

**Methodische und statistische Untersuchungen zur
Anwendbarkeit ausgewählter sequentieller Extraktionsverfahren
auf bergbautypische Gesteins- und Bodenmaterialien**

D i s s e r t a t i o n

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

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

von Dipl.-Chem. Sylvia Eichfeld

geboren am 02.08.1975 in Rudolstadt/Thüringen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Jürgen W. Einax
2. Prof. Dr. Claus Danzer

Öffentliche Verteidigung am: 24.11.2004

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bilden Untersuchungen zur Anwendbarkeit ausgewählter sequentieller Extraktionsverfahren auf verschiedene Gesteinsmaterialien aus Regionen des Uranerz- sowie des Blei- und Zinkerzbergbaus.

Neben der Erprobung der generellen Anwendbarkeit sowie der Selektivität modifizierter Extraktionssequenzen nach Tessier und Förstner stand vor allem die Auflösung von Unsicherheiten aus dem Extraktionsprozess und der analytischen Bestimmung im Vordergrund der Untersuchungen.

Der Vergleich der sequentiellen Extraktionsverfahren erfolgte anhand der für die Untersuchungsgebiete relevanten Metalle Cu, Fe und Ni sowie Ca, Pb und Zn.

Varianzanalytische Modelle bildeten die Grundlage zur Bewertung von Unsicherheiten aus Extraktion und Analyse.

Praktische Anwendung fanden die untersuchten Extraktionssequenzen in der Belastungseinschätzung eines Bodenmaterials aus dem Gebiet des Blei- und Zinkerzbergbaus.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen

Formelzeichen

1	Einleitung	1
2	Sequentielle Extraktion und auftretende Unsicherheiten	3
2.1	Anwendung und Ziele sequentieller Extraktionsverfahren	3
2.2	Vergleich verschiedener Methoden zur sequentiellen Extraktion	4
2.2.1	Allgemeine Durchführung einer sequentiellen Extraktion	4
2.2.2	Vor- und Nachteile ausgewählter Verfahren	5
2.3	Quellen von Unsicherheiten während des Extraktionsprozesses	8
2.4	Auswahl der untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren	8
3	Statistische Verfahren zur Analyse von Unsicherheiten	11
3.1	Berechnungsgrundlagen zur Varianzanalyse	11
3.2	Fehlerfortpflanzung	16
4	Untersuchungsgegenstand und Probennahme	18
4.1	Die ehemalige Uranerzbergbauregion um Ronneburg (Thüringen)	18
4.2	Die ehemalige Blei- und Zinkerzbergbauregion um Žerjav (Slowenien)	20
5	Probenvorbereitung und Analyse	26
5.1	Extraktionsbedingungen und Durchführung der ausgewählten Verfahren	26
5.2	Analyse und Qualitätssicherung	31
5.2.1	Messvorbereitung und Kalibration	31
5.2.2	Analysenmethode und Messung	33
5.2.3	Prüfung auf Richtigkeit des Analysenverfahrens	38

6	Methodische Untersuchungen zur Anwendbarkeit der sequentiellen Extraktion auf Gesteinsmaterialien	40
6.1	Uranerzbergbauregion Ronneburg	40
6.1.1	Vergleich von sequentieller und Einschnitt-Extraktion	41
6.1.2	Anwendbarkeit der ausgewählten sequentiellen Extraktionsverfahren	44
6.1.3	Verteilung der Metalle innerhalb der extrahierten Phasen	46
6.1.4	Korngrößenabhängigkeit der extrahierten Metallgehalte	53
6.2	Blei- und Zinkerzbergbauregion Žerjav	57
6.2.1	Anwendbarkeit der ausgewählten sequentiellen Extraktionsverfahren	57
6.2.2	Verteilung der Metalle innerhalb der extrahierten Phasen	59
6.2.3	Vergleich von natürlichem Dolomit und Haldenmaterial	68
7	Auflösung von Unsicherheiten der sequentiellen Extraktionsverfahren mittels Varianzanalyse	71
7.1	Abhängigkeit der Varianz und der relativen Standardabweichung von der Größe der Messwerte	71
7.2	Einfluss von Extraktionsunsicherheit und Analysenfehler auf die analysierten Gehalte	75
7.3	Abhängigkeit der Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens von der Anzahl der extrahierten Phasen	79
7.3.1	Extraktion ohne Probenteilung	79
7.3.2	Extraktion mit Probenteilung	81
7.3.3	Einfluss der reduzierbaren Extraktionsphase	82
8	Belastungseinschätzung von Böden unter Verwendung der untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren	86
8.1	Anwendbarkeit der Extraktionsverfahren auf Böden in Žerjav	86
8.2	Verteilung ausgewählter Metalle innerhalb der extrahierten Phasen	91
8.2.1	Sequentielles Extraktionsverfahren nach Förstner	91
8.2.2	Sequentielles Extraktionsverfahren nach Tessier	96

8.2.3	Vergleich der extrahierten Phasen der untersuchten Extraktionsverfahren	100
8.3	Abhängigkeit der extrahierten Metallgehalte von der Entfernung zur Bleischmelze	107
9	Zusammenfassung	114
10	Literaturverzeichnis	117

Anhang

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abweich.	Abweichung
ac	Acetat
BCR	Community Bureau of Reference
Hrsg.	Herausgeber
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma
KW	Königswasser
Lsg.	Lösung
Mio.	Millionen
mittl.	mittlere
ox	Oxalat
red.	reduziert
RSD	Relative Standardabweichung (Relative Standard Deviation)
SD	Standardabweichung (Standard Deviation)
SDAG	Sowjetisch-Deutsche Aktiengesellschaft
SP	Schwarzpelit
zert.	zertifiziert

Formelzeichen

$e_{ij(klm)}$	Analysenfehler
f	Anzahl der Freiheitsgrade
m	Anzahl der Messungen
n_m	Anzahl der Messwiederholungen
n	Anzahl der Proben
$\bar{x}_{(ijkl)}$	berechneter Mittelwert
$x_{i(jklm)}$	Einzelmesswert

$m_{(ijk)}$	erwarteter Mittelwert
j	Funktion
x_{NG}	Gehalt an der Nachweisgrenze
I	Intensität
c	Konzentration
$t_{f;a}$	Quantil der t-Verteilung
a	Signifikanzniveau
s_L	Standardabweichung der Leerprobe
b	Steigung der Kalibriergeraden (Empfindlichkeit)
x_k	unabhängige Variable
s^2	Varianz
s_{Ana}^2	Varianz der Analyse (Schätzer)
s_{Ex}^2	Varianz der Extraktion (Schätzer)
s_k^2	Varianz der unabhängigen Variable (Schätzer)
r, s, t, u	Anzahl der Proben
s_y^2, s_{ges}^2	Gesamtunsicherheit
$a_i, b_{ij}, c_{ijk}, d_{ijkl}$	zufällige Abweichung

1 Einleitung

Durch erzverarbeitende Prozesse entstehen in Bergbaugebieten eine Vielzahl von Abraumprodukten, die in Form von Halden gelagert werden und durch ihre Umlagerung veränderten Umweltbedingungen unterliegen [1, 2]. Als Folge der Aufhaldung von Abraumgestein können durch den Einfluss von Niederschlägen, sich ändernden pH-Werten sowie Redoxbedingungen verschiedenste Schadstoffe, vor allem Schwermetalle, aus dem Haldenkörper freigesetzt werden und zur Belastung der Umwelt führen. Während des Erzverarbeitungsprozesses können beispielsweise Metallstäube entstehen, die sich durch Einwirkung lokaler Winde über eine weite Strecke verteilen und sich auf Pflanzen ablagern oder in oberen Bodenschichten akkumuliert werden. Des Weiteren führt die Bildung saurer Wässer in der Halde zu einer Umwandlung bestimmter Bindungsformen in leichtlösliche Verbindungen und damit zu einer Mobilisierung von Schwermetallen [3]. Diese Mobilisierung wiederum hat eine Belastung von Oberflächen- und Grundwässern zur Folge.

Das Freisetzungsverhalten von Metallen hängt im Wesentlichen von ihrer Bindungsform ab [4]. Mit Hilfe sequentieller Extraktionsverfahren ist es möglich, Aussagen über die Bindungscharakteristik eines Metalls und im Zusammenhang damit über seine Mobilität und die Wirkung auf biologische und geologische Systeme zu treffen [5].

In der Literatur wird eine Vielzahl sequentieller Extraktionsverfahren beschrieben, die sich grundlegend in der Anzahl der zu extrahierenden Phasen, der Wahl der Extraktionsmittel sowie der Art des Probenmaterials unterscheiden [6]. Die meisten dieser Verfahren wurden zur Bestimmung von Bindungsformen in Sedimenten und Böden entwickelt. Die Anwendbarkeit von sequentiellen Extraktionsverfahren auf Gesteins- und Haldenmaterialien ist noch weitgehend ungeklärt.

Im Verlauf der Durchführung sequentieller Extraktionsverfahren treten Abweichungen auf, die sich zum einen auf die analysierten Gehalte jedes Extraktionsschrittes in Form statistischer Unsicherheiten auswirken und die zum anderen auf Grund des Fehlerfortpflanzungsgesetzes einen Einfluss auf die gesamte Extraktion haben.

Eine Erhöhung der Anzahl an extrahierbaren Phasen hat zum Ziel, den Informationsgehalt über definierte Bindungsformen von Metallen in einem Probenmaterial zu erweitern. Mit einer zunehmenden Aufspaltung von Extraktionsschritten in detailliertere Teilschritte nimmt gleichzeitig die Gesamtunsicherheit des Verfahrens auf Grund steigender Teilunsicherheiten zu. Unter der Annahme, dass eine hohe Anzahl an Teilunsicherheiten eine große Gesamtunsicherheit liefert, wird folglich die Unsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens mit steigender Anzahl an extrahierbaren Phasen zunehmen [5].

Mit Hilfe varianzanalytischer Untersuchungen ist es möglich, die während des Extraktionsprozesses auftretenden Unsicherheiten aufzulösen und die durch der Extraktion hervorgerufene Variabilität zwischen den Proben sowie die dem Analysenfehler entsprechende Variabilität innerhalb der Proben zu berechnen [7-9].

Die vorliegende Arbeit soll zeigen, dass eine Validierung ausgewählter Extraktionsverfahren durch hinreichende Erprobung deren Anwendbarkeit und Selektivität sowie durch Untersuchung und Auflösung auftretender Unsicherheiten eine generelle Anwendung der Verfahren auf verschiedenartige Probenmaterialien erlaubt.

Durch einen Vergleich der Summe der Gehalte aller Einzelschritte eines sequentiellen Extraktionsverfahrens mit dem Gehalt im Königswasseraufschluss werden Aussagen über die generelle Anwendbarkeit eines Verfahrens bezüglich eines ausgewählten Materials getroffen. Die Betrachtung einzelner Extraktionsschritte verschiedener Verfahren, die den gleichen Bindungszustand eines Metalls charakterisieren sollen, liefern Erkenntnisse über die Selektivität verwendeter Lösungsmittel. Die Abschätzung auftretender Unsicherheiten hat zum Ziel, die Aussagekraft eines ausgewählten Extraktionsverfahrens hinsichtlich der gestellten Untersuchungsziele zu beurteilen.

2 **Sequentielle Extraktion und auftretende Unsicherheiten**

Sequentielle Extraktionsverfahren ermöglichen die Untersuchung verschiedenster Bindungsformen von Metallen und zählen folglich zu einer Art der Speziesanalytik. In der Speziesanalytik richtet sich das Interesse vor allem auf die Analyse der verschiedenen Arten (Spezies) eines Elements, wobei die unterschiedlichen Bindungsformen und Oxidationsstufen berücksichtigt werden, sowie die Art der Verbindung, in der das Element vorliegt [10-12].

2.1 **Anwendung und Aufgaben sequentieller Extraktionsverfahren**

Eine Vielzahl von Böden, Sedimenten, Gesteinen und anderen Feststoffen ist aufgrund anthropogener Aktivitäten mit hohen Gehalten an Metallen in verschiedensten Bindungsformen belastet. Der Aufschluss mit starken Säuren ermöglicht eine Bestimmung von Elementgesamtgehalten, die eine Aussage über das vollständige Ausmaß der Schadstoffbelastung des Probenmaterials erlauben [5].

Für einige Untersuchungen ist die Information über die Gesamtbelastung eines bestimmten Untersuchungsgegenstandes jedoch nicht ausreichend. Soll eine Aussage über die Art der Bindung der für die Untersuchung ausgewählten Elemente getroffen werden, ist es erforderlich, geeignete Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Bindungsformen zu entwickeln. Mit Hilfe der sequentiellen Extraktion können Metalle aus definierten Bindungen gelöst und deren Gehalte analysiert werden. Das Extraktionsverfahren liefert somit Aussagen über den Anteil eines Stoffes, der durch einen Auslaugungsprozess freigesetzt wird sowie über Veränderungen des Probenmaterials über den Extraktionszeitraum hinweg. Weiterhin wird der Einfluss des pH-Wertes und der Redoxbedingungen auf den Auslaugungsprozess sichtbar [5].

Praktische Bedeutung erlangt die sequentielle Extraktion bei der Freisetzung von Metallen in der Natur durch die Einwirkung von Niederschlägen (saurer Regen, siehe Gleichungen 2.1-a, 2.1-b) und Sickerwässern auf feste Umweltkompartimente.



Die Analyse und Kenntnis der Bindungsformen von Metallen ermöglicht eine Einschätzung der Mobilität und Verfügbarkeit von Schadstoffen in geologischen und biologischen Systemen sowie mögliche Auswirkungen auf diese [13, 14].

2.2 Vergleich verschiedener Methoden zur sequentiellen Extraktion

2.2.1 Allgemeine Durchführung

Die Durchführung der sequentiellen Extraktion ist bei allen in der Literatur aufgeführten Verfahren prinzipiell gleich. Es werden nacheinander einzelne Elutionen mit definierten und für die jeweilige zu extrahierende Phase spezifischen Extraktionslösungen durchgeführt [6]. Die Auswahl der Extraktionsmittel erfolgt dabei nacheinander mit zunehmender Elutionsstärke. Der feste Rückstand eines Extraktionsschrittes wird stets für die nachfolgende Elution verwendet.

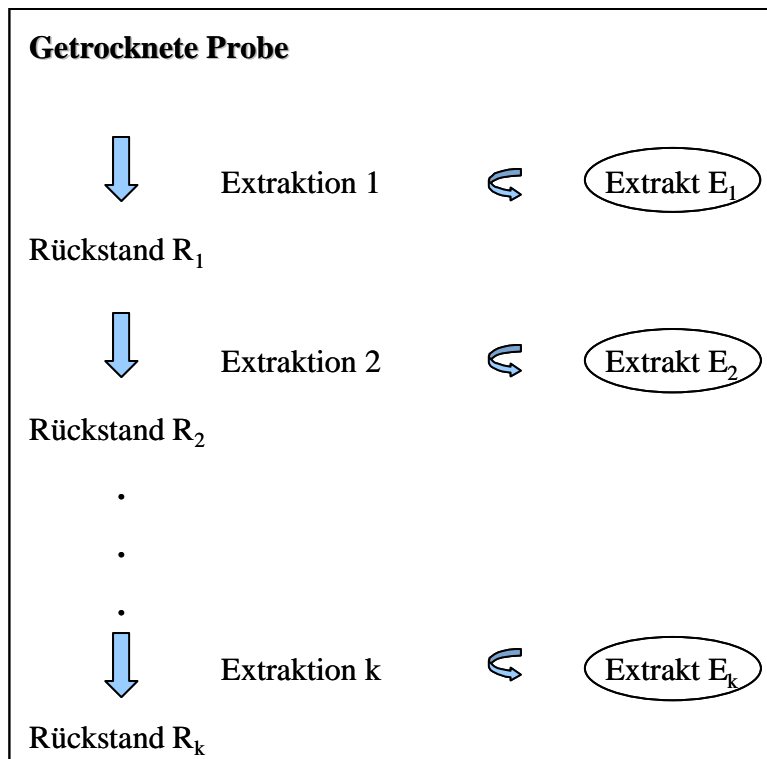


Abb. 2.2-1 Allgemeines Schema der sequentiellen Extraktion

Zwischen den auszuführenden Schritten wird oftmals einen Trocknungsschritt eingefügt, in dessen Anschluss die Proben ausgewogen werden. Somit ist die Möglichkeit gegeben, das Extraktionsvolumen der Probenmenge anzupassen und Aussagen über den Gehalt bezüglich der Probeneinwaage zu treffen.

2.2.2 Vor- und Nachteile ausgewählter Extraktionsverfahren

In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur sequentiellen Extraktion beschrieben [6, 13, 15-21]. All diese Extraktionsverfahren basieren auf dem in Kapitel 2.2.1 aufgeführten allgemeinen Schema. Grundlegende Unterschiede sind in der Anzahl der Extraktionsschritte, der Art des Probenmaterials sowie in der Wahl der Extraktionsmittel zu finden. Im Folgenden sollen die Vor- und Nachteile einiger häufig angewandter Verfahren genauer erläutert werden. Eine detaillierte Beschreibung der extrahierten Phasen und der zugehörigen Extraktionsmittel ist in Tabelle 2.2-1 angegeben.

Tab. 2.2-1 Verwendete Extraktionsmittel zur Qualifizierung der extrahierbaren Phasen

Vorschrift	Extraktionsmittel (Salze in wässriger Lsg.)	Extrahierte Phase
Tessier [16]	MgCl ₂ oder Mg(NO ₃) ₂	austauschbar
	Naac, CH ₃ COOH	carbonatisch
	NH ₂ OH·HCl, CH ₃ COOH	reduzierbar
	H ₂ O ₂ , HNO ₃ , NH ₄ ac	oxidierbar
	HF, HClO ₄ oder KW	restliche
Zeien und Brümmer [22, 23]	NH ₄ NO ₃	unspezifisch adsorbiert
	NH ₄ ac	spezifisch adsorbiert
	NH ₂ OH·HCl, NH ₄ ac	gebunden an Mn-Oxide
	NH ₄ -EDTA	organisch
	(NH ₄) ₂ Ox	amorphe Fe-Oxide

	Ascorbinsäureoxalat- Puffer HF, HClO ₄ , HNO ₃	kristalline Fe-Oxide restliche
BCR [13, 24] (Quevauviller)	CH ₃ COOH NH ₂ OH·HCl, HNO ₃ H ₂ O ₂ , NH ₄ ac, HNO ₃	carbonatisch gebunden an Fe- und Mn-Oxide organisch
Förstner [14]	NH ₄ ac Naac NH ₂ OH·HCl, HNO ₃ (NH ₄) ₂ ox H ₂ O ₂ , NH ₄ ac, HNO ₃	austauschbar carbonatisch leicht reduzierbar mäßig reduzierbar oxidierbar

Das Extraktionsverfahren nach Tessier [16] findet seine Anwendung nicht nur zur Extraktion von Sedimenten und Böden, sondern unter anderem auch von atmosphärischen Bestandteilen [6]. Dabei werden austauschbare Metalle durch neutrale Lösungen von MgCl₂, Naac und NH₄ac freigesetzt. Letzteres ist aber auch in der Lage, Carbonate anzugreifen. Naac löst bei einem pH-Wert von 5 carbonatische Bestandteile aus der Probe, kann bei einer Erniedrigung des pH-Wertes jedoch teilweise zum Angriff von Fe- und Mn-Oxiden führen. Der Nachteil der Verwendung von H₂O₂ liegt in der Oxidation von Sulfidverbindungen neben der gewünschten Oxidation organischer Bestandteile. Die in diesem Verfahren häufig auftretende mangelhafte Selektivität führte zur Entwicklung neuer Methoden und zum Versuch der Standardisierung von Extraktionsverfahren. Viele der neu entwickelten Verfahren sind Abwandlungen der Extraktionsvorschrift nach Tessier.

Vergleicht man die BCR-Methode [6, 13, 24] mit dem Extraktionsverfahren nach Tessier, so findet man gute Relationen zwischen den einzelnen Extraktionsphasen der BCR-Vorschrift und den jeweils zuzuordnenden Phasen 2-4 der Tessier-Vorschrift. Im Vergleich der BCR-Methode mit dem Extraktionsverfahren nach Förstner [5, 6] sollten die Schritte 1 und 2 (Förstner) dem

Schritt 1 (BCR), die Schritte 3 und 4 (Förstner) dem Schritt 2 (BCR) und der Schritt 5 (Förstner) dem Schritt 3 (BCR) entsprechen. Im Ergebnis zeigt sich, dass diese Übereinstimmung nicht bei allen untersuchten Proben gegeben ist und auch bei verschiedenen Elementen durch deren Unterschiede in der anorganischen und organometallischen Chemie Differenzen auftreten. Die Summe der Konzentrationen in der 5-stufigen Extraktion nach Förstner liegt generell höher als in der 3-stufigen BCR-Methode [6]. Ein Grund für das Auftreten solcher Unterschiede können die unterschiedlichen Extraktionsbedingungen in den Methoden sein. Die in der BCR-Methode erhaltenen Ergebnisse weisen zudem eine höhere Zuverlässigkeit auf.

Das Extraktionsverfahren nach Zeien und Brümmer [6, 22, 23] hat den Vorteil, dass hier eine Reihe von Extraktionsmitteln auf der Basis von Ammonium-Ionen sowie Nitraten, Acetaten und Oxalaten Anwendung finden, die sehr gut für Analysen mit Routinemethoden wie AAS, ICP-OES oder ICP-MS geeignet sind. In den ersten zwei Schritten erfolgt die Fraktionierung nach der Mobilität, in den Stufen 3-7 nach der Bindungscharakteristik. Die Methode ist allerdings nur für oxidische Böden mit einem CaCO_3 -Gehalt von weniger als 5% anwendbar.

Die Auswahl einer geeigneten Methode ist immer vom Ziel der Arbeit abhängig. Soll lediglich die Frage der Mobilität und Verfügbarkeit eines Metalls geklärt werden, so ist eine niedrigstufige Extraktion durchaus ausreichend. Wenn dagegen eine bestimmte Fraktion genauer quantifiziert werden soll, macht sich eine detailliertere Auftrennung der Extraktionsphasen erforderlich. Allerdings ist dabei immer die Zuverlässigkeit der Ergebnisse zu berücksichtigen. Die Extraktionsverfahren nach Tessier und Förstner bilden unter den hier aufgeführten Methoden einen guten Kompromiss zwischen hohem Informationsgehalt und einer annehmbaren Zuverlässigkeit der Ergebnisse. Die BCR-Methode liefert wenig detaillierte Informationen, die Methode nach Zeien und Brümmer bringt durch eine hohe Stufenzahl eine große Ergebnisunsicherheit mit sich. Die Untersuchung des Einflusses dieser Faktoren auf die Ergebnisse sequentieller Extraktionen stellt ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit dar.

2.3 Quellen von Unsicherheiten während des Extraktionsprozesses

Im Verlauf der Durchführung einer sequentiellen Extraktion treten bestimmte Abweichungen auf, die sich auf die Messwerte im Einzelnen in Form statistischer Unsicherheiten sowie auf den Gesamtprozess durch Summierung der Einzelunsicherheiten nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz [7, 25] auswirken.

Zu den statistischen Unsicherheiten zählen alle Abweichungen, die mittels mathematisch-statistischer Methoden geschätzt werden können. Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Extraktionsverfahren wird besonderes Augenmerk auf die Unsicherheiten, die durch die Extraktion an sich hervorgerufen werden, und des Weiteren auf den durch Wiederholmessungen entstehenden Analysenfehler gerichtet. Diese beiden Abweichungen können mit Hilfe einer einfachen Varianzanalyse aus der Gesamtvarianz aufgelöst und zahlenmäßig erfasst werden [7-9]. Die Erweiterung auf eine zweifache Varianzanalyse ermöglicht auch die Erfassung von Inhomogenitäten im Probenmaterial.

Neben den durch statistische Berechnungen erfassbaren Unsicherheiten treten weitere Abweichungen auf, die sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz addieren. Zu dieser Art von Unsicherheiten zählen zum einen definierte Abweichungen der für die Durchführung der Extraktion verwendeten Geräte und Apparaturen. Einen weiteren Anteil an den beschriebenen Unsicherheiten bilden die subjektiven Abweichungen, die durch den Ausführenden des Extraktionsprozesses verursacht werden.

Die Vielzahl von kleineren Abweichungen, die im Verlauf der Extraktion entstehen, sind im Einzelnen nur schwer erfassbar. Sie wirken sich jedoch auf die statistisch berechenbaren Unsicherheiten in der Weise aus, dass sie sich in einem bestimmten Varianzanteil wiederfinden.

2.4 Auswahl der untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren

In Anlehnung an Tessier [16] und Förstner [5, 6] wurden in dieser Arbeit zwei Extraktionsverfahren entwickelt sowie optimiert und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf Halden- bzw. Gesteinsmaterial untersucht. Der Vergleich des 4-stufigen Verfahrens nach Tessier mit dem 6-stufigen Verfahren nach Förstner erfolgte mit dem Ziel, aus dem Extraktionsprozess resultierende Unsicherheiten aufzuschlüsseln und die Gesamtunsicherheit

der einzelnen Verfahren unter Berücksichtigung der Anzahl der extrahierten Phasen zu bewerten.

Weiterhin konnte durch die Ergänzung der Extraktionsphasen des niedrigstufigen Verfahrens nach Tessier durch zusätzliche Schritte bzw. Aufspaltung in Teilschritte anhand der gefundenen Gehalte eine Aussage über die Selektivität, mit welcher Metalle aus definierten Bindungsformen gelöst werden, getroffen werden.

Mit Hilfe der ausgewählten Verfahren können die im Folgenden beschriebenen Phasen aus einem Feststoff extrahiert werden.

Förstner [14]

Austauschbare Phase: Auf der Feststoffoberfläche adsorbierte Metalle werden durch Ionenaustausch desorbiert. Entfällt die vorherige Durchführung der Extraktion wasserlöslicher Metalle, so werden diese ebenfalls in diesem Schritt gelöst.

Carbonatische Phase: Eine Vielzahl von Metallen liegt in Form von Carbonaten bzw. in Assoziation mit in Böden und Sedimenten enthaltenen Carbonaten vor. Diese sind empfindlich gegenüber der Veränderung des pH-Wertes, insbesondere bei Anwendung essigsaurer Salzlösungen.

Leicht reduzierbare Phase: Sind Metalle an Mn-Oxide gebunden oder liegen selbst in schwach oxidischer Form vor, werden sie durch Reduktion ihres Bindungspartners aus dem Feststoff freigesetzt.

Mäßig reduzierbare Phase: Metalle, die an amorphe Fe-Oxide gebunden sind oder in oxidischer Form vorliegen, werden durch Reduktion unter Verwendung eines starken Reduktionsmittels freigesetzt.

Oxidierbare Phase: Durch die Zerstörung der organischen Matrix durch Anwendung von Oxidationsmitteln werden darin gebundene Metalle freigesetzt. Gleichzeitig können Metalle durch Oxidation von Sulfiden aus diesen gelöst werden.

KW-lösliche Phase: Die residuale Phase enthält hauptsächlich primäre und sekundäre Minerale, die unter natürlichen Bedingungen nicht mobilisiert werden.

Tessier [16]

Austauschbare Phase: entspricht der austauschbaren Phase im Verfahren nach Förstner

Reduzierbare Phase: Metalle, die an Fe- und Mn-Oxide gebunden sind oder selbst als Oxid vorliegen, werden nach Anwendung eines Reduktionsmittels aus dem Feststoff freigesetzt. Entfällt die vorherige carbonatische Phase, so werden aufgrund des vorherrschenden niedrigen pH-Wertes auch die an Carbonate gebundenen Metalle extrahiert.

Oxidierbare Phase: entspricht der oxidierbaren Phase im Verfahren nach Förstner

KW-lösliche Phase: entspricht der königswasserlöslichen Phase im Verfahren nach Förstner

Die für die Verfahren verwendeten Extraktionsmittel und die zur Durchführung der Extraktion gewählten Rahmenbedingungen sind ausführlich in Kapitel 5.1 dargestellt.

3 Statistische Verfahren zur Analyse von Unsicherheiten

In Kapitel 2.3 wurden die im Verlauf eines Extraktionsprozesses auftretenden Unsicherheiten umfassend beschrieben. Die Berechnung der in dieser Arbeit relevanten statistischen Größen zur Erfassung von Unsicherheiten erfolgte unter Verwendung der im folgenden Kapitel dargelegten mathematischen Grundlagen.

3.1 Berechnungsgrundlagen zur Varianzanalyse

Die Varianzanalyse ist in dieser Arbeit die Methode der Wahl, da sie die Untersuchung von mehr als einer Fehlerursache einer quantitativen Zielgröße erlaubt [8, 9, 26-28]. Dieses mathematisch-statistische Verfahren analysiert die statistischen Effekte ausgewählter Einflussfaktoren, sogenannter unabhängiger Variablen, auf den Mittelwert einer abhängigen Variable [7]. Die Varianz berechnet sich nach folgender allgemeiner Gleichung:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (3.1-a).$$

Der Varianzanalyse liegt prinzipiell eine Zerlegung der Gesamtstreuung in verschiedene Varianzanteile zugrunde [7, 27-29]. Je nach Anzahl der einflussnehmenden Faktoren unterscheidet man die einfache, zweifache bis n-fache Varianzanalyse.

Im vorliegenden Fall wurde nach jedem Extraktionsschritt eine Einzelauswertung nach dem Modell der zufälligen Einfachklassifikation durchgeführt [27, 28]. In diesem Modell setzt sich jeder Einzelmesswert additiv aus dem Gesamtmittelwert, dem Effekt durch die Extraktion und dem Analysenfehler zusammen (Gleichung 3.1-b).

$$x_{ij} = m + a_i + e_{ij} \quad (3.1-b)$$

Für die zufällige Abweichung a_i durch die i -te Probe (Extraktionseffekt) wird angenommen, dass diese im Erwartungswert Null ist und eine geschätzte Varianz s_{Ex}^2 besitzt. Diese Varianz bezeichnet die Variabilität zwischen den Proben. Für den Analysenfehler e_{ij} gilt, dass er in der

Erwartung Null ist und eine Varianz s_{Ana}^2 besitzt. Diese Varianz definiert die Variabilität innerhalb der Proben. Unter der Annahme, dass $\mu = \bar{x}$ ist, ergeben sich nachfolgend aufgeführte Gleichungen zur Schätzung der Varianzen.

Die Gesamtstreuung des Messwertes setzt sich additiv aus der Streuung zwischen den Proben und der Streuung innerhalb der Proben zusammen (Gleichung 3.1-c, [27, 28]).

$$\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{n_m} (x_{ij} - \bar{x})^2 = n_m \sum_{i=1}^r (\bar{x}_i - \bar{x})^2 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{n_m} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \quad (3.1-c)$$

Der Erwartungswert für die Streuung zwischen den Proben ergibt sich gemäß Gleichung 3.1-d [27, 28].

$$(r-1)(n_m s_{Ex}^2 + s_{Ana}^2) \quad (3.1-d)$$

Die Streuung innerhalb der Proben entspricht in der Erwartung Gleichung 3.1-e [27, 28].

$$r(n_m - 1)s_{Ana}^2 \quad (3.1-e)$$

Danach wird die Variabilität innerhalb der Proben berechnet nach [27, 28]:

$$s_{Ana}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{n_m} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{r(n_m - 1)} \quad \text{mit } i = r \text{ Proben und } j = n_m \text{ Messwiederholungen} \quad (3.1-f)$$

und die Variabilität zwischen den Proben nach [27, 28]:

$$s_{Ex}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{r-1} - \frac{s_{Ana}^2}{n_m} \quad (3.1-g)$$

Erreicht der Term der Varianz innerhalb der Proben einen höheren Wert als der Term der Gesamtstreuung, so kann Gleichung 3.1-g negative Schätzwerte liefern. In diesem Fall kann folgender minimal verzerrter quadratischer Schätzer nach Hartung [27, 28] verwendet werden:

$$\hat{S}_{Ex}^2 = \frac{n_m^2}{n_m^2 + 1} \frac{\sum_{i=1}^r (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{r-1} \quad (3.1-h).$$

Mit Hilfe der angegebenen Gleichungen wurde die Variabilität der Analyse sowie die Variabilität der Extraktion für alle Extraktionsverfahren und für jedes analysierte Element in den einzelnen Extraktionsschritten berechnet, sofern keine Probenteilung (siehe Kapitel 5.1) durchgeführt wurde.

Im sequentiellen Extraktionsverfahren in Anlehnung an Tessier wurde anhand einer willkürlich ausgewählten Probe nach jedem Extraktionsschritt eine Probenteilung durchgeführt. Diese wirkt sich aufgrund des Einflusses der Teilproben auf das Modell zur Berechnung der Varianzen folgendermaßen aus.

Die Berechnungen im ersten Extraktionsschritt erfolgen analog Gleichung 3.1-f bis 3.1-h. Für den zweiten Extraktionsschritt lautet das Modell zur Varianzanalyse:

$$x_{ijk} = m_i + b_{ij} + e_{ijk} \quad (3.1-i).$$

Für die zufällige Abweichung b_{ij} durch die j -te Teilprobe der i -ten Probe wird angenommen, dass diese im Erwartungswert Null ist und eine Varianz S_{Ex}^2 besitzt. Für den Analysenfehler gilt, dass dieser ebenfalls in der Erwartung Null ist und eine Varianz S_{Ana}^2 besitzt. Unter Annahme von $\hat{m}_i = \bar{x}_i$ werden die unbekannt Parameter wie folgt geschätzt.

Variabilität innerhalb der Proben:

$$\hat{S}_{Ana}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^{n_m} (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2}{rs(n_m - 1)} \quad (3.1-j)$$

mit $i = r$ Proben, $j = s$ Teilproben und $k = n_m$ Messwiederholungen

Variabilität zwischen den Proben:

$$\mathcal{S}_{Ex}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i)^2}{r(s-1)} - \frac{\mathcal{S}_{Ana}^2}{n_m} \quad (3.1-k)$$

Da diese Gleichung wiederum in einigen Fällen negative Werte liefern kann, ist es möglich, folgenden stets positiven Schätzer zur Berechnung heranzuziehen:

$$\mathcal{S}_{Ex}^2 = \frac{n_m^2}{n_m^2 + 1} \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i)^2}{r(s-1)} \quad (3.1-l)$$

Im dritten Extraktionsschritt wird das Modell aus dem zweiten Schritt analog zu den vorherigen Überlegungen erweitert. Das Modell lautet dann:

$$x_{ijkl} = \mathbf{m}_j + c_{ijk} + e_{ijkl} \quad (3.1-m)$$

Für die zufällige Abweichung c_{ijk} sowie für den Analysenfehler e_{ijkl} wird angenommen, dass beide erwartungsgemäß Null sind und folgende Varianzen besitzen:

Variabilität innerhalb der Proben:

$$\mathcal{S}_{Ana}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^t \sum_{l=1}^{n_m} (x_{ijkl} - \bar{x}_{ijk})^2}{rst(n_m - 1)}$$

mit $i = r$ Proben, $j = s$ Teilproben, $k = t$ Teil-Teilproben und $l = n_m$ Messwiederholungen

$$(3.1-n)$$

Variabilität zwischen den Proben:

$$\mathcal{S}_{Ex}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^t (\bar{x}_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2}{rs(t-1)} - \frac{\mathcal{S}_{Ana}^2}{n_m} \quad (3.1-o)$$

Da dieser Schätzer negative Ergebnisse liefern kann, ergibt sich alternativ folgende Gleichung:

$$\mathcal{S}_{Ex}^2 = \frac{n_m^2}{n_m^2 + 1} \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^t (\bar{x}_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2}{rs(t-1)} \quad (3.1-p).$$

Im vierten Extraktionsschritt wird das Modell aus dem dritten Schritt analog zu den vorherigen Überlegungen erweitert. Es ergibt sich folgendes Modell:

$$x_{ijklm} = m_{ijk} + d_{ijkl} + e_{ijklm} \quad (3.1-q).$$

Für die zufällige Abweichung d_{ijk} sowie für den Analysenfehler e_{ijklm} wird angenommen, dass beide erwartungsgemäß Null sind und folgende Varianzen besitzen:

Variabilität innerhalb der Proben:

$$\mathcal{S}_{Ana}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^t \sum_{l=1}^u \sum_{m=1}^{n_m} (x_{ijklm} - \bar{x}_{ijkl})^2}{rstu(n_m - 1)}$$

mit $i = r$ Proben, $j = s$ Teilproben, $k = t$ Teil-Teilproben, $l = u$ Teil-Teil-Teilproben und $m = n_m$ Messwiederholungen (3.1-r)

Variabilität zwischen den Proben:

$$\mathcal{S}_{Ex}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^t \sum_{l=1}^u (\bar{x}_{ijkl} - \bar{x}_{ijk})^2}{rst(u-1)} - \frac{\mathcal{S}_{Ana}^2}{n_m} \quad (3.1-s)$$

Alternativ stets positiver Schätzer:

$$\mathcal{S}_{Ex}^2 = \frac{n_m^2}{n_m^2 + 1} \frac{\sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^s \sum_{k=1}^t \sum_{l=1}^u (\bar{x}_{ijkl} - \bar{x}_{ijk})^2}{rst(u-1)} \quad (3.1-t)$$

Die angegebenen Berechnungsgrundlagen zur Erfassung der Variabilität innerhalb und zwischen den Proben kann nun beliebig auf weitere Extraktionsschritte erweitert werden.

3.2 Fehlerfortpflanzung

Ein weiteres wesentliches Ziel dieser Arbeit ist es, eine Aussage über die Fortpflanzung von Unsicherheiten von einem Extraktionsschritt zum nächsten zu treffen. Die Kenntnis der Unsicherheiten im Einzelnen erlaubt eine Schlussfolgerung auf die Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens. Es wird angenommen, dass die Gesamtunsicherheit auf Grund der additiven Verknüpfung der Einzelunsicherheiten jedes Schrittes mit zunehmender Anzahl an Extraktionsschritten in einem Verfahren ansteigt [5].

Die Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens setzt sich aus mehreren Teilunsicherheiten zusammen, die sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz addieren [7, 25].

Besteht zwischen k unkorrelierten Variablen ein funktioneller Zusammenhang der Form

$$y = j(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (3.2-a),$$

so wird die zugehörige Gesamtunsicherheit nach

$$s_y^2 = \left(\frac{dj}{dx_1}\right)^2 s_{x_1}^2 + \left(\frac{dj}{dx_2}\right)^2 s_{x_2}^2 + \dots + \left(\frac{dj}{dx_k}\right)^2 s_{x_k}^2 \quad (3.2-b)$$

berechnet.

Sind die voneinander unabhängigen Variablen x_1 bis x_k additiv miteinander verknüpft, vereinfacht sich Gleichung 3.2-b zu

$$s_y^2 = s_{ges}^2 = s_1^2 + s_2^2 + \dots + s_k^2 \quad (3.2-c).$$

Die Gesamtunsicherheiten aller durchgeführten Extraktionsverfahren wurden nach der angegebenen Gleichung 3.2-c berechnet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 7.3 dargestellt.

4 Untersuchungsgegenstand und Probennahme

Im Hinblick auf die geplanten Untersuchungen wurden in ehemaligen Bergbauregionen Deutschlands (Ronneburg) und Sloweniens (Žerjav) zwei Gesteinsmaterialien sowie ein Bodenmaterial ausgewählt und den beschriebenen sequentiellen Extraktionsverfahren unterzogen.

4.1 Die ehemalige Uranerzbergbauregion um Ronneburg (Thüringen)

Mit dem Ziel, die Anwendbarkeit ausgewählter Extraktionsverfahren an Gesteinsmaterial zu untersuchen, wurden auf dem Gelände der ehemaligen SDAG Wismut in Ronneburg (Abbildung 4.1-1) mehrere Proben eines Schwarzschiefers genommen. Der vorliegende Schwarzschiefer ist hauptsächlich aus silicatischen bzw. alumosilicatischen Bestandteilen (ca. 50 % Quarz sowie 22 % Muskovit), Kohlenstoff in Form von Graphit (ca. 18 %) und Pyrit (ca. 6 %) zusammengesetzt [30, 31]. Dieses feingeschichtete aquatische Sediment erhält seine dunkle Färbung durch organische Restbestände (Bitumen) und sulfidische Erze [32, 33]. Tabelle 4.1-1 beziffert einige im Schwarzschiefer enthaltene Spurenelementgehalte, die in dieser Arbeit von Bedeutung sind.

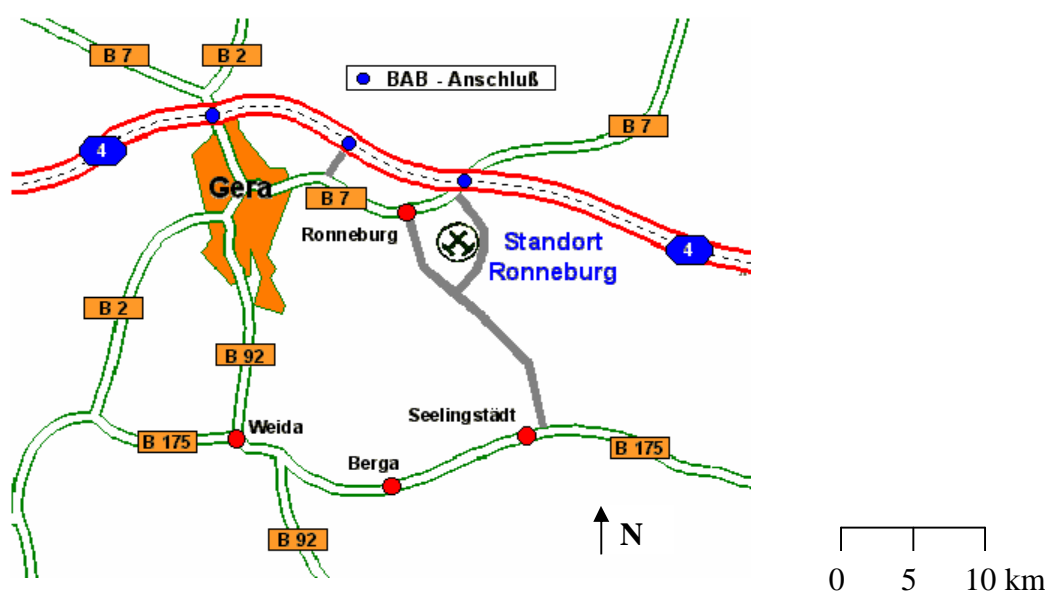


Abb. 4.1-1 Standort der Uranerzbergbauregion Ronneburg [34]

Tab. 4.1-1 Spurenelementgehalte in Schwarzschiefer, Angabe in mg/kg [35]

Element	VINE & TOURTELOT (1970)	HAMMER et.al. (1988)
Cr	100	110
Ni	50	63
Cu	70	79
Zn	< 300	270
Pb	20	33

Bei der Fixierung der in Tabelle 4.1-1 aufgeführten Spurenelemente im Sedimentgestein spielen folgende Prozesse eine wichtige Rolle [36]:

- Fällung als oder Kopräzipitation mit Sulfiden (z.B. Pyrit)
- Adsorption an organischem Material bzw. Einbau in organische Verbindungen
- Adsorption an Fe- oder Mn-Oxidhydroxide

1953 begann in Ronneburg und Umgebung der Uranerzbergbau. Durch die Gewinnung und Verarbeitung von Uranerzen durch die SDAG Wismut über einen langen Zeitraum hinweg entstanden Bergbauhinterlassenschaften und Haldenlandschaften, die ein schwer kalkulierbares Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt darstellen [37]. Aufgehaldete Bestandteile können durch Veränderung ihrer äußeren Bedingungen nach dem Abbau instabil werden. Dabei werden u.a. Sulfide oxidiert (Schwefelkies FeS) und Schwefelsäure sowie Metalle freigesetzt. Die Sulfidoxidation und die Folgeverwitterungsprozesse des in Kontakt stehenden Gesteins lösen eine Versauerung aus [3]. Die Freisetzung der sauren Verwitterungsprodukte führt zur Belastung von Oberflächen- und Grundwässern. Aus den mit Verwitterungsprodukten angereicherten sauren Lösungen können durch Übersättigung leichtlösliche, sekundäre Mineralsalze ausfallen, die ein Potential an leichtmobilisierbaren Schadstoffen darstellen. Radioaktive Stoffe können in die Atmosphäre, in die Böden und in die Hydrosphäre freigesetzt werden. Die intensive Belüftung der Gruben führt im Bereich der Abwetterschächte zu erhöhten Radonkonzentrationen und Staub in der Atmosphäre.

Bis zur Einstellung der Uranproduktion 1990 wurden 220.000 t Uran gewonnen, wobei in 48 Halden insgesamt 311 Mio. m³ Nebengestein und Abraum abgelagert wurden [38].



Abb. 4.1-2 Tagebau und Halden in Ronneburg [32]

Das beprobte Material wurde im Labor zunächst zerkleinert und im Anschluss daran aufgemahlen. Es wurde eine Siebung auf vier verschiedene Korngrößen durchgeführt:

250-500 μm / 125-250 μm / 63-125 μm / < 63 μm

Anhand der verschiedenen Korngrößen sollte der Einfluss der Größe der Oberfläche eines Partikels auf den extrahierten Gehalt eines Elementes untersucht werden. Ziel war dabei die Überprüfung der Annahme, dass bei verschiedenen Korngrößen auch unterschiedliche Gehalte extrahiert werden. Damit wäre folglich die Anwendung einer Extraktionssequenz auf eine bestimmte Kornfraktion begrenzt und müsste in der jeweiligen Vorschrift festgelegt werden.

4.2 Die ehemalige Blei- und Zinkerzbergbau-Region um Žerjav (Slowenien)

Um die Anwendbarkeit der ausgewählten Extraktionsverfahren anhand eines zweiten Gesteinsmaterials zu bestätigen, wurden um Žerjav in Slowenien auf dem Gelände einer ehemaligen Bleischmelze Gesteinsproben genommen, die sich durch ein völlig anderes Lösungsverhalten als das des um Ronneburg vorliegenden Materials auszeichnen. Die vorliegenden Gesteinsproben setzen sich größtenteils aus carbonatischen Bestandteilen zusammen, die im Verlauf der sequentiellen Extraktion wesentlich leichter gelöst werden als das in Kapitel 4.1 beschriebene silicatische Material.

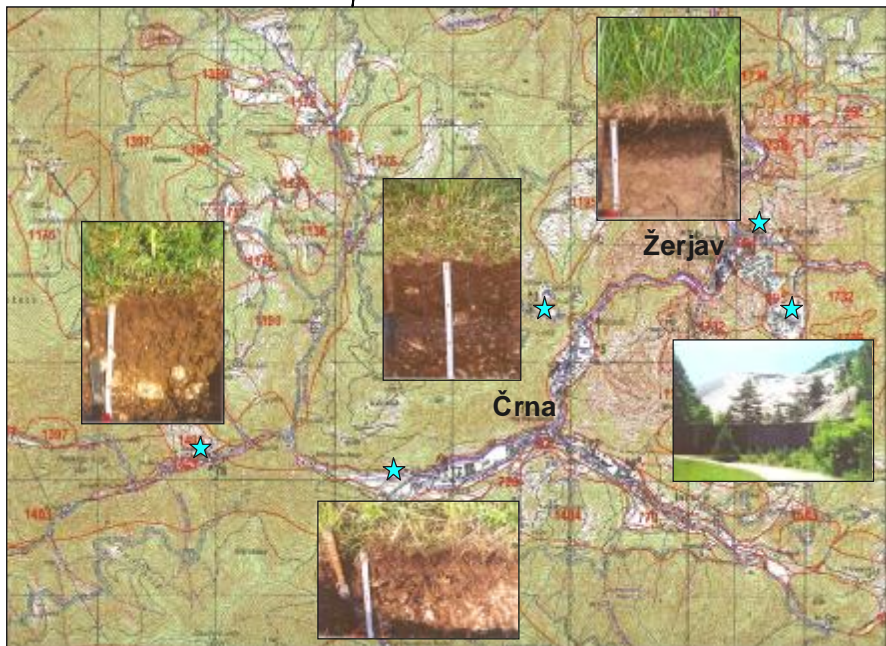


Abb. 4.2-1 Probennahmegebiet in Slowenien

Des Weiteren wurden zur Charakterisierung des allgemeinen Belastungszustandes der früheren Bergbauregion in zunehmenden Abstand zur Bleischmelze vier Böden beprobt und hinsichtlich der gefundenen Gehalte an Pb, Zn und Ca in A- und B-Horizont bewertet. Die Böden sind wie folgt charakterisiert:

- Boden 1 (SE 1): geplante Kontrollprobe
 Grasland, kultiviert, geschnittenes Gras
 A-Horizont: 0-3 cm dünn, niedriger Gehalt an org. Material
 B-Horizont: 3-18 cm mineralisch, strukturiert
 C-Horizont 18-23+ cm Kalkstein
- Boden 2 (SE 2): Grasland, kultiviert, Weideland für Kühe, Gefälle 30 %, Hang abfallend
 nach SW, viele Steine
 A-Horizont 0-4 cm gleiche Bedingungen wie SE 1
 B-Horizont 4-13 cm 40 % Steine (Kalkstein)
 C_B-Horizont 13-19 cm 80-90 % Steine
- Boden 3 (SE 3): Grasland, kultiviert, geschnittenes Gras, am Fuße eines Hügels, dadurch
 tieferes Bodenprofil (Ablagerung aus höheren Schichten), Hang abfallend
 nach SO
 A-Horizont: 0-5 cm
 A_B-Horizont: 5-12 cm
 B-Horizont: 12-27 cm 30-40 % Steine
 C-Horizont: 27-33 cm
- Boden 4 (SE 4): gegenüber der Bleischmelze, ca. 500 m, Grasland, unkultiviert, Hang
 abfallend nach SW
 A-Horizont: 0-4 cm hoher Gehalt an organischem Material, auf
 Dolomit liegend
2 – 0 Of
0 – 2 Oh
2 – 4 A
 B-Horizont: 4-9 cm (mehr A_C)
 C-Horizont: 9-20+ cm Dolomit, Sand, Kies

Die Bodenproben wurden zunächst bis zur Massekonstanz bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet, im Anschluss daran gemahlen und auf eine Korngröße < 2 mm gesiebt (nach Bodenschutzverordnung [39]).



Abb. 4.2-2 Bleischmelze in Žerjav

Die Bergbauaktivitäten im Untersuchungsgebiet begannen um 1665 mit der Entstehung des Bleibergwerks bei Mežica und wurden Ende des 19. Jahrhunderts nach Übernahme durch einen österreichischen Eigentümer intensiviert [40-42]. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden weitere Anlagen gebaut, u.a. die Bleischmelze und die Separationsanlage in Žerjav (Abbildung 4.2-2). In mehr als 300 Jahren wurden 19 Mio. t Blei- und Zinkerz gefördert, wobei 1 Mio. t Pb und ½ Mio. t Zn gewonnen werden konnten. Nach der Stilllegung des Bergwerkes 1994 erlangte die Herstellung von Blei-Säure-Batterien für Fahrzeuge und Industrie sowie deren Recycling in der Region zunehmend an Bedeutung. Durch den Eintrag von vor allem Pb, Zn und auch Cd über den Luftweg in Form von Stäuben über einen langen Zeitraum hinweg blieb eine Belastung der unmittelbaren Umgebung nicht aus.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden jeweils mehrere Proben eines natürlich unmittelbar neben der ehemaligen Bleischmelze vorkommenden Gesteinsmaterials sowie eines aus der Erzverarbeitung stammenden Haldenmaterials genommen. Die Proben wurden im Labor auf eine Korngröße von < 63 µm gemahlen.

Der in der Region vorherrschende Gesteinstyp ist Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [43]. Dieses stark kalkhaltige weiße Gestein (Abbildung 4.2-3) wird aus dem gleichnamigen Mineral gebildet. Als begleitende Mineralien treten Galenit (PbS) [44], Sphalerit ($(\text{Zn}, \text{Fe}^{2+})\text{S}$) [45], Calcit (CaCO_3) [46] und Wulfenit ($\text{Pb}[\text{MoO}_4]$) [47] auf. Galenit, Sphalerit und Calcit bilden Vererzungen in den Dolomitschichten. Wulfenit, ein sehr seltenes Mineral, setzt sich auf Galenit ab.



Abb. 4.2-3 Dolomitgestein in Žerjav



Abb. 4.2-4 Bodenprofil (Rendzina)

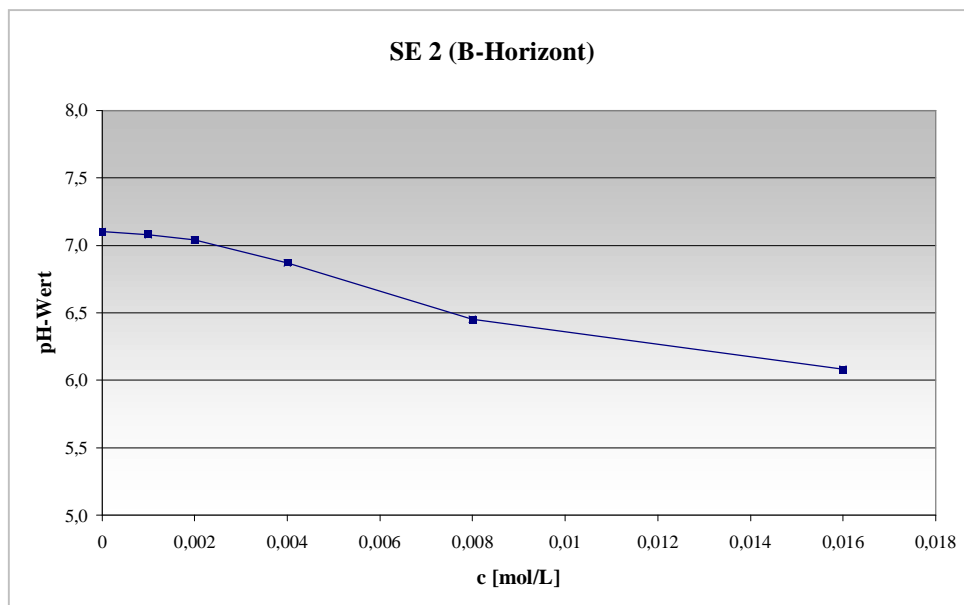


Abb. 4.2-5 Puffervermögen der Bodenprobe SE 2 nach Zugabe von HCl in verschiedenen Konzentrationen, B-Horizont



Durch Verwitterung entstehen auf dem Gestein sehr kalkhaltige, geringmächtige Böden mit humosen Oberboden [48-51] (Abbildung 4.2-4). Dabei benötigt die Bildung von 20 cm Boden

etwa 2 m Kalkstein. Der vorherrschende Bodentyp Rendzina (aus dem Polnischen: „Rauschen der Steine am Pflug“) zeichnet sich aufgrund seines hohen Kalkgehaltes durch ein gutes Puffervermögen aus. In Abbildung 4.2-5 wird sichtbar, dass nach Zugabe von HCl in verschiedenen Konzentrationen zur untersuchten Bodenprobe die H^+ -Ionen der Salzsäure durch das im Boden enthaltene $CaCO_3$ sehr gut abgepuffert werden (Reaktion nach 4.2-a).

Nach der zuvor beschriebenen Probenvorbehandlung der Gesteins- und Bodenmaterialien wurden diese nachfolgend experimentellen Untersuchungen zur sequentiellen Extraktion unterzogen.

5 Probenvorbereitung und Analyse

5.1 Extraktionsbedingungen und Durchführung der ausgewählten Verfahren

Zunächst wurde von jeder Probe ein Königswasseraufschluss durchgeführt und der Pseudototalgehalt der untersuchten Elemente bestimmt. Den Proben wurde dazu 28 mL Königswasser zugesetzt. Der Aufschluss erfolgte unter Verwendung einer Mikrowelle in druckgesteuerten Bomben. Benutzt wurde dazu das Gerät „MDS-2000“ der Firma CEM. Die aufgeschlossenen Proben wurden mit verdünnter HNO_3 auf 100 mL aufgefüllt. Ein wesentlicher Vorteil des Königswasseraufschlusses gegenüber einem Totalaufschluss mit sehr starken Säuren besteht vor allem in seiner einfacheren Handhabbarkeit.

Die Durchführung der sequentiellen Extraktion erfolgte analog des allgemeinen Schemas in Abbildung 2.2-1.

Tab. 5.1-1 Verwendete Extraktionsmittel im modifizierten Verfahren nach Tessier

Extraktionsschritt	Extraktionsmittel
austauschbar	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, pH 7, 1 mol/L
reduzierbar	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in 25% iger CH_3COOH , 0,04 mol/L
oxidierbar	HNO_3 , 0,02 mol/L; H_2O_2 , pH 2, 30% ig; NH_4ac in 20% iger HNO_3 , 1 mol/L
königswasserlöslich	Königswasser

Zu Beginn der Extraktion wurde von jeder Probe 1 g möglichst genau eingewogen. Die analysierten Konzentrationen wurden im Anschluss an die Messung auf die exakte Einwaage bezogen. Von den Proben, die im Verlauf der Extraktion geteilt werden sollten, wurde eine Anfangseinwaage von 2 g veranschlagt. Die Volumina der Extraktionsmittel wurden der

Probenmenge angepasst. Die Extraktion wurde unter den nachfolgend aufgeführten Bedingungen durchgeführt.

Schritt A: austauschbar

Zu jeder Probe wurden 8 (16) mL des Extraktionsmittels zugegeben. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur im Horizontalschüttler bei 300 U/min geschüttelt und im Anschluss daran 10 min bei 6000 U/min zentrifugiert. Nach Abnahme der Extraktionslösung wurde der Feststoff mit 5 (10) mL entionisiertem Wasser gewaschen, die Suspension wiederum zentrifugiert und das Waschwasser verworfen. Der feste Rückstand wurde bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet und nach Massekonstanz wurde die Auswaage bestimmt. Diese bildete gleichzeitig den Wert der Einwaage für den nachfolgenden Extraktionsschritt.

Schritt B: reduzierbar

Zum übrigen Feststoff aus Schritt A wurden 20 mL des Extraktionsmittels zugegeben. Dabei zeigte sich beim Dolomitgestein bereits bei Raumtemperatur eine heftige Reaktion. Die Extraktion erfolgte bei 95 °C im Schüttelwasserbad (Dauer 1 h). Dabei war bei den Proben SE 2 bis SE 4 ein kontinuierliches Sprudeln zu beobachten. Nach dem Abkühlen der Suspension und anschließendem Zentrifugieren der Proben wurde die Extraktionslösung abgenommen und analog Schritt A verfahren.

Schritt C: oxidierbar

Zum übrigen Feststoff aus Schritt B wurden zunächst 3 (1,5) mL HNO₃ gegeben und anschließend über einen Zeitraum von 4 h stufenweise 8 (4) mL H₂O₂ im Wasserbad bei 85 °C zugesetzt. Während des Zutropfens des H₂O₂ wurden die Proben kurzzeitig aus dem Wasserbad entfernt, da es zu teilweise heftigen Reaktionen der Probenbestandteile mit dem Oxidationsmittel kam. Die Lösung wurde weitestgehend eingedampft. Nach dem Abkühlen der Proben wurden 20 (10) mL NH₄ac zugesetzt und 1 h im Horizontalschüttler geschüttelt. Die Zugabe von NH₄ac verhindert die Readsorption der extrahierten Metalle auf der Feststoffoberfläche. Die Extraktionslösung wurde abgenommen und aufgrund der durch das Eindampfen erhaltenen unterschiedlichen Volumina auf 50 mL mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Die übrige Behandlung erfolgte analog der vorhergehenden Schritte.

Schritt D: königswasserlöslich

Es wurde, wie bereits am Anfang des Kapitels beschrieben, ein Königswasseraufschluss des restlichen Feststoffes aus Schritt C in der Mikrowelle durchgeführt.

Die Proben wurden bis zur Analyse bei einer Temperatur von 4 °C angesäuert im Kühlschrank in Polyethylen-Flaschen aufbewahrt.

Anhand einer willkürlich ausgewählten Probe sollte im zuvor beschriebenen sequentiellen Extraktionsverfahren der Einfluss einer zusätzlichen Unsicherheitsquelle untersucht werden. Dazu wurde beispielhaft an Probe SP 63-125 µm der Einfluss der Probenteilung auf die Gesamtunsicherheit des Extraktionsverfahrens analysiert. Die Probenteilung erfolgte gemäß des Schemas in Abbildung 5.1-1 nach jedem Trocknungsschritt.

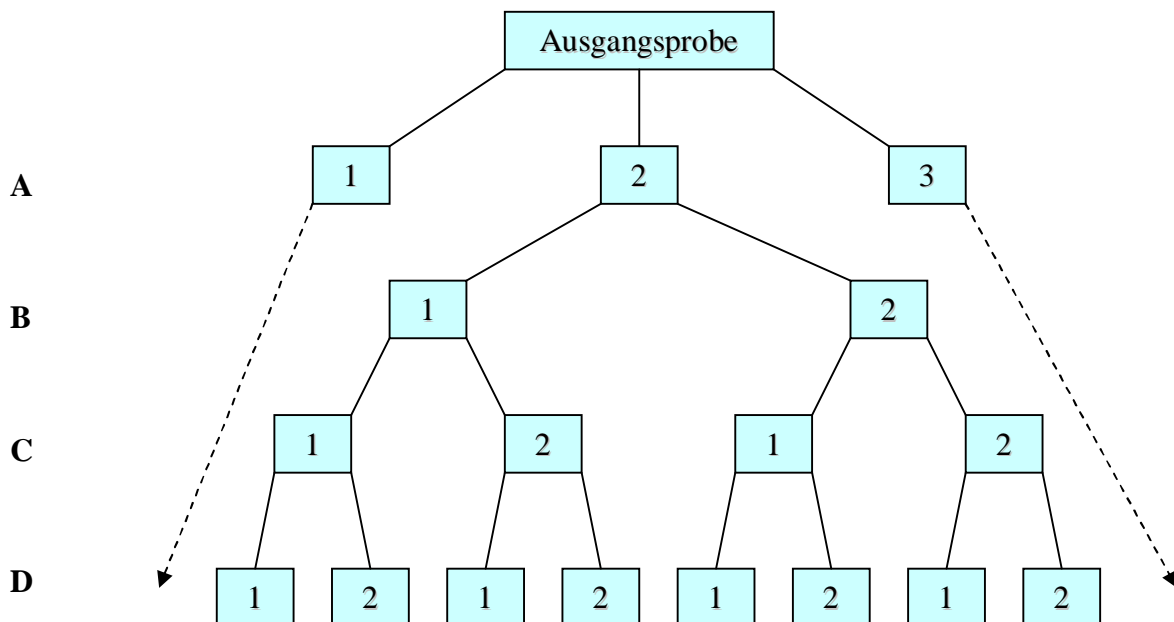


Abb. 5.1-1 Schema zur Probenteilung der Probe SP 63-125 µm im Verfahren nach Tessier

Zunächst wurden von der Ausgangsprobe stichprobenartig drei Proben mit einer Probenmenge von 2 g gezogen. Jede dieser Proben wurde nach der Extraktion und dem anschließenden Trocknen in zwei Teilproben gleicher Menge aufgespalten. Nach jedem Extraktionsschritt wurden auch die erhaltenen Teilproben wieder in zwei Unterproben geteilt. Die der Probenmenge angepassten Extraktionsvolumina sind in der Beschreibung der Extraktionsbedingungen in Klammern angegeben.

Neben dem 4-stufigen Extraktionsverfahren nach Tessier wurde ein 6-stufiges Verfahren ausgewählt, das mit geringen Abstufungen dem Verfahren nach Förstner entspricht.

Tab. 5.1-2 Verwendete Extraktionsmittel im modifizierten Verfahren nach Förstner

Extraktionsschritt	Extraktionsmittel
austauschbar	NH ₄ ac, pH 7, 1 mol/L
carbonatisch	Naac, pH 5, 1 mol/L
leicht reduzierbar	NH ₂ OH·HCl in 25%iger CH ₃ COOH, 0,5 mol/L
mäßig reduzierbar	(NH ₄) ₂ Ox, pH 2, 0,2 mol/L
oxidierbar	H ₂ O ₂ , 8,8 mol/L; NH ₄ ac, pH 2, 1 mol/L
königswasserlöslich	Königswasser

Für die Extraktion nach Förstner wurde von allen Proben eine Menge von 1 g eingewogen und wiederum die analysierte Konzentration auf die exakte Einwaage bezogen. Für die Durchführung des Verfahrens ergaben sich folgende Extraktionsbedingungen und Besonderheiten.

Schritt 1: austauschbar

Zu jeder Probe wurden 20 mL des Extraktionsmittels zugegeben. Die Suspension wurde 5 h bei Raumtemperatur im Horizontalschüttler bei 300 U/min geschüttelt und im Anschluss daran 10 min bei 6000 U/min zentrifugiert. Nach Abnahme der Extraktionslösung wurde der Feststoff mit 10 mL entionisiertem Wasser gewaschen, die Suspension wiederum zentrifugiert und das Waschwasser verworfen. Der feste Rückstand wurde bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet und nach Massekonstanz wurde die Auswaage bestimmt.

Schritt 2: carbonatisch

Zum übrigen Feststoff aus Schritt 1 wurden 20 mL des Extraktionsmittels zugegeben und die Suspension 5 h im Horizontalschüttler geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren und Abtrennen der Lösung vom Feststoff wurde analog Schritt 1 verfahren.

Schritt 3: leicht reduzierbar

Zum Feststoff aus Schritt 2 wurden 20 mL des Extraktionsmittels zugesetzt und 12 h bei Raumtemperatur im Horizontalschüttler geschüttelt. Die Suspension wurde zentrifugiert und die Extraktionslösung abgenommen. Die weitere Vorgehensweise entspricht der des Schrittes 1.

Schritt 4: mäßig reduzierbar

Es wurden 30 mL des Extraktionsmittels zum übrigen Feststoff aus Schritt 3 zugegeben. Die Extraktion erfolgte 24 h bei Raumtemperatur im Horizontalschüttler. Danach wurde die Suspension wiederum zentrifugiert und die Extraktionslösung vom Feststoff abgetrennt. Das weitere Vorgehen erfolgte analog Schritt 1.

Schritt 5: oxidierbar

Zunächst wurden 10 mL H₂O₂ dem getrockneten Feststoff aus Schritt 4 tropfenweise zugegeben. Die Proben wurden 1 h bei 85 °C im Schüttelwasserbad erhitzt und danach wurden weitere 10 mL des Oxidationsmittels zugesetzt. Da es während der Extraktion zu teilweise heftigem Sprudeln und Schäumen vor allem bei den Bodenproben sowie bei dem Dolomitgestein kam, wurde die Extraktion im Wasserbad für weitere 5 h fortgesetzt. Nach dem Abkühlen der Proben wurden 20 mL NH₄ac zugesetzt und 1 h bei Raumtemperatur im Horizontalschüttler geschüttelt. Die Proben wurden zentrifugiert und die Extraktionslösung abgenommen. Die Lösung wurde wiederum mit entionisiertem Wasser auf 50 mL aufgefüllt. Danach wurden die Proben analog Schritt 1 weiterbehandelt.

Schritt 6: königswasserlöslich

Mit dem übrigen Feststoff aus Schritt 5 wurde der bereits beschriebene Königswasseraufschluss in der Mikrowelle durchgeführt.

5.2 Analyse und Qualitätssicherung

5.2.1 Messvorbereitung und Kalibration

Im Verlauf der Extraktion wurde in den untersuchten Methoden eine Vielzahl unterschiedlicher Extraktionsmittel verwendet, die nach einem abgeschlossenen Extraktionsschritt in meist ionischer Form in zum Teil hohen Konzentrationen vorliegen. Einige dieser Ionen stellen aufgrund ihrer Menge eine potentielle Belastung für das Analysengerät dar.

Um den Eintrag einer übermäßigen Salzfracht zu vermeiden, stellte sich vor der eigentlichen Analyse der Konzentrationen der ausgewählten Elemente die Frage nach einer optimalen Verdünnung der Proben. Dazu wurden Vorversuche durchgeführt, in denen die Konzentration der im Extraktionsmittel enthaltenen Ionen durch Verdünnung schrittweise herabgesetzt und diesbezüglich die jeweils noch messbare Konzentration der Metalle ermittelt wurde.

Tab. 5.2-1 Verdünnungsfaktoren für die Analyse der Metalle mittels ICP-OES

Extraktionsmethode	Extraktionsmittel	Verdünnungsfaktor (V:V)
Königswasseraufschluss	Königswasser	10
Tessier	Mg(NO ₃) ₂	20
	NH ₂ OH·HCl	5
	H ₂ O ₂ , NH ₄ ac	10
	Königswasser	10
Förstner	NH ₄ ac	5
	Naac	10
	NH ₂ OH·HCl	5
	(NH ₄) ₂ ox	5
	H ₂ O ₂ , NH ₄ ac	5
	Königswasser	5

In bestimmten Extraktionsphasen lagen einige Metalle bereits ohne Verdünnung unterhalb der Nachweisgrenze. Dieser Fall konnte für die Optimierung der Verdünnung nicht berücksichtigt werden. Andererseits lagen die Konzentrationen in wenigen Fällen auch bei maximal möglicher Verdünnung über dem obersten Kalibrationspunkt. Für diese Proben wurden zwei verschiedene

Verdünnungen hergestellt. Als Resultat der durchgeführten Vorversuche ergaben sich in den einzelnen Extraktionsschritten die in Tabelle 5.2-1 angegebenen Verdünnungen.

Zu Beginn der Kalibration wurden Untersuchungen hinsichtlich der zu verwendenden Kalibrationsmethode durchgeführt. Entscheidend für die Wahl der Methode war hierbei der Einfluss der die zu analysierenden Metalle umgebenden Matrix. Es wurde angenommen, dass diese aufgrund verschiedenster in den vorliegenden Gesteins- und Bodenmaterialien auftretenden chemischen Verbindungen sehr komplex ist und die messbare Konzentration beeinflusst.

Eine Reihe von Vorversuchen zur wässrigen und matrixangepassten Kalibration sowie zur Standardaddition führte zu dem Ergebnis, dass eine Matrixanpassung sowohl für die ausgewählten Gesteinsmaterialien als auch für die Bodenproben notwendig war. Die Kalibrationsproben wurden deshalb nach Zusatz der zu analysierenden Elemente mit dem im jeweiligen Schritt verwendeten Extraktionsmittel in den in Tabelle 5.2-1 angegebenen Verdünnungen aufgefüllt. Bedingt durch den Einfluss der Matrix auf die Analyse musste für jedes Extraktionsmittel eine entsprechend neue Kalibration durchgeführt werden.

Im Anschluss an die Untersuchungen zur Kalibrationsmethode wurde für jedes Element ein Kalibrationsbereich festgelegt. In Tabelle 5.2-2 sind die Konzentrationsbereiche dargestellt.

Tab. 5.2-2 Konzentrationen der Kalibrationslösungen in mg/L

Element	Kal 0	Kal 1	Kal 2	Kal 3	Kal 4	Kal 5	Kal 6
Zn	0	0,05	0,1	0,5	1	5	10
Pb	0	0,5	1	5	10	25	50
Ni	0	0,01	0,1	0,5	1	5	10
Fe	0	0,01	0,1	0,5	1	5	10
Cr	0	0,05	0,1	0,5	1	5	10
Si	0	0,01	0,1	0,5	1	5	10
Ca	0	0,5	1	5	10	25	50
Cu	0	0,05	0,1	0,5	1	5	10
K	0	0,05	0,1	0,5	1	5	10

Den untersten Kalibrationspunkt stellt die Blindlösung dar, die nur das Extraktionsmittel in der in Tabelle 5.2-1 angegebenen Verdünnung enthält. Oberster Kalibrationspunkt ist bei allen Elementen die maximale Konzentration, die noch im linearen Bereich der Regressionsgerade liegt.

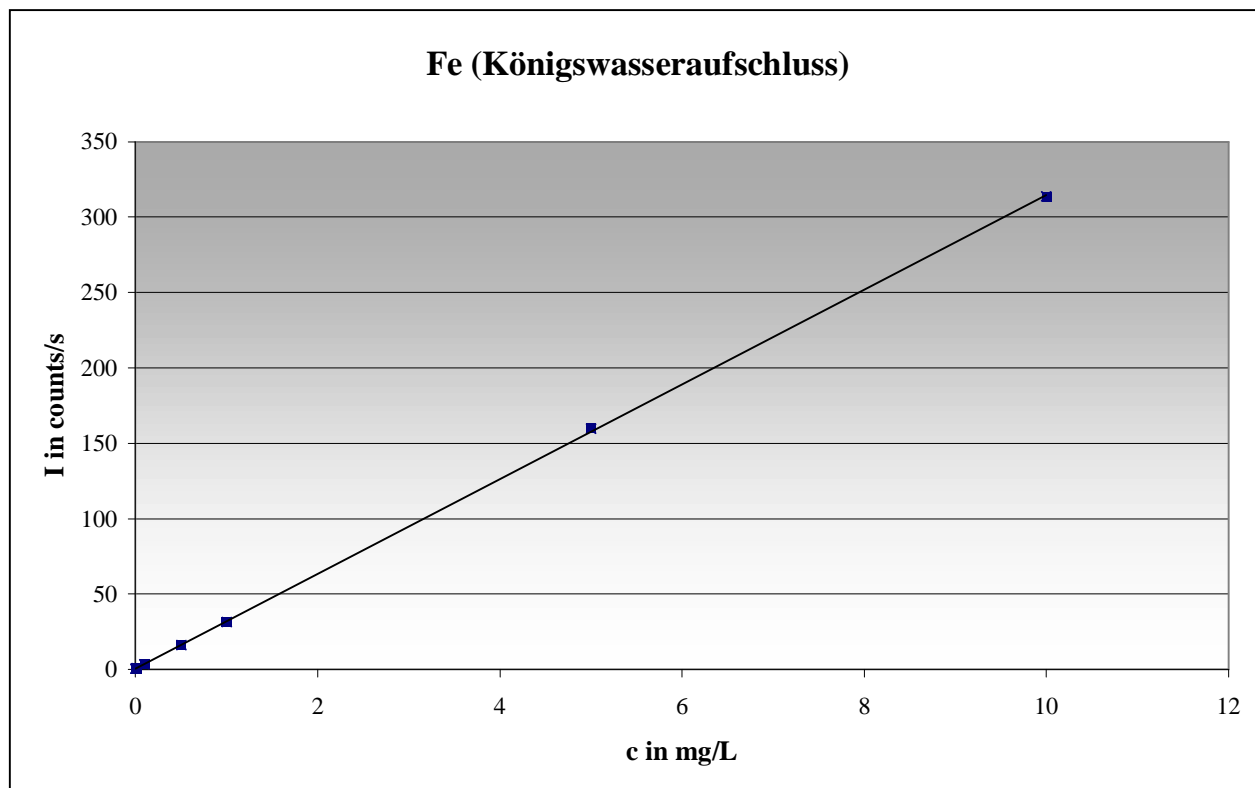


Abb. 5.2-1 Beispiel: lineare Kalibrationsfunktion für Fe, Königswasseraufschluss

5.2.2 Analysenmethode und Messung

Die Analyse der Metalle in den verdünnten Extraktionslösungen erfolgte mittels ICP-OES. Diese Methode ermöglicht die simultane Analyse anorganischer Hauptbestandteile und Spurenelemente in angesäuerten, wässrigen Matrices [52]. Verwendet wurde das Gerät Maxim I der Firma Fison Instruments / ARL.

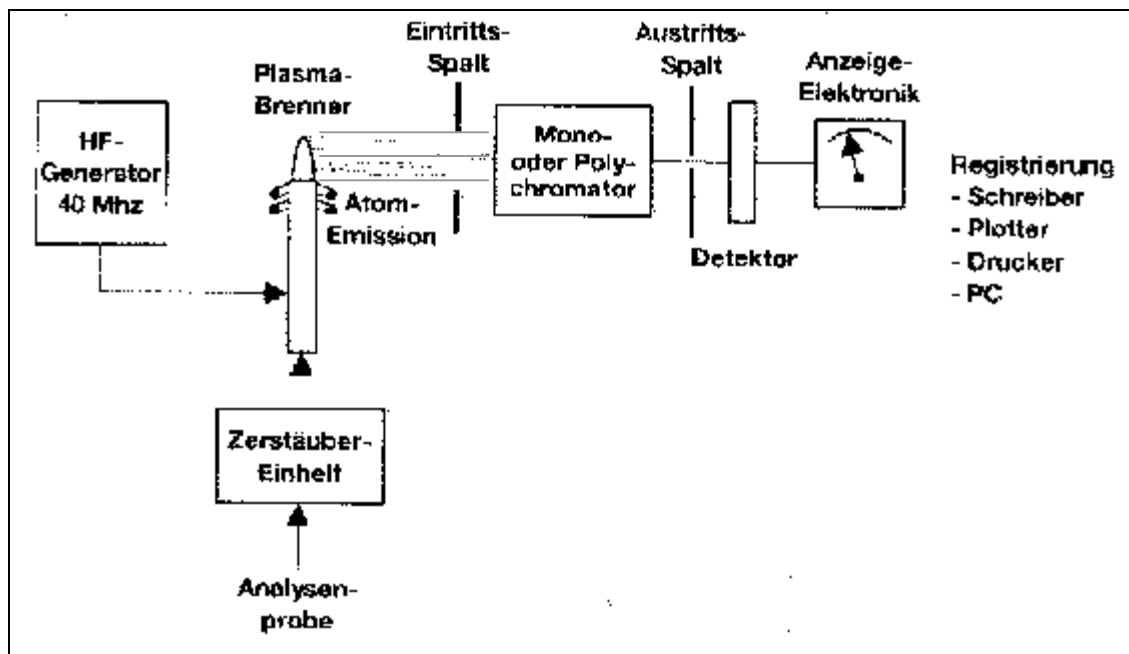


Abb. 5.2-2 Allgemeines Schema eines ICP-OES-Spektrometers [53]

Das Prinzip der Messung basiert auf der Atomisierung einer wässrigen Probe unter Verwendung eines induktiv gekoppelten Plasma und der dadurch angeregten Aussendung eines für ein Element typischen Emissionsspektrums (siehe Abbildung 5.2-2 und 5.2-3) [53].

Zunächst wird die Probenlösung über ein pneumatisches Zerstäubersystem in ein induktiv gekoppeltes Plasma eingebracht. Das induktiv gekoppelte Plasma ist ein im Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas (Argon), das Temperaturen zwischen 5.000 und 8.000 K aufweist. Die in der Probenlösung enthaltenen Elemente werden dabei atomisiert und zur Lichtemission angeregt. Das emittierte Licht wird anschließend über einen Polychromator in elementspezifische Wellenlängen zerlegt (Tabelle 5.2-3) und die Lichtintensität mittels Photomultipliern detektiert. Die Lichtintensität (counts/s) ist proportional der Menge der im Plasma angeregten Atome [52-56].

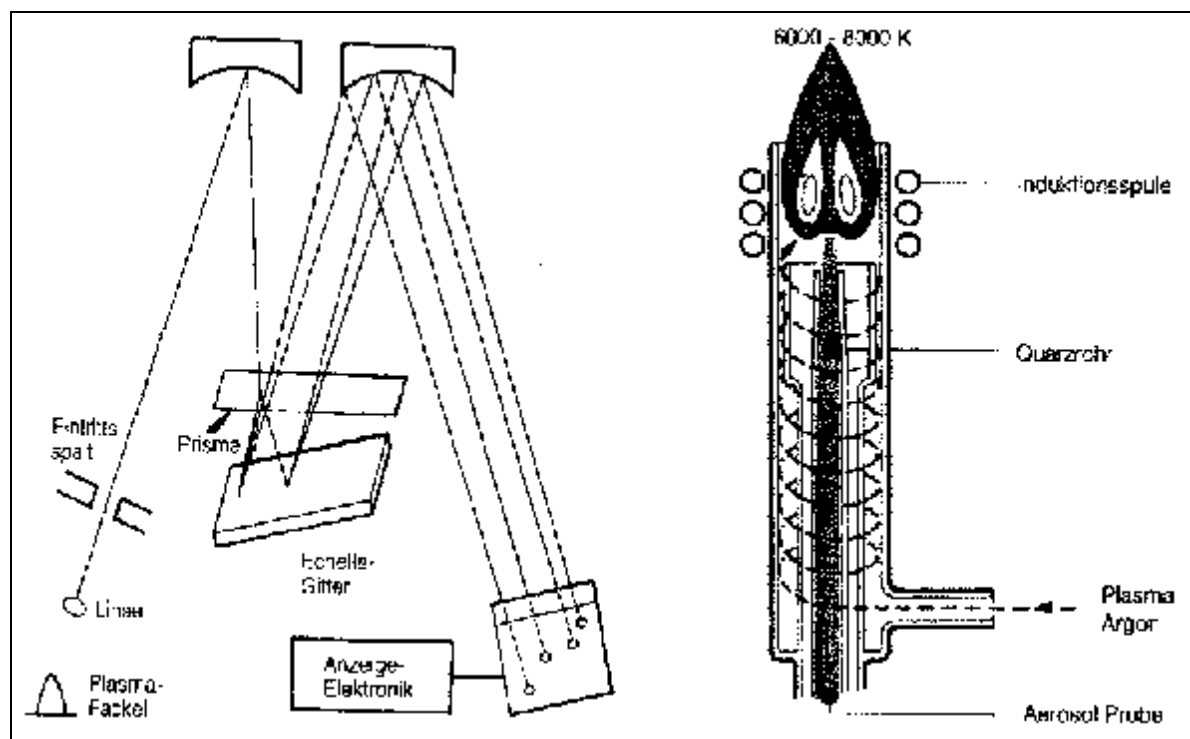


Abb. 5.2-3 Polychromator und Plasmafackel

Tab. 5.2-3 Messwellenlängen

Element	Charakteristische Wellenlänge in nm
Zn	206,198
Pb	220,355
Ni	221,647
Fe	259,939
Cr	267,716
Si	288,158
Ca	317,934
Cu	324,754
K	766,488

Die Messmethode wurde für die Analyse der in dieser Arbeit relevanten Metalle ausgewählt, da eine Bestimmung der neun ausgewählten Metalle simultan in weniger als einer Minute möglich ist. Weiterhin stellt der große lineare Messbereich über drei bis vier Dekaden einen erheblichen Vorteil für die Analyse der oft sehr unterschiedlichen Konzentrationen der Elemente in den Probenlösungen dar.

Die Auswahl der Elementpalette erfolgte zum einen nach der Relevanz des Auftretens im Untersuchungsgebiet. Für die Uranerzbergbauregion um Ronneburg sind besonders das hauptsächlich als Pyrit vorliegende Fe und dessen Begleitelemente Cu und Ni von Bedeutung für die Untersuchungsziele dieser Arbeit. Eine entscheidende Rolle in der Blei- und Zinkerzbergbauregion Žerjav in Slowenien spielen die Elemente Zn, Pb und Ca. Nähere Ausführungen über Vorkommen und Relevanz der genannten Metalle wurden bereits in Kapitel 4 gemacht. Zudem wurden zur Erweiterung der Elementpalette noch drei weitere Metalle (Cr, Si, K) ausgewählt, die typisch für das vorliegende Probenmaterial sind. Alle neun analysierten Metalle liegen nach der Extraktion als Kation in der Probenlösung vor und lassen sich nach Tabelle 5.2-4 in Typ A und Typ B Metall-Kationen klassifizieren [57, 58].

Metall-Kationen des Typs A zeichnen sich durch die Elektronenkonfiguration eines Edelgases aus. Die Wechselwirkungen dieser harten Säuren mit Liganden sind überwiegend elektrostatischer Art. Vorzugsweise werden in wässrigen Lösungen Komplexe mit harten Basen (Sauerstoff als Donoratom) gebildet. Zu den Typ A Metall-Kationen gehören u.a. die Alkali- und Erdalkalielemente.

Typ B Metall-Kationen besitzen zehn oder zwölf Außenelektronen. Sie werden als weiche Säuren charakterisiert und korrespondieren als solche bevorzugt mit weichen Basen (Schwefel, Iod, Stickstoff oder Chlor als Donoratom).

Tab. 5.2-4 Klassifikation der ausgewählten Elemente

Typ A Metall-Kationen	Typ A/B Metall-Kationen	Typ B Metall-Kationen
K^+ , Ca^{2+} , Si^{4+}	$Cr^{2+/3+}$, $Fe^{2+/3+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+}	Cu^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+}

Neben den genannten Typen von Metall-Kationen treten Kationen auf, bei denen es zu einer Überlagerung der für die Kationen des Typs A und B charakteristischen Faktoren kommt. Vertreter dieses Typs A/B Metall-Kationen sind die Elemente der 1., 2. und 3. Übergangsperiode mit teilweise besetztem d-Niveau.

Parallel zu den durchgeführten Analysen wurde für jedes Element im jeweils verwendeten Extraktionsmittel die Nachweisgrenze nach DIN 32 645 bestimmt [59]. Die Kenntnis der Nachweisgrenze ist in der instrumentellen Analytik von entscheidender Bedeutung, da mit abnehmendem Gehalt eines Bestandteils in einer Probenlösung der Einfluss zufälliger Abweichungen steigt. Sie stellt die Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein eines Bestandteiles dar.

Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgte direkt über die Unsicherheit des Leerwertes (Leerwertmethode). Dazu wurden in 10 Leerproben, die das jeweilige Extraktionsmittel in der in Tabelle 5.2-1 angegebenen Verdünnung enthielten, die Konzentrationen der ausgewählten Elemente analysiert. Aus den Einzelmessungen erhält man folgende Gleichung zur Berechnung der Nachweisgrenze:

$$x_{NG} = \frac{s_L}{b} \cdot t_{f;a} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \quad \text{mit } f = 9; a = 0,05 \quad (5.2-a).$$

Tab. 5.2-5 Nachweisgrenzen der analysierten Metalle für die verwendeten Extraktionsmittel in µg/L

Element	MgNO ₃	NH ₂ OH·HCl	NH ₄ ac	Königswasser	Naac	(NH ₄) ₂ ox
Zn	0,07	0,09	0,09	0,15	0,07	0,10
Pb	4,39	6,09	9,80	9,43	6,55	69,58
Ni	0,09	0,10	0,11	0,09	0,06	0,26
Fe	0,07	0,16	0,12	0,13	0,27	0,43
Cr	0,07	0,05	0,06	0,04	0,03	0,24
Si	3,86	0,44	0,40	1,52	0,22	0,11
Ca	1,13	0,71	0,85	2,97	0,87	3,72
Cu	0,15	0,11	0,14	0,14	0,07	0,16
K	1,69	1,10	2,60	8,54	1,65	88,97

Die nach Gleichung 5.2-a berechneten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 5.2-5 dargestellt. Für alle nachfolgenden Untersuchungen wurden alle Werte oberhalb der Nachweisgrenze berücksichtigt.

5.2.3 Prüfung auf Richtigkeit des Analysenverfahrens

Um systematische Fehler im angewandten Analysenverfahren auszuschließen, wurde die Richtigkeit der analytischen Messungen anhand geeigneter Referenzmaterialien überprüft. Dazu wurden ausgewählte Referenzproben zusammen mit den zu analysierenden Proben dem analytischen Prozess unterzogen. Die erhaltenen Messwerte der Referenzmaterialien wurden mit den zertifizierten Werten verglichen und auf Übereinstimmung geprüft.

Die Auswahl der Referenzproben sollte so erfolgen, dass diese in ihrer Zusammensetzung und ihrer Matrix dem zu untersuchenden Material möglichst ähnlich ist. Folgende Referenzmaterialien wurden zur Qualitätssicherung ausgewählt:

IAEA/SOIL 7	Bodenmaterial aus Oberösterreich [60]
SY-4	Gesteinsmaterial aus Canada [61]

Die Referenzproben wurden zusammen mit dem für die Extraktion ausgewählten Probenmaterial in der Mikrowelle aufgeschlossen. Eine Überprüfung der Richtigkeit war leider nur für diesen Schritt im Extraktionsverfahren möglich, da für die Extraktionsabfolge der verwendeten Verfahren kein zertifiziertes Referenzmaterial erhältlich ist.

In Tabelle 5.2-6 sind die analysierten und zertifizierten Gehalte der Referenzproben dargestellt. Die Messwerte sind dabei mit dem berechneten Vertrauensbereich angegeben. Vom zertifizierten Wert abweichende Ergebnisse sind mit blauer Schrift hervorgehoben.

Tab. 5.2-6 Analysierte und zertifizierte Gehalte der Referenzproben, Angaben in mg/kg (Fe und Ca in g/kg)

		Zn	Pb	Ni	Fe	Ca	Cu
SY-4	Messwert	78 (74-82)	10 (9-11)	14 (10-18)	-	-	9 (8-10)
	zert. Wert	93 (91-95)	10 (9-11)	9 (8-10)	-	-	7 (6-8)
SOIL-7	Messwert	107 (106-108)	77 (70-84)	23 (20-26)	27 (26-28)	185 (183-188)	14,1 (13-15)
	zert. Wert	104 (101-113)	60 (55-71)	26 (21-37)	26 (25-27)	163 (157-174)	11 (9-13)

Sowohl das Gesteinsmaterial SY-4 als auch die Bodenprobe SOIL-7 weisen im Rahmen der Vertrauensbereiche nur geringe Abweichungen (5 % für Ca und 10 % für Zn) der analysierten Gehalte gegenüber den zertifizierten Werten auf. Auf Grund der hohen Wiederfindungsraten kann ein systematischer Fehler im Analysenverfahren ausgeschlossen werden.

6 Methodische Untersuchungen zur Anwendbarkeit der sequentiellen Extraktion auf Gesteinsmaterialien

Die Anwendung sequentieller Extraktionsverfahren auf Gesteinsmaterialien ermöglicht eine umfassende Aufschlüsselung der Bindungsformen von Metallen und erlangt dabei besondere Bedeutung für den Fall, dass Gestein nach erzverarbeitenden Prozessen aufgehaldet wird und veränderten Umweltbedingungen unterliegt.

Die Untersuchung der Problematik erfolgte zum einen unter dem Gesichtspunkt der generellen Anwendbarkeit von Extraktionssequenzen, die ursprünglich für Sedimente und Böden entwickelt wurden, auf ausgewählte Gesteinsmaterialien. Hierfür wurde die Summe der Gehalte in den einzelnen Extraktionsschritten mit dem Gehalt des Königswasseraufschluss verglichen. Zum anderen wurde die Selektivität der durchgeführten Extraktionsschritte durch Erstellung von Fraktionierungsmustern und anschließendem Vergleich der Extraktionsverfahren bezüglich der extrahierten Gehalte in analogen Schritten geprüft.

6.1 Uranerzbergbauregion Ronneburg

Anhand des vorliegenden, hauptsächlich silicatischen Gesteinsmaterials wurde sowohl die Anwendbarkeit der in Kapitel 5.1 beschriebenen Extraktionsverfahren als auch deren Selektivität im Einzelnen getestet. Eine ebenfalls wichtige Rolle spielte die Untersuchung der Korngrößenabhängigkeit der extrahierten Gehalte. Dabei sollte die Frage geklärt werden, ob die ausgewählten Verfahren generell auf alle Korngrößen anwendbar sind.

Wie bereits in Kapitel 2.3 ausführlich dargelegt wurde, treten während der Durchführung sequentieller Extraktionsverfahren bestimmte Unsicherheiten auf, die sich bis zum Ende der Extraktion fortpflanzen. Aus diesem Grund wurden alternativ anhand einer Beispielprobe die Ergebnisse einer Einschnitt-Extraktion mit denen einer sequentiellen Methode verglichen und die Vor- und Nachteile dargestellt.

6.1.1 Vergleich von sequentieller und Einschnitt-Extraktion

Prinzipiell ist es möglich, eines der eingangs beschriebenen Extraktionsverfahren zum einen sequentiell hintereinander unter Verwendung ein und derselben Probe durchzuführen und zum anderen die vorgegebenen Extraktionsmittel in einzelnen voneinander unabhängigen Schritten der vor jedem Schritt neu eingewogenen Probe gleichen Ausgangsmaterials zuzusetzen [62].

Je nach Art der ausgewählten Extraktionsmethode ergeben sich dabei bestimmte Vor- und Nachteile.

Die Anwendung einer sequentiellen Extraktionsmethode eignet sich besonders für den Fall, dass nur eine geringe Menge an Ausgangsmaterial vorliegt. Eine Einwaage von etwa 1-2 g bei einer Korngröße von etwa 20 μm bis 20 mm ist für ein Verfahren mit üblicherweise vier bis acht Schritten je nach Vorschrift meist ausreichend [16, 17, 19].

Der Nachteil der Methode liegt im möglichen Verlust einer Teilprobe, beispielsweise durch unerwartet heftige Reaktionen mit dem Extraktionsmittel. Dieses Problem kann dazu führen, dass eventuell die vollständige Extraktionssequenz wiederholt werden muss. Dieses Risiko kann häufig nur durch aufwändige Vorversuche erkannt und beseitigt werden. Ebenso kann im Verlauf der Extraktion, insbesondere während der Trennung der Extraktionslösung vom Feststoff nach Beendigung eines Schrittes, festes Probenmaterial in die Extraktionslösung oder in das Waschwasser verschleppt werden. Der hierbei auftretende Fehler pflanzt sich bis zum Ende der Extraktion fort [7].

Eine Alternative zur sequentiellen Extraktion bietet die Einschnitt-Extraktion, deren Vorteil besonders in der Unabhängigkeit der Extraktionsschritte untereinander zu sehen ist. Beim Auftreten von Schwierigkeiten im Verlauf der Durchführung muss lediglich der betreffende Extraktionsschritt wiederholt werden. Nachteilig wirkt sich die relativ hohe und von der Anzahl der durchzuführenden Schritte abhängige Probenmenge aus.

Die Verwendung der Einschnitt-Extraktion anstelle der sequentiellen Methode setzt eine Selektivität der entsprechenden Extraktionsmittel für die jeweilig zu extrahierende Phase voraus. Im Hinblick auf das in der Literatur oft kritisierte Problem der Nichtselektivität von Extraktionsmitteln [6] wurde das in Kapitel 5.1 beschriebene Extraktionsverfahren in Anlehnung an Tessier [16] anhand der Probe SP 63-125 μm zum einen als sequentielle Methode und zum anderen in einzelnen Schritten durchgeführt und anschließend die Ergebnisse beider Methoden verglichen. Die analysierten Gehalte der betrachteten Extraktionsschritte wurden

dabei dem in Abbildung 6.1-1 gezeigten Schema angepasst, das einen Vergleich der Extraktionsphasen von sequentieller und Einzschritt-Extraktion erlaubt.

Schritt	Sequentiell		Einzeln
A	austauschbar (S)	↔	austauschbar (E)
B	reduzierbar (S)	↔	reduzierbar (E) = Gehalt - austauschbar
C	oxidierbar (S)	↔	oxidierbar (E) = Gehalt - austauschbar
D	königswasserlöslich (S)	↔	königswasserlöslich (E) = Gehalt – austauschbar – reduzierbar (S) – oxidierbar (S)

Abb. 6.1-1 Schema zum Vergleich von sequentieller und Einzschritt-Extraktion (Gehalt = der im entsprechenden Schritt aus der Probe extrahierte Gehalt eines Metalls)

Die nach dem genannten Schema berechneten Abweichungen zwischen den untersuchten Methoden sind in Tabelle 6.1-1 dargestellt. Fälle, in denen Abweichungen von über 50 % auftreten, sind dabei mit blauer Schrift hervorgehoben.

Tab. 6.1-1 Analysierte Gehalte nach Anwendung von sequentieller und Einzschritt-Extraktion (Gehalte von Cr, Cu und Ni in mg/kg, Fe, K und Zn in g/kg), Angabe der SD in Klammern

Schritt		Cr	Fe	K	Cu	Ni	Zn
A	sequentiell	0,04 (0,01)	0,04 (0)	0,11 (0)	0,11 (0)	0,02 (0)	1,16 (0,06)
	einzeln	0,02 (0)	0,05 (0)	0,11 (0)	0,11 (0)	0,02 (0)	0,97 (0,05)
B	sequentiell	10,03 (0,62)	1,38 (0,01)	0,10 (0)	0,05 (0)	0,03 (0)	1,76 (0,09)
	einzeln	10,47 (0,44)	1,11 (0,01)	0,16 (0)	0 (0,01)	0,03 (0)	1,86 (0,06)
C	sequentiell	4,36 (0,48)	11,03 (0,48)	0,01 (0)	0,40 (0,01)	0,09 (0)	5,83 (0,20)
	einzeln	9,39 (0,30)	6,56 (0,37)	0 (0)	0,52 (0,01)	0,08 (0)	7,10 (0,15)
D	sequentiell	97,27 (4,13)	19,96 (0,26)	4,48 (0,36)	0,25 (0,01)	0,11 (0)	33,94 (1,45)
	einzeln	60,50 (10,47)	18,14 (0,29)	3,39 (0,36)	0,21 (0)	0,07 (0)	23,27 (2,80)

In Schritt A ergeben sich erwartungsgemäß nur geringe Abweichungen zwischen den Methoden (bis zu 21,4 % für Cr). Die Ergebnisse in Schritt B bestätigen ebenfalls das dargestellte Schema. Besonders deutlich wird dies an Cr, Ni, und Zn. Die untersuchten Methoden weichen hierbei um 0 bis 22,4 % voneinander ab. In Schritt C erreichen die untersuchten Methoden für Cu, Ni und Zn mit Werten zwischen 0 und 25,1 % eine gute Übereinstimmung. Im Fall von Cr und Fe sind die Unterschiede mit 52,5 bis 87,7 % allerdings signifikant. Die Abweichungen in Schritt D sind vor allem gegenüber den ersten Extraktionsschritten zum Teil stark erhöht. Sie liegen zwischen 6,9 und 51,4 %. In allen Fällen wird durch die sequentielle Extraktionsmethode ein höherer Metallgehalt extrahiert als im Einschritt-Verfahren. Durch die sequentielle Extraktion wird die Oberfläche der Probe dahingehend verändert, dass auch Metallbindungsformen im Innern eines Partikels gelöst werden können, die in einem separaten Schritt dem Extraktionsmittel normalerweise nicht zur Verfügung stehen würden.

Im Ergebnis zeigen sich unter Berücksichtigung der Standardabweichungen und der Annahme der kleinsten berechneten Abweichung zum größten Teil keine signifikanten Unterschiede zwischen den Methoden. Die Abweichungen liegen dabei unter 15 %. Durch die Veränderung der Partikeloberfläche im sequentiellen Verfahren treten jedoch zunehmend größere Unterschiede zwischen den Methoden auf, die mit Werten über 50 % als signifikante Abweichungen zu definieren sind. Die Selektivität der Extraktionsmittel ist mit wenigen Ausnahmen gegeben, wird aber teilweise durch eine Oberflächenvergrößerung der Probe im sequentiellen Prozess beeinflusst.

Die Entscheidung für die Anwendung einer sequentiellen oder einer Einschritt-Extraktion ist folglich abhängig von der vorhandenen Probenmenge sowie der Akzeptanz auftretender Unsicherheiten, die sich im Fall der sequentiellen Extraktion nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz addieren.

Nach Auswertung dieser Ergebnisse und im Hinblick auf die Analyse der sich fortpflanzenden Unsicherheiten aus dem Extraktionsprozess wurde im Folgenden die sequentielle Methode ausgewählt und umfassend bewertet.

6.1.2 Anwendbarkeit der ausgewählten sequentiellen Extraktionsverfahren

Im Folgenden stellte sich die Frage nach der Anwendbarkeit der für diese Untersuchungen entwickelten sequentiellen Extraktionsverfahren auf Gesteinsmaterial im Allgemeinen und im Speziellen auf silicatische Proben.

Grundlegend gilt die Aussage, dass ein sequentielles Extraktionsverfahren auf ein bestimmtes zu untersuchendes Probenmaterial anwendbar ist, wenn die Summe der analysierten Gehalte aller durchgeführten Extraktionsschritte gleich dem Gehalt ist, der im sogenannten Pseudototalaufschluss mittels Königswasser ermittelt wird.

Nach der Bestimmung der Metallgehalte in jedem Extraktionsschritt wurde für jedes sequentielle Verfahren die Summe der Einzelgehalte gebildet und mit dem Gehalt des Königswasseraufschlusses verglichen.

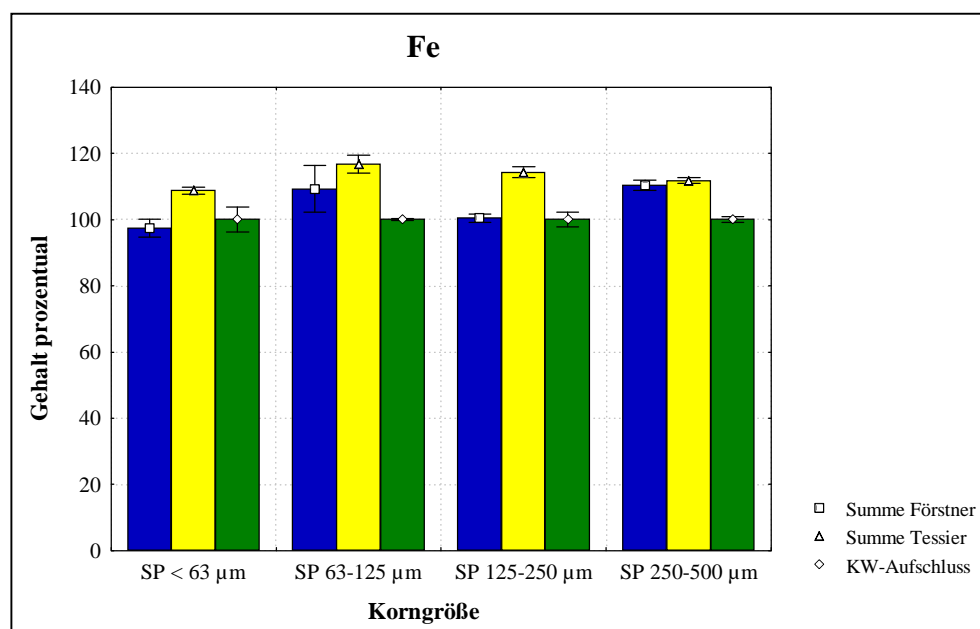


Abb. 6.1-2a Vergleich der Summe der Fe-Gehalte aller Extraktionsschritte der angewandten sequentiellen Verfahren mit dem Königswasseraufschluss

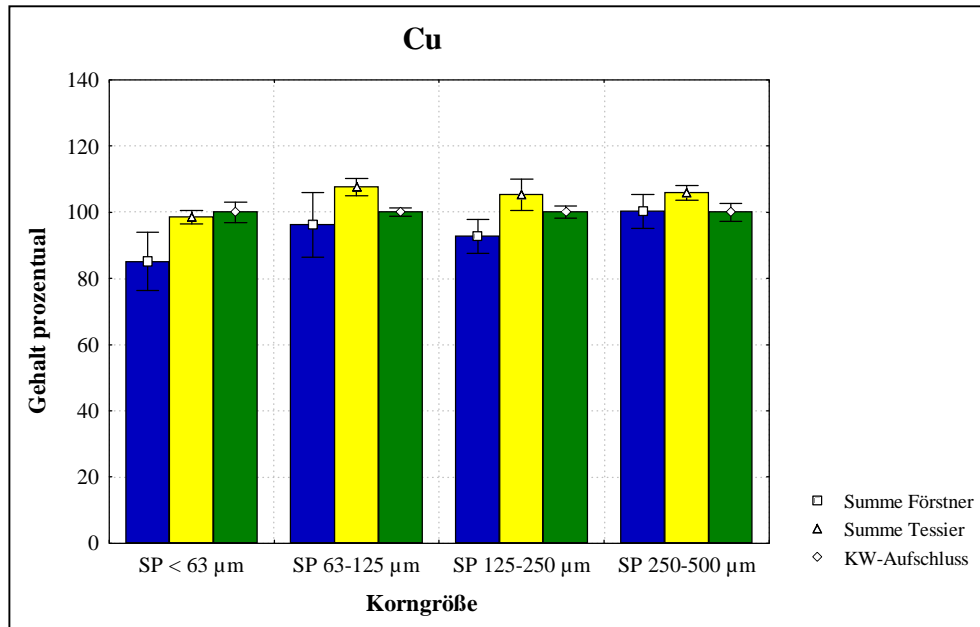


Abb. 6.1-2b Vergleich der Summe der Cu-Gehalte aller Extraktionsschritte der angewandten sequentiellen Verfahren mit dem Königwasseraufschluss

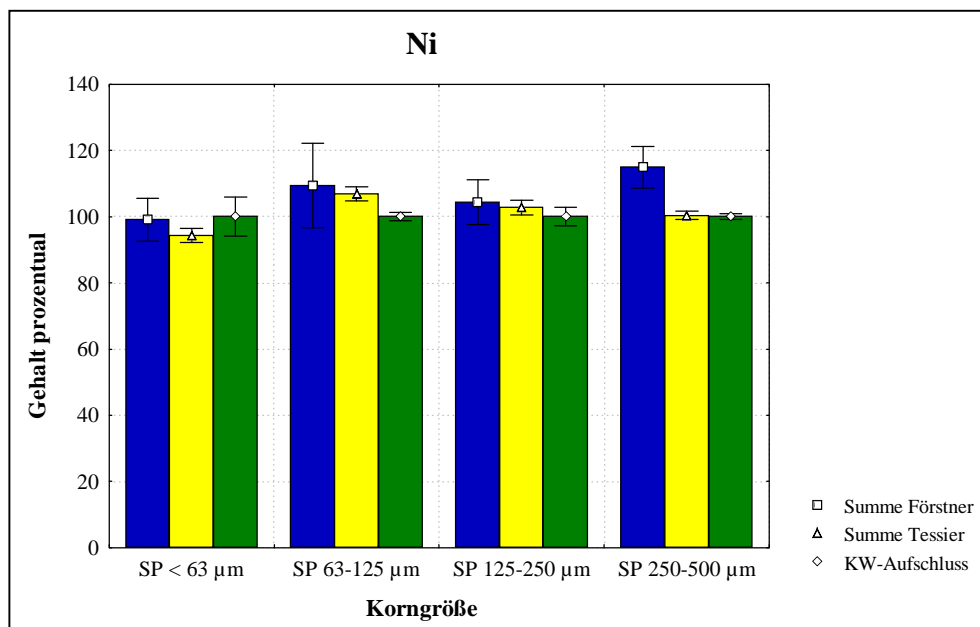


Abb. 6.1-2c Vergleich der Summe der Ni-Gehalte aller Extraktionsschritte der angewandten sequentiellen Verfahren mit dem Königwasseraufschluss

Anhand der ausgewählten Elemente Fe, Cu und Ni wird ersichtlich, dass sowohl das Verfahren in Anlehnung an Tessier als auch das nach Förstner keine signifikanten Unterschiede zu dem

Ergebnis des Königswasseraufschlusses aufweisen. Die Abweichungen der analysierten Gehalte liegen für alle Extraktionsverfahren und Elemente zwischen 0 und 15 %. Anhand dieser Vergleichbarkeit der Ergebnisse kann die Aussage getroffen werden, dass beide sequentiellen Extraktionsverfahren für das vorliegende Gesteinsmaterial des Typs Schwarzschiefer geeignet sind.

Im folgenden Kapitel soll die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse im Einzelnen für jede extrahierte Phase betrachtet werden.

6.1.3 Verteilung der Metalle innerhalb der extrahierten Phasen

Durch eine genaue Betrachtung der Elementverteilung ist es möglich, die Selektivität der verwendeten Extraktionsmittel zu überprüfen.

	Förstner			Tessier
1	austauschbar	↔	A	austauschbar
2	carbonatisch	?		
3	leicht reduzierbar (Mn-Oxide)	}	B	reduzierbar (Fe-/Mn-Oxide)
4	mäßig reduzierbar (Fe-Oxide)			
5	oxidierbar	↔	C	oxidierbar
6	königswasserlöslich	↔	D	königswasserlöslich

Abb. 6.1-3 Schema zum Vergleich der untersuchten Extraktionsverfahren

Werden mehrere Extraktionsverfahren miteinander verglichen, die mindestens einen Extraktionsschritt gemeinsam haben, so sollten die in diesen Schritten extrahierten Gehalte keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Die betreffenden Gehalte müssen folglich unabhängig vom verwendeten Extraktionsmittel für Schritte, in denen Metalle derselben

Bindungsart unter vergleichbaren Bedingungen freigesetzt werden, gleich sein. Andernfalls sind die verwendeten Extraktionsmittel für den betrachteten Schritt nicht selektiv.

Abbildung 6.1-3 zeigt, welchen Bezug die einzelnen Extraktionsphasen der untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren zueinander haben.

Zunächst soll die Verteilung der für dieses Untersuchungsgebiet relevanten Metalle Fe, Ni und Cu für jedes der durchgeführten Extraktionsverfahren im Einzelnen ausgewertet werden.

Dabei wird deutlich, dass eine unterschiedliche Verteilung der Metalle in den extrahierten Phasen für die Extraktionssequenz nach Förstner vorliegt.

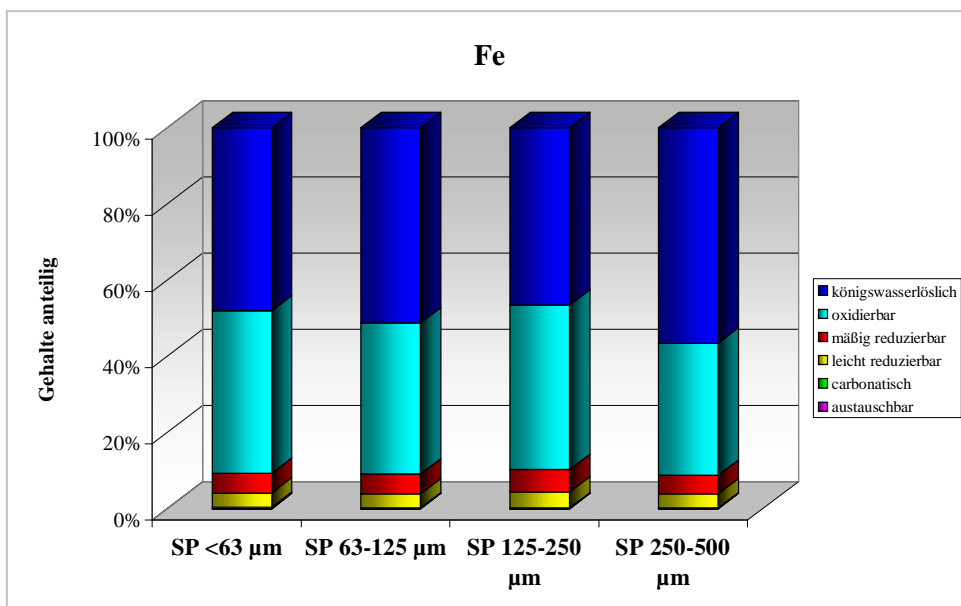


Abb. 6.1-4a Verteilungsmuster von Fe im Verfahren nach Förstner

Der Hauptanteil für Fe ist im oxidierbaren sowie im königswasserlöslichen Schritt zu finden. Dieses Ergebnis bestätigt das Vorliegen von Fe in silicatischer Bindung und als Pyrit. Der darin enthaltene Schwefel wird in der oxidierbaren Phase mittels H_2O_2 zu Sulfat oxidiert (Gleichung 6.1-b) [3, 63]. H_2O_2 zerfällt dabei zunächst durch Erwärmen in H_2O und O_2 (6.1-a). Das gebildete O_2 ist in der Lage den im Pyrit enthaltenen Schwefel zu oxidieren. In Konkurrenz zur Oxidation des Schwefels steht die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} (Gleichung 6.1-c).



Cu und Ni sind typische Begleitelemente des Pyrits. Aus diesem Grund ähneln ihre Verteilungsmuster dem des Fe. Auch diese beiden Metalle liegen im Probenmaterial in sulfidischer Form vor und werden daher in der oxidierbaren Phase aus dem Feststoff extrahiert.

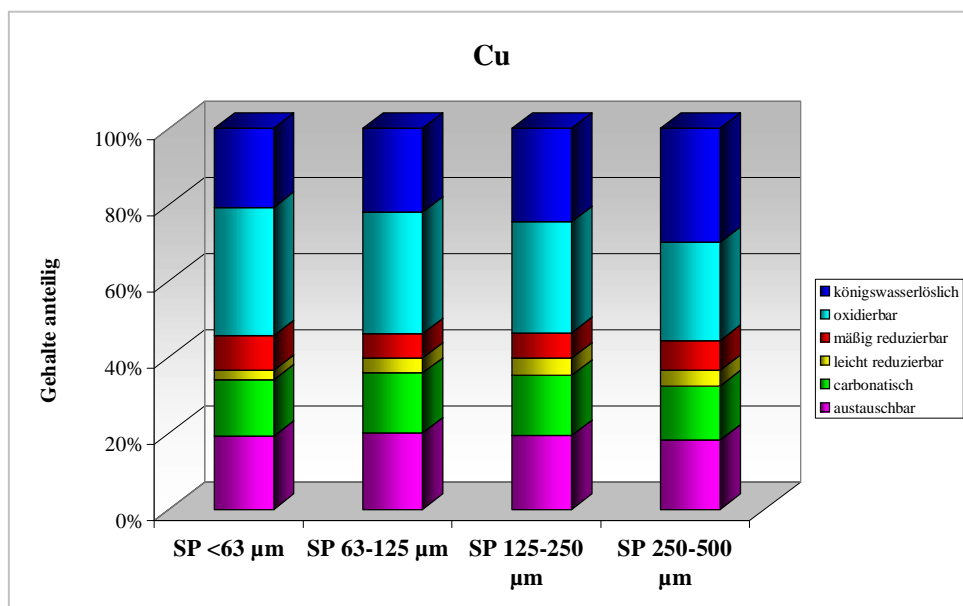


Abb. 6.1-4b Verteilungsmuster von Cu im Verfahren nach Förstner

Auffällig ist bei beiden Metallen der erhöhte mobilisierbare Anteil, für dessen Auftreten die Pyritoxidation an der Oberfläche des Haldenkörpers durch Anwesenheit von Luftsauerstoff und Regenwasser eine wahrscheinliche Ursache darstellt. Durch die gebildete Schwefelsäure werden die im Gestein vorliegenden Metalle mobilisiert und in leichter lösliche Verbindungen umgewandelt. Der hohe silicatische Anteil des Probenmaterials (ca. 68 %) bewirkt, dass ein bestimmter Teil der Metalle an Silicate gebunden vorliegt. Königswasser ist in der Lage, wenig verzweigte bzw. verkettete Silicate zu lösen und die darin gebundenen Metalle freizusetzen.

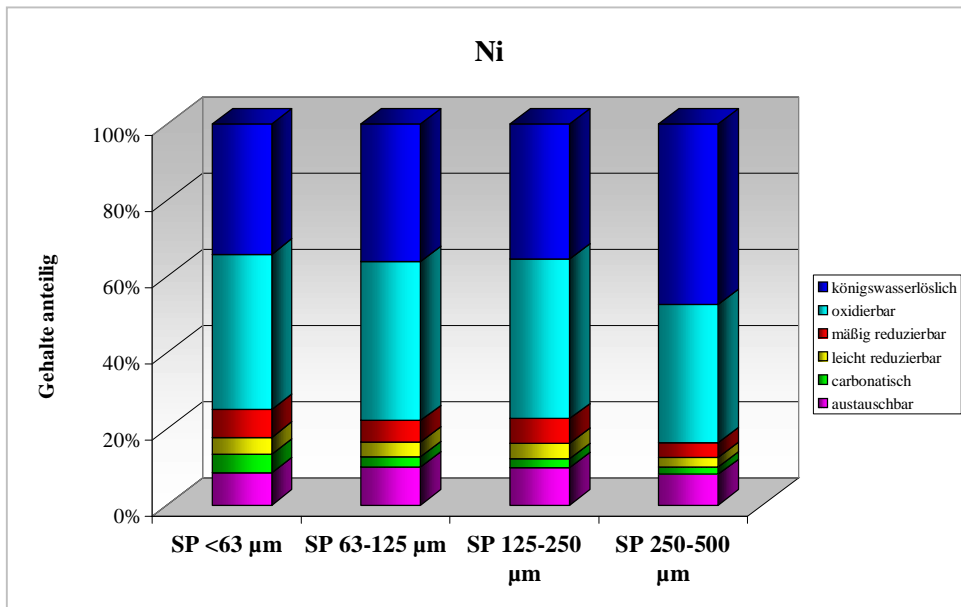


Abb. 6.1-4c Verteilungsmuster von Ni im Verfahren nach Förstner

Aus den folgenden Grafiken wird ersichtlich, dass auch bei der Anwendung der Extraktionssequenz nach Tessier der Hauptteil der Metalle im oxidierbaren sowie im königswasserlöslichen Schritt extrahiert werden.

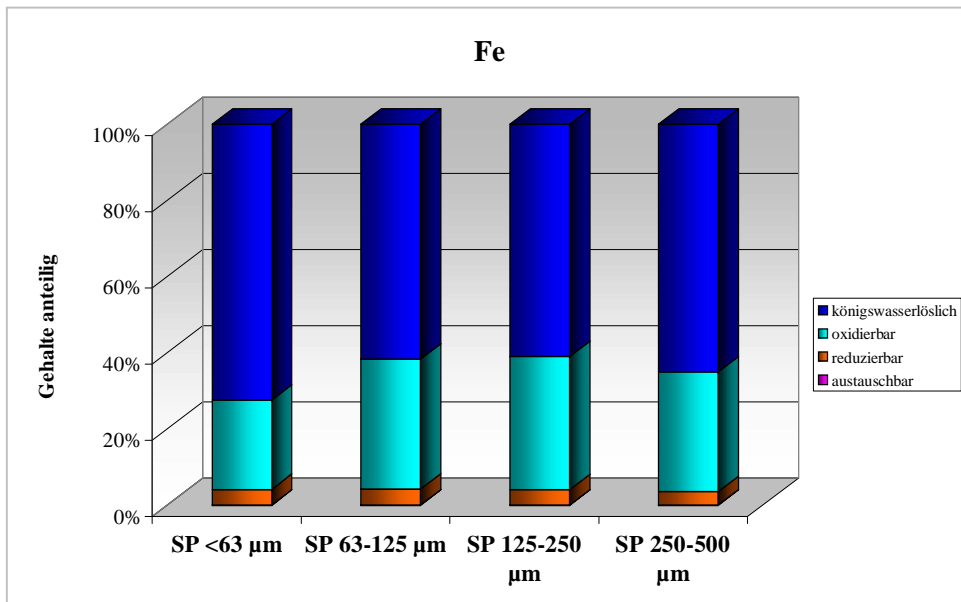


Abb. 6.1-5a Verteilungsmuster von Fe im Verfahren nach Tessier

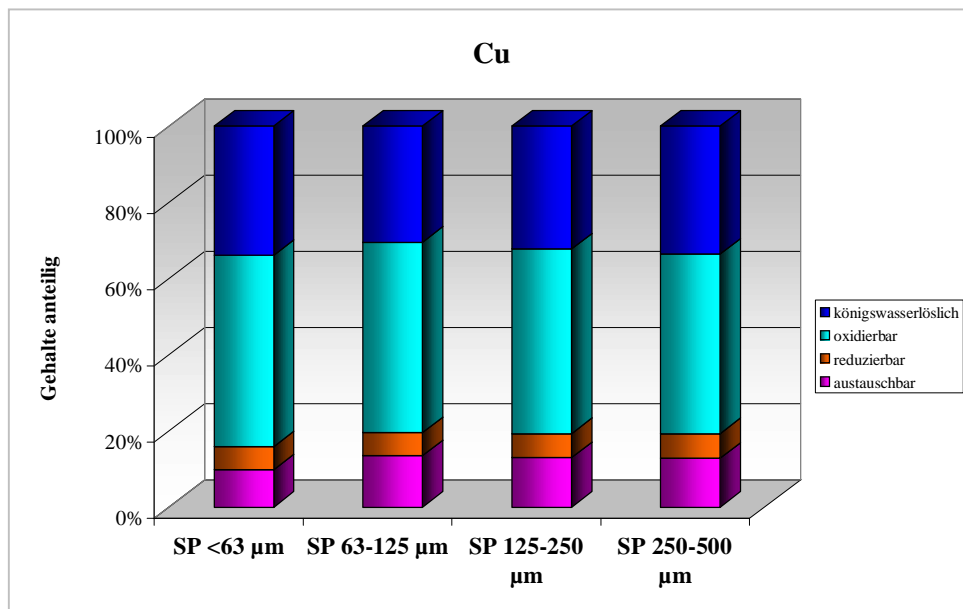


Abb. 6.1-5b Verteilungsmuster von Cu im Verfahren nach Tessier

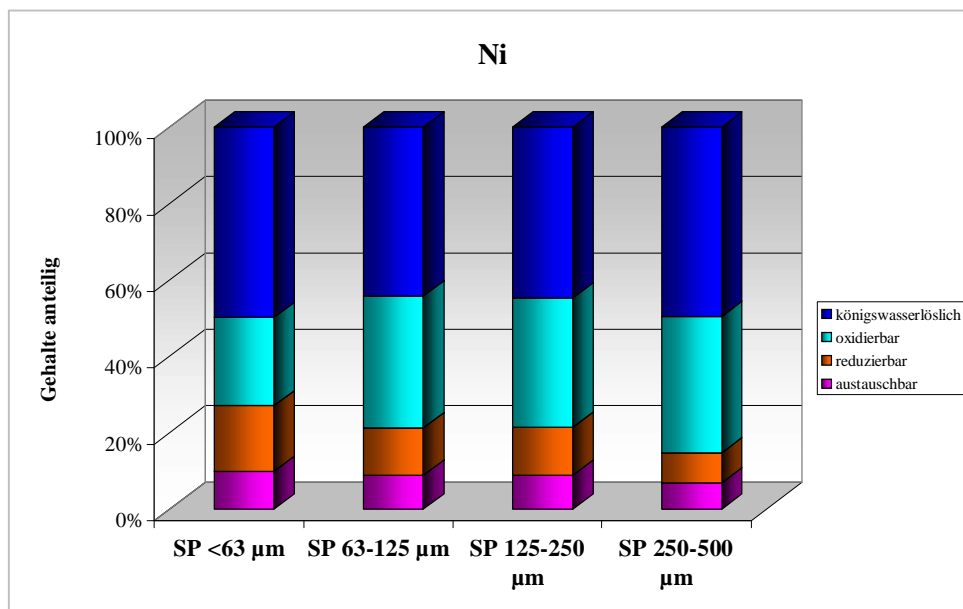


Abb. 6.1-5c Verteilungsmuster von Ni im Verfahren nach Tessier

Nachfolgend soll im Folgenden der Bezug der einzelnen Schritte des Verfahrens nach Förstner zu den analogen Schritten des Verfahrens nach Tessier untersucht werden. Hierfür wurden die analysierten Gehalte jedes Verfahrens unter Verwendung des Schemas in Abbildung 6.1-3 gegenübergestellt und bewertet.

Die Abbildungen 6.1-6a-c stellen die Gehalte der beiden Verfahren in den zueinander analogen Extraktionsphasen normiert auf das Verfahren mit dem jeweils größten Wert grafisch dar.

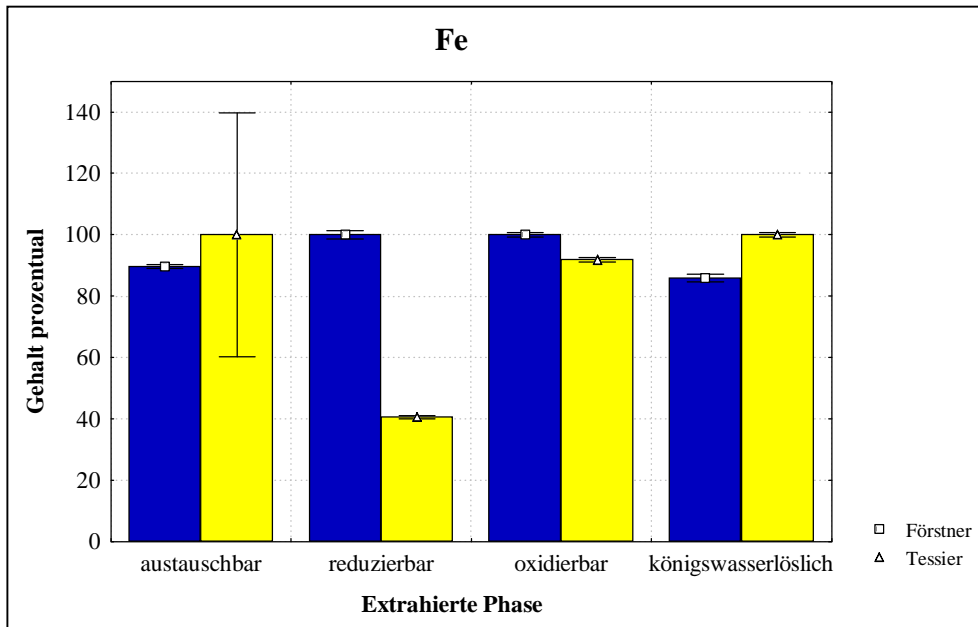


Abb. 6.1-6a Vergleich der Fe-Gehalte beider Verfahren unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Probe SP 250-500 μm)

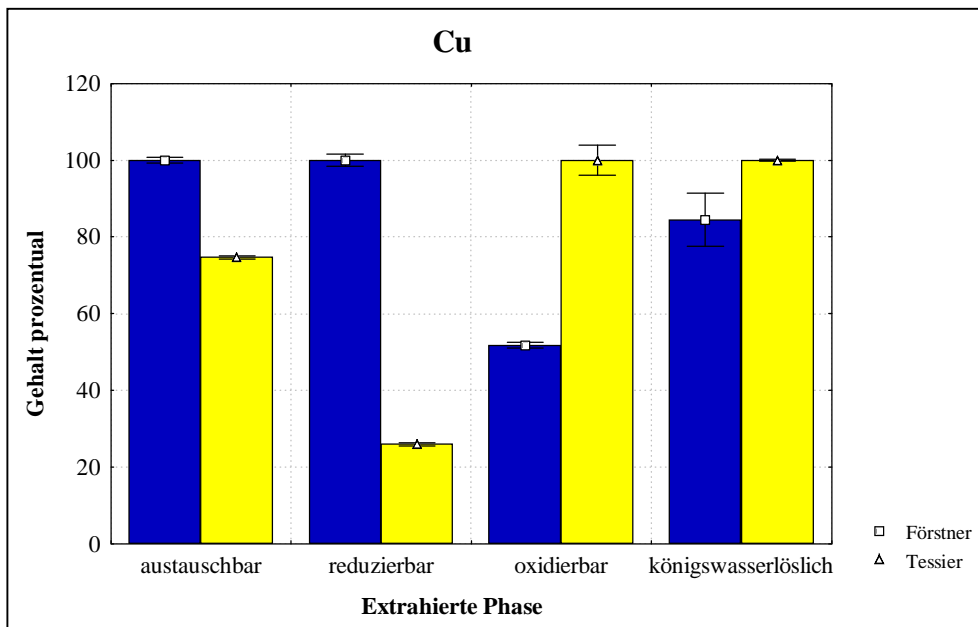


Abb. 6.1-6b Vergleich der Cu-Gehalte beider Verfahren unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Probe SP 250-500 μm)

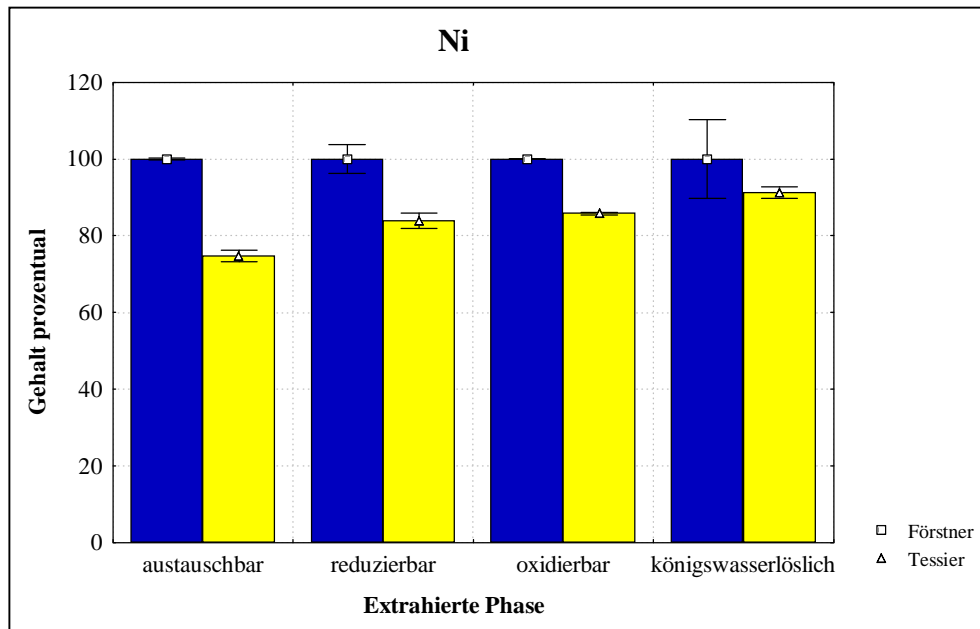


Abb. 6.1-6c Vergleich der Ni-Gehalte beider Verfahren unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Probe SP 250-500 μm)

In der austauschbaren Phase sind für Fe keine signifikanten Unterschiede zwischen den Extraktionsverfahren festzustellen. Cu und Ni weisen geringe Abweichungen bis 24 % auf.

Auch in der reduzierbaren Phase stimmen die Verfahren im Fall von Ni zu 90 % überein. Im Fall von Fe und Cu hingegen treten Abweichungen von mehr als 50 % auf. Diese signifikanten Unterschiede lassen sich auf die Tatsache zurückführen, dass sich die im Verfahren nach Förstner analysierten Gehalte in diesem Schritt aus der leicht und mäßig reduzierbaren sowie der carbonatischen Phase zusammensetzen. Zudem führt die Aufspaltung der reduzierbaren Phase in drei Teilschritte wiederum zu einer Veränderung der Partikeloberfläche, sodass im Verfahren nach Förstner stets ein erhöhter Anteil extrahiert wird. Des Weiteren lassen sich die aufgezeigten Unterschiede auf das relativ große Verhältnis von Feststoff zu Extraktionsvolumen zurückführen. Für die analogen Schritte im Verfahren nach Förstner wurde insgesamt das 3,5-fache Volumen für die gleiche Feststoffmenge verwendet.

Im oxidierbaren und königswasserlöslichen Schritt treten mit Ausnahme von Cu (oxidierbar) keine signifikanten Unterschiede zwischen den untersuchten Extraktionsmethoden auf.

Die verwendeten Extraktionsmittel sind demzufolge für diese Schritte sowie für die austauschbare Phase selektiv. Im reduzierbaren Schritt wird die Selektivität hauptsächlich von der veränderten Probenoberfläche im Verfahren nach Förstner beeinflusst.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Metalle Fe, Cu und Ni ein für das Gesteinsmaterial Schwarzschiefer typisches Verteilungsmuster aufweisen. Die Betrachtung der Extraktionsschritte beider untersuchter Verfahren im Einzelnen führte zu dem Resultat, dass analog dem Schema in Abbildung 6.1-3 in der austauschbaren sowie in der oxidierbaren und der königswasserlöslichen Phase Unterschiede von weniger als 24 % zwischen den Verfahren vorliegen und die Selektivität der Extraktionsmittel damit bestätigt werden kann. Um die leicht und mäßig reduzierbare sowie die carbonatische Phase des Verfahrens nach Förstner zusammenfassen und mit dem reduzierbaren Schritt des Verfahrens nach Tessier vergleichen zu können, muss ein angepasstes Verhältnis von Feststoff zu Extraktionsvolumen gewählt und der Einfluss der Veränderung der Partikeloberfläche durch eine erweiterte Anzahl an Extraktionsschritten berücksichtigt werden.

6.1.4 Korngrößenabhängigkeit der extrahierten Metallgehalte

Um bei der Durchführung eines sequentiellen Extraktionsverfahrens reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist die Kenntnis derjenigen Korngröße, welche die Art und Beschaffenheit des Probenmaterials in seiner natürlichen Umgebung am besten widerspiegelt, von entscheidender Bedeutung. Eine uneingeschränkte Anwendung eines ausgewählten Verfahrens ist nur dann möglich, wenn unabhängig von der Korngröße gleiche Metallgehalte in den einzelnen Schritten extrahiert werden können.

Für diese Untersuchung wurden vier Proben verschiedener Korngrößen ausgewählt und den angegebenen sequentiellen Extraktionsmethoden unterzogen.

Es wird deutlich, dass in den ersten fünf Extraktionsschritten mit Ausnahme von Fe im austauschbaren und Cu im leicht reduzierbaren Schritt die Gehalte der untersuchten Elemente mit zunehmender Korngröße geringer werden. Ursache dieser Beobachtung ist die Abnahme der dem Extraktionsmittel zur Verfügung stehenden Oberfläche. Die Verkleinerung der Partikelgröße durch Mahlen des Gesteins führt dazu, dass ursprünglich im Innern befindliche Teile einer Gesteinsprobe an die Oberfläche gebracht werden. Die Gesamtoberfläche wird durch den Mahlprozess stetig größer.

Ein völlig gegensätzliches Verhalten zeigt sich im abschließenden Königswasseraufschluss. Die Metallgehalte liegen in diesem Extraktionsschritt umso höher, je größer die Gesteinspartikel sind. Die Anwendung von Königswasser stellt eine Art von Totalaufschluss dar, bei dem anders als in den vorangegangenen Schritten Metalle nicht nur von äußeren Oberfläche extrahiert werden. Das Säuregemisch zerstört bestimmte Strukturen teilweise oder ganz. Somit werden Metalle freigesetzt, die zuvor für das Extraktionsmittel unzugänglich waren. Dabei kann es sich um Metalle aller in den vorangegangenen Extraktionsphasen auftretenden Bindungsformen sowie um königswasserlösliche Bestandteile handeln.

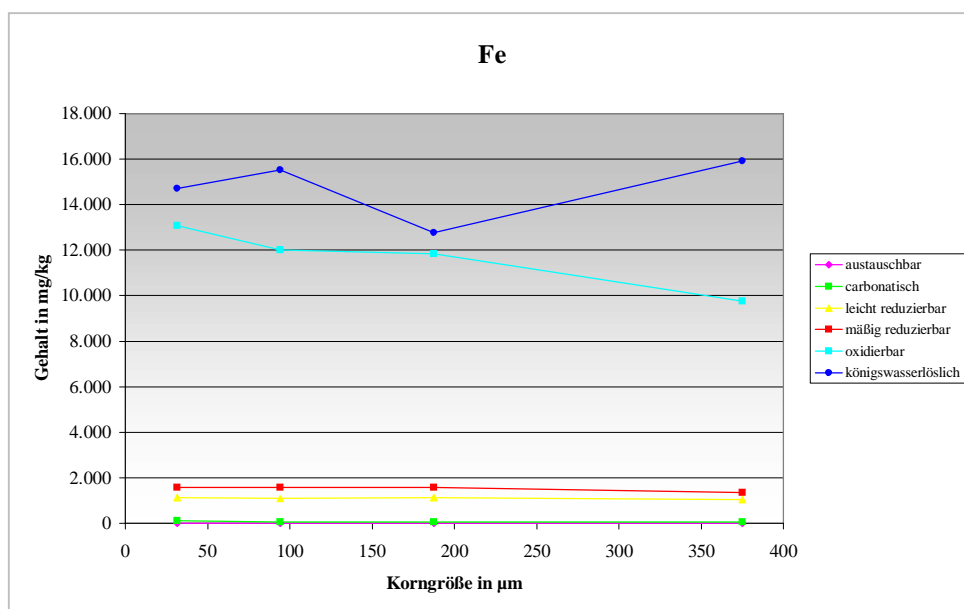


Abb. 6.1-7a Abhängigkeit der extrahierten Fe-Gehalte von der Korngröße im Verfahren nach Förstner

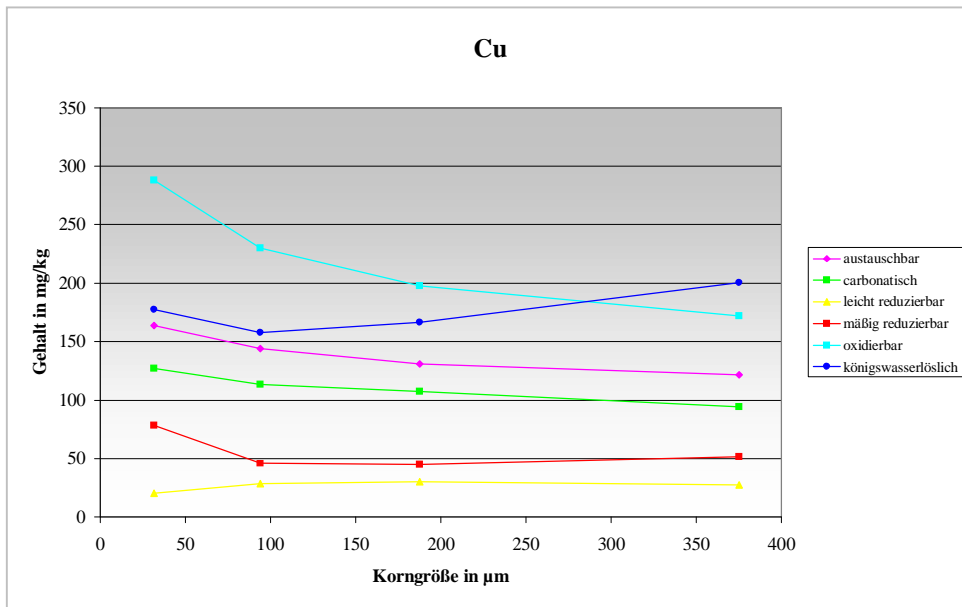


Abb. 6.1-7b Abhängigkeit der extrahierten Cu-Gehalte von der Korngröße im Verfahren nach Förstner

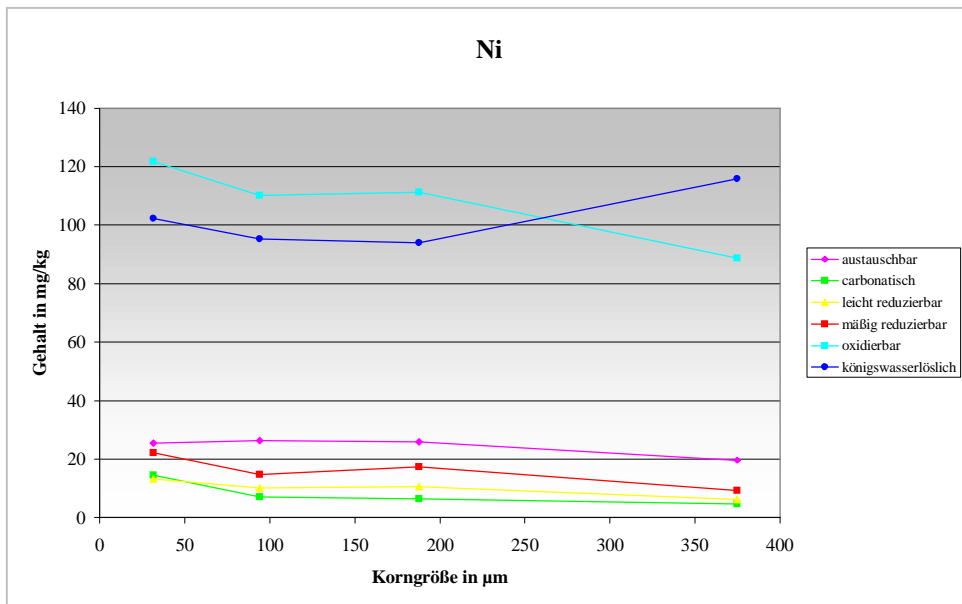


Abb. 6.1-7c Abhängigkeit der extrahierten Gehalte von der Korngröße im Verfahren nach Förstner

Tab. 6.1-2 Extrahierte Gehalte in den Proben der kleinsten und größten Korngröße (Gehalte in mg/kg), Verfahren nach Förstner

Extraktionsschritt	Korngröße	Fe	Cu	Ni
austauschbar	< 63 µm	6,63	163,86	25,42
	250-500 µm	7,00	121,57	19,63
carbonatisch	< 63 µm	131,18	127,00	14,57
	250-500 µm	55,47	94,65	4,81
leicht reduzierbar	< 63 µm	1.132,08	20,74	13,14
	250-500 µm	1.044,39	27,59	6,16
mäßig reduzierbar	< 63 µm	1.596,58	78,32	22,13
	250-500 µm	1.364,27	52,04	9,22
oxidierbar	< 63 µm	13.074,81	287,99	121,75
	250-500 µm	9.764,91	171,86	88,66
königswasserlöslich	< 63 µm	14.710,75	177,53	102,29
	250-500 µm	15.923,71	200,32	115,89

Die Untersuchung der Abhängigkeit eines analysierten Gehaltes von der Korngröße der Probe führt zu dem Ergebnis, dass das verwendete Verfahren nicht uneingeschränkt für Proben aller Korngrößen anwendbar ist. Aus den vorliegenden Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Erweiterung der Extraktion auf Proben einer Korngröße von > 500 µm eine fortschreitende Verringerung der extrahierten Gehalte mit sich bringt. Der Grund hierfür liegt in einer Verkleinerung der äußeren Oberfläche, die dem Extraktionsmittel effektiv zur Verfügung steht. Die Korngröße muss demzufolge in gültigen Extraktionsvorschriften mit dem Ziel vergleichbarer Ergebnisse die zu untersuchenden Materialien definiert werden.

6.2 Blei- und Zinkerzbergbauregion Žerjav

In Kapitel 6.1 konnte die Anwendbarkeit der untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren sowie die Selektivität der dabei verwendeten Extraktionsmittel für ein silicatisches Gesteinsmaterial bestätigt werden.

Nachfolgend sollte geprüft werden, inwieweit die Ergebnisse auf ein weiteres Gestein übertragbar sind. Für diese Untersuchungen wurde ein carbonatisches Gestein aus der Blei- und Zinkerzbergbauregion Žerjav in Slowenien ausgewählt und anhand der im Untersuchungsgebiet relevanten Elemente Zn, Pb und Ca umfassend bewertet.

6.2.1 Anwendbarkeit der ausgewählten sequentiellen Extraktionsverfahren

Zu Beginn der Untersuchungen stellte sich die Frage der generellen Anwendbarkeit der ausgewählten sequentiellen Extraktionsverfahren auf ein Gesteinsmaterial, das eine völlig andere chemische Zusammensetzung als das Material aus der Uranerzbergbauregion Ronneburg aufweist.

Hierfür wurde analog den Berechnungen in Kapitel 6.1.2 die Summe der Gehalte aller durchgeführten Extraktionsschritte gebildet und diese mit dem Gehalt des Königswasseraufschlusses verglichen.

Das für diese Untersuchungen verwendete Gesteinsmaterial setzt sich größtenteils aus carbonatischen Bestandteilen zusammen, die im Vergleich zum Gestein aus Ronneburg wesentlich leichter löslich sein sollten [51, 64-66]. Bereits die Betrachtung der residualen Feststoffmenge nach Durchführung des königswasserlöslichen Schrittes widerspiegelt sehr gut den unterschiedlichen chemischen Charakter der Gesteinsproben. So liegen nach Durchführung aller Extraktionssequenzen noch etwa 80 % der vor Beginn der Extraktion eingewogenen Masse an Feststoff in den Gesteinsproben aus dem Uranerzbergbau vor, während vom Gesteinsmaterial aus Slowenien lediglich noch ein Rest von etwa 10 % verbleibt. Der natürliche Dolomit ist im Verfahren nach Tessier zudem bereits vor dem königswasserlöslichen Schritt vollständig aufgelöst.

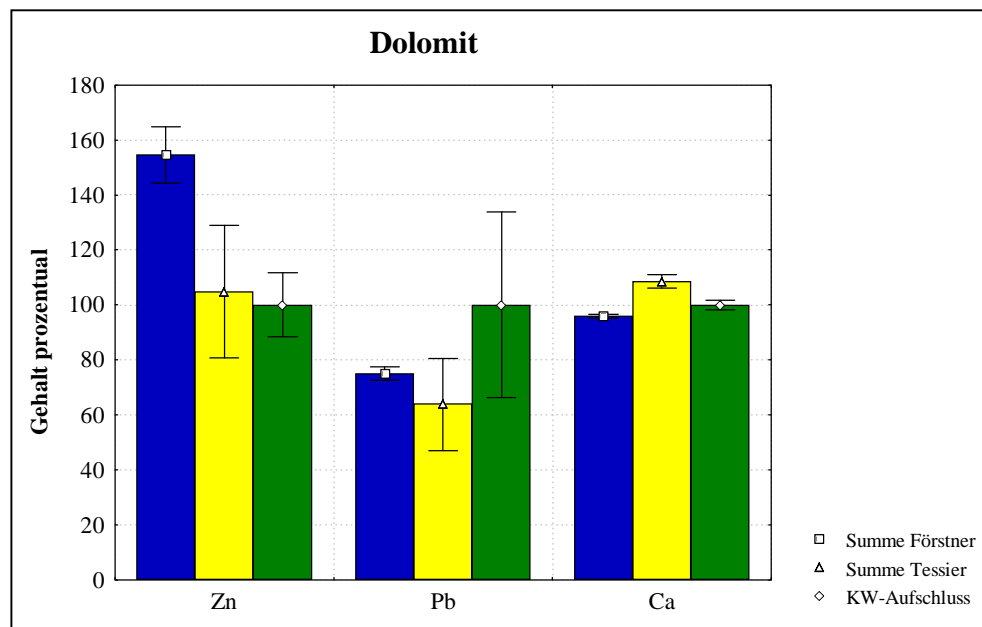


Abb. 6.2-1a Vergleich der Summe der Gehalte aller Extraktionsschritte der angewandten Verfahren mit dem Königswasseraufschluss (Dolomitgestein)

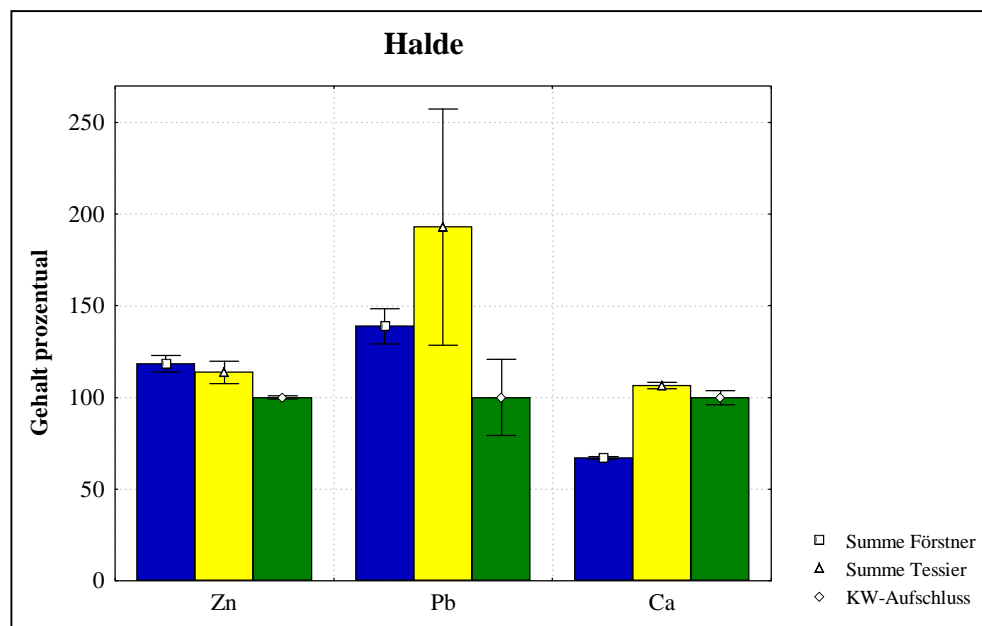


Abb. 6.2-1b Vergleich der Summe der Gehalte aller Extraktionsschritte der angewandten Verfahren mit dem Königswasseraufschluss (Haldenmaterial)

Aus der grafischen Darstellung geht hervor, dass im Rahmen der vorliegenden Ergebnisunsicherheit keine signifikanten Abweichungen zwischen den Extraktionsmethoden für Pb und Ca im Dolomitgestein und für Zn und Pb im Haldenmaterial vorliegen. Im Extraktionsverfahren nach Förstner werden aus dem natürlichen Dolomit 33 % mehr Zn extrahiert als im Königswasseraufschluss. Der extrahierte Ca-Gehalt des Haldenmaterials liegt dagegen im Verfahren nach Förstner um 28 % niedriger als im Königswasseraufschluss.

Die ausgewählten sequentiellen Extraktionsverfahren sind folglich auch für ein carbonatisches Gesteinsmaterial anwendbar, weisen jedoch bereits Abweichungen bis zu 30 % auf. Der Vergleich der Ergebnisse für die ausgewählten Gesteinsmaterialien lässt auf eine bessere Eignung der untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren für silicatische Gesteine schließen.

6.2.2 Verteilung der Metalle innerhalb der extrahierten Phasen

Im folgenden Kapitel sollte näher auf die Verteilung der Elemente innerhalb der extrahierten Phasen sowie auf die Selektivität der verwendeten Extraktionsmittel eingegangen werden.

Aus der Grafik wird ersichtlich, dass sich die Verteilungsmuster von Zn und Pb im Vergleich zu Ca bestimmte Gemeinsamkeiten aufweisen. Im natürlichen Dolomitgestein treten hohe mobilisierbare Anteile von ca. 70 % auf. Durch den Verhüttungsprozess werden Zn und Pb weitestgehend immobilisiert. Die Hauptanteile liegen dann für Zn mit 54 % in der oxidierbaren Phase und für Pb mit 55 % in der königswasserlöslichen Phase. Weiterhin treten bei beiden Metallen bestimmte mäßig reduzierbare Anteile auf. Da die Proben stets von der Oberfläche der Probennahmestelle genommen wurden, lässt sich dieser reduzierbare Anteil auf einen Eintrag von ZnO- und PbO-Staub aus Produktionsprozessen begründen.

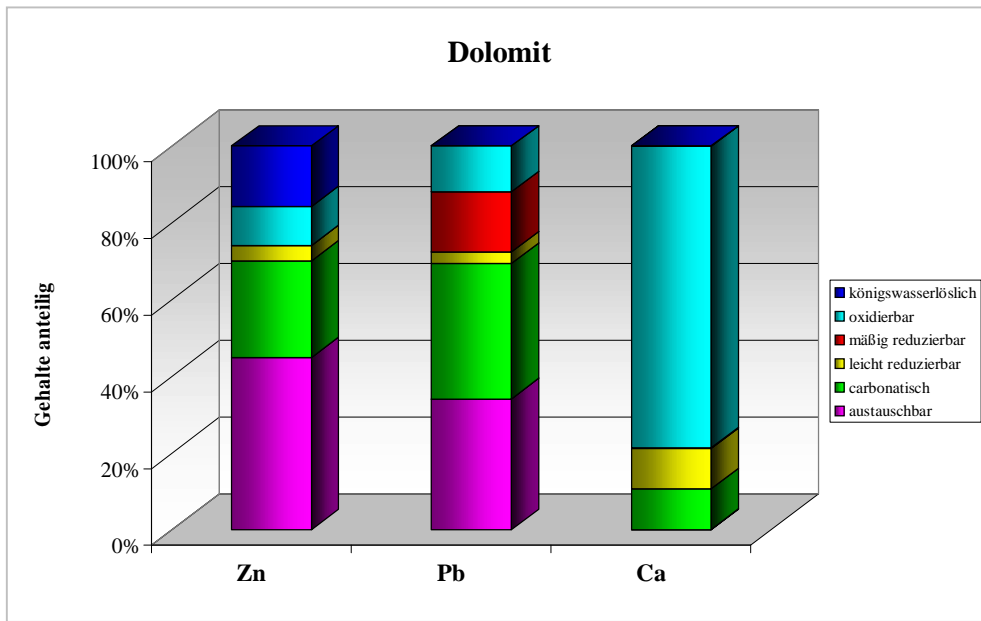


Abb. 6.2-1a Verteilungsmuster der aus dem Dolomitgestein extrahierten Metalle im Verfahren nach Förstner

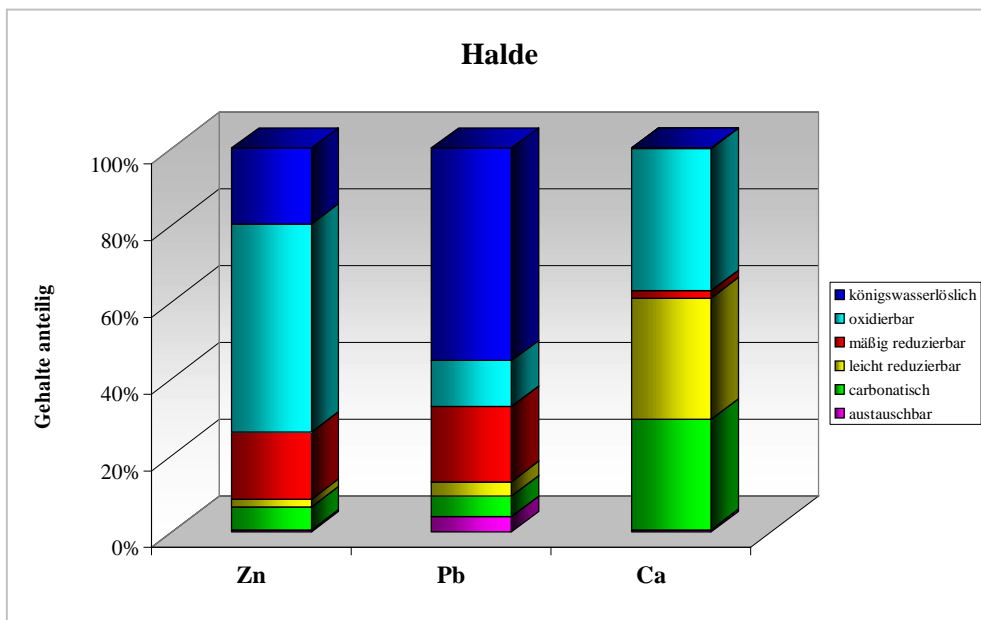


Abb. 6.2-1b Verteilungsmuster der aus dem Haldenmaterial extrahierten Metalle im Verfahren nach Förstner

Ca liegt im Wesentlichen in carbonatischer (bis zu 29 %), leicht reduzierbarer (bis zu 32 %) sowie oxidierbarer (bis zu 79 %) Bindungsform vor. Das Verteilungsmuster wird dabei nicht unerheblich von der Schwerlöslichkeit des Dolomits ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) bestimmt [51, 64-66], die durch Einbindung von Mg in das Mineral verursacht wird. Die Schwerlöslichkeit des Dolomits bewirkt, dass Ca nicht erwartungsgemäß im carbonatischen Schritt extrahiert wird. Das in diesem Schritt extrahierte Ca stammt aus der Zersetzung des Dolomits und der daraus resultierenden Bildung von Hydrogencarbonaten (siehe Gleichung 8.2-a). Dolomitisch gebundenes Ca kann dagegen erst nach Einwirkung starker Säuren oder bei erhöhten Temperaturen extrahiert werden und ist deshalb in den nachfolgenden Extraktionsschritten zu finden.

Die im sequentiellen Extraktionsverfahrens nach Tessier erzielten Ergebnisse weisen Gemeinsamkeiten zum Verteilungsmuster im Verfahren nach Förstner auf. Zn und Pb liegen im natürlichen Dolomit stark mobilisierbar vor (bis zu 89 %). Der Hauptanteil beider Metalle liegt im austauschbaren Schritt. Im Haldenmaterial findet man dagegen kaum noch mobilisierbare Gehalte an Zn und Pb. Diese Tatsache deutet wiederum auf eine Immobilisierung aufgrund von Erzverarbeitungsprozessen hin.

Ca liegt im natürlichen Dolomitgestein hauptsächlich in oxidierbarer Bindung vor (93 %). Im Haldenmaterial dagegen fällt ein hoher Anteil an reduzierbar gebundenem Ca auf (82 %). Das Bindungsverhalten des Ca wird demnach durch die Behandlung des Gesteins stark verändert.

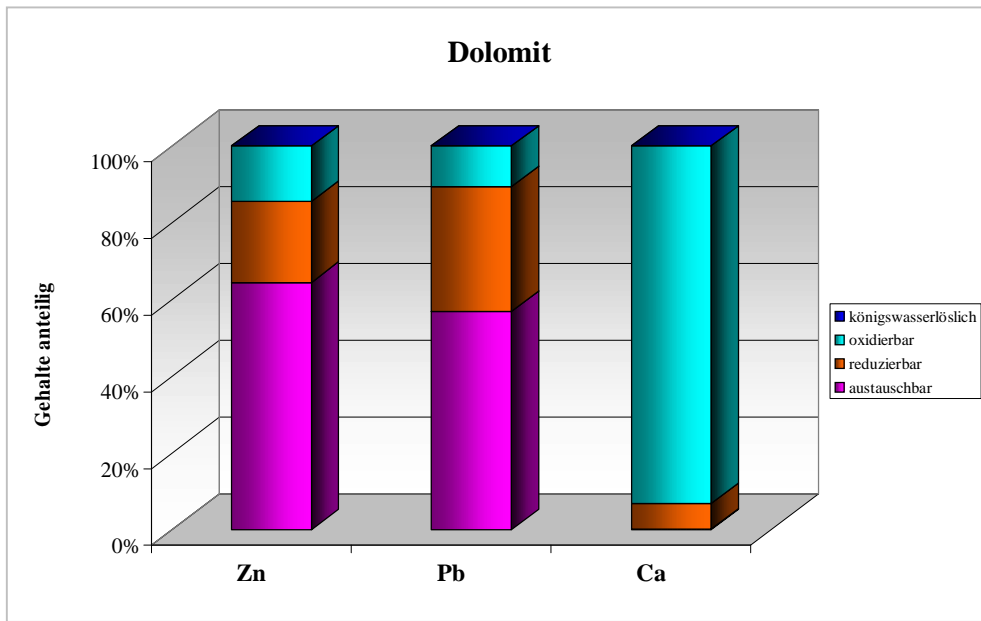


Abb. 6.2-2a Verteilungsmuster der aus dem Dolomitgestein extrahierten Metalle im Verfahren nach Tessier

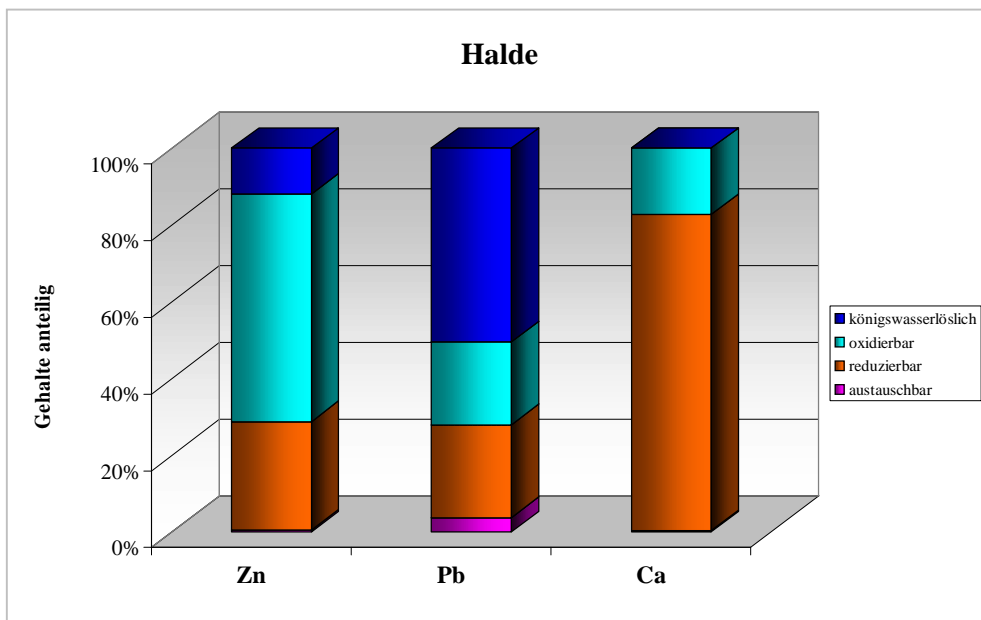


Abb. 6.2-2b Verteilungsmuster der aus dem Haldenmaterial extrahierten Metalle im Verfahren nach Tessier

Wie bereits in Kapitel 6.1.3 beschrieben, ist die Übereinstimmung von Extraktionsschritten verschiedener Verfahren, die den gleichen Bindungszustand eines Metalls charakterisieren, ein Maß für die Selektivität einer Extraktionsphase. Aus diesem Grund sollen nachfolgend unter Verwendung des Schemas in Abbildung 6.1-3 die analogen Schritte der beiden untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren gegenübergestellt und hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit bewertet werden.

Der aus dem natürlichen Dolomitgestein in der austauschbaren und oxidierbaren Phase extrahierte Zn-Gehalt erreicht für beide Extraktionsverfahren Ergebnisse, die sich im Rahmen der Standardabweichung nicht signifikant unterscheiden. Der im Verfahren nach Förstner berechnete erhöhte Gesamtgehalt an Zn (siehe Abbildung 6.2-1a) lässt sich nach Betrachtung der einzelnen Extraktionsphasen demnach auf den reduzierbaren sowie den königswasserlöslichen Schritt zurückführen. Die Abweichungen im königswasserlöslichen Schritt werden bei allen Elementen durch die vollständige Auflösung des dolomitischen Probenmaterials im oxidierbaren Schritt des Verfahrens in Anlehnung an Tessier verursacht.

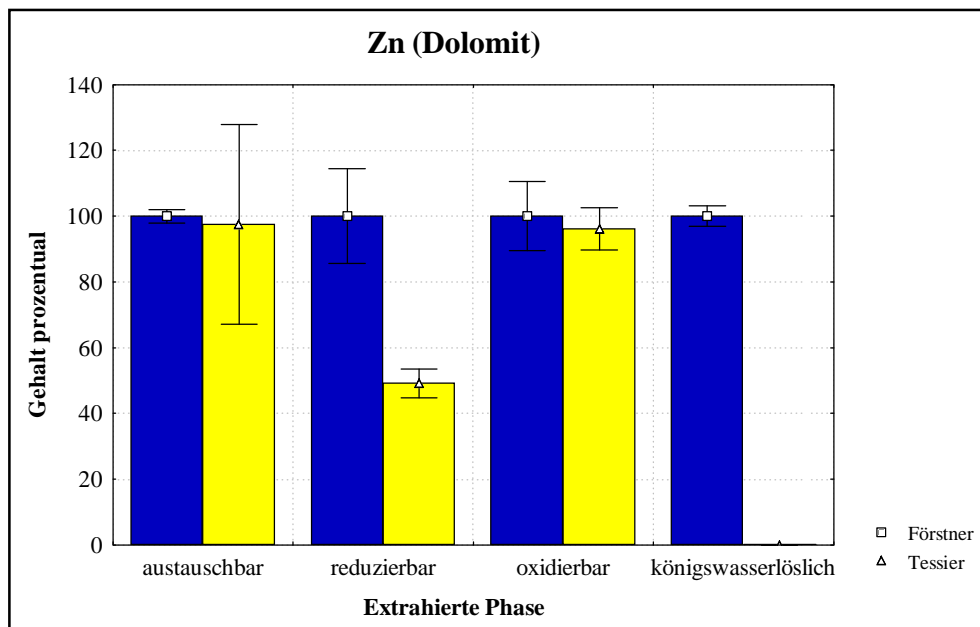


Abb. 6.2-3a Vergleich der Zn-Gehalte im Dolomitgestein unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet)

Im Haldenmaterial werden für Zn in den ersten drei Extraktionsschritten mit mehr als 84 % gute Übereinstimmungen im Rahmen der Ergebnisunsicherheit erzielt. In der königswasserlöslichen Phase unterscheiden sich die Verfahren um 24 %.

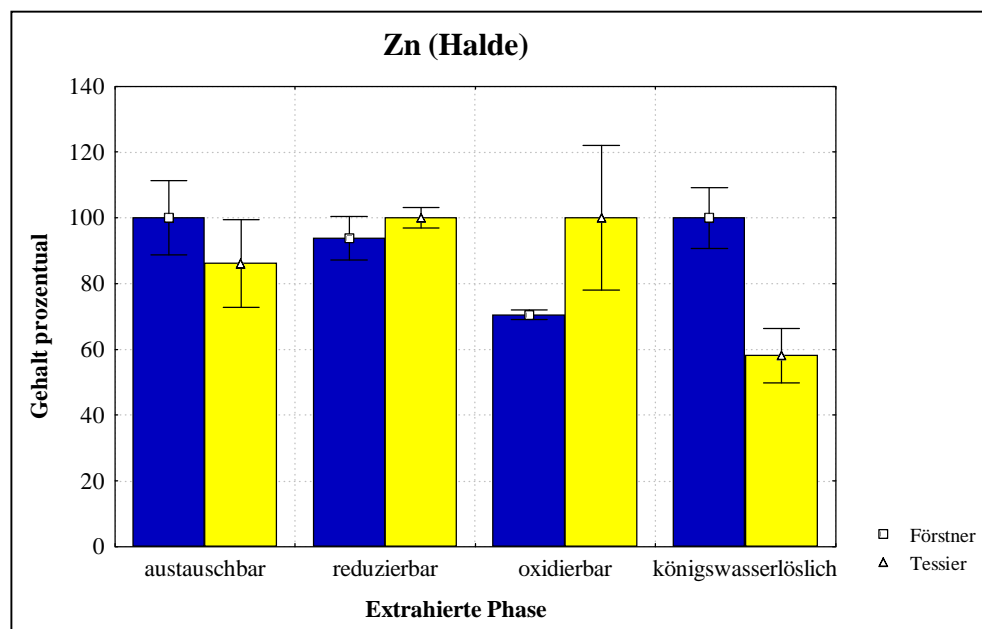


Abb. 6.2-3b Vergleich der Zn-Gehalte im Haldenmaterial unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet)

Für Pb zeigen sich für alle untersuchten Extraktionsschritte sowohl für das Dolomitgestein als auch für das Haldenmaterial gute Übereinstimmungen im Rahmen der teilweise hohen Standardabweichungen der analysierten Gehalte.

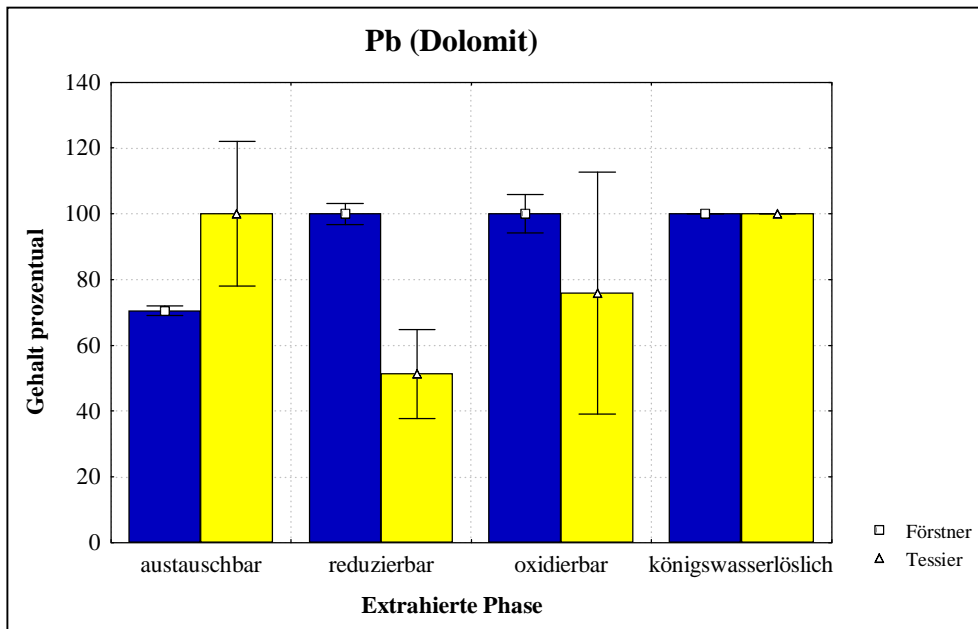


Abb. 6.2-4a Vergleich der Pb-Gehalte im Dolomitgestein unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet)

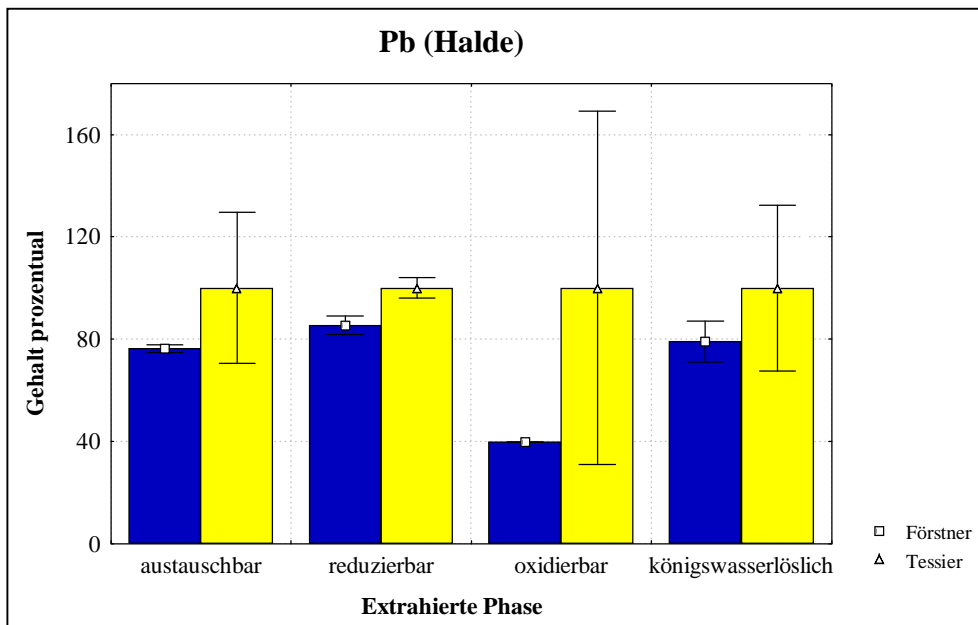


Abb. 6.2-4a Vergleich der Pb-Gehalte im Haldenmaterial unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet)

In den Abbildungen 6.2-5a-b wird deutlich, dass für Ca teilweise hohe Abweichungen mit Werten über 62 % zwischen den Verfahren vorliegen. Im Dolomitgestein bringt das Verfahren nach Tessier in der austauschbaren und oxidierbaren Phase höhere Gehalte hervor, im reduzierbaren und königswasserlöslichen Schritt wird im Verfahren nach Förstner mehr Ca extrahiert. In der Summe der Extraktionsschritte gleichen sich diese Differenzen wieder aus, sodass möglicherweise bedingt durch das chemische Verhalten des Probenmaterials eine Umverteilung von Ca innerhalb der extrahierten Phasen auftritt.

Im Haldenmaterial zeigen sich für den austauschbaren und oxidierbaren Schritt gute Übereinstimmungen über 80 %. Der erhöhte Gesamtgehalt an Ca im Verfahren nach Tessier begründet sich auf den reduzierbaren und königswasserlöslichen Schritt, wobei die reduzierbare Phase aufgrund der darin extrahierten sehr hohen Gehalte an Ca den Hauptanteil bildet.

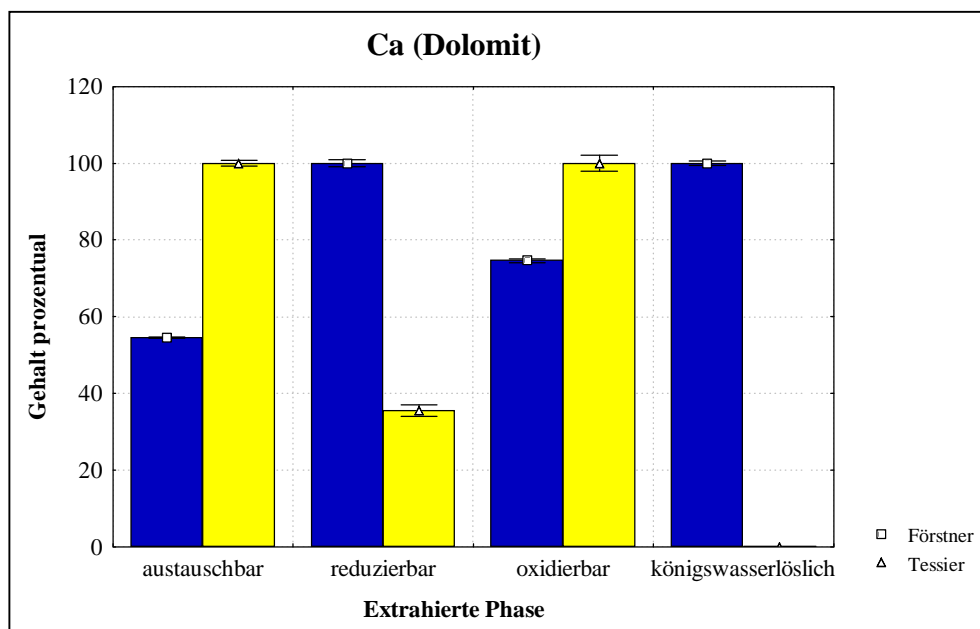


Abb. 6.2-5a Vergleich der Ca-Gehalte im Dolomitgestein unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet)

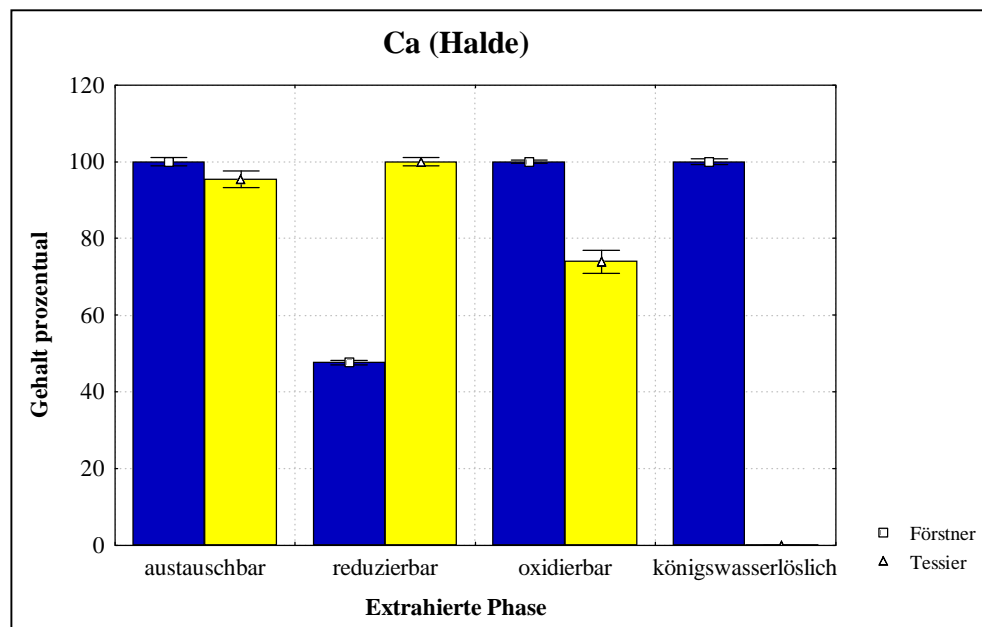


Abb. 6.2-5b Vergleich der Ca-Gehalte im Haldenmaterial unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet)

Zusammenfassend zeigt sich, dass für das untersuchte carbonatische Material ein typisches Elementverteilungsmuster vorliegt. Der Vergleich der Gehalte analoger Schritte in den sequentiellen Extraktionsverfahren führt zu dem Ergebnis, dass mit wenigen Ausnahmen eine Selektivität der verwendeten Extraktionsmittel gegeben ist. Abweichungen treten zum einen bei der Extraktion des dolomitischen Gesteins, bedingt durch die vollständige Auflösung der Probe im oxidierbaren Schritt, auf. Weiterhin lassen sich im Fall des Hauptbestandteiles Ca signifikante Unterschiede zwischen den Verfahren feststellen. Folglich sind die verwendeten Extraktionsmittel für carbonatische Gesteine in weiteren Untersuchungen genauestens auf ihre Selektivität zu prüfen und gegebenenfalls durch Chemikalien zu ersetzen, die Metalle des gleichen Bindungszustandes extrahieren und bereits in häufig angewandten Vorschriften [13, 16, 22-24] Verwendung finden.

6.2.3 Vergleich von natürlichem Dolomit und Haldenmaterial

Abschließend sollen in diesem Kapitel Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden dolomitischen Gesteinsmaterialien anhand des Extraktionsverfahrens nach Förstner untersucht und damit eine Anwendungsmöglichkeit der sequentiellen Extraktion dargestellt werden.

Die folgenden Grafiken verdeutlichen für Zn und Pb, dass deren mobilisierbarer Anteil im natürlichen Dolomitgestein überwiegt, im Haldenmaterial dagegen erhöhte Gehalte im oxidierbaren und königswasserlöslichen Schritt vorliegen. Diese Beobachtung lässt sich, wie bereits in Kapitel 6.2.2 beschrieben, auf die Immobilisierung der Metalle durch die Behandlung des Gesteinsmaterials im Verlauf der Erzverarbeitung zurückführen und ist im Fall von Pb besonders ausgeprägt.

Ca neigt entgegen den beiden anderen Elementen während der erzverarbeitenden Prozesse zu einer Bildung mobilisierbarer Bindungsformen, insbesondere Hydrogencarbonat.

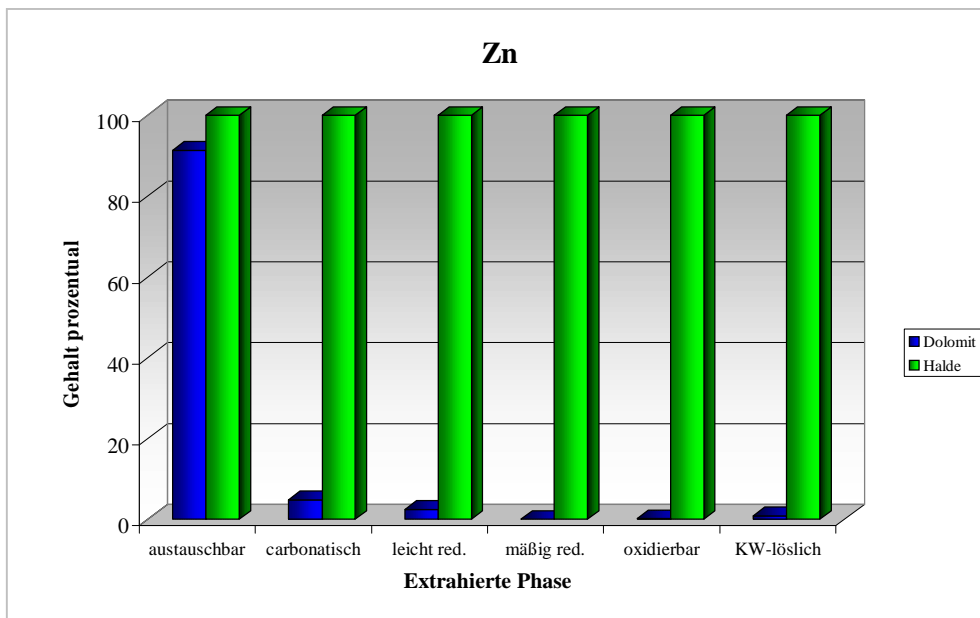


Abb. 6.2-6a Vergleich von natürlichem Dolomit und Haldenmaterial (Zn-Gehalte in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Verfahren nach Förstner)

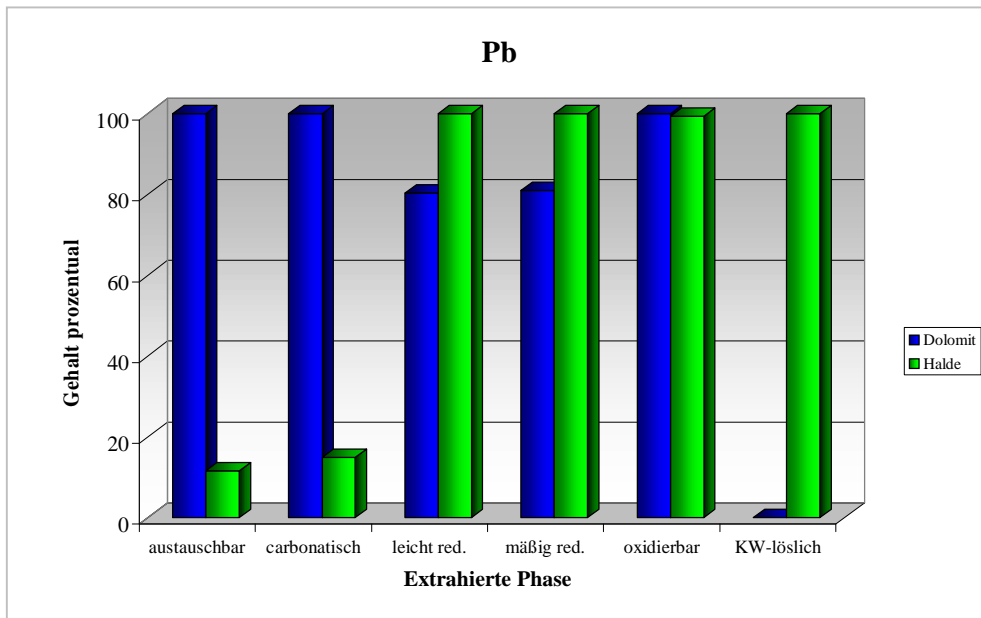


Abb. 6.2-6b Vergleich von natürlichem Dolomit und Haldenmaterial (Pb-Gehalte in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Verfahren nach Förstner)

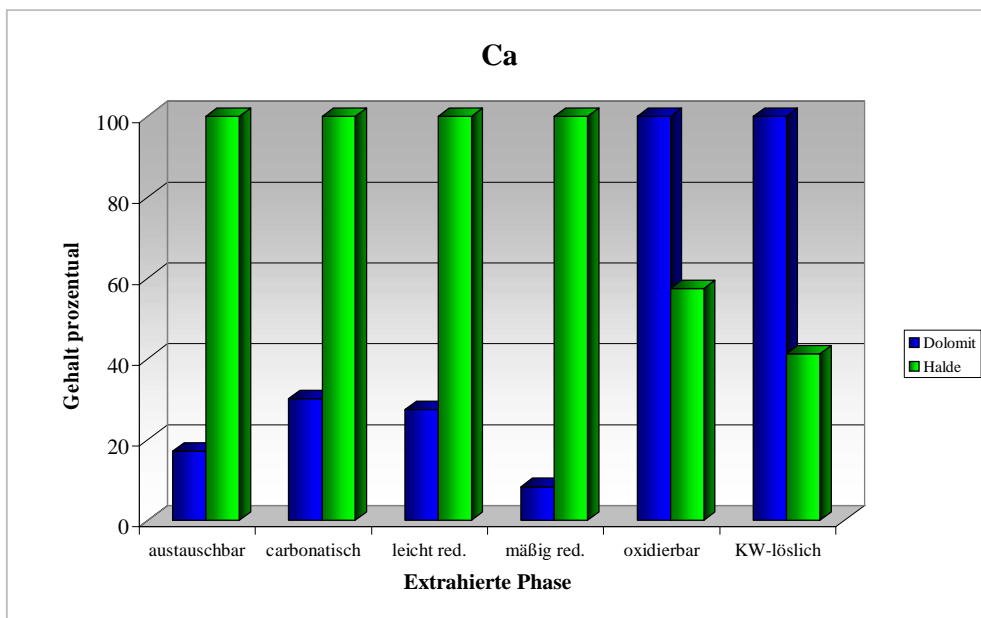


Abb. 6.2-6c Vergleich von natürlichem Dolomit und Haldenmaterial (Ca-Gehalte in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Verfahren nach Förstner)

Anhand der Ergebnisse in Kapitel 6 konnte gezeigt werden, dass die ausgewählten sequentiellen Extraktionsverfahren prinzipiell auf Gesteinsmaterialien anwendbar sind. Dabei ist der chemische Phasenbestand des Probenmaterials von nicht unerheblicher Bedeutung für die Eignung eines Verfahrens. Die untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren liefern optimale Ergebnisse für Gesteinsmaterial, das Metalle in wenig bzw. schwer mobilisierbaren Bindungsformen enthält. Werden Metalle schon in den ersten Schritten eines Verfahrens freigesetzt, treten teilweise hohe Abweichungen zwischen den Messwerten auf.

Für die untersuchten Gesteinsmaterialien silicatischen und carbonatischen Ursprungs konnten typische Elementverteilungsmuster aufgezeigt werden.

Zur Überprüfung der Selektivität der verwendeten Extraktionsmittel wurde ein Vergleich der analogen Schritte beider Verfahren herangezogen. Im Fall des silicatischen Gesteins konnte die Selektivität bestätigt werden, für das carbonatische Gestein sind die verwendeten Chemikalien nur bedingt geeignet.

Letztendlich hat die Korngröße einer Probe einen nicht unerheblichen Einfluss auf den extrahierten Gehalt einer Probe. Bei der Anwendung sequentieller Extraktionsverfahren ist daher ein definierter Korngrößenbereich festzulegen.

7 Auflösung von Unsicherheiten der sequentiellen Extraktionsverfahren mittels Varianzanalyse

Im Verlauf der Durchführung eines sequentiellen Extraktionsverfahrens tritt eine Vielzahl von Unsicherheiten auf, die sich aufgrund der Abhängigkeit der einzelnen Extraktionsschritte voneinander bis zum Ende der Extraktion fortpflanzen.

In diesem Kapitel sollten durch eine Auftrennung der Gesamtvarianz mittels einfacher Varianzanalyse die Anteile des während der Messung der Proben hervorgerufenen Analysenfehlers sowie die durch die Extraktion entstehende Unsicherheit anhand definierter Gleichungen berechnet und anschließend bewertet werden.

Im Hinblick auf die Abhängigkeit der Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens von der Anzahl der extrahierten Phasen [5] wurde der Einfluss einer zusätzlichen Unsicherheitsquelle auf die Gesamtunsicherheit des Verfahrens untersucht. Der Vergleich der hervorgebrachten Unsicherheit im reduzierbaren Schritt des Verfahrens nach Tessier mit der Summe der Unsicherheiten der carbonatischen sowie der leicht und mäßig reduzierbaren Phase des Verfahrens nach Förstner war in diesem Zusammenhang Ziel der abschließenden Diskussion.

Zu Beginn der varianzanalytischen Untersuchungen stand die Frage nach einem geeigneten Maß zum Vergleich verschiedener Unsicherheiten.

7.1 Die Abhängigkeit der Varianz und der relativen Standardabweichung von der Größe der Messwerte

Von entscheidender Bedeutung für den Vergleich von Unsicherheiten, die im Verlauf der Durchführung eines sequentiellen Extraktionsverfahrens entstehen, ist die Wahl eines Maßes für den Vergleich von Unsicherheiten verschiedener Extraktionsschritte. Dies erfordert insbesondere eine Unabhängigkeit des Unsicherheitsmaßes von der Größe des Messwertes, da ansonsten Extraktionsschritte, die oft über Größenordnungen verschiedene Gehalte liefern, nicht miteinander verglichen werden können. Vor den eigentlichen Berechnungen zur Varianzanalyse sollte deshalb die Frage geklärt werden, welcher der aus der Statistik bekannten Begriffe zur

Angabe der Abweichungen von Messwerten für den vorliegenden Untersuchungsfall am besten geeignet ist.

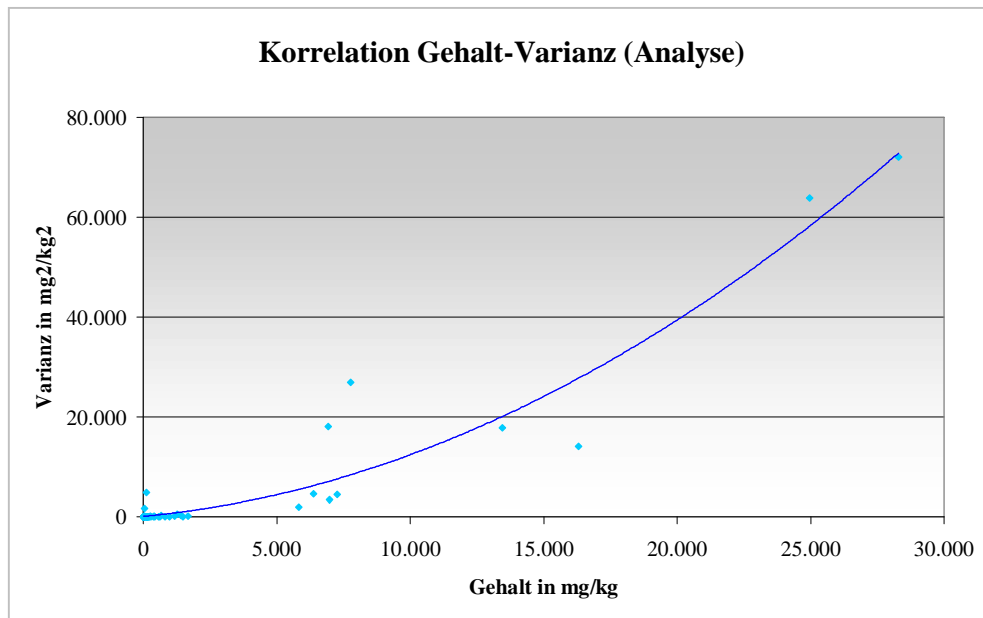


Abb. 7.1-1a Abhängigkeit der Varianz der Analyse vom Gehalt einer Probe

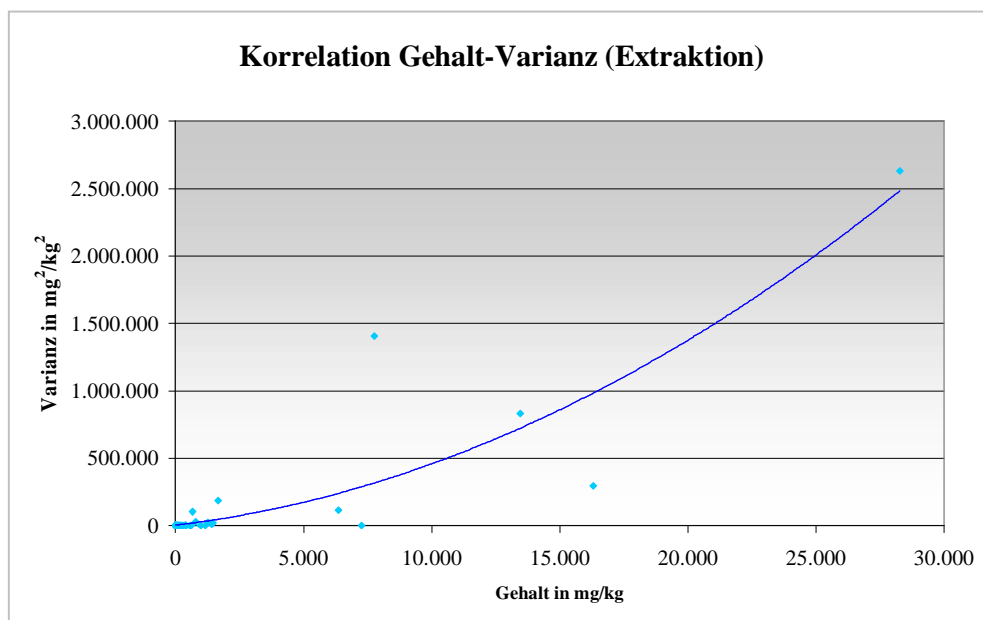


Abb. 7.1-1b Abhängigkeit der Varianz der Extraktion vom Gehalt einer Probe

Dazu wurde einerseits als absolutes Unsicherheitsmaß die Varianz ausgewählt und mit allen analysierten Gehalten, unabhängig von der Probe und dem betrachteten Element, korreliert. Es wurde angenommen, dass die Varianz nicht unabhängig von der Größe des Messwertes ist und mit zunehmendem Gehalt ansteigt. Tatsächlich zeigt sich, wie in den Abbildungen 7.1-1a-b deutlich wird, eine tendenzielle Zunahme der Varianz mit steigenden Gehalten. Die dargestellten Kurven dienen zur besseren Verdeutlichung des Trends der Varianz bzw. der relativen Standardabweichung in den Abbildungen 7.1-2a-b mit Erhöhung der Größe der Messwerte. Aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Größe des Messwertes ist die Verwendung der Varianz zur Erfassung von Unsicherheiten, die während des Extraktionsprozesses entstehen, und den Vergleich der Extraktionsschritte miteinander für das in dieser Arbeit untersuchte Problem unvorteilhaft.

Als mögliche Alternative zur Varianz wurde die relative Standardabweichung hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Größe des Messwertes untersucht. Aufgrund des Bezugs der relativen Standardabweichung auf den Mittelwert einer ausgewählten Messgröße wurde die Annahme aufgestellt, dass dieses Unsicherheitsmaß unabhängig von der Größe der analysierten Gehalte ist.

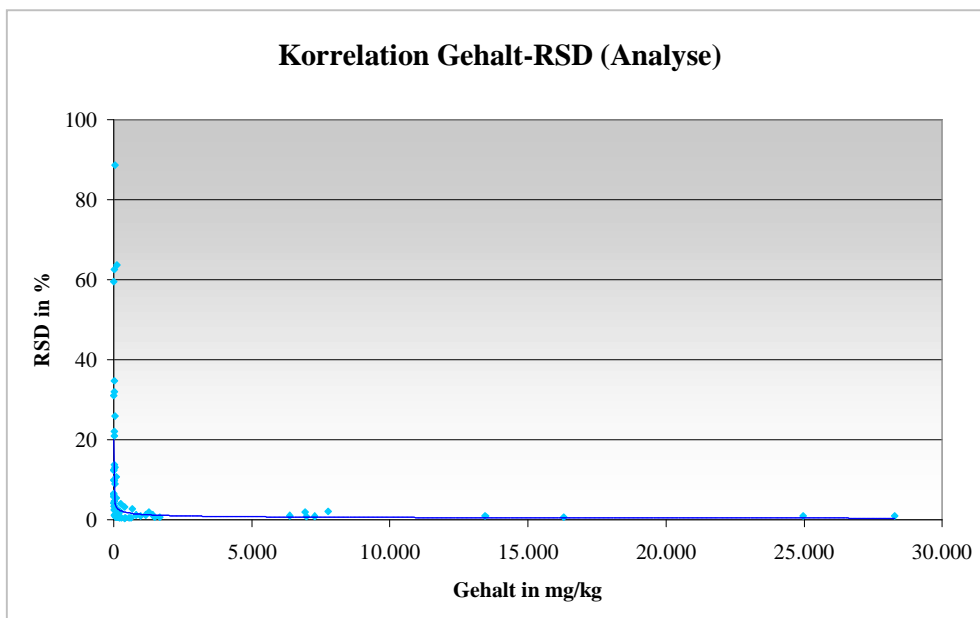


Abb. 7.1-2a Abhängigkeit der relativen Standardabweichung der Analyse vom Gehalt einer Probe

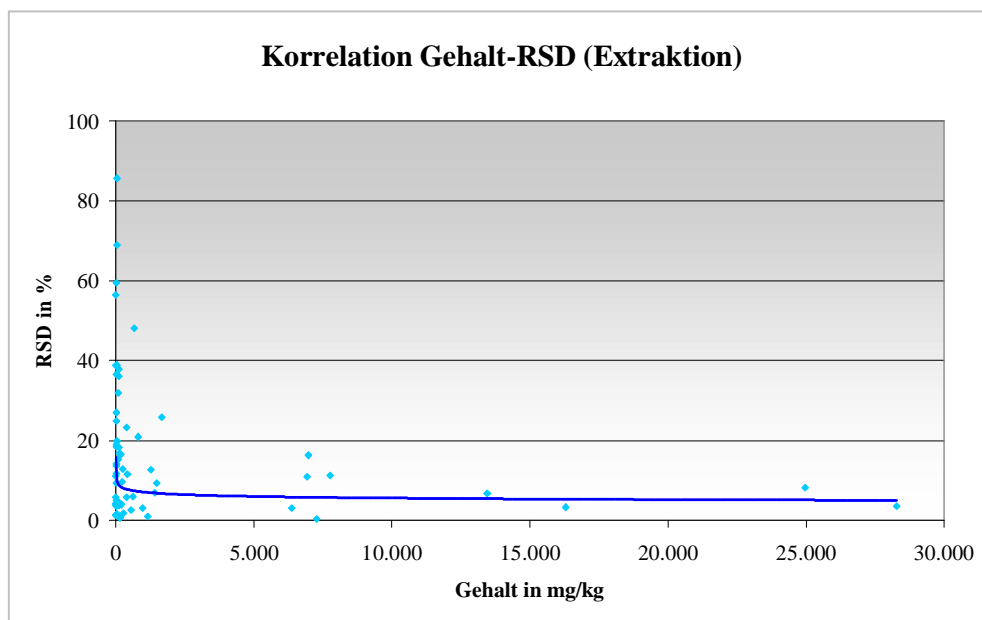


Abb. 7.1-2b Abhängigkeit der relativen Standardabweichung der Extraktion vom Gehalt einer Probe

Die Abbildungen 7.1-2a-b zeigen, dass die relative Standardabweichung zunächst nahe der Nachweisgrenzen einen hohen Wert erreicht, der dann bis auf ein bestimmtes Niveau absinkt und im Rahmen gewisser Abweichungen konstant bleibt. Mit Hilfe der relativen Standardabweichung ist demzufolge ein Vergleich verschieden hoher Gehalte mit Bedacht auf die Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente und deren Analysenmethode möglich.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wird im Ergebnis für vergleichende Untersuchungen die relative Standardabweichung angegeben. Die Berechnungen zur Varianzanalyse und zur Fehlerfortpflanzung erfolgten wie gefordert [7, 25] ausschließlich unter Verwendung von Varianzen. Diese wurden anschließend durch Bezug auf den mittleren Messwert in eine relative Größe umgewandelt.

7.2 Einfluss von Extraktionsunsicherheit und Analysenfehler auf die analysierten Gehalte

Ziel der Untersuchungen in diesem Kapitel war die zahlenmäßige Erfassung der möglichen vorhandenen Anteile an der Gesamtvarianz eines gemessenen Gehaltes. Dabei resultiert die Unsicherheit jedes einzelnen Messwertes zum einen aus der Streuung innerhalb der Proben (Analysenfehler) und zum anderen aus der Streuung zwischen den Proben (Extraktionsunsicherheit) [7, 29, 67]. Der durch Messwiederholungen entstehende Analysenfehler sollte im Allgemeinen gegenüber der Variabilität zwischen den Proben vergleichsweise gering sein [26, 68].

Die Anteile des Analysenfehlers sowie der Extraktionsunsicherheit wurden unter Verwendung der Gleichungen 3.1-c bis 3.1-e in Kapitel 3.1 berechnet und sind für die untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren in den Tabellen 7.2-1 und 7.2-2 für fünf ausgewählte Elemente unter Angabe der relativen Standardabweichung dargestellt. Die Auswertung erfolgte für die Gesteinsproben SP 63-125 μm und SP 125-250 μm , die sich hinsichtlich ihrer Handhabung während der Extraktion unterscheiden. Für beide Proben wurden die in Kapitel 5.1 beschriebenen Extraktionssequenzen angewandt. Im Verfahren nach Tessier wurde Probe SP 63-125 μm zusätzlich nach jedem Schritt halbiert, um den Einfluss der Probenteilung auf die Unsicherheit des Verfahrens zu bewerten.

Vergleicht man die berechneten Analysenfehler und Extraktionsunsicherheiten in den vorliegenden Tabellen miteinander, so wird deutlich, dass die Variabilität innerhalb der Proben in einigen Fällen (blau markiert) größer ist als die Variabilität zwischen den Proben. Diese Beobachtung tritt zum einen bei den Proben auf, in denen der Term B der Gleichung 7.2-a zur Berechnung der Varianz der Extraktion größer ist als Term A. In diesem speziellen Fall erhält die Variabilität einen negativen Wert.

Durch Anwendung der Gleichung 3.1-e in Kapitel 3.1 erhält man einen positiven Wert für den Term der Varianz, der aber aufgrund der großen Variabilität innerhalb der Proben verhältnismäßig gering ausfällt.

$$s_{Ex}^2 = \frac{1}{n_m} \left(\underbrace{\frac{n_m}{r-1} \cdot \sum_{i=1}^r (\bar{x}_i - \bar{x})^2}_A - \underbrace{s_{Ana}^2}_B \right) \quad (7.2-a)$$

Eine entscheidende Rolle spielen zum anderen Probeninhomogenitäten, die in der einfachen Varianzanalyse nicht berücksichtigt werden und deren Unsicherheitsanteil sich auf Seiten des Analysenfehlers verlagert.

Beide Extraktionsverfahren weisen zum Teil hohe relative Standardabweichungen bis ca. 88 % auf. Besonders auffällig zeigen sich dabei die Elemente Pb, Zn und K. Eine Ursache für große Abweichungen innerhalb der Proben bildet die mit den zu analysierenden Elementen auftretende komplexe Matrix.

Der Vergleich der Probe SP 63-125 µm mit der Probe SP 125-250 µm verdeutlicht, dass bei gleicher Handhabung der Proben während der Extraktion (im Verfahren nach Förstner) sowohl die Variabilitäten innerhalb als auch die zwischen den Proben mit Ausnahme von K im oxidierbaren Schritt keine signifikanten Abweichungen aufweisen.

Im Verfahren nach Tessier dagegen führt die zusätzliche Probenteilung zu dem Ergebnis, dass die Extraktionsunsicherheit bei Probe SP 63-125 µm signifikant höher ist als bei Probe SP 125-250 µm. Die Analysenfehler sind unabhängig von der Anzahl der einflussnehmenden Unsicherheitsfaktoren und bleiben vergleichbar.

Tab. 7.2-1 Analysenfehler und Extraktionsunsicherheit, Verfahren nach Förstner, Angabe der relativen Standardabweichung RSD in % (blaue Markierung, wenn $S_{Ana}^2 > S_{Ex}^2$)

	Extraktionsschritt	SP 63-125 µm		SP 125-250 µm	
		Analyse	Extraktion	Analyse	Extraktion
Zn	austauschbar	1,73	16,00	2,89	2,48
	carbonatisch	8,27	13,82	5,72	2,47
	leicht reduzierbar	10,98	16,42	10,93	9,33
	mäßig reduzierbar	45,23	13,12	15,48	28,76
	oxidierbar	3,05	0,15	2,12	2,30
	königswasserlöslich	3,04	1,58	2,26	1,93
Pb	austauschbar	1,16	6,58	1,74	3,93
	carbonatisch	2,60	2,63	0,87	0,91
	leicht reduzierbar	33,79	42,65	69,85	15,82
	mäßig reduzierbar	1,54	3,37	0,79	0,37
	oxidierbar	55,03	28,92	53,90	105,19
	königswasserlöslich	47,69	33,21	53,84	16,29
Fe	austauschbar	4,59	2,05	1,08	1,41
	carbonatisch	1,10	13,42	0,62	2,85
	leicht reduzierbar	0,60	2,40	0,71	2,06
	mäßig reduzierbar	0,57	1,31	0,80	0,68
	oxidierbar	0,55	0,68	0,21	0,28
	königswasserlöslich	1,18	7,91	0,48	0,35
Cu	austauschbar	0,42	1,85	0,58	2,76
	carbonatisch	0,90	2,78	0,27	4,81
	leicht reduzierbar	0,39	1,67	0,41	4,26
	mäßig reduzierbar	0,55	1,63	0,77	3,14
	oxidierbar	0,68	0,34	0,32	4,23
	königswasserlöslich	0,72	1,62	0,44	5,88
K	austauschbar	0,84	5,17	0,43	0,54
	carbonatisch	2,16	0,72	3,74	2,78
	leicht reduzierbar	3,18	14,45	1,66	1,58
	mäßig reduzierbar	12,89	7,49	2,81	5,38
	oxidierbar	3,54	12,67	33,47	70,55
	königswasserlöslich	0,40	2,48	0,36	9,76

Tab. 7.2-1 Analysenfehler und Extraktionsunsicherheit, Verfahren nach Tessier, Angabe der relativen Standardabweichung RSD in % (blaue Markierung, wenn $S_{Ana}^2 > S_{Ex}^2$)

	Extraktionsschritt	SP 63-125 µm		SP 125-250 µm	
		Analyse	Extraktion	Analyse	Extraktion
Zn	austauschbar	6,36	11,05	6,69	0,95
	reduzierbar	31,12	38,77	20,14	5,62
	oxidierbar	2,40	18,53	1,78	2,29
	königswasserlöslich	8,97	38,84	7,53	0,57
Pb	austauschbar	13,07	85,67	4,93	2,11
	reduzierbar	34,77	36,49	22,08	0,45
	oxidierbar	21,03	14,13	5,53	0,48
	königswasserlöslich	88,67	68,87	32,75	4,37
Fe	austauschbar	0,63	0,64	0,92	1,04
	reduzierbar	0,99	6,77	1,22	0,01
	oxidierbar	0,95	5,74	0,81	1,01
	königswasserlöslich	0,71	25,88	0,70	0,19
Cu	austauschbar	2,40	16,41	0,34	3,15
	mäßig reduzierbar	0,68	4,86	0,56	0,72
	oxidierbar	0,38	5,76	0,38	1,64
	königswasserlöslich	4,96	14,26	2,10	6,67
K	austauschbar	1,31	0,63	0,83	0,20
	reduzierbar	0,88	16,58	0,85	1,77
	oxidierbar	1,39	16,87	0,76	0,67
	königswasserlöslich	0,77	50,27	0,78	6,90

Im Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt sich, dass sich die Anteile des Analysenfehlers und der Extraktionsunsicherheit an der Gesamtvarianz des jeweiligen analysierten Gehaltes einer Probe mit Hilfe der einfachen Varianzanalyse berechnen lassen.

Des Weiteren wird deutlich, dass der Analysenfehler aufgrund möglicher Probeninhomogenitäten nicht in allen Fällen kleiner als der Faktor der Extraktionsunsicherheit ist. Durch Anwendung einer zweifachen Varianzanalyse könnte auch der Einfluss der Probeninhomogenität zahlenmäßig erfasst werden.

Die Probenmatrix wirkt sich sowohl auf die Messung als auch auf den Extraktionsprozess in Form hoher relativer Standardabweichungen aus.

Die Probenteilung als zusätzliche Unsicherheitsquelle hat einen Einfluss auf den Wert der Extraktionsunsicherheit, der Analysenfehler wird dadurch nicht beeinträchtigt.

7.3 Abhängigkeit der Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens von der Anzahl der Extraktionsschritte

Im Folgenden sollte untersucht werden, inwieweit sich die Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens mit einer zunehmenden Anzahl an Extraktionsschritten erhöht. Hierfür wurde die Gesamtunsicherheit nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz [7, 25] berechnet und die Ergebnisse des Verfahrens nach Tessier als 4-stufiges Verfahren sowie des Verfahrens nach Förstner als 6-stufiges Verfahren mit der Unsicherheit des Königswasseraufschlusses als 1-stufigem Extraktionsverfahren verglichen.

Weiterhin wurde im Verlauf dieser Untersuchungen der Einfluss einer zusätzlichen Unsicherheitsquelle im Verfahren nach Tessier anhand der Probe SP 63-125 μm erfasst und bewertet.

Anhand der reduzierbaren Extraktionsphase sollten abschließend die Konsequenzen der Aufspaltung eines Schrittes in mehrere Teilschritte hinsichtlich der dabei eingebrachten Unsicherheit dargestellt werden.

7.3.1 Extraktion ohne Probenteilung

Zunächst sollte die Abhängigkeit der Gesamtunsicherheit eines Verfahrens von der Anzahl der Extraktionsschritte beispielhaft an Probe SP 125-250 μm dargestellt werden.

Durch eine Aufspaltung bestimmter Extraktionsschritte in mehrere Teilschritte oder Hinzufügen weiterer Schritte wird die Gesamtanzahl der extrahierten Phasen erhöht. Da jeder Schritt stets einen definierten Unsicherheitsfaktor aufweist, sollte die Gesamtunsicherheit eines Verfahrens unter der Voraussetzung, dass die untersuchten Extraktionsverfahren unter gleichen Bedingungen hinsichtlich der Handhabung der Proben durchgeführt werden, mit steigender Schrittzahl zunehmen [5].

Die Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens setzt sich additiv aus den Unsicherheiten der einzelnen Extraktionsschritte zusammen. Die Teilunsicherheiten fließen dabei als Quadrate der Absolutfehler in die Gesamtunsicherheit ein. Die Unsicherheiten der untersuchten Extraktionsschritte wurden gemäß dem Fehlerfortpflanzungsgesetz (Gleichung

3.2-c) summiert und die relative Standardabweichung bezüglich der Summe des jeweiligen Extraktionsverfahrens gebildet.

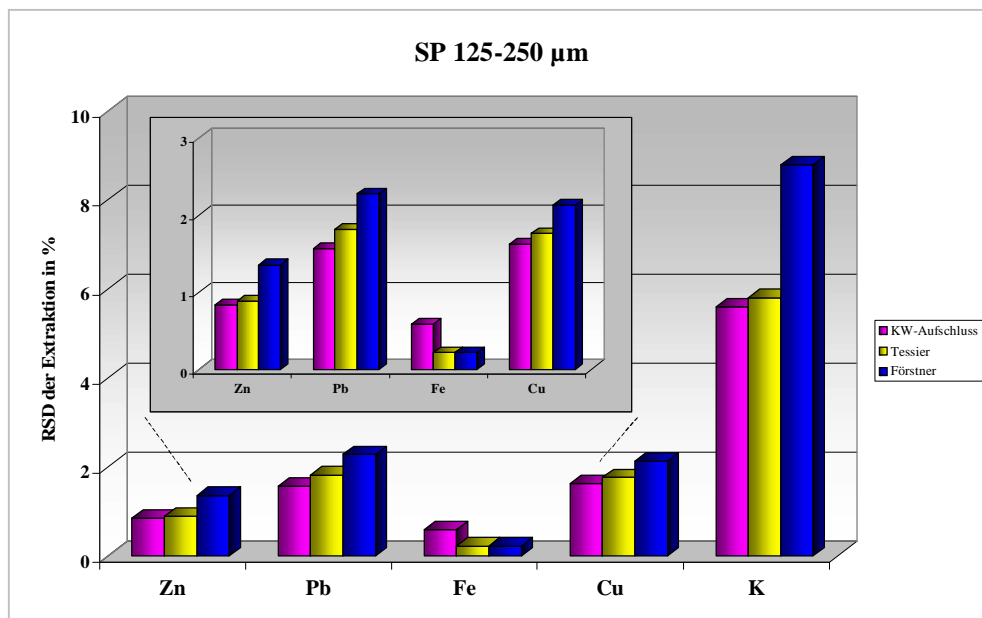


Abb. 7.3-1 Gesamtunsicherheit der sequentiellen Extraktionsverfahren sowie des Königswasseraufschlusses, Angabe der relativen Standardabweichung RSD in %

In Abbildung 7.3-1 ist die Gesamtunsicherheit des 1-stufigen Königswasseraufschlusses, des 4-stufigen Verfahrens nach Tessier und des 6-stufigen Verfahrens nach Förstner dargestellt. Wie bereits in Kapitel 7.2 beschrieben, wurde die hier untersuchte Probe SP 125-250 µm in allen Verfahren bezüglich der äußeren Rahmenbedingungen gleich behandelt. Die Variabilität zwischen den Verfahren ist demzufolge auf die unterschiedliche Anzahl der Extraktionsschritte zurückzuführen.

Für alle Elemente mit Ausnahme von Fe wird die zuvor formulierte Annahme bestätigt. Die Unsicherheiten der Extraktionsmethoden steigen in folgender Reihenfolge:

$$\text{Königswasseraufschluss} < \text{Tessier} < \text{Förstner}$$

Im Fall von Fe liefert der Königswasseraufschluss einen erhöhten Unsicherheitsbeitrag (0,6 %), die Gesamtunsicherheit der beiden sequentiellen Extraktionsverfahren erreicht einen vergleichbaren Wert (0,2 %).

Im Ergebnis ist festzustellen, dass durch eine Erhöhung der Anzahl der Extraktionsschritte die Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens wächst. Das bedeutet, dass ein erhöhter Informationsgehalt über die Bindungscharakteristik eines Metalls stets zu Lasten der Präzision eines gemessenen Gehaltes geht.

7.3.2 Extraktion mit Probenteilung

Wie wirkt sich nun ein zusätzlicher Unsicherheitsfaktor, der nur in einem der untersuchten Verfahren auftritt, auf die Gesamtunsicherheit dieses Verfahrens aus und welche Auswirkungen hat er verglichen zu den beiden anderen Methoden?

Zur Beantwortung dieser Frage wurde die Probe SP 63-125 μm ausgewählt und diese analog der Probe SP 125-250 μm der sequentiellen Extraktion nach Förstner sowie einem Königswasseraufschluss unterzogen. Im Verfahren nach Tessier wurden dagegen die äußeren Rahmenbedingungen durch eine zwischen den Schritten eingefügte Probenteilung verändert (siehe Kapitel 5.1). Durch die Einführung dieser zusätzlichen Unsicherheitsquelle ergaben sich auch umfangreichere Berechnungen zur Erfassung der Varianzen und damit der Variabilität jedes Extraktionsschrittes. Die notwendigen Gleichungen zur Ausführung der Varianzanalyse sind im Kapitel 3.1 für jedes angewandte Verfahren detailliert dargestellt.

Wie in Abbildung 7.3-2 deutlich wird, führt das Vorhandensein der zusätzlichen Unsicherheitsquelle zu einer zum Teil stark erhöhten Gesamtunsicherheit im Verfahren in Anlehnung an Tessier, die den Wert der Gesamtunsicherheit der beiden anderen Methoden weit übersteigt.

Für die Größe der analysierten Unsicherheiten ergibt sich damit folgende Reihenfolge:

$$\text{Königswasseraufschluss} < \text{Förstner} < \text{Tessier}$$

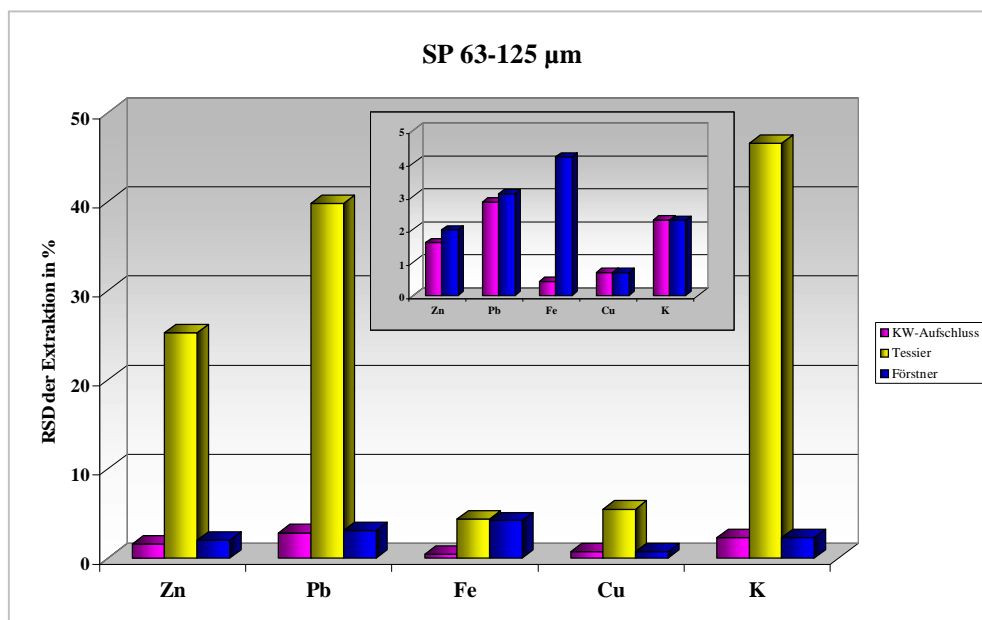


Abb. 7.3-2 Gesamtunsicherheit der sequentiellen Extraktionsverfahren sowie des Königswasseraufschlusses, Angabe der relativen Standardabweichung RSD in %

Im Ergebnis dieses Versuches zeigt sich, dass nicht nur eine steigende Anzahl von Extraktionsschritten zu einer Erhöhung der Gesamtunsicherheit führt, sondern dass auch die Veränderung der äußeren Rahmenbedingungen, beispielsweise durch zusätzlich eingefügte Arbeitsschritte wie eine Probenteilung, weitere Unsicherheitsquellen hervorbringt, die einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Genauigkeit des Gesamtinformationsgehaltes eines sequentiellen Extraktionsverfahrens haben.

7.3.3 Einfluss der reduzierbaren Extraktionsphase

Zum Abschluss dieser Untersuchungen stellte sich die Frage nach der Auswirkung der Aufspaltung eines Extraktionsschrittes in Teilschritte bezüglich der Erhöhung der Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens.

Bei genauer Betrachtung der Abbildung 6.1-3 wird ersichtlich, dass sich die beiden untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren hinsichtlich des reduzierbaren Schrittes voneinander unterscheiden. Dabei lässt sich die reduzierbare Phase im Verfahren nach Tessier mit der

Summe des carbonatischen, leicht reduzierbaren und mäßig reduzierbaren Schrittes im Verfahren nach Förstner vergleichen (siehe Kapitel 6.1.3). Die Erhöhung der Anzahl von Extraktionsschritten durch Aufspaltung in Teilschritte erfolgt demnach an dieser Stelle.

Nach bisherigen Erkenntnissen sollte die Summe der Unsicherheiten aus carbonatischer, leicht reduzierbarer und mäßig reduzierbarer Phase im Verfahren nach Förstner relativ zum summierten Gehalt einen größeren Wert erreichen als die relative Unsicherheit der reduzierbaren Phase im Verfahren nach Tessier.

Für den Fall, dass in beiden Extraktionsverfahren die gleichen äußeren Rahmenbedingungen eingehalten werden (Probe SP 125-250 μm), erreicht die Summe der Unsicherheiten im Verfahren nach Förstner einen höheren Wert als die Unsicherheit des reduzierbaren Schrittes im Verfahren nach Tessier. Ausnahmen bilden dabei die Elemente Zn und Pb, bei denen sich die berechneten Unsicherheiten für beide Extraktionsverfahren nicht signifikant voneinander unterscheiden.

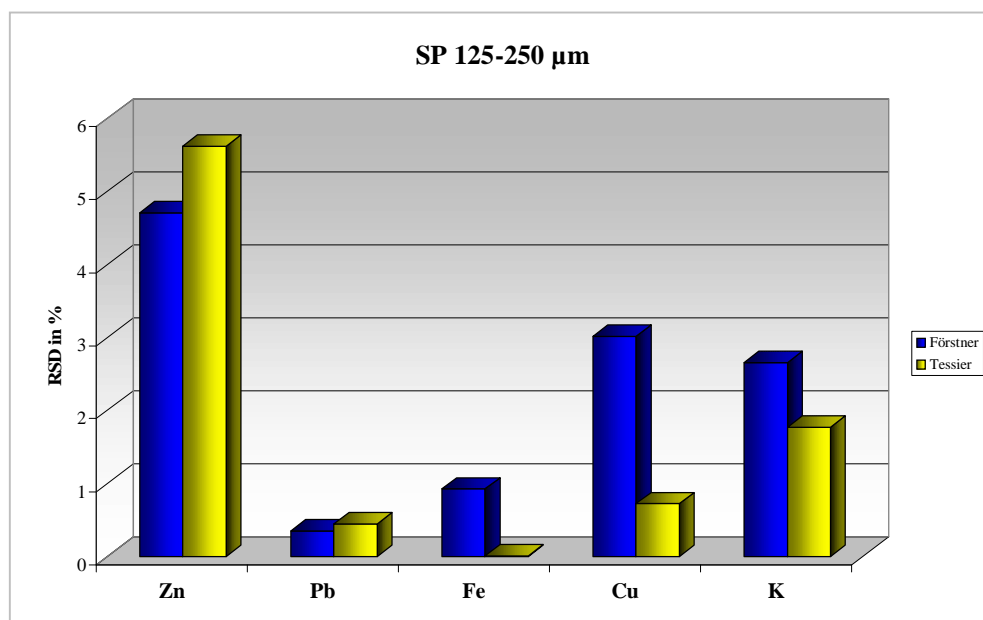


Abb. 7.3-3a Vergleich der Unsicherheiten in der reduzierbaren Extraktionsphase, Angabe der relativen Standardabweichung RSD in %, Probe SP 125-250 μm

Die Grafik für Probe SP 63-125 μm zeigt, dass die im Verfahren nach Tessier durchgeführte Probenteilung nicht nur im Gesamten einen großen Einfluss hat, sondern auch im einzeln betrachteten reduzierbaren Schritt dazu führt, dass ein einzelner Extraktionsschritt (Verfahren

nach Tessier) einen höheren Unsicherheitsfaktor mit sich bringt als drei vergleichbare Schritte (Verfahren nach Förstner).

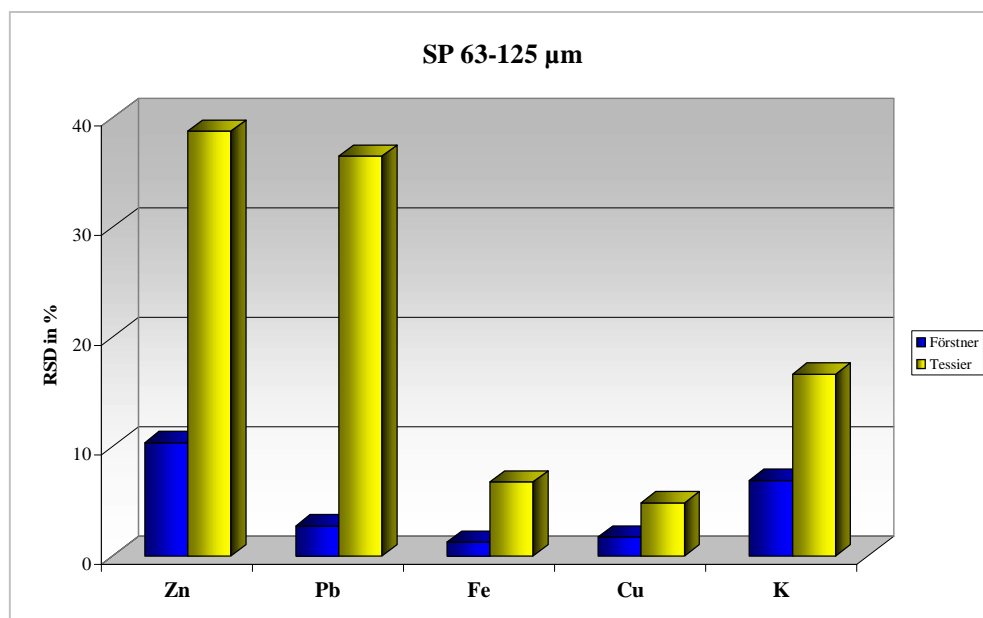


Abb. 7.3-3b Vergleich der Unsicherheiten in der reduzierbaren Extraktionsphase, Angabe der relativen Standardabweichung RSD in %, SP 63-125 µm

Anhand der Untersuchungen der reduzierbaren Extraktionsphase im Einzelnen wird deutlich, dass durch die Aufspaltung von Extraktionsschritten in mehrere Teilschritte nicht nur der Informationsgehalt über den Bindungszustand eines Metalls erhöht wird, sondern gleichzeitig auch die Unsicherheit der analysierten Gehalte zunimmt.

Weiterhin zeigt sich, dass durch Teilung der Proben zwischen den Extraktionsschritten als zusätzliche Quelle der Unsicherheit die Extraktionsunsicherheit wesentlich erhöht wird.

Im vorliegenden Kapitel konnte durch eine Auftrennung der Gesamtvarianz eines gemessenen Gehaltes der Anteil des Analysenfehlers sowie der Anteil der Extraktionsunsicherheit berechnet werden. Aufgrund von Probeninhomogenitäten ist der Analysenfehler in einigen Fällen größer als die Unsicherheit der Extraktion. Zum Teil wurden hohe relative Standardabweichungen erzielt, die sich auf die sehr komplexe Probenmatrix zurückführen lassen.

Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass sich die Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens mit einer zunehmenden Anzahl an Extraktionsschritten erhöht. Die

Einführung eines zusätzlichen Unsicherheitsfaktors hat zur Folge, dass die Gesamtunsicherheit eines Verfahrens erheblich zunimmt.

Durch die Aufspaltung von Extraktionsschritten im Einzelnen wird zum einen der Informationsgehalt über den Bindungszustand eines Metalls erhöht, zum anderen steigt gleichzeitig die Unsicherheit der analysierten Gehalte an.

Die Entwicklung vielstufiger Extraktionsverfahren sollte demnach stets mit Bedacht auf die mit jedem weiteren Schritt zusätzlich eingebrachte Unsicherheit erfolgen.

8 Belastungseinschätzung von Böden unter Verwendung der untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren

In den Kapiteln 6 und 7 dieser Arbeit wurden die beiden modifizierten sequentiellen Extraktionsverfahren nach Tessier und Förstner detailliert hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf unterschiedliche Gesteinsmaterialien sowie der Selektivität der einzelnen Extraktionsphasen untersucht. Des Weiteren wurden die während der Extraktion und der Analyse der Gesteinsproben auftretenden Unsicherheiten umfassend bewertet.

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen ist die erweiterte Anwendung der ausgewählten Verfahren zur Belastungseinschätzung eines Bodenmaterials aus dem Gebiet der ehemaligen Blei- und Zinkerzbergbauregion Žerjav in Slowenien.

Hierfür wurde zu Beginn die Anwendbarkeit der sequentiellen Extraktionsverfahren analog den Gesteinsmaterialien geprüft. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden für die relevanten Elemente Zn, Pb und Ca Verteilungsmuster entwickelt und die Selektivität der Extraktionsphasen bewertet. Eine praktische Anwendung für das Verfahren nach Förstner wurde abschließend anhand der Beurteilung des Belastungszustandes der einzelnen Probennahmestellen in Abhängigkeit ihrer Entfernung von der Bleischmelze dargelegt.

8.1 Anwendbarkeit der Extraktionsverfahren auf Böden

Um die Anwendbarkeit der getesteten sequentiellen Extraktionsverfahren auf das vorliegende Bodenmaterial zu prüfen, wurde die Summe der analysierten Gehalte aller Extraktionsschritte berechnet und mit dem Gehalt des Königswasseraufschlusses verglichen.

Aus der vorliegenden Grafik in den Abbildungen 8.1-1a-b für Zn wird ersichtlich, dass das Extraktionsverfahren nach Förstner an allen vier Probennahmepunkten im Rahmen der berechneten Standardabweichungen akzeptable Abweichungen bis maximal 19 % im A-Horizont zum durchgeführten Königswasseraufschluss aufweist.

Ebenso zeigen sich an der Probennahmestelle SE 1, die am weitesten von der Bleischmelze entfernt liegt, in beiden Bodenhorizonten Differenzen von weniger als 15 % zwischen den drei angewandten Verfahren.

In Annäherung zur Schmelze weicht jedoch das Extraktionsverfahren nach Tessier erheblich von den beiden anderen Methoden ab (bis 57 %). Wie sich in späteren Kapitel noch zeigen wird, werden diese Unterschiede größtenteils durch erhöhte Gehalte im oxidierbaren Schritt verursacht.

Anhand der vorliegenden Grafiken wird weiterhin deutlich, dass der Königswasseraufschluss in allen Fällen den niedrigsten Wert liefert. Prinzipiell sollte der Pseudototalaufschluss mittels Königswasser jedoch den Maximalwert von 100 % darstellen, der alle Einzelschritte der angewandten sequentiellen Extraktionsverfahren umfasst. Wird eine Probe nicht vollständig im Königswasseraufschluss gelöst, können in der Residualphase Partikel bestehen bleiben, die im Innern noch leichter lösliche Metallverbindungen enthalten können. Die Anwendung eines sequentiellen Extraktionsverfahrens ermöglicht durch Veränderung der Probenoberfläche die Extraktion von Metallen aus dem Innern eines Partikels. Die Beobachtung der zunehmenden Mehrbefunde im Verfahren nach Tessier lässt sich daher im Zusammenhang mit erhöhten Zn-Gehalten in Annäherung zur Bleischmelze auf die bereits in Kapitel 6.1 ausführlich dargestellte Veränderung der Partikeloberfläche nach Durchführung von sechs Extraktionsschritten zurückführen.

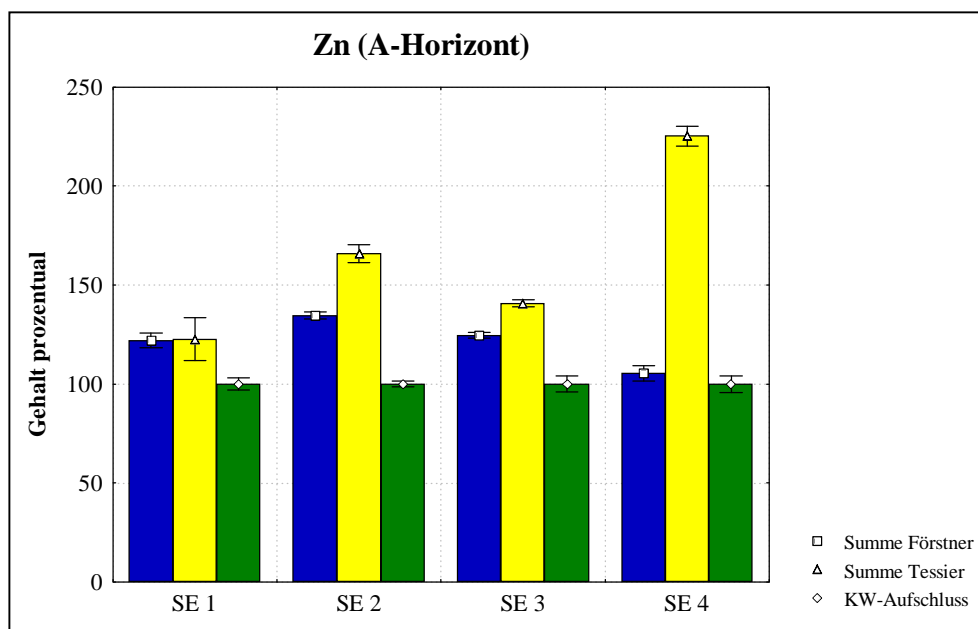


Abb. 8.1-1a Vergleich der Summe aller Extraktionsschritte der angewandten Verfahren mit dem Königswasseraufschluss, Zn (A-Horizont) in den Proben SE 1 bis SE 4

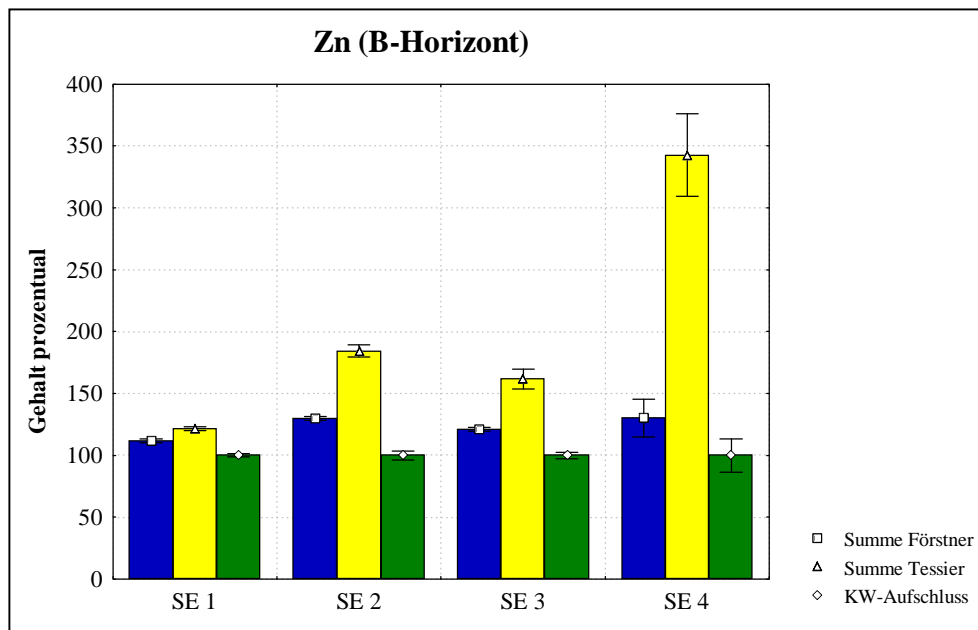


Abb. 8.1-1b Vergleich der Summe aller Extraktionsschritte der angewandten Verfahren mit dem Königswasseraufschluss, Zn (B-Horizont) in den Proben SE 1 bis SE 4

Aus den vorliegenden Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass das sequentielle Extraktionsverfahren nach Förstner aufgrund seiner Übereinstimmung mit dem Königswasseraufschluss von mehr als 81 % im Fall von Zink anwendbar ist, während diese Aussage für das Verfahren in Anlehnung an Tessier nur sehr eingeschränkt gültig ist.

Die Abbildungen 8.1-2a-b verdeutlichen, dass im Fall des Elementes Pb die Summe der Gehalte aller Schritte des Verfahrens nach Tessier mit dem Gehalt des Königswasseraufschlusses verglichen werden kann und dabei Unterschiede von bis zu 8 % (Probe SE 4, A-Horizont bis 24 %) auftreten. Für das Extraktionsverfahren nach Förstner liegen zum Teil stark erhöhte Gesamtgehalte bis 56 % vor, die durch Mehrbefunde im austauschbaren und königswasserlöslichen Schritt verursacht werden (siehe Kapitel 8.2.3).

Folglich ist das Extraktionsverfahren nach Tessier anwendbar, das Verfahren nach Förstner dagegen nur mit Vorbehalt.

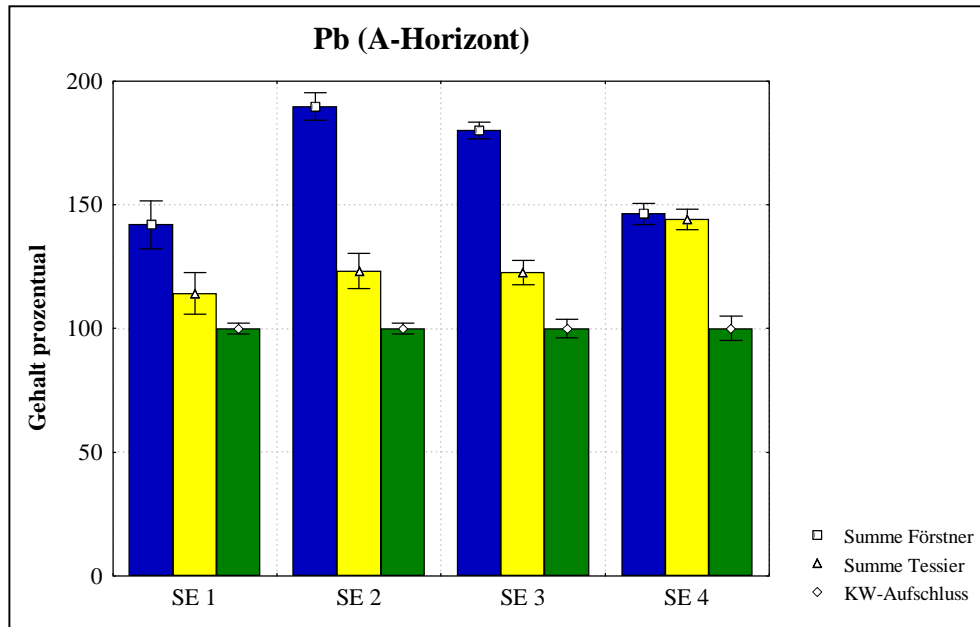


Abb. 8.1-2a Vergleich der Summe aller Extraktionsschritte der angewandten Verfahren mit dem Königswasseraufschluss, Pb (A-Horizont) in den Proben SE 1 bis SE 4

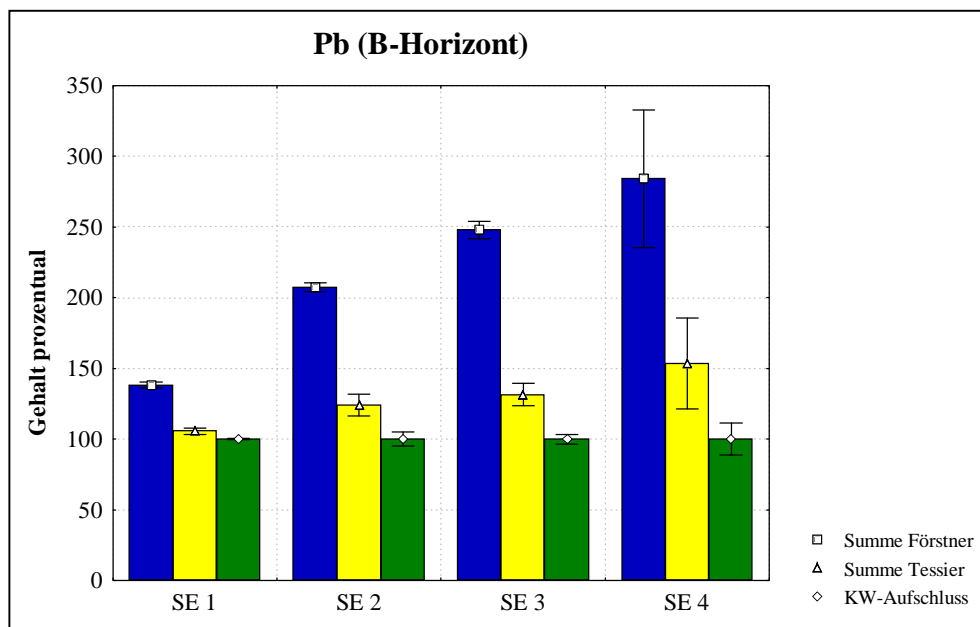


Abb. 8.1-2b Vergleich der Summe aller Extraktionsschritte der angewandten Verfahren mit dem Königswasseraufschluss, Pb (B-Horizont) in den Proben SE 1 bis SE 4

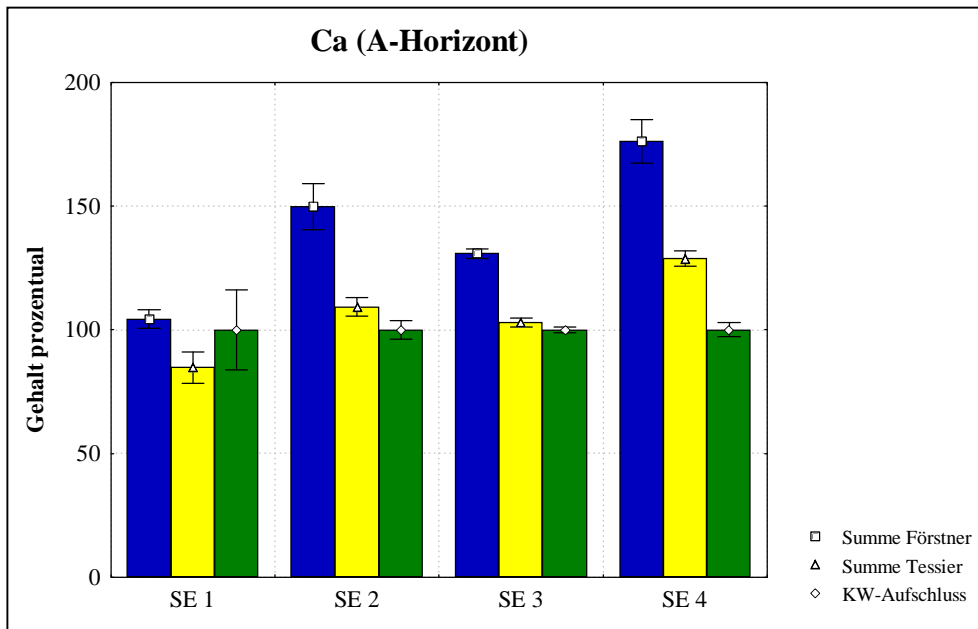


Abb. 8.1-3a Vergleich der Summe aller Extraktionsschritte der angewandten Verfahren mit dem Königswasseraufschluss, Ca (A-Horizont) in den Proben SE 1 bis SE 4

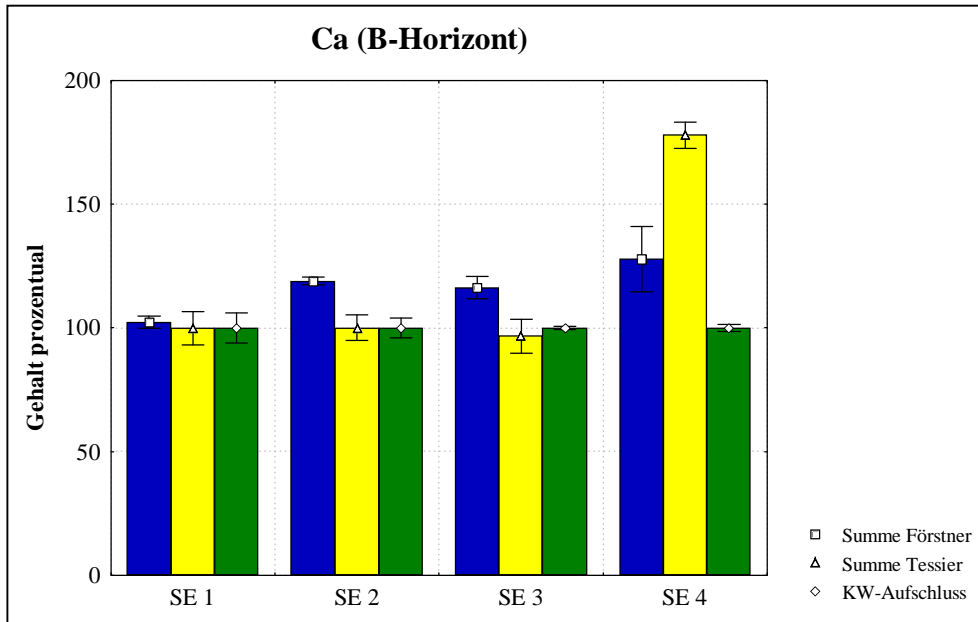


Abb. 8.1-3b Vergleich der Summe aller Extraktionsschritte der angewandten Verfahren mit dem Königswasseraufschluss, Ca (B-Horizont) in den Proben SE 1 bis SE 4

Die Abbildungen 8.1-3a-b zeigen für Ca, dass das Verfahren nach Förstner mit Ausnahme der Probennahmestelle SE 4 im B-Horizont den höchsten Gehalt liefert. Diese Beobachtung ist hauptsächlich auf die reduzierbare Phase zurückzuführen. Die Abweichungen zwischen den drei Methoden liegen unter Berücksichtigung auftretender Unsicherheiten zwischen 0 und 24 %. Lediglich an Probennahmestelle SE 4 treten Unterschiede bis zu 40 % auf. Damit sind die Ergebnisse unter Beachtung der genannten Ausnahme miteinander vergleichbar und beide Extraktionsverfahren anwendbar.

Im Resultat der durchgeführten Untersuchungen zeigt sich, dass die ausgewählten sequentiellen Extraktionsverfahren unter Einbezug der aufgeführten Abweichungen auf das vorliegende Bodenmaterial nur eingeschränkt anwendbar sind. Die auftretenden Unterschiede zwischen den Verfahren begründen sich auf erhöhte Gehalte in einzelnen Extraktionsschritten, die in Kapitel 8.2.3 näher erläutert werden sollen.

8.2 Verteilung ausgewählter Metalle innerhalb der extrahierten Phasen

Nachfolgend sollten anhand der Verteilungsmuster der Elemente Zn, Pb und Ca Aussagen über deren Bindungszustand getroffen und weiterhin durch den Vergleich der Extraktionsschritte beider Verfahren miteinander die Selektivität der einzelnen Phasen geprüft werden.

8.2.1 Sequentielles Extraktionsverfahren nach Förstner

Zunächst wurden für das Verfahren in Anlehnung an Förstner und die relevanten Elemente Zn, Pb und Ca Verteilungsmuster erstellt und mögliche Bindungsformen im vorliegenden Bodentyp analysiert.

Sowohl im A- wie auch im B-Horizont der Probennahmestellen SE 1 bis SE 3 wird der Hauptanteil des Zn mit bis zu 83 % in der königswasserlöslichen Phase extrahiert. Das Metall ist dabei im Gitter von Tonmineralen und anderen Silicaten festgelegt [51].

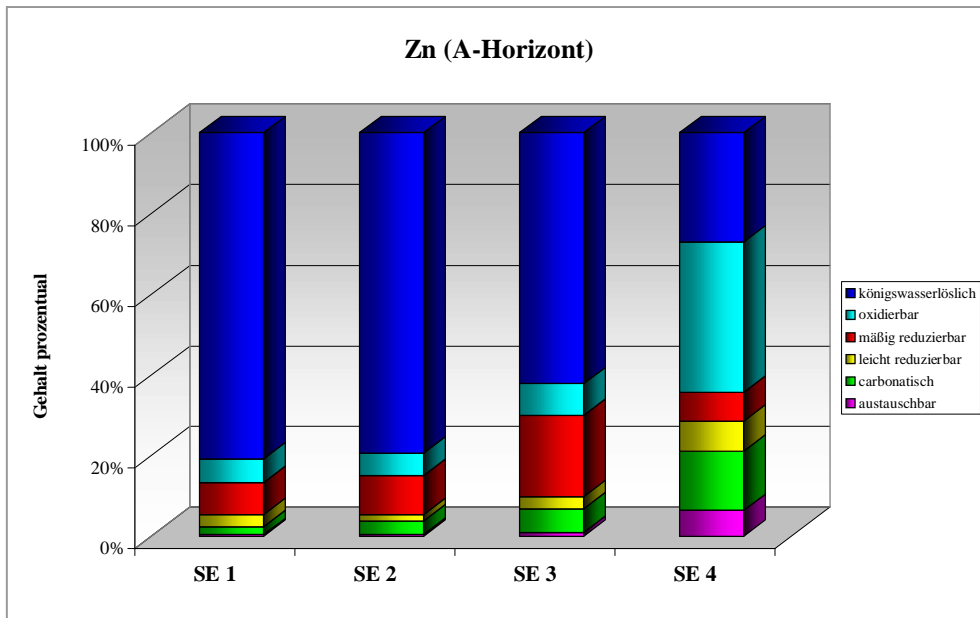


Abb. 8.2-1a Verteilungsmuster des extrahierten Zn im B-Horizont

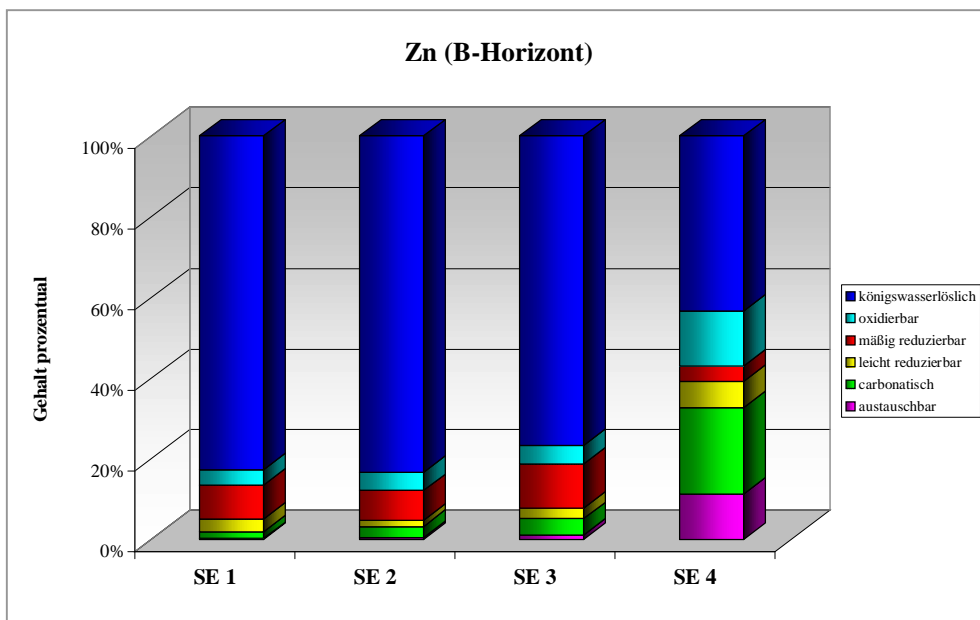


Abb. 8.2-1b Verteilungsmuster des extrahierten Zn im B-Horizont

Im A-Horizont unmittelbar neben der Bleischmelze (Probe SE 4) liegt ein erhöhter oxidierbarer Anteil vor (37 %). Zn ist dabei vor allem an organische Substanz gebunden [51, 69, 70]. Der in diesem Bodentyp verhältnismäßig hohe Anteil an organischem Material in Verbindung mit einem erhöhten Eintrag an Zn durch den Verhüttungsprozess widerspiegelt sich in diesem

Extraktionsschritt. Zusätzlich kann durch die Verarbeitung des Erzes Zn in Form von Sulfid in den Boden gelangen.

Des Weiteren fällt auf, dass der mobilisierbare Zn-Anteil mit Annäherung zur Bleischmelze ansteigt. Durch den Abbau und die Verarbeitung des Erzes gelangen vor allem Pb- und Zn-Stäube über den Luftweg in die oberen Bodenschichten. Somit unterliegen diese Metalle in hohem Maße einer Verwitterung und folglich einer zunehmenden Mobilisierung durch Bildung leichter löslicher Verbindungen wie $ZnCO_3$ [51, 71, 72]. Mit zunehmender Entfernung von der Bleischmelze wird weniger Zn in die Umwelt eingetragen und die ursprünglich in diesem Bodentyp auftretenden Bindungsformen von Zn überwiegen.

Bei der Betrachtung des Verteilungsmusters von Pb in den Abbildungen 8.2-2a-b wird deutlich, dass Pb sowohl im A- als auch im B-Horizont der untersuchten Böden ähnlich Zn zu einem großen Teil in wenig mobilisierbaren Phasen vorliegt (47-81 %). Es ist einerseits in Silicate eingebunden und wird daher erst mit Hilfe von Königswasser freigesetzt.

In hohem Maße tritt Pb in beiden Bodenhorizonten in mäßig reduzierbarer Form auf (bis zu 41 %). Das Metall ist durch spezifische Adsorptionsprozesse an Fe-, Al- und Mn-Oxide gebunden, die eine hohe Bindungskapazität für Pb aufweisen [51, 73].

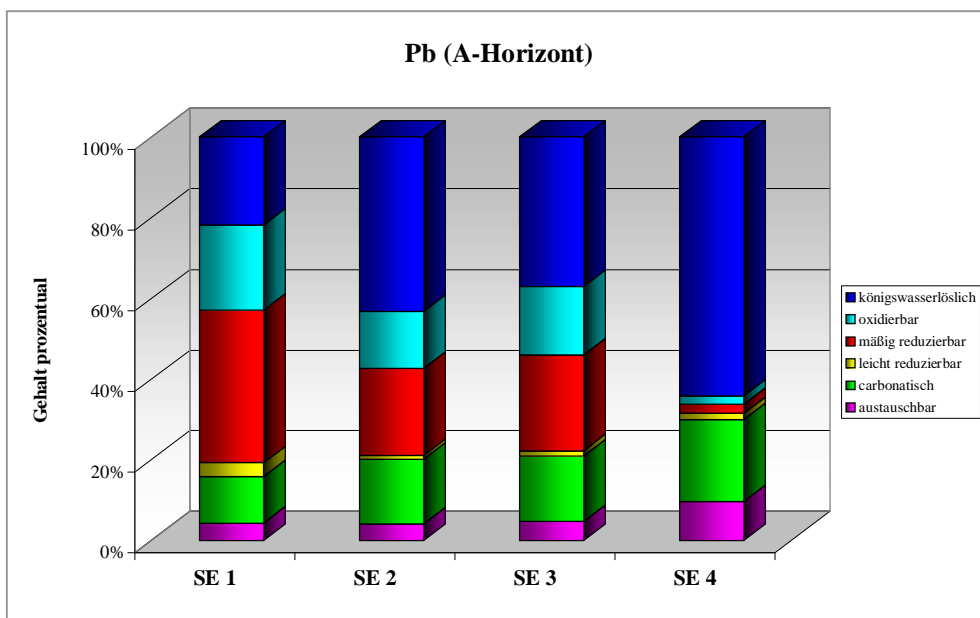


Abb. 8.2-2a Verteilungsmuster des extrahierten Pb im A-Horizont

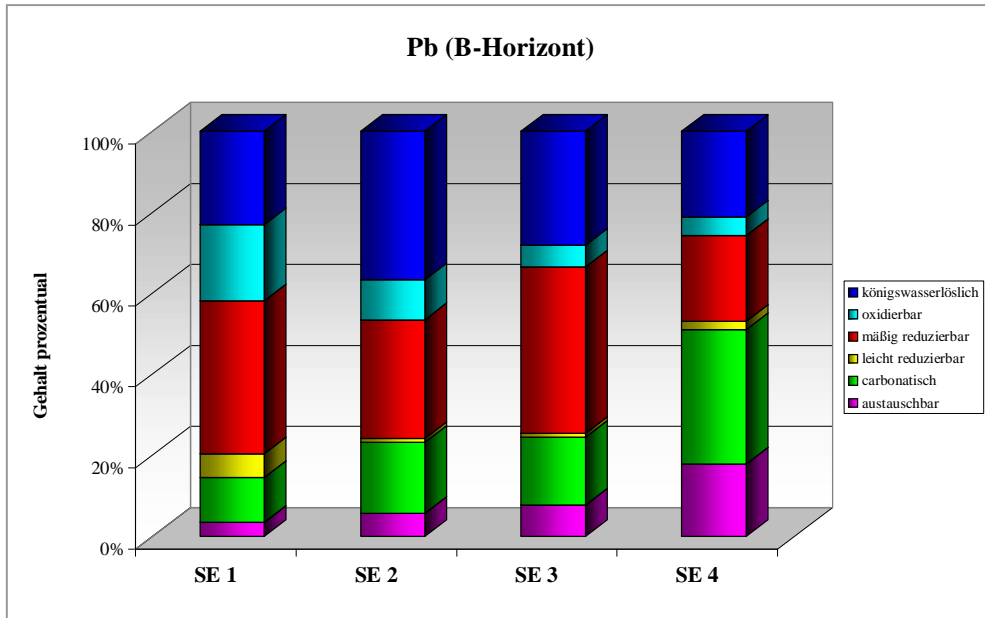


Abb. 8.2-2b Verteilungsmuster des extrahierten Pb im B-Horizont

Ebenso wie im Fall von Zn steigt der mobilisierbare Anteil in Form von austauschbarem und in Carbonaten gebundenem Pb mit abnehmender Entfernung zu seiner anthropogenen Austragsquelle. Im B-Horizont in unmittelbarer Nähe zur Bleischmelze erreicht der Anteil an mobilisierbarem Pb einen Wert von ca. 51 %, der sich auf Auswaschungs- und Verlagerungsprozesse von Verwitterungsprodukten aus dem Oberboden begründet [71].

Das Verteilungsmuster von Ca wird im Wesentlichen durch die Löslichkeit des $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ bestimmt. Die Anwesenheit dieser Verbindung resultiert einerseits aus den Ausgangsgesteinen und andererseits, wie bereits bei Zn und Pb beobachtet, durch Eintrag über den Luftweg.

Das im vorliegenden Bodentyp auftretende Mengenelement Ca ist in unmittelbarer Nähe zur Bleischmelze hauptsächlich im Königswasseraufschluss zu finden. Auf Grund der Schwerlöslichkeit des Dolomits [51, 64-66] durch Einbindung von Mg (Löslichkeit von Calcit CaCO_3 dreimal höher) wird Ca nicht wie erwartet größtenteils in der carbonatischen Phase extrahiert. Erst durch die Zusetzung konzentrierter Säuren wird die Verbindung gelöst und Ca freigesetzt. Eine Mobilisierung des Ca, wie es in Probe SE 1 zu sehen ist, wird durch die Zersetzung des schwerlöslichen Dolomits durch Kohlensäure zu leichtlöslichen Hydrogencarbonaten möglich [51]. Die dabei ablaufende Reaktion ist in der folgenden Gleichung dargestellt:



Das nach der Zersetzung als leicht lösliche Verbindung vorliegende Ca wird im Boden in ionisierter Form von Austauschern stark gebunden [51]. 58 % der Probe SE 1 sind daher in der austauschbaren Phase extrahierbar.

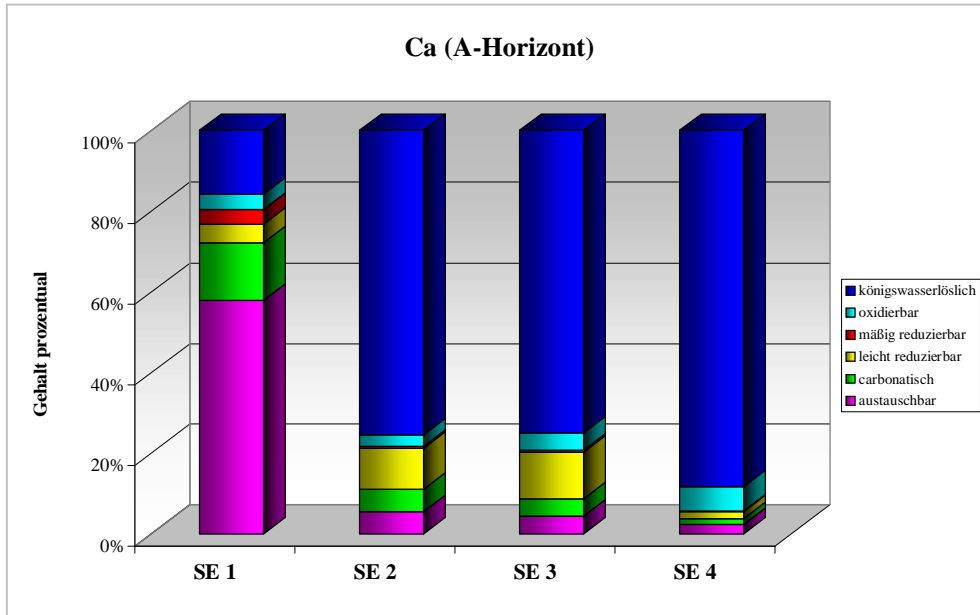


Abb. 8.2-3a Verteilungsmuster des extrahierten Ca im A-Horizont

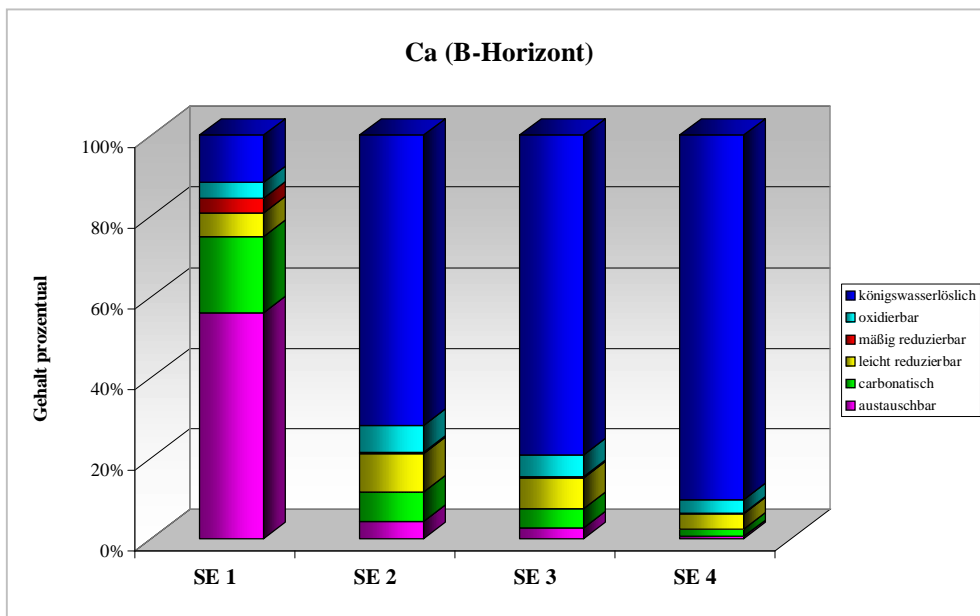


Abb. 8.2-3b Verteilungsmuster des extrahierten Ca im B-Horizont

Anhand der vorliegenden Grafiken konnten für die Elemente Zn, Pb und Ca verschiedene Verteilungsmuster beobachtet werden, die auf eine für das untersuchte Probenmaterial typische Bindungscharakteristik schließen lassen.

Zn und Pb weisen mit Annäherung zur Bleischmelze zunehmende mobilisierbare Anteile auf. Die Mobilität des Hauptelementes Ca sinkt dagegen drastisch in Richtung der Schmelze.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass der anthropogene Eintrag von Zn und Pb erhebliche Auswirkungen auf die Bodenchemie im Untersuchungsgebiet hat.

8.2.2 Sequentielles Extraktionsverfahren nach Tessier

Im Folgenden sollen vergleichend die Ergebnisse der Extraktionsmethode in Anlehnung an Tessier dargelegt werden.

Es wird ersichtlich, dass Zn nach Anwendung des Verfahrens nach Tessier sowohl im A- wie auch im B-Horizont größtenteils in oxidierbarer (bis 37 %) und in königswasserlöslicher Form (bis 76 %) vorliegt. Der extrahierte Zn-Gehalt in der königswasserlöslichen Phase lässt sich auf die Einbindung des Metalls in Tonminerale und Silicate zurückführen. Im oxidierbaren Schritt wird Zn aus sulfidischer bzw. organischer Verbindung freigesetzt.

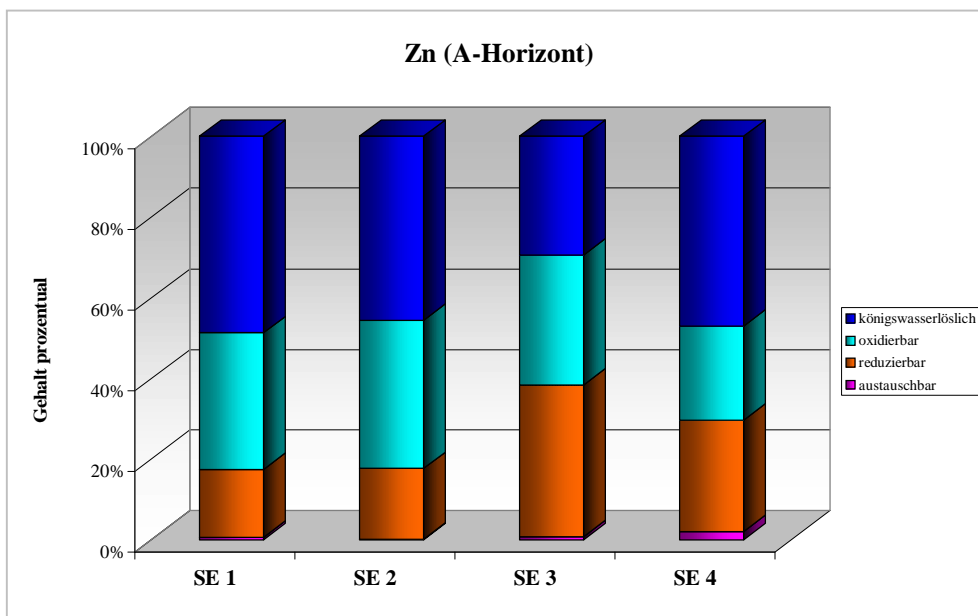


Abb. 8.2-4a Verteilungsmuster des extrahierten Zn im A-Horizont

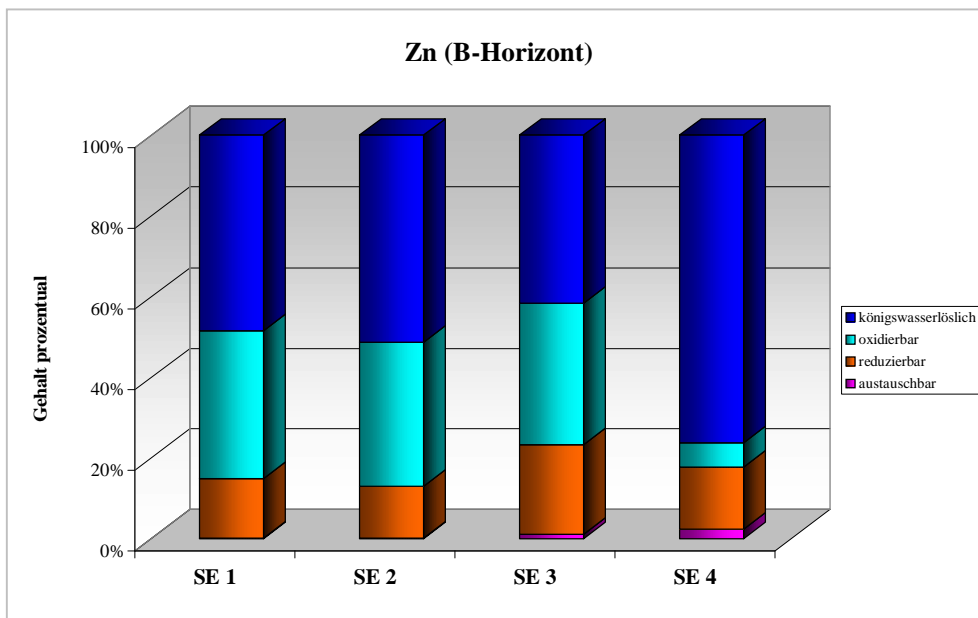


Abb. 8.2-4b Verteilungsmuster des extrahierten Zn im B-Horizont

Einen nicht unwesentlichen Anteil am Gesamtgehalt bildet die reduzierbare Phase mit bis zu 38 %, in der Zn vor allem aus amorphen Fe-Oxiden gelöst wird. Des Weiteren können Carbonate durch ihre Reaktion mit der verwendeten Essigsäure in diesem Schritt gelöst werden. Der Anteil an austauschbarem Zn ist im Vergleich zu den anderen Extraktionsphasen sehr gering und erreicht maximal 2 % des Gesamtgehaltes.

Bei der Betrachtung von Pb in den Abbildungen 8.2-5a-b fällt besonders der hohe reduzierbare Anteil auf, der 55 bis 78 % des Gesamtgehaltes an Pb bildet. In diesem Extraktionsschritt bestätigt sich die große Bindungskapazität der Fe-, Al- und Mn-Oxide für dieses Schwermetall. Des Weiteren wird Pb in Form von PbO-Staub aus dem Verhüttungsprozess des Erzes in den Boden eingetragen.

Ein weiterer Teil des im Boden befindlichen Pb liegt in Form von Sulfiden oder an organische Substanz gebunden vor [73].

In allen untersuchten Bodenproben wird nur ein geringer Anteil an austauschbaren Pb extrahiert (bis zu 4 %).

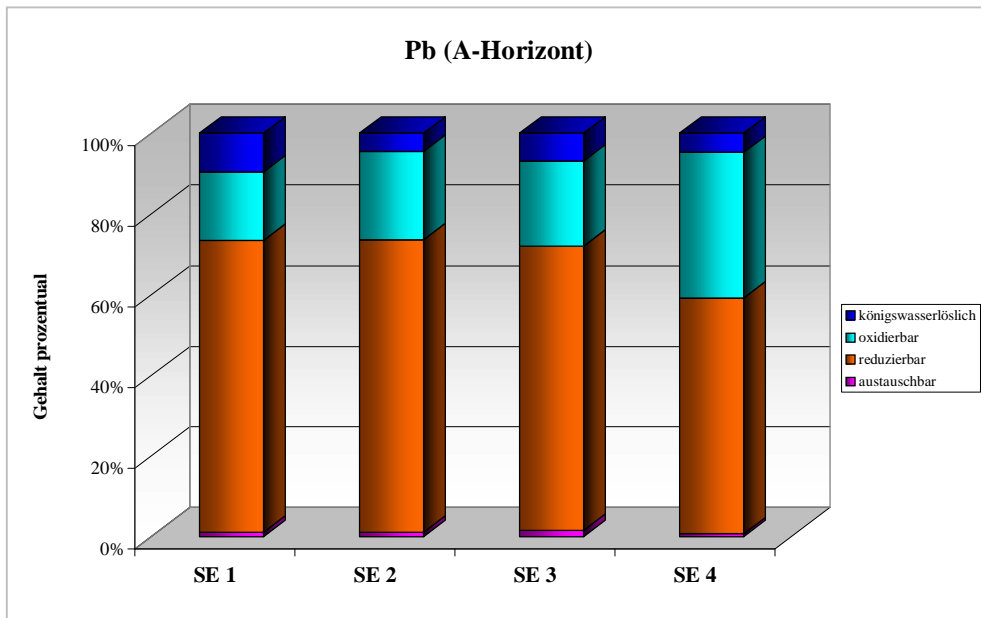


Abb. 8.2-5a Verteilungsmuster des extrahierten Pb im A-Horizont

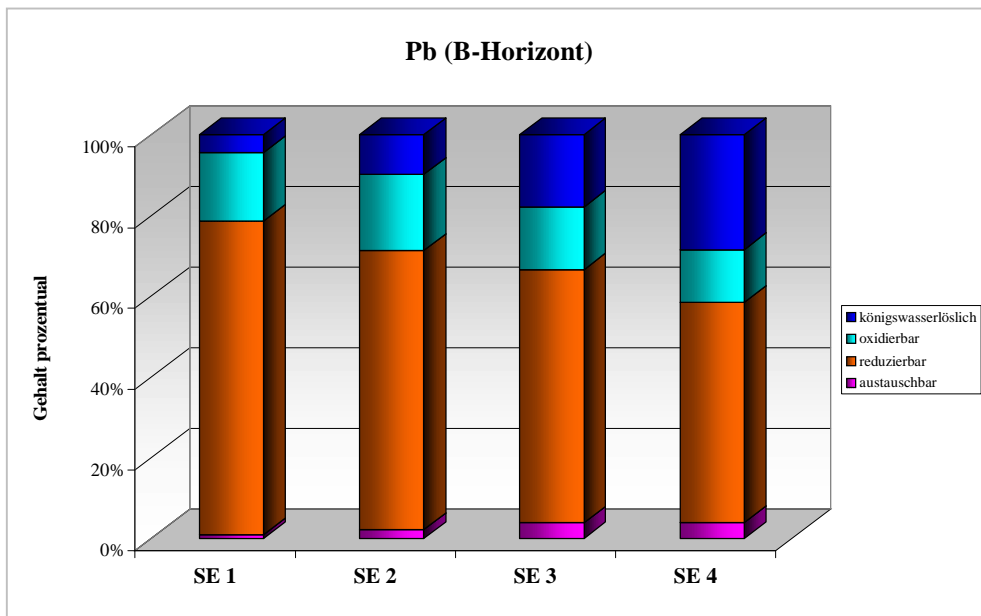


Abb. 8.2-5b Verteilungsmuster des extrahierten Pb im B-Horizont

Bereits im Verfahren nach Förstner wurde in Probe SE 1 ein hoher austauschbarer Anteil an Ca gefunden, der auch nach Anwendung des Verfahrens nach Tessier einen Wert von ca. 71 % erreicht und durch die starke Bindung von Austauschern im Boden hervorgerufen wird [51].

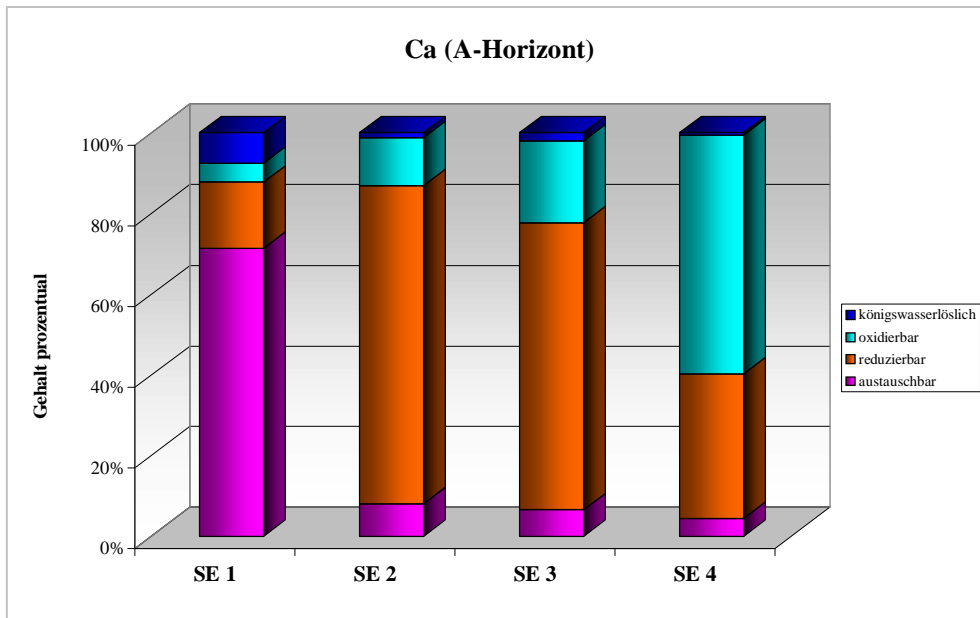


Abb. 8.2-6a Verteilungsmuster des extrahierten Ca im A-Horizont

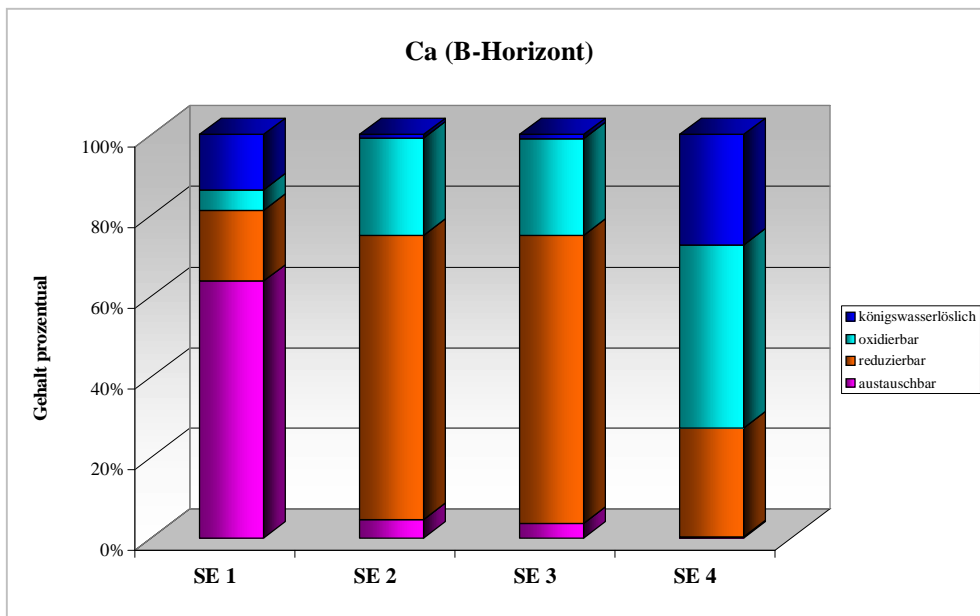


Abb. 8.2-6b Verteilungsmuster des extrahierten Ca im B-Horizont

In den Proben SE 2 bis SE 4 fällt der hauptsächlich reduzierbare Gehalt an Ca auf (bis 79 %), der möglicherweise carbonatischen Ursprungs ist und durch die Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel hervorgerufen wird.

Der Anteil an oxidierbarem Ca steigt in Annäherung zur Bleischmelze auf bis zu 59 % an und ist auf die Zerstörung von organischen Bestandteilen zurückzuführen.

Der mobilisierbare Anteil nimmt im Gegenteil zu den Metallen Zn und Pb und analog dem Verfahren nach Förstner zur Bleischmelze hin ab.

Im Ergebnis zeigt sich, dass auch nach Anwendung des Verfahrens nach Tessier unterschiedliche Verteilungsmuster erzielt werden. Im Vergleich zum Extraktionsverfahren nach Förstner werden mit Hilfe der in diesem Kapitel untersuchten Methode wesentlich weniger königswasserlösliche Anteile extrahiert. Im folgenden Kapitel sollten daher die beiden Extraktionsverfahren im Einzelnen miteinander verglichen werden.

8.2.3 Vergleich der extrahierten Phasen der untersuchten Extraktionsverfahren

Im Anschluss an die Untersuchungen zur Anwendbarkeit der sequentiellen Extraktionsverfahren und zur Bindungscharakteristik der ausgewählten Elemente sollte im folgenden die Selektivität der Extraktionsphasen im Einzelnen geprüft werden.

In Kapitel 8.1 wurden für die beiden Metalle Zn und Pb zum Teil nicht vernachlässigbare Abweichungen der Verfahren untereinander festgestellt. Dabei lieferte das Verfahren nach Tessier bezüglich der beiden anderen Methoden einen erhöhten Gesamtgehalt an Zn, während im Verfahren nach Förstner ein Mehrbefund an Pb vorlag.

Für den Vergleich der Extraktionsverfahren wurde analog den untersuchten Gesteinsmaterialien und unter Verwendung des Schemas in Abbildung 6.1-3 die carbonatische sowie die leicht und mäßig reduzierbare Extraktionsphase im Verfahren nach Förstner zu einem allgemeinen reduzierbaren Anteil zusammengefasst.

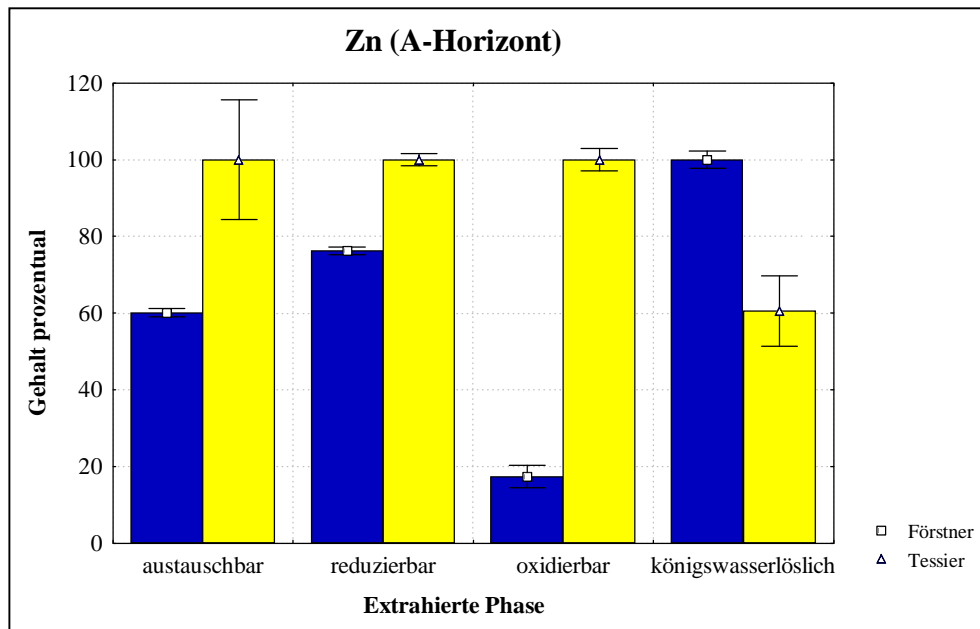


Abb. 8.2-7a Vergleich der Gehalte beider Verfahren unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Probe SE 1, Zn, A-Horizont)

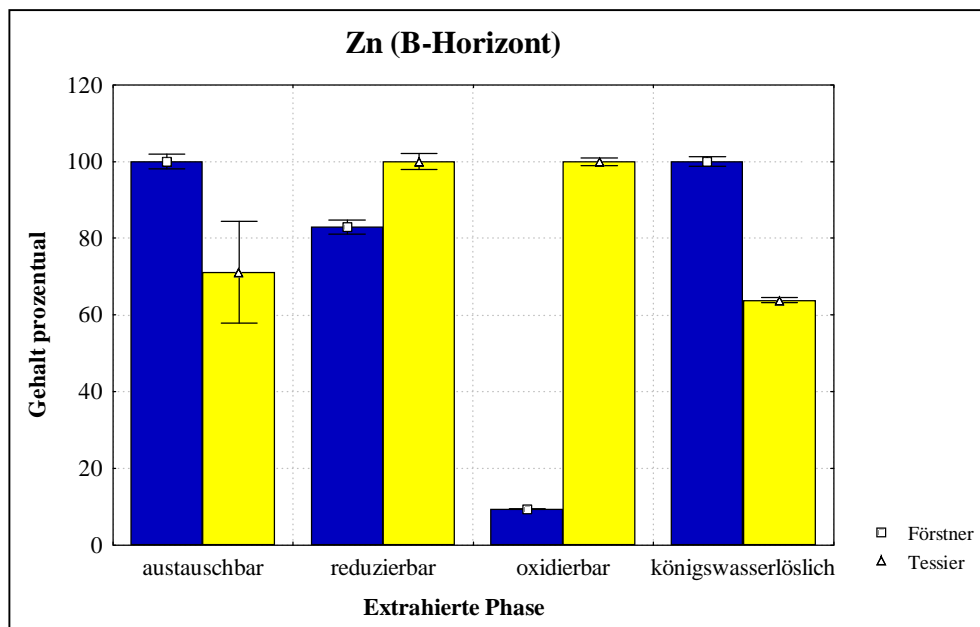


Abb. 8.2-7b Vergleich der Gehalte beider Verfahren unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Probe SE 1, Zn, B-Horizont)

In den Abbildungen 8.2-7a-b wird deutlich, dass die erhöhten Gesamtgehalte an Zn im Verfahren nach Tessier gegenüber den beiden anderen Extraktionsmethoden im Wesentlichen auf den oxidierbaren Schritt zurückzuführen sind. Dabei werden im hier angegebenen Beispiel der Probe SE 1 im Verfahren nach Förstner nur 17 % (A-Horizont) bzw. 9 % (B-Horizont) des Zn-Gehaltes im Verfahren nach Tessier extrahiert. Für die Proben SE 2 bis SE 4 werden ähnliche Resultate erzielt.

Des Weiteren fiel im Vergleich der drei Extraktionsverfahren miteinander auf, dass die Gesamtgehalte an Zn im Verfahren nach Tessier mit Annäherung an die Bleischmelze zunehmend von den beiden anderen Methoden abwichen. Als Ursache dieser Beobachtung wurde eine tendenzielle Vergrößerung der Unterschiede der Gehalte der sequentiellen Extraktionsverfahren im reduzierbaren bzw. im königswasserlöslichen Schritt festgestellt. Dabei sanken die extrahierten Anteile im Verfahren nach Förstner bezüglich Tessier in Richtung der Schmelze wie folgt:

<i>A-Horizont:</i>	reduzierbarer Schritt	76 %	→	49 %
	königswasserlöslicher Schritt	165 %	→	27 %
<i>B-Horizont:</i>	reduzierbarer Schritt	83 %	→	79 %
	königswasserlöslicher Schritt	157 %	→	22 %

Der Grund für die aufgezeigten Abweichungen liegt möglicherweise darin, dass bei der Durchführung eines Verfahrens mit wenig Extraktionsschritten der Feststoff, besonders in einem so komplexen System wie dem Boden, in den meisten Fällen nicht genauso verändert wird wie in einem Verfahren mit einer hohen Anzahl an Schritten. Bedingt wird dies durch eine verschiedenartige Veränderung der Oberfläche der Probe, die dem Extraktionsmittel zugänglich ist [30, 74-76]. Eine weitere, nicht unerhebliche Rolle spielt das chemische Verhalten der zu extrahierenden Bestandteile. Diese Tatsache wird im Folgenden auch für Pb und Ca deutlich werden. Zusätzlich unterscheiden sich sequentielle Extraktionsverfahren, wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, in der Wahl der Extraktionsmittel, die für eine bestimmte Bindungsform als selektiv gelten.

Der Vergleich der Extraktionsverfahren bezüglich des Gesamtgehaltes an Pb führte zu dem Ergebnis, dass im Verfahren nach Förstner gegenüber den beiden anderen Extraktionsmethoden ein erhöhter Gehalt an Pb festgestellt wurde. Ähnlich dem zuvor betrachteten Zn vergrößern sich die Abweichungen zwischen den sequentiellen Extraktionsmethoden mit Annäherung an die Bleischmelze.

Die Abweichungen zwischen den Verfahren lassen sich bei Betrachtung der Abbildungen 8.2-8a-b zum einen auf die austauschbare und zum anderen auf die königswasserlösliche Extraktionsphase zurückführen. In beiden Extraktionsschritten wird unter Verwendung des Verfahrens nach Förstner wesentlich mehr des entsprechend gebundenen Pb extrahiert als im Verfahren nach Tessier. Das Verfahren nach Tessier erreicht dabei im austauschbaren Schritt 19 % (A-Horizont) bzw. 21 % (B-Horizont). Im königswasserlöslichen Schritt werden lediglich 35 % (A-Horizont) bzw. 15 % (B-Horizont) des Verfahrens nach Förstner extrahiert.

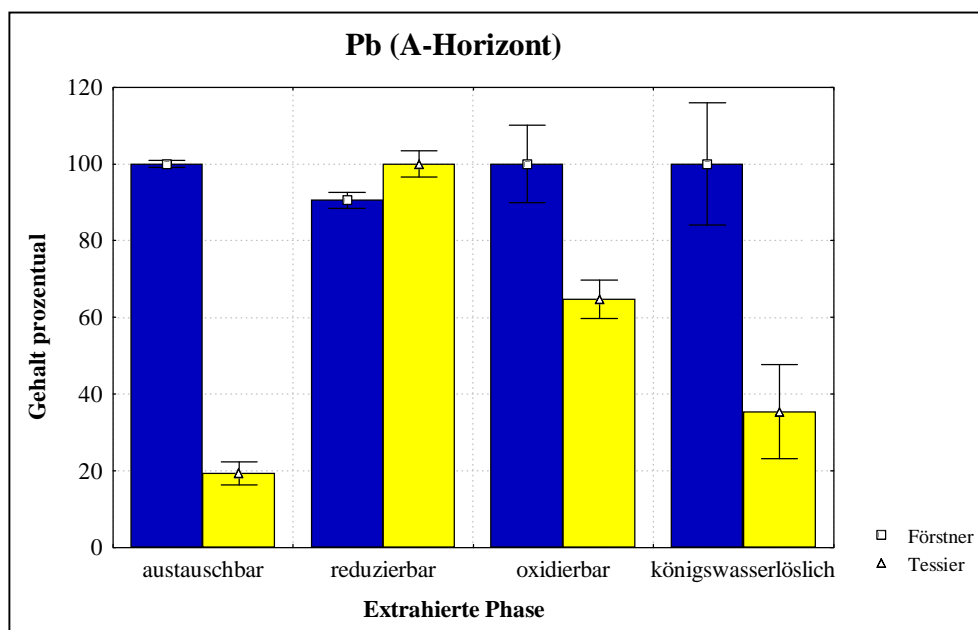


Abb. 8.2-8a Vergleich der Gehalte beider Verfahren unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Probe SE 1, Pb, A-Horizont)

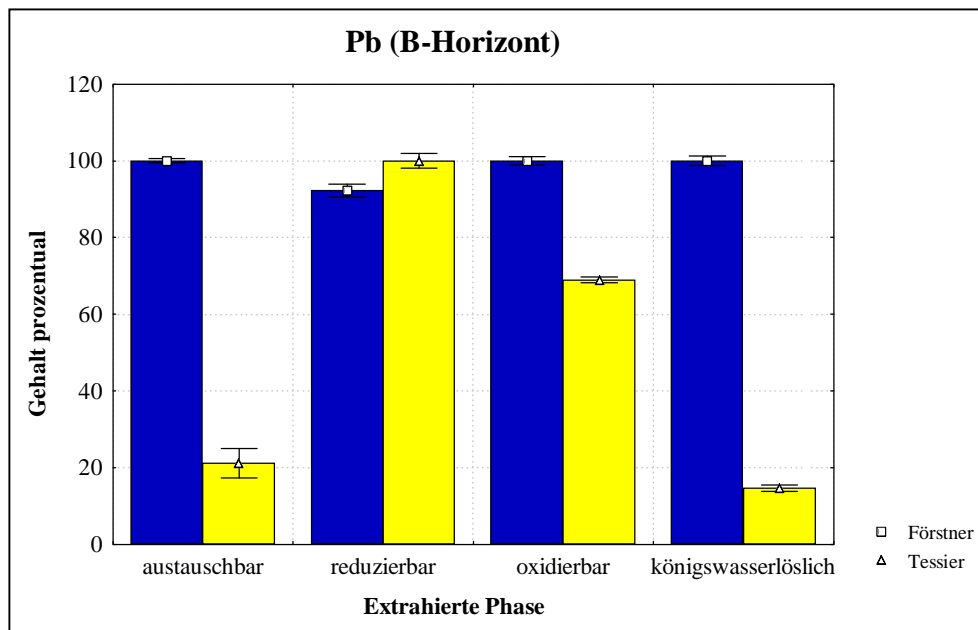


Abb. 8.2-8b Vergleich der Gehalte beider Verfahren unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Probe SE 1, Pb, B-Horizont)

Die tendenzielle Vergrößerung der Abweichungen zwischen den Extraktionsverfahren lässt sich im Wesentlichen auf den austauschbaren Schritt zurückführen und die prozentual extrahierten Gehalte im Verfahren nach Tessier erreichen bezüglich Förstner folgende Werte:

A-Horizont: 19 % → 7 %

B-Horizont: 21 % → 12 %

Bei der Betrachtung des Elementes Ca wurde zunächst in den Abbildungen 8.1-3a-b deutlich, dass die Gesamtgehalte der untersuchten sequentiellen Extraktionsmethoden bezüglich dem des Königswasseraufschlusses nicht signifikant voneinander abwichen. Tendenziell erhöhten sich die Unterschiede zwischen den Methoden wiederum in Richtung der Bleischmelze.

Die Abbildungen 8.2-9a-b verdeutlichen, dass sich die Unterschiede zwischen den Verfahren hauptsächlich auf Differenzen im reduzierbaren Schritt begründen. Im Verfahren nach Tessier werden dabei nur 59 % (A-Horizont) bzw. 60 % (B-Horizont) des Ca-Gehaltes im Verfahren nach Förstner extrahiert.

Die tendenzielle Erhöhung der Unterschiede zwischen den Verfahren mit Annäherung an die Bleischmelze begründet sich vorrangig auf den königswasserlöslichen Schritt. Im Verfahren nach Tessier sinken die prozentual extrahierten Gehalte hinsichtlich des Verfahrens nach Förstner dabei auf folgende Werte:

A-Horizont: 39 % → 0,4 %

B-Horizont: 114 % → 42 %

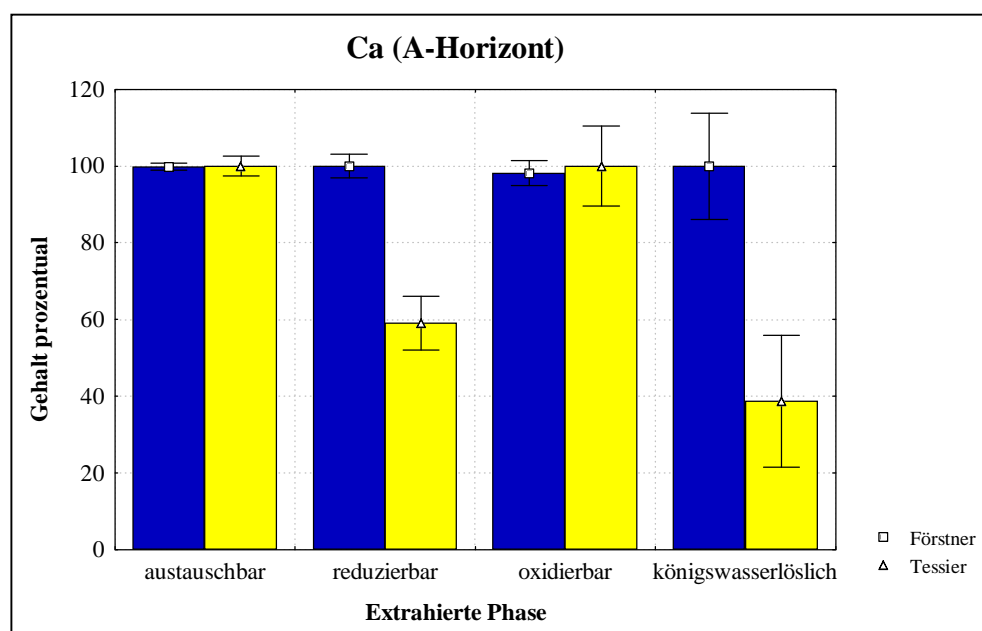


Abb. 8.2-9a Vergleich der Gehalte beider Verfahren unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Probe SE 1, Ca, A-Horizont)

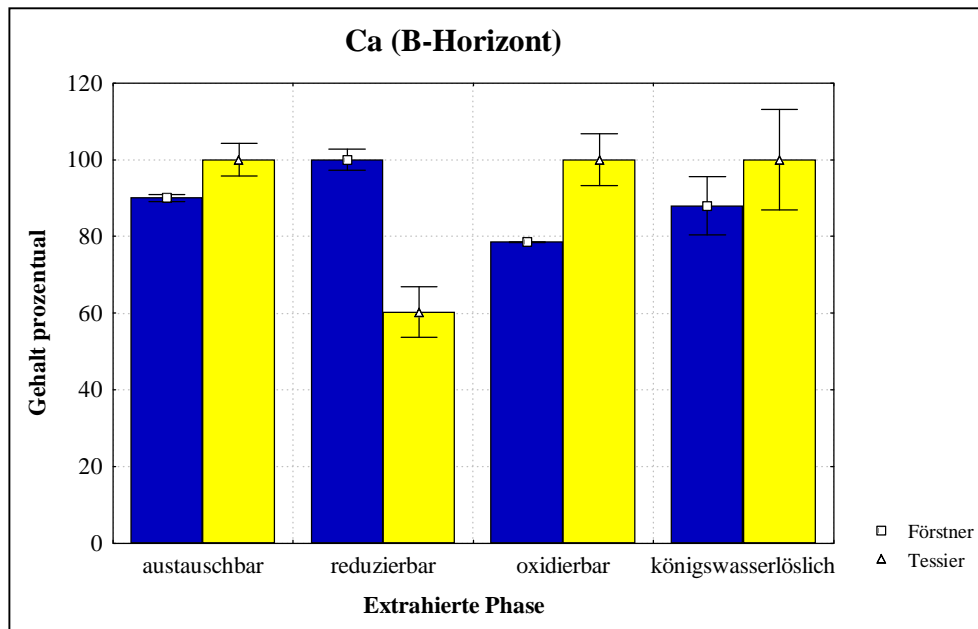


Abb. 8.2-9b Vergleich der Gehalte beider Verfahren unter Verwendung des Schemas 6.1-3 (Gehalte der Verfahren in jedem Schritt relativ zueinander betrachtet, Probe SE 1, Ca, B-Horizont)

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass sich die in Kapitel 8.1 festgestellten Abweichungen auf einzelne Extraktionsphasen zurückführen lassen. Ebenso sind bestimmte Schritte für die tendenzielle Vergrößerung der Abweichungen zwischen den Extraktionsmethoden mit Annäherung zur Bleischmelze verantwortlich. Dabei spielen vermutlich die hohen Gehalte in unmittelbarer Nähe zur Schmelze eine nicht unwesentliche Rolle (siehe Kapitel 8.3).

Die auftretenden Unterschiede zwischen den einzelnen Schritten der Extraktionsverfahren können zum einen durch eine Veränderung der äußeren Oberfläche einer Probe hervorgerufen werden. Weiterhin können die verwendeten Extraktionsmittel zu Differenzen führen. Sie sollten genauestens auf ihre Selektivität geprüft und gegebenenfalls durch Chemikalien ersetzt werden, die Metalle des gleichen Bindungszustandes extrahieren.

8.3 Abhängigkeit der extrahierten Metallgehalte von der Entfernung zur Bleischmelze

Abschließend sollte nach hinreichenden Auswertungen zur Eignung der in dieser Arbeit untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren ein Anwendungsbeispiel vorgestellt werden.

Mit Hilfe der durchgeführten sequentiellen Extraktion nach Förstner sollte der Belastungszustand der untersuchten Böden sowohl im Gesamten erfasst als auch durch Aufschlüsselung vorliegender Bindungsformen im Detail charakterisiert werden.

Im A-Horizont der Böden nimmt der Gehalt an Zn in allen auftretenden Bindungsformen und damit auch der Gesamtgehalt von Probe SE 1 bis SE 3 stetig ab. In unmittelbarer Nähe zur Austragsquelle steigt der Zn-Gehalt teilweise stark an. Dabei erreicht dieser in Probe SE 4 in der carbonatischen Phase das 40-fache, in der oxidierbaren Phase das 20-fache und im königswasserlöslichen Schritt das 4-fache der nächst entfernteren Probe. Der Gesamtgehalt an Zn steigt um das 10-fache an.

Ursache für diese beobachtete Verteilung ist die vorherrschende Windrichtung von Ost nach West. Bei Betrachtung der Probennahmekarte in Abbildung 4.2-1 wird deutlich, dass die Proben in Windrichtung entlang des Mežica-Tals genommen wurden. Durch die Luftbewegung werden Zn- und Pb-Stäube von der Bleischmelze von Ost nach West (von Probe SE 4 zu Probe SE 1) verteilt und im Boden zunehmend akkumuliert [77, 78].

Der in allen Extraktionsphasen auftretende hohe Zn-Gehalt in Probe SE 4 resultiert aus der geografischen Lage der Probennahmestelle (siehe Kapitel 4.2). Bedingt durch die nach Westen gerichtete Hanglage werden die Schadstoffe nicht oder nur geringfügig von Luftströmungen erfasst und lagern sich im Boden an. Zn liegt dabei mit einem Gesamtgehalt von 2,2 g/kg in der Probe vor. Dieser übersteigt den im Rahmen der Klärschlammverordnung festgelegten Grenzwert für Gesamt-Zn von 0,3 g/kg Boden um den Faktor 7.

Der Zn-Gehalt im B-Horizont nimmt in der mäßig reduzierbaren und in der königswasserlöslichen Phase von Probe SE 1 zu Probe SE 4 in Richtung der Bleischmelze um den Faktor 20 ab. Der in den übrigen Extraktionsschritten extrahierte Zn-Gehalt steigt wiederum von Probe SE 3 zu SE 4 an.

In Probe SE 4 fällt besonders ein erhöhter Gehalt an austauschbar und carbonatisch gebundenen Zn auf. Diese Tatsache bestätigt die Theorie, dass sich das auf dem Hang in großem Umfang

abgelagerte Zn durch Verwitterung in leichtlösliche Verbindungen umwandelt, in dieser Form in den B-Horizont gelangt und dort akkumuliert wird.

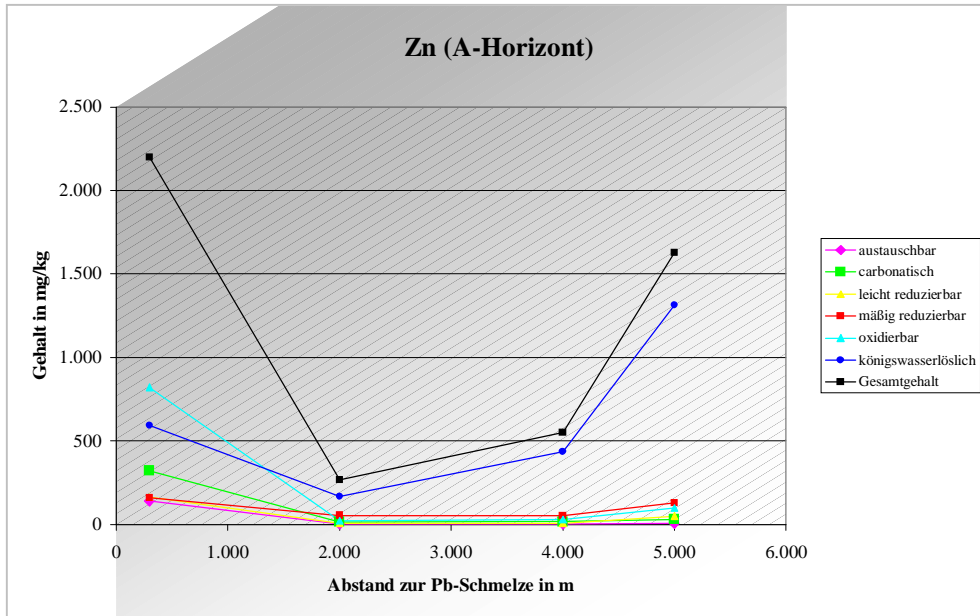


Abb. 8.3-1a Extrahierte Zn-Gehalte im A-Horizont in Abhängigkeit vom Abstand zur Bleischmelze (Förstner)

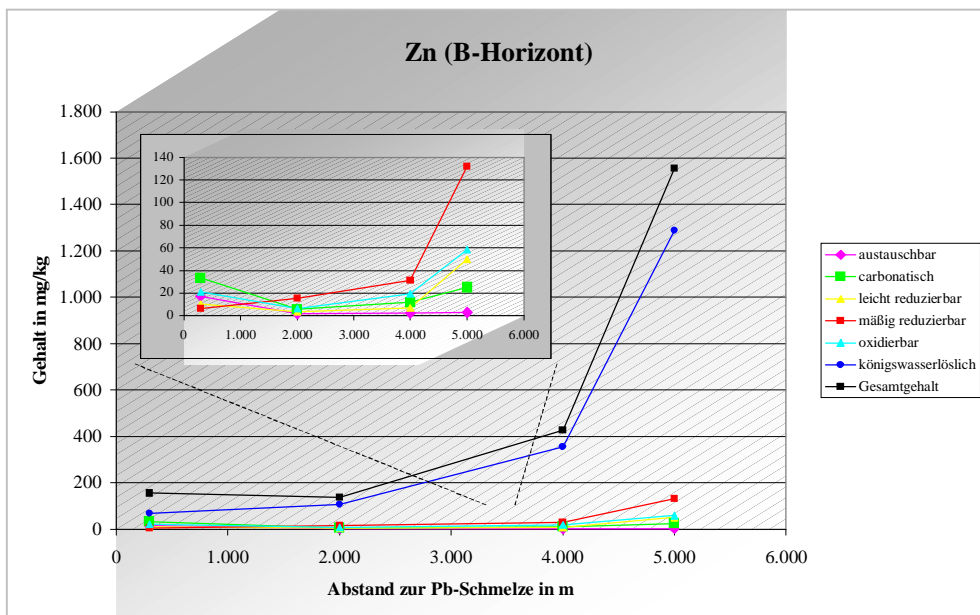


Abb. 8.3-1b Extrahierte Zn-Gehalte im B-Horizont in Abhängigkeit vom Abstand zur Bleischmelze (Förstner)

Hinsichtlich der räumlichen Verteilung von Pb im Oberboden der ausgewählten Probennahmestellen lässt sich anhand der Grafik in Abbildung 8.3-2a in allen Fällen ein leicht ansteigender Gehalt des Metalls mit zunehmender Entfernung zur Austragsquelle feststellen.

In den mobilisierbaren Phasen sowie im königswasserlöslichen Schritt erhöht sich der Pb-Gehalt in unmittelbarer Nähe zur Schmelze um das bis zu 40-fache bezüglich der nächst entfernteren Probe. Pb erreicht im Oberboden neben der Austragsquelle einen Gesamtgehalt von 23,4 g/kg und überschreitet den in der Bodenschutzverordnung [39, 51] festgelegten Grenzwert für Gesamt-Pb von 0,1 g/kg Boden um mehr als das 200-fache (!).

Im B-Horizont nimmt der Gehalt an Pb besonders in den reduzierbaren und im oxidierbaren Schritt von Probe SE 1 zu Probe SE 2 stark ab. Ein hoher Anstieg des Gehaltes von Probe SE 3 zu SE 4 fällt hier für die austauschbare und die carbonatische Phase auf. Wie schon im Fall von Zn aufgeführt lässt sich diese Feststellung auf Auswaschungs- und Akkumulationsprozesse von A- zu B-Horizont begründen.

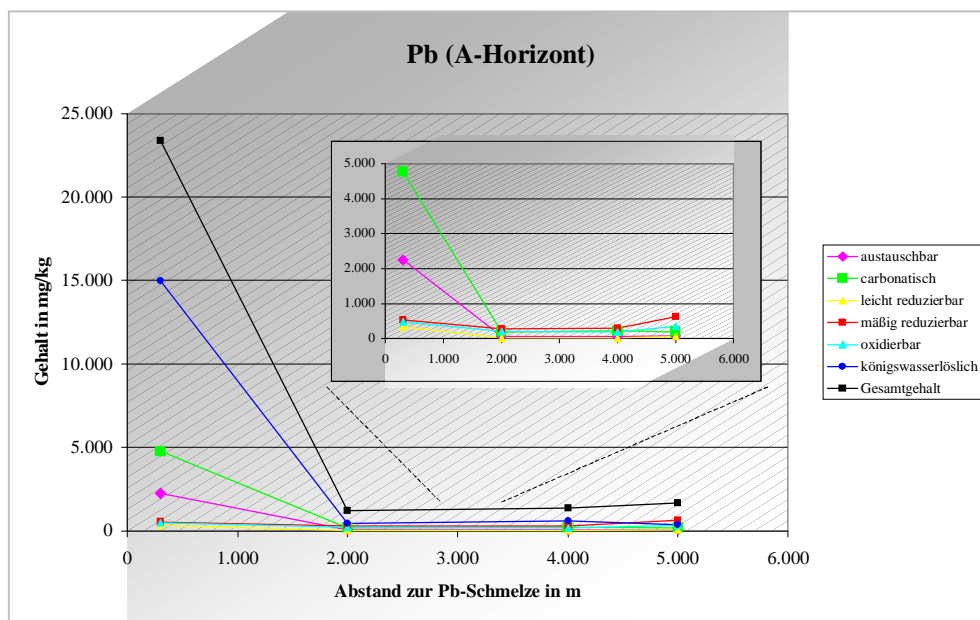


Abb. 8.3-2a Extrahierte Pb-Gehalte im A-Horizont in Abhängigkeit vom Abstand zur Bleischmelze (Förstner)

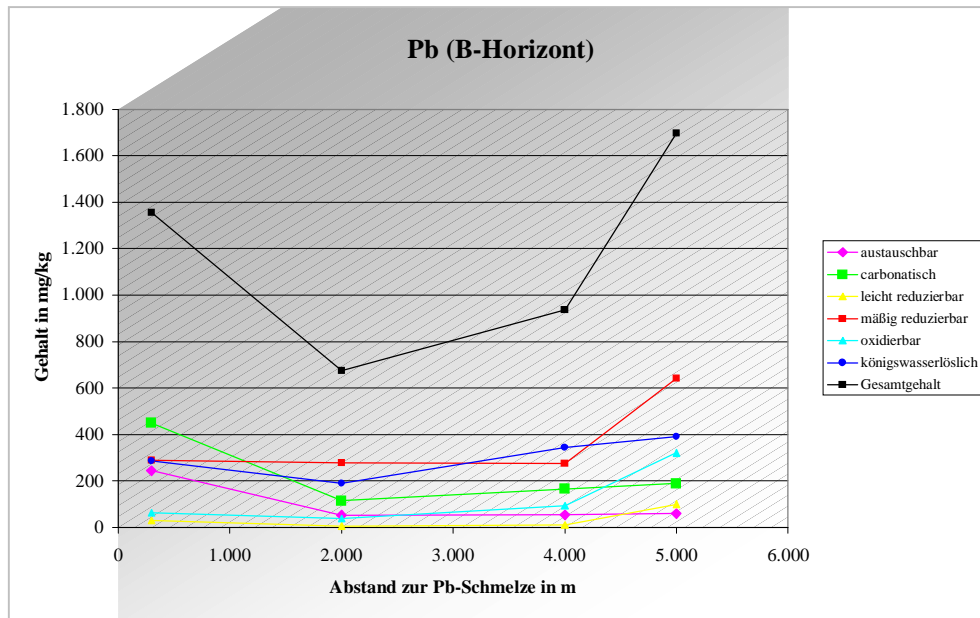


Abb. 8.3-2b Extrahierte Pb-Gehalte im B-Horizont in Abhängigkeit vom Abstand zur Bleischmelze (Förstner)

Die Verteilung des Elementes Ca in Ost-West-Richtung unterscheidet sich zum Teil maßgeblich von der Verteilung der beiden zuvor betrachteten Metalle. In der austauschbaren und mäßig reduzierbaren Phase bleibt der Ca-Gehalt in den vier untersuchten Bodenproben im A-Horizont gleich. Oxidierbarer und königswasserlöslicher Anteil und parallel dazu der Gesamtgehalt an Ca steigen mit abnehmender Entfernung zur Bleischmelze. Der königswasserlösliche Ca-Anteil nimmt dabei um den Faktor 100 bezüglich der am weitesten entfernten Probe zu.

Im carbonatischen und besonders im leicht reduzierbaren Schritt fällt ein den Metallen Zn und Pb völlig gegensätzliches Verhalten auf. Hier steigt der Gehalt an Ca von Probe SE 1 bis zu Probe SE 3 stetig an und sinkt dann in Probe SE 4 wieder ab. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass mit einem erhöhten Eintrag an Zn und Pb die Carbonatbildung sowie im Allgemeinen die Bildung leichterlöslicher Verbindungen für diese beiden Metalle bevorzugt stattfindet.

Im B-Horizont nimmt der Gehalt an carbonatischen, leicht reduzierbaren, oxidierbaren sowie königswasserlöslichen Ca besonders stark von Probe SE 1 zu Probe SE 2 zu. Das Ansteigen der Gehalte in Richtung der Bleischmelze erfolgt wie bereits im Oberboden beobachtet unter gleichzeitigem Absinken der Gehalte an Zn und Pb.

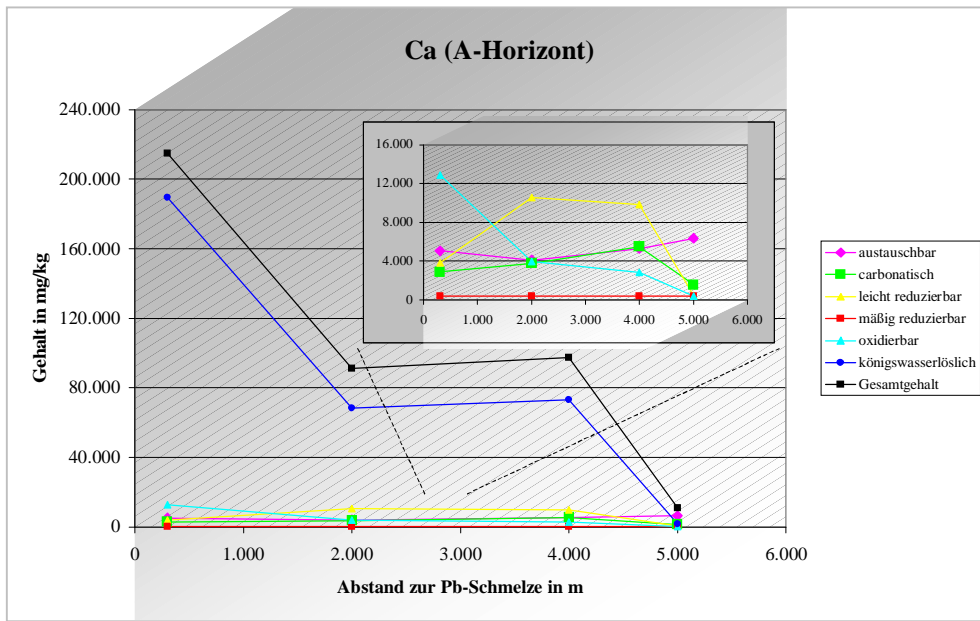


Abb. 8.3-3a Extrahierte Ca-Gehalte im A-Horizont in Abhängigkeit vom Abstand zur Bleischmelze (Förstner)

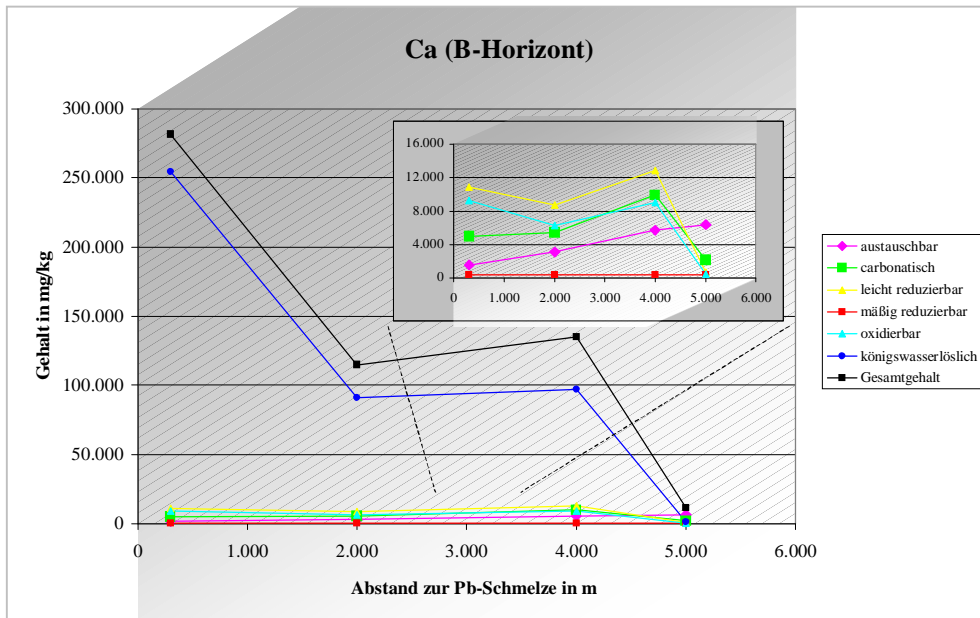


Abb. 8.3-3b Extrahierte Ca-Gehalte im B-Horizont in Abhängigkeit vom Abstand zur Bleischmelze (Förstner)

Auf Grund der bedenklichen und weit über dem Grenzwert liegenden Gesamtgehalte der Elemente Zn und Pb, die ein enormes Gefährdungspotential für die im Untersuchungsgebiet lebenden Menschen und deren Umwelt darstellen, sollte nachfolgend der anthropogene Eintrag der Metalle näher untersucht werden.

Zur Bestimmung der durch die Emissionsquelle eingetragenen Gehalte an Zn und Pb wurden unter der Annahme, dass durch die Luftbewegungen von Ost nach West die Stäube der Metalle ab der Probennahmestelle SE 3 wegtransportiert werden, alle analysierten Gehalte oberhalb des Wertes dieser Probe (geogener Hintergrund [79, 80]) als gesicherte anthropogene Belastung definiert. Dabei bleibt offen, wie hoch der durch die Bergbau- sowie die Batterierecycling-Aktivitäten entstandene Anteil an Zn und Pb in Probe SE 3 wirklich ist.

Tabelle 8.3-1 zeigt die analysierten Gesamtgehalte an Zn und Pb in den vier untersuchten Böden sowie die nach Abzug des geogenen Hintergrundes (blau markiert) berechneten anthropogenen Einträge. Dabei wird deutlich, dass der anthropogen eingetragene Metallgehalt von erheblichem Ausmaß (bis zu 95 %) hinsichtlich des Gesamtgehaltes der untersuchten Elemente ist. Die Grenzwerte für Pb (0,1 g/kg) und Zn (0,3 g/kg) werden dabei häufig überschritten.

Tab. 8.3-1 Insgesamt und anthropogen eingetragene Metallgehalte von Zn und Pb im Boden in g/kg

Probe		A-Horizont		B-Horizont	
		Gesamtgehalt	Anthropog. Eintrag	Gesamtgehalt	Anthropog. Eintrag
Zn	SE 1	1,63	1,36	1,56	1,42
	SE 2	0,55	0,28	0,43	0,29
	SE 3	0,27	-	0,14	-
	SE 4	2,20	1,93	0,15	0,02
Pb	SE 1	1,67	0,45	1,70	1,02
	SE 2	1,38	0,16	0,94	0,26
	SE 3	1,22	-	0,67	-
	SE 4	23,37	22,15	1,35	0,68

Durch die in diesem Kapitel dargestellte Belastungseinschätzung von vier Böden der ehemaligen Blei- und Zinkerzbergbauregion Žerjav in Slowenien konnte ein Anwendungsbeispiel eines sequentiellen Extraktionsverfahrens erläutert werden.

Im Ergebnis wurde eine Abhängigkeit der extrahierten Gehalte der Elemente Zn, Pb und Ca von der Entfernung zur Bleischmelze festgestellt, die sich im Wesentlichen auf die vorherrschende Windrichtung, die Lage der Probennahmestellen sowie auf das chemische Verhalten der Elemente untereinander zurückführen lässt.

Weiterhin wurde beobachtet, dass durch industrielle Prozesse ein erheblicher Eintrag der Schwermetalle Zn und Pb erfolgt. Dieser liegt weit über den Grenzwerten der Bodenschutzverordnung und stellt damit eine potentielle Gefährdung für Mensch und Umwelt dar.

In Kapitel 8 zeigte sich, dass die ausgewählten sequentiellen Extraktionsverfahren unter Berücksichtigung der auftretenden Abweichungen auf das vorliegende Bodenmaterial nur eingeschränkt anwendbar sind. Die vorliegenden Unterschiede zwischen den Verfahren lassen sich auf bestimmte Extraktionsschritte zurückführen und begründen sich auf Veränderungen der Probenoberfläche sowie eine partielle Nichtselektivität der Extraktionsmittel für das vorliegende Material.

Für beide Extraktionsverfahren konnten definierte Verteilungsmuster dargestellt werden, die Aussagen über die Bindungscharakteristik von Zn, Pb und Ca erlaubten.

Mit Hilfe des Extraktionsverfahrens nach Förstner wurde der Belastungszustand der vier untersuchten Böden beschrieben. Dabei zeigte sich, dass die analysierten Gesamtgehalte an Zn und Pb eine potentielle Gefährdung für Mensch und Umwelt darstellen.

9 Zusammenfassung

Ziel der durchgeführten Untersuchungen stellte die Prüfung der Anwendbarkeit einer modifizierten 4-stufigen Extraktionssequenz nach Tessier sowie einer modifizierten 6-stufigen Sequenz nach Förstner auf bergbautypische Gesteinsmaterialien dar.

Hierfür wurde zum einen ein silicatisches Gesteinsmaterial aus der ehemaligen Uranerzbergbauregion Ronneburg ausgewählt und hinsichtlich der extrahierten Gehalte an Fe, Cu und Ni in vier verschiedenen Kornfraktionen bewertet.

Ergänzend wurden die sequentiellen Extraktionsverfahren anhand eines carbonatischen Gesteinsmaterials aus der ehemaligen Blei- und Zinkerzbergbauregion Žerjav in Slowenien unter Auswahl der gesteinstypischen Elemente Zn, Pb und Ca hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit bewertet.

Zu Beginn der Untersuchungen stellte sich die Frage nach der Notwendigkeit bzw. des Vorteils eines sequentiellen Extraktionsverfahrens gegenüber einer Einschnitt-Extraktion.

Es zeigte sich, dass die sequentielle Extraktion sich dabei besonders für den Fall eignet, in dem wenig Probenmaterial zur Verfügung steht. Die Einschnitt-Extraktion ist dagegen auf Grund der Unabhängigkeit der Schritte und damit einer Minimierung der Gesamtunsicherheit die Methode der Wahl, wenn eine ausreichende Probenmenge zur Verfügung steht.

Die Prüfung der Anwendbarkeit der sequentiellen Extraktionsverfahren erfolgte anhand eines Vergleichs der Summe der extrahierten Gehalte in den einzelnen Schritten jedes Verfahrens mit dem Gehalt, der im Königswasseraufschluss extrahiert wird.

Die Untersuchung zeigte, dass sowohl für das silicatische als auch für das carbonatische Gestein eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse aller Extraktionsmethoden gegeben ist, wobei das carbonatische Material zum Teil hohen Unsicherheiten aufweist.

Folglich sind die vorliegenden Extraktionssequenzen prinzipiell auf Gesteinsmaterialien anwendbar. Die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials ist dabei aber von nicht unerheblicher Bedeutung für die Eignung eines Verfahrens.

Die Untersuchung der Selektivität erfolgte unter der Annahme, dass für Extraktionsschritte in verschiedenen Verfahren, in denen Metalle derselben Bindungsart unter gleichen Bedingungen

freigesetzt werden, unabhängig vom verwendeten Extraktionsmittel vergleichbare Resultate erzielt werden sollten.

Die Untersuchung des silicatischen Gesteinsmaterials führte zu dem Ergebnis, dass sowohl Fe als auch dessen Begleitelemente Cu und Ni hauptsächlich im oxidierbaren Schritt sowie im königswasserlöslichen Schritt freigesetzt werden. Cu und Ni weisen zudem einen erhöhten mobilisierbaren Anteil auf. Die Betrachtung der vergleichbaren Einzelschritte der beiden sequentiellen Extraktionsverfahren zeigt für alle Elemente eine Übereinstimmung mit Ausnahme der reduzierbaren Phase, bei der im Verfahren nach Tessier aufgrund des ungünstigen Feststoff-Volumen-Verhältnisses wesentlich weniger extrahiert wird.

Die in den carbonatischen Gesteinsproben relevanten Elemente Zn und Pb liegen im natürlichen Gestein weitestgehend in mobilisierbaren Bindungsformen vor. Im Haldenmaterial dagegen ist der Hauptanteil des Zn in der oxidierbaren, der des Pb in der königswasserlöslichen Phase zu finden. Ca liegt im Wesentlichen in carbonatischer, leicht reduzierbaren sowie oxidierbarer Form vor.

Der Vergleich der einzelnen Extraktionsschritte beider Verfahren führt zu dem Ergebnis, dass mit einigen Abweichungen im Fall des natürlichen Gesteins ähnliche Resultate erzielt werden. Die beschriebenen Abweichungen der Gesamtgehalte der Verfahren lassen sich hierbei im Wesentlichen wie bereits beim silicatischen Gestein beobachtet auf die reduzierbare sowie teilweise auf die königswasserlösliche Phase zurückführen.

Ein weiteres wichtiges Ziel dieser Arbeit stellte die Auflösung der während des Extraktionsprozesses verursachten Unsicherheiten dar. Die in jedem Extraktionsschritt auftretenden Unsicherheiten wurden mit Hilfe einer varianzanalytischen Auswertung nach dem Modell der zufälligen Einfachklassifikation bestimmt.

Die mittels Varianzanalyse berechneten Unsicherheiten aus Analyse und Extraktion wurden zunächst hinsichtlich der Annahme bewertet, dass die Variabilität der Extraktion den Hauptteil der Gesamtvarianz bildet und der Analysenfehler gegenüber diesem Anteil gering ist. Im Ergebnis zeigte sich, dass zum einen auf Grund der sehr komplexen Matrix große Abweichungen innerhalb der Proben auftraten. Zum anderen wurde der Faktor der Probeninhomogenität nicht in den Berechnungen berücksichtigt, sodass der Varianzanteil auf Seiten des Analysenfehlers überschätzt wird.

Hauptanliegen der statistischen Berechnungen war die Untersuchung der Abhängigkeit der Gesamtunsicherheit eines sequentiellen Extraktionsverfahrens von der Anzahl der extrahierten

Phasen. Es zeigte sich, dass unter gleichen Rahmenbedingungen der 1-stufige Königswasseraufschluss die geringste Gesamtunsicherheit aufwies und das 6-stufige Verfahren nach Förstner die höchste Gesamtunsicherheit lieferte. Weiterhin hatte die Einführung einer zusätzlichen Unsicherheitsquelle in Form einer Probenteilung nach jedem Schritt im Verfahren nach Tessier einen erheblichen Einfluss auf die Gesamtunsicherheit des Verfahrens.

Abschließend sollte die Anwendbarkeit der untersuchten Extraktionsverfahren anhand eines Bodenmaterials bestätigt werden. Mit Hilfe der zuvor validierten Verfahren wurde eine Belastungseinschätzung von vier Böden des Typs Rendzina, die sich in unterschiedlichen Abständen zur Bleischmelze in der Blei- und Zinkerzbergbauregion Žerjav befinden, anhand der Elemente Zn, Pb und Ca vorgenommen.

Die untersuchten sequentiellen Extraktionsverfahren sind eingeschränkt auf dieses Probenmaterial anwendbar. Auffällig war eine zunehmende Abweichung der Verfahren voneinander in Richtung der Bleischmelze, deren Ursachen unter anderem in der Veränderung der Probenoberfläche während der Extraktion sowie einer mangelnden Selektivität der verwendeten Extraktionsmittel zu suchen sind.

Unter Verwendung der sequentiellen Extraktionsverfahren konnten differenzierte Verteilungsmuster für die untersuchten Metalle ermittelt werden, wobei der Hauptanteil an Zn in der königswasserlöslichen Phase zu finden war und Pb hauptsächlich in wenig mobilisierbaren Phasen extrahiert wurde. Die Gehalte an mobilisierbaren Zn und Pb stiegen mit abnehmender Entfernung zur Bleischmelze an. Ca liegt in unmittelbarer Umgebung zur Schmelze zu einem großen Teil in königswasserlöslicher Form vor und wird mit zunehmender Entfernung mobilisiert.

Betrachtet man die Abhängigkeit der extrahierten Metallgehalte von der Entfernung zur Bleischmelze, so zeigen sowohl Zn als auch Pb einen Bezug der extrahierten Gehalte zur vorherrschenden Windrichtung auf.

Mit Hilfe der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Berechnungen kann jedes beliebige sequentielle Extraktionsverfahren auf die Unsicherheit seiner einzelnen Schritte untersucht werden.

Die Optimierung eines sequentiellen Extraktionsverfahrens hinsichtlich seiner Anwendbarkeit auf verschiedenste Materialien und Korngrößen sowie der Verwendung geeigneter Extraktionsmittel spielt eine entscheidende Rolle in der Beurteilung eines analysierten Gehaltes.

10 Literaturverzeichnis

- [1] Dölling, M.: Bindungsformen und Mobilität ausgewählter Schwermetalle in Abhängigkeit des Verwitterungsgrades aufgehaldeter Ton-, Silt- und Sandsteine (Berge) des Oberkarbons. Dissertation, Universität Essen, 1998
- [2] Sahin, H., Durner, W.; Herrmann, R., Pfeiffer, S.: Abflußkomponentenseparierung und -bewertung für die Auswaschung saurer Verwitterungsprodukte aus einer pyrithaltigen Schieferabraumhalde. Posterpräsentation, 1998
- [3] Pleßow, A., Bielert U., Heinrichs H., Steiner, I. in Matschullat, J., Tobschall, H. J., Voigt, H.-J. (Hrsg.): Geochemie und Umwelt, Problematik der Grundwasserversauerung und das Lösungsverhalten von Spurenstoffen. Springer, Berlin/Heidelberg, 1997
- [4] Thein, J., Veerhoff, M., Klinger, Ch. in Matschullat, J., Tobschall, H. J., Voigt, H.-J. (Hrsg.): Geochemie und Umwelt, Geochemische Barrieren bei Versatzbergwerken im Fels, Springer, Berlin/Heidelberg, 1997
- [5] Wippermann, T. in Voigt, H.-J., Wippermann, T. (Hrsg.): Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Spezifische Verfahren zur Ermittlung migrationsbestimmender Kennwerte. Springer, Berlin/Heidelberg, 1998
- [6] Hirner, A.V.: Intern. J. Environ. Anal. Chem. (1992) 46: 77-85
- [7] Doerffel, K.: Statistik in der analytischen Chemie. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1990
- [8] Eichfeld, S., Einax, J. W., Knapp, G.: Anal Bioanal Chem (2002) 372: 801-807
- [9] Eichfeld, S.: Methodische Untersuchungen zur sequentiellen Extraktion am Beispiel von Haldenmaterial der Ostthüringer Wismutregion Ronneburg, Diplomarbeit, Universität Jena, 1999
- [10] <http://www.speciesanalytik.de>
- [11] <http://www.iaac.tu-clausthal.de/abtb/dissabs/lc1.htm>
- [12] <http://www.uni-siegen.de/~anachem/home.htm>
- [13] Quevauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A.M., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., Fiedler, H.D., Griepink, B.: Fresenius J. Anal. Chem. (1994) 349: 808-814
- [14] Kersten, M., Förstner, U. in Ure, A., Davidson, Ch. (Hrsg.): Chemical speciation in natural systems, Speciation of trace metals in sediments an combustion waste. Chapman & Hall, London, 1995

- [15] Ure, A.M., Davidson, C.M.: Chemical speciation in the environment. Blackie Academic & Professional, London, 1995
- [16] Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.: Anal. Chem. (1979) 51: 844-851
- [17] Mester, Z., Cremisini, C., Ghiara, E., Morabito, R.: Anal. Chim. Acta (1998) 359: 133-142
- [18] Marin, B., Valladon, M., Polve, M., Monaco, A.: Anal. Chim. Acta (1997) 342: 91-112
- [19] Davidson, C.M., Duncan, A.L., Littlejohn, D., Ure, A.M., Garden, L.M.: Anal. Chim. Acta (1998) 363: 45-55
- [20] Zhang, T., Shan, X., Li, F.: Commun. Soil. Sci. Plant Anal. (1998) 29 : 1023-1034
- [21] Martin, R., Sanchez, D.M., Gutierrez, A.M.: Talanta (1998) 46 : 1115-1121
- [22] Brümmer, G.W., Zeien, H., Hiller, D.A., Hornburg, V.: Bindungsformen und Mobilität von Cadmium und Blei in Böden. in: Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium. Frankfurt a.M., DECHEMA (1994): 197-218
- [23] Zeien, H., Brümmer G.W.: Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. Mitt. Dt. Bodenkundl. Ges. 59 (1989): 505-510
- [24] Sager, M., Belocky, R., Pucsko, R.: Zur Ermittlung der Bindungsformen von Haupt- und Spurenelementen in Sedimenten durch sequentielle Löseverfahren. Acta hydrochim. hydrobiol., 18 (1990): 157-173
- [25] <http://barolo.ipc.uni-tuebingen.de/pharma/2/2.7/doerffel.html>
- [26] Graf, U., Henning, H.-J., Stange, K., Wilrich, P.-T.: Formeln und Tabellen der angewandten mathematischen Statistik. Springer, Berlin/Heidelberg, 1998
- [27] Hartung, J., Elpelt, B., Voet, B.: Modellkatalog Varianzanalyse. R. Oldenbourg Verlag, München/Wien, 1997
- [28] Hartung, J.: Statistik, Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik. R. Oldenbourg Verlag, München/Wien, 1993
- [29] Computer-Handbuch STATISTICA für Windows. StatSoft, Inc., Tulsa, 1995
- [30] Seiffarth, T.: Mobilisierung geogener Schwermetalle eines Schwarzpelites in Kontakt mit sauren bzw. ionaren Lösungen und nach einer hydrothermalen Behandlung. Diplomarbeit, Bauhaus-Universität Weimar, 2000
- [31] Seidel, G.: Geologie von Thüringen. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1995
- [32] <http://www.geologieinfo.de/geolexikon/schwarzschiefer.html>

- [33] Wagenbreth, O., Steiner, W.: Geologische Streifzüge. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990
- [34] <http://www.wismut.de>
- [35] Mibus, J.-U.: Geochemische Prozesse in Halden des Kupferschieferbergbaus im südöstlichen Harzvorland. Dissertation, TU Freiberg, 2001
- [36] http://docserver.bis.uni-oldenburg.de/publikationen/dissertation/wehano99/kap4_1u.pdf
- [37] BMWi Dokumentation Nr. 335. Bundesministerium für Wirtschaft, Referat Öffentlichkeitsarbeit, Bonn, 1993
- [38] Wismut, Informationen zur Wismut. Wismut GmbH, Öffentlichkeitsarbeit, Chemnitz, 1994
- [39] Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV), Anhang 1, 3.1.1 Probenauswahl und – vorbehandlung. altlasten spektrum, Heft 5/98
- [40] <http://www.podzemljepece.com>
- [41] http://www2.arnes.si/~sgrsc1/RSC_NEM.htm
- [42] <http://www.rls.si/podzemlje/mezica.htm>
- [43] <http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/mineral/carbonate/dolomit.htm>
- [44] <http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/mineral/sulfide/galenit.htm>
- [45] <http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/mineral/sulfide/sphalerit.htm>
- [46] <http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/mineral/carbonate/calcit.htm>
- [47] <http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/mineral/sulfate/wulfenit.htm>
- [48] <http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/bofaweb/rb1/boden20.htm>
- [49] http://www.bodenwelten.de/bod_schatz/exkursion/rendzina/rendzina.htm
- [50] <http://www.geog.uni-hannover.de/fachschaft/bodentypen.pdf>
- [51] Scheffer, F., Schachtschabel, P.: Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1989
- [52] <http://www.bgr.de/index.html?/b415/icpoes.htm>
- [53] http://www.uni-stuttgart.de/siwa/ch/mitarbeiter/ut/Prak_AAS_OES2.pdf
- [54] Nölte, J.: ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker, Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele. Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- [55] <http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/berichte/s-chem/chem-3.2.2.html>
- [56] Skoog, D. A., Leary, J. J.: Instrumentelle Analytik. Springer, Berlin/Heidelberg, 1996

- [57] Morgan, J. J., Stumm, W. in Merian, E. (Hrsg.): Metals and their compounds in the environment, Chemical processes in the environment, Relevance of chemical speciation. VCH, Weinheim, 1991
- [58] Kunze, C.: Untersuchungen zur Charakterisierung des Komplexbildungs- und Bindungsverhaltens ausgewählter Metalle innerhalb aquatischer Systeme. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1998
- [59] DIN 32 645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Ermittlung unter Wiederholbedingungen, Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin, 1994
- [60] International Atomic Energy Agency: Certified Reference Material IAEA/Soil-7. Wien, 1984
- [61] Canadian Certified Reference Materials Project: Certificate of Analysis SY4. Ottawa, 1995
- [62] Thöming, J., Calmano, W.: Acta hydrochim. hydrobiol. 26 (1998) 6: 338-343
- [63] Hollemann, A. F., Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. De Gruyter Verlag, Berlin/New York, 1985
- [64] <http://www.geologieinfo.de/mineraleigen/loeslichkeit.html>
- [65] http://userpage.fu-berlin.de/~voelker/Vorlesung_Chemische/karbochemie.html
- [66] <http://www.angewandte-geologie.geol.uni-erlangen.de/eras03.htm>
- [67] http://barolo.ipc.uni-tuebingen.de/pharma/3/3.7/einf_anova.html
- [68] http://www.forstliches-umweltmonitoring.de/Downloadbereiche/bze_vorstudie.pdf
- [69] <http://www.boden.uni-bonn.de/bbakurz/Bbad04.htm>
- [70] <http://www.uniloeben.ac.at/~buero49/Diplomarbeit.pdf>
- [71] Lewandowski, J.: Schadstoffe im Boden, Eine Einführung in Analytik und Bewertung. Springer, Berlin/Heidelberg, 1997
- [72] Blume, H.-P.: Handbuch des Bodenschutzes. Econemed-Verlag, Landsberg, 1992
- [73] Alloway, B. J.: Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, London, 1995
- [74] http://www.titro.de/phstarti/cremober/co_kap33.htm
- [75] <http://archiv.ub.uni-marburg.de/diss/z2000/0274/pdf/teil3.pdf>
- [76] Materialien zur Altlastenbearbeitung. Band 15, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1994
- [77] Vreča, P., Pirc, S., Šajin, R.: Journal of Geochemical Exploration (2001) 74: 99-108
- [78] Pustišek, N., Milačič, R., Marjan, V.: J. Soils & Sediments (2001) 1 (1): 25-29

- [79] Gesellschaft UmweltGeowissenschaften: Umweltgeochemie in Wasser, Boden und Luft. Springer, Berlin/Heidelberg, 2000
- [80] <http://www.uni-karlsruhe.de/~dg21/sm.pdf>

Danksagung

Ich möchte meinen besonderen Dank meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jürgen W. Einax aussprechen, der es mir ermöglichte, dieses interessante Forschungsgebiet zu bearbeiten. Ich danke ihm weiterhin für seine ständige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Großer Dank gilt ebenso Herrn Prof. Dr. K. Danzer für seine Bereitschaft, ein Zweitgutachten für diese Arbeit anzufertigen sowie für seine hilfreichen Ratschläge betreffend statistischer Fragestellungen.

Ich bedanke mich ganz besonders bei den Mitarbeitern des Lehrbereiches Umweltanalytik. Ich möchte hierbei insbesondere Frau B. Dreßler erwähnen, die mir stets eine große Unterstützung bei der Bewältigung zahlreicher analytischer Messungen war. Ebenso danke ich Frau I. Tunger und Frau S. Spangenberg, die mir oft hilfreich im Labor zur Hand gegangen sind.

Ich danke allen übrigen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für ihre Diskussionsbereitschaft und ihre Unterstützung bei allen experimentellen sowie theoretischen Fragestellungen.

Ich möchte weiterhin Herrn Dr. G. Knapp vom Lehrstuhl für Statistik der Universität Dortmund für seine Unterstützung in allen Fragen der Varianzanalyse danken.

Herrn M. Zupan von der Biotechnischen Fakultät der Universität Ljubljana in Slowenien danke ich für die freundliche Zusammenarbeit während der Probennahme. Gleichzeitig möchte ich den Mitarbeitern des Geologischen Vermessungsinstitutes von Slowenien sowie den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Bauchemie der Bauhaus-Universität Weimar für die Unterstützung bei der Probenvorbereitung danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Freund André, meiner Mutter Helgard und ihrem Mann Rudolf für den Beistand und die Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit. Ebenso danke ich meinen Freunden für ihren moralischen Beistand.

Abschließend möchte ich all denjenigen danken, die ich an dieser Stelle vergaß zu erwähnen und die mir während meiner Arbeit immer hilfreich zur Seite standen.

Selbstständigkeitserklärung

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

Jena, den 19.07.2004

Anhang

Tab. A Blindwerte zur Berechnung der Nachweisgrenze in mg/L

	MgNO ₃	NH ₂ OH·HCl	NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂	KW	NaC ₂ H ₃ O ₂	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄
Zn	0,006	-0,010	-0,001	0,002	0,005	-0,006
	0,003	-0,007	-0,005	0,004	0,002	-0,006
	0,002	-0,007	-0,003	0,004	0,001	-0,005
	0,004	-0,007	-0,006	0,004	0,003	-0,005
	0,003	-0,006	-0,005	0,010	0,001	-0,003
	0,003	-0,007	-0,006	0,002	0,000	-0,005
	0,003	-0,007	-0,005	0,002	0,001	-0,006
	0,004	-0,004	-0,005	0,006	0,002	-0,007
	0,003	-0,008	-0,005	0,006	0,002	-0,006
	0,002	-0,005	-0,005	0,007	0,001	-0,005
Pb	0,057	0,009	0,023	0,031	0,204	1,678
	0,056	0,002	0,036	0,009	0,206	1,629
	0,051	0,006	0,008	0,019	0,208	1,641
	0,054	0,002	0,014	0,025	0,222	1,571
	0,054	-0,020	0,001	0,035	0,215	1,614
	0,044	-0,011	-0,002	0,024	0,209	1,559
	0,061	-0,003	-0,007	-0,006	0,217	1,610
	0,066	0,011	-0,016	0,012	0,232	1,603
	0,048	-0,006	-0,003	0,017	0,203	1,623
	0,064	0,010	0,011	-0,007	0,196	1,668
Ni	0,004	-0,002	-0,005	0,010	0,000	-0,005
	0,002	-0,007	-0,007	0,011	0,000	-0,002
	0,002	-0,006	-0,006	0,013	-0,002	-0,005
	0,004	-0,003	-0,007	0,011	-0,001	-0,007
	0,003	-0,004	-0,004	0,010	-0,002	-0,004
	0,001	-0,003	-0,008	0,010	0,000	-0,003
	0,002	-0,001	-0,005	0,009	0,000	-0,008
	0,000	-0,004	-0,010	0,014	0,001	-0,005
	0,000	-0,003	-0,008	0,012	0,000	-0,002
	0,002	-0,005	-0,004	0,011	-0,002	-0,002
Fe	0,019	-0,030	-0,004	0,059	0,042	-0,011
	0,014	-0,040	-0,005	0,063	0,044	-0,024
	0,018	-0,042	-0,006	0,061	0,041	-0,026
	0,016	-0,042	-0,006	0,055	0,043	-0,024
	0,016	-0,041	-0,009	0,055	0,043	-0,023
	0,016	-0,043	-0,008	0,056	0,043	-0,027
	0,014	-0,040	-0,011	0,058	0,063	-0,027
	0,015	-0,042	-0,010	0,062	0,043	-0,027
	0,017	-0,041	-0,011	0,058	0,043	-0,029
	0,018	-0,043	-0,011	0,059	0,045	-0,024

Tab. A Fortsetzung

	MgNO ₃	NH ₂ OH·HCl	NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂	KW	NaC ₂ H ₃ O ₂	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄
Cr	0,011	0,000	0,001	0,009	0,007	0,006
	0,014	-0,003	-0,001	0,006	0,008	-0,002
	0,013	-0,004	-0,001	0,007	0,006	0,000
	0,015	-0,001	-0,002	0,006	0,006	0,000
	0,015	-0,002	-0,003	0,008	0,008	-0,003
	0,010	-0,003	-0,003	0,005	0,006	-0,004
	0,016	-0,002	-0,002	0,006	0,007	-0,003
	0,013	-0,003	-0,004	0,007	0,006	-0,002
	0,012	-0,001	-0,002	0,007	0,007	-0,001
	0,015	-0,001	-0,002	0,007	0,005	0,001
Si	0,134	-0,009	-0,229	0,057	0,003	-0,023
	-0,001	-0,013	-0,214	0,058	0,006	-0,026
	-0,009	-0,031	-0,224	-0,002	0,011	-0,024
	-0,009	-0,021	-0,213	0,015	0,012	-0,022
	0,017	-0,029	-0,230	0,002	0,003	-0,026
	0,028	-0,029	-0,229	0,011	0,019	-0,024
	0,026	-0,013	-0,217	0,045	0,010	-0,025
	0,051	-0,021	-0,231	0,034	0,000	-0,025
	0,048	-0,029	-0,231	-0,013	0,007	-0,027
	0,190	-0,016	-0,226	0,010	-0,007	-0,014
Ca	-0,087	-0,245	-0,097	-0,121	0,017	2,345
	-0,102	-0,244	-0,097	-0,109	0,006	2,336
	-0,096	-0,250	-0,086	-0,103	0,008	2,339
	-0,104	-0,249	-0,101	-0,111	0,016	2,339
	-0,105	-0,246	-0,094	-0,118	0,008	2,351
	-0,104	-0,252	-0,101	-0,123	0,007	2,334
	-0,104	-0,246	-0,094	-0,117	0,020	2,335
	-0,100	-0,240	-0,095	-0,085	0,015	2,340
	-0,105	-0,250	-0,097	-0,081	0,014	2,336
	-0,093	-0,240	-0,091	-0,091	0,017	2,360
Cu	0,002	-0,001	0,009	0,006	0,015	-0,002
	0,005	-0,001	0,001	0,010	0,015	-0,003
	0,011	-0,001	0,001	0,006	0,012	-0,001
	-0,002	-0,002	-0,001	0,005	0,012	-0,002
	0,003	-0,004	0,002	0,014	0,011	-0,001
	0,000	-0,008	0,001	0,005	0,011	-0,006
	0,002	0,001	-0,001	0,008	0,011	-0,002
	0,005	0,000	-0,001	0,010	0,011	0,000
	0,004	-0,004	0,000	0,009	0,011	0,000
	0,003	-0,003	0,001	0,012	0,013	0,002

Tab. A Fortsetzung

	MgNO_3	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	KW	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$
K	-0,032	0,035	-0,140	0,045	-0,051	0,099
	-0,056	0,022	-0,128	0,105	-0,045	0,137
	-0,028	0,025	-0,082	0,126	-0,066	0,148
	-0,042	0,030	-0,150	0,045	-0,062	0,149
	-0,045	0,021	-0,117	0,035	-0,050	0,255
	-0,056	0,006	-0,148	0,041	-0,046	0,103
	-0,060	0,027	-0,137	0,073	-0,043	0,017
	-0,037	0,028	-0,123	0,162	-0,044	0,049
	-0,056	0,020	-0,139	0,221	-0,054	0,111
	-0,038	0,034	-0,126	0,135	-0,021	0,131

Tab. B-1 Cr-Gehalte in den Einzelschritten der sequentiellen und Einschnitt-Extraktion nach Tessier in mg/kg

Probe	Austauschbar	Reduzierbar	Oxidierbar	KW-löslich
a /sequentiell	0,0418	9,2322	4,5807	102,9361
	0,0447	9,0699	4,6846	100,3684
	0,0430	9,4695	4,7418	102,8334
b /sequentiell	0,0430	9,7706	3,4777	93,7783
	0,0412	10,8026	3,8184	98,1633
	0,0400	10,6013	3,7813	93,4651
c /sequentiell	0,0247	10,3274	4,6612	91,6600
	0,0250	10,6620	4,7232	92,9881
	0,0258	10,3770	4,7696	99,2198
a /einzeln	0,0179	10,7213	8,9898	94,0994
	0,0164	10,7840	9,0497	89,9358
	0,0179	10,9848	9,3491	88,7462
b /einzeln	0,0181	10,0336	9,1889	68,7655
	0,0164	9,9090	9,2729	69,3872
	0,0161	9,7345	9,8656	70,0090
c /einzeln	0,0269	10,7800	9,7429	65,1490
	0,0233	10,8405	9,5396	64,0838
	0,0239	10,7075	9,7429	64,0838

Tab. B-2 Cu-Gehalte in Proben der sequentiellen und Einschnitt-Extraktion in mg/kg

Probe	Austauschbar	Reduzierbar	Oxidierbar	KW-löslich
a /sequentiell	0,1087	0,0462	0,4074	0,2534
	0,1089	0,0464	0,4085	0,2545
b /sequentiell	0,1065	0,0487	0,3856	0,2384
	0,1054	0,0490	0,3918	0,2400
c /sequentiell	0,1096	0,0512	0,4082	0,2435
	0,1101	0,0513	0,4104	0,2424
a /einzeln	0,1113	0,0917	0,6227	0,7603
	0,1124	0,0922	0,6245	0,7667
b /einzeln	0,1105	0,0674	0,6247	0,7787
	0,1114	0,0678	0,6277	0,7863
c /einzeln	0,1090	0,0859	0,6406	0,7778
	0,1088	0,0860	0,6393	0,7785

Tab. B-3 Fe-Gehalte in Proben der sequentiellen und Einschnitt-Extraktion in g/kg

Probe	Austauschbar	Reduzierbar	Oxidierbar	KW-löslich
a /sequentiell	0,0416	1,3588	10,9853	19,5043
	0,0416	1,3736	11,0867	19,6576
	0,0416	1,3613	11,2008	19,9131
b /sequentiell	0,0419	1,3969	10,4894	20,1901
	0,0429	1,3870	10,4256	20,1901
	0,0449	1,3782	10,3490	20,2940
c /sequentiell	0,0442	1,3804	11,6110	19,7560
	0,0432	1,3878	11,5355	20,1118
	0,0462	1,3866	11,5606	20,0610
a /einzeln	0,0492	1,1717	6,2159	30,7628
	0,0483	1,1618	6,2403	30,6640
	0,0502	1,1754	6,1307	30,5652
b /einzeln	0,0548	1,1361	6,5978	31,0314
	0,0510	1,1485	6,4774	30,6183
	0,0529	1,1485	6,5135	30,3429
c /einzeln	0,0445	1,1472	7,0487	30,4126
	0,0445	1,1424	7,1334	30,5542
	0,0465	1,1316	7,0608	30,4126

Tab. B-4 Ni-Gehalte in Proben der sequentiellen und Einschnitt-Extraktion in mg/kg

Probe	Austauschbar	Reduzierbar	Oxidierbar	KW-löslich
a /sequentiell	0,0237	0,0323	0,0911	0,1139
	0,0233	0,0324	0,0882	0,1145
b /sequentiell	0,0227	0,0323	0,0848	0,1158
	0,0230	0,0318	0,0851	0,1138
c /sequentiell	0,0224	0,0314	0,0916	0,1123
	0,0226	0,0315	0,0930	0,1133
a /einzeln	0,0213	0,0541	0,0994	0,2184
	0,0215	0,0544	0,0991	0,2208
b /einzeln	0,0219	0,0540	0,1050	0,2231
	0,0221	0,0549	0,1042	0,2148
c /einzeln	0,0221	0,0550	0,1107	0,2152
	0,0224	0,0551	0,1108	0,2130

Tab. B-5 K-Gehalte in Proben der sequentiellen und Einschnitt-Extraktion in g/kg

Probe	Austauschbar	Reduzierbar	Oxidierbar	KW-löslich
a /sequentiell	0,1069	0,0989	0,0139	4,6909
	0,1069	0,0977	0,0139	4,6909
	0,1079	0,0964	0,0139	4,6909
b /sequentiell	0,1067	0,0922	0,0153	4,7164
	0,1057	0,0935	0,0153	4,8203
	0,1057	0,0947	0,0140	4,7683
c /sequentiell	0,1061	0,0969	0,0151	3,9543
	0,1061	0,0957	0,0138	3,9543
	0,1071	0,0945	0,0138	4,0051
a /einzeln	0,1044	0,2746	0,0000	3,1025
	0,1064	0,2736	0,0000	3,1025
	0,1054	0,2746	0,0000	3,1025
b /einzeln	0,1077	0,2677	0,0000	3,8075
	0,1077	0,2628	0,0000	3,8075
	0,1077	0,2640	0,0000	3,8075
c /einzeln	0,1068	0,2694	0,0000	3,9139
	0,1058	0,2754	0,0000	3,9139
	0,1097	0,2718	0,0000	3,9139

Tab. B-6 Zn-Gehalte in Proben der sequentiellen und Einschnitt-Extraktion in g/kg

Probe	Austauschbar	Reduzierbar	Oxidierbar	KW-löslich
a /sequentiell	1,2195	1,7779	6,0320	35,6873
	1,2254	1,8039	6,2094	35,8355
	1,1878	1,7322	5,9864	36,2340
b /sequentiell	1,1744	1,8991	5,6168	32,6200
	1,1724	1,8468	5,6270	33,7108
	1,1345	1,8268	5,6704	33,1134
c /sequentiell	1,1101	1,6455	5,8904	33,1182
	1,1661	1,6541	5,7331	32,3151
	1,0325	1,6528	5,7092	32,8132
a /einzeln	0,9700	3,0181	8,0416	36,5527
	1,0015	3,1126	7,8055	36,3996
	0,9513	3,0815	7,9430	36,1032
b /einzeln	1,0379	2,8952	8,1446	29,6475
	1,0158	2,8619	8,2530	29,6406
	1,0399	2,8299	8,2868	29,5580
c /einzeln	0,9244	2,8249	8,3430	29,7544
	0,9135	2,8776	8,2172	29,6199
	0,9046	2,8201	8,4918	30,0587

Tab. C-1 Summe der Einzelgehalte der sequentiellen Extraktionsverfahren und Gehalt des Königswasseraufschlusses in g/kg (Fe) und mg/kg (Ni, Cu), Gesteinsmaterial Ronneburg

		Förstner	SD	Tessier	SD	KW-Aufschluss	SD
Fe	SP <63 µm	30,65	0,85	34,58	0,99	31,47	1,17
	SP 63-125 µm	30,29	1,95	31,56	2,10	27,73	0,10
	SP 125-250 µm	27,40	0,35	30,82	0,07	27,29	0,61
	SP 250-500 µm	28,16	0,41	29,59	0,34	25,51	0,23
Ni	SP <63 µm	299,30	19,76	314,21	3,40	302,13	17,94
	SP 63-125 µm	263,75	30,81	285,88	2,01	241,12	3,16
	SP 125-250 µm	265,22	17,13	278,52	1,67	254,07	7,18
	SP 250-500 µm	244,37	13,48	249,77	12,85	212,66	1,87
Cu	SP <63 µm	855,45	88,80	964,32	53,02	1.004,33	31,04
	SP 63-125 µm	719,37	73,21	803,77	7,76	747,71	9,48
	SP 125-250 µm	677,87	37,51	699,34	21,00	731,65	13,24
	SP 250-500 µm	668,03	33,74	687,93	22,53	666,40	17,89

Tab. C-2 Summe der Einzelgehalte der sequentiellen Extraktionsverfahren und Gehalt des Königswasseraufschlusses in g/kg (Ca) und mg/kg (Zn, Pb), Gesteinsmaterial Slowenien

		Förstner	SD	Tessier	SD	KW-Aufschluss	SD
Zn	Dolomit	20,91	1,40	14,20	2,21	13,53	1,02
	Halde	1.805,21	69,25	1.735,52	89,92	1.526,50	10,22
Pb	Dolomit	197,55	4,65	168,15	28,17	263,12	88,75
	Halde	195,49	9,76	271,58	90,65	140,71	15,13
Ca	Dolomit	242,22	16,02	274,10	5,99	252,45	3,89
	Halde	293,99	1,71	466,45	7,30	438,27	15,76

Tab. C-3 Summe der Einzelgehalte der sequentiellen Extraktionsverfahren und Gehalt des Königswasseraufschlusses in g/kg (Ca) und mg/kg (Zn, Pb), Bodenmaterial Slowenien

		Förstner	SD	Tessier	SD	KW-Aufschluss	SD
Zn-A	SE 1	1.627,79	47,84	1.636,50	142,92	1.334,04	33,59
	SE 2	550,93	5,59	678,65	18,46	409,27	3,51
	SE 3	267,39	2,82	302,42	3,84	214,67	6,24
	SE 4	2.199,01	37,09	4.699,02	104,24	2.086,24	39,49
Zn-B	SE 1	1.555,21	19,18	1.693,04	20,23	1.393,94	13,91
	SE 2	427,74	3,39	607,39	16,15	329,72	6,56
	SE 3	137,87	1,47	184,20	8,95	113,86	1,84
	SE 4	154,55	6,81	406,97	39,53	118,80	4,68
Pb-A	SE 1	1.673,15	114,53	1.346,77	78,79	1.179,64	19,05
	SE 2	1.376,73	39,97	894,22	33,39	725,58	8,75
	SE 3	1.220,07	22,56	831,28	22,27	677,85	14,22
	SE 4	23.372,85	680,64	23.021,08	667,75	15.983,06	536,84
Pb-B	SE 1	1.697,20	25,38	1.296,63	21,18	1.227,77	4,76
	SE 2	935,94	14,43	559,24	20,65	451,31	11,01
	SE 3	674,08	16,50	357,33	11,34	271,86	3,75
	SE 4	1.353,83	232,02	730,64	82,47	476,40	18,69
Ca-A	SE 1	11,00	0,39	8,94	0,55	10,54	1,64
	SE 2	97,23	6,03	70,96	1,74	64,94	1,66
	SE 3	91,33	1,34	72,02	1,01	69,91	0,57
	SE 4	214,66	10,67	157,01	2,77	121,92	1,99
Ca-B	SE 1	11,31	0,26	11,05	0,73	11,06	0,66
	SE 2	134,97	1,69	113,49	4,94	113,51	3,78
	SE 3	114,90	4,52	95,53	5,69	98,84	0,58
	SE 4	281,55	20,77	392,03	11,81	220,42	1,80

Tab. D-1 Einzelgehalte im Verfahren nach Förstner in g/kg (Fe) und mg/kg (Ni, Cu), Gesteinsmaterial Ronneburg

		SP <63 µm	SP 63-125 µm	SP 125-250 µm	SP 250-500 µm
Fe	austauschbar	0,01	0,01	0,01	0,01
	carbonatisch	0,13	0,07	0,06	0,06
	leicht reduzierbar	1,13	1,09	1,13	1,04
	mäßig reduzierbar	1,60	1,58	1,60	1,36
	oxidierbar	13,07	12,02	11,83	9,76
	königswasserlöslich	14,71	15,52	12,76	15,92
Ni	austauschbar	25,42	26,39	25,83	19,63
	carbonatisch	14,57	7,13	6,40	4,81
	leicht reduzierbar	13,14	10,18	10,53	6,16
	mäßig reduzierbar	22,13	14,66	17,26	9,22
	oxidierbar	121,75	110,15	111,25	88,66
	königswasserlöslich	102,29	95,24	93,95	115,89
Cu	austauschbar	163,86	143,90	131,09	121,57
	carbonatisch	127,00	113,25	107,27	94,65
	leicht reduzierbar	20,74	28,51	30,37	27,59
	mäßig reduzierbar	78,32	45,98	45,09	52,04
	oxidierbar	287,99	229,77	197,48	171,86
	königswasserlöslich	177,53	157,97	166,57	200,32

Tab. D-2 Einzelgehalte im Verfahren nach Förstner in g/kg (Ca) und mg/kg (Zn, Pb), Gesteinsmaterial Slowenien

		Dolomit	Halde
Zn	austauschbar	9,39	10,28
	carbonatisch	5,26	108,63
	leicht reduzierbar	0,85	34,33
	mäßig reduzierbar	0,00	317,49
	oxidierbar	2,13	977,76
	königswasserlöslich	3,29	356,73
Pb	austauschbar	67,42	7,79
	carbonatisch	69,62	10,38
	leicht reduzierbar	6,08	7,57
	mäßig reduzierbar	30,84	38,10
	oxidierbar	23,59	23,43
	königswasserlöslich	0,00	108,22
Ca	austauschbar	0,31	1,78
	carbonatisch	25,50	84,54
	leicht reduzierbar	25,46	92,94
	mäßig reduzierbar	0,46	5,53
	oxidierbar	190,44	109,17
	königswasserlöslich	0,06	0,02

Tab. D-3 Einzelgehalte im Verfahren nach Förstner in g/kg (Ca) und mg/kg (Zn, Pb),
Bodenmaterial Slowenien

		SE 1	SE 2	SE 3	SE 4
Zn-A	austauschbar	5,86	2,56	2,42	140,20
	carbonatisch	31,61	18,39	15,73	322,93
	leicht reduzierbar	49,60	8,47	8,12	163,64
	mäßig reduzierbar	129,34	53,08	54,08	158,73
	oxidierbar	96,38	31,11	20,78	820,18
	königswasserlöslich	1.315,00	437,33	166,26	593,33
Zn-B	austauschbar	2,78	2,06	1,54	17,29
	carbonatisch	25,08	11,76	5,51	33,16
	leicht reduzierbar	50,00	6,60	3,50	9,97
	mäßig reduzierbar	131,93	31,36	15,24	6,02
	oxidierbar	58,51	19,59	6,31	21,05
	königswasserlöslich	1.286,92	356,38	105,77	67,06
Pb-A	austauschbar	72,81	56,42	58,37	2.250,01
	carbonatisch	192,96	219,46	197,18	4.770,74
	leicht reduzierbar	56,71	14,92	16,18	336,77
	mäßig reduzierbar	632,58	297,06	289,90	547,88
	oxidierbar	352,57	193,77	207,21	477,94
	königswasserlöslich	365,53	595,10	451,22	14.989,51
Pb-B	austauschbar	59,33	53,12	52,36	242,48
	carbonatisch	188,06	164,23	113,06	448,76
	leicht reduzierbar	99,32	9,63	5,99	28,16
	mäßig reduzierbar	641,37	274,05	276,96	287,27
	oxidierbar	319,70	92,20	36,47	62,07
	königswasserlöslich	389,42	342,71	189,24	285,10
Ca-A	austauschbar	6,36	5,32	4,10	5,09
	carbonatisch	1,57	5,50	3,81	2,89
	leicht reduzierbar	0,51	9,80	10,57	3,83
	mäßig reduzierbar	0,41	0,43	0,42	0,43
	oxidierbar	0,41	2,86	3,99	12,88
	königswasserlöslich	1,74	73,31	68,43	189,55
Ca-B	austauschbar	6,34	5,70	3,10	1,53
	carbonatisch	2,13	9,90	5,41	4,97
	leicht reduzierbar	0,67	12,82	8,72	10,86
	mäßig reduzierbar	0,40	0,40	0,40	0,39
	oxidierbar	0,45	9,01	6,29	9,25
	königswasserlöslich	1,32	97,14	90,98	254,55

Tab. E-1 Einzelgehalte im Verfahren nach Tessier in g/kg (Fe) und mg/kg (Ni, Cu), Gesteinsmaterial Ronneburg

		SP <63 µm	SP 63-125 µm	SP 125-250 µm	SP 250-500 µm
Fe	austauschbar	0,11	0,17	0,15	0,19
	reduzierbar	1,38	1,35	1,32	1,09
	oxidierbar	31,65	28,28	28,15	27,00
	königswasserlöslich	1,44	1,76	1,21	1,31
Ni	austauschbar	37,87	31,60	32,95	23,28
	reduzierbar	37,66	31,70	36,73	21,60
	oxidierbar	216,32	201,06	201,73	199,53
	königswasserlöslich	22,37	21,53	7,11	5,36
Cu	austauschbar	171,61	168,10	175,21	184,33
	reduzierbar	79,74	67,50	59,57	45,81
	oxidierbar	539,91	392,38	369,19	370,35
	königswasserlöslich	173,06	175,78	95,36	87,44

Tab. E-2 Einzelgehalte im Verfahren nach Tessier in g/kg (Ca) und mg/kg (Zn, Pb), Gesteinsmaterial Slowenien

		Dolomit	Halde
Zn	austauschbar	9,15	8,85
	reduzierbar	3,00	491,21
	oxidierbar	2,05	1.027,92
	königswasserlöslich	0,00	207,54
Pb	austauschbar	95,62	10,21
	reduzierbar	54,63	65,62
	oxidierbar	17,90	58,87
	königswasserlöslich	0,00	136,88
Ca	austauschbar	0,56	1,70
	reduzierbar	18,27	384,03
	oxidierbar	255,26	80,71
	königswasserlöslich	0,00	0,00

Tab. E-3 Einzelgehalte im Verfahren nach Tessier in g/kg (Ca) und mg/kg (Zn, Pb),
Bodenmaterial Slowenien

		SE 1	SE 2	SE 3	SE 4
Zn-A	austauschbar	9,74	1,15	2,30	92,45
	reduzierbar	276,23	118,82	113,72	1.304,33
	oxidierbar	553,68	249,10	97,23	1.094,08
	königswasserlöslich	796,86	309,57	89,17	2.208,16
Zn-B	austauschbar	1,98	1,04	2,02	9,77
	reduzierbar	249,62	77,77	41,07	62,44
	oxidierbar	619,60	216,88	64,47	24,94
	königswasserlöslich	821,83	311,70	76,63	309,82
Pb-A	austauschbar	14,10	9,76	12,87	164,26
	reduzierbar	975,03	648,41	586,34	13.447,30
	oxidierbar	228,33	195,70	175,48	8.327,08
	königswasserlöslich	129,32	40,35	56,60	1.082,45
Pb-B	austauschbar	12,55	12,58	13,58	28,41
	reduzierbar	1.006,14	386,57	224,34	398,85
	oxidierbar	220,56	105,05	55,06	95,43
	königswasserlöslich	57,39	55,05	64,35	207,95
Ca-A	austauschbar	6,37	5,71	4,75	6,96
	reduzierbar	1,47	56,00	51,24	56,22
	oxidierbar	0,42	8,41	14,57	93,13
	königswasserlöslich	0,67	0,85	1,45	0,71
Ca-B	austauschbar	7,04	5,24	3,51	1,26
	reduzierbar	1,93	79,96	68,20	105,56
	oxidierbar	0,57	27,34	22,83	178,33
	königswasserlöslich	1,50	0,96	0,99	106,89

Tab. F-1 Aus der Varianzanalyse berechnete Varianzen der Extraktion und der Analyse zur Darstellung der Abhängigkeit der Varianz vom Gehalt einer Probe

Gehalt	S^2_{Ana}	S^2_{Ex}
mg/kg	mg²/kg²	mg²/kg²
9,74	0,11	10,26
14,10	9,76	11,11
4,60	0,07	0,00
3,36	0,18	0,02
20,86	4,19	1.993,24
6.374,61	4.626,61	114.099,12
0,52	0,10	0,09
112,31	3,22	1.265,63
276,23	2,37	25,90
975,03	91,47	900,25
5,62	0,06	139,05
7.272,12	4.552,35	716,15
2,70	0,03	0,01
1.164,78	193,39	131,78
1.469,66	80,76	18.929,11
2,71	0,11	0,00
105,72	2,16	16,03
553,68	8,94	221,49
228,33	22,10	490,49
20,68	0,29	3,82
16.298,80	14.084,49	293.241,96
25,97	0,10	1,66
1.268,95	589,73	26.294,30
419,36	3,54	2.380,45
13,76	0,21	0,36
625,25	13,83	1.412,32
796,86	91,37	27.937,99
109,64	4.867,42	1.729,38
27,70	78,58	47,57
79,39	73,20	147,64
7.757,65	26.965,48	1.403.015,14
671,79	349,77	104.479,04
49,65	166,45	96,68
3,36	0,05	0,41
31,24	16,69	2.111,64
31,60	0,10	1,15

Tab. F-1 Fortsetzung

Gehalt	S²_{Ana}	S²_{Ex}
mg/kg	mg²/kg²	mg²/kg²
165,12	1,08	11,67
3,34	0,11	0,10
14,95	4,19	0,22
159,99	1,00	20,55
168,10	16,31	2.183,47
138,16	3,25	0,16
0,47	0,02	0,03
6,82	5,63	6,20
31,70	0,15	39,67
13.451,70	17.836,94	829.733,68
7,34	0,06	3,93
264,00	113,77	1.165,38
1.415,06	295,96	9.512,54
67,50	0,21	10,76
181,90	2,55	909,78
17,32	0,17	10,30
21,03	19,55	8,83
201,06	1,16	63,99
28.282,41	72.093,35	2.632.334,72
6,18	0,08	0,52
383,31	147,23	7.942,49
109,23	0,66	1.558,00
382,50	2,16	486,07
144,23	4,01	591,99
36,80	10,89	204,33
47,04	1.739,79	1.049,79
18,99	141,42	127,51
1.668,97	139,40	186.589,43
94,51	26,23	914,12
175,78	75,97	627,97

Tab. F-2 Aus der Varianzanalyse berechnete relative Standardabweichungen der Extraktion und der Analyse zur Darstellung der Abhängigkeit der Varianz vom Gehalt einer Probe

Gehalt	RSD_{Ana}	RSD_{Ex}
mg/kg	%	%
9,74	3,36	18,9937
14,10	22,16	13,6533
4,60	5,86	1,3872
3,36	12,53	3,8934
6.374,61	1,07	3,0593
0,52	59,60	56,4182
112,31	1,60	18,2889
276,23	0,56	1,8426
975,03	0,98	3,0773
7.272,12	0,93	0,3680
2,70	6,54	4,2308
1.164,78	1,19	0,9856
1.469,66	0,61	9,3615
2,71	12,36	1,3074
105,72	1,39	3,7870
553,68	0,54	2,6879
228,33	2,06	9,6995
20,68	2,62	9,4510
16.298,80	0,73	3,3224
25,97	1,22	4,9682
1.268,95	1,91	12,7787
419,36	0,45	11,6343
13,76	3,30	4,3606
625,25	0,59	6,0106
796,86	1,20	20,9757
109,64	63,63	37,9284
27,70	32,00	24,8970
24.956,92	1,01	8,3000
79,39	10,78	15,3059
7.757,65	2,12	11,2000
671,79	2,78	48,1149
49,65	25,99	19,8045
6.979,88	0,84	16,3000
3,36	6,36	11,0529

Tab. F-2 Fortsetzung

Gehalt	RSD_{Ana}	RSD_{Ex}
mg/kg	%	%
31,24	13,07	85,6658
31,60	1,02	1,6543
165,12	0,63	0,6404
3,34	9,99	5,8695
14,95	13,69	3,6751
159,99	0,62	0,7176
168,10	2,40	16,4110
138,16	1,31	0,6333
0,47	31,12	38,7663
6,82	34,77	36,4922
31,70	1,21	19,8693
13.451,70	0,99	6,7716
7,34	3,44	27,0084
264,00	4,04	12,9312
1.415,06	1,22	6,8924
67,50	0,68	4,8592
181,90	0,88	16,5816
17,32	2,40	18,5317
21,03	21,03	14,1338
201,06	0,53	3,9785
28.282,41	0,95	3,6000
6,18	4,65	11,7152
383,31	3,17	23,2502
109,23	0,74	36,1378
382,50	0,38	5,7639
144,23	1,39	16,8698
36,80	8,97	38,8447
47,04	88,67	68,8740
18,99	62,62	59,4632
1.668,97	0,71	25,8818
94,51	5,42	31,9891
6.918,59	1,94	10,9000
175,78	4,96	14,2559
5.818,17	0,77	50,2651

Tab. G Gesamtunsicherheit der Extraktionsverfahren unter Angabe von RSD in %

		KW-Aufschluss	Tessier	Förstner
SP 63-125 µm	Zn	1,59	25,29	1,99
	Pb	2,82	39,76	3,07
	Fe	0,43	4,38	4,19
	Cu	0,70	5,47	0,69
	K	2,28	46,55	2,27
SP 125-250 µm	Zn	0,84	0,89	1,36
	Pb	1,57	1,82	2,28
	Fe	0,59	0,22	0,22
	Cu	1,63	1,76	2,13
	K	5,59	5,80	8,78

Tab. H Unsicherheiten der sequentiellen Extraktionsverfahren in der reduzierbaren Phase unter Angabe von RSD in %

		Förstner	Tessier
SP 63-125 µm	Zn	38,77	10,34
	Pb	36,49	2,75
	Fe	6,77	1,27
	Cu	4,86	1,74
	K	16,58	6,87
SP 125-250 µm	Zn	5,62	4,71
	Pb	0,45	0,35
	Fe	0,01	0,92
	Cu	0,72	3,01
	K	1,77	2,66

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Sylvia Eichfeld
Geburtsdatum: 02.08.1975
Geburtsort: Rudolstadt
Staatsangehörigkeit: BRD

Schulbildung:

1982-1990 Otto-Grotewohl-Oberschule Rudolstadt
1990-1994 Friedrich-Fröbel-Gymnasium Bad Blankenburg
Abschluss 12. Klasse mit Abitur

Studium:

1994-1999 Chemie in Fachrichtung Umweltchemie an der FSU Jena
Abschluss als Diplomchemikerin (Umweltchemie)
seit 10/1999 Promotion auf dem Gebiet Umweltanalytik

Tätigkeiten:

1999-2003 wissenschaftliche Mitarbeiterin im Lehrbereich Umweltanalytik
der FSU Jena
seit 09/2003 Fachgebietsleiterin für anorganische Spurenstoffanalytik am
Institut für Wasser- und Umweltanalytik GmbH Luisenthal

Jena, den 19.07.2004