germany, *Chem. Geol.* 204, 303-323.
- Knöller, K., Vogt, C., Feisthauer, S., Weise, S.M., Weiss, H., Richnow, H.H., 2008. Sulfur cycling and biodegradation in contaminated aquifers: insights from stable isotope investigations. *Environ.Sci.Technol.* 42, 7807-7812.
- Kohler, M., Curtis, G.P., Kent, D. B. and Davis J. A., 1996. Experimental investigation and modelling of Uranium (VI) transport under variable chemical conditions. *Water Resour. Res.* 32, 3539-3551.
- Kölling, M., 1990. Modellierung geochemischer Prozesse in Sickerwasser und Grundwasser.- Beispiel: Die Pyritverwitterung und das Problem saurer Grubenwässer.- *Ber. FB Geowissenschaften Univ. Bremen*, 8, 135.
- Koepfenkastrof, D. and De Carlo, E.H., 1992. Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chemical Geology*, 95, 251-263.

- Koepenkastrup, D., De Carlo, E.H., 1993. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1796-1802.
- Kothe, E., Bergmann, H. and Büchel, G., 2005. Molecular mechanisms in bio-geo-interactions: From a case study to general mechanisms. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 65, 7-27.
- Krafka, B., Lin, X., Henkelmann, R., 1999. Determination of rare earth contents in plant and soil by Neutron Activation Analysis. *Mat. Sc. Forum*, 315, 121-127.
- Kraemer, S.M., 2004. Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores, *Aquat. Sci.* 66, 3-18.
- Krauskopf, K.B., 1986. Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements. *Chemical Geology*, 55, 323-335.
- Krouse, H.R., 1980. Sulphur isotopes in our environment. In: Fritz, P. and Fontes, J.Ch.: *Isotope geochemistry*, vol 1. The terrestrial Environment, Elsevier, Amsterdam, 435-471.
- Lahl, K., 2001. Elutionsversuche an ausgewählten quartären Sedimenten sowie an Ockerkalkzersatzmaterial aus dem Gessental bei Ronneburg (ehemaliges ostthüringisches Uranbergbauggebiet). Diplomarb., Inst. f. Geowiss., Univ. Jena, 88 S., FSU Jena (unveröff.).
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 547-569.
- Lasat, M.M., 2000. Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues, *Journal of Hazardous Substance Research*, 2, 25.
- Ledrich, M.-L., Stemmler, S., Laval-Gilly, P., Foucaud, L. and Falla, J., 2005. Precipitation of Silver-Thiosulfate Complex and Immobilization of Silver by *Cupriavidus metallidurans* CH34. *BioMetals*, 18, 643-650.
- Lee, G., Bigham, J.M., Faure, G., 2002. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown mining district, Tennessee. *Applied Geochemistry*, 17, 569-581.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1992. Examination of comparative rare earth element complexation behaviour using linear free-energy relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1127-1137.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1993-a. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 295-302.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1993-b. Rare earth element complexation by fluoride ions in aqueous solution. *J. Sol. Chem.* 22/8, 751-766.
- Lee, Y. and Tebo, B.M., 1994. Cobalt(II) Oxidation by the Marine Manganese(II)-Oxidizing *Bacillus* sp. Strain SG-1. *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 2949-2957.

- Leybourne, M.I., Goodfellow, W.D., Boyle, D.R., Hall, G.W., 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Appl. Geochem.*, 15, 695-723.
- Leybourne, M.I., Clark, I.D., Goodfellow, W.D., 2006. Stable isotope geochemistry of ground and surface waters associated with undisturbed massive sulfide deposits; constraints on origin of waters and water-rock reactions. *Chem. Geol.* 231, 300-325.
- Leybourne, M.I. and Johannesson, K.H., 2008. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe-Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE + Y patterns in the surface environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 5962-5983.
- LFUG-SN, 1998. Materialien zur Altlastenbehandlung: Vorversuche im Rahmen der Sanierungsuntersuchung und Sanierung (Batch- und Säulentests), Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie.
- Liang, T., Yan, B., Zhang, S., Wang, L., Wang, N. Liu, H., 2001. Contents and the biogeochemical characteristics of rare earth elements in wheat seeds. *Biogeochem.*, 54, 41-49.
- Liang, T., Ding, S., Song, W., Chong, Z., Zhang, C., Li, H., 2008. A review of fractionation of rare earth elements in plants. *J. of Rare earth*, 26, 7-15.
- Lichstein, H.C. and Soule, M.H., 1944. Studies of the Effect of Sodium Azide on Microbic Growth and Respiration: I. The Action of Sodium Azide on Microbic Growth. *J. Bacteriol.*, 47, 221-230.
- Lienert, C., Short, S. A. and von Gunten H.R., 1994. Uranium infiltration from a river to shallow groundwater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5455-5464.
- Liesegang, H., Lemke, K., Siddiqui, R.A. and Schlegel, H.G., 1993. Characterization of the inducible nickel and cobalt resistance determinant *cnr* from pMOL28 of *Alcaligenes eutrophus* CH34. *J. Bacteriol.*, 175, 767-778.
- Lin, C., Liu, J., Liu, L., Zhu, T., Sheng, L., Wang, D., 2009. Soil amendment application frequency contributes to phytoextraction of lead by sunflower at different nutrient levels. *Environmental and Experimental Botany*, 65, 410-416.
- Liu, X., Byrne, R.H., 1997. Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 1625-1633.
- Logan, N.A. and Turnbull, P.C.B., 1999. *Bacillus* and recently derived genera. In: *Manual of Clinical Microbiology*, 7th edn. Edited by P. R. Murray, E. J. Baron, M. A. Pfaller, F. C. Tenover & R. H. Tenover. American Society for Microbiology, Washington D. C., 357-369.

- Lopez-Meza, J.E. and Ibarra, J.E., 1996. Characterization of a Novel Strain of *Bacillus thuringiensis*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62, 1306-1310.
- Lovley, D.R., Philips, E.J.P., Gorby, Y.A., Landa, E.R., 1991. Microbial reduction of uranium. *Nature* 350, 413-416.
- Lovley, D.R., 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 55, 259-287.
- Lovley, D.R., 1993. Dissimilatory Metal Reduction. *Annu. Rev. Microbiol.*(47), 263-290.
- Lu, H., Mou, S., Yan, Y., Liu, F., Li, K., Tong, S., Raviello, J.M., 1997. Application of chelation ion chromatography to the determination of lanthanides in agriculture. *Talanta*, 45, 119-126.
- LUA-NRW, 2000. Merkblatt 20: Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen.
- LUWG-RPF, 2001. Merkblatt ALEX 13, Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfad des Boden-Grundwasser Sickerwasserprognose, gemeinsames Merkblatt des Landesamtes für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht und des Landesamtes für Wasserwirtschaft, Mainz, Stand. September 2001
- Luo, Y., Byrne, R.H., 2000. The ionic strength dependence of rare earth and yttrium fluoride complexation at 25°C. *J. Sol. Chem.* 29/11, 1089-1099.
- Luo, Y., Byrne, R.H., 2004. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68/4, 691-699.
- Madigan, M.T., Martinko, J.M. and Parker, J., 1997. *Brock Biology of Microorganisms*, Eighth Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J.
- Malik, A., 2004. Metal bioremediation through growing cells. *Environment International*, 30: 261-278.
- Maloszewski, P., Stichler, W., Zuber, A., Rank, D., 2002. Identifying the flow systems in a karstic-fissured-porous aquifer, the Schneepalpe, Austria, by modelling of environmental ^{18}O and ^3H isotopes. *J. Hydrol.* 256, 48-59.
- Mantoura, R.F.C., Dickson, A. and Riley, J.P., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 6, 387-408.
- Markert, B., 1987. The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants. *Phytochem.*, 26, 3167-3170.
- Marre, D., 2003. Untersuchungen zum Vorkommen und Transportverhalten von Partikeln in Grundwässern und Abschätzung ihrer Relevanz für den Schadstofftransport. Dissertation, Technische Universität Dresden.

- Mayer, B., Fritz, P., Prietzel, J., Krouse, H.R., 1995. The use of stable sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils. *Appl. Geochem.* 10, 161-173.
- McCarthy, J.F. and McKay, L.D., 2004. Colloid Transport in the Subsurface: Past, Present, and Future Challenges. *Vadose Zone J.* 3, 326-337.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L., Robertson, W.D., 1998. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada *Journal of Contaminant Hydrology* 33, 247-271.
- McGregor, R.G. and Blowes, D.W., 2002. The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfide-bearing mine tailings. *Journal of Geochemical Exploration* 76, 195-207.
- McIntyre, T., 2003: Phytoremediation of Heavy Metal from Soils. In Tsao, D. T., 2003: Phytoremediation, 97 - 125, New Jersey.
- McKenzie, R.M., 1989. Manganese oxides and hydroxides. In: Dixon, J., Weed, S., (Eds.) *Minerals in Soil Environments*, Soil Sci. Soc. Am. J., Madison, WI, 439-465.
- McLennan, S.M., Taylor, S.R., 1979. Rare earth element mobility associated with uranium mineralization. *Nature*, 282, 247-250.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. In: Ribbe, P.H. (Ed.): *Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* 21, 169-200.
- Meers, E., Tack, F.M.G., Van Slycken, S., Ruttens, A., Du Laing, G., Vangronsveld, J., Verloo, M.G., 2008. Chemically Assisted Phytoextraction: A Review of Potential Soil Amendments for Increasing Plant Uptake of Heavy Metals. *International Journal of Phytoremediation*, 10, 390-414.
- Meißner, S., 2007. Tiefenaufgelöste biogeochemische Charakterisierung einer Geochemischen Barriere im ehemaligen Uranbergbauggebiet Ostthüringen. Diplomarbeit, Universität Jena
- Menard, O., Advocat, T., Ambrosi, J.P., Michard, A., 1998. Behaviour of the actinides (Th, U, Np, and Pu) and rare earths (La, Ce, Nd) during aqueous leaching of a nuclear gas under geological disposal conditions. *Appl. Geochem.*, 13, 105-126.
- Menon, R.G., Chien, S.H., Hammond, L.L., Arora, B.R., 1990. Sorption of phosphorus by the iron oxide-impregnated filter paper (Pi soil test) embedded in soils. *Plant Soil* 126, 287-294.
- Mergeay, M., 2000. Bacteria adapted to industrial biotopes: metal-resistant *Ralstonia*. in: *Bacterial Stress Responses*, Edited by G. Storz & R. Hengge-Aronis. Washington, DC: American Society for Microbiology., 403-414.

- Mergeay, M., Houba, C. and Gerits, J., 1978. Extrachromosomal inheritance controlling resistance to cadmium, cobalt, and zinc ions: evidence from curing in a *Pseudomonas*. *Arch. Int. Physiol. Biochim.*, 86, 440-441.
- Mergeay, M., Monchy, S., Vallaey, T., Auquier, V., Benotmane, A., Bertin, P., Taghavi, S., Dunn, J., L. D. and Wattiez, R., 2003. *Ralstonia metallidurans*, a bacterium specifically adapted to toxic metals: towards a catalogue of metal-responsive genes. *FEMS Microbiology Reviews*, 27, 385-410.
- Mergeay, M., Nies, D.H., Schlegel, H.G., Gerits, J., Charles, P. and Van Gijsegem, F., 1985. *Alcaligenes eutrophus* CH34 is a facultative chemolithotroph with plasmid-bound resistance to heavy metals. *J. Bacteriol.*, 162, 328-334.
- Merlivat, L. and Jouzel, J., 1979. Global climatic interpretation of the deuterium - oxygen-18 relationship for precipitation. *J. Geophys. Res.* 84, 5029-5033.
- Merten, D., Büchel, G., 2004. Determination of rare earth elements in acid mine drainage by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchim. Acta.* 148, 163-170.
- Merten, D., Büchel, G., Kothe, E., 2004. Studies on microbial heavy metal retention from uranium mining drainage water with special emphasis on rare earth elements. *Mine Water Environ.*, 23, 34-43.
- Merten, D., Geletneky, J., Bergmann, H., Haferburg, G., Kothe, E., Büchel, G., 2005. Rare earth element patterns: A tool for understanding processes in remediation of acid mine drainage. *Cem. Erde* 65, 97-114.
- Merten, D., Geletneky, J., Büchel, G., 2001. Acid mine drainage in a former uranium mining site, Eastern Thuringia, Germany: Determination of rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Tagungsband zum CANAS '01, Freiberg, Deutschland, 11.-15.03.2001*, 129 S.
- Merten, D., Geletneky, J., Lahl, K., Büchel, G., 2002. Seltene Erden: Ein Werkzeug zur hydrogeochemischen Kartierung am Beispiel des Ronneburger Reviers, Ostthüringen. In: *Grundwasserressourcen im Spannungsfeld zwischen Erschließung und Naturschutz* (Hrsg. M.-T. Schafmeister und T. Meyer).- Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Heft 19, S. 124.
- Merten, D., Lonschinski, M., Lorenz, C., Kothe, E., Bergmann, H., Grawunder, A. and Büchel, G., 2009. The use of rare earth elements in the control and optimization of processes in bioremediation of areas heterogeneously contaminated with radionuclides. *Proceedings Kontec 2009, vom 15.-17.05. 2009, Dresden, Germany: 409-413.*
- Miekeley, N., Casartelli, E.A., Dotto, R.M., 1994. Concentration levels of rare-earth elements and thorium in plants from Morro de ferro environment as an indicator of the biological availability of transuranium elements. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 182, 75-89.

- Miekeley, N., Coutinho de Jesus, H., Porto da Silveira, C.L. and Degueldre, C., 1992a. Chemical and physical characterization of suspended particles and colloids in waters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 45, 409-437.
- Miekeley, N., Coutinho de Jesus, H., Porto da Silveira, C.L., Linsalata, P. and Morse, R., 1992b. Rare-earth elements in groundwaters from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de Caldas, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 45, 365-387.
- Migaszewski, Z. M., Gałuszka, A., Hałas, S., Dołęgowska, S., Dabek, J., Sarnawska, E., 2008. Geochemistry and stable sulfur and oxygen isotope ratios of the Podwisniówka pit pond water generated by acid mine drainage (Holy Cross Mountains, south-central Poland). *Appl. Geochem.* 23, 3620–3634.
- Millero, F., 1992: Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3123-3132.
- Mishustin, E.N., 1975. Microbial associations of soil types. *Microbial Ecology*, 2, 97-118.
- Misra, V. und Chaturvedi, P.K., 2007. Plant Uptake/Bioavailability of Heavy Metals from the Contaminated Soil after Treatment with Humus Soil and Hydroxyapatite. *Environ. Monit. Assess.*, 133, 169-176.
- Moffett, J.W., 1990. Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature*, 345, 421-423.
- Moffett, J., 1994. The relationship between cerium and manganese oxidation in the marine environment. *Limnol. Oceanogr.*, 39, 1309-1318.
- Moffett, J.W. and Ho, J., 1996. Oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 3415-3424.
- Monecke, T., Kempe, U., Monecke, J., Sala, M., Wolf, D., 2002. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1185-1196.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford.
- Morris, C.E., Stormont, J.C., 1997. Capillary barriers and subtitle D Covers: Estimating Equivalency. *J. Environm. Eng.*, 123, 3-10.
- Morrison, S. J., Tripathi, V. S. and Sprangler R. R., 1995. Coupled reaction/transport modelling of a chemical barrier for controlling uranium (VI) contamination in groundwater. *J. Contam. Hydrol.* 17, 347-363.
- Moser, H. und Rauert, W., 1980. Isotopenmethoden in der hydrologie.- In: Matthes, G. (Hrsg.): *Lehrbuch der Hydrogeologie*.- 8, 400 S; Stuttgart, gebr. Bornträger.

- Munk, L., Faure, G., Pride, D. E., Bigham, J. M., 2002. Sorption of trace metals to an aluminium precipitate in a stream receiving acid rock drainage; Snake river, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry* 17, 421-430.
- Murray, J.W. and Dillard, J.G., 1979. The oxidation of cobalt(II) adsorbed on manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 781-787.
- Naicker, K., Cukrowska, E., McCarthy, T.S., 2003. Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg, South Africa and environs. *Environ. Pollut.* 122, 29-40.
- Nakamaru, Y., Tagami, K., Uchida, S., 2006. Effect of nutrient uptake by plant roots on the fate of REEs in soil. *Journal of alloys and compounds*, 408-412, 413-416.
- Nascimento, C.W.A. und Xing, B., 2006. Phytoextraction: A review on enhanced metal availability and plant accumulation. *Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.)*, 63, 3, 299-311.
- Nealson, K.H., Belz, A. and McKee, B., 2002. Breathing metals as a way of life: geobiology in action. *Antonie van Leeuwenhoek*, V81: 215-222.
- Nealson, K.H. and Myers, C.R., 1992. Microbial reduction of manganese and iron: new approaches to carbon cycling. *Appl Environ Microbiol*, 58, 439-443.
- Nealson, K.H. and Saffarini, D., 1994. Iron and manganese in anaerobic respiration: environmental significance, physiology, and regulation. *Annu Rev Microbiol*, 48, 311-43.
- Nies, D., Mergeay, M., Friedrich, B. and Schlegel, H.G., 1987. Cloning of plasmid genes encoding resistance to cadmium, zinc, and cobalt in *Alcaligenes eutrophus* CH34. *J. Bacteriol.*, 169, 4865-4868.
- Nies, D.H., 1992. Resistance to cadmium, cobalt, zinc, and nickel in microbes. *Plasmid*, 27(1), 17-28.
- Nies, D.H., 2000. Heavy metal-resistant bacteria as extremophiles: molecular physiology and biotechnological use of *Ralstonia* sp. CH34. *Extremophiles*, 4, 77-82.
- Nies, D.H. and Silver, S., 1989. Plasmid-determined inducible efflux is responsible for resistance to cadmium, zinc, and cobalt in *Alcaligenes eutrophus*. *J. Bacteriol.*, 171, 896-900.
- Nieto, J. M., Sarmiento, A., M., Olías, M., Canovas, C. R., Riba, I., Kalman, J., Delvalls, A.T., 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environ. Int.* 33, 445-455.
- Nitsche, H., 1990. Basic research for assessment of geologic nuclear waste repositories: What solubility and speciation studies of transuranium elements can tell us. *Conf. Proc. Int. Symp. Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Boston, U.S..

- Nordstrom, D.K., 1982. The effect of sulfate on aluminium concentrations in natural waters: some stability relations in the system $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ at 298 K, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 681-692.
- Ohta, A., Kawabe, I., 2001. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, no 5, 695-703.
- Ouyang, Y., 2002. Phytoremediation: modeling plant uptake and contaminant transport in the soil-plant-atmosphere continuum. *Journal of Hydrology*, 266, 66-82.
- Otero, N., Soler, A., Canals, A., 2008. Controls of d34S and d18O in dissolved sulphate: Learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain) *Appl. Geochem.* 23, 1166-1185.
- Ozaki, T., Suzuki, Y., Nankawa, T., Yoshida, T., Ohnuki, T., Kimura, T. and Francis, A.J., 2006. Interactions of rare earth elements with bacteria and organic ligands. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 1334-1338.
- Pak, K.R., Lim, O.Y., Lee, H.K. and Choi, S.C., 2002. Aerobic reduction of manganese oxide by *Salmonella* sp. strain MR4. *Biotechnology Letters*, V24, 1181-1184.
- Panday, V.K., Hoppstock, K., Becker, J.S., Dietze, H.J., 1996. Determination of rare earth elements in environmental materials by ICP-MS after liquid-liquid extraction.- *At. Spectrosc.*, 17, 98-105.
- Pang, X., Li, D.C., Peng, A., 2002. Application of rare earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environ. Sci. Pollut. R9*, 143-148.
- Peng, H., Ford, V., Frampton, E.W., Restaino, L., Shelef, L.A. and Spitz, H., 2001. Isolation and enumeration of *Bacillus cereus* from foods on a novel chromogenic plating medium. *Food Microbiology*, 18, 231-238.
- Pichlmayer, F., Blochberger, K., 1994. Stable isotope analysis of sulfur, nitrogen and carbon in glacier snow and aerosol samples. EUROTRAC annual report 1993 part 2: ALPTRAC, EUROTRAC. International Scientific Secretariat, Garmisch Partenkirchen, 43-53.
- Pichtel, J. und Bradway, D.J., 2008. Conventional crops and organic amendments for Pb, Cd and Zn treatment at a severely contaminated site. *Bioresource Technology*, 99, 1242-1251.
- Piper, D.Z., 1974. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 1007-1022.
- Pulfer, K. and Kramer, J.R., 1983. Aluminium hydrolysis and organic speciation review. *Environ. Geochem. Rep.* 1981/2, 519.
- Quinn, K.A., Byrne, R.H., Schijf, J., 2004. Comparative Scavenging of Yttrium and the Rare Earth Elements in seawater: competitive influences of solution and surface chemistry. *Aqua. Geochem.* 10, 59-80.

- Raju, K.K., Raju, A.N., 2000. Biogeochemical investigation in south eastern Andhra Pradesh: the distribution of rare earths, thorium and uranium in plants and soils. *Environ. Geol.*, 39, 1102-1106.
- Rampersad, J. and Ammons, D., 2005. A *Bacillus thuringiensis* isolation method utilizing a novel stain, low selection and high throughput produced atypical results. *BMC Microbiology*, 5, 52.
- Ranville, M., Rough, D., Flegal, A.R., 2004. Metal attenuation at the abandoned Spenceville copper mine. *Appl. Geochem.* 19, 803-815.
- Reissbrodt, R., Rassbach, A., Burghardt, B., Rienacker, I., Mietke, H., Schleif, J., Tschape, H., Lyte, M. and Williams, P.H., 2004. Assessment of a New Selective Chromogenic *Bacillus cereus* Group Plating Medium and Use of Enterobacterial Autoinducer of Growth for Cultural Identification of *Bacillus* Species. *J. Clin. Microbiol.*, 42, 3795-3798.
- Rene, M., 2008. Anomalous rare earth element, yttrium and zirconium mobility associated with uranium mineralization. Doi: 10.1111/j.1365-3221.2007.00786.x
- Reuter, J.H. and Perdue, E.M., 1977. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 325-334.
- Richter, D., 1995. Ergebnisse methodischer Untersuchungen zur Korrektur des systematischen Messfehlers des Hellmann-Niederschlagsmessers. Bericht des DWD, Bericht Nr.194, Selbstverlag des DWD; Offenbach.
- Ridge, E.H. and Rovira, A.D., 1971. Phosphatase activity of intact young wheat roots under sterile and nonsterile conditions. *New Phytologist*, 70, 1017-1026.
- Riondato, J., Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R., 2001. Determination of rare earth elements in environmental matrices by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370, 544-552.
- Roelandts, I., Gladney, E.S., 1998. Consensus values for NIST biological and environmental standard reference materials. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, 327-338.
- Romero, F.M., Armienta, M.A., Gonzalez-Hernandez, G., 2007. Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, Mexico *Applied Geochemistry* 22, 109-127.
- Rösner, T., van Schalkwyk, A., 2000. The environmental impact of gold mine tailings footprints in the Johannesburg region, South Africa. *Bull. Eng. Geol. Environ.* 59, 137-148.
- Rosson, R.A., Tebo, B.M. and Nealson, K.H., 1984. Use of Poisons in Determination of Microbial Manganese Binding Rates in Seawater. *Appl Environ Microbiol.*, 47, 740-745.

- Roux, M., Sarret, G., Pignot-Paintrand, I., Fontcave, M. and Coves, J., 2001. Mobilization of Selenite by *Ralstonia metallidurans* CH34. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67, 769-773.
- Roychoudhury, A. N. and Starke, M. F., 2006. Partitioning and mobility of trace metals in the Blesbokspruit: Impact assessment of dewatering of mine waters in the East Rand, South Africa, *Applied Geochemistry* 21, 1044-1063.
- Royer, R.A. and Unz, R.F., 2006. Manganese Oxide Reduction in Laboratory Microcosms. *Mine, Water and the Environment*: 15-28.
- Rozanski, K.; Araguas-Araguas, L. and Gonfiantini, R. (1993): Isotopic patterns in modern global precipitation. In: *Continental Isotope Indicators of climate*, American geophysical union Monograph.
- Rüger, F., Dietel, W., 1998. Vier Jahrzehnte Uranerzbergbau in Ronneburg. *Lapis* 7/8, 14-18.
- Rye R. O., Bethke P. M. and Wasserman M. D., 1992. The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration. *Econ. Geol.* 87, 225-262.
- Sanchez España, J., Lopez Pamo, E., Santofimia, E., Aduvire, O., Reyes, J., Barattino, D., 2005. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *App. Geochem.* 20, 1320-1356.
- Sato, T., Murakami, T., Yanase, N., Isobe, H., Payne, T.E., Airey, P.L., 1997. Iron nodules scavenging uranium from groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2854-2858.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P., 2002. *Lehrbuch der Bodenkunde*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg .
- Schijf, J., Byrne, R.H., 2004. Determination of $^{SO_4} \beta_1$ for yttrium and the rare earth elements at I = 0.66 m and t = 25°C – Implications for YREE solution speciation in sulphate-rich waters!!!
- Schiff, S.L., Spoelstra, J., Semkin, R.G., Jeffries D.S. 2005, Drought induced pulses of SO₄²⁻ from a Canadian shield wetland: use of d34S and d18O in SO₄²⁻ to determine sources of sulphur. *Appl. Geochem.* 20, 691-700.
- Schindler, F., 2007. Untersuchungen zur mikrobiellen Aktivität und Diversität im Bereich des schwermetallbelasteten Testfelds „Gessenwiese“. Magister thesis, Friedrich-Schiller-University of Jena.
- Schmidt, A., Haferburg, G., Sineriz, M., Merten, D., Büchel, G. and Kothe, E., 2005. Heavy metal resistance mechanisms in actinobacteria for survival in AMD contaminated soils. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 65, 131-144.
- Schmidt, A., Haferburg, G., Schmidt, A., Lischke, U., Merten, D., Ghergel, F., Büchel, G. and Kothe, E., 2009. Heavy metal resistance to the extreme: *Streptomyces* strains from a former uranium mining area. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 69: 35-44.

- Schmidt, T. and Schlegel, H.G., 1994. Combined nickel-cobalt-cadmium resistance encoded by the ncc locus of *Alcaligenes xylooxidans* 31A. *J. Bacteriol.*, 176, 7045-7054.
- Schneider, S., 1999. Bypass- und Matrixflüsse in der wasserungesättigten Zone von Lössen und tertiären Kiessanden des Tertiär-Hügellandes von Scheyen (Oberbayern).- GSF-Bericht 14/01; 142 S., Neuherberg.
- Schönbuchner, H., 2002. Untersuchungen zu Mobilität und Boden-Pflanze-Transfer von Schwermetallen auf/in uranhaltigen Haldenböden.- 147 S., Diss., Univ. Jena; Jena.
- Scokart, P.O., Meeus-Verdinne, K., De Borger, R., 1983. Mobility of heavy metals in polluted soils near ZN smelters. *Water Air Soil Pollut.* 20, 451-463.
- Seal, R.R. and Hammarstrom, J.M., 2003. Geoenvironmental models of mineral deposits: Examples from massive sulphide and gold deposits. In: Jambor, J.L. *Environmental Aspects of mine wastes*, 2003. Mineralogical association of Canada, Short course series / Mineralogical Association of Canada ; 31, 407.
- Seiler, K.-P., Klotz, D., Schneider, S., Stichler, W., 1999. Bedeutung und Erfassung von Bypass-Flüssen.- GSF-Bericht, GSF,-HY 01/99: 19-27; Neuherberg.
- Semhi, K., Chaudhuri, S., Clauer, N., 2009. Fractionation of rare earth elements in plants during experimental growth in varied clay substrates. *Applied geochemistry*, 24, 447-453.
- Sevag, M.G. and Shelburne, M., 1942. Cyanide-sensitive bacterial respiratory systems different from the usual cytochrome-cytochrome oxidase system. *J. Gen. Physiol.*, 26, 1-9.
- Sholkovitz, E.R., Shaw, T.J. and Schneider, D.L., 1992. The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and porewaters of Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3389-3402.
- Sholkovitz, E.R., 1993. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2181-2190.
- Sidenko, N.V., Sherriff, B. L., 2005. The attenuation of Ni, Zn and Cu, by secondary Fe phases of different crystallinity from surface and ground water of two sulfide mine tailings in Manitoba, Canada *Applied Geochemistry* 20, 1180-1194.
- Siddiqui, R.A., Benthin, K. and Schlegel, H.G., 1989. Cloning of pMOL28-encoded nickel resistance genes and expression of the genes in *Alcaligenes eutrophus* and *Pseudomonas* spp. *J. Bacteriol.*, 171, 5071-5078.
- Siddiqui, R.A., Schlegel, H.G. and Meyer, M., 1988. Inducible and constitutive expression of pMOL28-encoded nickel resistance in *Alcaligenes eutrophus* N9A. *J. Bacteriol.*, 170, 4188-4193.
- Siegel, F.R., 2002. *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. Springer, Berlin.

- Silver, S., 2003. Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds. *FEMS Microbiology Reviews*, 27, 341-353.
- Silver, S. and Walderhaug, M., 1992. Gene regulation of plasmid- and chromosome-determined inorganic ion transport in bacteria. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 56, 195-228.
- Smedley, P.L., 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim Acta* 55, 2167-2779.
- Smith, M.P., Henderson, P., Campbell, L.S., 2000. Fractionation of the REE during hydrothermal processes: Constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 3141-3160.
- Smuda, J., Dold, B., Spangenberg, J. E., Pfeifer, H., 2008. Geochemistry and stable isotope composition of fresh alkaline porphyry copper tailings: Implications on sources and mobility of elements during transport and early stages of deposition. *Chem. Geol.* 256, 62-76.
- Sposito, G., 1989. *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press. New York.
- Sracek, O., Choquette, M., Gelinas, P., Lefebvre, R., Nicholson, R.V., 2004. Geochemical Characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Quebec, Canada. *J. Cont. Hydrol.* 69, 45-71.
- Stichler, W., Maloszewski, P., Bertleff, B., Watzel, R., 2008. Use of environmental isotopes to define the capture zone of a drinking water supply situated near a dredge lake. *J. Hydrol.* 362, 220-233.
- Swedlund, P.J., Webster, J.G., 2001. Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite. *Appl. Geochem.* 16, 503-511.
- Szurowski, H., 1985. Katalog der Gesteinseigenschaften (eine kurzgefasste petrographische, mineralogische, geochemische und physiko-mechanische Charakteristik der Gesteine im Ronneburger Raum). SDAG Wismut: 165 S, nicht publizierter Bericht.
- Szynkiewicz, A., Modelska, M., Jędrysek, M. O., Mastalerz, M., 2008. The effect of acid rain and altitude on concentration, $\delta^{34}\text{S}$, and $\delta^{18}\text{O}$ of sulfate in the water from Sudety Mountains, Poland. *Chem. Geol.* 249, 36-51.
- Tabak, H.H., Lens, P., van Hullebusch, E.D., Dejonghe, W., 2005. Developments in bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides – 1. Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing metal toxicity and transport. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 4, 115-156.

- Tack, F.M.G., Van Ranst, E., Lievens, C. and Vandenberghe, R.E., 2006. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma*, 137, 83-89.
- Tagami, K. und Uchida, S., 2006. Transfer of REEs from nutrient solution to radish through fine roots and their distribution in the plant. *Journal of alloys and compounds*, 408-412, 409-412.
- Taghavi, S., Mergeay, M., Nies, D. and van der Lelie, D., 1997. *Alcaligenes eutrophus* as a model system for bacterial interactions with heavy metals in the environment. *Research in Microbiology*, 148, 536-551.
- Tandy, S. , Healey, J.R., Nason, M.A., Williamson, J.C., Jones, D.L., 2008. Remediation of metal polluted mine soil with compost: Co-composting versus incorporation. *Environ. Pollut.*, doi:10.1016/j.envpol.2008.08.006.
- Tang, J. and Johannesson, K.H., 2005. Rare earth element concentration, speciation, and fractionation along groundwater flow paths: the Carrizo sand (Texas) and upper floridan aquifers. in: *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*, 223-251.
- Taunton, A.E., Welch, S.A., Banfield, J.F., 2000. Geomicrobiological controls on light rare earth elements, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *J. Alloys Comp.*, 304, 30-36.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C., Nordstrom, D.K., 1984. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2669- 2678.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C., Nordstrom, D.K., 1984. Isotope composition of sulfate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation. *Nature* 308, 538-541.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C., 1994. Sulfur- and oxygen isotope geochemistry of acid mine drainage in the Western United States. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. American Chemical Society Symposium Series, vol. 550. American Chemical Society, Washington, DC, 481-514.
- Tebo, B.M., Nealson, K.H., Emerson, S. and Jacobs, L., 1984. Microbial mediation of Mn(II) and Co(II) precipitation at the O₂/H₂S interfaces in two anoxic fjords. *Limnol. Oceanogr.*, 29, 1247.
- Terakado, Y., Masuada, A., 1988. The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite. *Chem. Geol.* 69, 103-110.
- Texier, A.C., Andres, Y., Le Cloirec, P., 1999. Selective Biosorption of Lanthanide (La, Eu, Yb) Ions by *Pseudomonas aeruginosa*. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 489-495.
- Thiemann, J.E., Pagani, H. and Beretta, G., 1968. A new genus of the Actinomycetales: *Microtetraspora* gen. nov. *J. Gen. Microbiol.*, 50, 295-303.

- Tipping, E., Woof, C. and Cooke, D., 1981. Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1411-1419.
- Tomé, F.V., Rodriguez, P.B., Lozano, J.C., 2009. The ability of *Helianthus annuus* L. and *Brassica juncea* to uptake and translocate natural uranium and ²²⁶Ra under different milieu conditions. *Chemosphere*, 74, 293-300.
- Toran, L. and Harris, R.F., 1989. Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation *Geochim. Cosmochim. Acta*, Volume 53, Issue 9, 2341-2348.
- Torsvik, V., Ovreas, L. and Thingstad, T.F., 2002. Prokaryotic Diversity--Magnitude, Dynamics, and Controlling Factors. *Science*, 296, 1064-1066.
- Trimble, R.B. and Ehrlich, H.L., 1968. Bacteriology of Manganese Nodules: III. Reduction of MnO₂ by Two Strains of Nodule Bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 16, 695-702.
- Trimble, R.B. and Ehrlich, H.L., 1970. Bacteriology of Manganese Nodules: IV. Induction of an MnO₂-Reductase System in a Marine Bacillus. *Appl. Environ. Microbiol.*, 19, 966-972.
- Tsao, D. T., 2003: Overview of Phytotechnologies. In Tsao, D.T., 2003: *Phytoremediation*, 1 - 51, New Jersey.
- Tyler, G., Olsson, T., 2001. Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant Soil*, 230, 307-321.
- Tyler, G., 2004. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and soil*, 267, 191-206.
- USGS, 2001. A laboratory manual for X-ray powder diffraction. US Geological Survey Open-File Report 01-041.
- van Keulen, G., Jonkers, H.M., Claessen, D., Dijkhuizen, L. and Wosten, H.A.B., 2003. Differentiation and Anaerobiosis in Standing Liquid Cultures of *Streptomyces coelicolor*. *J. Bacteriol.*, 185, 1455-1458.
- van Keulen, G., Alderson, J., White, J. and Sawers, R.G., 2007. The obligate aerobic actinomycete *Streptomyces coelicolor* A3(2) survives extended periods of anaerobic stress. *Environmental Microbiology*, 9, 3143-3149.
- Van Nevel, L., Mertens, J., Oorts, K., Verheyen, K., 2007. Phytoextraction of metals from soils: How far from practice? *Environmental Pollution*, 150, 34-40.
- Vandamme, P. and Coenye, T., 2004. Taxonomy of the genus *Cupriavidus*: a tale of lost and found. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 54, 2285-2289.
- Vandenabeele, J., de Beer, D., Germonpre, R., Van de Sande, R. and Verstraete, W., 1995. Influence of nitrate on manganese removing microbial consortia from sand filters. *Water Research*, 29, 579-587.

- Verplanck, P.L., Antweiler, R.C., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., 2000. Standard reference water samples for rare earth element determinations. *Appl. Geochemistry*, 16, 231-244.
- Verplanck, P.L., Nordstrom, D.K., Taylor, H.E., Kimball, B.A., 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Appl. Geochem.* 19, 1339-1354.
- Vidali, M., 2001. Bioremediation. An overview. *Pure Applied Chemistry*, 73, 1163-1172.
- Voroney, R.P., 2007. The Soil Habitat. In: *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry*, E.A. Paul (ed.), 3rd ed. Academic Press, London, 25-52.
- Waite, T., Davis, J. A., Payne, T.E., Waychunas, G. A. and Xu, N., 1994. Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5465-5478.
- Wang, Y.Q., Sun, J.X., Chen, H.M., Guo, F.Q., 1997. Determination of the contents and distribution characteristics of REE in natural plants by NAA. *J. Radioanal. Nucl.*, 219, 99-103.
- Wang, Y.Q., Sun, J.X., Guo, F.Q., Zhang, Z.Y., Chen, H.M., Xu, L., Cao, G.Y., 1999. Study on Binding of REEs with Water-Soluble Polysaccharides in Fern. *Biol. Tr. El. Res.*, 71-72, 103-108.
- Wang, Z., Shan, X.-Q., Zhang, S., 2001. Comparison of speciation and bioavailability of rare earth elements between wet rhizosphere soil and air-dried bulk soil. *Anal. Chim. Acta*, 441, 147-156.
- Watanabe, K. and Baker, P.W., 2000. Environmentally relevant microorganisms. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 89, 1-11.
- Webster, J. G., Swedlund, P.J., Webster, K. S., 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage Iron (III) oxy hydroxyl sulphate. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 32, No. 10.
- Welch, S.A., Christy, A.G., Kirste, D., Beavis, S.G. and Beavis, F., 2007. Jarosite dissolution I - Trace cation flux in acid sulfate soils. *Chemical Geology*, 245, 183-197.
- Wieder, K.R. and Lang, G.E., 1986. Fe, Al, Mn, and S chemistry of Sphagnum peat in four peatlands with different metal and sulfur input. *Water, Air, & Soil Pollution*, 29, 309-320.
- Wieder, R.K., Linton, M.N. and Heston, K.P., 1990. Laboratory mesocosm studies of Fe, Al, Mn, Ca, and Mg dynamics in wetlands exposed to synthetic acid coal mine drainage. *Water, Air, & Soil Pollution*, 51, 181-196.
- Wielinga, B., Lucy, J.K., Moore, J.N., Seastone, O.F. and Gannon, J.E., 1999. Microbiological and Geochemical Characterization of Fluvially Deposited Sulfidic Mine Tailings. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 1548-1555.
- Winkelmann G (Ed.). 1991 *Handbook of Microbial Iron Chelates*. Boca Raton, FL: CRC Press.

- Wismut, 1994. Sanierungskonzept Standort Ronneburg.-Stand Dezember 1994. Interner Bericht, Wismut GmbH, Chemnitz.
- Wood, S.A., 1993. The aqueous geochemistry of the rare earth elements: Critical stability constants for complexes with simple carboxylic acids at 25°C and 1 bar and their application to nuclear waste management. *Eng. Geol.*, 34, 229-259.
- Worrall, F., Pearson, D.G., 2001. Water-rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth elements patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65/18, 3027-3040.
- Wytenbach, A., Tobler, L., Furrer, V., 1996. The concentration of rare earth elements in plants and the adjacent soils. *J. Radionucl. Chem.*, 204, 401-413.
- Wytenbach, A., Furrer, V., Schlegli, P., Tobler, L., 1998. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant and soil*, 199, 267-273.
- Xiang, H.F. and Banin, A., 1996. Solid-Phase Manganese Fractionation Changes in Saturated Arid-Zone Soils: Pathways and Kinetics. *Soil Sci Soc Am J*, 60, 1072-1080.
- Xie, Z.B., Zhu, J.G., Chu, H.Y., Zhang, Y.L., Zeng, Q., Ma, H.L., Cao, Z.H., 2002. Effect of lanthanum on rice production, nutrient uptake and distribution. *J. Plant Nutr.*, 25, 2315-2331.
- Xu, X., Zhu, W., Wang, Z., Witkamp, G-J., 2002. Distribution of rare earth and heavy metals in field grown maize after application of rare earth containing fertilizer. *Sci. Total Environ.* 293, 97-105.
- Xu, X., Zhu, W., Wang, Z., Witkamp, G-J., 2003. Accumulation of rare earth elements in maize plants (*Zea mays* L.) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum. *Plant and soil*, 252, 267-277.
- Xue, H., Kistler, D. and Sigg, L., 1995. Competition of Copper and Zinc for Strong Ligands in a Eutrophic Lake. *Limnology and Oceanography*, 40, 1142-1152.
- Yoo, K.H., Kim, S.Y., Kang, M.H., Cho, M.H. and Lee, H.H., 1996. Characterization of *Bacillus thuringiensis* isolates from soil in Wonju area. *The Journal of Microbiology*, 34, 370-373.
- Yoshida, T., Ozaki, T., Ohnuki, T. and Francis, A.J., 2004. Adsorption of rare earth elements by $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ and *Pseudomonas fluorescens* cells in the presence of desferrioxamine B: implication of siderophores for the Ce anomaly. *Chemical Geology*, 212: 239-246.
- Zeien, H., Brümmer, G.W., 1989. Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenkdl. Ges.* 59, 505-515.
- Zhang, X.C., Friedrich, J.M., Nearing, M.A., Norton, L.D., 2001. Potential use of rare earth oxides as tracers for soil erosion and aggregation studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 1508-1515.

- Zhang, Z.Y., Wang, Y.Q., Li, F.L., Chai, Z.F., 2001. Determination of rare earth elements in chloroplasts of *Brassia napus* by INAA and biochemical separation techniques. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 247, 557-560.
- Zhou, X., Stetzenbach, K.J., Yu, Z. and Johannesson, K.H., 2005. Origin of rare earth element signatures in groundwaters of South Nevada, USA: Implications from preliminary batch leach tests using aquifer rocks. in: *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*: 141-160.
- Zimmermann, U.; Münnich, K.O. and Roether, W., 1967. Downward movement of soil moisture traced by means of hydrogen isotopes. In: *Isotope Techniques in the hydrologic cycle*, Geophysical monograph Series 11, American Geophysical Union.
- Zwingmann, H., Clauer, N., Gaupp, R., 1999. Structure-related geochemical (REE) and isotopic (K-Ar, Rb-Sr, Delta18O) characteristics of clay from Rotliegend sandstone reservoirs (Permian, northern Germany). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2805-2823.