

# **BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE**

**Hannover**

## **Entwicklung eines Verfahrens zur Quantifizierung von Stoffkonzentrationen im Sickerwasser auf der Grundlage chemischer und physikalischer Pedotransferfunktionen**

**- Endbericht -**

**Förderkennzeichen: 02 WP 0206**

**Bearbeiter:** Dr. J. Utermann (BGR, Projektleitung)  
Dr. G. Meyenburg (BGR)  
Dr. S. Altfelder (BGR)  
Dr. H.-E. Gäbler (BGR)  
Dr. W.H.M. Duijnsveld (BGR)  
Dipl. Ing. A. Bahr (BGR)  
Prof. Dr. T. Streck (Uni Hohenheim)

**Bearbeitungszeitraum: 1.06.2001 – 30.09.2004**

**Auftraggeber: Bundesministerium für Bildung und  
Forschung (BMBF)**

**Datum: 18. März 2005**

**Tagebuch-Nr: 10450/05**

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WP0206 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.



## Berichtsblatt

1.ISBN oder ISSN	2- Berichtsart Endbericht	
3a. Titel des Berichts Entwicklung eines Verfahrens zur Quantifizierung von Stoffkonzentrationen im Sickerwasser auf der Grundlage chemischer und physikalischer Pedotransferfunktionen		
3b. Titel der Publikation		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Utermann, Jens; Meyenburg, Gunnar; Altfelder, Sven; Gäbler, Hans-Eike; Duijnsveld, Wilhelmus; Bahr, Andreas; Streck, Thilo	5. Abschlussdatum 30.09.2004	
	6. Veröffentlichungsdatum 31.03.2005	
4b Autoren der Publikation (Name, Vorname (n))	7. Form der Publikation Forschungsbericht	
	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Stilleweg 2 30655 Hannover	10. Förderkennzeichen*) 02WP0206	
	11a. Seitenzahl Bericht 191 pp.	
	11b. Seitenzahl Publikation	
	12. Literaturangaben 115	
	14. Tabellen 46	
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  <b>Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)</b>  <b>D-53170 Bonn</b>	15. Abbildungen 82	
	16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei Titel, Ort, Datum)		
18. Kurzfassung Zur Durchführung einer modellgestützten Sickerwasserprognose nach Anhang 1 BBodSchV wurde für die Elemente Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl und Zn ein Prognoseverfahren entwickelt und sowohl anhand von Feld- als auch Lysimeterdaten überprüft. Das für die Vorhersage der Spurenelementverlagerung im Feldmaßstab konzipierte Transportmodell fußt auf dem Ansatz eines Parallelele-Bodensäulenmodells und berücksichtigt Variabilität und Unsicherheit der bestimmenden Modelleingangsgrößen. Hierdurch werden Aussagen zum flächengemittelten Konzentrationsverlauf am Ort der Beurteilung einschließlich der korrespondierenden Vertrauensbereiche möglich. Im Falle der Verlagerung von Spurenelementen unter bodentypischen physiko-chemischen Bedingungen wird die Interaktion zwischen Festphase und Bodenlösung als der die Retardation bestimmende Prozess betrachtet. Zur Parametrisierung des Sorptionsprozesses wurden an 388 Bodenproben von 133 landwirtschaftlich genutzten Standorten der Boden-Dauerbeobachtung Adsorptionsexperimente durchgeführt. Mittels linearer multipler Regression wurden die Sorptionscharakteristika in substratübergreifende Sorptionsisothermen (erweiterte Freundlichgleichung) überführt, die den Zusammenhang zwischen gelöster und sorbierter Phase unter Nutzung sorptionsbestimmender Bodeneigenschaften mit > 80 % Bestimmtheit vorhersagen. Im Feldmaßstab wurde das Modell am Beispiel von Cd sowohl an einem Standort im Umfeld der Metallhütte Nordenham als auch im Abwasserregnungsgebiet Braunschweig erfolgreich validiert. Die Modellierung der Konzentrationsverläufe im Falle der Großlysimeter des FZ Jülich belegt für den Zeitraum von 400 Tagen noch keine Elementverlagerung in 35 cm Tiefe. Die gemessenen Konzentrationsverläufe entsprechen näherungsweise den mittels der substratübergreifenden Sorptionsisothermen abgeschätzten Gleichgewichtskonzentrationen des unbelasteten Lössbodens (außer Cr). Mit ausschließlich einfach zu ermittelnden Modelleingangsgrößen und der Zielaussage einer Wahrscheinlichkeit des Überschreitens von Prüfwerten in Abhängigkeit von Variabilität und Unsicherheit der Modelleingangsgrößen eignet sich der Modellansatz sowohl in einer orientierenden als auch einer Detailuntersuchung zur Gefährdungsabschätzung über den Pfad Boden-Grundwasser.		
19. Schlagwörter Sickerwasserprognose, Spurenelemente, substratübergreifende Sorptionsisotherme, Freundlich-Gleichung, stochastisch-deterministische Modellierung, Unsicherheit, Variabilität		
20. Verlag	21. Preis	

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2- Type of Report Final research report	
3a. Report Title Development of a procedure to quantify concentrations of substances in percolating soil water making use of chemical and physical pedotransfer functions		
3b. Title of Publication		
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Utermann, Jens; Meyenburg, Gunnar; Altfelder, Sven; Gäbler, Hans-Eike; Duijnisveld, Wilhelmus; Bahr, Andreas; Streck, Thilo		5. End of Projekt 30.09.2004
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name (s))		6. Publication Date 31.03.2005
		7. Form of Publication Research report
8. Performing Organization(s) (Name, Address) Federal Institute for Geosciences and Natural Resources Stilleweg 2 30655 Hannover		9. Originator's Report No.
		10. Reference No. 02WP0206
		11a. No. of Pages Report 191 pp.
		11b. No. of Pages Publication
		12. No. of References 115
13. Sponsoring Agenca (Name, Address)  <b>Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)</b>  <b>D-53170 Bonn</b>		14. No. of Tables 46
		15. No. of Figures 82
16. Supplementary Notes		
17. Presented at (Title, Place, Date)		
18. Abstract To provide a model based assessment of trace element input into groundwater according to Annex 1 BBodSchV a procedure was developed and tested at field and lysimeter scale for Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl and Zn. The model predicts leaching of trace elements at field scale by taking into account variability and uncertainty of the essential model parameters. Thus, the model approach allows the prediction of field averaged concentration curves including their confidence limits at the site of assessment (transition zone of unsaturated to saturated soil). In case of leaching trace elements under typical soil physico-chemical conditions the interaction between solid and dissolved phase in soils is considered as the governing process for retardation. For the purpose of parameterizing the sorption process, adsorption experiments were carried out for 388 soil samples from 133 soil monitoring sites under arable land use. Using linear multiple regression analysis, extended Freundlich equations were parameterized from the sorption experiments. These pedotransfer functions take into account soil characteristics which determine sorption behaviour of trace elements and thus predict the relation between solid and dissolved element fraction with coefficients of determination > 80 %. At field scale the model approach was successfully validated for Cd at a site near to the smeltery Nordenham and at a site near to Braunschweig irrigated with sewage water. In the case of modelling trace element leaching in lysimeters of FZ Jülich no displacement was predicted into a depth of 35 cm over a period of 400 days. The measured element concentrations approximately correspond to the equilibrium concentrations estimated from the pedotransfer functions for the uncontaminated loess soil (except Cr). The model approach proves to be suitable for ground water risk assessment in preliminary and subsequent detailed investigations. It is based solely on easily available input parameters and aims at predicting the probability of exceeding threshold concentration values taking into account variability and uncertainty of the governing input parameters.		
19. Keywords groundwater risk assessment, leaching prognosis, trace elements, sorption isotherms, pedotransfer functions, Freundlich equation, stochastic-deterministic modelling, uncertainty, variability		
20. Publisher		21. Price



## **Dank**

An der technischen Durchführung notwendiger Arbeitsschritte waren Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Referate B4.16, B4.26 und B4.25 der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und der Abteilung N2 und hier insbesondere des Referats N2.7 des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung beteiligt, die nicht alle namentlich in dem vorliegenden Bericht genannt werden.

Ihnen und den unmittelbar beteiligten Projektmitarbeitern sei an dieser Stelle für die stets kollegiale Zusammenarbeit gedankt.

Eine Grundlage der mit folgendem Bericht vorgestellten Ergebnisse bilden Daten, die von den Geologischen Landesämtern bzw. Geologischen Diensten und /oder Landesumweltämtern bereitgestellt wurden.

Den Verantwortlichen sei hiermit ausdrücklich für die problemlose Übermittlung der Daten gedankt.

Schließlich sei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Förderung der Forschungsarbeiten gedankt.



Inhaltsverzeichnis	Seite
Tabellenverzeichnis	VIII
Abbildungsverzeichnis	XII
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	XVIII

## I. Einführung und Projektübersicht

1. Aufgabenstellung	1
2. Voraussetzungen	3
3. Planung und Ablauf	3
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand	6
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	8

## II. Ergebnisbericht

1. Einleitung und konzeptioneller Ansatz	10
2. Materialien und Methoden	12
2.1 Probenahmestandorte / Herkunft der Bodenmaterialien	12
2.2 Ermittlung von Bodenkenngrößen	14
2.3 Ermittlung des Retentionsvermögens	16
2.3.1 Sorptionsversuche	16
2.3.1.1 Elementauswahl	16
2.3.1.2 Grundsätzliche Vorgehensweise	16
2.3.1.3 Durchführung der Sorptionsexperimente	17
2.3.1.4 Ermittlung der Ionenstärke für die Sorptionsexperimente	19
2.3.2 Qualitätssicherung der Sorptionsdaten	22
2.3.3 Voruntersuchungen	26
2.3.3.1 Ermittlung nativ sorbierter Elementgehalte	26
2.3.3.2 Sorptionskinetik	33
2.3.3.3 Einfluss der Ionenstärke	35
2.3.3.4 Einfluss der Probentrocknung	36
2.3.4 Qualitätssicherung der Sorptionsdaten	22
2.4 Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen	40
2.4.1 Auswertungsansätze	40
2.4.2 Gütekriterien	41
2.5 Modellgestützte Sickerwasserprognose	41
2.5.1 Einführung	41
2.5.2 Theoretischer Hintergrund	42
2.5.2.1 Stofftransport im Boden	42
2.5.2.2 Beschreibung des Transportmodells SEFAH	43
2.5.2.3 Räumliche Variabilität und Unsicherheit bei der Stofftransportmodellierung	46
2.5.3 Umsetzung des stochastischen Simulationsansatzes	49
2.5.3.1 Generierung der Zufallsbodensäulen	50

2.5.3.2	Analyse des nicht erklärbaren Restfehlers der Pedotransferfunktion.....	54
2.5.3.3	Generierung der K-Profile.....	59
2.5.3.4	Berücksichtigung von Bodenwassergehalt und Sickerwasser- rate für die Modellierung .....	62
2.5.3.5	Modellierung des Transports.....	62
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>65</b>
3.1	Charakterisierung der Bodenmaterialien.....	65
3.2	Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen.....	72
3.2.1	Gegenüberstellung der Auswertungsansätze.....	72
3.2.2	Vergleich unterschiedlicher Konstellationen von Eingangsgrößen.....	76
3.2.2.1	Vergleich von pH (H <sub>2</sub> O) und pH (CaCl <sub>2</sub> ).....	77
3.2.2.2	Vergleich von log Ton und log Σ Kat <sub>eff</sub> .....	77
3.2.2.3	Vergleich von oxalat- und königswasserlöslichem Fe, Mn und Al.....	78
3.2.2.4	Überprüfung der Eignung der spezifischen Oberfläche zur Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen.....	79
3.2.3	Substratübergreifende Sorptionsisothermen.....	82
3.2.3.1	Gesamtprobenkollektiv.....	82
3.2.3.2	Validierung der substratübergreifenden Sorptionsisothermen..	86
3.2.3.3	Differenzierte Betrachtung von Ober- und Unterbodenpro- ben.....	93
3.2.3.4	Parameterreduktion / Mindestparameterumfang.....	99
3.2.4	Abschätzung von S <sub>0</sub> als Modelleingangsgröße.....	101
3.2.5	Fazit.....	102
3.3	Sickerwasserprognose mit dem entwickelten Modell.....	104
3.3.1	Modellprüfung mittels Hindcast-Simulationen.....	104
3.3.1.1	Abwasserverregnung Braunschweig (Streck, 1993).....	105
3.3.1.2	Metallhütte Nordenham (Beyer, 2002).....	111
3.3.1.3	Fazit .....	116
3.3.2	Modellierung der zur Verfügung gestellten Lysimeterdaten .....	117
3.3.2.1	Modellierung des Bromidtransportes.....	117
3.3.2.1.1	Art der Rand- und Anfangsbedingungen.....	117
3.3.2.1.2	Inverse Modellierung mit verschiedenen Randbedingun- gen.....	119
3.3.2.1.3	Analyse mit einem parallele Bodensäulenmodell.....	122
3.3.2.2	Modellierung des Schwermetalltransportes.....	125
3.3.2.2.1	Cadmium.....	130
3.3.2.2.2	Blei.....	131
3.3.2.2.3	Chrom.....	134
3.3.2.2.4	Kupfer.....	138
3.3.2.2.5	Nickel.....	144
3.3.2.2.6	Zink.....	148
3.3.2.3	Fazit .....	152

<b>4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....</b>	<b>154</b>
<b>5. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>159</b>
<b>6. Verwertbarkeit der Ergebnisse.....</b>	<b>166</b>
<b>7. Fortschritt bei anderen Stellen.....</b>	<b>167</b>
<b>8. Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes.....</b>	<b>168</b>

## **Anlagen**



<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>Tab. 2.2-1:</b> Erfasste Bodenkenngrößen und angewandte Analyseverfahren	14
<b>Tab. 2.3-1:</b> In den Sorptionsversuchen sicher erfasste Konzentrationsobergrenzen	17
<b>Tab. 2.3-2:</b> Übersicht über die verwendeten Elementlösungen (Zugabecocktails)	18
<b>Tab. 2.3-3:</b> Übersicht über die verwendeten Lösungen für Einzelementzugaben	19
<b>Tab. 2.3-4:</b> Verwendete Boden-Lösungsverhältnisse zur Ermittlung der Ionenstärke der Sorptionsexperimente	19
<b>Tab. 2.3-5:</b> Leitfähigkeiten der wässrigen Elutionen der Probe 47487 bei unterschiedlichen Boden-Lösungsverhältnissen	21
<b>Tab. 2.3-6:</b> Nachweisgrenzen aus 10-Punkt-Kalibration in 1 % HNO <sub>3</sub> (nach DIN 32645)	24
<b>Tab. 2.3-7:</b> Perzentile der Reststandardabweichungen bei der Isothermenanpassung	26
<b>Tab. 2.3-8:</b> Daten der verwendeten Spike-Lösungen für die Isotopenaustauschexperimente	29
<b>Tab. 2.5-1:</b> Tiefenspezifische Variabilitätsmaße der sorptionsrelevanten Bodeneigenschaften	51
<b>Tab. 2.5-2:</b> Korrelationsmatrix der in 10 cm Inkrementen gemessenen sorptionsbestimmenden Eigenschaften pH und log(C <sub>org</sub> ) über 10 Tiefenstufen (0-120 cm)	52
<b>Tab. 2.5-3:</b> Ergebnisse der Varianzanalyse der standortspezifischen S-Residuen für die aus pH und C <sub>org</sub> abgeleitete Cd-Isotherme	58
<b>Tab. 2.5-4:</b> Cd-Isothermenparameter der an pH und C <sub>org</sub> abgeleiteten Isotherme	59
<b>Tab. 3.1-1:</b> Verteilung und Spannweite von Korngrößenfraktionen in den im Projekt untersuchten Bodenproben (SiWaP) im Vergleich zu bundesweiten Auswertungen an Oberböden (D) nach Utermann et al. (1999)	67

<b>Tab. 3.1-2:</b>	Verteilung und Spannweite sorptionsrelevanter Bodenkenngrößen	67
<b>Tab. 3.1-3:</b>	Verteilung und Spannweite der königswasserlöslichen Spurenelementgehalte	68
<b>Tab. 3.1-4:</b>	Verteilung und Spannweite der Sorptionsparameter	69
<b>Tab. 3.1-5:</b>	Korrelationskoeffizienten (r nach Pearson) der Beziehungen zwischen den Sorptionsparametern und Bodenkenngrößen	70
<b>Tab. 3.1-6:</b>	Korrelationskoeffizienten (r nach Pearson) der Beziehungen zwischen den Sorptionsparametern und Bodenkenngrößen	71
<b>Tab. 3.2-1:</b>	Gegenüberstellung der mit dem K- und S-Ansatz ermittelten standardisierten Koeffizienten	74
<b>Tab. 3.2-2:</b>	Vergleich des Einflusses von pH (H <sub>2</sub> O) und pH (CaCl <sub>2</sub> ) auf die Güte des Regressionsmodells	77
<b>Tab. 3.2-3:</b>	Vergleich des Einflusses von log Ton und log $\Sigma$ Kat <sub>eff</sub> auf die Güte des Regressionsmodells	78
<b>Tab. 3.2-4:</b>	Vergleich des Einflusses der oxalat- und königswasserlöslichen Fe-, Mn- und Al-Gehalte auf die Güte des Regressionsmodells	79
<b>Tab. 3.2-5:</b>	Vergleich des Einflusses von log Ton, log $\Sigma$ Kat <sub>eff</sub> und log BET auf die Güte des Regressionsmodells und die Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem log S	81
<b>Tab. 3.2-6:</b>	Aufgenommene Bodenkenngrößen und deren Koeffizienten für unterschiedliche Eingangsdatensätze bei Berücksichtigung des Gesamtprobenkollektivs	84
<b>Tab. 3.2-7:</b>	Aufgenommene Bodenkenngrößen und deren Koeffizienten für unterschiedliche Eingangsdatensätze bei Berücksichtigung von ca. 2/3 der Proben des Gesamtprobenkollektivs	88
<b>Tab. 3.2-8:</b>	Aufgenommene Bodenkenngrößen und deren Koeffizienten für unterschiedliche Eingangsdatensätze bei Berücksichtigung der Oberbodenproben	95
<b>Tab. 3.2-9:</b>	Aufgenommene Bodenkenngrößen und deren Koeffizienten für unterschiedliche Eingangsdatensätze bei Berücksichtigung der Unterbodenproben	96
<b>Tab. 3.2-10:</b>	Vergleich der Modellgüte für unterschiedliche Probenkollektive und Eingangsdatensätze	99



<b>Tab. 3.2-11:</b>	Koeffizienten für unterschiedliche Mindesteingangsdatensätze bei Berücksichtigung des Gesamtprobenkollektivs und Vergleich der Modellgüte gegenüber der Verwendung optimaler Eingangsdatensätze	100
<b>Tab. 3.2-12:</b>	Statistische Kennwerte der nativ sorbierten Elementgehalte ( $S_0$ ) im Ober- bzw. Unterboden [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]	102
<b>Tab. 3.3-1:</b>	Einige Bodenkennwerte der sauren Braunerde aus Streck (1993)	105
<b>Tab. 3.3-2:</b>	Tiefenspezifische Variabilitätsmaße der sorptionsrelevanten Bodeneigenschaften der für den Modelltest ausgewählten Grünlandfläche	111
<b>Tab. 3.3-3:</b>	Korrelationsmatrix gemessenen sorptionsbestimmenden Eigenschaften pH und $\log(C_{\text{org}})$ über die 5 Tiefenstufen (0-80 cm)	112
<b>Tab. 3.3-4:</b>	Bromidapplikationsdaten zur Berechnung der Rand- bzw. Anfangsbedingung	119
<b>Tab. 3.3-5:</b>	Mittels inverser Modellierung ermittelte Parameter $v$ und $D$ des konvektiv/dispersiven Modells für die unterschiedlichen Lysimeter und Randbedingungen	122
<b>Tab. 3.3-6:</b>	Mittels inverser Modellierung ermittelte Parameter $\langle v \rangle$ und $\langle D \rangle$ des Bodensäulenmodells für die unterschiedlichen Lysimeter.	124
<b>Tab. 3.3-7:</b>	Im Schwermetalltransportmodell verwendete transportbestimmende Eigenschaften der durch das FZ Jülich betriebenen Lysimeter	125
<b>Tab. 3.3-8:</b>	Eigenschaften des Unterbodens des Parabraunerdemonolithen in den Lysimetern	128
<b>Tab. 3.3-9:</b>	Abgeschätzte tiefenspezifische Variabilitätsmaße (kursiv und grau) der sorptionsrelevanten Unterbodeneigenschaften	129
<b>Tab. 3.3-10:</b>	KW-lösliche Schwermetallgehalte in den einzelnen Unterbodenhorizonten der in den Großlysimetern enthaltenen Parabraunerde	130
<b>Tab. 3.3-11:</b>	Pb-Isothermenparameter der substratübergreifenden Sorptionsisotherme	132

<b>Tab. 3.3-12:</b> Cr-Isothermenparameter der substratübergreifenden Sorptionsisotherme	135
<b>Tab. 3.3-13:</b> Cu-Isothermenparameter der substratübergreifenden Sorptionsisotherme	140
<b>Tab. 3.3-14:</b> Ni-Isothermenparameter der substrat-übergreifenden Sorptionsisotherme	145
<b>Tab. 3.3-15:</b> Zn-Isothermenparameter der substratübergreifenden Sorptionsisotherme	149

Abbildungsverzeichnis	Seite
<b>Abb. 1-1:</b> Schematische Darstellung der Sickerwasserprognose	1
<b>Abb. 2.1-1:</b> Karte der Bodenregionen und Lage der Probenahmepunkte	13
<b>Abb. 2.2-1:</b> Tongehalt gegenüber Ton- & Schluffgehalt sandiger Bodenproben (Ss, SI2, SI3, Su2, Su3)	15
<b>Abb. 2.3-1:</b> Beispielhafte Darstellung der Leitfähigkeitsextrapolation zur Bestimmung der Ionenstärke für die Sorptionsversuche	21
<b>Abb. 2.3-2:</b> Vergleich der Ergebnisse der EDTA-Extraktion und der Isotopenaustauschexperimente für die Elemente Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl und Zn	30
<b>Abb. 2.3-3:</b> Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen für Zn und Pb für unterschiedliche Gruppierungen in Abhängigkeit von der Sorptionsstärke der Proben	31
<b>Abb. 2.3-4:</b> Adsorptionsisothermen für Tl und Ni bei Verwendung der EDTA- (links) bzw. IVA-Methode (rechts) zur Ermittlung von $S_0$	33
<b>Abb. 2.3-5:</b> Sorbierte Stoffmenge nach 24 h in Relation zum Referenzzustand nach 7-tägiger Gleichgewichtseinstellung	34
<b>Abb. 2.3-6:</b> Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen Ionenstärken des Begleitelektrolyts für unterschiedliche Bodenproben und Elemente	36
<b>Abb. 2.3-7:</b> Einfluss der Probenvorbehandlung auf log K	38
<b>Abb. 2.3-8:</b> Einfluss der Probenvorbehandlung auf n	39
<b>Abb. 2.5-1:</b> Konzentrationsverteilung von Blei nach etwa 38-jähriger Belastung in einem Bodenprofil auf einem Schießplatz	46
<b>Abb. 2.5-2:</b> Schematische Darstellung der mittleren cdf der lokalen Modellergebnisse und der zugehörigen 90%-Vorhersageintervalle für zwei verschiedene Fälle	49
<b>Abb. 2.5-3:</b> Mit Hilfe des Bootstrap Samplings abgeleitete Histogramme des Mittelwerts und der Standardabweichungen von $C_{org}$ für die oberste Tiefe (0-30 cm) des vorgegebenen Profils	52
<b>Abb. 2.5-4:</b> Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten pH- und Corg-Werte für die ersten 4 Tiefen (0-30, 30-40, 40-50 und 50-60 cm)	54

<b>Abb. 2.5-5:</b>	Nicht erklärter Restfehler einer Cd-Pedotransferfunktion in der Einzelwertvorhersage der gemessenen Festphasenkonzentration	55
<b>Abb. 2.5-6:</b>	Boxplot der standortspezifischen S--Residuen für die aus pH und Corg abgeleitete Cd-Isotherme für Standorte mit mehr als 4 Einzelisothermen	56
<b>Abb. 2.5-7:</b>	Diagnostische Plots der standortspezifischen S-Residuen der für pH und Corg abgeleiteten Cd-Isotherme	57
<b>Abb. 2.5-8:</b>	Histogramm und Quantil-Quantil Plot der standortspezifischen Residuenmittelwerte für die aus pH und Corg abgeleitete Cd-Isotherme	59
<b>Abb. 2.5-9:</b>	Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten K-Werte (als $\log(K)$ bzw als K-Wert) für die ersten 4 Tiefen (0-30, 30-40, 40-50 und 50-60 cm)	61
<b>Abb. 2.5-10:</b>	Schematische Darstellung der Aggregierungsschritte zur Quantifizierung der Verteilung flächengemittelter Verlagerungsprofile anhand lokaler (durch räumliche Variabilität und Unsicherheit bestimmte) Profile	63
<b>Abb. 3.1-1:</b>	Erfasstes Korngrößenspektrum	66
<b>Abb. 3.2-1:</b>	Beziehung zwischen der mit dem K- und S-Ansatz ermittelten sorbierten Stoffmenge	75
<b>Abb. 3.2-2:</b>	Vergleich der mit dem K- und S-Ansatz ermittelten Werte für $\log K^*$ und n	76
<b>Abb. 3.2-3:</b>	Einfluss der Parameterkombination auf die Güte der Beziehung zwischen gemessener und berechneter sorbierter Stoffmenge	82
<b>Abb. 3.2-4:</b>	Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem $\log S$ . Der Eingangsdagensatz beinhaltet $\log$ Ton als unabhängige Variable	86
<b>Abb. 3.2-5:</b>	An unabhängigen Bodenproben ermittelte Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem $\log S$	90
<b>Abb. 3.2-6:</b>	Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem $\log S$ in Oberbodenproben	97
<b>Abb. 3.2-7:</b>	Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem $\log S$ in Unterbodenproben	98
<b>Abb. 3.2-8:</b>	Verteilung der Zn ( $\log$ )-Gehalte	101

<b>Abb. 3.2-9:</b>	Schematische Darstellung des Einflusses von $n$ auf den Verlauf von Sorptionsisothermen	103
<b>Abb. 3.3-1:</b>	Vergleich gemessener und berechneter Cd-Festphasengehalte	106
<b>Abb. 3.3-2:</b>	Vergleich gemessener und berechneter Cd-Festphasengehalte	107
<b>Abb. 3.3-3:</b>	Vergleich der gemessenen mit den durch Streck (1993) berechneten Cd-Festphasengehalten sowie den Cd Festphasengehalten für drei der einhundert hypothetischen Standorte aus Abb. 3.3-2	108
<b>Abb. 3.3-4:</b>	Niederschlag, Verdunstung, Beregnungsmenge und Cadmium-Konzentration im verregneten Abwasser auf dem von Streck (1993) beschriebenen Schlag im Abwasserverband Braunschweig	109
<b>Abb. 3.3-5:</b>	Statistische Kenngrößen des Lösungs- und Festphasenkonzentrationsprofils am Ende des 29jährigen Simulationszeitraumes	110
<b>Abb. 3.3-6:</b>	Vergleich gemessener und berechneter Cd-Festphasengehalte (ohne Berücksichtigung der Isothermenunsicherheit)	113
<b>Abb. 3.3-7:</b>	Vergleich gemessener und berechneter Cd-Festphasengehalte (mit Berücksichtigung der Isothermenunsicherheit)	113
<b>Abb. 3.3-8:</b>	Niederschlag, Verdunstung und Cadmium-Konzentration im Niederschlag auf durch Beyer (2002) beschriebenen Teilfläche im Stadtgebiet von Nordenham	114
<b>Abb. 3.3-9:</b>	Statistische Kenngrößen des Lösungs- und Festphasenkonzentrationsprofils am Ende des 84-jährigen Simulationszeitraums	115
<b>Abb. 3.3-10:</b>	Berechnete und gemessene Lösungskonzentrationen in den vier Lysimetern, aufgetragen gegen die Zeit	121
<b>Abb. 3.3-11:</b>	Berechnete und gemessene Lösungskonzentrationen in den vier Lysimetern, aufgetragen gegen die Zeit. Die Messdaten entstammen der Saugkerzenebene 2	124
<b>Abb.3.3-12:</b>	An der GSF gemessene Cr-Quellstärkekonzentrationsdaten sowie die daraus tageweise berechnete Cr-Quellstärkekonzentration für das mit dem Referenzmaterial Müllverbrennungsgasasche beaufschlagte Großlysimeter im FZJ	127

<b>Abb. 3.3-13:</b> Cd-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter der GSF (links) und des LUA (rechts) in Abhängigkeit vom kumulativen Wasser/Feststoffverhältnis (W/F)	130
<b>Abb. 3.3-14:</b> Gemessene Cd-Konzentration in SKE 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	131
<b>Abb. 3.3-15:</b> Pb-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter der GSF (links) und des LUA (rechts) in Abhängigkeit vom kumulativen Wasser/Feststoffverhältnis (W/F)	131
<b>Abb. 3.3-16:</b> Gemessene Pb-Konzentration in SKE 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO = Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS = Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	133
<b>Abb. 3.3-17:</b> Cr-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter der GSF (links) und des LUA (rechts) in Abhängigkeit vom kumulativen Wasser/Feststoffverhältnis (W/F)	134
<b>Abb. 3.3-18:</b> Gemessene Cr-Konzentration in SKE 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	135
<b>Abb. 3.3-19:</b> Gemessene Cr-Konzentration in SKE 2 des mit dem Referenzmaterial Boden beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	136
<b>Abb. 3.3-20:</b> An der GSF unter Müllverbrennungsasche und Bauschutt gemessene Cr-Quellstärkekonzentration sowie die daraus tageweise berechneten Cr-Quellstärkekonzentrationen am oberen Modellrand für die mit dem jeweiligen Referenzmaterial beaufschlagten Großlysimeter des FZJ	137
<b>Abb. 3.3-21:</b> Gemessene Cr-Konzentration in Saugkerzenebene 2 der mit den Referenzmaterial Müllverbrennungsasche (oben) und Bauschutt (unten) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	138
<b>Abb. 3.3-22:</b> Cu-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter	138

<b>Abb. 3.3-23:</b> Gemessene Cu-Konzentration in Saugkerzenebene 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO = Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS = Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	140
<b>Abb. 3.3-24:</b> An der GSF gemessene Cu-Quellstärkekonzentration sowie die daraus tageweise berechnete Cu-Quellstärkekonzentration am oberen Modellrand für die mit den drei Referenzmaterialien beaufschlagten Großlysimeter im FZJ	141
<b>Abb. 3.3-25:</b> Gemessene Cu-Konzentration in Saugkerzenebene 2 der mit den drei Referenzmaterialien beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	143
<b>Abb. 3.3-26:</b> Ni-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bau-schutt) befüllten Quellstärkelysimeter	144
<b>Abb. 3.3-27:</b> Gemessene Ni-Konzentration in Saugkerzenebene 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO = Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS = Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	145
<b>Abb. 3.3-28:</b> Gemessene Ni-Konzentration in Saugkerzenebene 2 der mit den Referenzmaterialien Boden (oben) und Müllverbrennungsasche (unten) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	146
<b>Abb.3.3-29:</b> An der GSF unter Bauschutt gemessene Ni-Quellstärkekonzentration sowie die daraus tageweise berechneten Ni-Quellstärkekonzentrationen am oberen Modellrand für die mit dem jeweiligen Referenzmaterial beaufschlagten Großlysimeter des FZJ	147
<b>Abb. 3.3-30:</b> Gemessene Ni-Konzentration in Saugkerzenebene 2 der mit dem Referenzmaterial Bauschutt (unten) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	147
<b>Abb. 3.3-31:</b> Zn-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter	148
<b>Abb. 3.3-32:</b> Gemessene Zn-Konzentration in Saugkerzenebene 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO = Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS = Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	149
<b>Abb. 3.3-33:</b> An der GSF gemessene Zn-Quellstärkekonzentration sowie die daraus tageweise berechnete Zn-Quellstärkekonzentration am oberen Modellrand für die mit den drei Re-	

ferenzmaterialien beaufschlagten Großlysimeter im FZJ	150
<b>Abb. 3.3-34:</b> Gemessene Zn-Konzentration in Saugkerzenebene 2 der mit den drei Referenzmaterialien beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich	151





## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

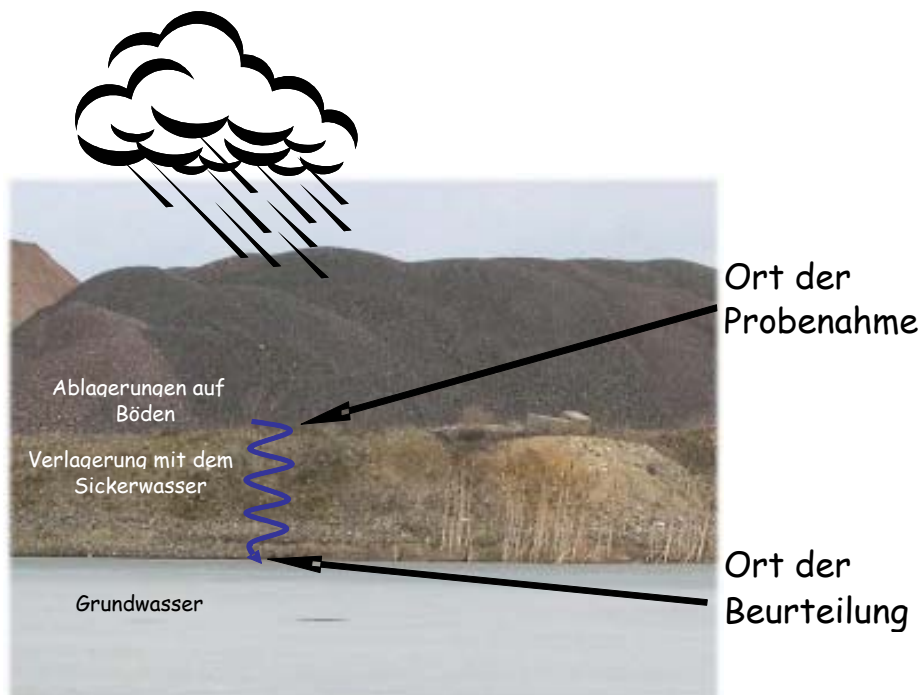
Abb.	Abbildung
BAG	Bodenausgangsgesteinsgruppe
BAGK 1000	Karte von Gruppen der Bodenausgangsgesteine im Maßstab 1 : 1.000.000
BBodSchG	Gesetz zum Schutz des Bodens
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BG	Bestimmungsgrenze
BGBI.	Bundesgesetzblatt
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BET	Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmet & Teller (1938)
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BO	Bodenmaterial
BR. Drs.	Bundesratsdrucksache
Br	Bromid
BS	Bauschutt
BSE	Bodensättigungsextrakt
BÜK 1000	Bodenübersichtskarte im Maßstab 1:1.000.000
Ca	Kalzium
Cd	Cadmium
Cl	Chlorid
CN <sup>-</sup>	Cyanid
Co	Kobalt
C <sub>0</sub>	Native Elementkonzentration in der Bödenlösung
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
E/F	Eluat-Feststoffverhältnis
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
F <sup>-</sup>	Fluorid
FISBo BGR	Fachinformationssystem Bodenkunde der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
FZJ	Forschungszentrum Jülich in der Helmholtz Gemeinschaft
Gl.	Gleichung
GSF	Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit in der Helmholtz Gemeinschaft
HF-Druckaufschluss	Aufschlussverfahren unter Verwendung eines Flußsäure-Mineralsäuregemisches unter Druck
Hg	Quecksilber
ICP-OES	Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma

ICP-MS IVA	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma Isotopenverdünnungsanalyse
K KA 4 KAK <sub>eff.</sub>	Koeffizient der Freundlich-Gleichung Bodenkundliche Kartieranleitung, 4. Auflage Effektive Kationenaustauschkapazität (Summe der austauschbaren Kationen)
KAK <sub>pot.</sub> KW	Potenzielle Kationenaustauschkapazität Königswasser
LABO LD LF LUA NRW	Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz Lagerungsdichte elektrische Leitfähigkeit Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Mo MV	Molybdän Müllverbrennungssasche
N n Na Ni NLfB NO <sub>3</sub> NRW NWG	Stichprobenumfang Exponent der Freundlich-Gleichung Natrium Nickel Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung Nitrat Nordrhein-Westfalen Nachweisgrenze
OdB	Ort der Beurteilung
Pb	Blei
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
S <sub>0</sub> Sb SKE Sn	Nativ sobierter Elementgehalt im Boden Antimon Saugkerzenebene Zinn
Tab. TI	Tabelle Thallium
UB UBA	Unterboden Umweltbundesamt
Zn	Zink

# 1. Aufgabenstellung

Das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG, BGBl. I (1998)) sowie die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, BGBl. I (1999)) als wesentlicher Teil des untergesetzlichen Regelwerkes formulieren Anforderungen und Maßnahmen zur nachhaltigen Sicherung und Wiederherstellung der Funktionen von Böden. Im Rahmen eines vorsorgenden Bodenschutzes wird als wesentliches Ziel die Vermeidung von Beeinträchtigungen der natürlichen Funktionen von Böden hervorgehoben.

Im Hinblick auf eine Gefährdungsabschätzung über den Wirkungspfad Boden-Grundwasser sieht Anhang 1 Nr. 3.3 BBodSchV eine „Sickerwasserprognose“ vor. Gemäß § 2 Abs. 5 BBodSchV ist hierunter eine Abschätzung der von kontaminierten Flächen ausgehenden oder in Zukunft zu erwartenden Stoffeinträge in das Grundwasser zu verstehen. Ausgangspunkt der Prognose ist die ermittelte Schadstoffkonzentration im Bodensickerwasser am Ort der Probenahme (vgl. Abb. 1-1). Wird im Zuge orientierender Untersuchungen am Ort der Probenahme eine Überschreitung des Prüfwertes nach Anhang 2 Nr. 3 der BBodSchV festgestellt, ist im Einzelfall zu prüfen, ob die Schadstoffkonzentration im Sickerwasser am Ort der Beurteilung (OdB) den Prüfwert überschreitet. Als OdB ist der Übergangsbereich von der ungesättigten zur wassergesättigten Bodenzone festgelegt. Die Prognose zielt also auf die aktuellen beziehungsweise zukünftig zu erwartenden Schadstoffkonzentrationen und -frachten in das Grundwasser, auch im Hinblick auf die Frage nach der Eintrittswahrscheinlichkeit, mit der Schadstoffe die gesättigte Bodenzone erreichen (Salzwedel, 1999).



**Abb. 1-1:** Schematische Darstellung der Sickerwasserprognose

Die Grundwassergefährdungsabschätzung nach Anhang 1 Nr. 3.3 BBodSchV kann erfolgen auf der Grundlage von i) Rückschlüssen aus Untersuchungen im Grundwasserabstrom, ii) in-situ Untersuchungen sowie iii) Materialuntersuchungen im Labor, auch unter Anwendung von Stofftransportmodellen. Die modellgestützte Sickerwasserprognose hat insbesondere für eine Abschätzung zukünftig zu erwartender Schadstoffeinträge Bedeutung. So lässt sich im Zuge von Modellszenarien unter Berücksichtigung der Puffer- und Filterwirkung der ungesättigten Bodenzone bereits im Vorfeld einer Gefahrenabwehr der nachhaltige Schutz des Grundwassers sicherstellen.

Für eine modellgestützte Sickerwasserprognose werden in der BBodSchV allerdings keine konkretisierenden Vorgaben gemacht. Somit fehlt bis heute eine bundesweit verbindliche Vorgehensweise. Um die bestehenden methodischen Defizite in der Operationalisierung von Verfahrensweisen der Sickerwasserprognose im Vorfeld einer Novellierung der BBodSchV zu beheben, hat das BMBF den Förderschwerpunkt "Sickerwasserprognose" ins Leben gerufen. Ziel dieses Förderschwerpunktes ist es, die wissenschaftlichen Grundlagen sowie die erforderlichen Untersuchungsmethoden zur Ableitung eines begründeten und konsensfähigen Vorschlages für ein einheitliches Vorgehen bei der Sickerwasserprognose zu schaffen.

Mit Blick auf sinnvolle Einsatzgebiete für eine modellgestützte Sickerwasserprognose sollen vornehmlich Szenarien im Zusammenhang mit dem Auf- und Einbringen von gering belasteten Abfällen zur Verwertung, Recyclingprodukten oder Material aus unabsichtlich verunreinigten Böden bearbeitet werden.

Der vorliegende Bericht stellt die Ergebnisse des Vorhabens „Entwicklung eines Verfahrens zur Quantifizierung von Stoffkonzentrationen im Sickerwasser auf der Grundlage chemischer und physikalischer Pedotransferfunktionen“ (FKZ 02WP0206) dar. Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines modellgestützten Prognoseinstrumentes, das für die dem Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“ zugrunde liegenden Szenarien flächengemittelte Stoffkonzentrationen am OdB vorhersagt und dabei die aus der räumlichen Variabilität sowie der Mess- und Schätzungenauigkeit der Modelleingangsgrößen resultierende Vorhersagesicherheit quantifiziert. Zielgröße ist also unter anderem eine Aussage zur Wahrscheinlichkeit, mit der eine flächengemittelte Stoffkonzentration am OdB erwartet wird. Als Stoffgruppe werden diejenigen anorganischen Schadstoffe betrachtet, für die in Anhang 2 BBodSchV Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser genannt werden.

Ein wesentlicher Grund für den bis heute nur wenig verbreiteten Einsatz von Simulationsmodellen im Rahmen der Sickerwasserprognose liegt in der zum Teil sehr aufwendigen Ermittlung der erforderlichen Modelleingangsgrößen. Das im Rahmen des Vorhabens zu entwickelnde Prognosemodell soll deshalb mit einer möglichst geringen Anzahl von einfach zu ermittelnden Eingangsgrößen arbeiten. In diesem Zusammenhang sollen allgemeingültige physiko-chemische und physikalische Schätzfunktionen („sog. Pedotransferfunktionen“) aufwendige Messungen am Standort ersetzen. Der resultierende Schätzfehler soll dabei explizit in der Prognoseunsicherheit der Stoffverlagerung Berücksichtigung finden.

## 2. Voraussetzungen

Die Durchführung des Vorhabens setzte eine finanzielle Unterstützung seitens des BMBF (Sach- und Personalmittel) für einen Antragszeitraum von drei Jahren voraus. Die bewilligten Sach- und Personalmittel wurden wie beantragt verwendet.

BGR-intern wurde das Projekt von einer interdisziplinär zusammengesetzten Gruppe von Bodenkundlichen, Geochemikern, Hydrogeologen und Chemieingenieuren bearbeitet. Die Messung von Elementkonzentrationen im Spuren- und Ultraspurenbereich setzte entsprechende Erfahrungen, Laborausstattungen und Messgeräte (u.a. ICP-OES, ICP-MS) voraus.

Um dem Anspruch eines möglichst allgemeingültigen Modellansatzes insbesondere auch im Hinblick auf die Modellparametrisierung gerecht zu werden, war die Einbindung länderübergreifender Netzwerke bodenkundlicher Dienste (s.a. Zusammenarbeit mit anderen Stellen) insbesondere für die Auswahl und Beprobung repräsentativer Standorte von ausschlaggebender Bedeutung.

## 3. Planung und Ablauf

Das Vorhaben gliedert sich in die zwei Arbeitsschwerpunkte:

- Ableitung von Pedotransferfunktionen zur Bestimmung wichtiger Modelleingangsgrößen (insbesondere zum Retentionsvermögen der Böden) für die Sickerwasserprognose,
- Entwicklung und Anwendung eines modellgestützten Prognoseansatzes zur Quantifizierung der Stoffkonzentrationen einschließlich ihrer Unsicherheit am OdB.

Die genannten Arbeitsschwerpunkte wurden in Übereinstimmung mit der Projektplanung zeitlich versetzt in folgenden Arbeitsschritten durchgeführt:

### I. Auswahl und Beprobung von repräsentativen Standorten im Hinblick auf typische Standortkonstellationen

Auf Grundlage der Bodenübersichtskarte im Maßstab 1:1 Mio. und der Karte der Bodenausgangsgesteine im gleichen Maßstab wurden typische Standortkonstellationen u.a. im Hinblick auf Substrateigenschaften, Bodentypologie und Grundwasserflurabstände zusammengestellt und mit Informationen über die Standorte des Boden-Dauerbeobachtungsprogramms der Länder verschnitten. Auf diese Weise wurden aus bundesweiter Sicht 133 pedoregional repräsentative Standorte unter Acker- und Grünlandnutzung identifiziert und nachfolgend beprobt.

### II. Charakterisierung des Bindungsvermögens der Ober- und Unterböden in Form von physiko-chemischen Pedotransferfunktionen

Wesentliche Eingangsgröße zur modellgestützten Beschreibung der Wechselwirkung von Spurenelementen mit der Festphase sind Sorptionsisothermen, die sich nach dem Stand der Kenntnis sehr erfolgversprechend substratübergreifend mit Hilfe multivariater Statistik gruppieren lassen und für ihre Anwendung lediglich einfach zu ermittelnde Bo-

denkengrößen benötigen. Als anorganische Schadstoffe wurden Sb, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Mo, Ni, Zn und Sn untersucht. Die Einbeziehung weiterer Elemente (Hg, Se, CN<sup>-</sup> und F<sup>-</sup>) in das Untersuchungsprogramm musste aus unterschiedlichen Gründen verworfen werden.

Die Sorptionsisothermen wurden als Adsorptionsisothermen durch die Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen der anorganischen Schadstoffe ermittelt. Der Erstellung der Sorptionsisothermen wurden methodisch/analytische Voruntersuchungen zu unterschiedlichen Fragestellungen wie dem Einfluss der Elektrolytkonzentration und der Probentrocknung auf das Sorptionsgleichgewicht, die Ermittlung des nativ sorbierten Elementanteils, und Möglichkeiten der Zugabe von Elementcocktails zur Reduzierung des Untersuchungsumfanges vorangestellt. Parallel zur Erstellung von Sorptionsisothermen wurden für alle Proben sorptionsbestimmende Bodenkenngrößen (z.B. pH-Wert, elekt. Leitfähigkeit, Gehalt an org. Substanz und Sesquioxiden, Körnung und Kationenaustauschkapazität) ermittelt.

Mittels multipler Regression wurden physiko-chemische Pedotransferfunktionen im Sinne von substratübergreifenden, sog. erweiterten Freundlich-Isothermen für unterschiedliche Konstellationen von Modelleingangsdatensätzen abgeleitet und anhand ausgewählter Stichproben des Gesamtprobenkollektivs validiert.

### III. Weiterentwicklung eines einfachen Stofftransportmodells mit stochastischen Eingangsgrößen

Für das in diesem Vorhaben anvisierte modellgestützte Prognoseverfahren wurde das von Ingwersen (2000) für die Beschreibung der Cd-Verlagerung entwickelte Modell SEFAH aufgegriffen und weiterentwickelt. Der Ansatz fußt auf der Konvektions-Dispersions-Gleichung und berücksichtigt zur Beschreibung der Verlagerung der o.g. Spurenelemente neben der Advektion und Dispersion als wesentlichen Prozess die Wechselwirkung der gelösten Spurenelemente mit der Bodenmatrix in Form der substratübergreifenden erweiterten Freundlich-Gleichung. Im Feldmaßstab wird die Verlagerung mit dem sog. stochastischen Parallele-Bodensäulenansatz beschrieben, wobei in den einzelnen Säulen von einem konvektiv-dispersivem Transport ausgegangen wird.

Zur Kombination des Modellsansatzes mit stochastischen Eingangsgrößen kam das Verfahren der zweidimensionalen Monte-Carlo-Simulation („double looping“) zum Einsatz. Hierbei wird die Stoffverlagerung im Feldmaßstab

- i) an k diskreten Orten mit räumlich variablen Modelleingangsgrößen (Variation in der Dimension „Variabilität“) und
- ii) an jedem diskreten Ort L-fach wiederholt (Variation in der Dimension „Unsicherheit“) berechnet.

Zudem fließt die Restunsicherheit aus der Ableitung der Pedotransferfunktionen zur Beschreibung der Wechselwirkung mit der Bodenmatrix in die Dimension Unsicherheit ein. Die Parametrisierung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen zur Beschreibung von Variabilität und Unsicherheit der bestimmenden Modelleingangsgrößen wurden mit Hilfe des Verfahrens des „Bootstrap Samplings“ generiert.

#### **IV. Überprüfung des Modells anhand von Felddaten**

Wegen der unter natürlichen physiko-chemischen Bodenbedingungen starken Sorption und dem folglich sehr langsamen Transport der betrachteten Spurenelemente sind messbare Verlagerungsprofile erst nach jahrzehntelanger Verlagerung zu erwarten. Im Zuge einer Hindcast-Simulation wurde deshalb das Prognosemodell an zwei Standorten mit bekannter Belastungsgeschichte und Bodeneigenschaften überprüft. Konkret wurde die Cd-Tiefenverlagerung in Folge langjähriger Einträge in die Böden auf je einem Standort im Einwirkungsbereich der Metallhütte Nordenham und im Abwasserverregnungsgebiet Braunschweig simuliert.

#### **V. Überprüfung des Modells anhand von Lysimeterdaten**

Auf Wunsch des Projektbeirates wurden zudem die bis zum Projektende gemessenen Konzentrationsverläufe über die Zeit in ausgewählten Bodenlysimetern (FZ Jülich) modellseitig nachvollzogen.



## 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

### Stofftransport in der ungesättigten Zone

Betrachtet man die zurückliegende Entwicklung auf dem Gebiet der Stofftransportmodellierung so lässt sich festhalten, dass die Beschreibung der vertikalen Verlagerung mit der ein-dimensionalen deterministischen Advektions-Dispersions-Gleichung in der Literatur in diesem Zeitraum das am häufigsten angewandte Modellkonzept ist. Diese Dominanz lässt allerdings nicht auf die Allgemeingültigkeit dieses Konzepts schließen, sondern reflektiert vielmehr die sehr häufige Untersuchung der Verlagerung im Labor- oder Lysimetermaßstab - einer Skala auf welcher dieses Konzept in der Vergangenheit durchaus erfolgreich war.

In der einschlägigen Literatur zum Thema wird kontinuierlich und in der jüngeren Vergangenheit immer häufiger gezeigt, dass die Erfolge dieses Ansatzes weitestgehend auf die zuvor genannten Maßstäbe begrenzt sind (Sposito et al., 1986). In dem für eine Transportprognose weitaus bedeutenderen Feld- oder Regionalmaßstab treten dagegen zusätzliche maßstabsspezifische Probleme in den Vordergrund, die mit einem derartigen Ansatz nicht mehr gelöst werden können.

Konkret handelt es sich hierbei um die räumliche Variabilität von Bodeneigenschaften, um Unsicherheiten bezüglich der Kenntnis derartiger Eigenschaften sowie um die Dimensionalität des bezüglich der vertikalen und horizontalen Ausdehnung sehr heterogenen Problems. Im Labor- und Lysimetermaßstab spielen diese Probleme dagegen nur eine untergeordnete Rolle.

Daher wurden in der Vergangenheit auch weitere Modellkonzepte entwickelt, wie z. B. die Erweiterung der Advektions-Dispersions-Gleichung auf zwei oder drei Dimensionen (Simunek & Suarez, 1993) oder die Kopplung des eindimensionalen deterministischen Advektions-Dispersions-Ansatzes mit stochastischen Modellen.

Weil bei der Modellierung im Feld- oder Regionalmaßstab in der Regel auch die Informationsdichte abnimmt, ergibt sich bei der Erarbeitung derartiger Konzepte ein zusätzlicher Zwang, die selbst im wissenschaftlichen Bereich nicht immer vollständig vorliegenden Informationen bei der Konzeptentwicklung explizit zu berücksichtigen. Daher nimmt in diesen Maßstäben die Bedeutung stochastischer Ansätze bei der Modellierung zu. Aus diesem Umfeld kommen daher auch eher Konzepte die für eine Anwendung in der Praxis geeignet sind.

Der Einfluss räumlicher Variabilität spiegelt sich z. B. in variablen Wasserflüssen oder in lokal variierenden Transportparametern (Biggar & Nielsen, 1976) wider. Für nicht interagierende Schadstoffe muss diese Variabilität beim Transport explizit berücksichtigt werden - eine räumliche Mittelung dieser Eigenschaften zu effektiven Parametern führt bei der anschließenden Prognose mit diesen effektiven Größen zu nicht unerheblichen Fehlern bei der Verlagerungsberechnung (Jury & Roth, 1990).

Im Falle sorbierender Stoffe kommt auch noch eine Variabilität der Sorptionseigenschaften hinzu, die lokal zu einem unterschiedlichen Verlagerungsverhalten führen können. Die Variabilität von für die Verlagerung relevanten Bodeneigenschaften (z.B. organisch-C oder pH) oder auch von Randbedingungen (z.B. Infiltration) lässt sich mit Bodensäulenansätzen berücksichtigen („Stochastic stream tube modeling“, Jury und Roth 1990). Als Eingangsgrößen werden Verteilungsparameter für die räumlich variablen Größen benötigt. In den meisten

Fällen laufen solche Ansätze auf die Durchführung von Monte-Carlo-Simulationen hinaus. Ein solcher Ansatz wurde erfolgreich zur Simulation der Schwermetallverlagerung im Feldmaßstab benutzt (Streck & Richter, 1997b). Interessanterweise sind die Auswirkungen der Heterogenität der verschiedenen Eigenschaften nicht immer additiv, so dass z.B. für stark sorbierende Stoffe die räumliche Variabilität der Wasserflüsse oder der Transportparameter an Bedeutung verliert und in speziell auf diese Stoffe maßgeschneiderten Modellansätzen nicht notwendigerweise berücksichtigt werden muss (Streck & Piehler, 1998).

### **Für den Spurenelementtransport bedeutende Prozesse**

Für die hier betrachteten Spurenelemente können Sorption, Wechselwirkung von Sorption und Transport, Multispezies-transport sowie transportbeeinflussende Struktureigenschaften des Bodens wie z. B. präferenzierter Fluss eine Rolle spielen. Keine Bedeutung hingegen haben Abbau und Verflüchtigung. Zur Beschreibung der Sorption von Spurenelementen existieren verschiedene mathematische Ansätze. Der einfachste Ansatz ist der einer linearen Sorptionsisotherme. Häufig wurde allerdings auch ein nicht linearer Zusammenhang beobachtet (Weber et al., 1991). Nichtlineare Sorption wird in der Regel durch Freundlich- oder Langmuirisothermen beschrieben (Griffin & Au., 1977; Filius et al., 1991). Darüber hinaus gibt es auch modellfreie Parametrisierungen mit denen nahezu beliebige Isothermenformen abgebildet werden können (Jaroniec, 1983; Kinniburgh, 1986).

Nicht immer kann davon ausgegangen werden, dass der Sorptionsprozess schnell im Vergleich zum Transportprozess abläuft. In diesem Fall wird die Sorption als kinetischer Prozess betrachtet und es existieren verschiedene Modellvorstellungen zu den Ursachen kinetischer Sorption. Hierzu gehören die sog. Filmdiffusion, Intrapartikel- oder Intraaggregatdiffusion und Intrasorbentdiffusion (Pignatello & Xing 1996). Mathematisch lassen sich derartige Vorgänge neben weiteren Ansätzen z. B. mit Two Region(Site)-, Multiple Region(Site)-, oder Radialdiffusionsmodellen beschreiben (Streck et al., 1995; Miller & Pedit 1992; Ma & Selim, 1994; Young & Ball, 1994; Grathwohl, 1998).

Der Multispezies-transport mit Wechselwirkungen, die entweder kinetisch oder durch Gleichgewichtsreaktionen gesteuert werden, kann für Spurenelemente von Bedeutung sein. Er ist aber zurzeit zum einen sehr rechenintensiv, zum anderen existieren für die ungesättigte Zone nur wenige Ansätze zur quantitativen Modellierung im Labor- bzw. Lysimetermaßstab.

Unter den strukturell bedingten Transportprozessen kann für Spurenelemente insbesondere das präferenzielle Fließen eine Rolle spielen (Kung, 1990a, 1990b; Flury et al., 1994)). Modellkonzepte zur Beschreibung derartiger Vorgänge existieren (Jarvis et al., 1991), sind aber alle durch einen sehr hohen Aufwand bei der Parametrisierung gekennzeichnet und daher von einer routinemäßigen Anwendung in der Praxis weit entfernt.

### **Parametrisierung von Festphase-Lösungsinteraktionen**

Die Güte einer Stofftransportmodellierung steht und fällt mit der Güte der Eingangsgrößen. Dies betrifft sowohl bodenhydrologisch relevante Kenngrößen als auch insbesondere die Charakterisierung des Bindungsvermögens unterschiedlicher Substrate. Für die Praxis stellt sich das Problem, dass die für die Modellierung erforderlichen Kenngrößen zur Charakterisierung des Bindungsvermögens von Böden, insbesondere in der erforderlichen räumlichen Auflösung, aus Zeit- und Kostengründen vom Anwender nicht zu erheben sind.

Vor diesem Hintergrund wurden in der jüngeren Vergangenheit vermehrt die Schlüsselprozesse für eine Beschreibung der Stoffverlagerung in Böden unter Nutzung sog. Pedotransferfunktionen im Sinne regressionsbasierter Schätzfunktionen parametrisiert. Im Falle der Verlagerung von Spurenelementen, die unter bodentypischen physiko-chemischen Bedingungen sehr stark sorbiert werden, ist die Festphase-Lösungsinteraktion von zentraler Bedeutung. Zur Parametrisierung dieses Prozesses wird in dieser Arbeit das Konzept der Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen aufgegriffen, das auf Arbeiten u. a. von Chardon (1984), van der Zee & van Riemsdijk (1987), Boekhold et al. (1990), Streck & Richter (1997) und Filius et al. (1998) aufbaut. Diese und andere Arbeiten zur Ableitung von Sorptionsparametern aus Bodenkenngroßen sowie zur flächenhaften Simulation der Stoffverlagerung beschränken sich jedoch auf wenige Elemente (v. a. Cd und Zn) sowie auf ein begrenztes Spektrum an Standortbedingungen und Bodeneigenschaften. Zumeist wurden lediglich der pH-Wert und der Gehalt an organischer Bodensubstanz als sorptionsbestimmende Kenngrößen berücksichtigt.

Spätere Arbeiten zeigten, dass Unterschiede im Retentionsvermögen maßgeblich auch durch unterschiedliche Gehalte anderer Bodenbestandteile, wie z. B. Sesquioxid- oder Tongehalt, bestimmt sein können (Springob & Böttcher, 1998; Elzinga et al., 1999; Welp & Brümmer, 1999; Gäth & Schug, 2000; Thiele & Leinweber, 2001; Horn, 2003). Darüber hinaus konnte durch eine differenzierte Betrachtung von Böden mit gemeinsamen Merkmalsausprägungen wie z. B. Geologie bzw. Ausgangsgestein, Bodentiefe, Pufferbereich oder Nutzung zumindest für einige Elemente und / oder Gruppen von Böden eine gegenüber der Auswertung des Gesamtdatenkollektivs verbesserte Prognose der Sorptionseigenschaften erzielt werden (z. B. Temminghoff et al., 1995; Streck & Richter, 1997; Springob & Böttcher, 1998; Tiktak et al., 1999; Ingwersen et al., 2000; McBratney et al., 2002; Heidkamp et al., 2003; Horn, 2003).

Eine umfassende und repräsentative Datengrundlage zur indirekten Ermittlung der Sorptionscharakteristik anorganischer Spurenstoffe in Böden unterschiedlicher Genese und unterschiedlichsten Stoffbestandes fehlt jedoch bislang weitestgehend. Dies gilt in besonderem Maße für die differenzierte Betrachtung von Böden mit definierten Merkmalsausprägungen. Wissensdefizite bestehen auch in Bezug auf die Sensitivität der Modelleingangsgrößen sowie auf die Vertrauenswürdigkeit der Simulationsergebnisse, die u. a. durch Unsicherheiten in den Modelleingangsgrößen beeinflusst werden.

## **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Das gemeinsam von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und der Universität Hohenheim (Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Prof. Dr. Streck) durchgeführte BMBF-Projekt „Entwicklung eines Verfahrens zur Quantifizierung von Stoffkonzentrationen im Sickerwasser auf der Grundlage chemischer und physikalischer Pedotransferfunktionen“ (FKZ 02WP0206) wurde im Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“ des BMBF unter Koordination des Heinrich-Sontheimer-Laboratoriums durchgeführt. Hieraus ergaben sich Kooperationen mit anderen Projektgruppen im Förderschwerpunkt. Wegen inhaltlicher Anknüpfungspunkte bestand intensiver Austausch insbesondere mit dem Projekt „Entwick-

lung von Qualitätsanforderungen an Sickerwasserprognosen und Eignungsprüfung vorhandener Modelle“ (TU Harburg, Prof. Dr. Schneider, FKZ 02 WP 0220).

Im Zusammenhang mit der Auswahl und Beprobung pedoregional repräsentativer Standorte der Boden-Dauerbeobachtung war eine enge Kooperation mit zahlreichen Institutionen der Länder, insbesondere den bodenkundlichen/geologischen Diensten erforderlich:

- Landesanstalt für Forstplanung Brandenburg
- Landesumweltamt Brandenburg
- Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin
- Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg
- Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau
- Bayerisches Geologisches Landesamt
- Bayerische Landesanstalt für Wald- und Forstwirtschaft
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
- Geologisches Landesamt Hamburg
- Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern
- Niedersächsische Forstliche Versuchsanstalt
- Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Bodentechnologisches Institut Bremen
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
- Forstliche Versuchsanstalt Trippstadt, Rheinland-Pfalz
- Landesamt für Natur und Umwelt Schleswig Holstein
- Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie
- Sächsische Landesanstalt für Forsten
- Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt
- Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie
- Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft
- Umweltbundesamt Berlin

Wegen inhaltlicher Gemeinsamkeiten zu einem Promotionsvorhaben über die Charakterisierung des Bindungsvermögens von Böden unter Wald gegenüber Spurenelementen bestand zudem intensiver Austausch zum Institut für Bodenkunde, Uni Hannover (Prof. Dr. Böttcher).

Im Rahmen einer Arbeitsgruppe „Sickerwasserprognose“ am Geozentrum Hannover wurde eng mit dem Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung (Dr. Hindel, Dr. Pluquet) kooperiert.

## 1. Einleitung und konzeptioneller Ansatz

Schadstoffe im Sinne der Sickerwasserprognose können Substanzen sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein. Die Zugehörigkeit zu einer dieser Stoffgruppen bestimmt die bei einer Transportmodellierung zu berücksichtigenden Prozesse. So spielt z. B. im Unterschied zu Spurenelementen bei vielen organischen Substanzen der Abbau eine entscheidende Rolle. Diese durch die Natur des Schadstoffes bedingten Unterschiede erfordern eine auf die wesentlichen Prozesse konzentrierte Behandlung der Schadstoffe bei der Sickerwasserprognose. Eine verbindliche Methode zur Sickerwasserprognose muss daher substanzklassenspezifisch sein und kann nicht für alle in Frage kommenden Substanzen gleichermaßen gelten.

Die in dieser Arbeit untersuchten Spurenelemente Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl und Zn werden in der Regel in Böden stark sorbiert und nicht abgebaut. Ihrer Verlagerung wird daher weitgehend durch die Wechselwirkung der gelösten Phase mit der Festphase gesteuert, während die Wasserhaushaltsdynamik nur eine untergeordnete Rolle spielt (Streck, 1993). Dies sind sehr günstige Eigenschaften für eine Verlagerungsprognose, da die Transportsimulation derartiger Stoffe äußerst robust gegenüber Ungenauigkeiten bei der Simulation des Wasserhaushalts ist. Auf eine exakte Beschreibung des Wasserhaushaltes – in der Regel mit einer der aufwendigsten Bereiche bei der Transportprognose – kann deshalb verzichtet werden.

Entscheidend für eine Transportprognose der betrachteten Spurenelemente ist hingegen die möglichst präzise Beschreibung des Sorptionsverhaltens – das aber unter den gegebenen Voraussetzungen nach BBodSchV (BGBl. I 1999) mit möglichst einfachen Mitteln. Hierzu wird das Retentionsvermögen unterschiedlicher Böden gegenüber den Spurenelementen in für den Vollzug der Sickerwasserprognose relevanten Konzentrationsbereichen im überregionalen Maßstab untersucht. Die Verteilung zwischen gelöster und fester Phase wird anhand von Sorptionsisothermen charakterisiert, die in Sorptionsversuchen unter Gleichgewichtsbedingungen ermittelt werden. Die Versuchsbedingungen entsprechen hinsichtlich pH-Wert und Ionenstärke näherungsweise Feldbedingungen.

Mit dem im Rahmen dieses Vorhabens in ganz Deutschland zusammengetragenen Probenkollektiv soll die deutschlandweit zu erwartende Spannbreite an sorptionsrelevanten Bodeneigenschaften und Standortbedingungen als Voraussetzung für die Entwicklung eines möglichst uneingeschränkt anwendbaren Prognoseinstrumentariums erfasst werden.

Mittels multipler Regressionsansätze sollten auf der Grundlage dieser Datenbasis Pedotransferfunktionen (im Sinne von substratübergreifenden Sorptionsisothermen) abgeleitet werden. Sie sollen den Modellanwender in die Lage versetzen, anhand einfach zu erhebender Bodenkenngrößen die für das Transportmodell notwendigen standortspezifischen Sorptionsisothermen zur Charakterisierung des Retentionsvermögens indirekt abzuleiten. Die Ergebnisse dieser Auswertungen sollen in tabellarischer Form so zusammengestellt werden, dass es dem Modellanwender möglich ist, für unterschiedliche Konstellationen an Ausgangsdaten entsprechende Mindestanforderungen an den erforderlichen Parameterumfang sowie geeignete Pedotransferfunktionen zu identifizieren.

Das den hier vorgestellten Arbeiten hinterliegende Szenario geht mit Bezug auf die einschlägigen gesetzlichen Regelwerke davon aus, dass an den Standorten, für die eine Sickerwasserprognose durchgeführt werden soll, der Oberboden in der Regel vor dem Aufbringen der

im Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“ betrachteten Materialien (gering belastete Abfälle zur Verwertung, Recyclingprodukte, verunreinigtes Bodenmaterial) abgetragen wurde. Aus diesem Grund werden Bodenproben aus Ober- und Unterböden in die Untersuchungen einbezogen und sowohl gemeinsam als auch getrennt ausgewertet.

Für die Anwendung des Prognosemodells ist die Kenntnis des Quellterms, d. h. der Stofffreisetzung über die Zeit erforderlich. Dabei ist es unerheblich, ob von einer zeitlich konstanten Stofffreisetzung oder einer abklingenden Quelle ausgegangen wird. Die Sorptionsversuche wurden so angelegt, dass der mit einer Sorptionsisotherme erfasste Konzentrationsbereich der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen die Prüfwerte der BBodSchV (BGBl. I 1999) für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser sicher einschließt.

Da sich die hier betrachteten Spurenelemente im Unterschied zu schwächer sorbierenden Stoffen durch relativ hohe Sorptionskoeffizienten auszeichnen, sind die wesentlichen modellseitig zu berücksichtigenden Prozesse Advektion, Sorption und - weniger bedeutend - Dispersion. Die Sorption von Schwermetallen in Böden ist ein gegenüber dem Matrixfluss schnell ablaufender Prozess, so dass unter natürlichen Bedingungen das Vorliegen eines Verteilungsgleichgewichtes zwischen der gelösten und der Festphase angenommen werden kann. Weiterhin reicht es aufgrund der Tatsache, dass die Transportsimulation der betrachteten Spurenelemente robust gegenüber Ungenauigkeiten in der Wasserhaushaltsdynamik ist, den advektiven Transport über ein stationäres Wassertransportmodell zu beschreiben.

Die Berücksichtigung von Bodenheterogenitäten fehlt bisher weitestgehend in der Diskussion im Kontext der Sickerwasserprognose. Gleiches gilt für die Berücksichtigung der Unsicherheit der Modelleingangsgrößen auf das Prognoseergebnis. Der konzeptionelle Ansatz dieses Vorhabens geht davon aus, dass die Bodenheterogenität und die Unsicherheit der Modelleingangsgrößen einen erheblich größeren Einfluss auf das Ergebnis der Prognose der Stoffverlagerung ausüben als andere, nur schwer zu parametrisierende Prozesse wie z. B. Makroporenfluss/präferenzielles Fließen oder partikelgetragener Transport.

In das Transportmodell werden daher Methoden zur Quantifizierung des Einflusses von Bodenheterogenität und Unsicherheit der Eingangsgrößen auf das Prognoseergebnis implementiert. Im Ergebnis liefert das Modell für eine gegebene Quellstärke den zeit- und tiefenabhängigen Konzentrationsverlauf als Flächenmittelwert in Verbindung mit einer Aussage zur Wahrscheinlichkeit des Überschreitens kritischer Stoffkonzentrationen am OdB. Hierdurch wird eine insgesamt belastbarere Gefährdungsabschätzung ermöglicht.

Der Modelleinsatz einschließlich der abgeleiteten substratübergreifenden Isothermen zur Charakterisierung der Bindungsstärke von Böden wird anhand von zwei Datensätzen überprüft, die flächenhafte Bodenbelastungen als Folge langjähriger Immissionen aus der Metallverhüttung (Nordenham) bzw. der Verregnung von belastetem Abwasser (Abwasserverregnungsgebiet Braunschweig) beschreiben. Auf Wunsch des Projektbeirates werden zusätzlich die in definierten Tiefen der Großlysimeter gemessenen Konzentrationsverläufe über die Zeit mit dem Modellansatz nachvollzogen.

## 2. Materialien und Methoden

### 2.1 Probenahmestandorte / Herkunft der Bodenmaterialien

Die Auswahl geeigneter Probenahmestandorte konzentrierte sich vorrangig auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen, die sich v. a. auch durch ihre hohe pedoregionale Repräsentanz auszeichnen. Für diese von den jeweiligen Bundesländern betreuten Standorte liegen detaillierte Informationen über bodenchemische und -physikalische Kenngrößen, klimatischen Bedingungen sowie die Nutzung vor.

Grundlage für die Auswahl möglicher Probenahmestandorte waren vor allem die vom UBA bereitgestellte Metadatenbank über die bundesweit eingerichteten Boden-Dauerbeobachtungsflächen sowie Informationen aus unterschiedlichen Kartenwerken (Bodenübersichtskarte 1:1.000.000 und Karte der Bodenregionen Deutschlands (Hartwich et al., 1995)). In die Untersuchungen wurden ausschließlich Acker- und Grünlandstandorte einbezogen. Waldstandorte wurden mit Blick auf den Anwendungsbereich des BMBF-Förderschwerpunktes, welcher im Wesentlichen auf die Verbringung schadstoffbelasteter Materialien im Gelände fokussiert ist, nicht mit in die Untersuchungen einbezogen.

Die Auswahlkriterien betreffen Substrateigenschaften und Standortbedingungen, von denen bekannt ist oder erwartet wird, dass sie die Sickerwasserrate sowie das Retentionsvermögen von Böden determinieren oder zumindest maßgeblich beeinflussen können. Hierzu gehören vorrangig Informationen zu Bodentyp, Ausgangsgestein, Textur sowie das Ausmaß der Grund- oder Stauwasserbeeinflussung (Hydromorphie).

Basierend auf einer Vorauswahl erfolgte die endgültige Standortfestlegung für die Bodenprobenahmen in enger fachlicher und zeitlicher Abstimmung mit den zuständigen Landesbehörden. Die dargestellte Vorgehensweise gewährleistet, dass das auf Bundesebene zu erwartende Spektrum an Substrateigenschaften und Standortbedingungen umfassend und weitestgehend repräsentativ erfasst wird.

Zusätzlich wurde auf ein im Hause BGR/NLFB vorhandenes, gut charakterisiertes Probenkollektiv zurückgegriffen, welches Bodenproben von Boden-Dauerbeobachtungsflächen der Länder Schleswig-Holstein, Niedersachsen und Mecklenburg-Vorpommern sowie weitere Proben aus Brandenburg umfasst.

Die Proben wurden zumeist mittels Rammkernsonde gewonnen. Die maximale Probenahmetiefe betrug 2 m. Auf flachgründigen Standorten wurde ein Schurf von maximal 80 cm Tiefe angelegt. Insgesamt umfasst das in die Untersuchungen einbezogene Probenkollektiv 388 Proben (Acker: 297, Grünland: 91) von 133 Standorten (Acker: 101, Grünland: 32) aus 10 Bundesländern (Abb. 2.1-1). Von den 295 Unterbodenproben wurde in 42 Proben, von den 93 Oberbodenproben in 13 Proben Karbonat nachgewiesen. Als Oberboden wurde in jedem Fall der oberste Horizont eines Bodenprofils bezeichnet. Liegt die Untergrenze des obersten Horizontes unter Acker bei < 30 cm bzw. unter Grünland bei < 10 cm, wurde auch der folgende Horizont als Oberboden bezeichnet.

Durch die Standortauswahl und den Probenumfang wurde dem Anliegen, die erforderliche Variationsbreite hinsichtlich Genese, Gehalt an Ton, Sesquioxiden, organischer Substanz und Karbonat und damit indirekt auch die des physiko-chemischen Milieus des Bodens und der Bodenlösung als Voraussetzung für ein deutschlandweit einsetzbares Prognosemodell zu erfassen, weitestgehend entsprochen.

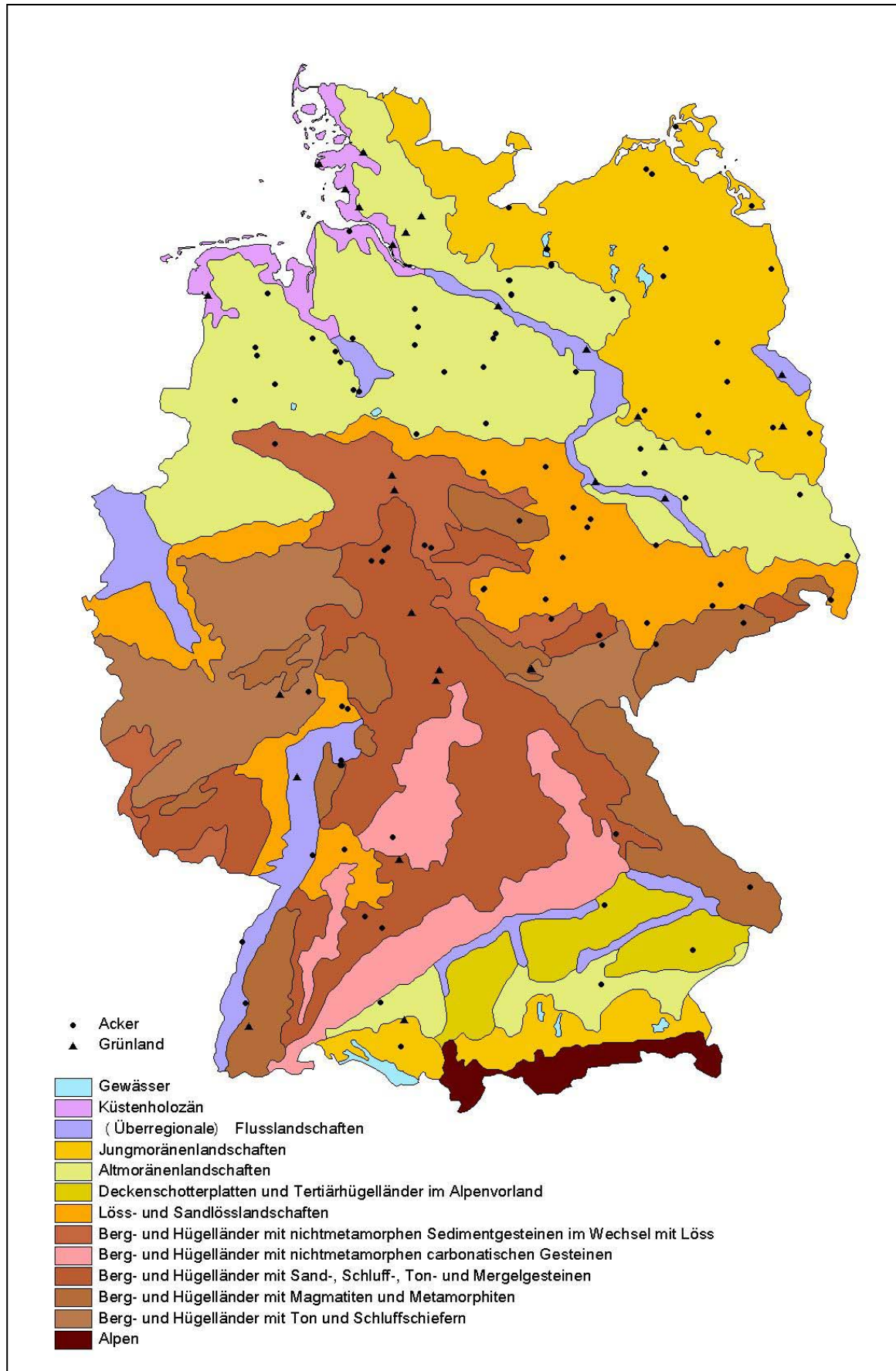


Abb. 2.1-1: Karte der Bodenregionen (Hartwich et al., 1995) und Lage der Probenahmepunkte.



## 2.2 Ermittlung von Bodenkenngrößen

Die Charakterisierung der Bodenproben konzentrierte sich auf die Ermittlung derjenigen Bodenkenngrößen, von denen erwartet wurde, dass sie das Sorptionsvermögen von Böden gegenüber Spurenelementen maßgeblich determinieren oder determinieren können. Die Untersuchungen erfolgten an getrocknetem (40 °C) und auf < 2 mm gesiebttem Feinbodenmaterial. Die erhobenen Bodenkenngrößen sowie die angewandten Verfahren sind in Tab. 2.2-1 zusammengefasst.

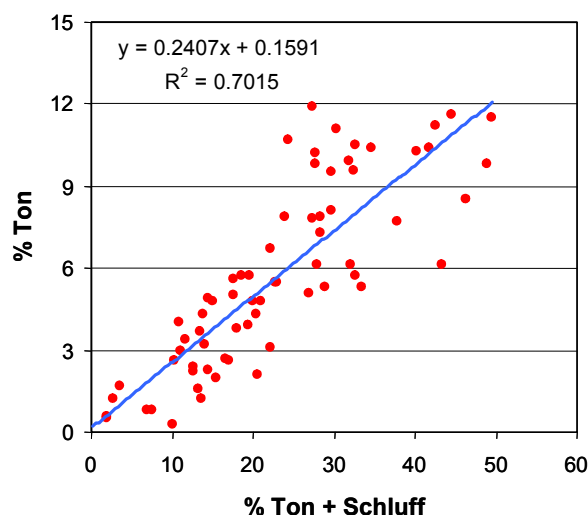
**Tab. 2.2-1:** Erfasste Bodenkenngrößen und angewandte Analyseverfahren.

Bodenkenngröße	Methode
Textur	Pipettmethode nach Köhn (< 63 µm) Trockensiebung (> 63 µm) DIN 19683-2
pH (H <sub>2</sub> O)	Potentiometrisch mittels Glaselektrode in Wasser DIN ISO 10390:1997
pH (CaCl <sub>2</sub> )	Potentiometrisch mittels Glaselektrode in 0.01 M CaCl <sub>2</sub> DIN ISO 10390:1997
Elektrische Leitfähigkeit	Potentiometrisch in Wasser DIN EN 27888
Gesamtkohlenstoff	C-N-S-Elementaranalyse DIN ISO 10694
Karbonatkohlenstoff	Gasvolumetrisch DIN ISO 10693 (1997)
Organischer Kohlenstoff	Differenz zwischen Gesamtkohlenstoff und Karbonatkohlenstoff
Oxalatlösliche Gehalte an Fe, Mn und Al	Extraktion mit oxalsaurem Ammoniumoxalat DIN 19684-6 Messung am Flammen-AAS
Königswasserlösliche Elementgehalte	Königswasseraufschluss DIN ISO 11466 Messung am ICP-OES (Fe, Mn, Al) bzw. ICP-MS (Spurenelemente)
Effektive Kationenaustauschkapazität	Perkolation mit 0.1 M BaCl <sub>2</sub> modifiziert nach DIN 19684-8 Messung von Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn und Al mittels ICP-OES, Ermittlung der H-Ionen-Konzentration aus pH-Wert
Spezifische Oberfläche	BET-Methode N <sub>2</sub> -Absorption, Ermittlung des Sorptionsmaximums aus 5-Punkt-Isotherme

Da die Ermittlung der Korngrößenverteilung mittels Pipettmethode bei geringen Anteilen der Fraktion < 63 µm mit erheblichen Unsicherheiten behaftet sein kann, wurde bei Proben in

denen der Anteil der Korngrößenfraktion < 63 µm weniger als 10 % beträgt, lediglich eine Fraktionierung in die Korngrößenklassen < 63 (Ton+Schluff), 63-200 (Feinsand), 200-630 (Mittelsand) und 630-2000 µm (Grobsand) durch Trockensiebung durchgeführt.

Der mittlere Tonanteil sandiger Proben an der Fraktion < 63 µm, für die eine vollständige Korngrößenanalyse vorlag, beträgt ca. 25 % (Abb. 2.2-1). Die Annahme, dass ähnliche Verhältnisse auch in den Proben vorliegen, für die keine vollständige Korngrößenanalyse vorgenommen werden konnte, wird als legitim eingeschätzt. Für diese Proben wurde der Tongehalt mit 25 % der Fraktion < 63 µm angenommen.



**Abb. 2.2-1:** Tongehalt (Mass-%) gegenüber Ton- & Schluffgehalt (Mass-%) sandiger Bodenproben (Ss, Sl2, Sl3, Su2, Su3).

Eine Bestimmung des Karbonatkohlenstoffs wurde nur an Proben vorgenommen, die einen pH (H<sub>2</sub>O) ≥ 6.8 oder einen pH (CaCl<sub>2</sub>) ≥ 6.5 aufweisen. In allen anderen Proben wurde der Gesamtkohlenstoffgehalt dem organischen Kohlenstoffgehalt gleich gesetzt.

Die Analyse des Karbonatkohlenstoffs ist mit einer vergleichsweise hohen Unsicherheit verbunden. Die Bestimmungsgrenze von 0.18 Mass-% liegt um mehr als das 10-fache über der des Gesamtkohlenstoffs. Proben mit Analysenwerten für Karbonatkohlenstoff < 0.18 Mass-% wurden als karbonatfrei betrachtet.

Da der Gehalt an organischem Kohlenstoff aus der Differenz zwischen Gesamt- und Karbonatkohlenstoff berechnet wird, besteht insbesondere bei sehr kleinen Differenzen das Problem beurteilen zu müssen, welche Differenzen als gesichert und damit als echt anzusehen sind und welche lediglich durch die Analysenunsicherheit bedingt sind. Zur Klärung dieses Problems wurden die Differenzen bei denjenigen karbonathaltigen Proben betrachtet, die zweifelsfrei keinen organischen Kohlenstoff enthalten. Sie bewegen sich zwischen -0.03 und 0.24 Mass-%. Daher wurden Werte für organischen Kohlenstoff nur dann als echt angesehen, wenn die Differenz zwischen Gesamt- und Karbonatkohlenstoff ≥ 0.25 Mass-% beträgt. Proben mit kleineren Differenzen wurden als humusfrei betrachtet.

## 2.3 Ermittlung des Retentionsvermögens

### 2.3.1 Sorptionsversuche

#### 2.3.1.1 Elementauswahl

In die Sorptionsversuche wurden die Elemente Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl und Zn einbezogen. Methodische Untersuchungen mit Sn sowie den im Projektantrag optional aufgeführten Elementen bzw. Verbindungen Se, Hg, CN<sup>-</sup> und F<sup>-</sup> haben gezeigt, dass sich aus unterschiedlichen, nachfolgend angeführten Gründen mit der Untersuchungsmethodik, wie sie für die anderen Elemente angewandt wird, keine zuverlässigen Sorptionsisothermen erstellen lassen. Diese Elemente bzw. Verbindungen wurden daher in den Untersuchungen nicht berücksichtigt.

Sn-haltige Lösungen sind nur unter stark salzsauren Bedingungen stabil, wodurch sich die Sorptionsversuche nicht unter naturnahen Bedingungen, wie es das Untersuchungskonzept vorsieht, durchführen lassen.

Die Analytik von CN<sup>-</sup> lässt sich nicht ohne vergleichsweise großen laborativen Aufwand in das Programm integrieren.

Aufgrund der geringen Löslichkeit von CaF<sub>2</sub> muss damit gerechnet werden, dass Fluorid während des Versuches ausfällt, da die Ionenstärke in den Sorptionsversuchen mit Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eingestellt wird. Gegen die Verwendung eines anderen Begleitelektrolyten sprechen fachliche Bedenken hinsichtlich der Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit auf naturnahe Randbedingungen.

Voruntersuchungen mit Se haben gezeigt, dass die Nachweisempfindlichkeiten für dieses Element deutlich zu gering sind, so dass die ermittelten, relativ niedrigen Konzentrationen in den zu analysierenden Lösungen mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet sind.

Die Quantifizierung von Hg ist aufgrund von hohen Memory-Effekten und Querkontaminationen bei der Analytik ohne aufwendige Reinigungsprozeduren zwischen den einzelnen Messungen nicht möglich. Der für eine Anpassung und Optimierung der Analytik sowohl von Se als auch für Hg erforderliche Zeitaufwand steht jedoch nicht zur Verfügung.

Tl wurde als zusätzliches Element in das Untersuchungsprogramm aufgenommen, da es als Schadstoff in der BBodSchV (BGBl. I 1999) für den Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze aufgeführt wird.

#### 2.3.1.2 Grundsätzliche Vorgehensweise

Die Sorptionsversuche wurden als Batchversuch an bei 40 °C getrockneten Proben (< 2 mm) durchgeführt. Bei der Zugabe von geringen Elementmengen wurden mehrere Elemente gleichzeitig zugegeben („Cocktails“), während bei höheren Elementzugaben jeweils nur ein Element zugesetzt wurde (s. Kap. 2.3.1.3).

Die Elementzugaben wurden so gewählt, dass die von den Sorptionsisothermen abgedeckten Konzentrationsbereiche in den Gleichgewichtslösungen die in Tab. 2.3-1 aufgeführten Konzentrationen sicher einschließen. Die Konzentrationen in Tab. 2.3-1 orientieren sich für die Elemente Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb und Zn an den Prüfwerten der BBodSchV (BGBl. I 1999) für den Pfad Boden-Grundwasser, für das Element Tl an dem Zuordnungs-

wert Eluat für Boden Z 2 der LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, 1998).

**Tab. 2.3-1:** In den Sorptionsversuchen sicher erfasste Konzentrationsobergrenzen.

Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Tl	Zn
[µg/l]									
5	50	50	50	50	50	25	10	5	500

Die Sorption von Stoffen ist in starkem Maße von der Ionenstärke der Lösung abhängig. Da sich das Gleichgewicht in den Sorptionsversuchen jedoch unter möglichst natürlichen, d. h. standortspezifischen Bedingungen einstellen soll, wurden die Lösungen der Sorptionsversuche mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  auf die Ionenstärke eingestellt, wie sie anhand von separaten Experimenten für jede Probe mit Wassergehalt bei Feldkapazität abgeleitet wurden (s. Kap. 2.3.1.4).

### 2.3.1.3 Durchführung der Sorptionsexperimente

Alle Sorptionsexperimente wurden bei einem Eluat/Feststoffverhältnis von 5 durchgeführt. Je nach Erfordernis hinsichtlich der für die Analyse notwendige Eluatmenge wurden 6 g oder 7 g Boden mit 30 ml bzw. 35 ml Elutionsmittel ins Gleichgewicht gebracht. Die Durchführung der Sorptionsexperimente erfolgte in 50 ml Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen. Die Zentrifugenröhrchen wurden vor der Verwendung mit 2 %iger  $\text{HNO}_3$  und zweimal mit Reinstwasser gereinigt. Nach der Feststoffeinwaage wurden die Proben zuerst mit soviel Reinstwasser versetzt, dass nach der Zugabe der 50 mM  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  Lösung und der die zu sorbierenden Elemente enthaltenden Lösung mit wenigen ml Reinstwasser bis zur Zielmasse (30 ml bzw. 35 ml Eluat) aufgefüllt werden konnte. Es wurde soviel 50 mM  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  Lösung zugegeben wie notwendig war, um probenspezifisch die Ionenstärke des Eluenten auf die „natürliche“ Ionenstärke des Substrates einzustellen (s. Kap. 2.3.1.4). Die zugegebenen Elementlösungen enthalten die zu sorbierenden Elemente in bekannten Mengen. Die Bodensuspension wurde 24 h über Kopf geschüttelt (20 U/min.). Zur Phasentrennung wurde anschließend bei  $RZB=3400 \times g$  20 Minuten zentrifugiert und über 0.45 µm Celluloseacetat-Filter filtriert. In einem Aliquot des Filtrates wurden pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen. Für die Elementanalytik wurde ein zweites Aliquot des Filtrats auf 0.15 M  $\text{HNO}_3$  angesäuert. Die Analyse der im Filtrat enthaltenen Elemente wird mit ICP-OES und wenn notwendig nach Verdünnung mit ICP-MS durchgeführt.

Die sorbierte Elementmenge wird aus der Differenz der zugegebenen Elementmenge und der im Filtrat analysierten Elementmenge unter Berücksichtigung des nativ sorbierten Elementgehaltes  $S_0$  (s. Kap. 2.4.3.1) der Probe nach Gl. (2.3-1) errechnet.

$$S = (c_i - c) \cdot E/F + S_0 \quad (2.3-1)$$

mit: S	=	sorbierte Menge [µg/kg]
$c_i$	=	initiale Konzentration [µg/l]
c	=	Konzentration nach 24 h [µg/l]
E/F	=	Eluat/Feststoff-Verhältnis [l/kg]
$S_0$	=	nativ sorbierte Elementmenge [µg/kg]

Zum Erstellen von Sorptionsisothermen, die die in Tab. 2.3-1 angegebenen Lösungskonzentrationen sicher einschließen, sind je nach Sorptionsstärke der Bodenproben unterschiedliche Sorptionsexperimente notwendig. Stark sorbierende Böden erfordern höhere Elementzugaben als schwach sorbierende. Zur Verringerung des experimentellen Aufwandes wurden bei geringen Elementzugaben nicht alle Elemente einzeln zugegeben, sondern es wurden in einem Sorptionsexperiment mehrere Elemente gleichzeitig in Form von so genannten „Cocktails“ zum Substrat gegeben. Um unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den zugegebenen Elementen zu vermeiden (z. B. Bildung von schwer löslichem  $PbMoO_4$ ), wurden die in wässriger Lösung im Wesentlichen als Oxianionen vorliegenden Elemente Mo und Sb in von den anderen Elementen getrennten Versuchen zugegeben. Das Erstellen der Sorptionsisothermen erfolgte in einem iterativen Prozess. Zunächst wurden für alle Proben fünf Elutionen durchgeführt (s. Tab. 2.3-2, eine Elution ohne Elementzugaben und vier Elutionen mit Elementcocktails). Aus den Ergebnissen dieser Elutionen wurden Elementzugaben für weitere Elutionen abgeleitet und wiederholt, bis Isothermen erhalten wurden, die den angestrebten Konzentrationsbereich einschließen.

**Tab. 2.3-2:** Übersicht über die verwendeten Elementlösungen (Zugabecocktails).

	Ohne Zugabe	Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4	Lösung 5
Anwendung	Jede Probe					Nach Bedarf
	Konzentration im Cocktail [mg/l]					
<b>Cd</b>		2	20			100
<b>Co</b>		4	40			200
<b>Cr</b>		50				
<b>Cu</b>		20	200			
<b>Ni</b>		4	40			200
<b>Pb</b>		50				
<b>Tl</b>		1	10			50
<b>Zn</b>		50				
<b>Mo</b>				10	100	
<b>Sb</b>				2	20	

Bei höheren Elementkonzentrationen konnten keine Elementcocktails mehr zugegeben werden, da sich durch die Zugabe höher konzentrierter Elementcocktails die Ionenstärke der Lösung zu stark ändert und hierdurch das Sorptionsgleichgewicht merklich verschoben wird. Zur Realisierung höherer Elementkonzentrationen in den Gleichgewichtslösungen wurden die Elemente einzeln zugegeben. Einen Überblick über die verwendeten Einzelelementlösungen gibt Tab. 2.3-3. Im Mittel wurden pro Bodenprobe 11 Sorptionsversuche durchgeführt.

Tab. 2.3-3: Übersicht über die verwendeten Lösungen für Einzelementzugaben.

Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Tl	Zn	Mo
<b>Konzentration der Einzelementlösungen [mg/l]</b>								
1200	800	500	1000	1000	1000	900	1000	1600

### 2.3.1.4 Ermittlung der Ionenstärke für die Sorptionsexperimente

Da die Ionenstärke des Eluenten die Lage des Sorptionsgleichgewichts beeinflusst (s. Kap. 2.3.3.3), wurde versucht, in den Sorptionsexperimenten die „natürliche Ionenstärke“ in der Bodenlösung einzustellen. Als „natürliche Ionenstärke“ der Bodenprobe wird diejenige Ionenstärke angenommen, die sich in der wässrigen Phase des Bodensättigungsextrakts einstellt. Diese Ionenstärke könnte dadurch ermittelt werden, dass die Leitfähigkeit im Bodensättigungsextrakt gemessen und diese dann in eine Ionenstärke umgerechnet wird. Die Gewinnung von Lösung für die Leitfähigkeitsmessung bei Durchführung eines Bodensättigungsextrakts ist aber aufwendig und erfordert große Probenmengen. Deshalb wurde für dieses Projekt ein von Heidkamp (2005) entwickeltes Verfahren übernommen, in welchem die Ionenstärke des Bodensättigungsextraktes abgeschätzt wird. Hierzu werden Leitfähigkeiten bei unterschiedlichen Boden-Lösungsverhältnissen ermittelt und auf das Boden-Lösungsverhältnis des Bodensättigungsextraktes extrapoliert. Aus der extrapolierten Leitfähigkeit wird eine Ionenstärke und hieraus eine  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration für die Sorptionsexperimente abgeleitet.

#### **Verfahrensbeschreibung:**

Unterschiedliche Bodenmengen (s. Tab. 2.3-4) werden mit 25 ml Reinstwasser versetzt und 24 h bei 20 U/min über Kopf geschüttelt. Danach wird bei 5170 x g und 18 °C 15 min zentrifugiert, so dass in der überstehenden Lösung die Leitfähigkeit gemessen werden kann.

Tab. 2.3-4: Verwendete Boden-Lösungsverhältnisse zur Ermittlung der Ionenstärke der Sorptionsexperimente.

<b>Boden-Lösungsverhältnis [g Boden/g Reinstwasser]</b>	<b>Einwaage Boden [g]</b>
1:5 (0.2)	5
1:2.5 (0.4)	10
1:1 (1)	25

Zur Bestimmung des Boden-Lösungsverhältnisses im Bodensättigungsextrakt  $\text{BL}_{\text{BSE}}$  (s. Gl. (2.3-2)) wird ein Bodensättigungsextrakt mit einer Probeneinwaage von 40 g durchgeführt (Heidkamp, 2005). Zunächst werden Gefäß und Rührstab gewogen. Nach der Einwaage von 40 g getrocknetem Boden wird Reinstwasser bis zur Fließgrenze zugegeben. Dann wird die Gesamtmasse bestimmt.

$$BL_{BSE} = \frac{\text{Bodeneinwaage [g]}}{\text{Wassermenge [g]}} \quad (2.3-2)$$

mit Wassermenge [g] = Gesamt [g] - Gefäß [g] - Einwaage [g] - Rührstab [g]

Bei sandigen Böden wird die Wasserzugabe meistens überschätzt, so dass sich freies Wasser auf der Bodenprobe bildet. Dieses freie Wasser ist vor dem Wägen der Gesamtmasse vorsichtig zu dekantieren.

Die gemessenen Leitfähigkeiten (abhängige Variable) werden in logarithmierter Form gegen die logarithmierten Boden-Lösungsverhältnisse (unabhängige Variable) aufgetragen (Abb. 2.3-1). Mittels linearer Regression erhält man eine Gerade, die es erlaubt, auf das Boden-Lösungsverhältnis des Bodensättigungsextrakts ( $BL_{BSE}$ ) zu extrapolieren. Die Leitfähigkeit ( $LF_{BSE}$ ) errechnet sich dann nach Gl. (2.3-3):

$$LF_{BSE} = 10^{m \cdot \lg(BL_{BSE}) + b} \quad (2.3-3)$$

Dabei ist m die Steigung und b der Achsenabschnitt der Regressionsgeraden.

Die Umrechnung der ermittelten Leitfähigkeit in eine Ionenstärke  $\mu$  erfolgt nach der folgenden empirischen Formel (Griffin & Jurinak, 1973):

$$\mu = 0.013 \cdot \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \cdot \frac{\text{cm}}{\mu\text{S}} \right] \cdot LF_{BSE} \quad (2.3-4)$$

Soll diese Ionenstärke bei einem Sorptionsversuch mit dem Boden-Lösungsverhältnis von 1:5 eingestellt werden, so ist zu berücksichtigen, dass sich die resultierende Ionenstärke aus einem Beitrag des Bodens und einem Beitrag des zugegebenen  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zusammensetzt. Bei der Ermittlung der  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration ist somit der Beitrag des Bodens abzuziehen. Diesen kann man aus der Leitfähigkeitsermittlung beim Boden-Lösungsverhältnis 1:5 ( $LF_{1:5}$ ) erhalten. Außerdem gilt: 1 mmol/l  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  entspricht einer Ionenstärke von 3 mmol/l. Somit ergibt sich:

$$c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0.013}{3} \cdot \left[ \frac{\text{mmol}}{\text{l}} \cdot \frac{\text{cm}}{\mu\text{S}} \right] \cdot (LF_{BSE} - LF_{1:5}) \quad (2.3-5)$$

Die so ermittelten  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentrationen werden auf 0.25 mmol/l gerundet bei den Sorptionsversuchen eingestellt.

Beispielhaft ist dieses Verfahren für die Probe 47487 im Folgenden dargestellt. Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen bei unterschiedlichen Boden-Lösungsverhältnissen ergeben sich aus Tab. 2.3-5.

**Tab. 2.3-5:** Leitfähigkeiten der wässrigen Elutionen der Probe 47487 bei unterschiedlichen Boden-Lösungsverhältnissen.

Boden-Lösungsverhältnis	Leitfähigkeit [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]
1	610
0.4	328
0.2	201

Das Boden-Lösungsverhältnis aus dem Bodensättigungsextrakt  $BL_{BSE}$  ist 2.27. Die lineare Regressionsfunktion in Abb. 2.3-1 weist eine Steigung  $b = 2.787$  und einen Schnittpunkt  $m = 0.689$  auf.

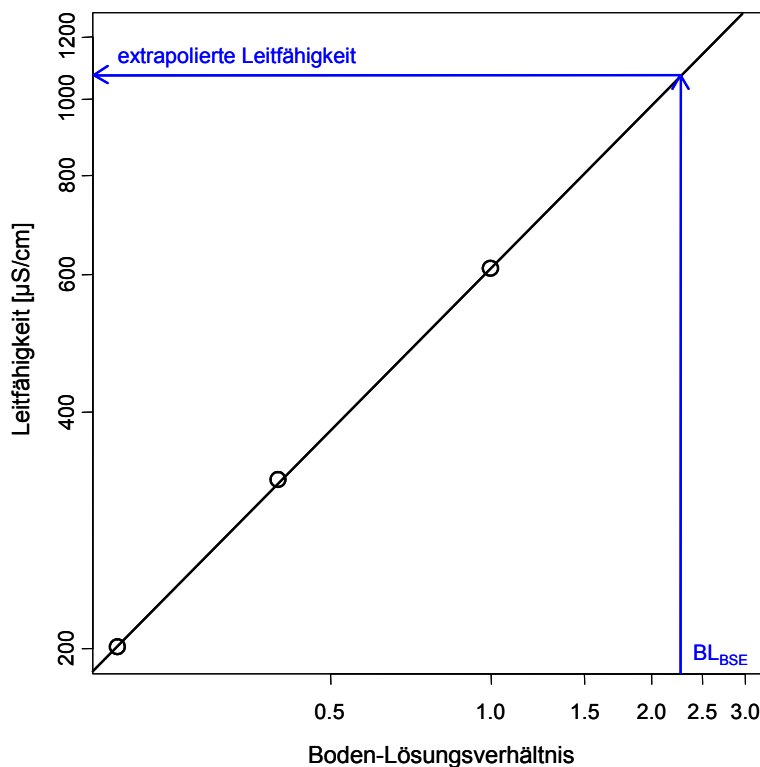
Somit ergibt sich für die Leitfähigkeit  $LF_{BSE}$  beim BSE-Boden-Lösungsverhältnis:

$$LF_{BSE} = 10^{m \cdot \lg(BL_{BSE}) + b} = 10^{0.689 \cdot \lg(2.27) + 2.787} = 1077 \mu\text{S} / \text{cm}$$

Für die  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration in den Sorptionsversuchen gilt demnach:

$$c(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = \frac{0.013}{3} \cdot (LF_{BSE} - LF_{1:5}) = \frac{0.013}{3} \cdot (1077 - 201) \approx 3.80 \text{ mmol} / \text{l}$$

(bzw. Klassen gerundet 3.75 mmol/l).



**Abb. 2.3-1:** Beispielhafte Darstellung der Leitfähigkeitsextrapolation zur Bestimmung der Ionenstärke für die Sorptionsversuche.



### 2.3.2 Qualitätssicherung der Sorptionsdaten

Bei der Anpassung einer Sorptionsisotherme an die Daten aus Sorptionsversuchen mit so komplexen Stoffgemischen wie Böden hat sich die Anwendung des Freundlich-Modells vielfach sehr gut bewährt (Stumm & Morgan, 1996). Angesichts der Vielzahl an Sorbentien mit jeweils unterschiedlichsten Kristallinitätsgraden und der dadurch bedingten Heterogenität der Oberflächeneigenschaften kann eine bessere Parametrisierung der Sorptionsdaten mittels eines anderen Sorptionsmodells nicht erwartet werden. Das Langmuir-Modell setzt beispielsweise voraus, dass alle Sorptionsplätze energetisch gleichwertig sind. Diese Voraussetzung ist aus o. g. Gründen nicht gegeben. Modifikationen der "klassischen" Langmuir-Isotherme versuchen, diesem Umstand gerecht zu werden. Dabei nimmt die multiple-site Langmuir-Isotherme ein energetisches Kontinuum für die Sorptionsplätze an. Sie wird jedoch nicht verwendet, weil die Anzahl der Isothermenpunkte für die Parametrisierung dieser Isotherme ungenügend ist und sie in ihrer integralen Form der Freundlich-Isotherme entspricht (Sposito, 1984). Obwohl das Freundlich-Modell als adäquat zur Charakterisierung des Verteilungsgleichgewichtes zwischen gelöster und fester Phase angesehen wird, wurden teilweise Abweichungen von diesem beobachtet. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben:

- Die sorbierte Stoffmenge wird durch Differenzbildung aus der zugegebenen Konzentration ( $C_i$ ) und der nach Gleichgewichtseinstellung in der Lösung gemessenen Konzentration ( $C$ ) bestimmt. Die ermittelte gelöste bzw. sorbierte Stoffmenge wird dabei durch Messwertunsicherheiten beeinflusst. Messwerte von Lösungskonzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze sind mit einer erhöhten Unsicherheit behaftet. Sorbiert der Boden nur einen relativ geringen Anteil der zugegebenen Stoffmenge, so ist die Differenz und somit die sorbierte Stoffmenge ebenfalls mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet.
- Die adäquate Anpassung einer Sorptionsisotherme an die Daten setzt die weitgehende Konstanz insbesondere des pH-Wertes und der Ionenstärke der Versuchslösung über den betrachteten Konzentrationsbereich voraus. In der Regel ist dies innerhalb tolerabler Grenzen gegeben. Bei einigen Substraten zeigten sich jedoch deutliche Variationen in den pH-Werten unterschiedlicher Sorptionsversuche. Dies betrifft vorrangig Versuche mit sehr hohen initialen Konzentrationen bei schwach puffernden Bodenmaterialien. Solche Isothermenpunkte können nicht ohne weiteres in die Auswertung einbezogen werden.

Um den Einfluss durch Unsicherheiten der Messergebnisse der Sorptionsversuche auf die Güte der zu erarbeitenden substratübergreifenden Sorptionsisothermen zu minimieren, wurde das im Folgenden dargestellte mehrstufige Verfahren zur Qualitätssicherung entwickelt und angewandt.

**a) Prüfung auf Plausibilität**

Isothermenpunkte, die Werte für  $S \leq 0$  oder  $C < \text{Bestimmungsgrenze}$  aufweisen, werden von den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen.

**b) Prüfung der Messwertsicherheit**

Als Qualitätskriterium für die Messwertsicherheit soll für den Verteilungskoeffizienten (K) ein maximal zulässiger Fehler definiert werden. Es gilt:

$$K = \frac{S}{C} = \frac{E/F \cdot (C_i - C) + S_0}{C} \quad (2.3-6)$$

mit S: sorbierte Stoffmenge nach Gleichgewichtseinstellung [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ],

C: Konzentration in der Lösung nach Gleichgewichtseinstellung [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ],

E/F: Eluat/Feststoff-Verhältnis [ $\text{l}/\text{kg}$ ],

$C_i$ : initiale Konzentration bei Versuchsbeginn [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ],

$S_0$ : native sorbierte Stoffmenge [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]

Als Qualitätskriterium wird die relative Unsicherheit von K herangezogen:

$$\frac{u(K)}{K} \leq \text{Grenzwert} \quad (2.3-7)$$

Dabei ist  $u(K)$  die Unsicherheit von K. Der Grenzwert wird im Folgenden auf 0.5 gesetzt, d. h. der relative Fehler von K muss  $< 50\%$  sein. Zur Berechnung von  $u(K)$  nach Ellison et al. (2000) werden folgende Annahmen gemacht:

- Alle Größen sind voneinander unabhängig, d. h. unkorreliert.
- Die Unsicherheit des Eluat/Feststoff-Verhältnisses ist im Vergleich zu den anderen Größen relativ klein ( $< 1.5\%$ ). Sie wird deshalb vernachlässigt.
- $C_i$  ist relativ genau bekannt, so dass von einer relativen Unsicherheit von  $3\%$  ausgegangen wird ( $u(C_i) = 0.03 \cdot C_i$ ).
- $S_0$  hat eine relative Unsicherheit von  $10\%$  ( $u(S_0) = 0.1 \cdot S_0$ ). Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, da  $S_0$  bei den im Projekt verwendeten unbelasteten Proben nur bei sehr geringen initialen Konzentrationen eine Rolle spielt.
- Die relative Unsicherheit von C nimmt exponentiell mit zunehmender Entfernung zur Nachweisgrenze (NWG) ab. Die Nachweisgrenzen der verschiedenen Elemente sind in Tab. 2.3-6 aufgeführt. Zur Beschreibung der Abhängigkeit der Unsicherheit von C von der Entfernung zur NWG wurde eine Funktion verwendet, die bei hoher Konzentration asymptotisch gegen  $10\%$  relative Unsicherheit verläuft, d. h. sich einer realistischen anzunehmenden Größe für die Messwertunsicherheit unter optimalen Analysenbedingungen annähert:

$$u(C) = C \left( 0.1 + 0.9 \cdot e^{\frac{NWG-C}{2 \cdot NWG}} \right) \quad (2.3-8)$$

Die Funktion liefert für  $C = NWG$  eine relative Unsicherheit von 100 %, für  $C = 4 \cdot NWG$  ergibt sich 30 % und für  $C = 10 \cdot NWG$  11 %.

**Tab. 2.3-6:** Nachweisgrenzen aus 10-Punkt-Kalibration in 1 % HNO<sub>3</sub> (nach DIN 32645).

Element	[µg/l]
<b>Cd</b>	0.005
<b>Cr</b>	0.07
<b>Cu</b>	0.13
<b>Ni</b>	0.05
<b>Pb</b>	0.1
<b>Zn</b>	0.6
<b>Tl</b>	0.0014
<b>Co</b>	0.016
<b>Sb</b>	0.013
<b>Mo</b>	0.004

Für  $u(K)$  ergibt sich unter den obigen Annahmen folgender Term:

$$u(K) = \sqrt{\left( \frac{\partial K}{\partial C_i} u(C_i) \right)^2 + \left( \frac{\partial K}{\partial C} u(C) \right)^2 + \left( \frac{\partial K}{\partial S_0} u(S_0) \right)^2} \quad (2.3-9)$$

Nach Einsetzen der partiellen Ableitungen sowie der Annahmen für die Unsicherheiten der einzelnen Parameter ergibt sich:

$$u(K) = \sqrt{\left( \frac{E/F}{C} \cdot 0.03 \cdot C_i \right)^2 + \left( \frac{-E/F \cdot C_i - S_0}{C} \left( 0.1 + 0.9 \cdot e^{\frac{NWG-C}{2 \cdot NWG}} \right) \right)^2 + \left( \frac{0.1 \cdot S_0}{C} \right)^2} \quad (2.3-10)$$

Die Bewertung der Unsicherheit von  $K$  stellt den ersten Schritt der Qualitätssicherung dar. Alle weiteren Schritte erfolgten an dem bereinigten Datensatz.

### c) Prüfung auf pH-Wert-Konstanz

c1) Betrachtet wird die Spanne der von den Isothermenpunkten einer Isotherme abgedeckten pH-Werte. Ist der pH-Wert in einem Versuch  $< 5$  und liegt er um mehr als eine pH-Einheit unter dem maximalen Versuchs-pH-Wert, so wird der Isothermenpunkt eliminiert.

Hintergrund für diesen Prüfschritt ist die Beobachtung, dass die Beziehung zwischen gelöster und sorbierter Stoffmenge insbesondere bei pH-Werten  $< 5$  stark durch den Lösungs-pH beeinflusst sein kann. Dies ist darin begründet, dass Unterschiede im pH-Wert aufgrund der logarithmischen Teilung der pH-Skala bei niedrigen pH-Werten gravierender sind als gleich große Unterschiede bei höheren pH-Werten. Darüber hinaus ist dieser Prüfschritt erforderlich, da andernfalls der nachfolgende pH-Wert Ausreißertest aufgrund der pH-Wert-Spanne Ausreißer als solche nicht erkennen würde.

- c2) Es wird probenweise ein pH-Wert Ausreißertest (signif. 10 %) nach Grubbs (Grubbs & Beck, 1972) durchgeführt. Als Ausreißer werden nur pH-Werte betrachtet, die vom Mittelwert nach unten um mindestens 0.5 pH-Einheiten abweichen. Damit wird sichergestellt, dass nicht die Unsicherheit des pH-Wertes zur Elimination von Isothermenpunkten führt. Isothermenpunkte mit pH-Wert Ausreißern werden für weitere Betrachtungen ausgeschlossen.

**d) Prüfung auf "Freundlich-Konformität"**

- d1) Bei den verbleibenden Isothermenpunkten wird untersucht, ob für die Steigung ( $s$ ) der Isotherme (in log-log Darstellung) zwischen den beiden Punkten mit den geringsten Lösungskonzentration gilt:  $0.3 \leq s \leq 1.2$ . Wird die Bedingung nicht erfüllt, wird geprüft, welcher Punkt bei seiner Beibehaltung zu einem höheren Regressionskoeffizienten der Isotherme führt. Der "schlechtere" Isothermenpunkt wird eliminiert.

Hintergrund für diesen Prüfschritt ist die Beobachtung, dass die Steigung zwischen den ersten beiden Punkten einer Isotherme teilweise unplausible Werte aufweist. Dies ist darin begründet, dass die Isothermenpunkte mit den niedrigsten Konzentrationen trotz Bestehens des Qualitätskriteriums für die Messwertsicherheit mit einer relativ hohen Unsicherheit behaftet sind, da die Lösungskonzentration oft nahe an der Bestimmungsgrenze liegt und gleichzeitig  $S_0$  eine bedeutende Rolle spielen kann.

- d2) Liegen mindestens 4 Isothermenpunkte vor, wird ein Linearitätstest durchgeführt. Ist die Anpassung der Isothermenpunkte an eine Parabel mit  $P = 90\%$  besser als die an eine Gerade und ist die Reststandardabweichung bei der Geraden  $> 0.1$ , so wird die ganze Isotherme verworfen.

Hintergrund für diesen Prüfschritt ist die Beobachtung, dass einige Isothermen eine signifikante Krümmung zeigen, jedoch nur minimal von einer Regressionsgerade abweichen. Zur Bewertung der Abweichung der Isothermenpunkte von einer Freundlich-Isotherme wurden elementweise die Perzentile der Reststandardabweichungen bei der linearen Isothermenanpassung (log-log-Darstellung) ermittelt. Tab. 2.3-7 ist zu entnehmen, dass der Median (50. Perzentil) bei allen Elementen bei ca. 0.1 liegt. Eine Isotherme, die eine Reststandardabweichung von 0.1 aufweist, kann somit als gut an das Freundlich-Modell angepasst gelten und in die Auswertung einbezogen werden, auch wenn sie eine schwache Krümmung aufweist.

**Tab. 2.3-7:** Perzentile der Reststandardabweichungen bei der Isothermenanpassung.

	Anzahl Isothermen	Perzentil		
		25	50	75
<b>Cd</b>	341	0.06	0.09	0.12
<b>Cr</b>	290	0.05	0.08	0.13
<b>Cu</b>	322	0.05	0.08	0.14
<b>Ni</b>	339	0.05	0.07	0.11
<b>Pb</b>	271	0.05	0.09	0.18
<b>Zn</b>	315	0.03	0.06	0.11
<b>Tl</b>	327	0.03	0.06	0.09
<b>Co</b>	303	0.07	0.11	0.17
<b>Sb</b>	332	0.03	0.05	0.08
<b>Mo</b>	319	0.05	0.08	0.13

Das Verfahren der Qualitätssicherung der Isothermendaten führt zu einer Elimination von 20 % (Cd, Ni) bis ca. 35 % (Co, Cr, Pb) der Isothermenpunkte. Für die meisten Elemente wird der größte Anteil der eliminierten Isothermenpunkte auf Grund der Prüfung auf „Freundlich-Konformität“ eliminiert. Lediglich bei den Elementen Pb und Zn ist ein wesentlicher Anteil der eliminierten Isothermenpunkte auf die Messwertunsicherheit zurückzuführen.

### 2.3.3 Voruntersuchungen

#### 2.3.3.1 Ermittlung nativ sorbierter Elementgehalte

Werden Sorptionsisothermen durch Adsorptionsexperimente erstellt, so muss die am Ausgangsmaterial von Natur aus (nativ) sorbierte Elementmenge bekannt sein und in die Auswertung der Experimente einfließen (Schulte & Beese, 1994; Springob & Böttcher, 1998; Welp & Brümmer, 1999; Gäbler & Bahr, 2001). Die Auswertung der Adsorptionsexperimente erfolgt durch eine Massenbilanzierung, bei welcher zur Bestimmung der sorbierten Elementgehalte die in Lösung befindliche (gemessene) Elementmenge von der insgesamt im System befindlichen und am Sorptionsprozess teilnehmenden Elementmenge (Summe aus zugegebener Elementmenge und nativ sorbierter Elementmenge) abgezogen wird. Werden die nativ sorbierten Elementgehalte nicht oder in ungeeigneter Weise berücksichtigt, so hat dies einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der erzeugten Sorptionsisothermen im Bereich von kleinen Konzentrationen (Springob & Böttcher, 1998; Welp & Brümmer, 1999; Gäbler & Bahr, 2001).

Zur Ermittlung nativ sorbierter Elementgehalte werden unterschiedliche Methoden beschrieben. Auf der einen Seite werden Elutionsexperimente durchgeführt, bei welchen mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln versucht wird, die sorbierten Elementgehalte quantitativ von der Festphase in Lösung zu überführen und hieraus zu analysieren. Hierbei eingesetzte Extraktionsmittel sind beispielsweise EDTA (Schulte & Beese, 1994; Filius et al., 1998; Welp & Brümmer, 1999), Königswasser (Springob & Böttcher, 1998), verdünnte HNO<sub>3</sub> (Boekhold et al., 1993) oder NH<sub>4</sub>Cl in Verbindung mit sukzessiven Desorptionsversuchen (Mayer, 1978).

Auf der anderen Seite kommen Methoden zum Einsatz, die so genannte „isotopisch austauschbare“ Elementanteile in Böden erfassen, der auch „labiler Pool“ genannt wird. Diese Methoden bedienen sich entweder der Zugabe von radioaktiven (Tiller et al., 1972; McLaren & Crawford, 1974; Fujii & Corey, 1986; Smolders et al., 1999; Young et al., 2000) oder stabilen Isotopen (Gäbler et al.; 1999) sowie teilweise der Beobachtung der Isotopenaustauschkinetik (Gérard et al., 2001).

Sollen wie im Rahmen dieser Arbeit Elemente mit stark unterschiedlichen chemischen Eigenschaften untersucht werden, so ist die Wahl eines für alle Elemente gleichermaßen geeigneten Extraktionsmittels so gut wie unmöglich. Auf der einen Seite muss bei den Elutionsexperimenten der nativ sorbierte Elementanteil vollständig in Lösung überführt werden, auf der anderen Seite sollen die nicht an Sorptionsreaktionen beteiligten „fest gebundenen“ Elementanteile nicht mit erfasst werden. Für eine Reihe von Metallen, die stabile lösliche EDTA-Komplexe bilden (Cd, Cu, Zn, Pb), wurde EDTA bereits erfolgreich zur Erfassung des nativ sorbierten Elementanteils eingesetzt (Schulte & Beese, 1994). In Lösung anionisch vorliegende Elemente (Mo, Sb) bilden mit EDTA keine Komplexe und können nur durch weniger effektive Anionenaustauschreaktionen durch EDTA in Lösung überführt werden. Weiterhin ist EDTA auch für Elemente, die bei Raumtemperatur nur sehr langsam EDTA-Komplexe bilden (Cr(III)) oder in ihrer natürlich vorkommenden Oxidationsstufe nur wenig stabile EDTA-Komplexe (Ti) bilden (Umland et al., 1971), nicht geeignet.

Das Durchführen von Experimenten mit radioaktiven Isotopen ist aufgrund der hierbei auftretenden radioaktiven Strahlung aus Sicherheitsgründen oftmals nur bedingt möglich. Zudem gibt es nicht für alle Elemente geeignete radioaktive Isotope. Als Alternative zur Verwendung von radioaktiven Isotopen bietet sich der Einsatz von stabilen Isotopen mit nicht natürlichen Isotopenverhältnissen an (Gäbler et al., 1999; Gäbler & Bahr, 2001).

Um zu ermitteln, mit welcher Methode der nativ sorbierte Elementanteil am besten erfasst werden kann, wurden an allen Proben sowohl EDTA-Extraktionen als auch Isotopenaustauschexperimente mit stabilen Isotopen durchgeführt. Isotopenaustauschexperimente mit stabilen Isotopen können für die Elemente Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti und Zn durchgeführt werden. Für Co ist diese Art von Experimenten nicht möglich, da von diesem Element nur ein stabiles Isotop existiert. Die EDTA-Extraktionen und die Isotopenaustauschexperimente wurden wie folgt durchgeführt:

EDTA-Extraktion: 4 g Boden werden mit 40 ml 0.025 M Na<sub>2</sub>EDTA-Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur über Kopf in Zentrifugenröhrchen geschüttelt. Anschließend wird 20 Minuten bei RZB=3400 x g zentrifugiert und die überstehende Lösung über einen 0.45 µm Celluloseacetat-Filter filtriert. 1 ml Filtrat wird mit 8.7 ml 0.15 M HNO<sub>3</sub>, 0.1 ml Rh-Lösung (1 mg/l, als interner Standard für die ICP-MS Messung) und 0.2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) versetzt und einem UV-Aufschluss zum Zerstören der organischen Substanz unterzogen. Hierdurch werden Ausfällungen der organischen Substanz (Gefahr des Mitreißen von Spurenelementen vor der ICP-MS Messung) vermieden. Die so erhaltene klare Lösung wird am ICP-MS analysiert.

Isotopenaustauschexperimente: 4 g Boden werden in Zentrifugenröhrchen mit 20 ml Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Die Konzentration der Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung entspricht derjenigen der Sorptionsversuche und wird für jedes Substrat angepasst (s. Kap. 2.3.1.4). Anschließend erfolgt die Zugabe der Spike-Lösungen (Einzelementlösungen mit nicht natürlichen Isotopenverhältnissen, s. Tab. 2.3-8). Die Spike-Lösungen der Elemente Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti und Zn werden gemeinsam zugegeben. In einer zweiten Elution werden die Spike-Lösungen der

Elemente Mo und Sb ebenfalls gemeinsam zugegeben. Die Suspensionen werden 24 Stunden bei Raumtemperatur über Kopf geschüttelt. Anschließend wird 20 Minuten bei RZB=3400 x g zentrifugiert und die überstehende Lösung über ein 0.45 µm Celluloseacetat-Filter filtriert. Nach dem Ansäuern auf 0.15 M HNO<sub>3</sub> werden die resultierenden Isotopenverhältnisse am ICP-MS analysiert. Die „isotopisch austauschbaren“ Gehalte ( $c_{ia}$ ) werden nach der klassischen Isotopenverdünnungsformel (Heumann, 1988) berechnet:

$$c_{ia} = \frac{V_{\text{Spike-Lösung}} \cdot c_{\text{Spike-Lösung}} \cdot M \cdot (h_{\text{Spike}}^{\text{leicht}} - R \cdot h_{\text{Spike}}^{\text{schwer}})}{m_{\text{Probe}} \cdot N_A \cdot (R \cdot h_{\text{Probe}}^{\text{schwer}} - h_{\text{Probe}}^{\text{leicht}})} \cdot 10^6 \quad (2.3-11)$$

$$\text{mit } R = \frac{I_{\text{leichtes Isotop}}}{I_{\text{schweres Isotop}}}, \quad (2.3-12)$$

mit:

$c_{ia}$	Isotopisch austauschbarer Elementgehalt der Probe [mg/kg]
$V_{\text{Spike-Lösung}}$	Volumen der zugesetzten Spike-Lösung [ml]
$c_{\text{Spike-Lösung}}$	Konzentration des Elements in der Spike-Lösung [Atome/ml]
$M$	molare Masse des Elements [g/mol]
$N_A$	Avogadrosche Konstante
$m_{\text{Probe}}$	Probenmasse [g]
$h$	Isotopenhäufigkeit des leichteren bzw. schwereren Isotops in der Probe bzw. in der Spike-Lösung
$R$	resultierendes Isotopenverhältnis nach dem Isotopenaustausch
$I$	am ICP-MS gemessene Intensität des leichteren bzw. schwereren Isotops in der Messlösung [counts/s]

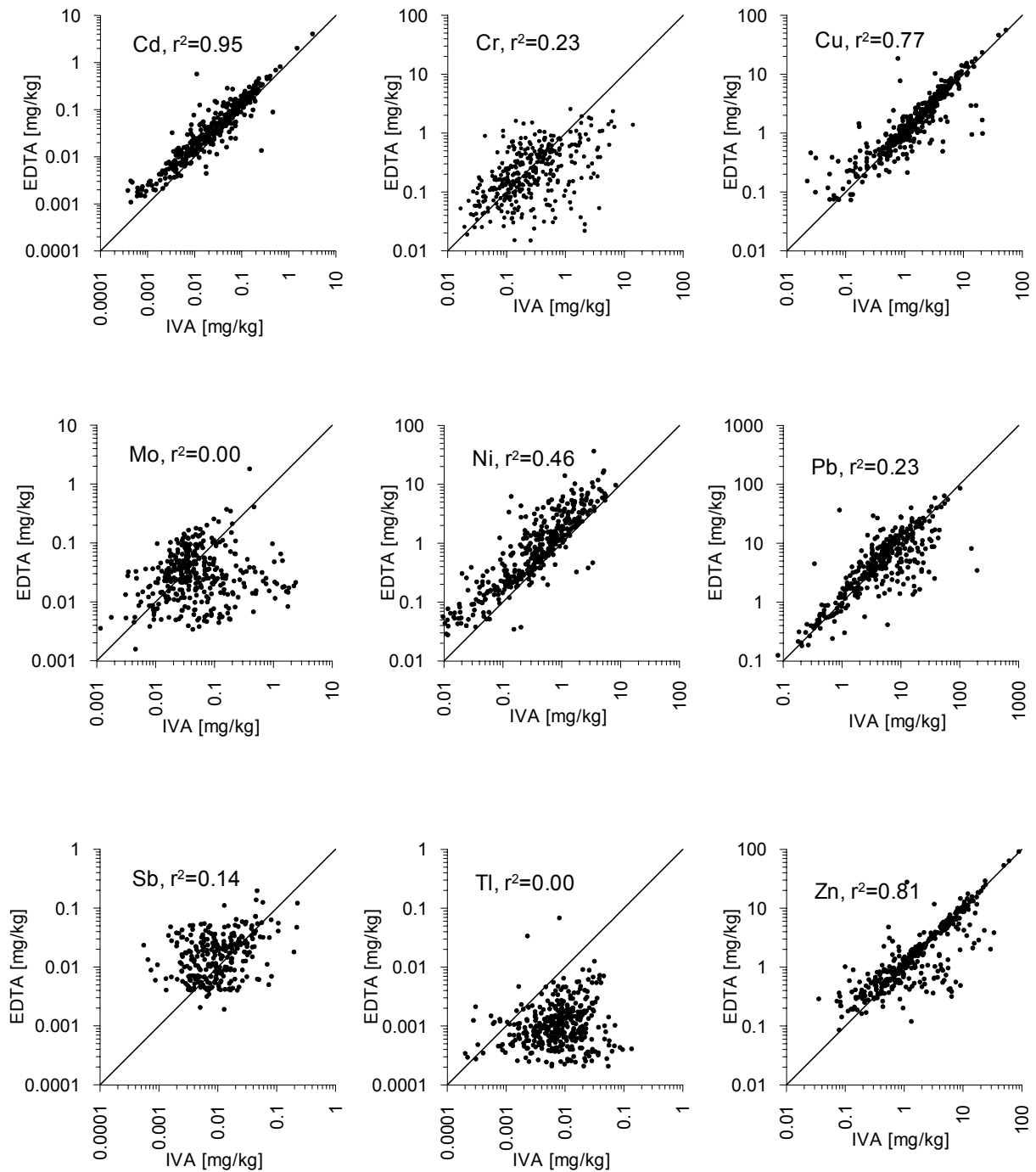
Die Isotopenhäufigkeiten der natürlich vorkommenden Isotope  $h_{\text{Probe}}$  wurden aus De Bièvre & Taylor (1993) entnommen. Die Isotopenhäufigkeiten sowie die Elementkonzentrationen der Spike-Lösungen wurden analysiert.

**Tab. 2.3-8:** Daten der verwendeten Spike-Lösungen für die Isotopenaustauschexperimente.

	<b>Angereichertes Isotop</b>	<b>Anreicherung [%]</b>	<b>Gemessenes Isotopenverhältnis</b>	<b>Konz. des Spikes [Ionen/g Lösung]</b>	<b>Matrix</b>	<b>Zugegebenes Volumen [ml]</b>
<b>Cd</b>	<sup>114</sup> Cd	98.8	<sup>111</sup> Cd/ <sup>114</sup> Cd	5.38 10 <sup>15</sup>	1 % HNO <sub>3</sub>	0.025-2
<b>Cr</b>	<sup>53</sup> Cr	96.9	<sup>52</sup> Cr/ <sup>53</sup> Cr	3.51 10 <sup>16</sup>	0.5 % HNO <sub>3</sub>	0.025-1
<b>Cu</b>	<sup>65</sup> Cu	99.6	<sup>63</sup> Cu/ <sup>65</sup> Cu	1.81 10 <sup>17</sup>	1 % HNO <sub>3</sub>	0.025-1
<b>Ni</b>	<sup>62</sup> Ni	98.8	<sup>60</sup> Ni/ <sup>62</sup> Ni	5.25 10 <sup>17</sup>	1 % HNO <sub>3</sub>	0.025-0.5
<b>Pb</b>	<sup>207</sup> Pb	83.3	<sup>207</sup> Pb/ <sup>208</sup> Pb	1.40 10 <sup>17</sup>	1 % HNO <sub>3</sub>	0.05-1
<b>Tl</b>	<sup>203</sup> Tl	99.2	<sup>203</sup> Tl/ <sup>205</sup> Tl	8.77 10 <sup>15</sup>	1 % HNO <sub>3</sub>	0.025
<b>Zn</b>	<sup>68</sup> Zn	98.0	<sup>66</sup> Zn/ <sup>68</sup> Zn	4.84 10 <sup>17</sup>	1 % HNO <sub>3</sub>	0.025-1
<b>Mo</b>	<sup>97</sup> Mo	91.0	<sup>97</sup> Mo/ <sup>98</sup> Mo	2.97 10 <sup>17</sup>	5 % HNO <sub>3</sub> + 0.1 % HF	0.01-0.05
<b>Sb</b>	<sup>123</sup> Sb	98.0	<sup>121</sup> Sb/ <sup>123</sup> Sb	4.69 10 <sup>15</sup>	pH 3.4 HCl sauer	0.025-0.2

Abb. 2.3-2 zeigt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der EDTA-Extraktionen und der Isotopenaustauschversuche (IVA) für die Elemente Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl und Zn. Anhand dieser Gegenüberstellung lassen sich die untersuchten Elemente in zwei Gruppen einteilen. Auf der einen Seite stehen die Elemente Cd, Cu, Ni und Zn, für die die Ergebnisse von EDTA und IVA gut miteinander korrelieren und die ein Bestimmtheitsmaß von  $r^2 > 0.4$  aufweisen. Auf der anderen Seite stehen die Elemente Cr, Mo, Pb, Sb und Tl, für die die Bestimmtheitsmaße  $< 0.3$  sind. Die Ergebnisse für Cd, Cu, Pb und Zn streuen um die 1:1-Gerade. Dies spricht für die Gleichwertigkeit beider Verfahren für diese Elemente.



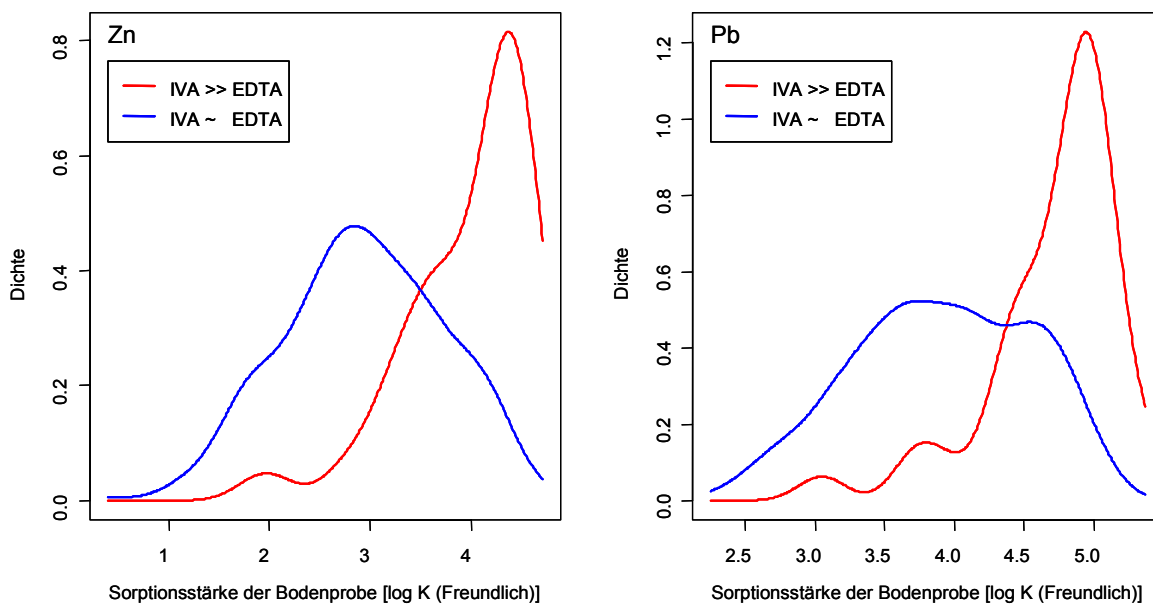


**Abb. 2.3-2:** Vergleich der Ergebnisse der EDTA-Extraktion und der Isotopenaustauschexperimente für die Elemente Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl und Zn. Die schwarze Linie kennzeichnet die 1:1-Gerade.

Auffällig ist, dass einige Proben für Pb und Zn deutlich höhere IVA-Werte als EDTA-Werte aufweisen. Sowohl bei Pb als auch bei Zn handelt es sich um ubiquitäre Elemente, deren Spurenanalytik oftmals durch Blindwerte limitiert ist. Die deutlich oberhalb der EDTA-Werte liegenden IVA-Werte für Pb und Zn legen den Verdacht nahe, dass es sich hierbei um Kontaminationen handelt, die bei den Isotopenaustauschexperimenten aufgetreten sind. Die Analyse der resultierenden Isotopenverhältnisse  $R$  nach dem Isotopenaustausch wird allein an der in der flüssigen Phase zurückbleibenden Elementmenge durchgeführt. Bei stark sorbierenden Substraten verbleibt nur eine sehr geringe Menge des zu analysierenden Elements in

der wässrigen Phase. Aus dem aus dieser geringen Menge analysierten Isotopenverhältnis  $R$  wird der isotopenaustauschbare Anteil für die Probe berechnet. Bereits geringe Kontaminationen (Elementmengen mit natürlichem Isotopenverhältnis), die nach dem Filtrations-schritt in das Filtrat gelangen, können eine beträchtliche Verschiebung des resultierenden Isotopenverhältnisses  $R$  in Richtung auf das natürliche Isotopenverhältnis bewirken. Dies führt zur Berechnung eines erhöhten isotopenaustauschbaren Anteils der Probe.

In der Abb. 2.3-3 wurden für Pb und Zn die untersuchten Bodenproben in zwei Gruppen eingeteilt. Eine Gruppe wird durch Proben gebildet die deutlich unterhalb der 1:1-Geraden liegen, d.h. der IVA-Wert ist hier deutlich größer als der EDTA-Wert. Die andere Gruppe bilden die restlichen Proben. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei stark sorbierenden Proben (großer  $\log K$ -Wert) sehr häufig der IVA-Wert deutlich größer als der EDTA-Wert ist. Dies gilt sowohl für Pb als auch für Zn. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Pb und Zn IVA-Werte stark sorbierender Proben durch Kontaminationen nach oben verfälscht worden sind. Da die Ergebnisse beider Verfahren bei der überwiegenden Mehrzahl der Proben gut übereinstimmen, wurde zu Gunsten einer einheitlichen Vorgehensweise zur Ermittlung der nativen sorbierten Elementgehalte auch bei diesen Elementen die IVA-Methode verwendet.



**Abb. 2.3-3:** Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen für Zn und Pb für unterschiedliche Gruppierungen in Abhängigkeit von der Sorptionsstärke der Proben. Die Sorptionsstärke einer Probe wird als  $\log K$  (Freundlich-Koeffizient) ausgedrückt. Proben, für die die EDTA-Extraktion und die IVA ähnliche Resultate ergeben haben, sind in blau dargestellt. Proben, für die die IVA-Resultate deutlich größer sind als die EDTA-Resultate, sind in rot dargestellt.

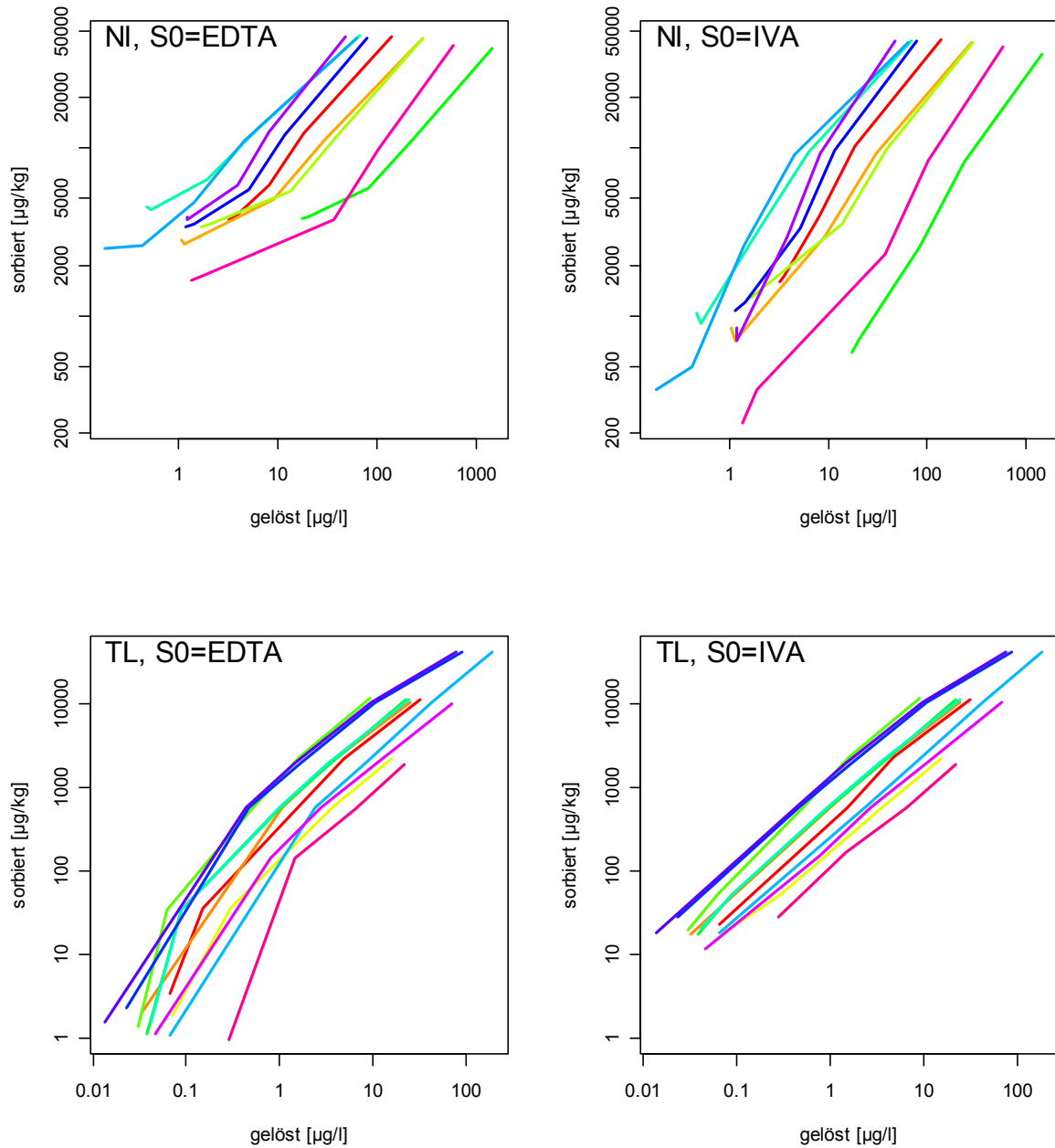
Bei den Elementen, bei denen das Bestimmtheitsmaß der Beziehung zwischen EDTA und IVA  $< 0.3$  ist (Cr, Mo, Sb, Tl) oder die deutlich von der 1:1 Geraden in Abb. 2.3-2 abweichen (Ni), muss entschieden werden, welche der beiden Methoden (EDTA oder IVA) zur Erfassung des nativ sorbierten Elementanteils verwendet wird. Aus theoretischen Überlegungen heraus erscheint die EDTA-Methode für Elemente ungeeignet zu sein, die keine ausreichend stabilen EDTA-Komplexe bilden. Dies ist bei den anionisch vorliegenden Elementen Sb und

Mo sowie dem einfach geladenen TI der Fall, da EDTA nur mit zwei- oder mehrwertigen Kationen stabile Komplexe eingeht (Umland et al., 1971). Cr(III) bildet zwar sehr stabile EDTA-Komplexe, allerdings reagiert Cr(III) mit EDTA bei Raumtemperatur sehr langsam (Umland et al., 1971), so dass die EDTA-Methode auch für Cr(III) als weniger geeignet erscheint.

Der nativ sorbierte Elementanteil ( $S_0$ ) macht sich bei der Anpassung der Sorptionsdaten an die Freundlich-Gleichung vor allem im Bereich niedriger Konzentrationen bemerkbar. In doppelt logarithmischer Auftragung werden Freundlich-Isothermen zu Geraden. Gilt das Freundlich-Modell und werden die nativ sorbierten Elementanteile unter- bzw. überschätzt, so knicken die Geraden im Bereich kleiner Konzentrationen nach unten bzw. oben ab (Springob & Böttcher, 1998; Filius et al., 1998; Welp & Brümmer, 1999; Gäbler & Bahr, 2001).

Als Kriterium zur Entscheidung, welche Methode zur Bestimmung des nativ sorbierten Elementanteils zu bevorzugen ist, wurde beispielhaft für die Elemente TI und Ni die Linearität der Freundlich-Anpassung im Bereich von kleinen Konzentrationen gewählt. Hierzu wurden für Ni Proben ausgewählt, die deutlich oberhalb der 1:1 Geraden in Abb. 2.3-2 liegen, für TI solche, die deutlich unterhalb der 1:1 Geraden liegen. Anschließend wurden die Daten der Adsorptionsversuche jeweils einmal mit dem nativ sorbierten Elementanteil aus der EDTA-Methode und einmal aus der IVA-Methode verrechnet. Die Ergebnisse für jeweils etwa 10 unterschiedliche Proben sind in Abb. 2.3-4 wiedergegeben. Die mit  $S_0$ =EDTA gewonnenen Isothermen für Ni knicken im Bereich geringer Lösungskonzentrationen alle nach oben ab. Wird  $S_0$ =IVA verwendet, werden die Isothermen deutlich linearer und der Trend, dass alle Isothermen einheitlich nach oben abknicken, ist verschwunden. Für TI ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Isothermen, die mit  $S_0$ =EDTA berechnet wurden, knicken im Bereich geringer Lösungskonzentrationen stark nach unten ab, während die mit  $S_0$ =IVA errechneten Isothermen fast ideale Geraden ergeben. Hieraus lässt sich ableiten, dass für diese Elemente die IVA-Methode zur Bestimmung des nativ sorbierten Elementanteils die Methode der Wahl ist. Mit EDTA wird der nativ sorbierte Ni-Anteil überschätzt, der nativ sorbierte TI-Anteil unterschätzt. TI bildet keine stabilen EDTA-Komplexe, daher kann das nativ sorbierte TI von EDTA nicht vollständig in Lösung überführt und analysiert werden. Die im Vergleich zur IVA-Methode höheren EDTA-Werte für Ni weisen darauf hin, dass mit EDTA Ni-Anteile im Boden verfügbar gemacht werden, die nicht zum nativ sorbierten Anteil gehören.

Als Folge aus den vergleichenden Betrachtungen zur Ermittlung der nativ sorbierten Elementgehalte wurde in dieser Arbeit die IVA-Methode verwendet, da sich diese Methode für das Gesamtspektrum der betrachteten Spurenelemente als geeigneter erwies.



**Abb. 2.3-4:** Adsorptionsisothermen für TL und Ni bei Verwendung der EDTA- (links) bzw. IVA-Methode (rechts) zur Ermittlung von  $S_0$ . Die unterschiedlichen Proben sind durch Linien unterschiedlicher Farbe dargestellt.

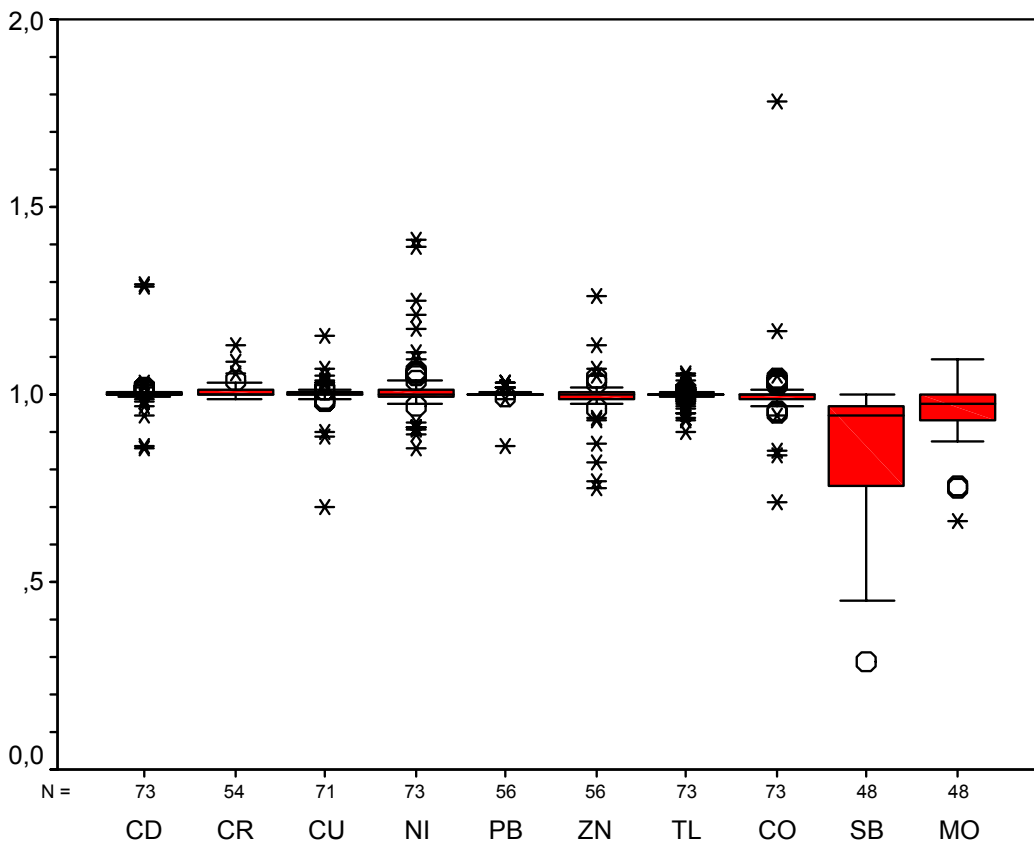
### 2.3.3.2 Sorptionskinetik

Die Sorption von Schwermetallen ist ein vergleichsweise schneller Prozess, der i. d. R. innerhalb von Stunden bis Tagen zu einem Gleichgewichtszustand führt. Die erforderliche Reaktionszeit zur Einstellung eines Sorptionsgleichgewichtes ist elementabhängig und kann darüber hinaus durch weitere Faktoren beeinflusst werden. Wesentliche Faktoren sind die mineralogische Zusammensetzung (Art, Menge und Kristallinität mineralischer Sorbentien), der pH-Wert, der  $C_{org}$ -Gehalt sowie die Versuchsbedingungen (initiale Konzentration, Eluat/Feststoffverhältnis, Begleitelektrolyt, Suspendierung, Temperatur). Diffusionsprozesse

(Diffusion in Aggregate, Intrapartikeldiffusion) können dazu führen, dass auch nach längerer Reaktionszeit noch kein vollständiger Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Zur Ermittlung der erforderlichen Reaktionszeit wurden 20 Proben ausgewählt, die hinsichtlich ihrer Genese, Textur und mineralogischen Zusammensetzung, ihrer pH-Werte sowie  $C_{org}$ -Gehalte in weiten Grenzen differieren. Die Proben wurden mit wenigstens zwei, zumeist jedoch 3-4 unterschiedlichen initialen Konzentrationen beaufschlagt und die nach 24 h sorbierte Stoffmenge mit derjenigen nach 7-tägiger Reaktionszeit verglichen. Dabei wurde davon ausgegangen, dass nach 7 Tagen in jedem Fall zumindest ein gleichgewichtsähnlicher Zustand erreicht ist, welcher als Referenzzustand zur Bewertung der Ergebnisse nach 24-stündiger Reaktionszeit herangezogen werden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass mit Ausnahme der Elemente Mo und insbesondere Sb eine Reaktionszeit von 24 h zur Gleichgewichtseinstellung ausreichend ist (Abb. 2.3-5). Die Tatsache, dass in einigen Versuchen nach 24 h eine gegenüber der 7-tägigen Reaktionszeit höhere Sorption festgestellt wurde, wird auf Probenheterogenität und analytische Unsicherheit zurückgeführt. Wird die Spanne zwischen  $\pm 10\%$  des Referenzzustandes als den hierdurch bedingten Toleranzbereich angesehen, ist die Anzahl der Versuche, in denen sich nach 24 h noch kein vollständiges Gleichgewicht eingestellt hat, vernachlässigbar gering.



**Abb: 2.3-5:** Sorbierte Stoffmenge nach 24 h in Relation zum Referenzzustand nach 7-tägiger Gleichgewichtseinstellung.

Anders sieht es dagegen bei den Elementen Mo und Sb aus. Zwar ist der Medianwert mit 98 % (Mo) bzw. 94 % (Sb) im Bereich des Tolerierbaren, jedoch ist der Interquartilsbereich insbesondere bei Sb sehr weit. Bei diesem Element wird bei einem Großteil der Proben der Gleichgewichtszustand nach 24 h nicht erreicht. Da jedoch in diesen Fällen die Sorption unterschätzt bzw. die Lösungsgleichgewichtskonzentration überschätzt wird, wird dieser Fehler mit Blick auf eine konservative Abschätzung des Retentionsvermögens der Proben als tolerabel hingenommen.

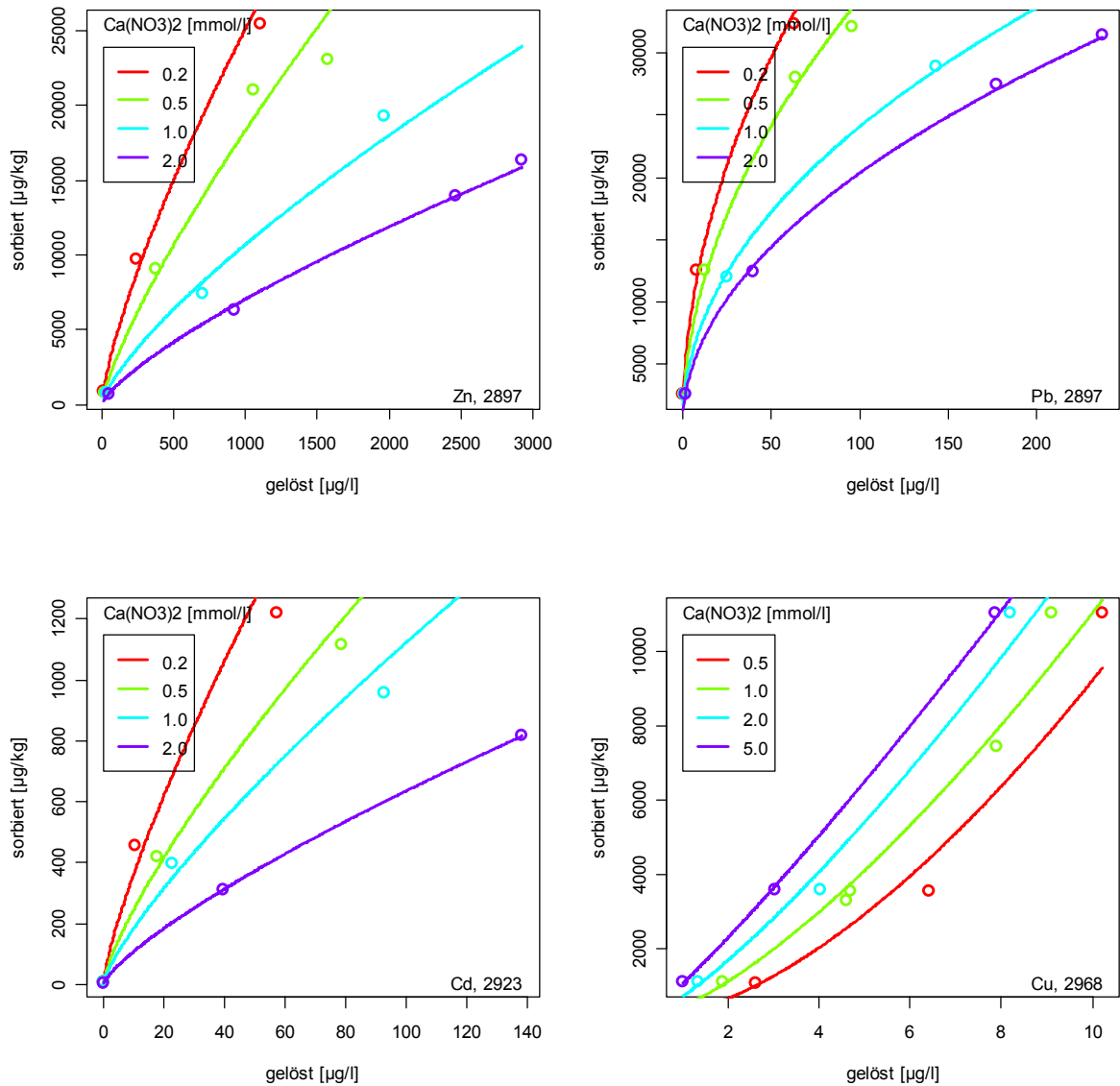
Ein Einfluss unterschiedlicher initialer Konzentrationen auf die Höhe der Unterschiede zum Referenzzustand wurde bei keinem der untersuchten Elemente festgestellt.

### **2.3.3.3 Einfluss der Ionenstärke**

Die Ionenstärke des Begleitelektrolyten hat einen Einfluss auf die Lage der Sorptionsisothermen (Shuman, 1986; Pardo & Guadalix, 1996; Kookana & Naidu, 1998). Kompetitive Adsorption oder Ionenstärkeeffekte auf die Austauscherelektivitäten spielen hierbei eine Rolle (Staunton, 2004). An einigen Substraten wurden Sorptionsversuche bei unterschiedlichen Ionenstärken des Begleitelektrolyts durchgeführt. Die Konzentration des Begleitelektrolyts  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  wurde von 0.2 bis 5 mmol/l variiert. Ausgewählte Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 2.3-6 dargestellt. Anhand Abb. 2.3-6 ist ersichtlich, dass die Wahl der Ionenstärke des Begleitelektrolyts einen deutlichen Einfluss auf die Lage der Sorptionsisotherme hat. Für Elemente wie Cd, Zn, Pb, Co und Ni gilt in der Regel, dass mit zunehmender Ionenstärke des Begleitelektrolyts die Sorption abnimmt. Für Cu ist je nach Probe ebenfalls dieses Verhalten, aber auch das entgegengesetzte Verhalten einer zunehmenden Sorption bei zunehmender Ionenstärke zu beobachten.

Aufgrund der festgestellten Abhängigkeit der Lage der Sorptionsisotherme von der Ionenstärke lassen sich für dieses Vorhabens zwei Randbedingungen ableiten. Zur Ableitung von Sorptionsisothermen unter möglichst „realistischen“ Sorptionsbedingungen sollte die im Sorptionsversuch eingestellte Ionenstärke nicht zu weit von der Ionenstärke des natürlichen Bodenwassers abweichen. Diejenige Ionenstärke eines Substrates, die aus einem Bodensättigungsextrakt analysiert werden kann, wird in diesem Projekt als die „natürliche“ Ionenstärke angesehen und für jedes Substrat spezifisch in den Sorptionsversuchen eingestellt (s. Kap. 2.3.1.4).

Die zur Erfassung des gewünschten Lösungskonzentrationsbereiches notwendigen teilweise hohen Elementzugaben können nur im unteren Bereich als Cocktail (gleichzeitige Zugabe von mehreren Elementen in einem Sorptionsversuch) zugegeben werden. Höhere Elementzugaben müssen als Einzelelementzugaben erfolgen, damit sich die Ionenstärke in diesen Sorptionsversuchen nicht zu stark ändert.



**Abb. 2.3-6:** Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen Ionenstärken des Begleitelektrolyts für unterschiedliche Bodenproben und Elemente.

### 2.3.3.4 Einfluss der Probentrocknung

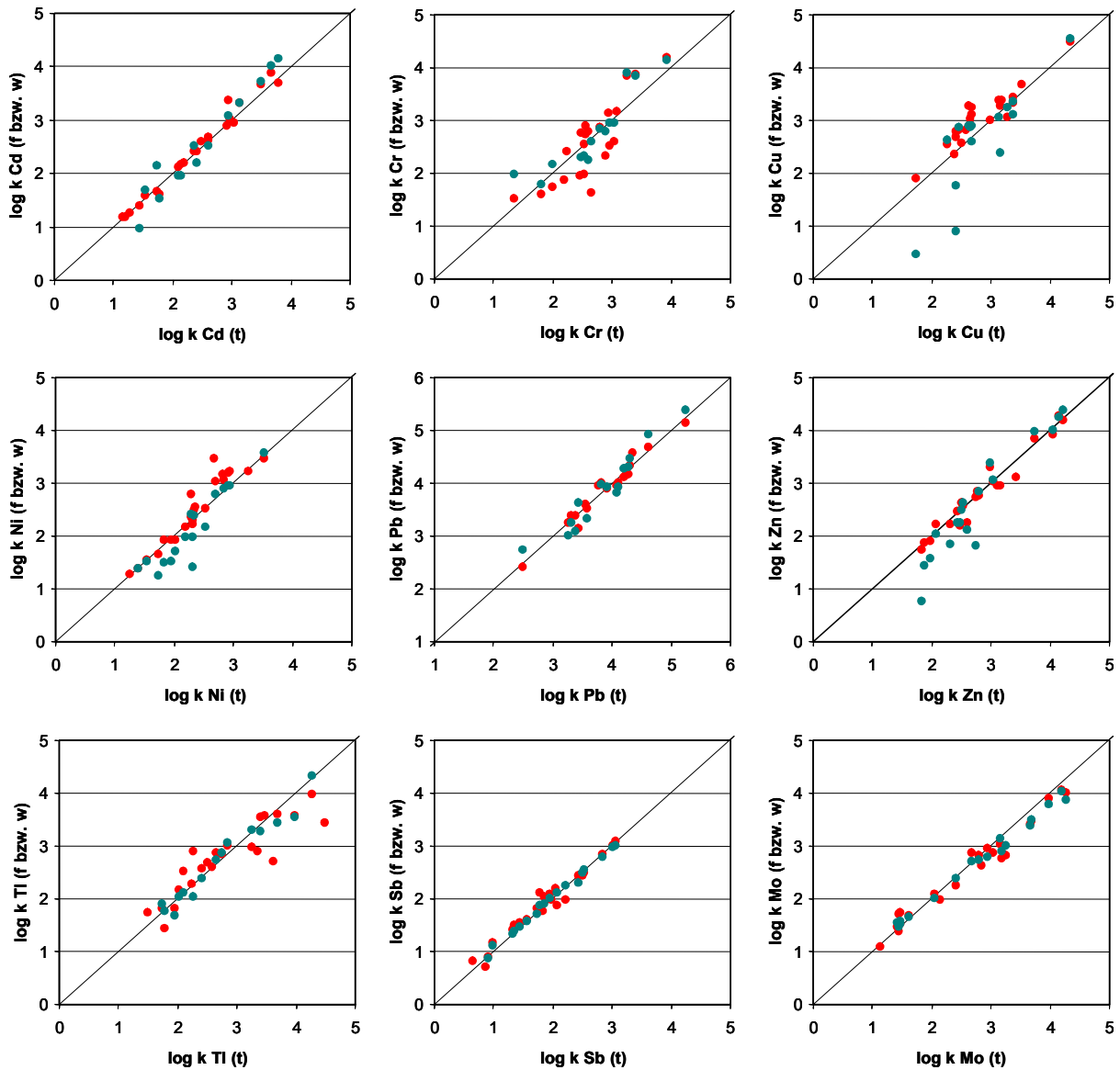
Die Probentrocknung bei Raumtemperatur ist gängige Praxis bei der Vorbereitung von Laboruntersuchungen an Bodenproben. Verschiedene Arbeiten geben Hinweise darauf, dass die Art der Probenbehandlung im Vorfeld von Laboruntersuchungen wie z. B. die Probentrocknung, -homogenisierung oder -lagerung sowie die Wiederbefeuchtung zuvor getrockneter Proben die Mobilität von Stoffen beeinflussen kann. Dies betrifft sowohl die Extrahierbarkeit von Nährstoffen (u. a. Haynes & Swift, 1985; Sparling et al., 1985; Sparling & Ross, 1988; Walworth, 1992) und Spurenelementen (u. a. Wenzel & Blum, 1997; Haynes & Swift, 1991) als auch das Retentionsvermögen gegenüber Stoffen (u. a. Schulte, 1995; Phillips, 1999). Dabei wird die eigentliche Lagerung luftgetrockneter Proben im Hinblick auf die Mobilität anorganischer Spurenstoffe zumeist als unkritisch erachtet.

Da die im Rahmen dieses Vorhabens erzielten Ergebnisse auf Geländebedingungen übertragen werden sollen, wurde vor dem Hintergrund der oben skizzierten Einflussfaktoren auf die Ergebnisse der an luftgetrockneten Bodenproben durchgeführten Sorptionsversuche der Einfluss der Probentrocknung an ausgewählten Proben untersucht. Darüber hinaus wurde überprüft, ob sich ein etwaiger Einfluss durch eine Inkubation vor der Untersuchung bei einem den Feldbedingungen entsprechenden Wassergehalt minimieren lässt.

Die feldfrischen Proben (n=23) wurden auf < 2 mm gesiebt. Nach der Ermittlung des Wassergehaltes wurde ein Teil des Probenmaterials bei 40 °C getrocknet. Die feuchten Proben wurden bis zur Durchführung der Sorptionsversuche bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Zur Wiederbefeuchtung zuvor getrockneter Proben wurden diese auf den im Gelände vorgefundenen Wassergehalt eingestellt (n=18) und vor Durchführung der Sorptionsversuche 3 Wochen im Kühlschrank bei 4 °C inkubiert.

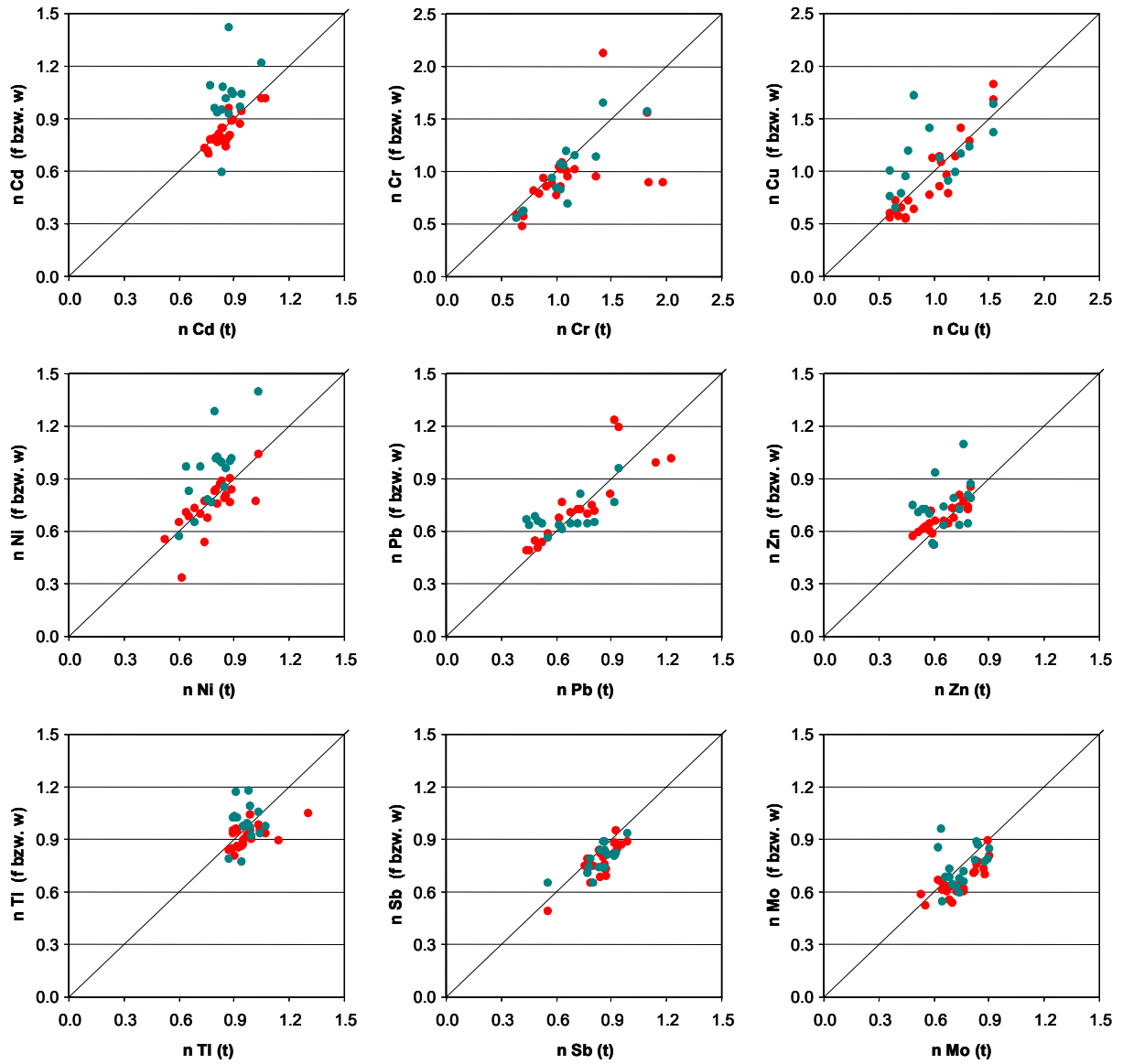
In Abb. 2.3-7 und 2.3-8 ist der Einfluss der Probenvorbehandlung auf die mittels Isothermenanpassung abgeleiteten Werte für log K und n dargestellt. Für beide Parameter wurden bei keinem der betrachteten Elemente systematische Abweichungen festgestellt, die auf eine Beeinflussung der Ergebnisse der Sorptionsversuche durch die Probenvorbehandlung hindeuten. Die bei unterschiedlicher Probenvorbehandlung ermittelten Werte für log K stimmen überwiegend sehr gut überein. Zwar bestehen sowohl bei log K als auch bei n vereinzelt auffällige Abweichungen von der 1:1-Geraden, doch werden diese im Wesentlichen durch Unsicherheiten bei der Isothermenanpassung verursacht. Letztere wirken sich wesentlich stärker auf n, d. h. auf die Steigung der Isotherme (in der log-log-Darstellung) aus als auf die Höhe von log K. Aus diesem Grund sind die Abweichungen von der 1:1-Geraden bei n stärker ausgeprägt als bei log K.





**Abb. 2.3-7:** Einfluss der Probenvorbereitung auf log K. Rot = feldfrisch (f), grün = wiederbefeuchtet (w), t = trocken. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die 1:1-Linie.

Bezüglich n sind die Unterschiede zwischen getrockneten und wiederbefeuchteten Proben insbesondere bei den Elementen Cd, Cu, Ni und Zn stärker ausgeprägt als die zwischen getrockneten und feldfrischen Proben. Insgesamt belegen die dargestellten vergleichenden Untersuchungen jedoch, dass die Probentrocknung vor der Durchführung der Sorptionsversuche zu keinen Fehlern bzw. Unsicherheiten der ermittelten Sorptionsparameter führt, die größer sind als die an feldfrischen oder wiederbefeuchteten Proben ermittelten Sorptionsparameter.



**Abb. 2.3-8:** Einfluss der Probenvorbereitung auf n. Rot = feldfrisch (f), grün = wiederbefeuchtet (w), t = trocken. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die 1:1-Linie.

## 2.4 Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen

### 2.4.1 Auswertungsansätze

Die Daten der Sorptionsversuche aller Elemente können bei Berücksichtigung des nativ sorbierten Stoffgehaltes sowie bei Berücksichtigung der in Kap. 2.3.2 dargestellten Qualitätskriterien sehr gut mit Hilfe der Freundlich-Gleichung beschrieben werden:

$$S = K \cdot C^n \quad (2.4-1)$$

bzw.

$$\log S = \log K + n \cdot \log C \quad (2.4-2)$$

mit:  $S$  = sorbierte Stoffmenge [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ],  $C$  = Konzentration in der Lösung [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ],  
 $K$  = Freundlich-Koeffizient [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ],  $n$  = Freundlich-Exponent [-].

Zur Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen wurden die die Variabilität von  $\log S$  erklärenden Bodenkenngrößen mittels linearer multipler Regressionsanalyse (schrittweise Auswahl) identifiziert. Diesem Auswertungsansatz liegt die Annahme zugrunde, dass die Sorptionsparameter  $K$  und  $n$  mit bestimmten Substrateigenschaften wie z. B. dem pH-Wert, dem Ton-, Humus- und Sesquioxidgehalt in Beziehung stehen. Die Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen kann durch zwei unterschiedliche Vorgehensweisen vorgenommen werden. In beiden Ansätzen werden sowohl die abhängige als auch die unabhängigen Variablen in logarithmierter Form ( $\log_{10}$ ) in die Regressionsrechnung eingesetzt.

In einem ersten Ansatz wurde  $\log K$  als abhängige Variable in Gl. (2.4-2) wie folgt ersetzt (**K-Ansatz**):

$$\log K = \log K^* + a \cdot pH + b \cdot \log Ton + c \cdot \log C_{org} + d \cdot \log Fe_{Ox} + \dots \quad (2.4-3)$$

mit  $K^*$  = 'intrinsischer' Sorptionskoeffizient,  $Fe_{Ox}$  = oxalatlösliches Fe;  $a$  -  $d$  sind mittels linearer multipler Regressionsanalyse ermittelte Koeffizienten.

Zur Berechnung von  $\log S$  (Gl. (2.4-2)) muss in diesem Fall für den Freundlich-Exponenten  $n$  ein geeigneter Mittelwert berechnet werden.

In dem zweiten Auswertungsansatz wird  $\log S$  als abhängige Variable betrachtet (**S-Ansatz**). Im Unterschied zum ersten Ansatz wird die Lösungskonzentration des betreffenden Elements mit in die multiple Regression integriert, womit der Freundlich-Exponent  $n$  als Koeffizient von  $\log C$  ebenfalls geschätzt wird:

$$\log S = \log K^* + a \cdot pH + b \cdot \log Ton + c \cdot \log C_{org} + d \cdot \log Fe_{Ox} + \dots + n \cdot \log C \quad (2.4-4)$$

Die Bedingung, dass keine Interkorrelationen zwischen den einzelnen Datensätzen bestehen, wird bei diesem Ansatz nicht erfüllt, weil Datensätze in die Regressionsrechnung eingehen, die sich bei einer einzelnen Probe zwar aufgrund unterschiedlicher initialer Konzentrationen in den Werten für  $\log S$  und  $\log C$  unterscheiden, nicht aber in den Bodenkenngrößen. Dennoch wird dieses Verfahren von verschiedenen Autoren favorisiert (Schug, 2000; Heidkamp, 2003; Horn, 2003), da der Sorptionsexponent  $n$  ebenfalls angepasst wird.

Die Ergebnisse der beiden Auswertungsansätze werden zum Zweck der Plausibilitätsprüfung in Kap. 3.2.1 vergleichend dargestellt. Da mit beiden Auswerteverfahren prinzipiell das gleiche gemacht wird - die Erklärung der Variabilität von  $\log K$  durch die Variabilität von Bodenkenngrößen - sollten beide Ansätze zu ähnlichen Ergebnissen hinsichtlich der Art und Bedeutung sorptionsbestimmender Bodenkenngrößen führen.

#### **2.4.2 Gütekriterien**

Wesentliche Gütekriterien für die Bewertung der abgeleiteten substratübergreifender Sorptionsisothermen mittels linearer multipler Regression sind neben den statistischen Maßzahlen des Regressionsmodells die Plausibilität sowie der qualitative Zusammenhang zwischen der gemessenen und geschätzten sorbierten Stoffmenge. Letzterer beinhaltet die Bewertung von Abweichungen von der 1:1-Geraden. Die Plausibilitätsprüfung ist auf die Bewertung der Art und Bedeutung der aufgenommenen Variablen sowie des Vorzeichens ihrer Koeffizienten ausgerichtet. Die statistischen Maßzahlen beinhalten insbesondere die Signifikanz der Regression sowie der aufgenommenen Variablen, das adjustierte Bestimmtheitsmaß der Regression ( $\text{adj. } R^2$ ) sowie die Verteilung der Residuen, d. h. der Differenz zwischen gemessenem und geschätztem  $\log S$ . Sind keine Modellverletzungen vorhanden, sollten die Residuen normal verteilt sein und über die Spannbreite der abhängigen Variablen einen Mittelwert von Null aufweisen.

### **2.5 Modellgestützte Sickerwasserprognose**

#### **2.5.1 Einführung**

Die modellgestützte Sickerwasserprognose soll eine nachvollziehbare und objektive Bewertung der aktuellen oder zu erwartenden Einträge anorganischer Spurenstoffe in das Grundwasser ermöglichen und damit einen wesentlichen Beitrag zur Harmonisierung der Vorgehensweise beim Vollzug der Sickerwasserprognose liefern. Durch eine möglichst geringe Anzahl an erforderlichen und mit vergleichsweise geringem Kosten- und Zeitaufwand zu ermittelnden Eingangsgrößen soll ein hohes Maß an Anwenderfreundlichkeit gewährleistet werden.

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Modellkonzept greift die in Kap. 1 skizzierten Szenarien als Randbedingung auf. Mit den Spurenelementen Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl und Zn werden ausschließlich anorganische Stoffe betrachtet, die unter bodentypischen physikochemischen Randbedingungen stark sorbiert und nicht abgebaut werden. Die Transportsimulation derartiger Stoffe erweist sich somit als robust gegenüber Ungenauigkeiten bei der Simulation des Wasserhaushalts, so dass anstelle einer räumlich und zeitlich hoch auflösenden Beschreibung der Wasserhaushaltsdynamik stationäre Wasserflüsse und konstante Wassergehalte zugrunde gelegt werden können (Stöfen, 2005).

Als mobilitätsbestimmende Prozesse werden im Modell die Advektion, die Sorption und -weniger bedeutend – die Dispersion berücksichtigt. Die Sorption von Schwermetallen in Bö-

den ist ein gegenüber dem Matrixfluss schnell ablaufender Prozess, so dass unter natürlichen Bedingungen ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösung und Festphase angenommen werden kann. Außerdem wird darauf eingegangen, welche Rolle partikelgebundener Transport oder Transport durch präferentielles Fließen für die Verlagerung der hier betrachteten Spurenelemente spielen.

Von Bedeutung für die Transportprognose von Spurenelementen ist die räumliche Variabilität der sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften, die über die Pedotransferfunktion das Sorptions- und Transportverhalten maßgeblich beeinflussen. Gleiches gilt für die Berücksichtigung der Unsicherheit in der Kenntnis der räumlichen Variabilität sowie der Unsicherheit in den Pedotransferfunktionen. In das Transportmodell wurden daher Methoden zur Quantifizierung des Einflusses von Variabilität und Unsicherheit der Modelleingangsgrößen auf das Prognoseergebnis implementiert. Im Ergebnis liefert das Modell für eine beliebige Quellstärke den zeit- und tiefenabhängigen Konzentrationsverlauf als Flächenmittelwert in Verbindung mit einer Aussage zur Wahrscheinlichkeit des Überschreitens kritischer Stoffkonzentrationen am OdB.

## 2.5.2 Theoretischer Hintergrund

### 2.5.2.1 Stofftransport im Boden

Der eindimensionale Transport löslicher Substanzen mit dem fließenden Wasser in einer Bodensäule kann mathematisch mit der Konvektions-Dispensionsgleichung (KDG) beschrieben werden:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_s \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial qC}{\partial z} \quad (2.5-1).$$

$C_T$  ist hier die Gesamtkonzentration der verlagerbaren Substanz [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ] bezogen auf das Bodenvolumen,  $C$  ist die Bodenlösungskonzentration [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ],  $D_s$  ist der scheinbare Dispersionskoeffizient [ $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$ ] und  $q$  beschreibt die volumetrische Wasserflussdichte [ $\text{m d}^{-1}$ ] (Darcy-Fluss). Bei der Beschreibung der Verlagerung von im Boden sorbierbaren Stoffen wie Schwermetallen muss  $C_T$  um den Festphasengehalt  $S$  [ $\mu\text{g kg}^{-1}$ ] erweitert werden:

$$C_T = \theta C + \rho S \quad (2.5-2).$$

$\theta$  ist hier der volumetrische Wassergehalt und  $\rho$  die Lagerungsdichte [ $\text{kg l}^{-1}$ ].

Die KDG wurde insbesondere bei der Stofftransportmodellierung von Laborbodensäulen mit gestörten Böden (wenn präferentielle Flüsse keine Rolle spielen) erfolgreich angewendet. Bei der Verlagerungsmodellierung stark sorbierender Spurenelemente im Feld- und Regionalmaßstab wurden in Kombination mit Parallele-Bodensäulen-Modellen ebenfalls gute Erfolge erzielt (Streck, 1993; Ingwersen, 2001; Beyer, 2002). Dies ist insbesondere auf die für eine Verlagerungsprognose günstigen Eigenschaften derartiger Stoffe zurückzuführen, da die Transportsimulation robust gegenüber Ungenauigkeiten bei der Simulation des Wasserhaushalts ist und weitgehend durch die Sorptionseigenschaften gesteuert wird.

Die Konzentration des an der festen Phase des Bodens sorbierten Elementgehaltes ist eine Funktion der Lösungskonzentration  $C$ . Für die hier betrachteten Spurenelemente wird dieser in der Regel nicht lineare Zusammenhang durch die Freundlich-Isotherme beschreiben (vgl. Kap. 2.4.1). Der Freundlich-Koeffizient als Maß für die Sorptionsstärke eines Bodens gegenüber dem sorbierbaren Stoff lässt sich als Funktion von sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften (z.B. pH-Wert, Gehalt an organischer Substanz ( $C_{org}$ ), Ton und Sesquioxiden) parametrisieren. Auf diese Weise lassen sich substratübergreifende Sorptionsisothermen ableiten (s. Kap. 2.4.1).

### 2.5.2.2 Beschreibung des Transportmodells SEFAH

Das hier eingesetzte, von Ingwersen (2001) entwickelte Modell SEFAH wurde im Abwasser-Verregnungsgebiet der Stadt Braunschweig erfolgreich zur Prognose des Verlagerungsverhaltens von Cd im regionalen Maßstab angewendet. Es basiert im Wesentlichen auf dem eindimensionalen Stofftransportmodell von Streck & Richter (1997). Im Folgenden soll kurz der Aufbau des deterministischen Modellteils dargestellt werden. Weitere Details sind Ingwersen (2001) zu entnehmen.

#### Wassertransport

Die Betrachtung langfristiger Transportprozesse stark sorbierbarer Substanzen wie Cd in Böden erlaubt die Vernachlässigung kurzfristiger Schwankungen der Wasserflüsse und die Annahme stationärer Bedingungen (Swartjes, 1990; Stöfen 2005). Die eindimensionale lokale Wasserbilanz ergibt sich in diesem Fall durch (Streck, 1993):

$$\frac{\partial q}{\partial z} + W(z) = 0 \quad (2.5-3)$$

Der Senkenterm  $W(z)$  dient zur Berücksichtigung der Wasseraufnahme durch Wurzeln. Integriert man Gleichung (2.5-3), erhält man für die Wasserflussdichte  $q(z)$ :

$$q(z) = q_{inf} - \int_0^z W(z') dz' \quad (2.5-4)$$

$q_{inf}$  [ $m\ d^{-1}$ ] entspricht der infiltrierenden Wasserflussdichte an der Grenzfläche zwischen Boden und Atmosphäre. Nimmt man vereinfachend an, dass die Wasseraufnahme durch Wurzeln proportional zur Wurzellängendichte ( $WLD$ ) ist, kann man schreiben:

$$\frac{\int_0^z WLD(z') dz'}{\int_0^\infty WLD(z) dz} = 1 - e^{-\omega z} \quad (2.5-5)$$

Mit dieser relativen kumulierten Wurzellängendichte und der weiteren Annahme, dass die gesamte Wasseraufnahme durch die Wurzel der Evapotranspiration ( $ET$  [ $mm\ a^{-1}$ ]) entspricht, ergibt sich:

$$q(z) = \frac{1}{365000} (N - ET \cdot (1 - e^{-\omega z})) \quad (2.5-6)$$

Zur Berechnung der Wasserflussdichte  $q(z)$  [ $\text{m d}^{-1}$ ] wird neben dem Niederschlag  $N$  [ $\text{mm a}^{-1}$ ] sowie der  $ET$  daher noch der Parameter  $\omega$ , der die Wurzellängendichteverteilung beschreibt, benötigt.

Liegt der Quellterm allerdings in größeren Tiefen, z. B. an der Grenze zwischen einem deponierten Reststoff und dem Unterboden, ist eine Wurzelwasseraufnahme in der Regel unbedeutend. In diesem Fall ist  $q(z)$  tiefenkonstant mit:

$$q(z) = \frac{1}{365000}(N - ET) \quad (2.5-7)$$

### Stofftransport

Die Verlagerung der Spurenelemente mit dem Sickerwasserstrom wird durch die in Abschnitt 2.5.2.1 eingeführte KDG (Gl. (2.5-1)) in ihrer um die Festphasengehalte (Gl. (2.5-2)) erweiterten Form beschrieben:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} + \frac{\partial \rho S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_s \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C}{\partial z} \quad (2.5-8)$$

Die Sorption von Cd wird durch die Freundlich-Isotherme (Gl. (2.4-1)) beschrieben, deren Parameter durch die substratübergreifende Sorptionsisotherme geschätzt werden. Der scheinbare Dispersionskoeffizient  $D_s$  lässt sich in den die molekulare Diffusion  $D_{ls}$  [ $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$ ] und den die hydrodynamische Dispersion  $D_{lh}$  [ $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$ ] beschreibenden Teil trennen:

$$D_s = D_{ls} + D_{lh} = a_D D_0 e^{(b_D)} + \lambda q \quad (2.5-9)$$

$D_0$  [ $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$ ] ist hier der molekulare Diffusionskoeffizient in wässriger Phase,  $\lambda$  [m] die lokale Dispersionslänge,  $a_D$  und  $b_D$  sind Parameter. Als Anfangsbedingung wird

$$C(z,0) = 0 \quad \text{für } z > 0 \quad (2.5-10)$$

angenommen. An der oberen Grenze ergibt sich die flussgemittelte Konzentration der infiltrierenden Quelle  $C_{inf}$  [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]

$$C(0,t) - \frac{D_s}{q} \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0+} = C_{inf}(t) \quad (2.5-11)$$

während an der unteren Grenze angesetzt wird

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=G} = 0 \quad (2.5-12)$$

(Parker & Van Genuchten, 1984), wobei  $G$  den Grundwasserflurabstand [m] darstellt. Die KDG (Gl. (2.5-8)) wird numerisch durch das implizit-explizite Finite-Differenzen-Schema (Crank-Nicholson-Verfahren) gelöst (Smith, 1985). Die sich ergebenden nicht-linearen Glei-

chungssysteme werden iterativ durch die Newton-Raphson-Methode gelöst (Press et al., 1988). Details zu den verschiedenen numerischen Verfahren sind auch Streck (1993) zu entnehmen.

### **Bedeutung von präferenziellem Fließen und Co-Transport**

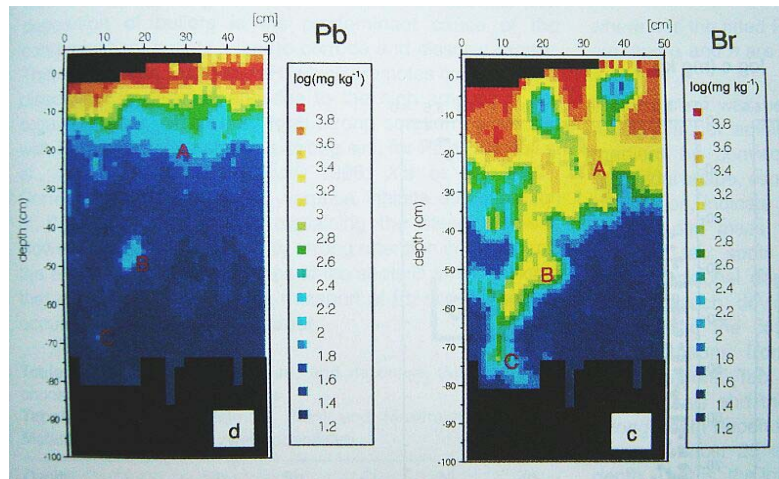
Aus den vorangegangenen Erläuterungen wird deutlich, dass sowohl eine Verlagerung über präferenzielle Fließwege als auch über Co-Transport im Modellansatz nicht berücksichtigt werden. Obwohl die Wirksamkeit dieser Transportpfade auch für Spurenelemente nicht zwingend ausgeschlossen werden kann, gibt es doch deutliche Hinweise, dass gerade Spurenelemente aufgrund ihrer Sorptionseigenschaften eher unempfindlich auf derartige Prozesse reagieren.

Zur Verlagerung durch präferenzielles Fließen sei hier eine experimentelle Arbeit von Knechtenhofer et. al. (2003) zur Bleiverlagerung auf einem Schießplatz angeführt. Die Arbeit zeigt, dass das gemessene Verlagerungsprofil von Blei nach ca. 38-jähriger Belastungsgeschichte weitgehend durch Matrixfluss bestimmt ist (siehe Abb. 2.5-1). Im Unterschied dazu ist die mit einer künstlichen Beregnung untersuchte Verlagerung von Br bzw. einem Farbtracer über wenige Tage am gleichen Profil stark an präferenzielle Fließwege gebunden (ebenfalls Abb. 2.5-1). Dieser unterschiedliche Befund rührt zum einen daher, dass die Freisetzung von Blei aus Schrot langsam und kontinuierlich erfolgt und damit eher unabhängig von Starkregenereignissen ist. Zum anderen wird einmal freigesetztes Blei zum größten Teil wieder umgehend an der Bodenfestphase sorbiert. Hierdurch ist eine mengenmäßig relevante Mobilisierung aus der Bodenfestphase bei hohen Sickerwasserraten aufgrund von seltenen Starkregenereignissen äußerst unwahrscheinlich. Der Transport von stark sorbierenden Spurenelementen wie Blei wird vielmehr durch geringe Sickerwasserraten bestimmt, da diese über lange Zeiträume die Wasserhaushaltsdynamik eines Standortes dominieren.

Die Verlagerung durch Co-Transport hat insbesondere für stark sorbierende organische Stoffe wie z.B. PAKs eine Bedeutung, da diese weitaus höhere Sorptionskoeffizienten als die hier untersuchten Spurenelemente haben. Für die Verteilung der Spurenstoffe auf die Festphase, die Lösung und die in der flüssigen Phase vorliegenden Trägersubstanzen spielt neben der Lösungskonzentration der Träger (DOC, Partikel) auch der Sorptionskoeffizient für den Träger und für die Festphase eine Rolle. In der Regel ist bei den hier untersuchten Spurenelementen das Verhältnis aus gelöster und an einen Träger gebundener Stoffmenge unter natürlichen Bodenbedingungen so groß, dass der Co-Transport für diese Elemente quantitativ unbedeutend ist. Limitierender Faktor bei den hier präsentierten Spurenelementen ist die Konzentration der Träger, die für einen quantitativ relevanten Co-Transport in der Regel nicht ausreicht.

Neben diesen prozessorientierten Aspekten hat sich außerdem bei Untersuchungen an Standorten mit jahrzehntelanger Spurenelementbelastung gezeigt, dass zur Beschreibung des Transportverhaltens und zur Vorhersage des Verlagerungsprofils die oben genannten Prozesse nicht berücksichtigt werden müssen (Beyer, 2002, Streck, 1993).





**Abb. 2.5-1:** Konzentrationsverteilung von Pb (links) nach etwa 38-jähriger Belastung in einem Bodenprofil auf einem Schießplatz sowie Br (rechts) im selben Profil 20 h nach einer Beregnung mit  $45 \text{ l m}^{-2}$  (aus Knechtenhofer et. al., 2003).

### 2.5.2.3 Räumliche Variabilität und Unsicherheit bei der Stofftransportmodellierung

Die den eindimensionalen Stofftransport im lokalen Maßstab (Bodensäule) beschreibende KDG ist nur bedingt auf den Feldmaßstab übertragbar, da die räumliche Variabilität der sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften entscheidenden Einfluss auf die räumliche Verteilung der Verlagerungsgeschwindigkeiten von Spurenelementen bekommt. Eine Anwendung der KDG mit effektiven flächengemittelten Parametern käme lediglich in Frage, wenn jedes Stoffteilchen entlang der Fließstrecke jede mögliche Fließgeschwindigkeit in gleicher Weise erfahren würde und es somit zu einer vollständigen lateralen Durchmischung der Lösung beim Transport käme. Gleichen sich dagegen Lösungskonzentrationsunterschiede, die aufgrund von Differenzen in der lokalen Fließgeschwindigkeit entstehen, in lateraler Richtung nicht mehr aus und sind Effekte aufgrund von lokaler Dispersion im Verhältnis zu diesen Effekten vernachlässigbar, so kann der Transport als stochastisch-konvektiv angesehen werden. Eine ausführliche Beschreibung des stochastisch-konvektiven Modells findet sich bei Jury & Roth (1990). Dagan & Bresler (1979) interpretieren ein heterogenes Feld für den stochastisch-konvektiven Fall als Ensemble von vertikalen, parallelen, nicht interagierenden Bodensäulen. Streck & Piehler (1998) zeigen, dass für stark sorbierende Stoffe die räumliche Variabilität der Wasserflüsse an Bedeutung verliert und in speziell auf diese Stoffe maßgeschneiderten Modellansätzen nicht notwendigerweise berücksichtigt werden muss. Für die Modellierung der Spurenelementverlagerung im Projekt wird deshalb auf eine stochastisch-konvektive Komponente im Simulationsmodell verzichtet. Variabilität und Unsicherheit werden durch die stochastische Generierung einer ausreichenden Anzahl von vertikalen, parallelen, nicht interagierenden Bodensäulen berücksichtigt. Der Stofftransport in jeder Bodensäule wird mit der Konvektions-Dispersions-Gleichung simuliert. Das Modellkonzept wird als Parallele-Bodensäulen-Modell umschrieben (Streck & Richter, 1997).

Die Modellierung des Stofftransportes im Feldmaßstab mit dem Parallele-Bodensäulen-Modell erfordert die Erfassung und Beschreibung der räumlichen Variabilität der sorptionsrelevanten Bodeneigenschaften. Eine genaue Quantifizierung an jedem Ort des betrachteten Gebietes ist selbst durch aufwendige Messungen im Feld kaum zu erreichen. Bei Arbeiten in der Fläche kann man weiterhin nicht immer auf direkt gemessene Datengrundlagen zurück-

greifen. In diesem Fall bleibt nur die Nutzung von Kartenwerken, Bodeninformationssystemen, statistischen Erhebungen oder Expertenwissen als Informationsquellen. Hieraus können Heterogenitätsmaße zumindest abgeschätzt werden (Heuvelink, 1998; Streck, 2001). Die so gewonnenen Informationen sind allerdings mit einem erheblichen Maß an Unsicherheit behaftet. Unsicherheit wird in diesem Zusammenhang als Maß für die Unkenntnis über die Ausprägung von relevanten Größen bzw. als Ausdruck für den Umfang der fehlenden Informationen definiert (Cullen & Frey, 1999). Die Ableitung transportrelevanter Parameter aus den oben genannten Datengrundlagen kann darüber hinaus die Anwendung von Pedotransferfunktionen erfordern (Heuvelink, 1998; Tiktak et. al, 1999). Die Aussagekraft der Daten nimmt hierdurch unvermeidbar weiter ab und es werden zusätzliche Unsicherheiten in die Ausprägung der transportrelevanten Variablen eingeführt (Heuvelink, 1998; Heuvelink & Pebesma, 1999).

Im Rahmen der in dieser Arbeit betrachteten Sickerwasserprognose ist zu erwarten, dass ein Standort, für den eine derartige Prognose durchgeführt werden soll, von seiner Größe her in etwa dem Feldmaßstab entspricht. Die Beurteilung einer möglichen Belastung nach BBodSchV bezieht sich auf flächenbezogene Stoffausträge. Eine klassisch statistische Analyse der Bodeneigenschaften am Standort ist daher für eine Prognoserechnung mit dem Parallele-Bodensäulen-Modell ausreichend, da am Ende nur der aggregierte flächengemittelte Prognosewert, nicht aber der Wert an einem bestimmten Punkt innerhalb des Standortes beurteilt wird. Man muss daher lediglich die Verteilung der am Standort möglichen Bodeneigenschaften kennen und daraus für jede zu berechnende Einzelsäule des Parallele-Bodensäulen-Modells ein Bodenprofil herausziehen - die genaue Lage dieses Profils im Gebiet ist für die Modellrechnung unerheblich.

Da die Verteilungsparameter zur Beschreibung der räumlichen Variabilität in der Regel auf einer Stichprobe beruhen, ist es notwendig bei der Anwendung des hier beschriebenen lokalen Transportmodells auch die Unsicherheit in der Kenntnis der räumlich variablen Bodeneigenschaften zu berücksichtigen. Während bei vollständig bekannter räumlicher Variabilität ein aus lokalen Profilen berechnetes flächengemitteltes Modellergebnis eindeutig wäre, ist dies bei mit Unsicherheit behafteter Kenntnis der räumlichen Variabilität nicht der Fall. In Abhängigkeit von der Datengrundlage ist das berechnete Flächenmittel mehr oder weniger unsicher. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass auch die Unsicherheit der Pedotransferfunktion zur Ergebnisunsicherheit des Flächenmittels beiträgt.

Beschreibt man die Eingangsgrößen des Transportmodells als Zufallsverteilungen, so ist es möglich über eine Monte-Carlo-Simulation Verteilungen der berechneten Modellergebnisse abzuleiten und zu beobachten, wie sich räumliche Variabilität und Unsicherheit in die Ergebnisse übertragen.

Bei einer Monte-Carlo-Simulation werden die Modelleingangsgrößen als Zufallsvariablen aufgefasst, die durch Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen charakterisiert werden. Anschließend werden aus den vorgegebenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen diesen genügende Vektoren  $v_i$  von Zufallszahlen  $Z_1, \dots, Z_n$  erzeugt und das Prognosemodell  $g(\bullet)$  für jeden Parametervektor gerechnet:  $g(v_i) = y_i$ . Die Modellergebnisse  $y_i$  stellen wiederum eine Verteilung von Zufallszahlen  $Y_i$  dar und können durch eine Dichtefunktion beschrieben werden. Die Berechnung verschiedener Momente und Lokalisationsmaße dieser Verteilung (z. B. Mittelwert, Median, 95%-Perzentil, etc.) erlaubt einen Vergleich mit Prüf- oder Grenzwerten und die Angabe von Überschreitungswahrscheinlichkeiten.

Bei einer derartigen Betrachtung ist es sinnvoll, den Einfluss von räumlicher Variabilität sowie den Einfluss von Unsicherheit auf das Modellergebnis getrennt zu betrachten, um abzuschätzen, welchen Anteil Unsicherheit bzw. Variabilität an der Ergebnisvarianz haben.

Eine Form der Monte-Carlo-Simulation, die eine solche Betrachtung erlaubt, ist die zweidimensionale Monte-Carlo-Simulation, die auch als „double looping“ (Cullen & Frey, 1999) bezeichnet wird. Die Zweidimensionalität des Ansatzes besteht in der Differenzierung zwischen den Notwendigkeiten

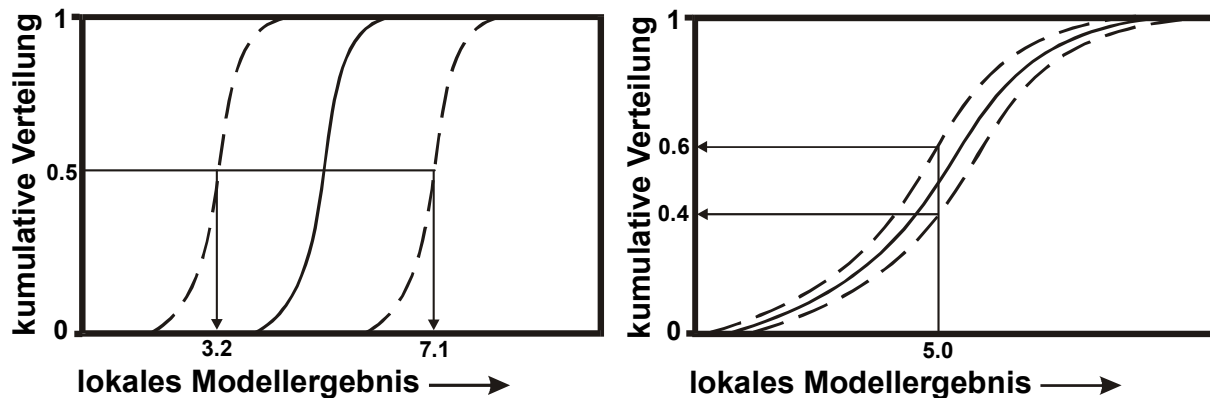
- (a) das Modell für eine Anzahl von  $k$  diskreten Orten an einem betrachteten Standort zu rechnen (Variation der Modelleingangsgrößen in der Dimension „Variabilität“) und
- (b) das Modell  $L$ -fach wiederholt für jeden diskreten Ort am betrachteten Standort zu rechnen (Variation der Modelleingangsgrößen in der Dimension „Unsicherheit“).

Schritt (a) führt zu einem einzelnen Satz von  $k$  lokalen Modellergebnissen. Aus den  $k$  Ergebnissen kann eine empirische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (cdf) als ein einzelner Graph abgeleitet werden, der die räumliche Variabilität der Ergebnisse charakterisiert. Schritt (b) führt zu  $L$  Sätzen von  $k$  lokalen Modellergebnissen. Die räumliche Variabilität innerhalb jedes dieser  $L$  Sätze kann wiederum durch eine eigene empirische cdf der  $k$  lokalen Ergebnisse charakterisiert werden. Somit erhält man eine Schar von insgesamt  $L$  cdf, welche in ihrer Spannweite die Unsicherheit der lokalen Ergebnisse darstellt. Aus der Population der  $L$  cdf lässt sich die mittlere kumulative Verteilung der lokalen Prognosewerte abschätzen und z. B. durch ein empirisches 90%-Vorhersageintervall eingrenzen.

Abb. 2.5-2 verdeutlicht diesen Zusammenhang anhand von zwei schematischen Fallbeispielen. Die mittleren kumulativen Verteilungen der lokalen Modellergebnisse sind jeweils als durchgezogene und die zugehörigen 90%-Vorhersageintervalle als gestrichelte Kurven dargestellt. Ein lokales Modellergebnis sei hier ein Prognosewert der Stoffkonzentration am Ort der Beurteilung.

Im linken Teil der Abb. 2.5-2 ist ein Fall dargestellt, in dem die räumliche Variabilität gering (große Steigung der cdf), die Unsicherheit der Ergebnisse jedoch sehr hoch ist (breites Vorhersageintervall der Schar). Der rechte Teil zeigt einen umgekehrten Fall, in dem die räumliche Variabilität entscheidenden Einfluss auf die Modellergebnisse hat, die Vorhersageunsicherheit jedoch nur von untergeordneter Bedeutung ist. Aus der hier gewählten Darstellung der lokalen Modellergebnisse gehen zwei verschiedene Auswertungsmöglichkeiten hervor. So lässt sich z. B. zu einem gewählten Perzentil auf der Ordinate die Unsicherheit des zugehörigen Quantils, also des Prognosewertes auf der Abszisse ablesen. Für den Flächenmedian als 50%-Perzentil ergibt sich hier in der linken Grafik ein 90%-Vorhersageintervall des mittleren Prognosewertes von  $[3.2, 7.1] \mu\text{g l}^{-1}$ . Die Perzentile der Ordinate lassen sich als Flächenanteil interpretieren, auf dem eine bestimmte Konzentration lokal nicht überschritten wird.

Wichtiger als Betrachtungen mit vornehmlich lokalem Bezug sind flächengemittelte Modellergebnisse am Ort der Beurteilung, da zu erwarten ist, dass diese im Rahmen der BBodSchV zur Bewertung des Standortes herangezogen werden. Für jedes der  $L$  Monte-Carlo-Elemente ist durch räumliche Aggregation der  $k$  lokalen Modellergebnisse ein einzelnes flächengemitteltes Ergebnis bestimmbar. Alle  $L$  flächengemittelten Ergebnisse lassen sich wiederum mit einer cdf als Graph darstellen. Dieser beschreibt dann die Unsicherheit des flächengemittelten Ergebnisses.



**Abb. 2.5-2:** Schematische Darstellung der mittleren cdf der lokalen Modellergebnisse und der zugehörigen 90%-Vorhersageintervalle für zwei verschiedene Fälle (verändert nach Heuvelink und Pebesma, 1999). Die lokalen Modellergebnisse der linken Grafik sind vor allem durch Unsicherheit gekennzeichnet. Das 90%-Vorhersageintervall des Prognosewertes für den Median der lokalen Ergebnisse ist  $[3.2, 7.1] \mu\text{g l}^{-1}$ . In der rechten Grafik ist vor allem die räumliche Variabilität für eine Interpretation der Modellergebnisse bedeutend, während die Unsicherheit zu vernachlässigen ist. Das 90%-Vorhersageintervall des Flächenanteils, auf dem lokal  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  nicht überschritten werden, ist  $[0.4, 0.6]$ .

### 2.5.3 Umsetzung des stochastischen Simulationsansatzes

Die stochastische Simulation der Spurenelementverlagerung wird in dieser Arbeit als zweidimensionale Monte-Carlo-Simulation wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben durchgeführt und orientiert sich dabei am Ansatz des Parallelele-Bodensäulen-Modells, welches bereits von Streck (1993) und Ingwersen (2001) erfolgreich für die Simulation der Cd-Verlagerung im Abwassererregungsgebiet Braunschweigs angewendet wurde. In der vorliegenden Arbeit werden die sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften allerdings nicht nur als räumlich variabel, sondern zusätzlich auch noch als unsicher betrachtet. Im Laufe des Projekts wurde daher das Modell SEFAH modifiziert, um eine getrennte Betrachtung von Unsicherheit und Variabilität zu erlauben. Weiterhin wird auch die Restunsicherheit der substratübergreifenden Isotherme berücksichtigt. Der zweidimensionale Monte-Carlo-Ansatz erlaubt die getrennte Betrachtung der Auswirkung von räumlicher Variabilität und Unsicherheit auf die Simulationsergebnisse. Für alle nachfolgenden Betrachtungen ist davon auszugehen, dass 200 Simulationen in der Dimension (räumliche) Variabilität (ein einzelnes Monte-Carlo-Element) 200 mal in der Dimension Unsicherheit wiederholt werden (200 Monte-Carlo-Elemente), was zu einer Gesamtzahl von 40000 Simulationen für einen Standort führt. Die Anzahl der Simulationen ist ein Kompromiss aus Recheneffizienz und möglichst stabilen, von den generierten Stichproben unabhängigen Ergebnisverteilungen. Die genaue Vorgehensweise bei der Generierung der Zufalls-Bodensäulen unter Berücksichtigung der räumlichen Variabilität sowie vertikaler Korrelationsstrukturen wird im Folgenden beschrieben.

### 2.5.3.1 Generierung der Zufallsbodensäulen

Die zu erwartende Skala einer Sickerwasserprognose liegt in etwa im Bereich des Feldmaßstabs. Auf einer Fläche von einigen Hektar wird der Oberboden abgeschoben und ein Reststoff mit einigen dm Mächtigkeit aufgebracht. Hier wird davon ausgegangen, dass im Vorfeld dieser Arbeiten die gesamte Sickerstrecke bis zum Grundwasser mittels einer Anzahl von Bohrungen erkundet wird. Anhand dieser Bohrungen werden die Verteilungen der wichtigsten sorptionsbestimmenden Eigenschaften bestimmt. Weiterhin werden die Daten auf eine Korrelation zwischen den Eigenschaften sowie über die Tiefe untersucht.

Alternativ dazu kann für den Standort auch ein charakteristisches Profil, z. B. aus Karten, ermittelt werden. In diesem Fall müssen die Verteilungen der sorptionsbestimmenden Eigenschaften für die einzelnen Tiefen ebenso wie deren tiefen- und eigenschaftsspezifische Korrelationsstruktur aus Expertenwissen abgeschätzt werden oder von analogen Standorten übernommen werden. Diese alternative Vorgehensweise soll hier nicht weiter vertieft werden.

Für den ersten Fall erhält man ein Ensemble von Verteilungen der sorptionsbestimmenden Eigenschaften für die einzelnen Tiefen sowie eine Korrelationsmatrix, in welcher Korrelationen zwischen den Eigenschaften und über die Tiefe erfasst sind. Da die Beprobung mittels Bohrungen keine kontinuierliche Erfassung der räumlichen Heterogenität erlaubt, sind sowohl die Verteilungsparameter der sorptionsbestimmenden Eigenschaften als auch die Korrelationsmatrix mit Unsicherheit behaftet. Während die Unsicherheit der Korrelationsmatrix im weiteren Verlauf vernachlässigt werden soll, wird die Unsicherheit der Verteilungsparameter bei der Modellierung miteinbezogen.

Anhand realer Standortdaten wird die Herangehensweise bei der Generierung von Zufallsbodensäulen illustriert. Als Datengrundlage dienen hierzu Profildaten eines von Streck (1993) unter dem Gesichtspunkt der Schwermetallverlagerung bearbeiteten Schlages im Abwasserverband Braunschweig. Tab. 2.5-1 zeigt die von Streck (1993) aus insgesamt 48 Profilen berechneten, tiefeninkrementspezifischen Variabilitätsmaße der sorptionsbestimmenden Eigenschaften  $C_{org}$  und pH. Man beachte, dass die Größe pH als normalverteilt, die Größe  $C_{org}$  aber als lognormalverteilt betrachtet wird.

In Tab. 2.5-2 ist die aus den Daten berechnete Korrelationsmatrix dargestellt. Da  $C_{org}$  lognormalverteilt ist werden die  $C_{org}$ -Messwerte vor Berechnung der Matrix logarithmiert. Nimmt man an, dass Korrelationen sowohl zwischen den Größen  $\log(C_{org})$  und pH, als auch über die Tiefe möglich sind, so ergibt sich bei zehn Tiefenstufen eine Matrix mit 20 x 20 Einträgen. Die höchsten Korrelationen treten - wie zu erwarten - jeweils innerhalb einer Eigenschaft zwischen zwei untereinander liegenden Tiefenstufen auf.

Um anhand der gegebenen Informationen die Unsicherheit der in Tab. 2.5-1 aufgelisteten Verteilungsparameter zu quantifizieren, wurde die Methode des „Bootstrap Samplings“ verwendet. Unter der Annahme, dass der vorgegebene Mittelwert sowie die vorgegebene Standardabweichung Populationsparameter der entsprechenden Verteilung darstellen, werden für jede Tiefe und Eigenschaft  $L$  Stichproben der entsprechenden Verteilung (Normal/Lognormal) mit dem in Tab. 2.5-1 gelisteten Stichprobenumfang von 48 generiert. Die Zahl  $L$  steht hierbei für die Anzahl der Realisationen, die in der Dimension Unsicherheit vorgesehen sind. An jeder der  $L$  Stichproben werden anschließend Mittelwert und Standardabweichung ermittelt. Man erhält für jede Tiefe und jede Eigenschaft  $L$  Wertepaare von Mittel-

wert und Standardabweichung. Die Streuung der berechneten Mittelwerte bzw. Standardabweichungen ist ein Maß für die dem Stichprobenumfang entsprechende Schätzunsicherheit der Populationsparameter.

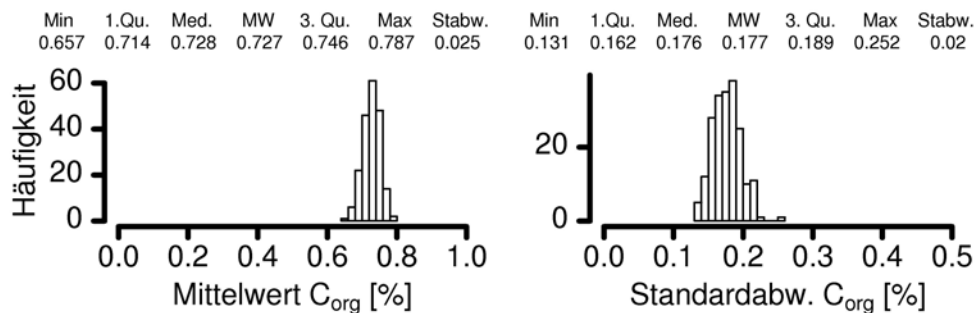
**Tab. 2.5-1:** Tiefenspezifische Variabilitätsmaße der sorptionsrelevanten Bodeneigenschaften (0 = normalverteilt, 1 = lognormalverteilt)

	Tiefe (cm)	Mittelwert	Standardabweichung	Stichprobenumfang	Art der Verteilung	Min.	Max.
Corg (%)	0-30	0.7288	0.1762	48	1	0.38	1.13
pH		5.2490	0.3907	48	0	4.41	6.11
Corg (%)	30-40	0.2896	0.1368	48	1	0.05	0.62
pH		5.0517	0.5114	48	0	4.20	6.37
Corg (%)	40-50	0.2627	0.1518	48	1	0.04	0.67
pH		5.2196	0.4562	48	0	4.42	6.41
Corg (%)	50-60	0.1925	0.1339	48	1	0.02	0.66
pH		5.3006	0.4305	48	0	4.41	6.36
Corg (%)	60-70	0.1288	0.0748	48	1	0.02	0.36
pH		5.3552	0.4169	48	0	4.55	6.41
Corg (%)	70-80	0.0971	0.0601	48	1	0.02	0.29
pH		5.3975	0.4253	48	0	4.45	6.42
Corg (%)	80-90	0.0804	0.0606	48	1	0.01	0.35
pH		5.4281	0.4075	48	0	4.47	6.50
Corg (%)	90-100	0.0667	0.0330	48	1	0.02	0.17
pH		5.4825	0.4059	48	0	4.55	6.55
Corg (%)	100-110	0.0571	0.0246	48	1	0.01	0.11
pH		5.5300	0.3870	48	0	4.89	6.53
Corg (%)	110-120	0.0446	0.0261	48	1	0.00	0.12
pH		5.5348	0.4038	48	0	4.66	6.47

**Tab. 2.5-2:** Korrelationsmatrix der in 10 cm Inkrementen gemessenen sorptionsbestimmenden Eigenschaften pH und log(C<sub>org</sub>) über 10 Tiefenstufen (0-120 cm)

	log(C <sub>org</sub> 1)	pH1	log(C <sub>org</sub> 2)	pH2	log(C <sub>org</sub> 3)	pH3	log(C <sub>org</sub> 4)	pH4	log(C <sub>org</sub> 5)	pH5	log(C <sub>org</sub> 6)	pH6	log(C <sub>org</sub> 7)	pH7	log(C <sub>org</sub> 8)	pH8	log(C <sub>org</sub> 9)	pH9	log(C <sub>org</sub> 10)	pH10
log(C <sub>org</sub> 1)	1.00	0.02	0.21	0.07	0.28	0.08	0.15	0.05	0.04	0.03	0.14	-0.01	0.10	-0.01	0.21	-0.01	0.22	-0.03	0.32	-0.08
pH1	0.02	1.00	-0.27	0.60	-0.26	0.42	0.05	0.28	0.05	0.26	-0.08	0.24	0.06	0.25	0.08	0.29	0.20	0.33	0.10	0.33
log(C <sub>org</sub> 2)	0.21	-0.27	1.00	-0.07	0.41	0.00	0.09	-0.02	-0.05	-0.04	-0.01	-0.04	-0.08	-0.05	-0.14	-0.04	-0.15	-0.10	0.00	-0.23
pH2	0.07	0.60	-0.07	1.00	-0.09	0.89	-0.11	0.74	-0.06	0.64	-0.09	0.59	0.00	0.62	0.07	0.65	0.21	0.67	-0.01	0.58
log(C <sub>org</sub> 3)	0.28	-0.26	0.41	-0.09	1.00	0.09	0.69	0.18	0.43	0.14	0.43	0.08	0.45	0.04	0.43	0.01	0.37	-0.03	0.46	-0.01
pH3	0.08	0.42	0.00	0.89	0.09	1.00	-0.09	0.92	-0.12	0.83	-0.11	0.75	-0.05	0.75	0.08	0.77	0.25	0.75	0.10	0.63
log(C <sub>org</sub> 4)	0.15	0.05	0.09	-0.11	0.69	-0.09	1.00	0.01	0.81	0.05	0.73	0.01	0.78	-0.02	0.62	0.04	0.54	0.01	0.52	0.11
pH4	0.05	0.28	-0.02	0.74	0.18	0.92	0.01	1.00	-0.03	0.95	-0.03	0.90	0.00	0.88	0.16	0.88	0.31	0.86	0.28	0.74
log(C <sub>org</sub> 5)	0.04	0.05	-0.05	-0.06	0.43	-0.12	0.81	-0.03	1.00	0.07	0.83	0.06	0.81	0.04	0.65	0.03	0.57	0.03	0.52	0.07
pH5	0.03	0.26	-0.04	0.64	0.14	0.83	0.05	0.95	0.07	1.00	0.07	0.98	0.09	0.96	0.22	0.93	0.36	0.89	0.35	0.76
log(C <sub>org</sub> 6)	0.14	-0.08	-0.01	-0.09	0.43	-0.11	0.73	-0.03	0.83	0.07	1.00	0.04	0.85	0.03	0.65	0.02	0.55	0.01	0.51	0.00
pH6	-0.01	0.24	-0.04	0.59	0.08	0.75	0.01	0.90	0.06	0.98	0.04	1.00	0.09	0.98	0.23	0.95	0.36	0.90	0.34	0.78
log(C <sub>org</sub> 7)	0.10	0.06	-0.08	0.00	0.45	-0.05	0.78	0.00	0.81	0.09	0.85	0.09	1.00	0.07	0.77	0.05	0.66	0.04	0.52	0.11
pH7	-0.01	0.25	-0.05	0.62	0.04	0.75	-0.02	0.88	0.04	0.96	0.03	0.98	0.07	1.00	0.20	0.98	0.36	0.93	0.31	0.81
log(C <sub>org</sub> 8)	0.21	0.08	-0.14	0.07	0.43	0.08	0.62	0.16	0.65	0.22	0.65	0.23	0.77	0.20	1.00	0.17	0.84	0.15	0.59	0.22
pH8	-0.01	0.29	-0.04	0.65	0.01	0.77	0.04	0.88	0.03	0.93	0.02	0.95	0.05	0.98	0.17	1.00	0.36	0.96	0.32	0.84
log(C <sub>org</sub> 9)	0.22	0.20	-0.15	0.21	0.37	0.25	0.54	0.31	0.57	0.36	0.55	0.36	0.66	0.36	0.84	0.36	1.00	0.35	0.68	0.39
pH9	-0.03	0.33	-0.10	0.67	-0.03	0.75	0.01	0.86	0.03	0.89	0.01	0.90	0.04	0.93	0.15	0.96	0.35	1.00	0.31	0.92
log(C <sub>org</sub> 10)	0.32	0.10	0.00	-0.01	0.46	0.10	0.52	0.28	0.52	0.35	0.51	0.34	0.52	0.31	0.59	0.32	0.68	0.31	1.00	0.28
pH10	-0.08	0.33	-0.23	0.58	-0.01	0.63	0.11	0.74	0.07	0.76	0.00	0.78	0.11	0.81	0.22	0.84	0.39	0.92	0.28	1.00

Die Histogramme und statistischen Kennwerte beider Größen am Beispiel von C<sub>org</sub> in der obersten Tiefe (0-30 cm) zeigt Abb. 2.5-3. Die entsprechenden Histogramme für die restlichen Tiefen sowie für pH sind in Abb. A1-1 bis A1-6 in Anhang A1 dargestellt. Somit liegen alle Daten vor, die man zur Generierung von L Realisationen der sorptionsbestimmenden Eigenschaften benötigt. Diese Realisationen bilden zum einen realitätsnah räumlich variable sorptionsbestimmende Eigenschaften ab, zum anderen spiegeln sie auch die aufgrund von Unsicherheit mögliche Bandbreite der Eigenschaften wider.



**Abb. 2.5-3:** Mit Hilfe des Bootstrap Samplings abgeleitete Histogramme des Mittelwerts und der Standardabweichungen von C<sub>org</sub> für die oberste Tiefe (0-30 cm) des vorgegebenen Profils.

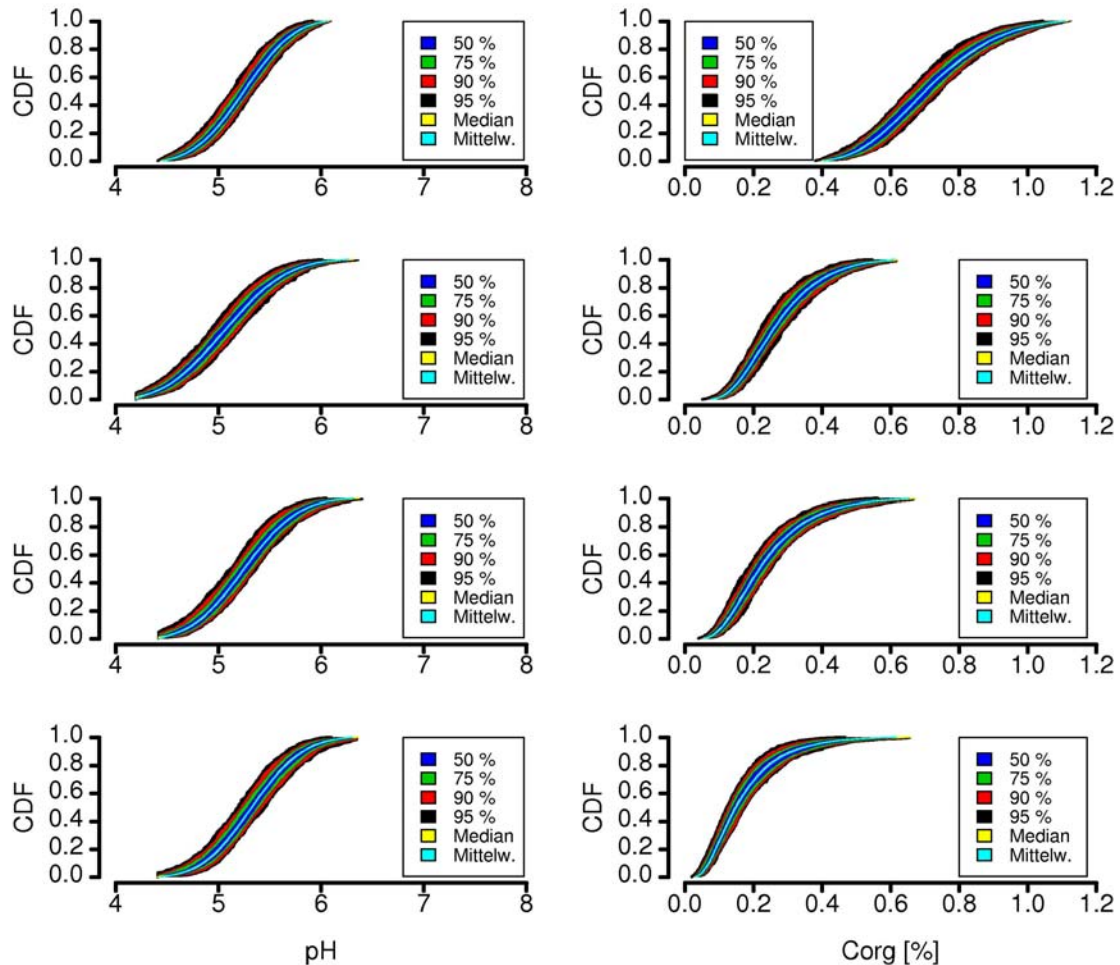
Zur Generierung einer Realisation zieht man zunächst für jede Tiefenstufe und jede Bodeneigenschaft (in diesem Beispiel pH und  $C_{org}$ ) ein Paar von Mittelwert und Standardabweichung aus den mittels Bootstrap Sampling für jede Tiefe und jede Eigenschaft berechneten  $L$  Wertepaaren (ohne zurückzulegen). Mit diesen Wertepaaren generiert man  $k$  unkorrelierte multinormalverteilte Stichproben (für jede Bodensäule eine). Da bei der Generierung Werte jenseits der Minimum- bzw. Maximumwerte verworfen werden, um unrealistische Werte zu vermeiden, sind die multinormalverteilten Stichproben abgeschnitten. Man erreicht dies, indem man bei Überschreitung des in Tab. 2.5.-1 angegebenen tiefenspezifischen Minimums bzw. Maximums solange erneut einen Wert generiert, bis dieser innerhalb der durch Minimum und Maximum festgelegten Schranken liegt. Bei vom Mittelwert relativ weit entfernten Minima bzw. Maxima geht dieser Vorgang relativ schnell.

Es ist zu beachten, dass bei nicht symmetrischer Lage von Minimum und Maximum zum Mittelwert der Mittelwert der generierten Werte vom vorgegebenen Wert abweicht. Weiterhin weicht mit zunehmender Nähe der beiden Größen zum Mittelwert die Standardabweichung der generierten Werte von der tatsächlichen Standardabweichung immer stärker ab. Daher sollten Minimum und Maximum möglichst symmetrisch zum Mittelwert liegen und einige Standardabweichungen hiervon abweichen. Dieser Vorgang wird  $L$  mal wiederholt (einmal für jede Realisation) und man erhält insgesamt  $L \times k$  multinormalverteilte Stichproben.

Mit Hilfe der in Tab. 2.5-2 dargestellten Korrelationsmatrix berechnet man nun aus den unkorrelierten multinormalverteilten Stichproben, korrelierte multinormalverteilte Stichproben. Hierzu wandelt man die  $L \times k$  unkorrelierten Stichproben in  $L \times k$  standardmultinormalverteilte Stichproben um und führt eine Cholesky-Zerlegung der (positiv definiten) Korrelationsmatrix  $R$  durch ( $R = \text{Transp}(S) \times S$ ). Eine Multiplikation der standardmultinormalverteilten Stichproben mit  $S$  führt zu  $L \times k$  korrelierten standardmultinormalverteilten Stichproben, welche anschließend mit Hilfe von Mittelwert und Standardabweichung in jetzt korrelierte multinormalverteilte Stichproben zurückgerechnet werden. Nach dieser Operation - die streng genommen nur für nicht abgeschnittene multinormalverteilte Stichproben gilt - liegt ein Teil der Werte wiederum außerhalb der durch Minimum und Maximum festgesetzten Schranken. Zur Korrektur werden diese Werte auf den Wert der Schranke gesetzt, die sie über- bzw unterschreiten. So wird gewährleistet, dass die Korrelationsmatrix der generierten Werte so wenig wie möglich beeinflusst wird.

Im Ergebnis erhält man also  $L \times k$  korrelierte abgeschnittene multinormalverteilte Stichproben, wobei davon jeweils  $k$  Stichproben einer Realisation von  $k$  Bodensäulen auf der betrachteten Fläche entsprechen, die  $L$  mal wiederholt werden, um die Unsicherheit in der Kenntnis der Flächenvariabilität zu charakterisieren. Darstellen lassen sich die so generierten Profile bzw. sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften in Form von Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen wie in Abschnitt 2.5.2.3 beschrieben. Für jede der  $L$  Realisationen lässt sich je Bodentiefe eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion der sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften aus den  $k$  in der Fläche generierten Bodensäulen ableiten. Die durch die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion beschriebene Varianz reflektiert die Variabilität in der Fläche. Die Summe der  $L$  Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen reflektiert hingegen die Unsicherheit in der Kenntnis Flächenvarianz.





**Abb. 2.5-4:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten pH- und  $C_{org}$ -Werte für die ersten 4 Tiefen (0–30, 30–40, 40–50 und 50–60 cm) von oben nach unten mit zunehmender Tiefe.

Für die ersten vier Profiltiefen aus Tab. 2.5-1 zeigt Abb. 2.5-4 die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der pH-Werte sowie der  $C_{org}$ -Gehalte, generiert mit  $L, k = 200$ . Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der restlichen Tiefen sind in Abb. A1-7 bis A1-9 in Anhang A1 dargestellt. Man sieht deutlich, dass der  $C_{org}$ -Gehalt mit der Tiefe abnimmt, während der pH-Wert nahezu konstant bleibt. Aufgrund der hohen Anzahl an gemessenen Profile (48) ist der Anteil der Unsicherheit (repräsentiert durch die Konfidenzbereiche) an der Gesamtvarianz im Vergleich zur Variabilität eher klein (Vergleiche auch Abb. 2.5-2). Abb. 2.5-4 zeigt außerdem, dass die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen im Bereich der Minimum- und Maximumwerte aus Tab. 2.5-1 gekappt sind.

Mit den generierten sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften hat man nun die Voraussetzung geschaffen - unter Verwendung der spurenstoffspezifischen Pedotransferfunktionen - tiefenspezifische Profile des Freundlich-Koeffizienten  $K$  zu berechnen.

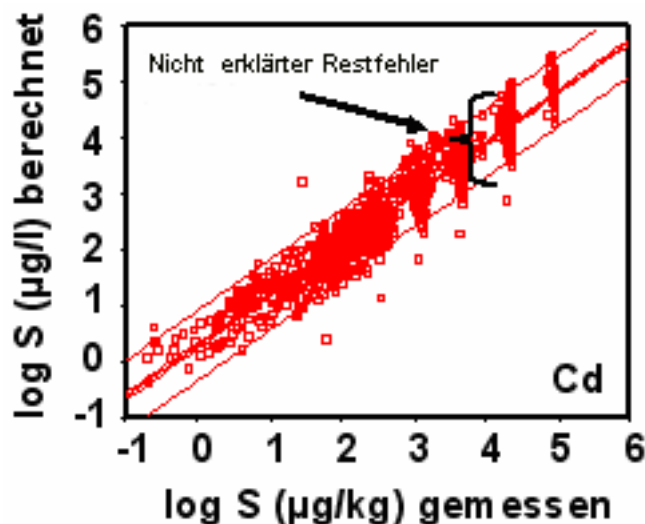
### 2.5.3.2 Analyse des nicht erklärten Restfehlers der Pedotransferfunktion

Die aus deutschlandweit erhobenen Daten abgeleitete Pedotransferfunktionen (s. Kap. II.3.2) weisen einen nicht unerheblichen Fehler zwischen vorhergesagten und gemessenen Daten auf. Dieser nicht erklärte Restfehler muss bei der Generierung von  $K$ -Profilen zur Transport-

prognose berücksichtigt werden. In Abb. 2.5-5 ist die Spannweite dieses Fehlers, welcher durchaus eine Größenordnung betragen kann, hervorgehoben.

Bedenkt man, dass das Datenkollektiv zur Ableitung der substratübergreifenden Isothermen aus über Deutschland verteilten standort- und horizontspezifischen Einzelisothermen besteht, stellt sich die Frage, zu welchem Anteil dieser Restfehler innerhalb eines Standorts, also im Maßstab einer Boden-Dauerbeobachtungsfläche (BDF) bzw. zwischen den Standorten, auftritt. Da zu erwarten ist, dass eine Sickerwasserprognose in der Regel im Maßstab einer BDF durchgeführt wird, ist die Beantwortung dieser Frage von Bedeutung.

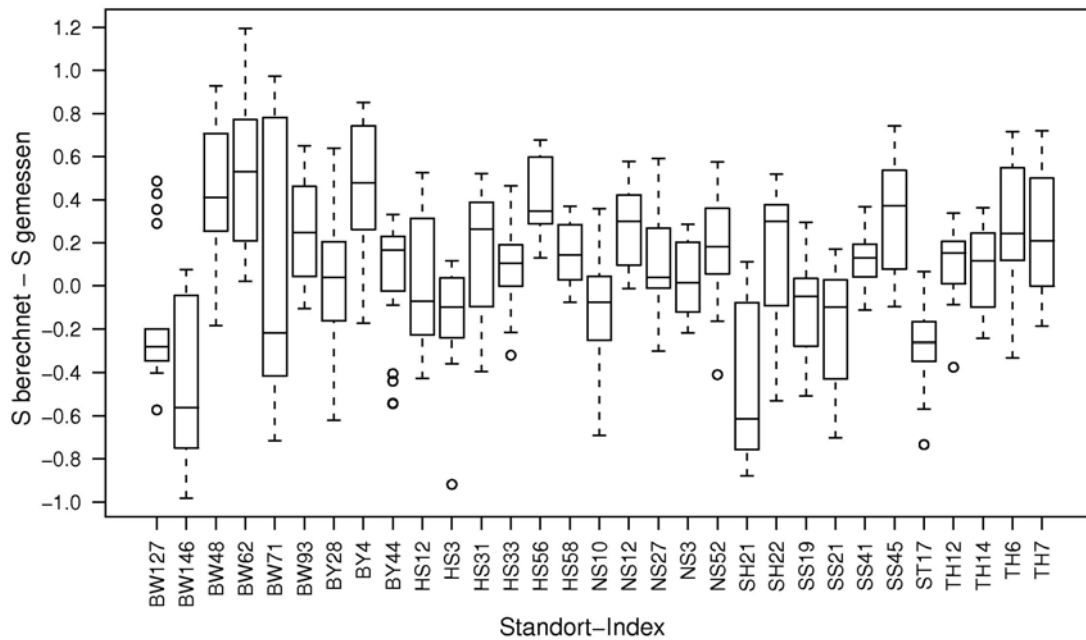
Die Analyse des Restfehlers soll an einem konkreten Beispiel illustriert werden. Hierzu wird die für pH und  $C_{org}$  abgeleitete Cd-Isotherme analysiert, da mit dieser direkt  $K$ -Werte aus den im vorherigen Abschnitt generierten Bodenprofilen abgeleitet werden können. Zur Analyse der Fehleranteile werden zuerst aus dem Gesamtdatenkollektiv all diejenigen standortspezifischen Profildatensätze herausgefiltert, bei denen an mindestens 4 Horizonten Einzelisothermen bestimmt wurden. In einem nächsten Schritt werden dann die Residuen zwischen geschätzter und berechneter sorbierter Konzentration ( $S$ -Residuen) bestimmt und eine einfache Varianzanalyse durchgeführt. Als unabhängige Stichproben werden hierbei die jeweiligen Standorte definiert - anschließend wird die Gesamtvariation aller Daten in die Variation zwischen den Stichproben und die (zufällige) Variation innerhalb der Stichproben aufgeteilt. Eine Grundvoraussetzung für eine einfache Varianzanalyse ist die Konstanz der Stichprobenvarianz. Es besteht die Möglichkeit, diese Voraussetzung mittels diagnostischer Grafiken zu überprüfen.



**Abb. 2.5-5:** Nicht erklärter Restfehler einer Cd-Pedotransferfunktion in der Einzelwertvorhersage der gemessenen Festphasenkonzentration.

Eine Form der diagnostischen Grafik ist ein Boxplot der standortspezifischen  $S$ -Residuen. Einen Boxplot der  $S$ -Residuen der für pH und  $C_{org}$  abgeleiteten Cd-Isotherme zeigt Abb. 2.5-6. Es wird deutlich, dass die Verteilung der standortspezifischen  $S$ -Residuen durchaus ähnlich ist. Drei Standorte (BW146, BW71 und SH21) fallen durch eine erhöhte Varianz auf.

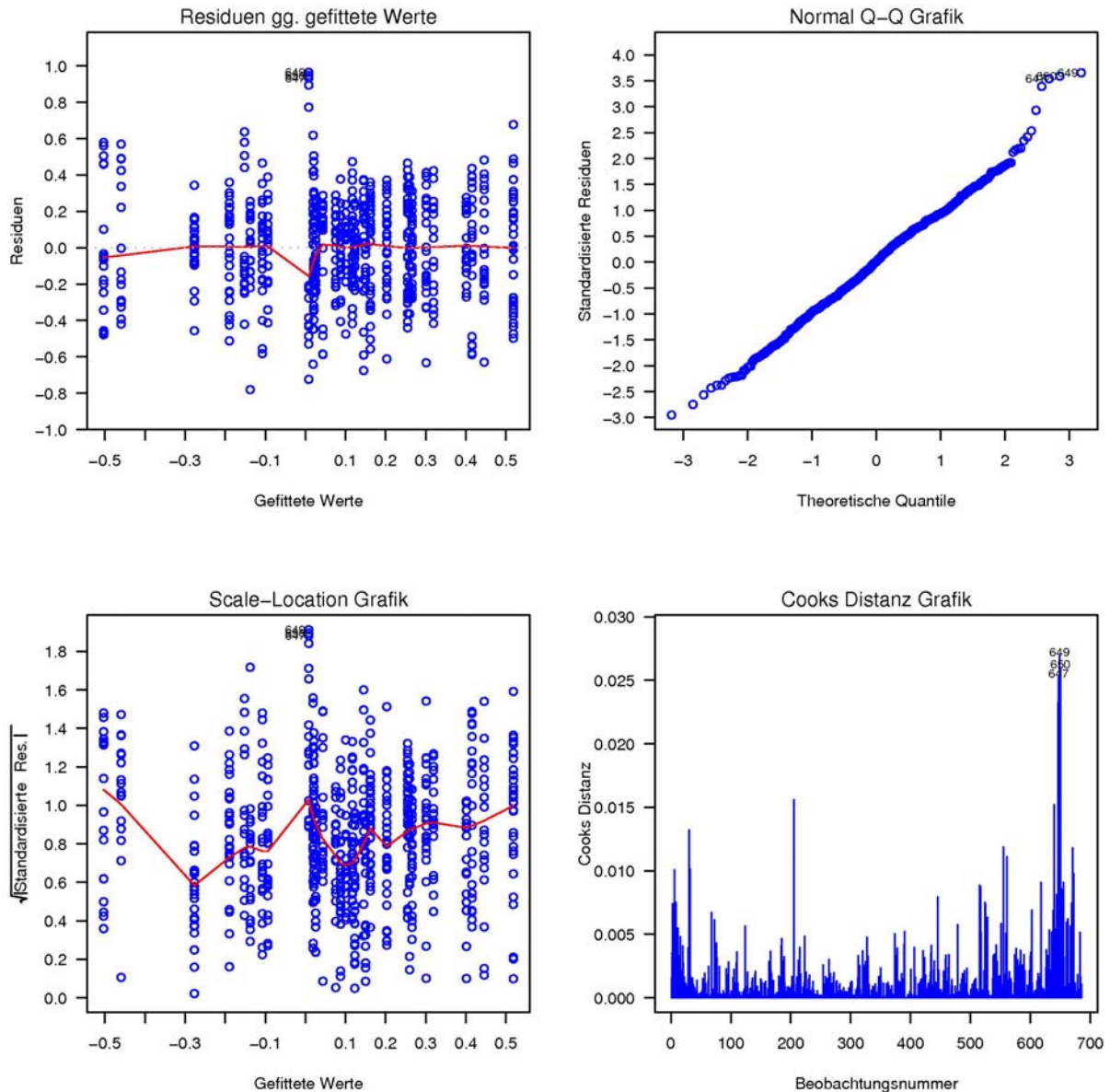
Weiterhin erscheint eine Aufteilung in einen standortspezifischen und einen standortunabhängigen Fehleranteil sinnvoll.



**Abb. 2.5-6:** Boxplot der standortspezifischen S--Residuen für die aus pH und  $C_{org}$  abgeleitete Cd-Isotherme für Standorte mit mehr als 4 Einzelisothermen.

Weitere diagnostische Grafiken der S-Residuenstruktur zeigt Abb. 2.5-7. Im oberen linken Plot sind die Residuen in Abhängigkeit vom jeweiligen standortspezifischen Stichprobenmittelwert dargestellt. Diese Darstellung erlaubt es Ausreißer zu identifizieren sowie die Annahme konstanter Varianz zu überprüfen. Eine ähnliche Bewertung erlaubt die darunter liegende Darstellung, in welcher die Wurzel des absoluten standardisierten Residuums gegen die Stichprobenmittelwerte aufgetragen ist. Hierdurch wird die Auflösung der Ordinate erhöht, da zum einen negative Residuen positiv werden und zum anderen die Wurzel den Einfluss von Extremwerten auf die Skala der Ordinate verringert. Die standortspezifische Varianz ist so im Hinblick auf Konstanz besser zu bewerten. In beiden Darstellungen sind die gleitenden Mittel der Residuen über 0.2 Einheiten der Abszisse dargestellt. Das gleitende Mittel ermöglicht ebenfalls eine Bewertung der standortspezifischen Varianz.

Der obere rechte Plot in Abb. 2.5-7 erlaubt es, die Verteilungsform der standardisierten standortspezifischen Residuen im Hinblick auf Normalverteilung zu bewerten.



**Abb. 2.5-7:** Diagnostische Plots der standortspezifischen S-Residuen der für pH und  $C_{org}$  abgeleiteten Cd-Isotherme.

Der rechte untere Plot zeigt den Einfluss von Ausreißern auf die Varianzanalyse. Die Cooks-Distanz ist ein Maß für den durch einen einzelnen Datenpunkt bedingten Fehler bei der Berechnung der abhängigen Variablen im Rahmen der Varianzanalyse. Hierzu lässt man jeweils einen Datenpunkt bei der Varianzanalyse weg und berechnet für die restlichen Datenpunkte die abhängige Variable. Anschließend bildet man die Differenz zu der aus dem Gesamtdatensatz abgeleiteten abhängigen Variablen, quadriert die Einzelwerte und summiert sie auf. Nach einer Normierung erhält man die Cook-Distanz, die man dann für jeden Datenpunkt in einer Grafik darstellt.

Die 4 diagnostischen Plots in Abb. 2.5-7 zeigen, dass die S-Residuen der für pH und  $C_{org}$  abgeleiteten Isotherme eine weitgehend konstante, standortspezifische Varianz aufweisen und annähernd normal verteilt sind. In Anbetracht dieser Ergebnisse erscheint eine Varianzanalyse der S-Residuen trotz des sehr weiten Spektrums an Daten und Böden, die in die Ableitung der Isothermen eingeflossen sind, gerechtfertigt.

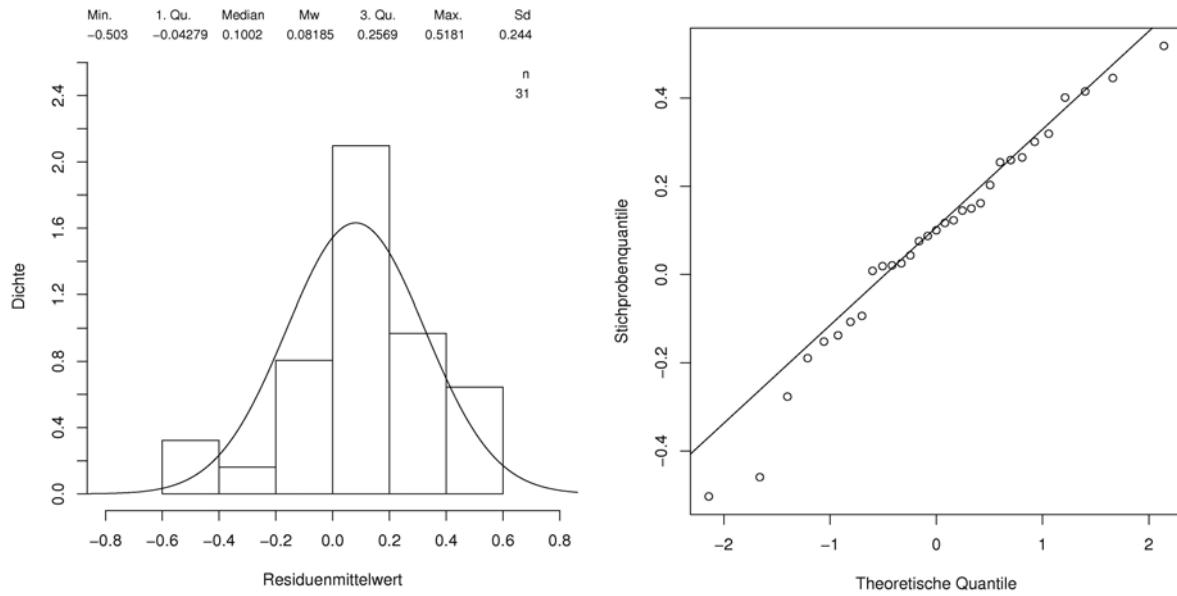
Das Ergebnis der Varianzanalyse zeigt Tab. 2.5-3. Aus dem F-Wert folgt, dass zum 1 % Niveau ein signifikanter Unterschied zwischen den standortspezifischen Mittelwerten besteht. Vergleicht man die Fehlerquadratsumme zwischen den Standorten mit der Fehlerquadratsumme innerhalb der Standorte, so ergibt sich, dass etwa 60 % der nicht erklärten Fehlervarianz am Standort realisiert sind und etwa 40 % zwischen den Standorten.

**Tab. 2.5-3:** Ergebnisse der Varianzanalyse der standortspezifischen S--Residuen für die aus pH und  $C_{org}$  abgeleitete Cd-Isotherme.

	Freiheits- grade	Quadrat- summe	Mittlere Quadrat- summe	F-Wert	Pr(>F)
zwischen den Standorten	30	37.7859	1.2595	17.0528	0.0000
am Standort	654	48.3049	0.0739		

Eine Modellierung der Sickerwasserkonzentration im Rahmen einer Prognose wird in etwa im gleichen Maßstab wie der einer BDF durchgeführt. Die *nicht erklärte Fehlervarianz am Standort* muss daher bei der Simulation in der Dimension Variabilität berücksichtigt werden. Die *nicht erklärte Varianz zwischen den Standorten* wird dagegen in der Dimension Unsicherheit berücksichtigt. Bei der Aggregation der berechneten lokalen Konzentrationen zu flächengemittelten Konzentrationen an einem Standort beeinflusst die standortspezifische Unsicherheit der Isotherme also lediglich die Lage der flächengemittelten Konzentrationen, nicht aber deren Unsicherheit. Diese wird lediglich durch die nicht erklärte Fehlervarianz zwischen den Standorten bestimmt.

Ein erwartungstreuer Schätzer für die nicht erklärte Varianz am Standort ist die mittlere Fehlerquadratsumme des Fehlers am Standort (standortspezifischer Fehler). Wie in den diagnostischen Plots gezeigt, ist der standortspezifische Fehler annähernd normal verteilt mit der Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme als Standardabweichung. Dieser Zusammenhang erlaubt eine relativ simple Generierung des standortspezifischen Fehlers. Offen bleibt die Frage, wie die standortspezifischen Mittelwerte verteilt sind und generiert werden können. Hierzu ist in Abb. 2.5-8 zum einen ein Histogramm der standortspezifischen Residuenmittelwerte mit angepasster Normalverteilung dargestellt, zum anderen eine Quantil-Quantil-Grafik zur Überprüfung auf Abweichungen von der Normalverteilung. Das Histogramm weist eine leichte Asymmetrie auf, die sich auch im Quantil-Quantil-Plot zeigt. Mit der Standardabweichung der Residuen am Standort sowie den Verteilungsparametern der Residuenmittelwerte liegen die Informationen vor, die man zur Generierung von K-Profilen an dem in Abschnitt 2.5.3.1 beschriebenen Standort im Rahmen einer Prognoserechnung benötigt. Tab. 2.5-4 zeigt die entsprechenden Isothermeninformationen.



**Abb. 2.5-8:** Histogramm und Quantil-Quantil Plot der standortspezifischen Residuenmittelwerte für die aus pH und  $C_{org}$  abgeleitete Cd-Isotherme.

**Tab. 2.5-4:** Cd-Isothermenparameter der an pH und  $C_{org}$  abgeleiteten Isotherme.

$c(C_{org})$	$a(H^+)$	n	$\log_{10}(k^*)$	Fehler am Standort	
				$(\varepsilon_1)$	Standardabweichung
Cd	0.667	-0.505	0.807	-0.314	0.2718
				Fehler zw. den Standorten ( $\varepsilon_2$ )	
				Mittelwert	Standardabweichung
				0.08185	0.244

### 2.5.3.3 Generierung der K-Profile

Zur Berücksichtigung des Restfehlers muss die substratübergreifende Sorptionsisotherme um zwei Fehlerterme erweitert werden. Für die in Tab. 2.5-4 angegebenen Isothermenparameter ändert sich die bisherige Form der Isotherme in

$$\log S = \log K^* + a \cdot pH + c \cdot \log(C_{org}) + n \cdot \log(C) + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (2.5-13)$$

Hierbei ist  $\varepsilon_1$  der Anteil des Restfehlers am Standort und  $\varepsilon_2$  der Anteil des Restfehlers zwischen den Standorten. Delogarithmiert man und löst die Gleichung nach  $K$  auf, erhält man

$$K = K^* \cdot H^a \cdot C_{org}^c \cdot 10^{\varepsilon_1} \cdot 10^{\varepsilon_2} \quad (2.5-14)$$

Bei der Berechnung von  $K$ -Profilen aus den in Abschnitt 2.5.3.1 beschriebenen Realisationen der sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften müssen damit zusätzlich noch die Fehleranteile  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  berücksichtigt werden. Fehlerterm  $\varepsilon_1$  ist der Anteil des Restfehlers, der im Bereich des Prognosemaßstabs – also am Standort variiert. Fasst man ihn als räumlich variablen Teil der Unsicherheit auf, so liegt es nahe,  $\varepsilon_1$  in der statistischen Dimension Variabilität im Rahmen seiner in Tab. 2.5-4 angegebenen Verteilung zu variieren.

Genau wie die räumliche Variabilität der sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften hat  $\varepsilon_1$  lediglich Einfluss auf die Höhe flächengemittelter Konzentrationen, nicht aber auf deren Unsicherheit.

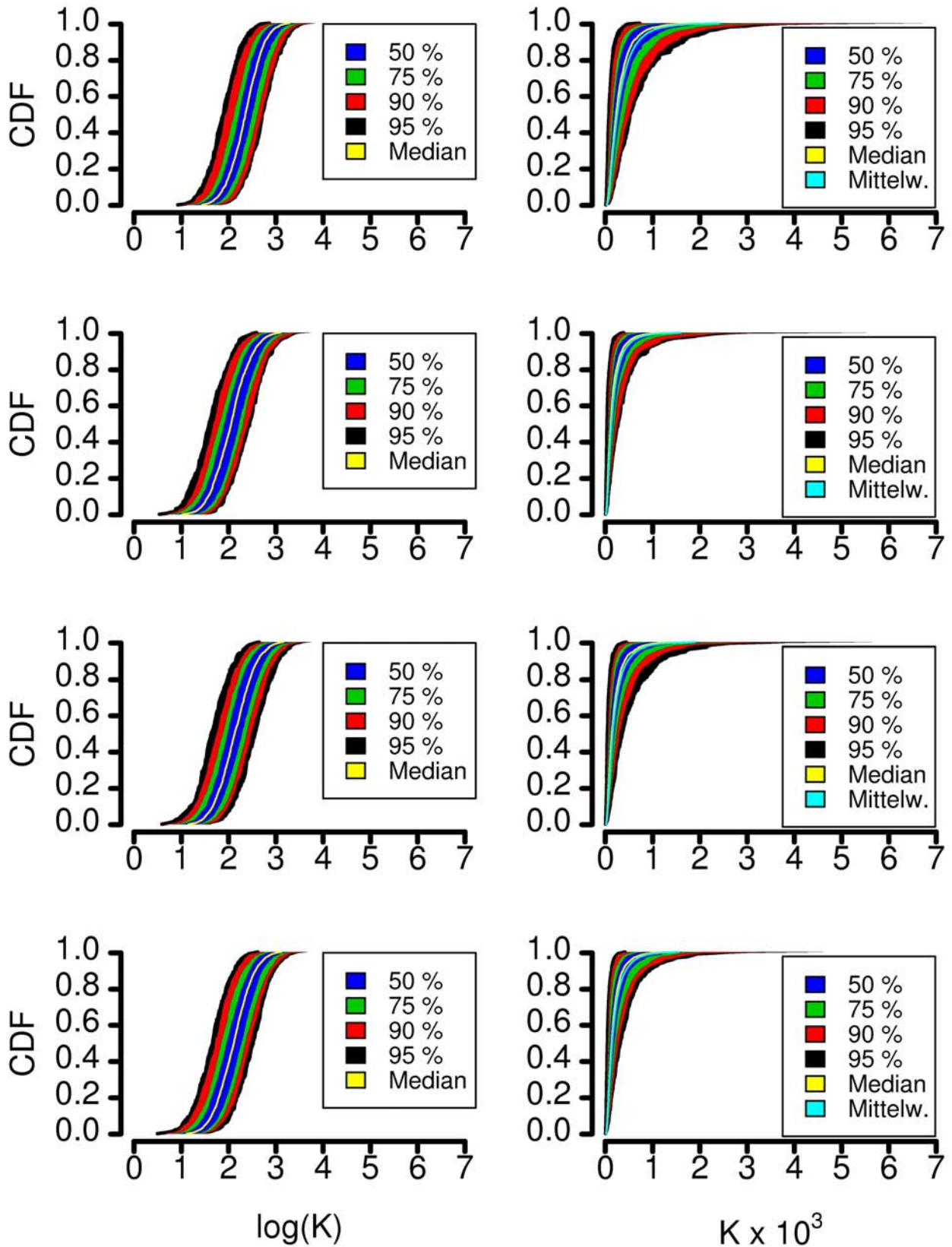
Fehlerterm  $\varepsilon_2$  ist hingegen der Anteil des Restfehlers, der zwischen einzelnen Standorten auftritt. Für einen unbekanntem Standort beschreibt die Verteilung von  $\varepsilon_2$  die mögliche systematische Abweichung der lokalen substratübergreifenden Sorptionsisotherme von der auf der nationalen Skala abgeleiteten Pedotransferfunktion. Der Fehler  $\varepsilon_2$  ist damit eine zusätzliche Quelle von Unsicherheit in der Vorhersage der mittleren Adsorption an einem Standort, weshalb  $\varepsilon_2$  entsprechend seiner Verteilung aus Tab. 2.5-4 in der Dimension Unsicherheit variiert werden muss. Dieser Anteil der nicht erklärten Restvarianz hat - wie die Unsicherheit in der Kenntnis der räumlichen Variabilität - Einfluss auf die Sicherheit flächengemittelter Konzentrationen.

Für die Berechnung von  $K$ -Profilen aus den in Abschnitt 2.5.3.1 beschriebenen Daten bedeutet dies, dass man für jede der  $L$  Realisationen in der Dimension Variabilität den Fehler  $\varepsilon_1$  entsprechend seiner Verteilung zufällig über alle Profile und deren Horizonte variieren lässt,  $\varepsilon_2$  hingegen für jede Realisation nur einmal zufällig entsprechend seiner Verteilung variiert.

Für die ersten vier Profiltiefen aus Tab. 2.5-1 zeigt Abb. 2.5-9 die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der berechneten  $K$ -Werte für  $L \times k$  (200 x 200) Bodensäulen. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der restlichen Tiefen sind in Abb. A1-10 bis A1-12 in Anhang A1 dargestellt. Im Vergleich zu den Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften ist die Unsicherheit hier die Summe aus Unsicherheit bezüglich der Variabilität der Bodeneigenschaften und Unsicherheit aufgrund der nicht erklärten Restvarianz zwischen den Standorten. Sie hat daher bei den  $K$ -Werten einen größeren Anteil an der Gesamtvarianz als bei den sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften (Abb. 2.5-4).

Die  $K$ -Werte, die man nach Umrechnung der Profilinformatoren mit Hilfe der substratübergreifenden Isotherme erhält, erlauben eine Berücksichtigung räumlich variabler und unsicherer Sorption über die gesamte Profiltiefe im Rahmen einer 2D Monte-Carlo Simulation des Transports.





**Abb. 2.5-9:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten  $K$ -Werte (als  $\log(K)$  bzw. als  $K$ -Wert) für die ersten 4 Tiefen (0–30, 30–40, 40–50 und 50–60 cm), von oben nach unten mit zunehmender Tiefe.



#### 2.5.3.4 Berücksichtigung von Bodenwassergehalt und Sickerwasserrate für die Modellierung

Wie bereits in Kap. 2.5.1 ausgeführt, ist die Transportsimulation der betrachteten anorganischen Stoffe robust gegenüber Ungenauigkeiten bei der Simulation des Wasserhaushalts, so dass anstelle einer räumlich und zeitlich hoch auflösenden Beschreibung der Wasserhaushaltsdynamik stationäre Wasserflüsse und konstante Wassergehalte zugrunde gelegt werden können (Stöfen, 2005). Als Randbedingung für standortspezifische Simulationen werden deshalb einfache Verfahren zur Berücksichtigung des Bodenwassergehaltes und zur Ermittlung von Sickerwasserraten für die standörtlichen Klima-, Boden- und Nutzungsbedingungen genutzt:

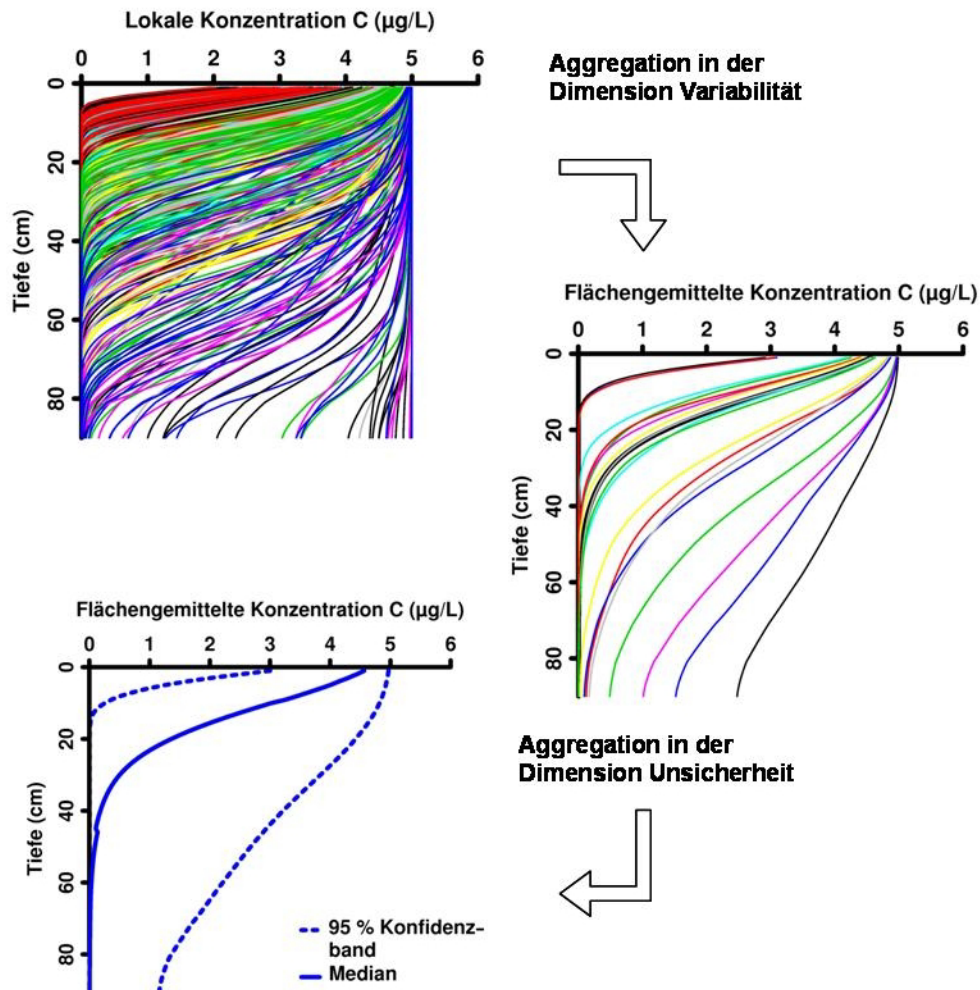
- Wenn für die Modellierung im Rahmen der Sickerwasserprognose keine gemessenen Wassergehalte von der Bodenoberfläche bis zum Grundwasserspiegel als Basis für die Verlagerungsprognose in der ungesättigten Zone vorliegen, werden für die Wassergehalte der verschiedenen Bodenhorizonte die in der „Methodendokumentation Bodenkunde“ (Ad-hoc AG Boden, 2000, 2004) aufgeführten Wassergehalte bei Feldkapazität zu Grunde gelegt. Sensitivitätsanalysen haben gezeigt, dass diese Parametrisierung hinreichend genau ist.
- Der stationäre Wasserfluss für die Transportprognose kann mit Hilfe des TUB-BGR-Verfahrens (Wessolek et al., 2004; Ad-Hoc AG Boden, 2004) ermittelt werden. Das Verfahren berechnet die langjährige mittlere Sickerwasserrate für verschiedene Nutzungsbedingungen aus leicht zugänglichen Boden-, Grundwasserstands- und Klimadaten mittels Regressionsgleichungen. Eine Über- oder Unterschätzung in der Höhe der Sickerwasserrate hat zur Folge, dass Schadstoffe entsprechend früher bzw. später am Ort der Beurteilung eintreffen. Der Einfluss auf die Höhe der berechneten Schadstoffkonzentrationen am Ort der Beurteilung ist jedoch nur gering.

#### 2.5.3.5 Modellierung des Transports

Die Herangehensweise bei der Berechnung flächengemittelter Stoffkonzentrationen zur Bewertung eines Standortes nach BBodSchV ist in Abb. 2.5-10 skizziert. Für jedes nach der in 2.5.3.3 beschriebenen Methode generierte K-Profil wird das Transportmodell SEFAH für eine gegebene Rand- und Anfangsbedingung gerechnet. Variabilität und Unsicherheit eines Standortes manifestieren sich allein in der Variation der zuvor berechneten K-Werte. Weitere zur Modellierung benötigte Eingangsgrößen wie z.B. der Dispersionskoeffizient oder der Wassergehalt sind über alle Transportsimulationen konstant.

In Abb. 2.5-10 werden in einem ersten Schritt für jede der L Realisationen mit jeweils k Bodensäulen, k lokale Verlagerungsprofile (hier der Lösungskonzentration C) zum Zeitpunkt X = 100 Jahre berechnet. Um die Grafik überschaubar zu halten wurden L und k auf 20 reduziert. Man erhält in diesem Fall  $20 \times 20 = 400$  Verlagerungsprofile, wobei die Profile jeweils einer Realisation in Abb. 2.5-10 farblich einheitlich gehalten sind. Ein derartiges Profilenensemble beschreibt die lokalen durch räumliche Variabilität bedingten Verlagerungsprofile, welche aus einer am Standort möglichen Realisation der sorptionsbestimmenden Eigenschaften resultieren.

In einem zweiten Schritt werden die 20 lokalen Verlagerungsprofile jeweils einer Realisation räumlich (in der Dimension Variabilität) aggregiert. Übrig bleiben 20 unterschiedliche flächengemittelte Verlagerungsprofile, deren Ausprägung die Sicherheit der Prognose widerspiegelt.



**Abb. 2.5-10:** Schematische Darstellung der Aggregationsschritte zur Quantifizierung der Verteilung flächengemittelter Verlagerungsprofile anhand lokaler (durch räumliche Variabilität und Unsicherheit bestimmte) Profile.

Eine weitere Aggregation im Wahrscheinlichkeitsraum (in der Dimension Unsicherheit) erlaubt es, das Ausmaß der Unsicherheit zu quantifizieren – hier in Form des Medians und des 95% Konfidenzintervalls der Verlagerungsprofile. Diese Darstellung, die analog auch für Profile der Festphasenkonzentration oder für Durchbruchkurven erstellt werden kann, erlaubt eine Bewertung der Situation nach BBodSchV am Ort der Beurteilung. Nimmt man zum Beispiel an, dass der Ort der Beurteilung in 60 cm Tiefe liegt, so ergibt eine Auswertung der Ergebnisgrafik in Abb. 2.5-10, dass in dieser Tiefe zum Zeitpunkt X die flächengemittelte Lösungskonzentration C einen Wert von 2.2 µg/L in 97.5 % der aufgrund von Unsicherheit und Variabilität denkbaren Fälle nicht überschreitet. Inwiefern eine derartige stochastische Aus-

sage im Bezug auf singuläre Vorsorge- oder Prüfwerte der BBodSchV zu bewerten ist, bleibt natürlich offen. Allerdings spiegelt sich in dieser Aussage wider, dass im Rahmen von Vorfelduntersuchungen immer mit Unsicherheiten bezüglich der Kenntnis der transportbestimmenden Einflussgrößen - insbesondere der räumlichen Variabilität – zu rechnen ist.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Charakterisierung der Bodenmaterialien

Wesentliche Voraussetzung für die Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen mittels multipler Regressionsanalyse ist ein Mindestmaß an Variabilität bezüglich der Sorptionseigenschaften sowie der sorptionsbestimmenden Bodenkenngrößen innerhalb des Probenkollektivs. Gleichzeitig wird der Anspruch erhoben, ein deutschlandweit anwendbares Prognosemodell zu erstellen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, beinhaltet das Probenkollektiv Bodenproben, die die für Deutschland zu erwartende Spannweite an Standortbedingungen, Ausgangsgesteinen und der stofflichen Zusammensetzung weitestgehend erfasst.

Aus Abb. 3.1-1 ist ersichtlich, dass das erfasste Korngrößenspektrum den gesamten Bereich möglicher Sand- und Schluffgehalte abdeckt. Der Bereich sehr hoher Tongehalte sowie der mittlerer Tongehalte bei gleichzeitig hohen Sandgehalten wird von den Bodenproben nicht erfasst. Dies liegt an der räumlich geringen Verbreitung von Böden mit entsprechender Textur. Insgesamt entspricht die dargestellte Verteilung weitgehend der von Auswertungen hinsichtlich der Verteilung und Spannweite der Korngrößensklassen Ton, Schluff und Sand in Oberböden im bundesweiten Maßstab (Tab. 3.1-1). Entsprechende deutschlandweite Repräsentanzanalysen von Unterböden bestehen derzeit noch nicht. Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass sich an einem gegebenen Standort die Textur von Ober- und Unterböden derart unterscheiden, dass mit grundlegend unterschiedlichen Verteilungen zu rechnen ist, so dass dieser Vergleich dennoch Rückschlüsse auf die Repräsentanz zumindest hinsichtlich des erfassten Korngrößenspektrums zulässt. Die Verteilung und Spannweite anderer sorptionsrelevanter Bodenkenngrößen fasst Tab. 3.1-2 zusammen.

In Tab. 3.1-3 sind die statistischen Kennwerte für die königswasserlöslichen Elementgehalte zusammengestellt. Demnach lässt sich das ausgewählte Probenkollektiv überwiegend der Grundgesamtheit diffus-ubiquitär belasteter Böden zuordnen. Differenziert man die 90. Perzentilwerte nach Bodenartenhauptgruppen (hier nicht dargestellt), liegen diese alle unterhalb der Vorsorgewerte nach Anhang 2 BBodSchV (BGBl. 1, 1999). Einzelne höhere Werte entstammen Auenstandorten sowie Knickmarschen.

Die elementspezifische Verteilung und Spannweite der für die Freundlich-Gleichung abgeleiteten Sorptionsparameter ist in Tab. 3.1-4 dargestellt.

Die unterschiedlichen Bodenkenngrößen sind teilweise eng miteinander korreliert. So sind insbesondere die Beziehung zwischen pH (H<sub>2</sub>O) und pH (CaCl<sub>2</sub>) sowie die Beziehungen der Bodenkenngrößen log Ton zu log KAK<sub>eff</sub>, log BET, log Fe<sub>Kw</sub>, log Mn<sub>Kw</sub> und log Al<sub>Kw</sub> untereinander zumeist durch hohe Korrelationskoeffizienten auf hohem Signifikanzniveau gekennzeichnet (Tab. 3.1-5). Um Kollinearitätsprobleme bei der Ableitung von substratübergreifenden Sorptionsisothermen mittels linearer multipler Regression zu vermeiden, wurden nur Bodenkenngrößen in die Berechnungen einbezogen, die untereinander Korrelationskoeffizienten von < 0.7 aufweisen.

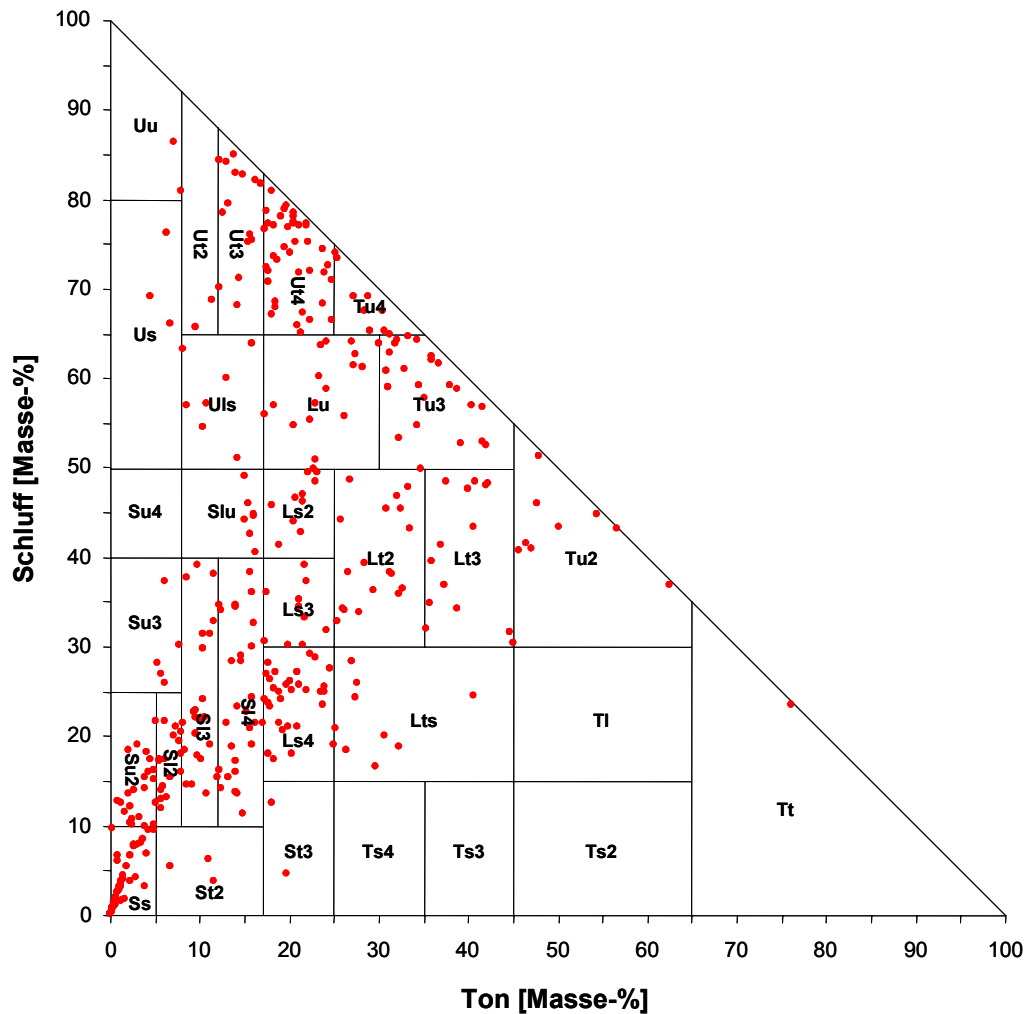


Abb. 3.1-1: Erfasstes Korngrößenspektrum.

Tab. 3.1-6 fasst das Ergebnis der bivariaten Korrelationen zwischen den Sorptionsparametern ( $\log K$ ,  $n$ ) und den unterschiedlichen Bodenkenngößen zusammen. Es fällt auf, dass insbesondere bei den  $\log K$ -Werten der Elemente Cd und Zn, aber auch bei den Elementen Ni, Pb und Mo eine vergleichsweise enge Beziehung zum pH ( $\text{CaCl}_2$ ) sowie zu  $\log \text{KAK}_{\text{eff}}$  und/oder  $\log \text{BET}$  besteht. Weiterhin fällt auf, dass die Beziehung der Sorptionsparameter der meisten dieser Elemente zu  $\log \text{Mn}_{\text{Ox}}$  wesentlich stärker ausgeprägt ist als die zu  $\log \text{Fe}_{\text{Ox}}$ . Die  $\log K$ -Werte von Cu und insbesondere Cr stehen demgegenüber zu keiner der ermittelten Bodenkenngößen in Beziehung.

Der Freundlich-Exponent weist zumeist keine Beziehung zu den Bodenkenngößen auf. Lediglich bei Cu, Zn und Mo ist eine schwache Beziehung zu den pH-Werten und/oder zu den Kohlenstofffraktionen erkennbar.

**Tab. 3.1-1:** Verteilung und Spannweite von Korngrößenfraktionen in den im Projekt untersuchten Bodenproben (SiWaP) im Vergleich zu bundesweiten Auswertungen an Oberböden (D) nach Utermann et al. (1999). Angaben in Masse-%.

		N	Mittel	Perzentile					Spannweite *
				5	25	50	75	95	
Ton	D	7442	15.2	0.0	8.0	14.0	20.4	33.8	33.8
	SiWaP	385	17.5	0.4	6.9	17.2	24.3	40.5	40.1
Schluff	D	7442	44.8	0.0	25.2	45.0	66.0	81.8	81.8
	SiWaP	385	36.5	1.4	16.3	32.1	59.0	77.4	76.1
Sand	D	7442	34.7	0.0	9.8	27.6	59.0	83.0	83.0
	SiWaP	385	46.0	1.6	11.9	48.2	73.7	98.1	96.5

\* Differenz zwischen 5. und 95. Perzentil

**Tab. 3.1-2:** Verteilung und Spannweite sorptionsrelevanter Bodenkenngößen.

	N	Perzentile			Spannweite <sup>1)</sup>
		5	50	95	
Ton [Masse-%]	385	0.4	17.2	40.5	40.1
KAK <sub>eff</sub> <sup>2)</sup> [mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> ]	388	9	85	285	277
spez. Oberfl. [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	106	0.9	16.0	50.7	49.8
pH (H <sub>2</sub> O)	388	4.7	6.6	7.9	3.2
pH (CaCl <sub>2</sub> )	388	4.1	5.8	7.3	3.2
el. Leitf. [μS cm <sup>-1</sup> ]	388	18	58	262	243
C <sub>ges</sub> <sup>3)</sup> [Masse-%]	388	0.1	0.4	4.1	4.1
C <sub>org</sub> <sup>3)</sup> [Masse-%]	388	0	0.3	2.9	2.9
Fe <sub>ox</sub> <sup>4)</sup> [mg kg <sup>-1</sup> ]	388	116	1821	8717	8601
Mn <sub>ox</sub> <sup>4)</sup> [mg kg <sup>-1</sup> ]	385	4	231	1088	1084
Al <sub>ox</sub> <sup>4)</sup> [mg kg <sup>-1</sup> ]	388	138	760	3139	3001
Fe <sub>kw</sub> <sup>5)</sup> [mg kg <sup>-1</sup> ]	388	1970	14886	40221	38251
Mn <sub>kw</sub> <sup>5)</sup> [mg kg <sup>-1</sup> ]	388	24	316	1518	1494
Al <sub>kw</sub> <sup>5)</sup> [mg kg <sup>-1</sup> ]	388	1952	12488	32807	30856

<sup>1)</sup> Differenz zwischen 5. und 95. Perzentil

<sup>2)</sup> Summe an austauschbarem Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Al und H

<sup>3)</sup> Gesamt- bzw. organischer Kohlenstoff

<sup>4)</sup> Oxalatlösliches Fe, Mn bzw. Al

<sup>5)</sup> Königswasserlösliches Fe, Mn bzw. Al

Ein erheblicher Teil der für Co ermittelten Sorptionsisothermen weist eine sehr geringe Steigung auf. Bei den betreffenden Proben wird darüber hinaus häufig beobachtet, dass die Isothermen im niedrigen Konzentrationsbereich eine extrem geringe Steigung aufweisen, wäh-

rend mit zunehmender Konzentration eine Steigungszunahme festgestellt wird. Analog zu Ni (vgl. Kap. 2.3.3.1) ist zu vermuten, dass die EDTA-Extraktion den nativ sorbierten Stoffgehalt zumindest teilweise deutlich überschätzt und dadurch zu unplausiblen Abhängigkeiten zwischen der gelösten und sorbierten Stoffmenge v. a. bei niedrigen Lösungskonzentrationen führt. Im Rahmen dieses Vorhabens war es aus zeitlichen und kapazitären Gründen nicht möglich, weiterführende Untersuchungen zur Klärung möglicher Ursachen oder zur methodischen Optimierung der Bestimmung des nativ sorbierten Stoffgehaltes durchzuführen. Aufgrund dieser Unsicherheiten wurde die Ableitung von substratübergreifenden Sorptionsisothermen für Co nicht weiter verfolgt.

Tab. 3.1-3: Verteilung und Spannweite der königswasserlöslichen Spurenelementgehalte.

		N	Minimum	Maximum	Perzentile			
					25.	50.	75.	90.
<b>Cd</b>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	388	0,044	5,308	0,053	0,100	0,191	0,290
<b>Co</b>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	388	0,50	67,79	2,94	6,56	10,25	15,24
<b>Cr</b>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	388	0,94	265,91	10,47	21,54	34,77	48,99
<b>Cu</b>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	388	0,56	120,54	5,60	10,58	16,53	25,03
<b>Mo</b>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	388	0,065	2,700	0,172	0,282	0,410	0,625
<b>Ni</b>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	388	0,25	178,02	6,67	16,77	26,85	39,41
<b>Pb</b>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	388	0,95	132,82	7,25	11,44	18,75	31,41
<b>Sb</b>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	388	0,036	4,178	0,018	0,093	0,370	0,784
<b>Tl</b>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	388	0,022	0,778	0,062	0,111	0,155	0,225
<b>Zn</b>	[mg kg <sup>-1</sup> ]	388	1,47	528,19	24,48	41,14	72,42	101,77

**Tab. 3.1-4:** Verteilung und Spannweite der Sorptionsparameter. K = Freundlich-Koeffizient, n = Freundlich-Exponent, N = Stichprobenumfang.

	N	Perzentile			Spannweite *
		5	50	95	
<b>log K Cd</b> [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ]	341	0.95	2.43	3.54	2.59
<b>log K Cr</b> [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ]	290	1.81	2.90	3.88	2.07
<b>log K Cu</b> [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ]	322	1.86	2.67	3.78	1.91
<b>log K Ni</b> [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ]	339	1.15	2.37	3.27	2.12
<b>log K Pb</b> [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ]	271	2.81	4.06	5.01	2.20
<b>log K Zn</b> [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ]	315	1.65	3.03	4.39	2.74
<b>log K Tl</b> [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ]	327	1.57	2.62	4.00	2.43
<b>log K Co</b> [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ]	303	1.55	3.27	4.22	2.66
<b>log K Sb</b> [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ]	332	0.73	1.50	2.72	1.99
<b>log K Mo</b> [ $\mu\text{g}^{1-n} \text{l}^n \text{kg}^{-1}$ ]	319	0.90	1.98	3.84	2.94
<b>n Cd</b> [-]	341	0.69	0.85	1.01	0.32
<b>n Cr</b> [-]	290	0.64	0.97	1.46	0.81
<b>n Cu</b> [-]	322	0.56	1.06	1.51	0.95
<b>n Ni</b> [-]	339	0.59	0.81	0.98	0.39
<b>n Pb</b> [-]	271	0.46	0.66	1.01	0.55
<b>n Zn</b> [-]	315	0.39	0.59	0.85	0.46
<b>n Tl</b> [-]	327	0.80	0.95	1.12	0.32
<b>n Co</b> [-]	303	0.27	0.51	0.78	0.51
<b>n Sb</b> [-]	332	0.71	0.89	1.04	0.33
<b>n Mo</b> [-]	319	0.49	0.74	0.91	0.42

\* Differenz zwischen 5. und 95. Perzentil

In den folgenden Kapiteln wird versucht, mittels multipler linearer Regressionsrechnungen mit unterschiedlichen Konstellationen von Eingangsgrößen sowie durch Betrachtung unterschiedlicher Proben-Teilkollektive die Güte der Schätzung von Sorptionsparametern zu verbessern.



Tab. 3.1-5: Korrelationskoeffizienten (r nach Pearson) der Beziehungen zwischen Bodenkenngrößen. Rot:  $r \geq 0.7$ , blau:  $0.5 \leq r < 0.7$ .

	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (CaCl <sub>2</sub> )	log Lf	log C <sub>ges</sub>	log C <sub>org</sub>	log Fe <sub>ox</sub>	log Mn <sub>ox</sub>	log Al <sub>ox</sub>	log BET	log KAK <sub>eff</sub>	log Fe <sub>kw</sub>	log Mn <sub>kw</sub>	log Al <sub>kw</sub>
log Ton	0.203 <sup>***</sup>	0.308 <sup>***</sup>	0.411 <sup>***</sup>	0.307 <sup>***</sup>	0.289 <sup>***</sup>	0.592 <sup>***</sup>	0.586 <sup>***</sup>	0.268 <sup>***</sup>	0.835 <sup>***</sup>	0.806 <sup>***</sup>	0.799 <sup>***</sup>	0.695 <sup>***</sup>	0.837 <sup>***</sup>
pH (H <sub>2</sub> O)		0.911 <sup>***</sup>	0.428 <sup>***</sup>	0.230 <sup>***</sup>	0.107 <sup>*</sup>	0.028 <sup>ns</sup>	0.281 <sup>***</sup>	-0.231 <sup>***</sup>	-0.064 <sup>ns</sup>	0.397 <sup>***</sup>	0.128 <sup>*</sup>	0.244 <sup>***</sup>	0.089 <sup>ns</sup>
pH (CaCl <sub>2</sub> )			0.561 <sup>***</sup>	0.300 <sup>***</sup>	0.189 <sup>***</sup>	0.130 <sup>*</sup>	0.368 <sup>***</sup>	-0.208 <sup>***</sup>	0.077 <sup>ns</sup>	0.523 <sup>***</sup>	0.224 <sup>***</sup>	0.353 <sup>***</sup>	0.193 <sup>***</sup>
log Lf				0.597 <sup>***</sup>	0.551 <sup>***</sup>	0.290 <sup>***</sup>	0.318 <sup>***</sup>	0.051 <sup>ns</sup>	0.186 <sup>ns</sup>	0.595 <sup>***</sup>	0.241 <sup>***</sup>	0.403 <sup>***</sup>	0.246 <sup>***</sup>
log C <sub>ges</sub>					0.983 <sup>***</sup>	0.355 <sup>***</sup>	0.376 <sup>***</sup>	0.300 <sup>***</sup>	-0.138 <sup>ns</sup>	0.452 <sup>***</sup>	0.171 <sup>**</sup>	0.383 <sup>***</sup>	0.242 <sup>***</sup>
log C <sub>org</sub>						0.435 <sup>***</sup>	0.384 <sup>***</sup>	0.396 <sup>***</sup>	-0.139 <sup>ns</sup>	0.404 <sup>***</sup>	0.151 <sup>**</sup>	0.378 <sup>***</sup>	0.238 <sup>***</sup>
log Fe <sub>ox</sub>							0.620 <sup>***</sup>	0.461 <sup>***</sup>	0.617 <sup>***</sup>	0.521 <sup>***</sup>	0.679 <sup>***</sup>	0.711 <sup>***</sup>	0.639 <sup>***</sup>
log Mn <sub>ox</sub>								0.235 <sup>***</sup>	0.546 <sup>***</sup>	0.627 <sup>***</sup>	0.552 <sup>***</sup>	0.895 <sup>***</sup>	0.569 <sup>***</sup>
log Al <sub>ox</sub>									0.279 <sup>**</sup>	0.146 <sup>**</sup>	0.284 <sup>***</sup>	0.271 <sup>***</sup>	0.467 <sup>***</sup>
log BET										0.750 <sup>***</sup>	0.836 <sup>***</sup>	0.687 <sup>***</sup>	0.850 <sup>***</sup>
log KAK <sub>eff</sub>											0.650 <sup>***</sup>	0.664 <sup>***</sup>	0.702 <sup>***</sup>
log Fe <sub>kw</sub>												0.711 <sup>***</sup>	0.899 <sup>***</sup>
log Mn <sub>kw</sub>													0.698 <sup>***</sup>

Signifikanzniveau: 0.05 (\*), 0.01 (\*\*), 0.001 (\*\*\*); ns = nicht signifikant

Tab. 3.1-6: Korrelationskoeffizienten (r nach Pearson) der Beziehungen zwischen den Sorptionsparametern und Bodenkenngrößen. Rot:  $r \geq 0.7$ , blau:  $0.5 \leq r < 0.7$ .

	log Ton	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (CaCl <sub>2</sub> )	log Lf	log C <sub>ges</sub>	log C <sub>org</sub>	log Fe <sub>ox</sub>	log Mn <sub>ox</sub>	log Al <sub>ox</sub>	log BET	log KAK <sub>eff</sub>	log Fe <sub>kw</sub>	log Mn <sub>kw</sub>	log Al <sub>kw</sub>
log K Cd	0.523 <sup>***</sup>	0.678 <sup>***</sup>	0.810 <sup>***</sup>	0.568 <sup>***</sup>	0.519 <sup>***</sup>	0.475 <sup>***</sup>	0.411 <sup>***</sup>	0.620 <sup>***</sup>	0.080 <sup>ns</sup>	0.325 <sup>**</sup>	0.757 <sup>***</sup>	0.418 <sup>***</sup>	0.599 <sup>***</sup>	0.454 <sup>***</sup>
log K Cr	0.144 <sup>*</sup>	-0.009 <sup>ns</sup>	-0.050 <sup>ns</sup>	0.116 <sup>*</sup>	0.127 <sup>*</sup>	0.182 <sup>**</sup>	0.196 <sup>**</sup>	-0.125 <sup>*</sup>	0.064 <sup>ns</sup>	0.132 <sup>ns</sup>	0.015 <sup>ns</sup>	0.152 <sup>**</sup>	0.051 <sup>ns</sup>	0.116 <sup>*</sup>
log K Cu	0.413 <sup>***</sup>	0.216 <sup>***</sup>	0.246 <sup>***</sup>	0.110 <sup>*</sup>	0.021 <sup>ns</sup>	-0.031 <sup>ns</sup>	0.219 <sup>***</sup>	0.301 <sup>***</sup>	0.046 <sup>ns</sup>	0.567 <sup>***</sup>	0.435 <sup>***</sup>	0.422 <sup>***</sup>	0.332 <sup>***</sup>	0.409 <sup>***</sup>
log K Ni	0.540 <sup>***</sup>	0.636 <sup>***</sup>	0.742 <sup>***</sup>	0.523 <sup>***</sup>	0.494 <sup>***</sup>	0.436 <sup>***</sup>	0.394 <sup>***</sup>	0.618 <sup>***</sup>	0.045 <sup>ns</sup>	0.416 <sup>***</sup>	0.762 <sup>***</sup>	0.441 <sup>***</sup>	0.612 <sup>***</sup>	0.457 <sup>***</sup>
log K Pb	0.587 <sup>***</sup>	0.617 <sup>***</sup>	0.740 <sup>***</sup>	0.511 <sup>***</sup>	0.339 <sup>***</sup>	0.287 <sup>***</sup>	0.479 <sup>***</sup>	0.633 <sup>***</sup>	0.076 <sup>ns</sup>	0.503 <sup>***</sup>	0.689 <sup>***</sup>	0.560 <sup>***</sup>	0.647 <sup>***</sup>	0.533 <sup>***</sup>
log K Zn	0.383 <sup>***</sup>	0.751 <sup>***</sup>	0.849 <sup>***</sup>	0.522 <sup>***</sup>	0.457 <sup>***</sup>	0.427 <sup>***</sup>	0.343 <sup>***</sup>	0.512 <sup>***</sup>	0.083 <sup>ns</sup>	0.087 <sup>ns</sup>	0.595 <sup>***</sup>	0.311 <sup>***</sup>	0.486 <sup>***</sup>	0.326 <sup>***</sup>
log K TI	0.672 <sup>***</sup>	0.419 <sup>***</sup>	0.488 <sup>***</sup>	0.186 <sup>**</sup>	0.036 <sup>ns</sup>	-0.056 <sup>ns</sup>	0.339 <sup>***</sup>	0.495 <sup>***</sup>	0.006 <sup>ns</sup>	0.780 <sup>***</sup>	0.681 <sup>***</sup>	0.623 <sup>***</sup>	0.548 <sup>***</sup>	0.649 <sup>***</sup>
log K Sb	0.458 <sup>***</sup>	-0.480 <sup>***</sup>	-0.447 <sup>***</sup>	-0.192 <sup>***</sup>	-0.237 <sup>***</sup>	-0.201 <sup>***</sup>	0.348 <sup>***</sup>	0.117 <sup>*</sup>	0.223 <sup>***</sup>	0.709 <sup>***</sup>	0.243 <sup>***</sup>	0.588 <sup>***</sup>	0.260 <sup>***</sup>	0.539 <sup>***</sup>
log K Mo	0.193 <sup>**</sup>	-0.662 <sup>***</sup>	-0.668 <sup>***</sup>	-0.422 <sup>***</sup>	-0.405 <sup>***</sup>	-0.336 <sup>***</sup>	0.201 <sup>***</sup>	-0.016 <sup>ns</sup>	0.179 <sup>**</sup>	0.626 <sup>***</sup>	-0.103 <sup>ns</sup>	0.350 <sup>***</sup>	0.105 <sup>ns</sup>	0.302 <sup>***</sup>
n Cd	0.221 <sup>***</sup>	-0.305 <sup>***</sup>	-0.216 <sup>***</sup>	-0.013 <sup>ns</sup>	-0.073 <sup>ns</sup>	-0.065 <sup>ns</sup>	0.081 <sup>ns</sup>	-0.058 <sup>ns</sup>	-0.008 <sup>ns</sup>	0.127 <sup>ns</sup>	0.167 <sup>**</sup>	0.158 <sup>**</sup>	0.004 <sup>ns</sup>	0.174 <sup>**</sup>
n Cr	-0.171 <sup>**</sup>	-0.141 <sup>*</sup>	-0.142 <sup>*</sup>	-0.218 <sup>***</sup>	0.046 <sup>ns</sup>	0.056 <sup>ns</sup>	-0.149 <sup>*</sup>	-0.152 <sup>**</sup>	-0.044 <sup>ns</sup>	-0.325 <sup>**</sup>	-0.094 <sup>ns</sup>	-0.160 <sup>**</sup>	-0.210 <sup>***</sup>	-0.152 <sup>**</sup>
n Cu	0.275 <sup>***</sup>	0.581 <sup>***</sup>	0.671 <sup>***</sup>	0.448 <sup>***</sup>	0.528 <sup>***</sup>	0.491 <sup>***</sup>	0.216 <sup>***</sup>	0.385 <sup>***</sup>	0.067 <sup>ns</sup>	-0.228 <sup>*</sup>	0.463 <sup>***</sup>	0.163 <sup>**</sup>	0.367 <sup>***</sup>	0.218 <sup>***</sup>
n Ni	0.220 <sup>***</sup>	-0.129 <sup>*</sup>	-0.036 <sup>ns</sup>	0.097 <sup>ns</sup>	-0.007 <sup>ns</sup>	0.017 <sup>ns</sup>	0.069 <sup>ns</sup>	-0.013 <sup>ns</sup>	0.111 <sup>*</sup>	0.053 <sup>ns</sup>	0.214 <sup>***</sup>	0.135 <sup>*</sup>	0.042 <sup>ns</sup>	0.190 <sup>***</sup>
n Pb	0.009 <sup>ns</sup>	0.089 <sup>ns</sup>	0.077 <sup>ns</sup>	0.058 <sup>ns</sup>	0.355 <sup>***</sup>	0.395 <sup>***</sup>	0.096 <sup>ns</sup>	0.130 <sup>**</sup>	0.067 <sup>ns</sup>	-0.270 <sup>*</sup>	0.126 <sup>*</sup>	-0.086 <sup>ns</sup>	0.060 <sup>ns</sup>	-0.027 <sup>ns</sup>
n Zn	0.162 <sup>**</sup>	-0.542 <sup>***</sup>	-0.523 <sup>***</sup>	-0.161 <sup>**</sup>	-0.195 <sup>***</sup>	-0.169 <sup>**</sup>	0.042 <sup>ns</sup>	-0.133 <sup>**</sup>	-0.078 <sup>ns</sup>	0.406 <sup>***</sup>	0.036 <sup>ns</sup>	0.128 <sup>*</sup>	-0.028 <sup>ns</sup>	0.109 <sup>ns</sup>
n TI	0.197 <sup>***</sup>	0.120 <sup>*</sup>	0.158 <sup>**</sup>	0.237 <sup>***</sup>	0.171 <sup>**</sup>	0.193 <sup>**</sup>	0.020 <sup>ns</sup>	0.191 <sup>**</sup>	-0.159 <sup>**</sup>	-0.005 <sup>ns</sup>	0.273 <sup>***</sup>	0.111 <sup>*</sup>	0.166 <sup>**</sup>	0.108 <sup>ns</sup>
n Sb	0.388 <sup>***</sup>	0.210 <sup>***</sup>	0.262 <sup>***</sup>	0.446 <sup>***</sup>	0.274 <sup>***</sup>	0.285 <sup>***</sup>	0.228 <sup>***</sup>	0.283 <sup>***</sup>	0.012 <sup>ns</sup>	0.452 <sup>***</sup>	0.475 <sup>***</sup>	0.179 <sup>**</sup>	0.266 <sup>***</sup>	0.231 <sup>***</sup>
n Mo	0.058 <sup>ns</sup>	0.161 <sup>**</sup>	0.159 <sup>**</sup>	0.400 <sup>***</sup>	0.564 <sup>***</sup>	0.597 <sup>***</sup>	0.145 <sup>**</sup>	0.099 <sup>ns</sup>	0.228 <sup>***</sup>	-0.137 <sup>ns</sup>	0.176 <sup>**</sup>	-0.082 <sup>ns</sup>	0.043 <sup>ns</sup>	-0.001 <sup>ns</sup>

Signifikanzniveau: 0.05 (\*), 0.01 (\*\*), 0.001 (\*\*\*); ns = nicht signifikant

## 3.2 Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen

### 3.2.1 Gegenüberstellung der Auswertungsansätze

Der konzeptionelle Ansatz dieses Vorhabens erlaubt die Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen auf zwei unterschiedlichen Wegen (K- und S-Ansatz, s. Kap. 2.4.1). Beide Ansätze führen im Ergebnis zu einer Zerlegung von  $\log K$  in mehrere Terme, die unterschiedliche Bodenkenngrößen als Variablen beinhalten. Da beide Ansätze hinsichtlich der Art und Bedeutung sorptionsbestimmender Bodenkenngrößen zu ähnlichen Ergebnissen führen sollten, kann der Vergleich der Ergebnisse beider Auswertungsansätze zur Plausibilitätsprüfung herangezogen werden.

Zur Beurteilung, welches Verfahren zu bevorzugen ist, wurden nach Vorliegen der Analysergebnisse von ca. 230 Bodenproben in einer Zwischenauswertung substratübergreifende Sorptionsisothermen mit beiden Auswertungsansätzen berechnet und miteinander verglichen. Insbesondere die Daten der Korngrößenanalyse und der Karbonatbestimmung lagen zu diesem Zeitpunkt nur unvollständig vor, so dass als unabhängige Variablen die Bodenkenngrößen pH (CaCl<sub>2</sub>), elektr. Leitfähigkeit,  $KAK_{\text{eff}}$ ,  $C_{\text{ges}}$ , sowie die oxalatlöslichen Gehalte an Fe, Mn und Al betrachtet wurden. Der pH (CaCl<sub>2</sub>) wurde dem pH (H<sub>2</sub>O) vorgezogen, da ersterer zumeist deutlich stärker zur Erklärung der Variabilität von  $\log K$  bzw.  $\log S$  beiträgt als der pH (H<sub>2</sub>O) (s. Kap. 3.2.2.1). Die Bevorzugung der oxalatlöslichen gegenüber den königswasserlöslichen Fe-, Mn- und Al-Gehalten beruht v. a. auf der ausgeprägten Interkorrelation zwischen den königswasserlöslichen Fe-, Mn- und Al-Gehalten (vgl. Tab. 3.1-5).

Die Ergebnisse beider Auswertungsansätze wurden anhand der standardisierten Koeffizienten, dem adj.  $R^2$  des Regressionsmodells, dem Wert für  $\log K^*$  sowie der Beziehung zwischen gemessenem und dem mittels substratübergreifender Sorptionsisotherme berechneten  $\log S$  verglichen (Tab. 3.2-1). Als weiteres Kriterium wird der Vergleich des Koeffizienten für  $\log C$  (=Freundlich-Exponent  $n$ , S-Ansatz) mit dem Median von  $n$  (log K-Ansatz) herangezogen. Für den Vergleich wurden die standardisierten, d. h. Z-transformierten den nicht standardisierten Koeffizienten vorgezogen, da erstere den unterschiedlichen Größenordnungen und Einheiten der Bodenkenngrößen Rechnung tragen und daher für den qualitativen Vergleich zur Beurteilung der relativen Bedeutung der aufgenommenen Variablen geeigneter erscheinen. In Tab. 3.2-1 sind nur die Koeffizienten derjenigen Variablen aufgeführt, die das Regressionsmodell signifikant (Signifikanzniveau F-Test  $\leq 0.05$ ) verbessern und die einen gewissen Mindestbeitrag zur Erklärung der Varianz der abhängigen Variablen liefern, d. h. deren Wert  $> 0.1$  ist und deren Aufnahme das adj.  $R^2$  des Regressionsmodells um  $> 0.01$  verbessert.

Im S-Ansatz wird die Variabilität der sorbierten Stoffmenge erwartungsgemäß wesentlich durch die Variabilität der Lösungskonzentration bestimmt. Die Koeffizienten von  $\log C$  sind stets deutlich größer als die der im Regressionsmodell aufgenommenen Bodenkenngrößen.

Die dominierenden Bodenkenngrößen sind in beiden Auswertungsansätzen der pH (CaCl<sub>2</sub>) und die effektive Kationenaustauschkapazität ( $KAK_{\text{eff}}$ ). Dieses Ergebnis zeichnete sich bereits bei der Betrachtung der bivariaten Korrelationen zwischen  $\log K$  und den Bodenkenngrößen ab (s. Tab. 3.1-5) und entspricht aus fachlicher Sicht den Erwartungen. Das Sorptionsvermögen unterschiedlicher Substrate gegenüber Schwermetallen ist in starkem Maße pH-abhängig. Gegenüber kationisch vorliegenden Elementen steigt es i. d. R. mit steigendem pH-Wert, während es gegenüber Anionen in gleicher Richtung abnimmt. Aus diesem

Grund weisen die Koeffizienten des pH-Wertes bei den als Oxoanionen vorliegenden Elementen Sb und Mo negative Vorzeichen auf. Die Bedeutung von  $KAK_{\text{eff}}$  ergibt sich aus dem unmittelbaren Bezug zum Sorptionsvermögen von Bodenmaterialien.

Auffällig ist, dass bei Cr bei beiden Verfahren pH ( $\text{CaCl}_2$ ) und  $KAK_{\text{eff}}$  nicht aufgenommen wurden. Ansonsten werden mit beiden Verfahren die selben Bodenkenngrößen als erklärende Variablen identifiziert. Das negative Vorzeichen des Koeffizienten des oxalatlöslichen Mn ( $\log \text{Mn}_{\text{Ox}}$ ) kann anhand der Datenlage nicht erklärt werden. Es kann lediglich spekuliert werden, dass der Sorptionsprozess durch oberflächenkatalysierte Redoxprozesse beeinflusst wird, infolge derer Cr(III) an den Oberflächen von Mn-Oxiden zu Cr(VI) oxidiert wird, welches als Oxoanion eine gänzlich andere Sorptionscharakteristik aufweist als Cr(III). Dass derartige Oxidationsprozesse in Böden stattfinden können, belegen zahlreiche Untersuchungen anderer Autoren (Bartlett & James, 1979; Eary & Rai, 1987; Fendorf et al., 1993; Kotaš & Stasička, 2000).

Oxalatlösliches Al ( $\log \text{Al}_{\text{Ox}}$ ) wird nur bei Zn als erklärende Variable aufgenommen. Die geringe Bedeutung von  $\text{Al}_{\text{Ox}}$  liegt vermutlich darin begründet, dass diese Fraktion im Unterschied zu oxalatlöslichem Fe und Mn keine Fraktion mit bestimmten Eigenschaften repräsentiert.

Die Koeffizienten für die elektrische Leitfähigkeit sind, sofern diese als erklärende Variable aufgenommen wird, erwartungsgemäß stets negativ, da die Höhe der Sorption mit steigender Ionenstärke i. d. R. abnimmt (vgl. Kap. 2.3.3.3).

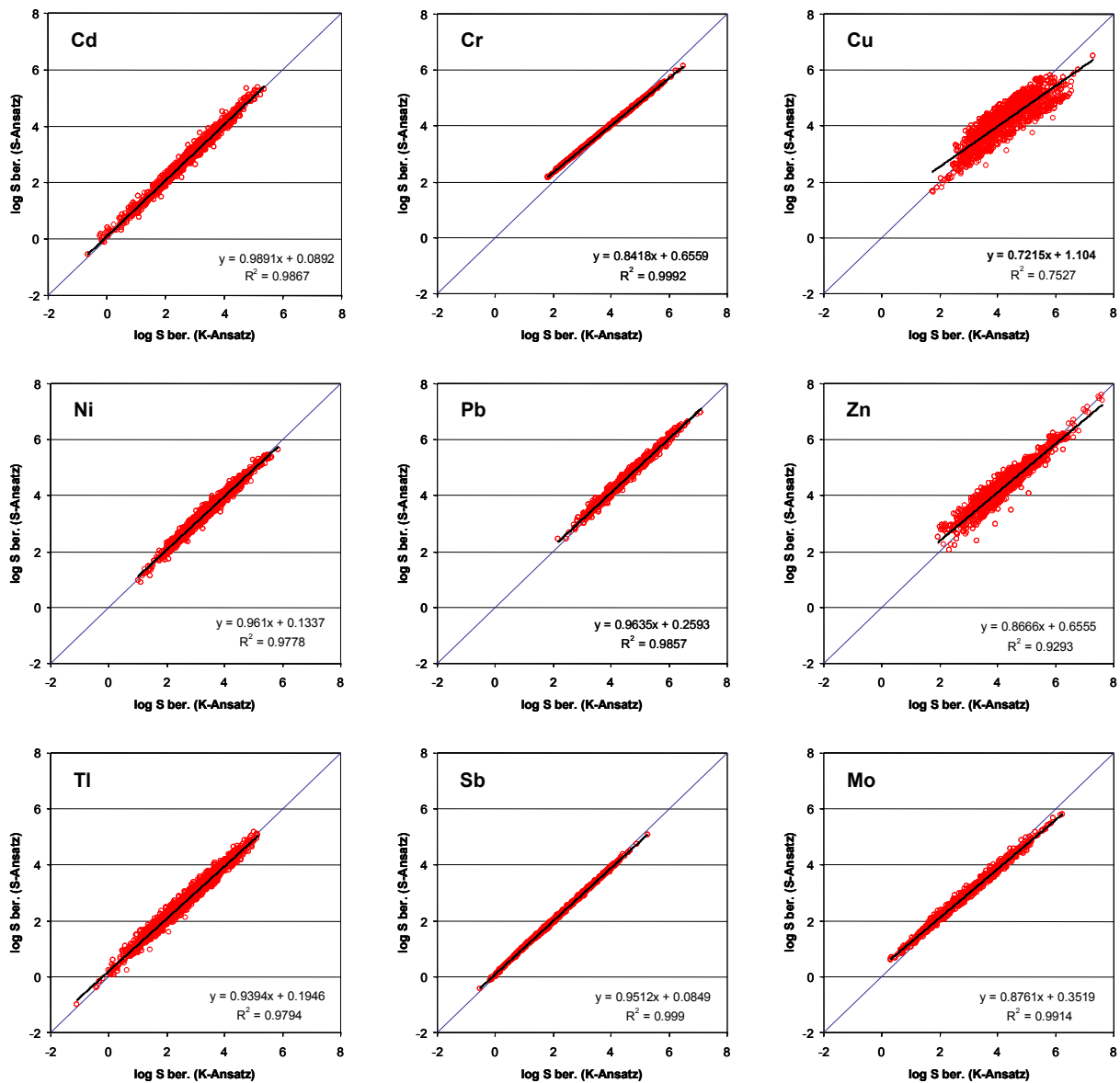
Die zumeist relativ geringe Bedeutung von  $\text{Fe}_{\text{Ox}}$  und  $\text{Mn}_{\text{Ox}}$  ist dadurch zu erklären, dass Unterschiede in der Höhe der Sorption wesentlich durch Unterschiede im pH-Wert und der  $KAK_{\text{eff}}$  charakterisiert sind, selbst in dem Fall, dass letztere wesentlich durch den Sesquioxidgehalt bestimmt sein sollte. Entsprechendes gilt für den Kohlenstoff-Gesamtgehalt ( $C_{\text{ges}}$ ), welcher bei der überwiegenden Mehrzahl der Proben den organischen Kohlenstoff repräsentiert.

Das negative Vorzeichen des Koeffizienten von  $C_{\text{ges}}$  bei den Elementen Sb und Mo ist insofern nachvollziehbar, als erwartet wird, dass die organische Substanz in dem von den untersuchten Bodenmaterialien abgedeckten pH-Bereich einen deutlichen Netto-Überschuss an negativ geladenen Sorptionsplätzen aufweist. Darüber hinaus und vermutlich bedeutsamer ist die Eigenschaft der organischen Substanz, Überzüge auf der Oberfläche mineralischer Partikel wie z. B. Tonminerale oder Sesquioxide zu bilden. Die Bindung der organischen Substanz erfolgt dabei an positiv geladenen Sorptionsplätzen, welche dadurch für die Sorption anderer Anionen wie Antimonat und Molybdat blockiert sind.

Hinsichtlich der Art und Bedeutung der aufgenommenen Variablen werden mit beiden Auswerteverfahren plausible und insgesamt vergleichbare Ergebnisse erzielt. Dies drückt sich mit Ausnahme von Cu auch in dem qualitativen Zusammenhang zwischen berechnetem und gemessenem  $\log S$  aus (s. Tab. 3.2-1). Beim Vergleich des nach unterschiedlichen Verfahren ermittelten  $\log S$  fällt auf, dass insbesondere bei Cu, aber auch bei den Elementen Zn, Cr und Mo Abweichungen von der 1:1-Geraden bestehen (Abb. 3.2-1), was dazu führt, dass mit dem K-Ansatz bei hohen sorbierten Stoffmengen  $\log S$  gegenüber dem S-Ansatz etwas unterschätzt, bei geringen sorbierten Stoffmengen dagegen überschätzt wird. Zudem zeichnet sich dieser Zusammenhang bei Cu und Zn durch eine breite Streuung der Datenpunkte aus.

Tab. 3.2-1: Gegenüberstellung der mit dem K- und S-Ansatz ermittelten standardisierten Koeffizienten.

	unabh. Variable	Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn		Tl		Sb		Mo	
		K	S	K	S	K	S	K	S	K	S	K	S	K	S	K	S	K	S
standardisierte Koeffizienten	pH (CaCl <sub>2</sub> )	0.535	0.343				0.337	0.496	0.296	0.538	0.372	0.825	0.445	0.337	0.200	-0.706	-0.373	-0.739	-0.603
	log el. Lf.						-0.165	-0.173						-0.360	-0.358				
	log C <sub>ges</sub>	0.163	0.153	0.161	0.109	-0.234		0.197						-0.237		-0.444	-0.212	-0.458	-0.294
	log Fe <sub>ox</sub>			0.425	0.238					0.169						0.204	0.119	0.251	0.211
	log Mn <sub>ox</sub>	0.183		-0.435	-0.263			0.152	0.109	0.221	0.232	0.160							
	log Al <sub>ox</sub>											0.215	0.120						
	log KAK <sub>eff</sub>	0.283	0.290			0.536	0.453	0.413	0.368	0.176	0.241		0.297	0.837	0.564	0.736	0.382	0.372	0.317
	log C		0.936		0.827		0.789		0.841		0.772		0.752		0.888		0.869		0.815
Median n	0.852		0.968		1.056		0.811		0.659		0.594		0.949		0.892		0.739		
log K <sup>*</sup>	-1.346	-1.205	2.206	2.529	1.398	0.595	-0.317	-0.905	0.241	0.791	-2.522	-1.361	-0.104	0.813	1.195	1.096	2.844	2.898	
adj. R <sup>2</sup> (Regr.)	0.85	0.93	0.15	0.72	0.21	0.80	0.79	0.91	0.74	0.86	0.81	0.91	0.65	0.87	0.69	0.90	0.71	0.82	
R <sup>2</sup> log S ber. vs. gem.	0.93	0.93	0.72	0.72	0.58	0.80	0.92	0.91	0.86	0.86	0.86	0.91	0.88	0.87	0.90	0.90	0.81	0.82	

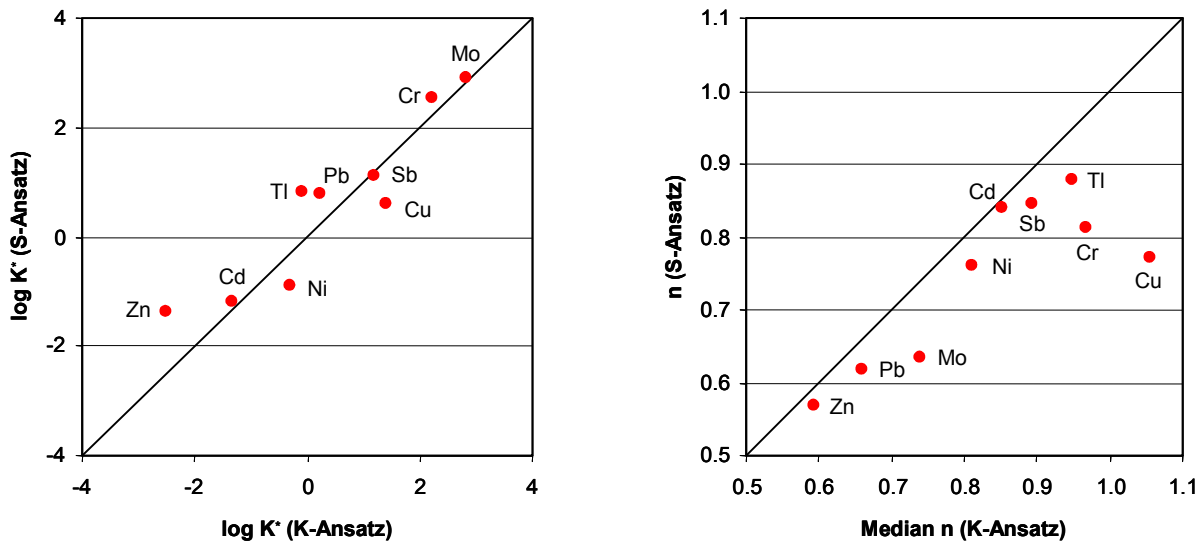


**Abb. 3.2-1:** Beziehung zwischen der mit dem K- und S-Ansatz ermittelten sorbierten Stoffmenge. Die durchgezogene blaue Linie kennzeichnet die 1:1-Linie.

In Abb. 3.2-2 sind die mit beiden Verfahren ermittelten Werte für  $\log K^*$  und  $n$  gegenübergestellt. Es ist zu erwarten, dass der Sorptionsexponent bei allen Elementen aufgrund der Nicht-Proportionalität zwischen sorbierter und gelöster Stoffmenge  $< 1$  ist, d. h., dass das C/S-Verhältnis mit steigender Gleichgewichtskonzentration zunimmt. Diese Erwartung ist konform mit dem Freundlich-Modell. Die ermittelten Werte für  $\log K^*$  sind überwiegend vergleichbar. Die Median-Werte für  $n$  (K-Ansatz) sind dagegen insbesondere bei den Elementen Cu, Cr, Tl und Mo deutlich höher sind als beim S-Ansatz. Die mit dem S-Ansatz ermittelten Werte für  $n$  sind bei allen Elementen  $< 1$ . Obwohl die Median-Werte für  $n$  bei allen Elementen höher sind als die mit dem S-Ansatz ermittelten Werte, gilt dies mit Ausnahme von Cu auch für den K-Ansatz.

Welches Verfahren letztendlich für die Auswertungen geeigneter ist, lässt sich anhand obiger Darstellungen nicht entscheiden. Da jedoch der Freundlich-Exponent bei der linearen multi-

len Regressionsrechnung mittels dem S-Ansatz als Koeffizient von  $\log C$  optimal angepasst wird, wird für die nachfolgenden Auswertungen ausschließlich dieser Ansatz angewendet.



**Abb. 3.2-2:** Vergleich der mit dem K- und S-Ansatz ermittelten Werte für  $\log K^*$  (links) und  $n$  (rechts). Die durchgezogene Linie kennzeichnet die 1:1-Linie.

### 3.2.2 Vergleich unterschiedlicher Konstellationen von Eingangsgrößen

Aufgrund der teilweise ausgeprägten Korrelation zwischen einigen Bodenkenngrößen sollten einzelne Kenngrößen nicht in Kombination mit anderen Eingang in die Regressionsrechnung finden. Dies gilt insbesondere für die Parameterkombinationen  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) - \text{pH}(\text{CaCl}_2)$ ,  $\log \text{Ton} - \log \text{KAK}_{\text{eff}}$ ,  $\log \text{Ton} - \log \text{Al}_{\text{Kw}}$ ,  $\log \text{Mn}_{\text{Kw}} - \log \text{Mn}_{\text{Ox}}$  sowie  $\log \text{Fe}_{\text{Kw}} - \log \text{Al}_{\text{Kw}}$  (s. Tab. 3.1-4). Zur Überprüfung, durch welche Kenngrößen die Variabilität von  $\log S$  am besten erklärt wird, wurden nachfolgend dargestellte, vergleichende Berechnungen durchgeführt. Für diese Vergleiche wurden ausschließlich die an karbonatfreien Unterbodenproben ermittelten Ergebnisse verwendet.

#### 3.2.2.1 Vergleich von $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$

Der Einfluss des  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  bzw.  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  auf die Schätzung von  $\log S$  wurde durch die getrennte Berechnung multipler Regressionsrechnungen mit  $\log C$ ,  $\log \text{Ton}$ ,  $\log C_{\text{org}}$  und  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  bzw.  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  als unabhängige Variablen bewertet. Es zeigte sich, dass das adjustierte Bestimmtheitsmaß des Regressionsmodells bei Verwendung des  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  bei den Elementen Pb, Zn, Cd, Cu und Ni deutlich höher ist als bei Verwendung des  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  (Tab. 3.2-2). Mit Ausnahme von Cu sind dies auch die Elemente, bei denen die Beziehung von  $\log K$  zum  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  deutlich enger ist als zum  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  (s. Tab. 3.1-5). Bei den Elementen Tl, Mo und Sb wurden dagegen keine oder nur geringe Unterschiede festgestellt. Bei Cr wird der  $\text{pH}$ -Wert in beiden Modellen nicht als erklärende Variable aufgenommen. Die Schätzung von  $\log S$  erfolgt bei diesem Element ausschließlich über  $\log C$  und  $\log C_{\text{org}}$ . Der Vergleich favorisiert insgesamt den  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  gegenüber dem  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ . In den weiteren Auswertungen wird daher ausschließlich der  $\text{pH}(\text{CaCl}_2)$  als unabhängige Variable verwendet.

**Tab. 3.2-2:** Vergleich des Einflusses von pH (H<sub>2</sub>O) und pH (CaCl<sub>2</sub>) auf die Güte des Regressionsmodells.

unabh. Variablen: log C, log Ton, log C <sub>org</sub> + . . .		
	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (CaCl <sub>2</sub> )
Element	adj. R <sup>2</sup>	
<b>Cd</b>	0.85	0.90
<b>Cr</b>	0.65 *	0.65 *
<b>Cu</b>	0.75	0.79
<b>Mo</b>	0.77	0.79
<b>Ni</b>	0.82	0.86
<b>Pb</b>	0.76	0.83
<b>Sb</b>	0.89	0.89
<b>Tl</b>	0.84	0.85
<b>Zn</b>	0.83	0.89

\* ausschließlich log C und log C<sub>org</sub> aufgenommen

### 3.2.2.2 Vergleich von log Ton und log KAK<sub>eff</sub>

Der Einfluss des Tongehaltes bzw. der KAK<sub>eff</sub> auf die Schätzung von log S wurde durch die getrennte Berechnung multipler Regressionen mit log C, pH (CaCl<sub>2</sub>), log C<sub>org</sub> und log Ton bzw. log KAK<sub>eff</sub> als unabhängige Variablen bewertet. Die überwiegend geringfügigen Unterschiede beider Modelle belegen die Gleichwertigkeit beider Bodenkenngrößen hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Erklärung der Varianz von log S der meisten Elemente (Tab. 3.2-3).

Lediglich bei Cu, Ni und Mo zeigen sich größere Unterschiede. Im Falle von Cu und Mo werden mit log KAK<sub>eff</sub> etwas höhere Bestimmtheitsmaße erzielt, im Falle von Ni dagegen mit log Ton. Bei Cr wird weder log Ton noch log KAK<sub>eff</sub> als erklärende Variable aufgenommen. Die Schätzung von log S erfolgt bei diesem Element ausschließlich über log C und log C<sub>org</sub>.

Je nach Datenlage können somit für die meisten Elemente Regressionsfunktionen eingesetzt werden, die die KAK<sub>eff</sub> oder alternativ den Tongehalt als Eingangsgröße benötigen.



**Tab. 3.2-3:** Vergleich des Einflusses von log Ton und log KAK<sub>eff</sub> auf die Güte des Regressionsmodells.

unabh. Variable: log C, pH (CaCl <sub>2</sub> ), log C <sub>org</sub> + . . .		
	log Ton	log KAK <sub>eff</sub>
Element	adj. R <sup>2</sup>	
<b>Cd</b>	0.90	0.93
<b>Cr</b>	0.65 *	0.65 *
<b>Cu</b>	0.79	0.72
<b>Mo</b>	0.79	0.75
<b>Ni</b>	0.86	0.92
<b>Pb</b>	0.83	0.83
<b>Sb</b>	0.89	0.88
<b>Tl</b>	0.85	0.87
<b>Zn</b>	0.89	0.91

\* ausschließlich log C und log C<sub>org</sub> aufgenommen

### 3.2.2.3 Vergleich von oxalat- und königswasserlöslichem Fe, Mn und Al

Der Einfluss der oxalat- und königswasserlöslichen Fe-, Mn- und Al-Gehalte auf die Schätzung von log S wurde durch die getrennte Berechnung multipler Regressionsrechnungen mit den gemeinsamen Eingangsgrößen log C, pH (CaCl<sub>2</sub>), log C<sub>org</sub> bewertet. Während die Beziehungen zwischen den oxalatlöslichen Fe-, Mn- und Al-Gehalten nur mäßig ausgeprägt sind, besteht zwischen log Fe<sub>Kw</sub> und log Al<sub>Kw</sub> sowie zwischen log Mn<sub>Ox</sub> und log Mn<sub>Kw</sub> ein sehr enger Zusammenhang (s. Tab. 3.1-4). Daher wurde der Einfluss der oxalatlöslichen Fe-, Mn- und Al-Gehalte sowie der königswasserlöslichen Fe-, Mn- und Al-Gehalte auf die Modellgüte in getrennten Regressionsmodellen untersucht.

Zusätzlich zu den o. g. gemeinsamen Eingangsgrößen wurden log Fe<sub>Ox</sub>, log Mn<sub>Ox</sub> und log Al<sub>Ox</sub> bzw. log Fe<sub>Kw</sub> bzw. log Mn<sub>Kw</sub> und log Al<sub>Kw</sub> in die Berechnungen einbezogen. Anhand der Zusammenstellung in Tab. 3.2-4 ist ersichtlich, dass bei Verwendung der königswasserlöslichen Gehalte etwas höhere adjustierte Bestimmtheitsmaße erzielt werden als bei Verwendung der oxalatlöslichen Gehalte. Die beiden Modelle, die die königswasserlöslichen Gehalte berücksichtigen, unterscheiden sich hinsichtlich der Güte der Regression lediglich bei dem Element Mo etwas deutlicher. Dieses Element ist das einzige, bei welchem log Mn<sub>Kw</sub> als erklärende Variable aufgenommen wird, bei allen anderen wird mit Ausnahme von Cr log Fe<sub>Kw</sub> als erklärende Variable aufgenommen. Insgesamt ist die Güte letztgenannter Modelle vergleichbar mit der, die bei Verwendung von log Ton bzw. log KAK<sub>eff</sub> als unabhängige Variable erhalten wird. Sie können folglich je nach Eingangsdatenlage alternativ verwendet werden.

**Tab. 3.2-4:** Vergleich des Einflusses der oxalat- und königswasserlöslichen Fe-, Mn- und Al-Gehalte auf die Güte des Regressionsmodells.

unabh. Variablen: log C, pH (CaCl <sub>2</sub> ), log C <sub>org</sub> + . . .			
	log Fe <sub>Ox</sub> , log Mn <sub>Ox</sub> , log Al <sub>Ox</sub>	log Fe <sub>Kw</sub>	log Mn <sub>Kw</sub> , log Al <sub>Kw</sub>
Element	adj. R <sup>2</sup>		
Cd	0.88	0.89	0.92
Cr	0.65 *	0.65 *	0.65 *
Cu	0.76	0.79	0.82
Mo	0.77	0.83	0.77
Ni	0.82	0.85	0.88
Pb	0.80	0.83	0.85
Sb	0.83	0.91	0.88
Tl	0.79	0.84	0.86
Zn	0.86	0.89	0.91

\* ausschließlich log C und log C<sub>org</sub> aufgenommen

Bei Einbeziehung der oxalatlöslichen Fe-, Mn- und Al-Gehalte wird log Al<sub>Ox</sub> bei keinem Element als erklärende Variable aufgenommen, log Mn<sub>Ox</sub> nur bei Ni, Pb und Tl. Bei Cr wird keiner der oxalat- oder königswasserlöslichen Gehalte als erklärende Variable aufgenommen. Wie bei den vorangegangenen Vergleichen erfolgt auch in diesen Modellen die Schätzung von log S bei diesem Element ausschließlich über log C und log C<sub>org</sub>.

Insgesamt spielen die oxalatlöslichen Sesquioxide nur eine untergeordnete Rolle bei den Eingangsdaten für die Anwendung von substratübergreifenden Isothermen.

### 3.2.2.4 Überprüfung der Eignung der spezifischen Oberfläche zur Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen

Die spezifische Oberfläche ist eine Bodeneigenschaft, die neben der mineralogischen Zusammensetzung und dem Gehalt an organischer Substanz in starkem Maße auch von der Kristallinität der mineralischen Bodenpartikel abhängt. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang insbesondere die für die Sorption von Schwermetallen bedeutsamen Tonminerale und Sesquioxide. Die spezifische Oberfläche unterschiedlicher Bodenproben kann bei gleichen Ton- und/oder Sesquioxidgehalten je nach den Anteilen amorph, schwach und höher kristalliner Mineralphasen in sehr weiten Grenzen variieren. Daher wurde erwartet, dass die spezifische Oberfläche sensitiver als andere Bodenkenngrößen Unterschiede in der Höhe der Sorption zu erklären vermag. Es wurde überprüft, ob und inwieweit die Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche der Bodenproben zu einer Verbesserung der Modellgüte bei der Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen führt. Da die Ermittlung der spezifischen Oberfläche an allen Proben aus Zeit- und Kapazitätsgründen nicht realisierbar war, wurden für diesen Vergleich 106 Bodenproben aus dem Gesamtprobenkollektiv ausgewählt,

die hinsichtlich Genese, Standortbedingungen und Stoffbestand ein weites Spektrum abdecken.

Aufgrund der engen Beziehung von  $\log \text{BET}$  zu  $\log \text{Ton}$  und  $\log \text{KAK}_{\text{eff}}$  (s. Tab. 3.1-4) kann  $\log \text{BET}$  nur alternativ zu  $\log \text{Ton}$  und  $\log \text{KAK}_{\text{eff}}$  in die Regressionsrechnung einbezogen werden. Die voranstehenden Auswertungen haben gezeigt, dass der  $\text{pH} (\text{CaCl}_2)$  für die meisten Elemente die wichtigste sorptionsbestimmende Bodenkenngroße ist. Die Berücksichtigung von  $\text{pH} (\text{CaCl}_2)$  ist daher für jedes Regressionsmodell obligatorisch. In Kombination mit  $\log \text{Ton}$  oder  $\log \text{KAK}_{\text{eff}}$  werden zumeist bereits  $> 80 \%$  der Variabilität von  $\log S$  erklärt. Daher erfolgt die Überprüfung der Eignung der spezifischen Oberfläche zur Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen durch den Vergleich der Regressionsmodelle mit den Parameterpaaren  $\text{pH}/\log \text{Ton}$ ,  $\text{pH}/\log \text{KAK}_{\text{eff}}$  und  $\text{pH}/\log \text{BET}$  als unabhängige Variablen.

Im Ergebnis kann gezeigt werden, dass die Einbeziehung der spezifischen Oberfläche für die kationisch vorliegenden Elemente mit Ausnahme von  $\text{Ti}$  zu keiner Verbesserung der Modellgüte führt (Tab. 3.2-5). Bei  $\text{Cr}$  wird bei allen Parameterkombinationen neben dem  $\text{pH} (\text{CaCl}_2)$  mit negativem Koeffizienten keine weitere Variable aufgenommen. Gemessen am adjustierten Bestimmtheitsmaß der Regression sowie der Güte der Beziehung zwischen gemessenem und berechnetem  $\log S$  ist die Modellgüte bei Einbeziehung von  $\log \text{Ton}$  bzw.  $\log \text{KAK}_{\text{eff}}$  besser. Abb. 3.2-3 zeigt beispielhaft die Beziehung zwischen gemessenem und dem mit den 3 Parameterkombinationen berechneten  $\log S$  für die Elemente  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  und  $\text{Sb}$ .

Mit der Parameterkombination  $\text{pH}/\log \text{KAK}_{\text{eff}}$  wird für die als zweiwertig kationisch vorliegenden Elemente die beste Modellgüte erreicht. Eine mögliche Erklärung dafür, dass die Einbeziehung der spezifischen Oberfläche zu keiner Verbesserung der Modellgüte führt ist die Tatsache, dass einerseits die spezifische Oberfläche wie der Tongehalt im Unterschied zur effektiven Kationenaustauschkapazität eine  $\text{pH}$ -unabhängige Bodenkenngroße darstellt, andererseits jedoch die Sorption dieser Elemente ein stark  $\text{pH}$ -abhängiger Prozess ist. Obwohl der  $\text{pH}$ -Wert jeweils explizit in die Auswertung einbezogen wurde, trägt  $\log \text{KAK}_{\text{eff}}$  vermutlich aufgrund seiner  $\text{pH}$ -Abhängigkeit und seinem unmittelbaren Bezug zu den Sorptionseigenschaften von Böden in stärkerem Maße zur Erklärung der Variabilität von  $\log S$  bei als der Tongehalt und insbesondere die spezifische Oberfläche.

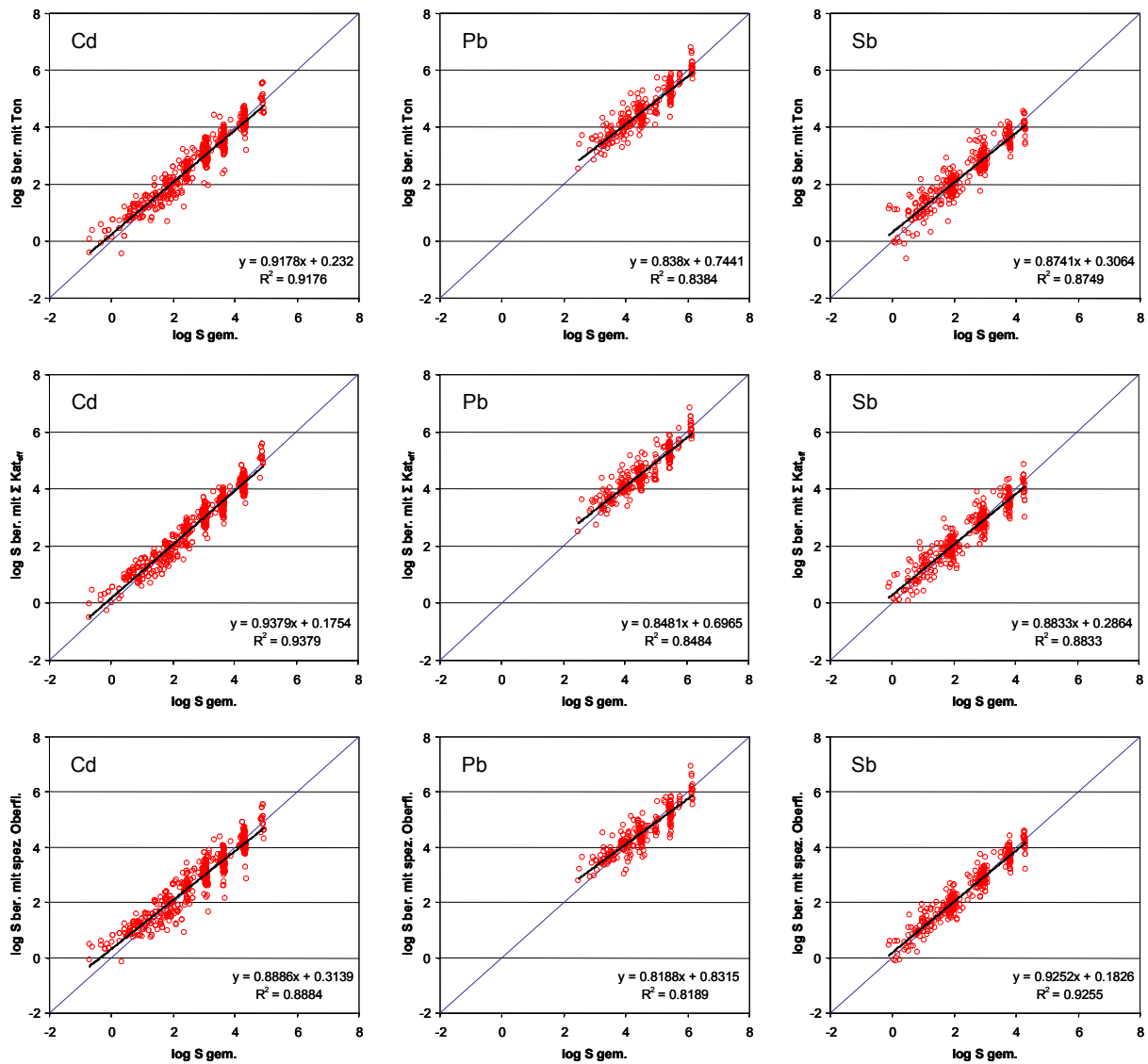
Im Unterschied zu den zweiwertigen Kationen führt die Einbeziehung der spezifischen Oberfläche bei  $\text{Ti}$  sowie den anionisch vorliegenden Elementen  $\text{Sb}$  und  $\text{Mo}$  gegenüber den Parameterkombinationen  $\text{pH}/\log \text{Ton}$  und  $\text{pH}/\log \text{KAK}_{\text{eff}}$  zu einer leichten Verbesserung der Modellgüte. Der  $\text{pH}$ -Wert scheint im Unterschied zu den zweiwertigen kationisch vorliegenden Elementen für die letztgenannten Elemente eine geringere Rolle zu spielen. Dies zeigt sich v. a. darin, dass  $\log \text{BET}$  bei der Regressionsrechnung vor dem  $\text{pH} (\text{CaCl}_2)$  aufgenommen wird.

**Tab. 3.2-5:** Vergleich des Einflusses von log Ton, log  $KAK_{eff}$  und log BET auf die Güte des Regressionsmodells und die Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem log S. a = Steigung, b = Schnittpunkt der Regressionsgeraden.

		a	b	$r^2$ (log S ber. vs. log S gem.)	adj. $r^2$ (Regressions- modell)
Cd	pH / Ton	0.918	0.232	0.918	0.917
	pH / $KAK_{eff}$	0.938	0.175	0.938	0.937
	pH / BET	0.889	0.314	0.888	0.888
Cr	pH / Ton <sup>1)</sup>	0.721	1.133	0.721	0.719
	pH / $KAK_{eff}$ <sup>1)</sup>	0.721	1.133	0.721	0.719
	pH / BET <sup>1)</sup>	0.721	1.133	0.721	0.719
Cu	pH / Ton	0.793	0.835	0.794	0.791
	pH / $KAK_{eff}$ <sup>2)</sup>	0.796	0.824	0.796	0.794
	pH / BET	0.762	0.960	0.763	0.761
Ni	pH / Ton	0.880	0.413	0.881	0.880
	pH / $KAK_{eff}$	0.934	0.228	0.933	0.933
	pH / BET	0.854	0.505	0.854	0.853
Pb	pH / Ton	0.838	0.744	0.838	0.836
	pH / $KAK_{eff}$	0.848	0.697	0.848	0.847
	pH / BET	0.819	0.832	0.819	0.817
Zn	pH / Ton	0.895	0.440	0.895	0.894
	pH / $KAK_{eff}$	0.910	0.380	0.910	0.909
	pH / BET	0.865	0.570	0.864	0.863
Tl	pH / Ton	0.850	0.411	0.849	0.848
	pH / $KAK_{eff}$ <sup>2)</sup>	0.858	0.390	0.858	0.857
	pH / BET <sup>2)</sup>	0.894	0.290	0.893	0.893
Sb	pH / Ton	0.874	0.306	0.875	0.873
	pH / $KAK_{eff}$	0.883	0.286	0.883	0.882
	pH / BET	0.925	0.183	0.926	0.925
Mo	pH / Ton	0.766	0.742	0.766	0.764
	pH / $KAK_{eff}$	0.722	0.878	0.722	0.720
	pH / BET	0.838	0.510	0.838	0.837

<sup>1)</sup> Ton,  $KAK_{eff}$  und BET werden nicht aufgenommen

<sup>2)</sup> Regressionskonstante ( $K^*$ ) = n. s.



**Abb. 3.2-3:** Einfluss der Parameterkombination auf die Güte der Beziehung zwischen gemessener und berechneter sorbierter Stoffmenge. Die durchgezogene blaue Linie kennzeichnet die 1:1-Linie.

Die Feststellung, dass die Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche nicht zu einer Verbesserung der Modellgüte führt kann aus pragmatischer Sicht insofern als positiv eingestuft werden, als dass sich die Sorptionseigenschaften von Bodenproben unterschiedlichsten Stoffbestandes anhand von wesentlich einfacher zu ermittelnden Bodenkenngrößen ebenso gut oder besser prognostizieren lassen.

### 3.2.3 Substratübergreifende Sorptionsisothermen

#### 3.2.3.1 Gesamtprobenkollektiv

Aufgrund der teilweise ausgeprägten Interkorrelationen zwischen den im Rahmen dieses Vorhabens ermittelten Bodenkenngrößen konnten nicht beliebige Kombinationen von Bodenkenngrößen als Eingangsgrößen für die Berechnung substratübergreifender Sorptionsisothermen fungieren (vgl. Kap. 3.2.2). Aufbauend auf den in Kap. 3.2.2.1 - 3.2.2.3 dargestell-

ten Ergebnissen, und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass verschiedene Anwender oftmals über unterschiedliche Datengrundlagen verfügen, wurden substratübergreifende Sorptionsisothermen mit unterschiedlichen Konstellationen von Eingangsgrößen berechnet. Allen Modellen gemeinsam ist die Berücksichtigung von  $\log C$ ,  $\text{pH} (\text{CaCl}_2)$ ,  $\log L_f$  sowie  $\log C_{\text{org}}$ . Zusätzlich zu diesen wurden folgende Bodenkenngrößen berücksichtigt:

- **log Ton**,  $\log \text{Fe}_{\text{Ox}}$ ,  $\log \text{Mn}_{\text{Ox}}$ ,  $\log \text{Al}_{\text{Ox}}$
- **log KAK<sub>eff</sub>**,  $\log \text{Fe}_{\text{Ox}}$ ,  $\log \text{Mn}_{\text{Ox}}$ ,  $\log \text{Al}_{\text{Ox}}$
- **log Fe<sub>kw</sub>**
- **log Al<sub>kw</sub>**

(Fett markierte Parameter werden im Folgenden als Kurzform der jeweiligen Modellvariante verwendet)

Unterschiedliche Gütekriterien wurden für die Bewertung der Regressionsmodelle herangezogen. Die Signifikanz der Regression sowie der aufgenommenen Variablen muss  $\geq 0.05$  sein. Für eine Aufnahme einer Variablen in das Regressionsmodell wurde vorausgesetzt, dass der standardisierte Koeffizient dieser Variablen  $\geq 0.1$  beträgt und damit einen Mindestbeitrag zur Erklärung der Varianz von  $\log S$  liefert. Gleichzeitig muss die Berücksichtigung dieser Variablen das adjustierte Bestimmtheitsmaß der Regression um  $\geq 0.02$  erhöhen. Darüber hinaus wurde zur Prüfung der Stärke etwaiger Multikollinearitäten zwischen den aufgenommenen Variablen eine Kollinearitätsdiagnose durchgeführt. Als Maßzahl hierfür wurde der sog. Konditionsindex herangezogen. Nach Janssen & Laatz (1997) weisen Werte zwischen 10 und 30 auf eine moderate bis starke, Werte  $> 30$  auf eine sehr starke Multikollinearität hin. Regressionsmodelle mit einem Konditionsindex von  $\geq 30$  wurden verworfen. Die Festsetzung der genannten Kriterien beruht auf der Beobachtung, dass Bodenkenngrößen, die in das Regressionsmodell zwar aufgenommen wurden, jedoch nur geringfügig zur Erklärung der Variabilität von  $\log S$  und damit auch zum Bestimmtheitsmaß der Regression beitragen, oftmals nicht signifikant sind und darüber hinaus einen hohen Kollinearitätsindex aufweisen.

Tab. 3.2-6 fasst das Ergebnis der Regressionsrechnungen für die unterschiedlichen Konstellationen von Eingangsgrößen zusammen.

Aus Tab. 3.2-6 geht hervor, dass nicht alle berücksichtigten Bodenkenngrößen in einer Regression aufgenommen wurden. Die elektrische Leitfähigkeit und die oxalatlöslichen Fe-, Mn- und Al-Gehalte tragen nicht oder nur sehr vereinzelt zur Erklärung der Varianz von  $\log S$  bei. Diesbezüglich sind neben  $\log C$  der  $\text{pH} (\text{CaCl}_2)$  sowie abhängig vom Eingangsdatensatz die Bodenkenngrößen **log Ton**, **log KAK<sub>eff</sub>**, **log Fe<sub>kw</sub>** bzw. **log Al<sub>kw</sub>** die wesentlichen Bodenkenngrößen. Entgegen der Mehrzahl der Elemente ist bei Cr und z. T. auch bei Sb und Tl der  $\text{pH} (\text{CaCl}_2)$  ohne Bedeutung. Im Falle von Cr wird unabhängig vom Eingangsdatensatz lediglich  $\log C$  als erklärende Variable aufgenommen. Entsprechend niedrig ist das adjustierte Bestimmtheitsmaß der Regression. Das negative Vorzeichen der Koeffizienten von  $\text{pH} (\text{CaCl}_2)$  bei Mo und Sb erklärt sich daraus, dass die Sorption dieser als Oxoanionen vorliegenden Elemente eine den anderen Elementen entgegengesetzte pH-Abhängigkeit aufweist.

Tab. 3.2-6: Aufgenommene Bodenkenngrößen und deren Koeffizienten für unterschiedliche Eingangsdatensätze bei Berücksichtigung des Gesamtprobenkollektivs. Gelb: im jeweiligen Regressionsmodell berücksichtigte Bodenkenngrößen.

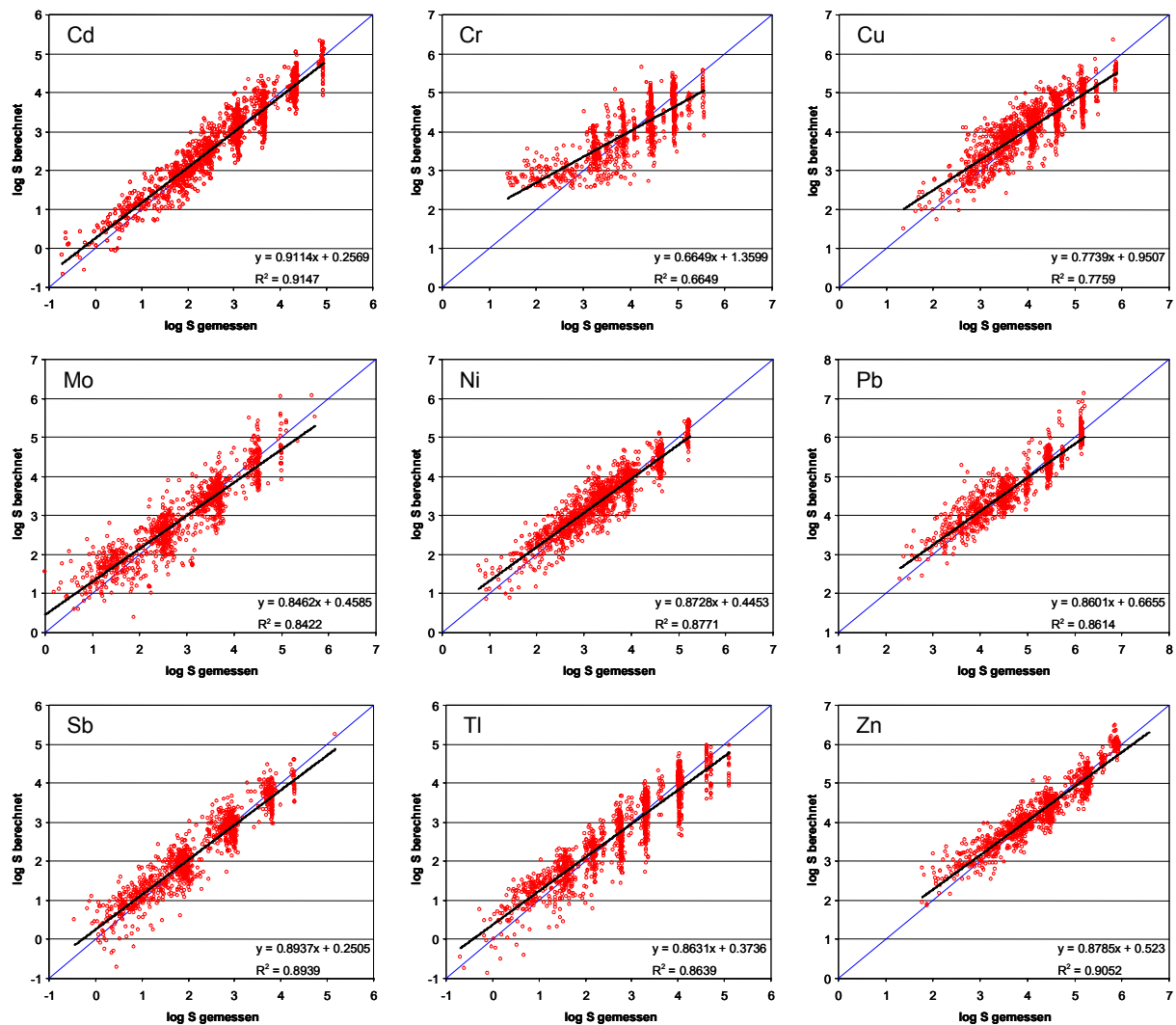
Probenkollektiv	Element	N	log K*	log C	pH (CaCl <sub>2</sub> )	log Lf	log Ton	log KAK <sub>eff</sub>	log Fe <sub>Kw</sub>	log Al <sub>Kw</sub>	log C <sub>org</sub>	log Fe <sub>Ox</sub>	log Mn <sub>Ox</sub>	log Al <sub>Ox</sub>	adj. R <sup>2</sup>
alle Bodenproben	Cd	1460	-0.827	0.836	0.521		0.419				0.376				<b>0.91</b>
		1460	-1.318	0.844	0.424			0.772			0.298				<b>0.93</b>
		1484	-2.583	0.833	0.534				0.521		0.428				<b>0.90</b>
		1484	-3.947	0.820	0.576					0.773					0.87
	Cr	955	3.090	0.799											<b>0.66</b>
		955	3.090	0.799											<b>0.66</b>
		967	3.090	0.799											<b>0.66</b>
		967	3.090	0.799											<b>0.66</b>
	Cu	1289	0.764	0.758	0.332		0.410								<b>0.77</b>
		1289	0.410	0.760	0.235			0.705							<b>0.79</b>
		1313	-1.140	0.752	0.350				0.545						<b>0.76</b>
		1313	0.777	0.732	0.407										0.70
	Mo	1097	3.692	0.648	-0.639		0.643					-0.513	0.419		<b>0.85</b>
		1097	2.814	0.638	-0.691			0.698				-0.590	0.579		<b>0.83</b>
		1119	0.764	0.647	-0.613				1.187			-0.294			<b>0.85</b>
		1119	1.216	0.628	-0.611					1.133					0.79
	Ni	1440	-0.122	0.761	0.365		0.473					0.226			<b>0.88</b>
		1440	-0.839	0.760	0.265			0.904							<b>0.90</b>
		1461	-2.460	0.749	0.413				0.607						0.83
		1461	-0.207	0.760	0.453										0.75
	Pb	954	1.027	0.622	0.383		0.314						0.284		<b>0.86</b>
		954	0.776	0.619	0.331			0.466					0.285		<b>0.86</b>
		968	-0.664	0.610	0.424				0.608		0.236				<b>0.84</b>
		968	-1.562	0.605	0.461					0.775					<b>0.83</b>
	Sb	1167	2.593	0.846	-0.333		0.776					-0.292			<b>0.90</b>
		1167	2.147	0.845	-0.459			1.064				-0.302			<b>0.89</b>
		1181	-2.710	0.826					1.049						0.81
		1181	-2.475	0.826						1.019					0.80
	Ti	1357	1.276	0.874	0.343		-0.779	0.867							<b>0.86</b>
		1357	0.600	0.845					1.129						0.80
		1385	-2.794	0.851	0.247					0.997					0.82
		1385	-3.717	0.859	0.259						1.232				<b>0.84</b>
Zn	1100	0.248	0.575	0.456		0.381					0.270			<b>0.90</b>	
	1100	-0.453	0.569	0.389				0.746						<b>0.89</b>	
	1119	-1.905	0.566	0.504					0.535					0.86	
	1119	0.104	0.564	0.536										0.81	

fett: elementspez. Maximalwert und Werte  $\geq$  Maximalwert - 0.03; rot: elementspez. Maximalwert

Log  $C_{org}$  ist außer für Cr auch für die Elemente Cu und Tl ohne Bedeutung. Bei den anderen Elementen wird  $\log C_{org}$  bei einzelnen Eingangsdatensätzen aufgenommen, wobei hierbei keine Regelmäßigkeit festzustellen ist. Das negative Vorzeichen der Koeffizienten von  $C_{org}$  bei Mo und Sb ist vermutlich auf die Interaktion zwischen der organischen Substanz mit den mineralischen Bodenkomponenten zurückzuführen. Da die organische Substanz in dem mit den Bodenproben abgedeckten pH-Bereich ausschließlich negative Ladungen trägt, führen diese organo-mineralischen Assoziationen zu einer Verschiebung der Ladung an sorptionsaktiven Oberflächen hin zu negativeren Werten, was sich letztendlich nachteilig auf die Sorption der als Oxoanionen vorliegenden Elemente Mo und Sb auswirkt.

Mit den Eingangsdatensätzen, die  $\log \text{Ton}$  oder  $\log \text{KAK}_{eff}$  beinhalten, werden zumeist etwas höhere Bestimmtheitsmaße erzielt als mit denjenigen, die  $\log \text{Fe}_{Kw}$  bzw.  $\log \text{Al}_{Kw}$  berücksichtigen. Dies trifft insbesondere auf die Elemente Ni, Zn und Sb zu. Die Beziehung zwischen gemessenem und berechnetem  $\log S$  ist für die meisten Elemente unabhängig vom verwendeten Eingangsdatensatz als sehr gut einzuschätzen. Abb. 3.2-4 zeigt diesen Zusammenhang exemplarisch anhand der Ergebnisse, die unter Einbeziehung von  $\log \text{Ton}$  erzielt wurden. Die Steigung der Regressionsgeraden liegt mehrheitlich deutlich über 0.8. Lediglich bei den Elementen Cu und insbesondere Cr liegt sie unabhängig vom verwendeten Eingangsdatensatz darunter. Offensichtlich wird die Variabilität der Sorption dieser beiden Elemente zum Teil durch Einflussgrößen bestimmt, die in diesem Vorhaben nicht berücksichtigt wurden, so dass mittels der verfügbaren Bodenkenngrößen für diese Elemente nur ein vergleichsweise geringer Teil der Variabilität von  $\log S$  erklärt werden konnte. Möglicherweise spielen in diesem Zusammenhang Komplexierungsvorgänge mit organischen oder anorganischen Liganden für Cr und Cu eine stärkere Rolle als für die anderen Elemente.





**Abb. 3.2-4:** Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem log S. Der Eingangsdatensatz beinhaltete log Ton als unabhängige Variable. Die blaue Linie kennzeichnet die 1:1-Gerade.

### 3.2.3.2 Validierung der substratübergreifenden Sorptionsisothermen

Die im vorstehenden Kapitel dargestellten substratübergreifenden Sorptionsisothermen wurden einer Validierung unterzogen. Es wurde einerseits überprüft, wie gut sich die sorbierte Stoffmenge an unabhängigen, d. h. nicht in die Regressionsrechnungen einbezogenen Bodenproben abschätzen lässt. Andererseits diente die Validierung der Überprüfung, ob und inwieweit die Ergebnisse der Regressionsrechnungen hinsichtlich der erklärenden Bodenkenngrößen sowie deren Koeffizienten vom Stichprobenumfang abhängen. Zu diesem Zweck wurden ca. ein Drittel der Proben ausgegliedert, während anhand der verbleibenden Proben substratübergreifende Sorptionsisothermen mit den in Kap. 3.2.3.1 verwendeten Eingangsgrößen berechnet wurden. Die Proben für den Validierungsdatensatz wurden mit Hilfe eines Zufallsgenerators ermittelt. Bei der Bewertung der Ergebnisse dieser Regressionsrechnungen wurden die selben Kriterien zu Grunde gelegt wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben.

Es wurde festgestellt, dass die Ergebnisse bei Verwendung des reduzierten Datensatzes als Grundlage für die Ableitung substratübergreifender Sorptionsisothermen insgesamt sehr gut mit den in Kap. 3.2.3.1 dargestellten vergleichbar sind (s. Tab. 3.2-7). Diese Feststellung gilt

für alle Konstellationen der Eingangsgrößen und betrifft sowohl die aufgenommenen Bodenkenngrößen als auch die Güte der Regressionsmodelle. Insbesondere wenn dieselben Variablen im Regressionsmodell aufgenommen werden, sind die Koeffizienten weitgehend identisch. Zeigen sich Unterschiede in der Parametrisierung der substratübergreifenden Sorptionsisothermen, bestehen diese überwiegend darin, dass  $\log C_{\text{org}}$  in dem einen Modell als erklärende Variable aufgenommen wird, in dem anderen dagegen nicht. In diesen Fällen sind die Koeffizienten nicht unmittelbar miteinander vergleichbar. Auffällig ist, dass  $\log C_{\text{org}}$  bei Verwendung des reduzierten Datensatzes eher aufgenommen wird bzw. stärker zur Erklärung der Varianz von  $\log S$  beiträgt als bei Verwendung des Gesamtprobenkollektivs. Aufgrund der weitgehend übereinstimmenden Parametrisierung weisen die Beziehungen zwischen dem berechneten und gemessenen  $\log S$  bei Verwendung des reduzierten Datensatzes die selben elementspezifischen Charakteristiken auf wie bei Verwendung des Gesamtprobenkollektivs (Abb. 3.2-5)

Insgesamt ist festzustellen, dass die in Tab. 3.2-7 zusammengefassten Ergebnisse der Regressionsrechnungen nicht von den zufällig in die Berechnungen einbezogenen Bodenproben oder vom Stichprobenumfang abhängen. Daher kann die wesentliche Voraussetzung für die Allgemeingültigkeit und damit die Übertragbarkeit der abgeleiteten substratübergreifenden Sorptionsisothermen als gewährleistet angesehen werden.

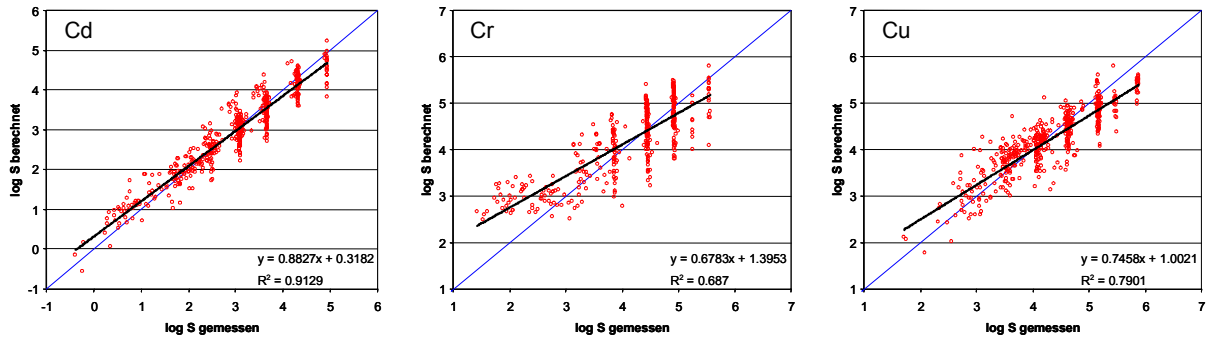
**Tab. 3.2-7:** Aufgenommene Bodenkenngrößen und deren Koeffizienten für unterschiedliche Eingangsdatensätze bei Berücksichtigung von ca. 2/3 der Proben des Gesamtprobenkollektivs. Gelb: im jeweiligen Regressionsmodell berücksichtigte Bodenkenngrößen.

Element		N	log K*	log C	pH (CaCl <sub>2</sub> )	log Lf	log Ton	log KAK <sub>eff</sub>	log Fe <sub>Kw</sub>	log Al <sub>Kw</sub>	log C <sub>org</sub>	log Fe <sub>Ox</sub>	log Mn <sub>Ox</sub>	log Al <sub>Ox</sub>	adj. R <sup>2</sup>
Cd	Ges.	1460	-0.827	0.836	0.521		0.419				0.376				0.91
	Val.	890	-0.540	0.829	0.473		0.406				0.418				0.91
	Ges.	1460	-1.318	0.844	0.424			0.772			0.298				0.93
	Val.	890	-1.065	0.835	0.363			0.811			0.325				0.93
Cd	Ges.	1484	-2.583	0.833	0.534				0.521		0.428				0.90
	Val.	910	-2.226	0.824	0.458				0.546		0.503				0.90
	Ges.	1484	-3.947	0.820	0.576					0.773					0.87
	Val.	910	-2.798	0.828	0.471					0.678	0.474				0.91
Cr	Ges.	955	3.090	0.799							0.257				0.66
	Val.	569	3.234	0.792							0.257				0.67
	Ges.	955	3.090	0.799							0.257				0.66
	Val.	569	3.234	0.792							0.257				0.67
Cr	Ges.	967	3.090	0.799							0.257				0.66
	Val.	577	3.234	0.792							0.257				0.67
	Ges.	967	3.090	0.799							0.257				0.66
	Val.	577	3.234	0.792							0.257				0.67
Cu	Ges.	1289	0.764	0.758	0.332		0.410								0.77
	Val.	796	0.775	0.746	0.332		0.373								0.77
	Ges.	1289	0.410	0.760	0.235			0.705							0.79
	Val.	796	0.660	0.765	0.298	-0.531		0.871							0.81
Cu	Ges.	1313	-1.140	0.752	0.350				0.545						0.76
	Val.	816	-0.427	0.737	0.291				0.474		0.255				0.78
	Ges.	1313	0.777	0.732	0.407										0.70
	Val.	816	-1.253	0.747	0.341					0.590					0.76
Mo	Ges.	1097	3.692	0.648	-0.639		0.643				-0.513	0.419			0.85
	Val.	636	3.372	0.643	-0.605		0.583				-0.520	0.468			0.84
	Ges.	1097	2.814	0.638	-0.691			0.698			-0.590	0.579			0.83
	Val.	636	2.721	0.632	-0.678			0.755			-0.585	0.537			0.83
Mo	Ges.	1119	0.764	0.647	-0.613				1.187		-0.294				0.85
	Val.	655	1.305	0.634	-0.652				1.139						0.82
	Ges.	1119	1.216	0.628	-0.611					1.133					0.79
	Val.	655	0.452	0.637	-0.594					1.257	-0.315				0.82
Ni	Ges.	1440	-0.122	0.761	0.365		0.473				0.226				0.88
	Val.	856	-0.315	0.756	0.380		0.484								0.84
	Ges.	1440	-0.839	0.760	0.265			0.904							0.90
	Val.	856	-0.803	0.755	0.243			0.939							0.91
Ni	Ges.	1461	-2.460	0.749	0.413				0.607						0.83
	Val.	874	-1.758	0.755	0.329				0.582		0.333				0.86
	Ges.	1461	-0.207	0.760	0.453										0.75
	Val.	874	-2.798	0.756	0.399					0.719					0.83

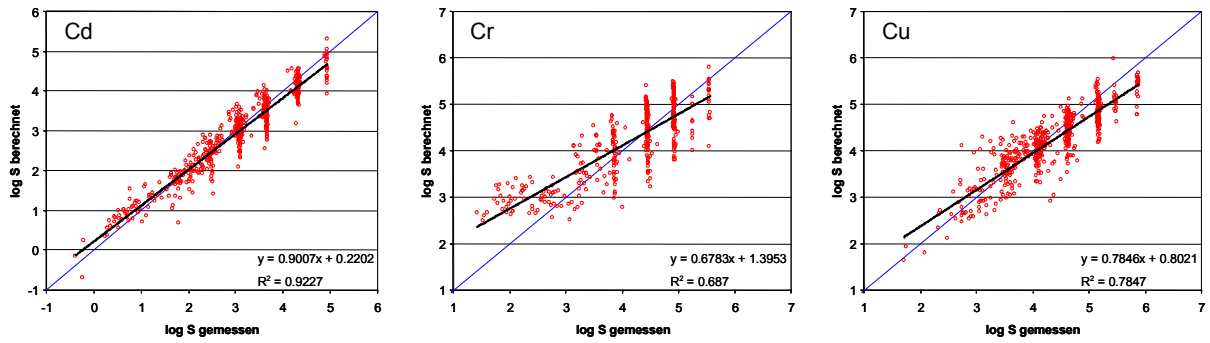
Tab. 3.2-7 (Forts.).

Element		N	log K*	log C	pH (CaCl <sub>2</sub> )	log Lf	log Ton	log KAK <sub>eff</sub>	log Fe <sub>Kw</sub>	log Al <sub>Kw</sub>	log C <sub>org</sub>	log Fe <sub>Ox</sub>	log Mn <sub>Ox</sub>	log Al <sub>Ox</sub>	adj. R <sup>2</sup>
Pb	Ges.	954	1.027	0.622	0.383		0.314						0.284		0.86
	Val.	585	1.020	0.617	0.382		0.270						0.285		0.86
	Ges.	954	0.776	0.619	0.331			0.466					0.285		0.86
	Val.	585	0.762	0.614	0.325			0.477					0.268		0.86
Sb	Ges.	968	-0.664	0.610	0.424				0.608		0.236				0.84
	Val.	595	-0.440	0.605	0.386				0.598		0.254				0.84
	Ges.	968	-1.562	0.605	0.461					0.775					0.83
	Val.	595	-1.288	0.596	0.441					0.723					0.82
Tl	Ges.	1167	2.593	0.846	-0.333		0.776				-0.292				0.90
	Val.	657	0.902	0.859	-0.291		0.569				-0.488	0.480			0.91
	Ges.	1167	2.147	0.845	-0.459			1.064			-0.302				0.89
	Val.	657	0.737	0.856	-0.405			0.856			-0.445	0.423			0.91
Zn	Ges.	1181	-2.710	0.826					1.049						0.81
	Val.	657	-1.500	0.845	-0.341				1.223						0.90
	Ges.	1181	-2.475	0.826						1.019					0.80
	Val.	657	-1.290	0.847	-0.330					1.185					0.88
Ti	Ges.	1357	1.276	0.874	0.343	-0.779	0.867								0.86
	Val.	826	1.424	0.870	0.327	-0.806	0.827								0.85
	Ges.	1357	0.600	0.845				1.129							0.80
	Val.	826	0.964	0.879	0.205	-1.308		1.561							0.89
Zn	Ges.	1385	-2.794	0.851	0.247				0.997						0.82
	Val.	851	-2.729	0.854	0.170				1.087						0.83
	Ges.	1385	-3.717	0.859	0.259					1.232					0.84
	Val.	851	-3.680	0.862	0.193					1.314					0.85
Zn	Ges.	1100	0.248	0.575	0.456		0.381				0.270				0.90
	Val.	654	0.385	0.591	0.432		0.351				0.315				0.90
	Ges.	1100	-0.453	0.569	0.389			0.746							0.89
	Val.	654	-0.489	0.577	0.384			0.753							0.89
Zn	Ges.	1119	-1.905	0.566	0.504				0.535						0.86
	Val.	670	-1.159	0.591	0.414				0.500		0.394				0.90
	Ges.	1119	0.104	0.564	0.536										0.81
	Val.	670	-2.350	0.578	0.506					0.650					0.86

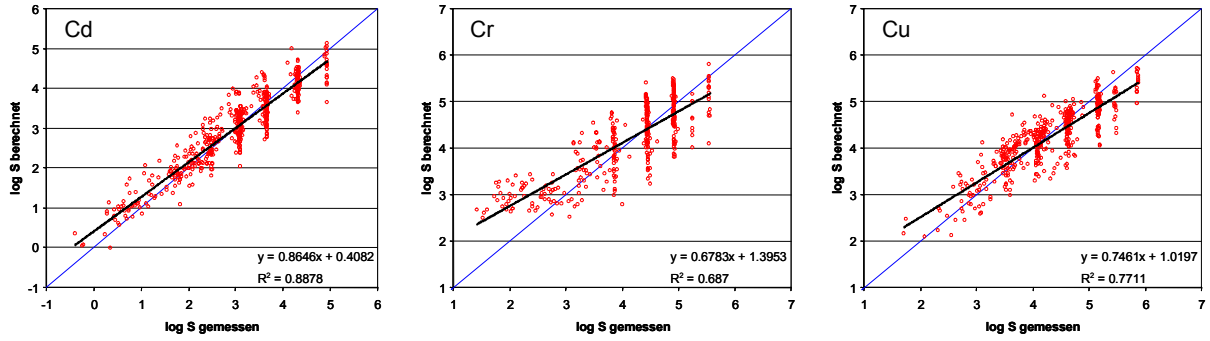
**Ton**



**Σ Kat<sub>off</sub>**



**Fe<sub>Kw</sub>**



**Al<sub>Kw</sub>**

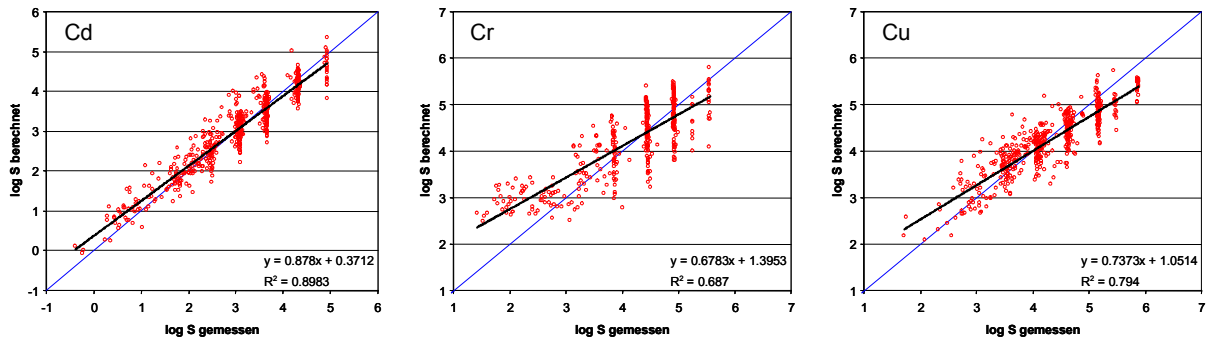
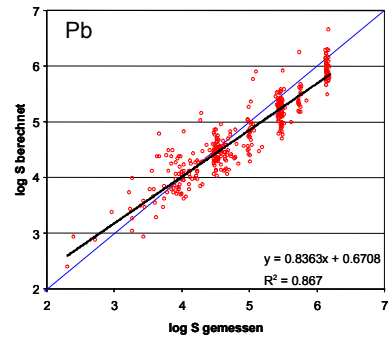
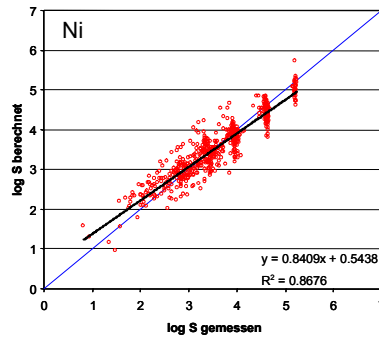
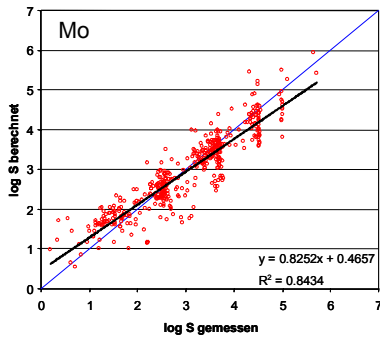
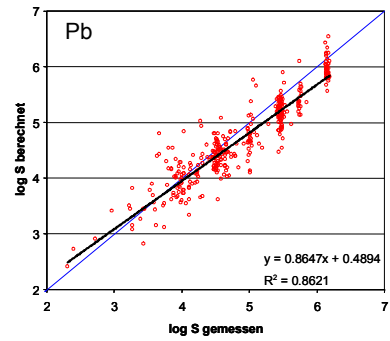
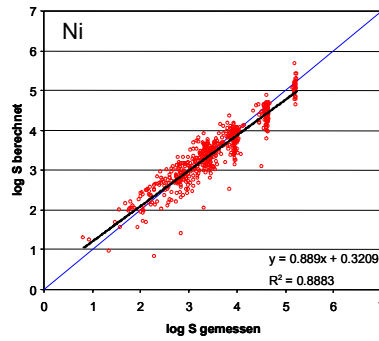
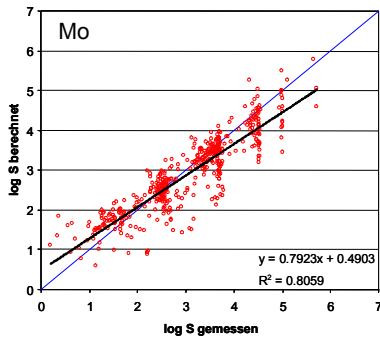


Abb. 3.2-5: An unabhängigen Bodenproben ermittelte Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem log S. Die blaue Linie kennzeichnet die 1:1-Gerade.

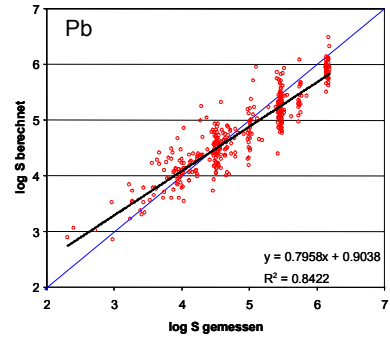
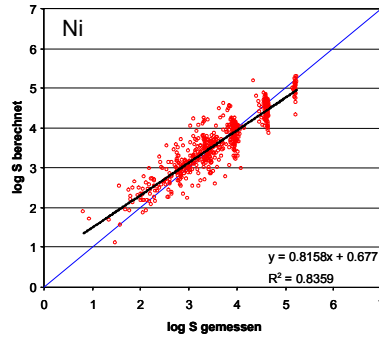
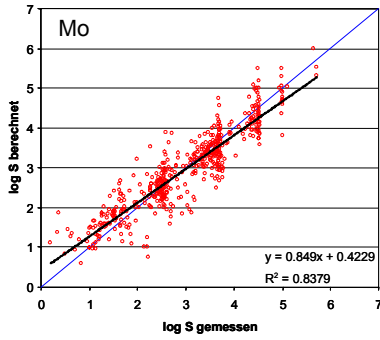
**Ton**



**$\Sigma$  Kat<sub>off</sub>**



**Fe<sub>Kw</sub>**



**Al<sub>Kw</sub>**

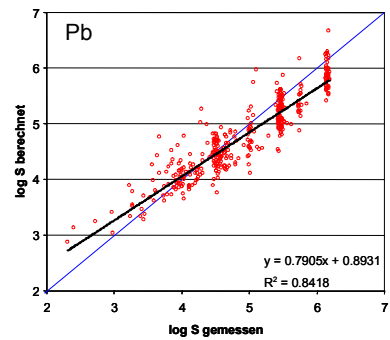
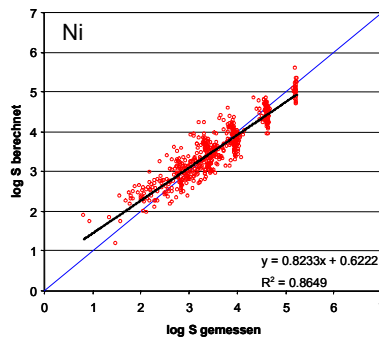
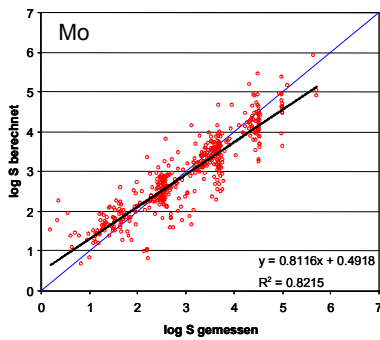
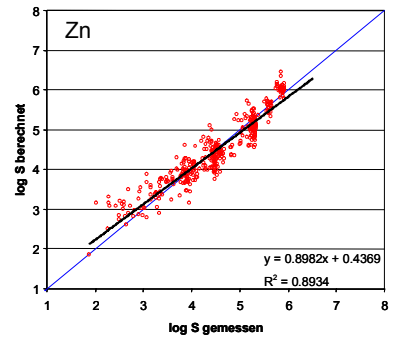
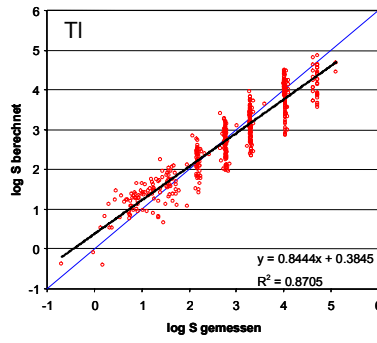
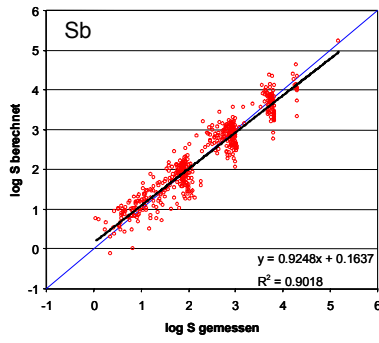
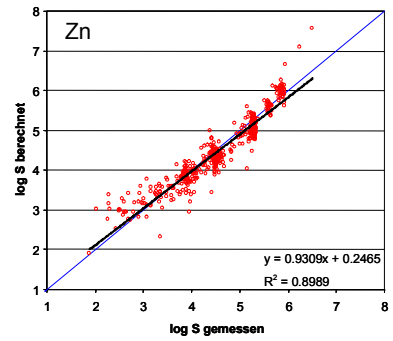
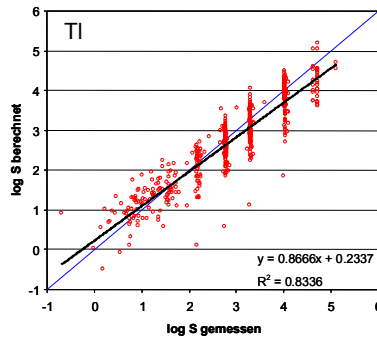
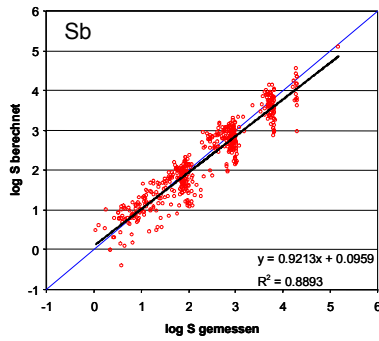


Abb. 3.2-5 (Forts.)

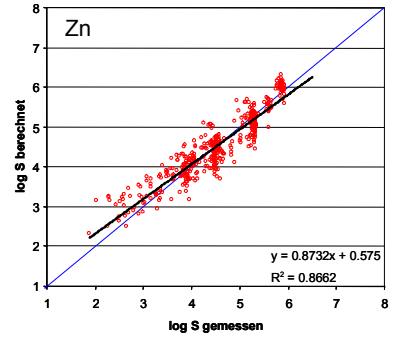
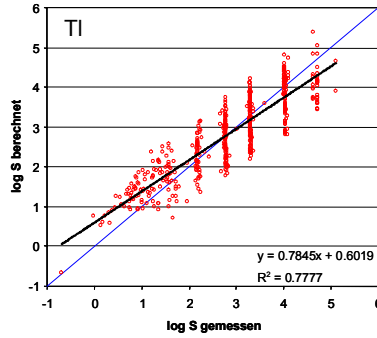
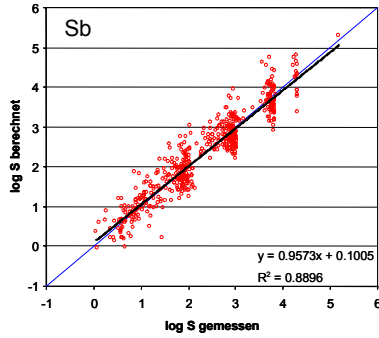
**Ton**



**Σ Kat<sub>off</sub>**



**Fe<sub>Kw</sub>**



**Al<sub>Kw</sub>**

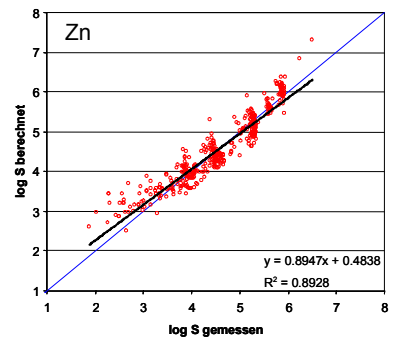
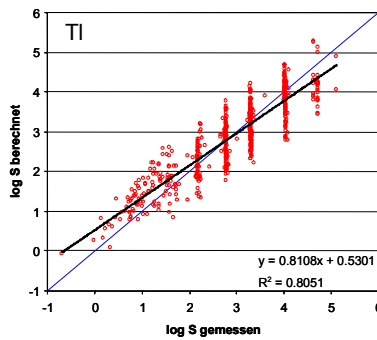
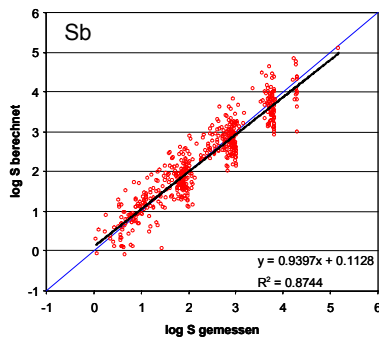


Abb. 3.2-5 (Forts.)

### 3.2.3.3 Differenzierte Betrachtung von Ober- und Unterbodenproben

Das in die Untersuchungen einbezogene Gesamtprobenkollektiv zeichnet sich durch eine ausgeprägte Heterogenität hinsichtlich der Genese, Zusammensetzung sowie mineralogischen und chemischen Eigenschaften der Bodenmaterialien aus. Dementsprechend unterschiedlich kann die Bedeutung einzelner Bodenkenngrößen für das Retentionsvermögen im konkreten Fall sein. Es wurde erwartet, dass sich die relative Bedeutung verschiedener Bodenkenngrößen für das Sorptionsvermögen bei getrennter Betrachtung von Probenteilkollektiven unterscheidet.

Bei der Betrachtung der meist humusarmen Unterbodenmaterialien sollte die organische Substanz keine oder nur noch eine sehr untergeordnete Rolle bei der Parametrisierung der substratübergreifenden Sorptionsisothermen spielen. Des Weiteren wurde erwartet, dass sich die Sorptionseigenschaften sesquioxidreicher sowie karbonathaltiger Proben von denen anderer Substrate abheben. Unterschiedliche Standortfaktoren wie z. B. die An- oder Abwesenheit einer Grund- oder Stauwasserbeeinflussung wirken sich auf die Bildungs- und Stabilitätsbedingungen für Sesquioxide aus und können dadurch Unterschiede in deren Kristallinität oder anderer sorptionsrelevanter Eigenschaften bedingen, die sich nicht in den oxalat- und/oder königswasserlöslichen Gehalten widerspiegeln. Gleiches kann für eine entsprechende Beeinflussung durch unterschiedliche pH-Werte und texturale Unterschiede angenommen werden. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass eine Differenzierung des Gesamtprobenkollektivs nach den Kriterien pH-Wert, Textur sowie die An- oder Abwesenheit von Karbonat und hydromorphen Merkmalen nur in Ausnahmefällen zu einer nennenswerten Verbesserung der Modellgüte führt. Auch führte die differenzierte Betrachtung von Teilkollektiven i. d. R. zu keiner Reduzierung der sorptionserklärenden Variablen, ohne dass gleichzeitig die Güte des Regressionsmodells deutlich abnimmt.

Daher wird im Folgenden lediglich das Ergebnis der differenzierten Betrachtung von Ober- oder Unterbodenproben dargestellt. Die Zuordnung als Oberboden erfolgte hierbei entsprechend der Definition in Kap. 3.1. Anhand dieser differenzierten Betrachtung sollte überprüft werden, ob sich die Anzahl der erforderlichen Bodenkenngrößen gegenüber der Betrachtung des Gesamtprobenkollektivs reduzieren lässt und ob sich hierdurch eine Verbesserung der Güte des Regressionsmodells erzielen lässt. Die Regressionsrechnungen mit  $\log S$  als abhängiger Variablen wurden mit denselben Kombinationen von Eingangsgrößen durchgeführt, die auf das Gesamtprobenkollektiv angewendet wurden. Ebenso wurden dieselben Gütekriterien für die Bewertung der Regressionsmodelle herangezogen.

Die Ergebnisse sind in Tab. 3.2-8 (Oberbodenproben) und Tab. 3.2-9 (Unterbodenproben) zusammengefasst.

Die Differenzierung in Ober- und Unterboden führt nur insofern zu einer gesteigerten Bedeutung von  $\log C_{\text{org}}$  in den Oberbodenmaterialien, als dass in diesen Proben die Bodenkenngrößen  $\log \text{Ton}$ ,  $\log \text{KAK}_{\text{eff}}$ ,  $\log \text{Fe}_{\text{Kw}}$  bzw.  $\log \text{Al}_{\text{Kw}}$  nur vereinzelt und ohne erkennbare Systematik aufgenommen werden (Tab. 3.2-8). Die Aufnahme von  $\log C_{\text{org}}$  ist wie bei der Betrachtung des Gesamtprobenkollektivs eher die Ausnahme als die Regel. Zudem wird  $\log C_{\text{org}}$  in beiden Probenkollektiven nicht in jedem Fall bei denselben Elementen aufgenommen. Die auffälligsten Unterschiede zum Gesamtprobenkollektiv zeigen sich diesbezüglich bei Cr, Mo, Sb und Tl. Im Gegensatz zum Gesamtprobenkollektiv wird bei Cr bei Betrachtung der Oberbodenproben  $\log C_{\text{org}}$  als erklärende Variable aufgenommen, während bei Sb und Mo bei keinem der Eingangsdatensätze  $\log C_{\text{org}}$  aufgenommen wird. Dennoch entsprechen



die adjustierten Bestimmtheitsmaße bei allen Elementen denen der Betrachtung des Gesamtprobenkollektivs oder sind insbesondere im Falle der Elemente Cr, Cu, Mo, Ni und TI sogar deutlich höher. Dies drückt sich ebenfalls in einer deutlich höheren Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem  $\log S$  aus (Abb. 3.2-6). Eine Erklärung für das negative Vorzeichen der Koeffizienten von  $C_{org}$  bei TI kann auf der Basis der vorhandenen Daten nicht gegeben werden.

Die Ergebnisse der Betrachtung der Unterbodenproben und des Gesamtprobenkollektivs unterscheiden sich hinsichtlich der aufgenommenen Bodenkenngößen mit Ausnahme von  $\log C_{org}$ , welches in den Unterbodenproben ohne Bedeutung für die Erklärung der Variabilität von  $\log S$  ist, nur geringfügig (Tab. 3.2-9). Basierend auf der Güte der Regressionsmodelle sowie der Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem  $\log S$  (Abb. 3.2-7) ergibt sich im Unterschied zu den Oberbodenproben keine Notwendigkeit, substratübergreifende Sorptionsisothermen ausschließlich für Unterbodenproben anzuwenden. Lediglich im Hinblick auf die erforderlichen Eingangsgrößen kann es ggf. als Vorteil gewertet werden, dass die substratübergreifenden Sorptionsisothermen für Unterbodenproben generell ohne  $\log C_{org}$  als erklärende Variable formuliert werden können. Tab. 3.2-10 fasst die Ergebnisse der differenzierten Betrachtung anhand der adjustierten Bestimmtheitsmaße der Regressionsmodelle mit unterschiedlichen Eingangsdatensätzen zusammen.

Die hier dargelegten Erkenntnisse sind in ihrer Allgemeingültigkeit insofern einzuschränken, als der zugrunde liegende Datensatz mit 76 % des Gesamtkollektivs überwiegend Unterböden berücksichtigt und im Hinblick auf Nutzungseinflüsse ausschließlich landwirtschaftlich genutzte Böden einbezieht. Heidkamp (2005) kommt in einer vergleichsweise umfangreichen, aber ausschließlich für Böden unter Wald durchgeführten Studie zu dem Schluss, dass insbesondere bei den Elementen Cd, Co, Ni und Zn die Prognoseeffizienz durch eine Gruppierung nach Ober- und Unterböden signifikant verbessert werden konnte. Im Falle des Oberbodenkollektivs wurde dort der  $C_{org}$  - Gehalt in allen Fällen als erklärende Variable in das Regressionsmodell aufgenommen.

Tab. 3.2-8: Aufgenommene Bodenkenngrößen und deren Koeffizienten für unterschiedliche Eingangsdatensätze bei Berücksichtigung der Oberbodenproben. Gelb: im jeweiligen Regressionsmodell berücksichtigte Bodenkenngrößen.

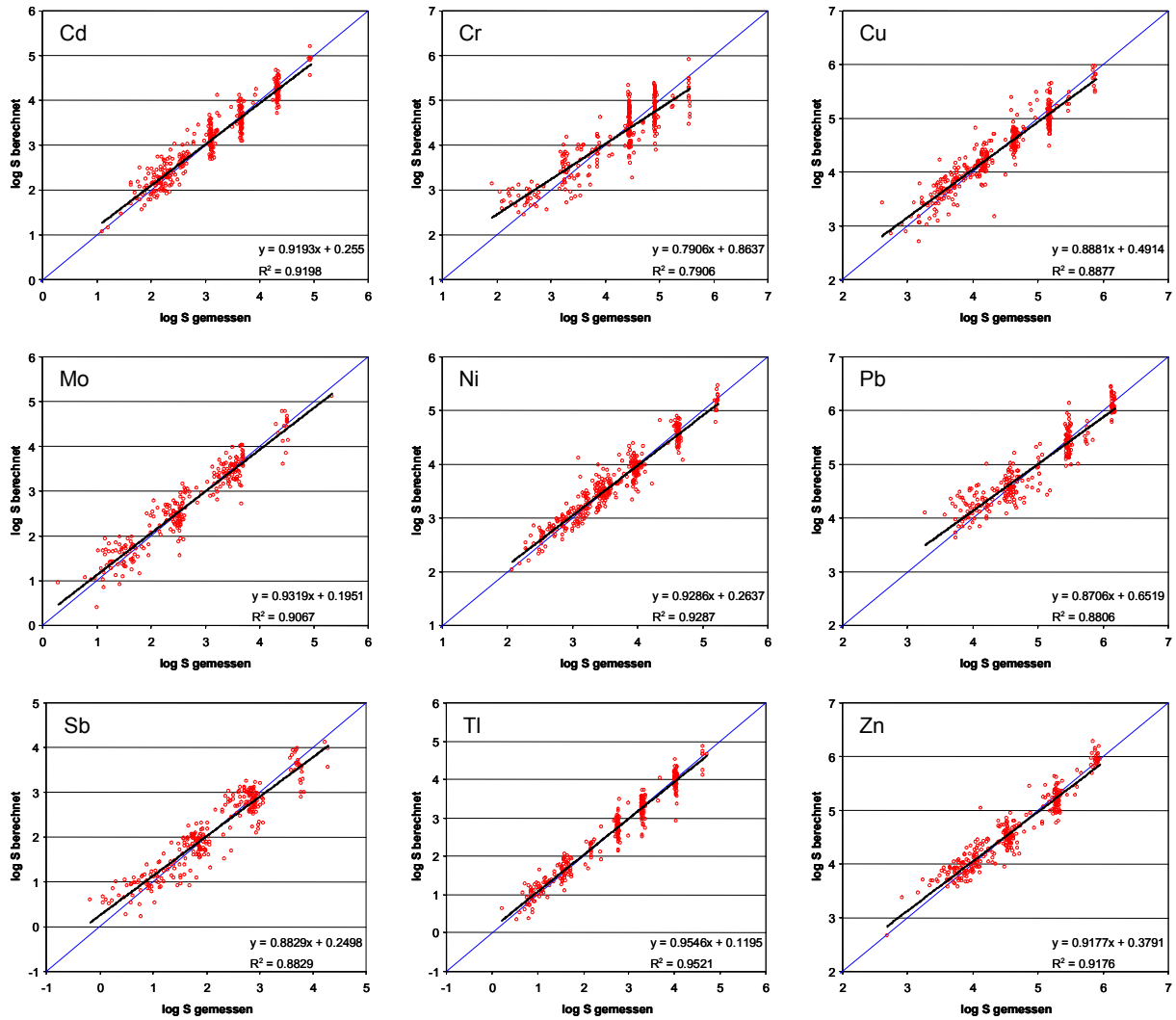
Probenkollektiv	Element	N	log K <sup>+</sup>	log C	pH (CaCl <sub>2</sub> )	log Lf	log Ton	log KAK <sub>eff</sub>	log Fe <sub>Kw</sub>	log Al <sub>Kw</sub>	log C <sub>org</sub>	log Fe <sub>Ox</sub>	log Mn <sub>Ox</sub>	log Al <sub>Ox</sub>	adj. R <sup>2</sup>	
Oberbodenproben	Cd	389	-0.314	0.807	0.505						0.667				0.92	
		397	-0.211	0.812	0.295			0.635							0.92	
		397	-0.314	0.807	0.505							0.667				0.92
		397	-0.314	0.807	0.505							0.667				0.92
	Cr	269	3.014	0.841								0.441				0.79
		273	3.014	0.841								0.441				0.79
		273	3.014	0.841								0.441				0.79
		273	3.014	0.841								0.441				0.79
	Cu	357	1.755	1.045	0.174											0.89
		362	1.664	1.048					0.547							0.89
		362	1.755	1.045	0.174											0.89
		362	1.755	1.045	0.174											0.89
	Mo	265	4.302	0.762	-0.639			1.056								0.92
		274	3.219	0.758	-0.665								0.963			0.88
		274	1.382	0.758	-0.564					0.898						0.91
		274	4.540	0.730	-0.472											0.78
	Ni	394	0.278	0.796	0.367							0.583				0.93
		402	0.408	0.791	0.180				0.553							0.93
		402	0.278	0.796	0.367							0.583				0.93
		402	0.278	0.796	0.367							0.583				0.93
	Pb	282	1.778	0.715	0.372			0.337								0.87
		290	1.310	0.713	0.362									0.351		0.87
		290	0.370	0.708	0.383					0.421						0.89
		290	1.868	0.711	0.419											0.85
	Sb	269	-1.725	0.885									0.869			0.88
		279	-1.725	0.885									0.869			0.88
		279	1.330	0.890												0.79
		279	1.330	0.890												0.79
	Tl	364	1.470	0.951				0.974				-0.558				0.95
		372	0.371	0.928									0.810			0.91
		372	-0.998	0.926	0.188					0.570						0.92
		372	-1.292	0.941							0.967	-0.590				0.93
Zn	311	0.178	0.566	0.531							0.651				0.92	
	319	0.895	0.553	0.438											0.84	
	319	0.895	0.553	0.438											0.84	
	319	0.895	0.553	0.438											0.84	

fett: elementspez. Maximalwert und Werte ≥ Maximalwert - 0.03; rot: elementspez. Maximalwert

Tab. 3.2-9: Aufgenommene Bodenkenngrößen und deren Koeffizienten für unterschiedliche Eingangsdatensätze bei Berücksichtigung der Unterbodenproben. Gelb: im jeweiligen Regressionsmodell berücksichtigte Bodenkenngrößen.

Probenkollektiv	Element	N	log K <sup>+</sup>	log C	pH (CaCl <sub>2</sub> )	log Lf	log Ton	log KAK <sub>eff</sub>	log Fe <sub>Kw</sub>	log Al <sub>Kw</sub>	log C <sub>org</sub>	log Fe <sub>Ox</sub>	log Mn <sub>Ox</sub>	log Al <sub>Ox</sub>	adj. R <sup>2</sup>
Unterbodenproben	Cd	1062	-1.493	0.835	0.583		0.501								0.90
		1062	-1.939	0.843	0.454			0.920							0.92
		1086	-4.058	0.830	0.599				0.726						0.89
		1086	-5.084	0.838	0.604					0.988					0.92
	Cr	681	3.084	0.787											0.63
		681	3.084	0.787											0.63
		693	3.084	0.787											0.63
		693	3.084	0.787											0.63
	Cu	926	0.590	0.726	0.364		0.428								0.78
		926	0.265	0.730	0.265			0.716							0.79
		950	-1.870	0.726	0.374				0.692						0.69
		950	0.605	0.694	0.441										0.69
	Mo	822	5.467	0.621	-0.671		0.726								0.81
		822	3.074	0.622	-0.708			0.670			-0.447	0.584			0.82
		844	1.186	0.628	-0.638				1.171						0.84
		844	1.364	0.615	-0.619					1.128					0.79
	Ni	1037	-0.616	0.757	0.417		0.535								0.87
		1037	-1.086	0.757	0.286			0.961							0.91
		1058	-3.308	0.751	0.441				0.758						0.85
		1058	-0.418	0.761	0.480										0.75
	Pb	663	1.019	0.598	0.393		0.333						0.249		0.86
		663	0.738	0.595	0.329			0.544					0.246		0.86
		677	-1.386	0.581	0.442				0.728						0.84
		677	-2.052	0.589	0.452					0.894					0.85
	Sb	887	3.004	0.841	-0.352		0.692								0.90
		887	1.999	0.843	-0.459			0.873				0.229			0.90
		901	-1.480	0.837	-0.308				1.193						0.91
		901	-2.337	0.829						1.003					0.80
	Tl	984	0.628	0.863	0.246		0.765								0.84
		984	0.906	0.882			-0.705	1.721							0.88
		1012	-3.462	0.850	0.274				1.145						0.83
		1012	-4.482	0.857	0.287					1.405					0.85
Zn	780	-0.165	0.574	0.490		0.435								0.89	
	780	-0.547	0.573	0.398			0.738							0.90	
	799	-2.472	0.572	0.506				0.648						0.88	
	799	3.025	0.561											0.51	

fett: elementspez. Maximalwert und Werte ≥ Maximalwert - 0.03; rot: elementspez. Maximalwert



**Abb. 3.2-6:** Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem log S in Oberbodenproben. Der Eingangsdatsatz beinhaltete log Ton als unabhängige Variable. Die blaue Linie kennzeichnet die 1:1-Gerade.

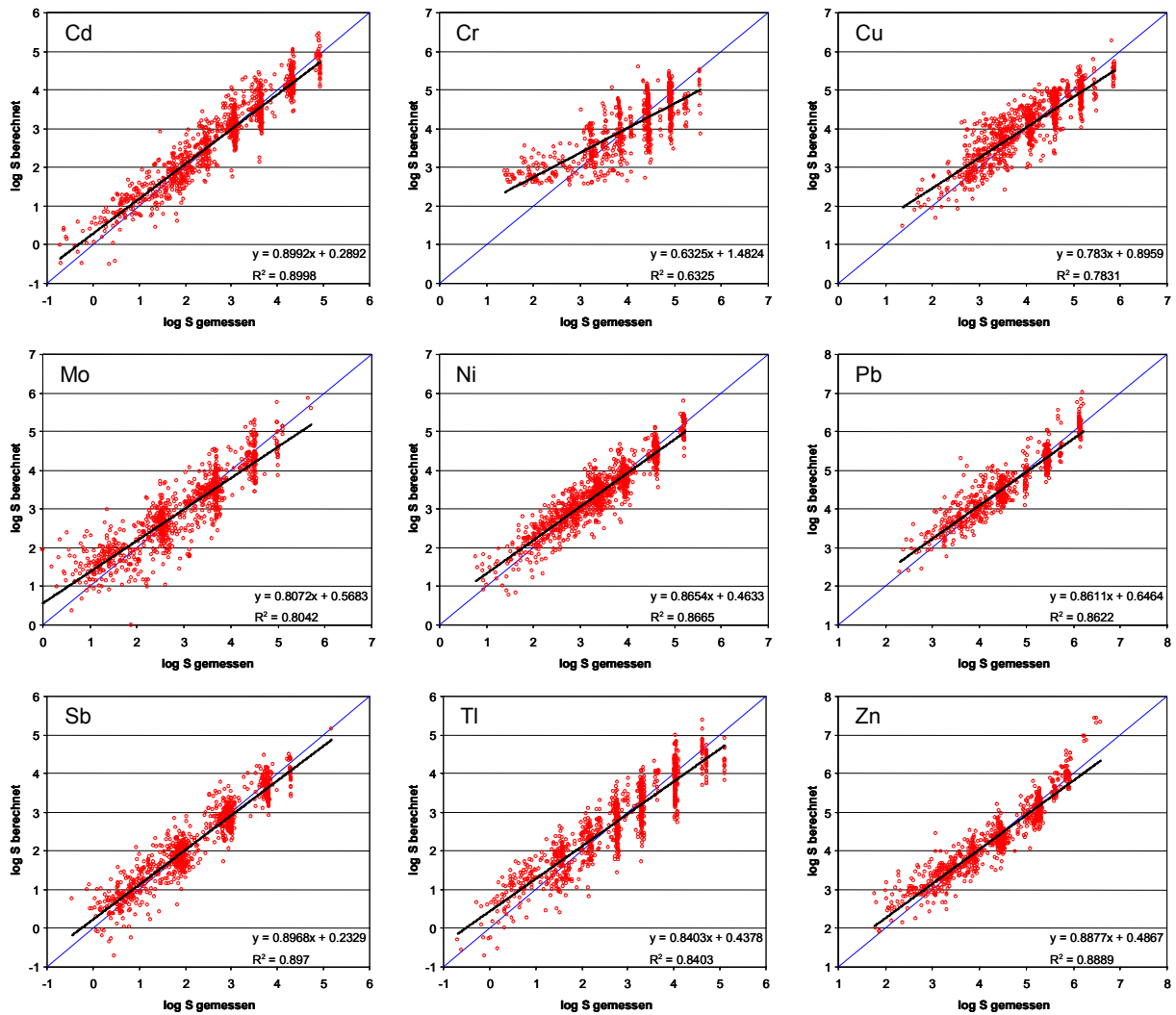


Abb. 3.2-7: Beziehung zwischen berechnetem und gemessenem log S in Unterbodenproben. Der Eingangssatz beinhaltete log Ton als unabhängige Variable. Die blaue Linie kennzeichnet die 1:1-Gerade.

**Tab. 3.2-10:** Vergleich der Modellgüte für unterschiedliche Probenkollektive und Eingangsdatensätze.

Element	Probenkollektiv	log Ton	log KAK <sub>eff</sub>	log Fe <sub>Kw</sub>	log Al <sub>Kw</sub>
		adj. R <sup>2</sup>			
Cd	alle Bodenproben	<b>0.91</b>	<b>0.93</b>	<b>0.90</b>	0.87
	Oberbodenproben	<b>0.92</b>	<b>0.92</b>	<b>0.92</b>	<b>0.92</b>
	Unterbodenproben	<b>0.90</b>	<b>0.92</b>	<b>0.89</b>	<b>0.92</b>
Cr	alle Bodenproben	0.66	0.66	0.66	0.66
	Oberbodenproben	<b>0.79</b>	<b>0.79</b>	<b>0.79</b>	<b>0.79</b>
	Unterbodenproben	0.63	0.63	0.63	0.63
Cu	alle Bodenproben	0.77	0.79	0.76	0.70
	Oberbodenproben	<b>0.89</b>	<b>0.89</b>	<b>0.89</b>	<b>0.89</b>
	Unterbodenproben	0.78	0.79	0.78	0.69
Mo	alle Bodenproben	0.85	0.83	0.85	<b>0.79</b>
	Oberbodenproben	<b>0.92</b>	<b>0.88</b>	<b>0.91</b>	<b>0.78</b>
	Unterbodenproben	0.81	0.82	0.84	<b>0.79</b>
Ni	alle Bodenproben	0.88	<b>0.90</b>	0.83	0.75
	Oberbodenproben	<b>0.93</b>	<b>0.93</b>	<b>0.93</b>	<b>0.93</b>
	Unterbodenproben	0.87	<b>0.91</b>	0.85	0.75
Pb	alle Bodenproben	<b>0.86</b>	<b>0.86</b>	0.84	<b>0.83</b>
	Oberbodenproben	<b>0.87</b>	<b>0.87</b>	<b>0.89</b>	<b>0.85</b>
	Unterbodenproben	<b>0.86</b>	<b>0.86</b>	0.84	<b>0.85</b>
Sb	alle Bodenproben	<b>0.90</b>	<b>0.89</b>	0.81	<b>0.80</b>
	Oberbodenproben	<b>0.88</b>	<b>0.88</b>	0.79	<b>0.79</b>
	Unterbodenproben	<b>0.90</b>	<b>0.90</b>	<b>0.91</b>	<b>0.80</b>
Ti	alle Bodenproben	0.86	0.80	0.82	0.84
	Oberbodenproben	<b>0.95</b>	<b>0.91</b>	<b>0.92</b>	<b>0.93</b>
	Unterbodenproben	0.84	<b>0.88</b>	0.83	0.85
Zn	alle Bodenproben	<b>0.90</b>	<b>0.89</b>	<b>0.86</b>	<b>0.81</b>
	Oberbodenproben	<b>0.92</b>	0.84	0.84	<b>0.84</b>
	Unterbodenproben	<b>0.89</b>	<b>0.90</b>	<b>0.88</b>	0.51

fett: element- und modellspez. Maximalwert und Werte  $\geq$  Maximalwert - 0.03; rot: element- und modellspez. Maximalwert

### 3.2.3.4 Parameterreduktion / Mindestparameterumfang

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass sich das Retentionsvermögen von Bodenmaterialien unterschiedlichster Genese und unterschiedlichsten Stoffbestandes anhand des pH (CaCl<sub>2</sub>)-Wertes und des Tongehaltes elementspezifisch in Kombination mit weiteren Bodenkenngößen sehr zufriedenstellend prognostizieren lässt. Alternativ zum Tongehalt führt die Einbeziehung von KAK<sub>eff</sub>, aber auch die der königswasserlöslichen Fe- bzw. Al-Gehalte zu vergleichbaren Ergebnissen. In der Praxis wird sich jedoch häufig das Problem

stellen, dass Informationen über die für eine bestmögliche Abschätzung von log S erforderlichen Modelleingangsgrößen nur unvollständig oder in eingeschränkter Qualität (z. B. Daten der Feldansprache) zur Verfügung stehen. Da sich anhand der oben genannten Bodenkenngrößen der überwiegende Teil der Variabilität der sorbierten Stoffmenge erklären lässt, sind in Tab. 3.2-11 substratübergreifende Sorptionsisothermen formuliert, die allein auf diesem Mindestparameterumfang basieren.

**Tab. 3.2-11:** Koeffizienten für unterschiedliche Mindesteingangsdatensätze bei Berücksichtigung des Gesamtprobenkollektivs und Vergleich der Modellgüte gegenüber der Verwendung optimaler Eingangsdatensätze.

Element	N	log K <sup>*</sup>	log C	pH (CaCl <sub>2</sub> )	log Ton	log KAK <sub>eff</sub>	log Fe <sub>Kw</sub>	log Al <sub>Kw</sub>	adj. R <sup>2</sup>
Cd	1460	-1.198	0.820	0.547	0.495				<b>0.88</b>
	1460	-1.695	0.834	0.424		0.915			<b>0.91</b>
	1540	-3.162	0.814	0.573			0.570		0.86
	1484	-3.947	0.820	0.576				0.773	0.87
Cr	955	3.090	0.799						<b>0.66</b>
	955	3.090	0.799						<b>0.66</b>
	967	3.090	0.799						<b>0.66</b>
	967	3.090	0.799						<b>0.66</b>
Cu	1289	0.764	0.758	0.332	0.410				<b>0.77</b>
	1289	0.410	0.760	0.235		0.705			<b>0.79</b>
	1313	-1.140	0.752	0.350			0.545		<b>0.76</b>
	1313	0.777	0.732	0.407					0.70
Mo	1097	5.309	0.628	-0.663	0.732				0.79
	1097	4.903	0.610	-0.712		0.782			0.73
	1119	1.202	0.637	-0.630			1.136		<b>0.83</b>
	1119	1.216	0.628	-0.611				1.133	0.79
Ni	1440	-0.353	0.754	0.383	0.520				0.85
	1440	-0.839	0.760	0.265		0.904			<b>0.90</b>
	1461	-2.460	0.749	0.413			0.607		0.83
	1461	-0.207	0.760	0.453					0.75
Pb	954	1.231	0.610	0.432	0.465				<b>0.82</b>
	1003	0.854	0.606	0.353		0.701			<b>0.82</b>
	968	-1.089	0.600	0.450			0.659		<b>0.82</b>
	968	-1.562	0.605	0.461				0.775	<b>0.83</b>
Sb	1167	2.914	0.832	-0.348	0.683				<b>0.88</b>
	1167	2.544	0.831	-0.455		0.914			<b>0.86</b>
	1181	-2.710	0.826				1.049		0.81
	1181	-2.475	0.826					1.019	0.80
Tl	1357	0.718	0.857	0.216	0.729				<b>0.83</b>
	1357	0.600	0.845			1.129			0.80
	1385	-2.794	0.851	0.247			0.997		<b>0.82</b>
	1385	-3.717	0.859	0.259				1.232	<b>0.84</b>
Zn	1100	-0.032	0.569	0.480	0.438				<b>0.87</b>
	1100	-0.453	0.569	0.389		0.746			<b>0.89</b>
	1119	-1.905	0.566	0.504			0.535		<b>0.86</b>
	1119	0.104	0.564	0.536					0.81

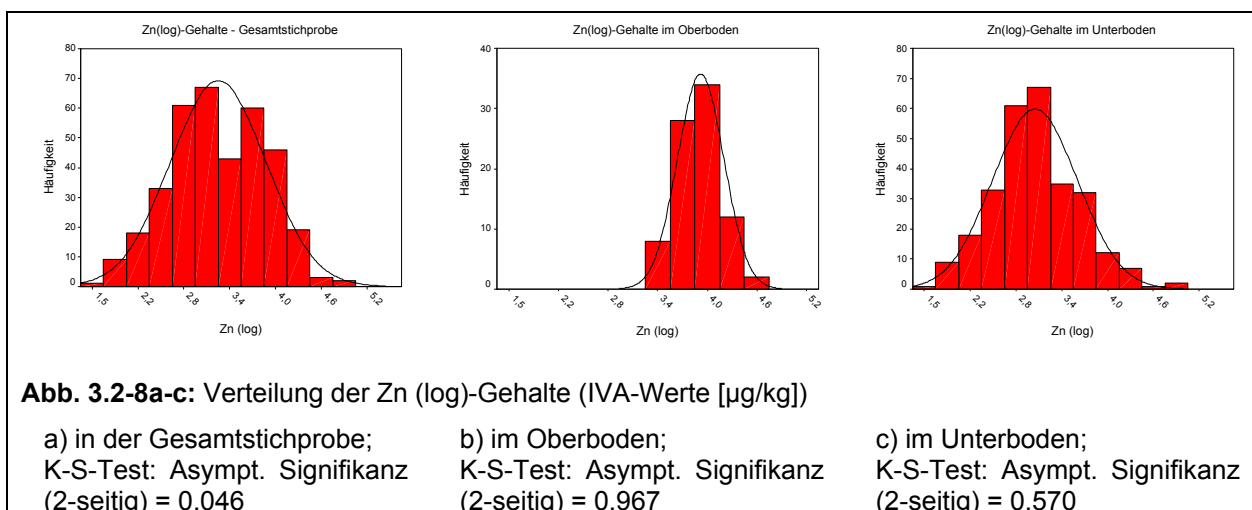
Sofern überhaupt Unterschiede zu der in Tab. 3.2-6 dargestellten Parametrisierung bestehen, hält sich die Abnahme der Prognosesicherheit bei Verwendung des Mindestparameterumfangs gegenüber der Verwendung optimaler Datensätze in akzeptablen Grenzen.

### 3.2.4 Abschätzung von $S_0$ als Modelleingangsgröße

Für die Stofftransportmodellierung auf der Grundlage substratübergreifender Sorptionsisothermen werden Informationen über die sorbierte Elementfraktion „ $S_0$ “ der nur diffus-ubiquitär vorbelasteten ungesättigten Bodenzone benötigt. Sofern keine standortspezifischen Messdaten hierzu vorliegen, bietet sich zumindest in einer orientierenden Untersuchungsphase der Sickerwasserprognose die Verwendung von statistisch abgeleiteten, typischen Elementgehalten im Sinne von Hintergrundwerten an.

Die durchgeführten Voruntersuchungen haben gezeigt, dass sich die nativ sorbierte Elementfraktion derzeit am besten mittels der IVA-Methode quantifizieren lässt (vgl. Kap. 2.3.3.1). Die im Folgenden dokumentierte Abschätzung mittlerer nativ sorbierter Elementgehalte erfolgt deshalb auf der Basis des in dieser Arbeit erstellten Datensatzes zu IVA-basierten  $S_0$ -Werten.

Die Auswertung des Datenkollektivs erfolgte für die Gesamtstichprobe sowie getrennt nach Ober- und Unterböden. Für alle untersuchten Elemente erwiesen sich die Stichproben eher lognormal verteilt, so dass die Prüfung auf weitergehende Differenzierungen der Stichproben mit log-transformierten Daten erfolgte. Dabei zeigte sich, dass bei allen untersuchten Elementen die Teilkollektive Ober- und Unterböden besser an die Normalverteilung angepasst sind (Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest / K-S-Test) als die jeweilige Verteilung der Gesamtstichprobe. Dies soll stellvertretend am Beispiel von Zink dargestellt werden (Abb. 3.2-8a-c). Die logarithmierten Zn-Gehalte in der Gesamtstichprobe lassen eine 2-gipflige Verteilung erkennen. Der K-S-Test bestätigt, dass die Werte nicht normalverteilt sind. Durch eine getrennte Betrachtung des Ober- bzw. Unterbodenkollektivs wird eine verbesserte Annäherung an die Normalverteilung erreicht. Dies drückt sich auch in deutlich höheren Signifikanzniveaus aus. Abschließend wurde unter Verwendung des T-Tests geprüft, ob die beiden Teilstichproben der selben Grundgesamtheit entstammen. Diese Hypothese konnte in allen Fällen abgelehnt werden.



In Tab. 3.2-12 sind für die untersuchten Elemente ausgewählte Perzentilwerte der jeweiligen Verteilung im Ober- und Unterboden aufgeführt. Für die Transportmodellierung wird die Verwendung des 50. Perzentilwertes (Median) als Schätzwert für den typischen Elementge-



halt in der sorbierten Fraktion der diffus-ubiquitär vorbelasteten Bodenzone empfohlen.

**Tab. 3.2-12:** Statistische Kennwerte der nativ sorbierten Elementgehalte ( $S_0$ ) im Ober- bzw. Unterboden [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]

	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Sb</b>	<b>Tl</b>	<b>Zn</b>
<b>Oberboden</b>									
<b>N</b>	86	83	86	85	86	82	84	86	84
25. P.	96	177	2659	28	396	7227	6	7	4848
<b>50. P</b>	<b>126</b>	<b>398</b>	<b>4019</b>	<b>38</b>	<b>838</b>	<b>10422</b>	<b>12</b>	<b>9</b>	<b>7512</b>
75. P.	164	802	5416	61	1508	18314	25	16	10811
90. P	265	2087	8452	99	2493	36868	44	22	18137
<b>Unterboden</b>									
<b>N</b>	302	281	302	299	302	261	284	302	278
25. P.	6	91	539	22	111	1324	5	3	435
<b>50. P</b>	<b>17</b>	<b>169</b>	<b>1110</b>	<b>44</b>	<b>325</b>	<b>3333</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>919</b>
75. P.	40	474	2162	107	804	7080	17	17	2098
90. P	74	1323	4703	348	1950	17291	30	29	5546

### 3.2.5 Fazit

Insgesamt ist festzustellen, dass sich das Retentionsvermögen von Böden unterschiedlicher Herkunft und unterschiedlichsten Stoffbestandes überwiegend gut anhand der ermittelten substratübergreifenden Sorptionsisothermen prognostizieren lässt. Dabei fungieren ausschließlich einfach zu ermittelnde Bodenkenngrößen als unabhängige Modelleingangsgrößen, für deren Bestimmung normierte Verfahren existieren. Trotz der guten Resultate bestehen bei allen untersuchten Elementen in unterschiedlichem Ausmaß Abweichungen von einer 1:1-Beziehung, wenn die geschätzte sorbierte Stoffmenge der gemessenen gegenübergestellt wird. Dies führt dazu, dass die Lösungskonzentration als eigentliche Zielgröße bei sehr geringer sorbierter Stoffmenge systematisch unterschätzt, bei sehr hoher sorbierter Stoffmenge dagegen systematisch überschätzt wird. Dieses Problem ist insbesondere bei Cr evident.

Die systematische Abweichung der geschätzten von den gemessenen Werten kann auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden. Der Auswertungsansatz mittels linearer multipler Regression setzt voraus, dass ein linearer Zusammenhang zwischen  $\log C$  und  $\log S$  besteht. Die Auswertung kann folglich nur eine lineare Funktion als Ergebnis liefern. Ein 100 %iger linearer Zusammenhang zwischen  $\log C$  und  $\log S$  kann jedoch nur erwartet werden, wenn die äußeren Randbedingungen, insbesondere der pH-Wert und die Ionenstärke der Versuchslösung, über den betrachteten Konzentrationsbereich konstant sind. Dies kann insbesondere bei hohen Elementzugaben nicht zwangsläufig als gegeben vorausgesetzt werden (vgl. Kap. 2.3.2). Dieses Problem, das sei an dieser Stelle betont, stellt sich unabhängig vom Sorptionsmodell, welches den Daten hinterlegt wird.

Im Zuge der Qualitätssicherung der Sorptionsdaten wurden Isothermenpunkte aus der weiteren Auswertung ausgeklammert, bei denen zwingend eine Beeinflussung des  $\log C/\log S$ -

Verhältnisses durch veränderte äußere Randbedingungen vermutet werden musste. Dies manifestierte sich vorwiegend in nach unten abweichenden pH-Werten und entsprechend niedrigen Werten für  $\log S$ . Die verbleibende proben- und elementspezifische Variation des pH-Wertes und der Ionenstärke der qualitätsgesicherten, in die Auswertung einbezogenen Daten wurde akzeptiert in der Annahme, dass dies keine größeren Auswirkungen auf die Auswertungsergebnisse zeigen wird.

Rückblickend muss konstatiert werden, dass sich offenkundig auch vergleichsweise geringe Abweichungen der Daten vom Freundlich-Modell auf die Qualität der abgeleiteten substratübergreifenden Sorptionsisothermen auswirken können. Wie sich im Zuge der Entwicklung des Qualitätssicherungsverfahrens gezeigt hat, wirkt sich die Einbeziehung bzw. Elimination einzelner Isothermenpunkte vor allem auf die Steigung der Isotherme aus, während der Wert für  $\log K$  diesbezüglich relativ insensitiv ist. Eine Unterschätzung der sorbierten Stoffmenge bei hohen Lösungskonzentrationen führt hinsichtlich der Lage der Isotherme vor allem zu kleineren Sorptionsexponenten, während sich  $\log K$  kaum ändert. Abb. 3.2-9 zeigt schematisch, dass eine systematische Unterschätzung der sorbierten Stoffmenge bei hohen Lösungskonzentrationen selbst bei sehr geringer Änderung von  $\log K$  zwangsläufig zu einer systematischen Überschätzung bei niedrigen Konzentrationen führt. Dieser Effekt verstärkt sich mit gleichzeitig steigendem Wert für  $\log K$ . Unterschiede zwischen berechneten und gemessenen Daten bei niedrigen Lösungskonzentrationen lassen folglich nicht zwingend auf eine unsicherere Datenlage in diesem Bereich schließen.

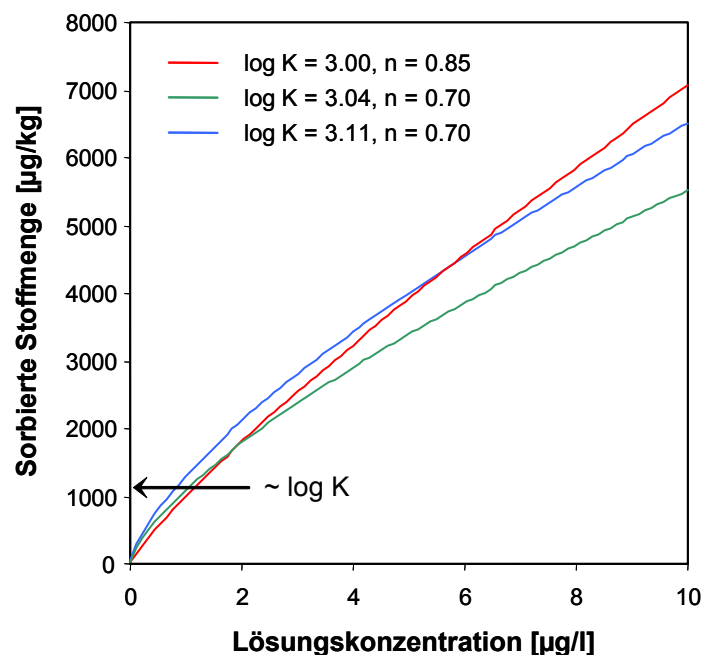


Abb. 3.2-9: Schematische Darstellung des Einflusses von  $n$  auf den Verlauf von Sorptionsisothermen.

Eine Überschätzung von  $S_0$  würde denselben Effekt hervorrufen. Fehler bei der Ermittlung von  $S_0$  können im niedrigen Konzentrationsbereich einen starken Einfluss auf die Lage einer Isotherme ausüben. So wird es als sehr wahrscheinlich erachtet, dass die unplausibel kleinen Sorptionsexponenten der Isothermen für Co auf eine deutliche Überschätzung des nativ sorbierten Stoffgehaltes mittels EDTA-Extraktion zurückzuführen sind, so dass dieses Element aus den weiterführenden Auswertungen ausgeschlossen wurde. Anzeichen für ähnlich gravierende Überschätzungen liegen bei den anderen Elementen jedoch nicht vor.

Ein weiterer Einflussfaktor, der zu einer Unterschätzung der sorbierten Stoffmenge bei hohen Lösungskonzentrationen führen kann, ist die Bildung von Komplexen mit organischen oder anorganischen Liganden, wobei der Anteil komplexierter Elemente insbesondere bei einer pH-Abhängigkeit der Stabilität dieser Komplexe nicht proportional zur Lösungskonzentration ansteigen muss. Der Einfluss von Komplexierungsvorgängen auf die Lage der Isothermen ist anhand der verfügbaren Datenlage jedoch nicht abzuschätzen. Zu erwarten ist, dass Isothermen von Elementen wie Cr und Cu aufgrund ihrer hohen Affinität zu organischen Komplexbildnern in stärkerem Ausmaße beeinflusst sein können als die anderer Elemente. Möglicherweise liegen hierin die sehr weite Spanne und die teilweise sehr hohen Werte für den Sorptionsexponenten begründet, die bei diesen beiden Elementen festgestellt wurden.

Insgesamt findet der im Rahmen dieses Vorhabens betriebene Aufwand zur Entwicklung und Anwendung des Verfahrens zur Qualitätssicherung der Sorptionsdaten seine Berechtigung. Die verbleibende Unsicherheit der Isothermen findet bei der Transportmodellierung Berücksichtigung und trägt daher zur Sicherheit bzw. Unsicherheit des Ergebnisses der Transportprognose bei.

### **3.3 Sickerwasserprognose mit dem entwickelten Modell**

Die hier untersuchten Spurenelemente zeichnen sich unter natürlichen Bodenbedingungen durch hohe Sorption und einen dadurch bedingten sehr langsamen Transport aus. Ein messbares Verlagerungsprofil ist erst nach jahrzehntelanger Belastung zu erwarten. Experimentelle Verlagerungsstudien wie z.B. Säulen- oder Lysimeterexperimente, die in der Regel für einen Zeitraum von wenigen Monaten bzw. Jahren konzipiert werden, sind daher kaum geeignet, den natürlichen Verlagerungsvorgang experimentell sichtbar und modellhaft auswertbar zu machen. Es besteht daher die Notwendigkeit nach Standorten zu suchen, die eine sehr lange und möglichst gut rekonstruierbare Belastungsgeschichte aufweisen, welche bereits zu einer messbaren Verlagerung geführt hat. Im Folgenden wird das hier entwickelte Prognosemodell an zwei Standorten, für die diese Voraussetzungen zutreffen, angewendet und untersucht, in wie weit das heute gemessene Verlagerungsprofil aus der Belastungsgeschichte und den Bodeneigenschaften vorhergesagt werden kann.

#### **3.3.1 Modellprüfung mittels Hindcast-Simulationen**

Das in Kap. 2.5 vorgestellte Konzept wird mittels Hindcast-Simulationen (HC-Simulation) auf seine prinzipielle Eignung zur Simulation der Spurenelementverlagerung an zwei Standorten mit bekannter Belastungsgeschichte (Metallhütte Nordenham, Abwasserverregnung Braunschweig) untersucht. Das Prinzip der HC-Simulation besteht darin, ein gemessenes Verlagerungsprofil mit einem anhand der standortspezifischen Belastungsgeschichte simulierten Profil zu vergleichen. Eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem Ist-Zustand und

simulierten Profil kann als Bestätigung für die Eignung des Modells gewertet werden, auch zukünftige Entwicklungen vorhersagen zu können (Tiktak et al., 1999). Deutliche Abweichungen würden dagegen darauf hindeuten, dass das Modell zu einer Beschreibung der dominierenden Verlagerungsprozesse ungeeignet ist.

### 3.3.1.1 Abwasserverregnung Braunschweig

Für die erste Modellprüfung wurde ein von Streck (1993) unter dem Gesichtspunkt der Schwermetallverlagerung bearbeiteter Schlag im Abwasserverband Braunschweig ausgewählt. Der Schlag, auf dem seit 1962 Abwasser verregnet wird, ist dräniert und liegt in ebenem Gelände. Der mittlere Grundwasserhochstand (Ort der rechtlichen Beurteilung) liegt etwa 130 cm unter Geländeoberkante. Aus dem Ausgangssubstrat - eine weichselkaltzeitliche Niederterrasse - hat sich eine saure Braunerde gebildet, die lokal vergleht sein kann. Einige wichtige Bodenkennwerte des Schlages zeigt Tab. 3.3-1

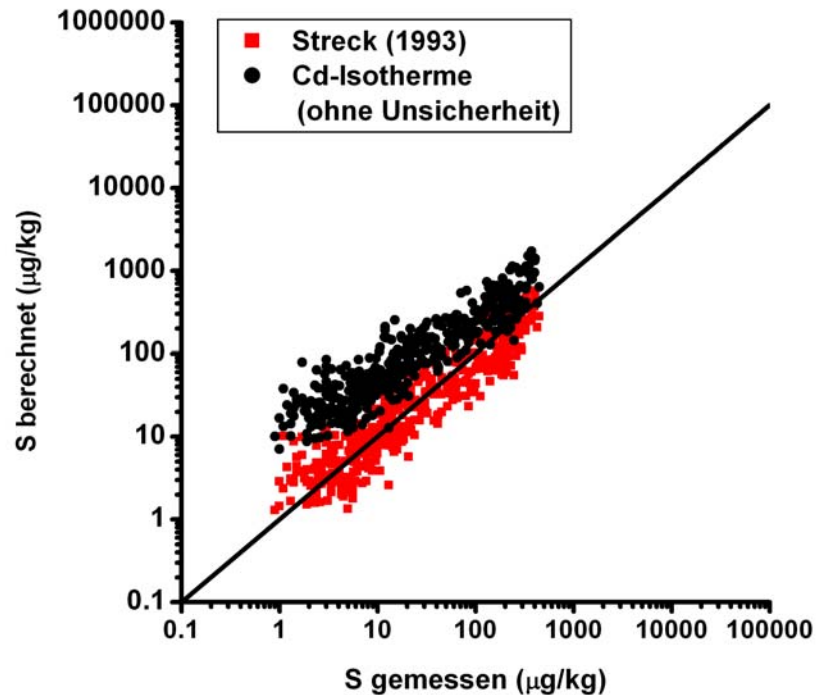
**Tab. 3.3-1:** Einige Bodenkennwerte der sauren Braunerde aus Streck (1993)

Tiefe (cm)	pH (CaCl <sub>2</sub> )	C <sub>org</sub> %	KAK <sub>pot</sub> $\frac{mmol}{(z \cdot 100g)}$	KAK <sub>eff</sub> $\frac{mmol}{(z \cdot 100g)}$	LD	Bodenart				
						gS	mS	fS	U	T
0-30	5.3	0.73	3.82	1.88	1.47	16	71	10	2	1
30-60	5.2	0.25	2.34	1.00	n.b.	24	68	6	1	1
60-90	5.4	0.10	1.56	0.80	n.b.	19	75	5	1	1
90-120	5.5	0.06	1.45	1.05	n.b.	21	69	7	2	1

Zur Charakterisierung der sorptionsbestimmenden Eigenschaften pH und C<sub>org</sub> sowie der Cd-Belastung wurden von Streck (1993) insgesamt 48 Profile bis zu einer Tiefe von 120 cm erbohrt. Da Streck (1993) für diesen Standort eine Verlagerungsprognose mit einer lokalen Pedotransferfunktion berechnet hat, bietet sich neben der Vorhersage des von Streck (1993) nach 29-jähriger Abwasserverregnung gemessenen Cd-Verlagerungsprofils auch ein Vergleich der lokalen mit der für ganz Deutschland abgeleiteten substratübergreifenden Cd-Isotherme an.

### Isothermenvergleich

Abb. 3.3-1 zeigt einen Vergleich der von Streck (1993) gemessenen sorbierten Konzentrationen S mit den von Streck (1993) berechneten Cd-Festphasengehalten und den anhand der in Tab. 2.5-4 aufgeführten Cd-Isothermenparameter berechneten Cd-Festphasengehalten – allerdings noch ohne Berücksichtigung der Isothermenunsicherheit. Grundlage der Berechnung sind pH-Wert, C<sub>org</sub>-Gehalt und Lösungskonzentration C der jeweiligen Ausschüttlung. Es fällt auf, dass die mit der Isotherme aus Tab. 2.5-4 berechneten Festphasengehalte durchweg höher sind als die mit der Isotherme von Streck (1993) berechneten. Die hier abgeleitete Cd-Isotherme verhält sich daher - wenn man die Unsicherheit ignoriert - nicht konservativ im Vergleich zu der von Streck (1993) abgeleiteten Isotherme.



**Abb. 3.3-1:** Vergleich gemessener und berechneter Cd-Festphasengehalte (Erläuterungen s. Text).

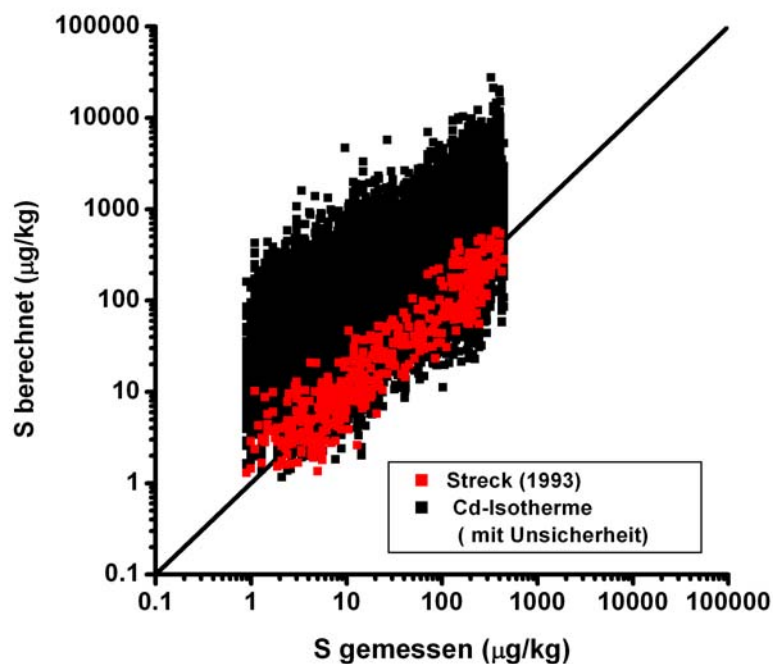
Eine mögliche Ursache dieser systematischen Abweichung ist der Unterschied in der Bestimmung von S und C. S wird in der vorliegenden Arbeit über eine Massenbilanz errechnet, während S bei Streck (1993) mittels EDTA-Extraktion bestimmt wurde. Die Lösungskonzentration C wurde in einem  $\text{CaCl}_2$ -Extrakt bestimmt, um so den sorptionsmindernden Einfluss des im Abwasser vorhandenen Chlorids durch Komplexbildung mit Cd implizit zu erfassen. Bei der hier abgeleiteten Cd-Isotherme wurde C hingegen in einem Calciumnitratextrakt bei in situ-Verhältnissen vergleichbarer Ionenstärke bestimmt. Letztere führt wegen ausbleibender Cd-Chlorokomplexbildung und Cd-Desorption zu deutlich geringeren Cd-Lösungskonzentrationen ( $C_0$ ).

Eine weitere Ursache für die beobachtete Diskrepanz kann der unterschiedliche Konzentrationsbereich sein, für den die beiden Isothermen abgeleitet wurden. Während bei Streck (1993) die Festphasenkonzentrationen S zwischen 1 und 400  $\mu\text{g}/\text{kg}$  liegen, variieren die Festphasenkonzentrationen S in der vorliegenden Arbeit zwischen 0.1 und 100000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Aus den vorhergehenden Kapiteln wird deutlich, dass die hier für Cd abgeleitete Pedotransferfunktion die gemessenen sorbierten Konzentrationen insbesondere im unteren Konzentrationsbereich etwas überschätzt. Diese konzentrationsabhängige systematische Abweichung, die bei der Darstellung der Isotherme über den gesamten Konzentrationsbereich kaum ins Gewicht fällt, kann im unteren Konzentrationsbereich durchaus von Bedeutung sein und zu der hier beobachteten Diskrepanz führen. Eine dritte Möglichkeit besteht in einer standortabhängigen Abweichung zwischen der von Streck (1993) bestimmten und der in dieser Arbeit abgeleiteten Isotherme aufgrund eines für diesen Standort spezifischen systematischen Fehlers.

Wie zuvor bereits gezeigt, ist die nicht erklärte Restvarianz der hier anhand von Daten aus ganz Deutschland abgeleiteten Isotherme nicht unerheblich (s. Kap. 2.5.3.2). Diese Restvarianz besteht zum einen aus einem zufälligen standortunabhängigen Anteil, zum anderen

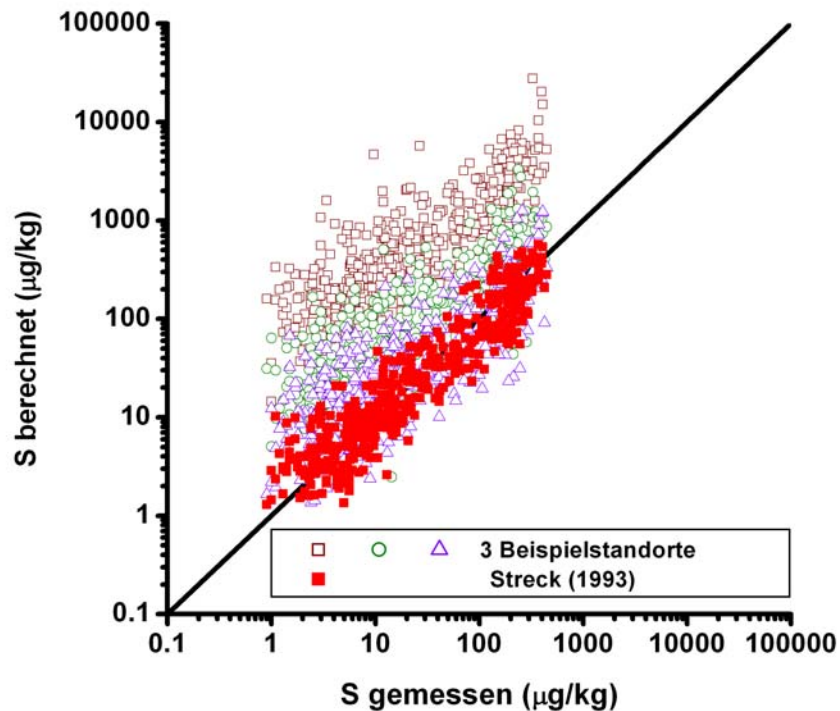
aus einem systematischen standortabhängigen Anteil, der - betrachtet über alle Standorte - ebenfalls zufallsverteilt ist und Ursache für den beobachteten systematischen Unterschied sein kann.

Berücksichtigt man die nicht erklärte Restvarianz bei der Berechnung von S, erhöht sich die Varianz der vorhergesagten Konzentrationen. Die Ergebnisse von Streck (1993) können dann besser nachvollzogen werden, wie die Darstellung in Abb. 3.3-2 zeigt. Hierzu wurden die insgesamt 382 gemessenen Festphasenkonzentrationen einhundert Mal unter Berücksichtigung standortabhängiger und unabhängiger Restvarianz berechnet. Die Datenpaare aus berechnetem und gemessenem S von Streck (1993) liegen zwar am Rande, aber doch innerhalb des vorhergesagten Datenkollektivs.



**Abb. 3.3-2:** Vergleich gemessener und berechneter Cd-Festphasengehalte. Zur Berechnung wurde einmal die lokale von Streck (1993) abgeleitete Isotherme benutzt zum anderen die substratübergreifende Cd-Isotherme unter Berücksichtigung der Isothermenunsicherheit.

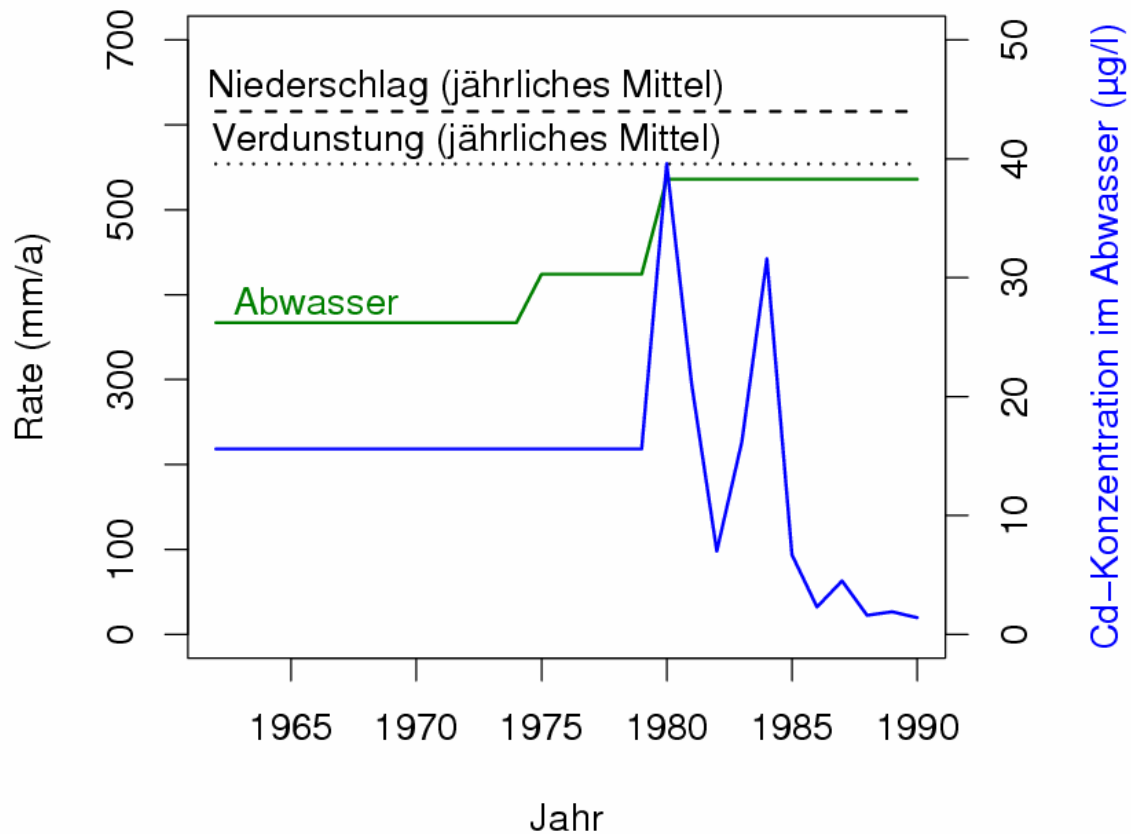
Durch die große Anzahl der Datenpunkte lässt sich die nicht erklärte Restvarianz der vorhergesagten Konzentrationen in Abb. 3.3-2 optisch nicht in ihre jeweiligen Anteile an bzw. zwischen den Standorten aufteilen. Um einen Eindruck zu gewinnen, in welcher Weise sich die Restvarianz zusammensetzt, sind in Abb. 3.3-3 lediglich drei der insgesamt 100 Realisationen - zusammen mit den von Streck ermittelten Datenpaaren - dargestellt. Es zeigt sich, dass die Lage der Daten von Streck (1993) mit einer der drei zufällig generierten Realisationen (offene Dreieckssymbole) übereinstimmt. Durch die Berücksichtigung der standortspezifischen Restvarianz in dieser Realisation ist lediglich die Gesamtvarianz der vorhergesagten Konzentrationen etwas größer. Die zwei weiteren dargestellten Realisationen, die mehr oder weniger stark abweichen, verdeutlichen welchen Anteil der standortunabhängige bzw. der standortspezifische Fehler an der nicht erklärten Restvarianz haben.



**Abb. 3.3-3:** Vergleich der gemessenen mit den durch Streck (1993) berechneten Cd-Festphasengehalten sowie den Cd-Festphasengehalten für drei der einhundert hypothetischen Standorte aus Abb. 3.3-2.

### Transportmodellierung

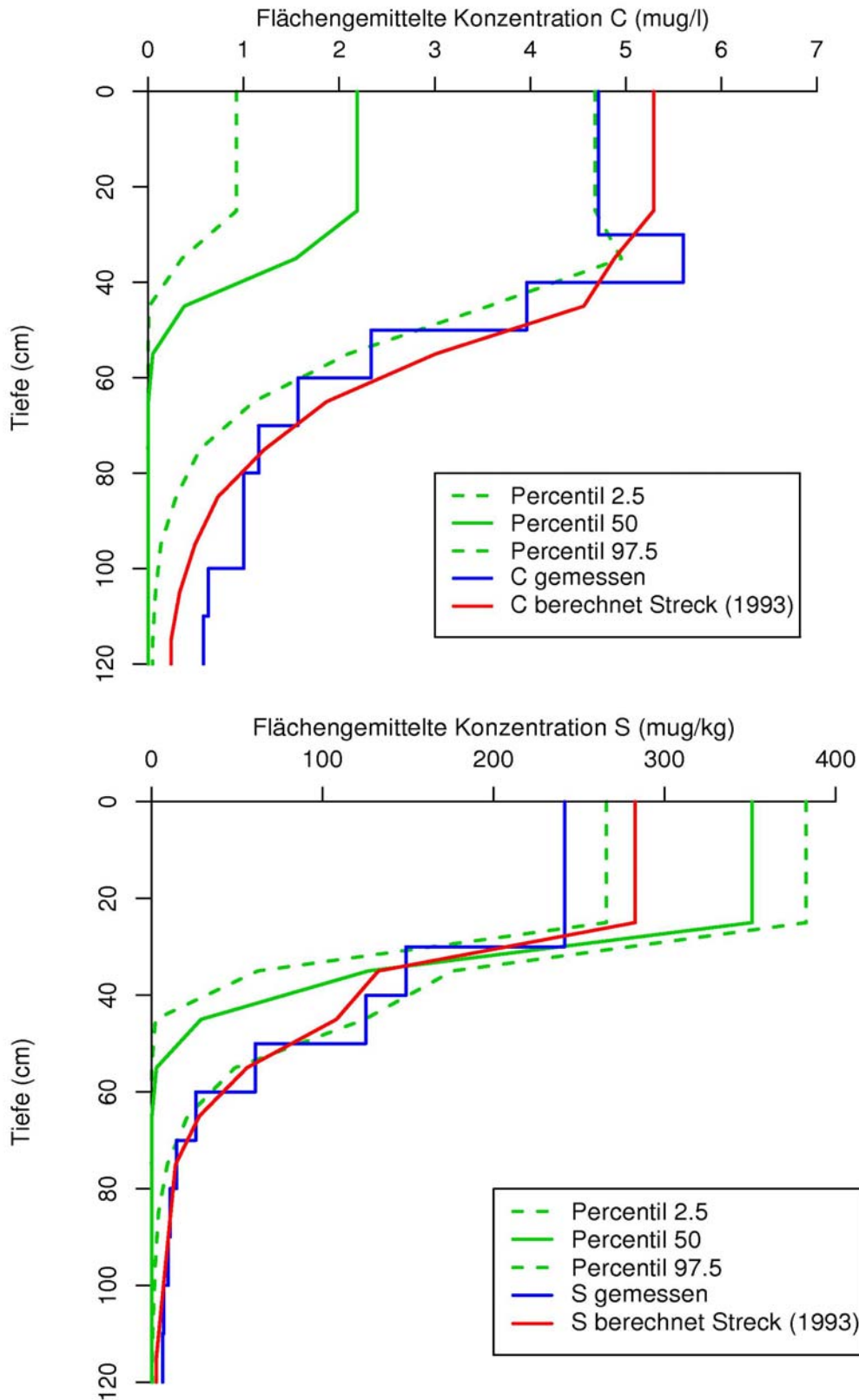
Die Berechnung der K-Tiefenprofile am Standort Abwasserverband Braunschweig zur Vorhersage des von Streck (1993) gemessenen Verlagerungsprofils ist bereits in Abschnitt 2.5.3 beschrieben worden. Basierend auf Unsicherheit und räumlicher Variabilität der horizontspezifischen sorptionsbestimmenden Eigenschaften wurden 40000 Profile generiert. Unter Anwendung der substratübergreifenden Isotherme aus Tab. 2.5-4 und der in Abb. 3.3-4 vorgestellten, von Streck (1993) ermittelten oberen Randbedingung wurde die Cd-Tiefenverlagerung von 1962 bis 1990 modelliert. Neben dem mittleren Jahresniederschlag und der Verdunstung wurde der Standort noch mit einer zeitlich zunehmenden Abwassermenge beregnet, deren Cd-Konzentration mit der Zeit abnahm. Im Unterschied zu den zu vorgegebenen Rahmenbedingungen der Sickerwasserprognose ist hier der Oberboden noch vorhanden, wodurch die Berücksichtigung der Wurzelwasseraufnahme im Modell erforderlich war. Weiterhin wird der Standort einmal im Jahr bis zu einer Tiefe von 30 cm gepflügt – ein Prozess der bei der Modellierung ebenfalls berücksichtigt werden muss.



**Abb. 3.3-4:** Niederschlag, Verdunstung, Beregnungsmenge und Cadmium-Konzentration im verregneten Abwasser auf dem von Streck (1993) beschriebenen Schlag im Abwasserverband Braunschweig.

Ein Vergleich der gemessenen mit den nach Abschnitt 2.5.3.5 berechneten flächengemittelten Verlagerungsprofilen für S bzw. C zeigt Abb. 3.3-5. In beiden Fällen liegen die gemessenen Profile am Rand des 95 % Intervalls der Vorhersage. Die tatsächliche Verlagerung auf der von Streck (1993) untersuchten Fläche wird somit unterschätzt, was in Anbetracht des Unterschieds der Isothermen auch nahe liegend ist. Andererseits ist das gemessene Verlagerungsprofil in Bezug auf das vorhergesagte Intervall nicht völlig unwahrscheinlich und liegt nahe der 95 % Konfidenzgrenze.





**Abb. 3.3-5:** Statistische Kenngrößen des Lösungs- und Festphasenkonzentrationsprofils am Ende des 29jährigen Simulationszeitraumes. Im oberen Teil werden die berechneten und gemessenen flächengemittelten Lösungskonzentrationen verglichen, im unteren Teil die flächengemittelten Festphasenkonzentrationen.

Die Abweichung zwischen Messung und Simulation ist wahrscheinlich eine Folge der regelmäßigen Beregnung des Standortes mit stark elektrolytbeladenen (v.a. Chlorid) Abwässern. Die regelmäßige Zufuhr Cl-haltiger Abwässer führt sowohl zu erhöhten Leitfähigkeiten als auch gerade im Falle von Cd zu einer verstärkten Chloro-Komplexbildung, beides Randbedingungen, die das Sorptionsgleichgewicht im Vergleich zu nicht abwasserbeeinflussten Böden in Richtung der Lösungsphase verschieben. Dieser Effekt reduziert folglich das Retentionsvermögen des Bodens und führt zu einer schnelleren Tiefenverlagerung. Der Berechnung von Streck (1993) liegen lokal abgeleitete Isothermen mit  $\text{CaCl}_2$  als Begleitelektrolyt zur Bestimmung von  $C_0$  zugrunde. Hierdurch wird der Einfluss der Elektrolytzufuhr auf das Sorptionsgleichgewicht schon in der Parametrisierung berücksichtigt, so dass die Simulation die flächengemittelten Cd-Konzentrationsprofile über die Tiefe besser wiedergeben.

### 3.3.1.2 Metallhütte Nordenham (Beyer, 2002)

Die zweite Modellprüfung erfolgte für eine Grünlandfläche im Norden der Stadt Nordenham im Landkreis Wesermarsch, Niedersachsen. Von besonderer Bedeutung für die dortige Belastung durch Staub- und Schwermetallemissionen ist eine seit 1908 ansässige Zink- und Bleihütte. Die Böden weisen Tongehalte zwischen 20% - 30% auf. Die Bodenart nach KA4 (AG Boden, 1994) im Oberboden ist Ut4. Der Bodentyp ist eine gut durchlüftete Kleimarsch (typische Horizontabfolge: Ah-Go-(z)Gr). Bei der Fläche handelt es sich um eine 100 x100 m große Teilfläche eines größeren von Beyer (2002) bearbeiteten Gebiets, mit einem mittleren Grundwasserhochstand von 50 cm.

Anders als in der Arbeit von Streck (1993) entstammen die Unsicherheits- und Variabilitätsmaße für diese Teilfläche einer geostatistischen Analyse mit anschließender konditionierter Simulation (Beyer, 2002). Sie sind somit indirekt aus den im Untersuchungsgebiet gelegenen ca. 160 Bohrungen bis maximal 80 cm Tiefe abgeleitet. Tab. 3.3-2 zeigt die an insgesamt 25 Punkten der Fläche mittels konditionierter Simulation bestimmten Variabilitätsmaße. Die Korrelationsmatrix der beiden Eigenschaften zeigt Tab. 3.3-3. Man beachte, dass pH und  $C_{\text{org}}$  untereinander als unkorreliert betrachtet werden. Dies entspricht den Ergebnissen von Beyer (2002).

**Tab. 3.3-2:** Tiefenspezifische Variabilitätsmaße der sorptionsrelevanten Bodeneigenschaften der für den Modelltest ausgewählten Grünlandfläche.

	Tiefe (cm)	Mittelwert	Standardabweichung	Stichprobenumfang	Art der Verteilung*	Min.	Max.
Corg (%)	0-5	11.637	5.117	25	1	2.58	27.93
		pH	5.095	0.565	25	0	3.86
Corg (%)	5-10	5.834	2.507	25	1	1.42	17.79
		pH	5.136	0.549	25	0	3.98
Corg (%)	10-20	2.618	0.936	25	1	0.75	5.62
		pH	5.286	0.522	25	0	4.29
Corg (%)	20-40	1.374	0.307	25	1	0.67	2.21
		pH	5.632	0.482	25	0	4.55
Corg (%)	40-80	1.154	0.363	25	1	0.63	2.22
		pH	7.167	0.577	25	0	5.64

\* 1 = lognormal verteilt, 0 = normal verteilt

**Tab. 3.3-3:** Korrelationsmatrix der gemessenen sorptionsbestimmenden Eigenschaften pH und  $\log(C_{\text{org}})$  über die 5 Tiefenstufen (0-80 cm)

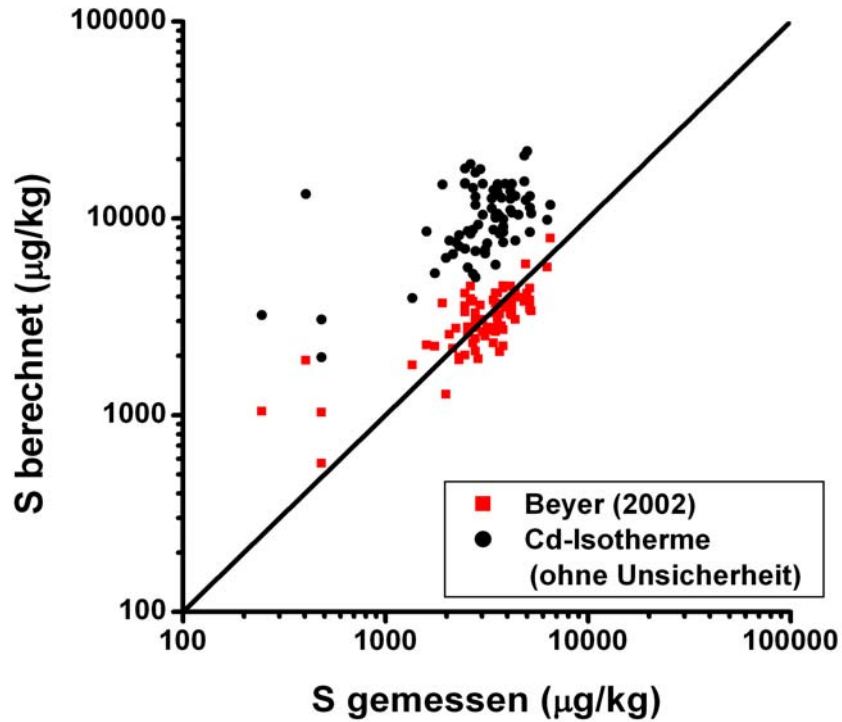
	$\log(C_{\text{org1}})$	$\log(C_{\text{org2}})$	$\log(C_{\text{org3}})$	$\log(C_{\text{org4}})$	$\log(C_{\text{org5}})$	pH1	pH2	pH3	pH4	pH5
<b>log(Corg1)</b>	1.000	0.675	0.150	0.011	-0.119	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>log(Corg2)</b>	0.675	1.000	0.432	-0.041	-0.104	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>log(Corg3)</b>	0.150	0.432	1.000	-0.022	-0.035	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>log(Corg4)</b>	0.011	-0.041	-0.022	1.000	-0.085	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>log(Corg5)</b>	-0.119	-0.104	-0.035	-0.085	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>pH1</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.887	0.722	0.392	-0.173
<b>pH2</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.887	1.000	0.864	0.526	-0.154
<b>pH3</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.722	0.864	1.000	0.787	0.179
<b>pH4</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.392	0.526	0.787	1.000	0.596
<b>pH5</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.173	-0.154	0.179	0.596	1.000

Auch für diesen Standort wurde eine Verlagerungsprognose mit einer lokalen Pedotransferfunktion berechnet, so dass sich ebenfalls ein Vergleich der lokalen mit der hier abgeleiteten substratübergreifenden Cd-Isotherme anbietet.

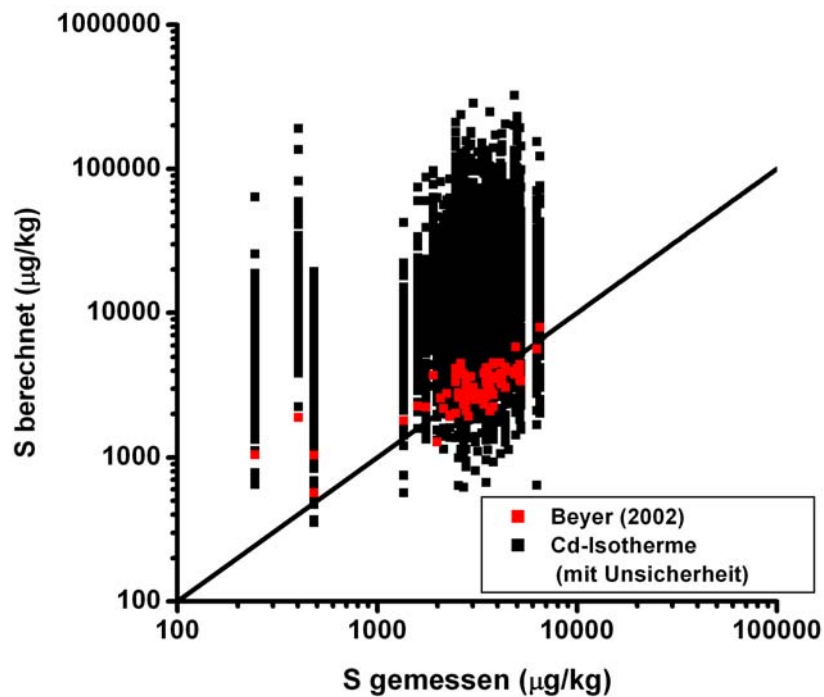
### Isothermenvergleich

Abb. 3.3-6 zeigt einen Vergleich der gemessenen sorbierten Cd-Konzentrationen  $S$  am Standort Nordenham mit den durch das Modell von Beyer (2002) berechneten und den hier berechneten Cd-Festphasengehalte. Die Berechnung von Beyer (2002) erfolgte ähnlich wie bei Streck (1993) - mit einer aus lokalen Lösungs- und Festphasengehalten abgeleiteten Isotherme. Grundlage der Berechnung sind auch in diesem Fall pH-Wert,  $C_{\text{org}}$ -Gehalt und Lösungskonzentration  $C$ . Auch hier fällt auf, dass die mit der substratübergreifenden Cd-Isotherme berechneten Festphasengehalte durchweg höher sind, als die mit der Isotherme von Beyer (2002) berechneten Gehalte. Die substratübergreifende Cd-Isotherme verhält sich daher ebenfalls nicht konservativ im Vergleich zu der von Beyer (2002) abgeleiteten Isotherme.

Hierfür gibt es eine Reihe möglicher Erklärungen. So wurde die Festphasenkonzentration  $S$  bei Beyer (2002) mittels DTPA-Extraktion bestimmt, während für  $C$  lediglich Ammoniumnitratextrakte vorlagen, die mit Hilfe einer Regressionsgleichung von Utermann et al. (1998) in Bodensättigungsextrakte umgerechnet wurden. Weiterhin besteht auch hier die Möglichkeit einer standortabhängigen Abweichung zwischen beiden Isothermen aufgrund eines standortspezifischen systematischen Fehlers. Unter Berücksichtigung der Restvarianz bei der Berechnung von  $S$ , können auch die Ergebnisse von Beyer (2002) besser eingeordnet werden (vgl. Abb. 3.3-7). Hierzu wurden die insgesamt 77 den Arbeiten von Beyer (2002) zugrunde liegenden Messdaten einhundert Mal unter Berücksichtigung standortabhängiger und -unabhängiger Restvarianz berechnet. Die Datenpaare von Beyer (2002) aus berechnetem und gemessenem  $S$  liegen ebenfalls am Rande, aber doch innerhalb des vorhergesagten Datenkollektivs.



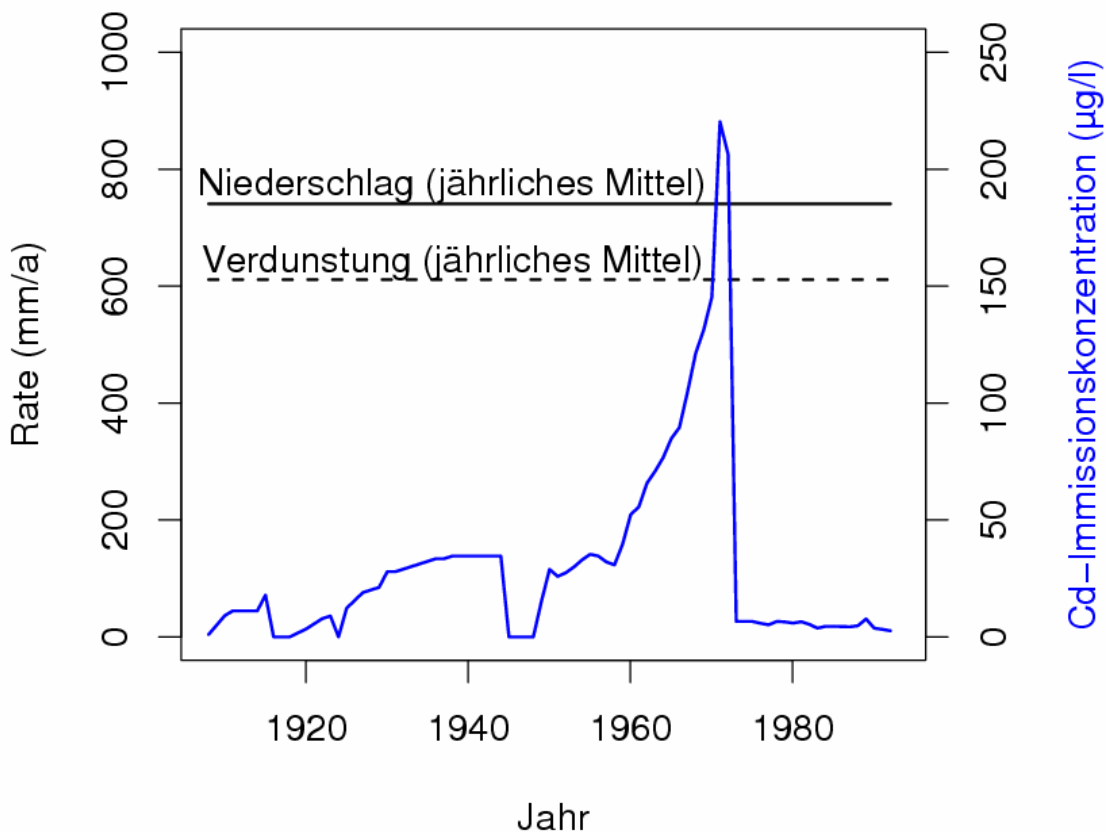
**Abb. 3.3-6:** Vergleich gemessener und berechneter Cd-Festphasengehalte. Zur Berechnung wurde zum einen die lokale von Beyer (2002) abgeleitete Isotherme benutzt, zum anderen die hier beschriebenen Cd-Isotherme (ohne Berücksichtigung der Isothermenunsicherheit).



**Abb. 3.3-7:** Vergleich gemessener und berechneter Cd-Festphasengehalte. Zur Berechnung wurde einmal die lokale von Beyer (2002) abgeleitete Isotherme benutzt zum anderen die in dieser Arbeit abgeleitete substratübergreifende Cd-Isotherme (mit Berücksichtigung der Isothermenunsicherheit).

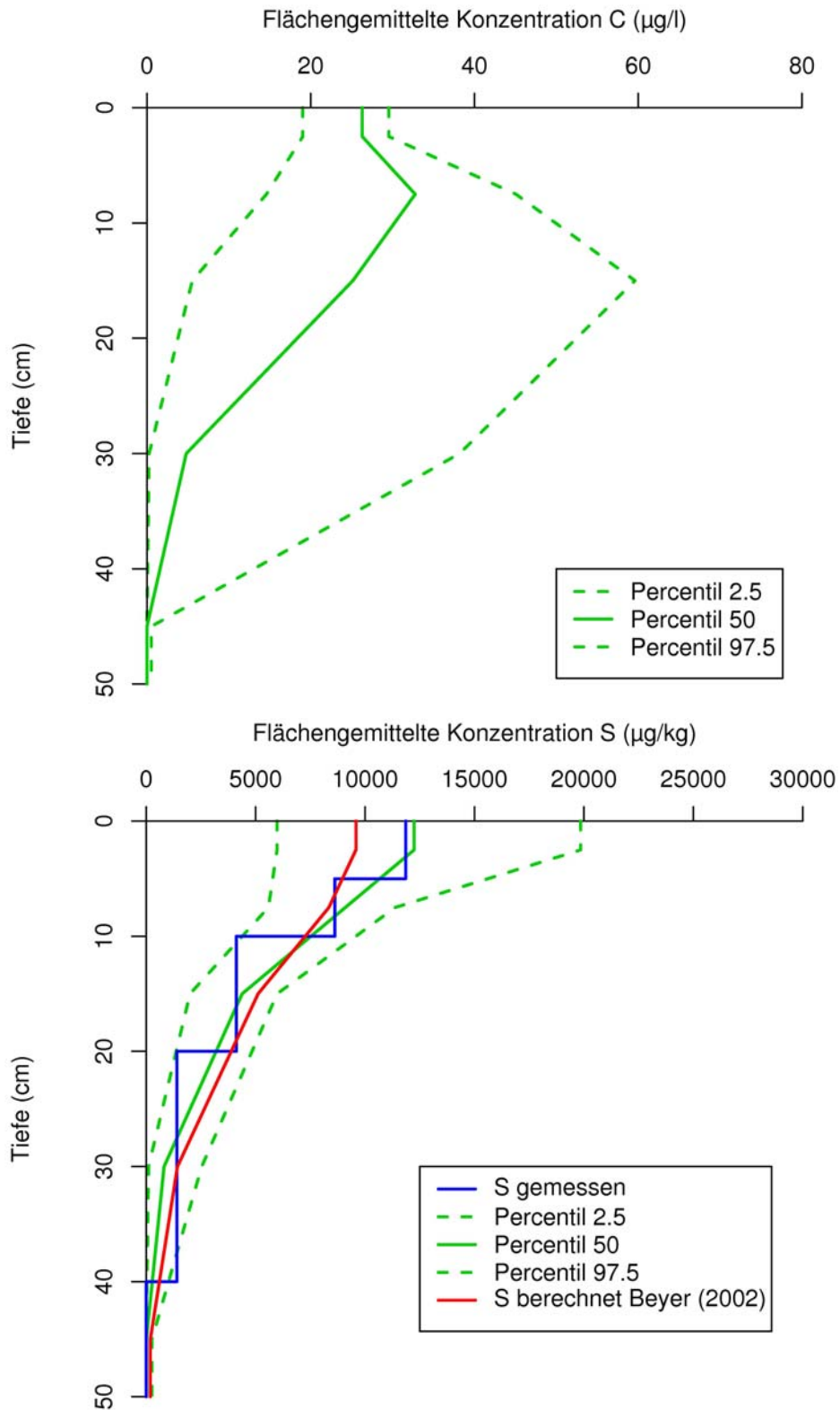
### Transportmodellierung

Die für eine Vorhersage benötigten K-Tiefenprofile sowie die zu ihrer in Abschnitt 2.5.3 beschriebenen Generierung benötigten Informationen sind im Anhang A2 in Abb. A2-1 bis A2-5 dokumentiert. Da der mittlere Grundwasserhochstand bei 50 cm liegt, wurden die Eigenschaften des letzten Horizonts (40–80 cm) lediglich bis zu dieser Tiefe betrachtet. Für die ausgewählte Grünlandfläche konnte Beyer (2002) die Verlagerung mit einer lokal abgeleiteten Isotherme bereits erfolgreich beschreiben. Die Cd-Verlagerung in Nordenham wurde vom Produktionsbeginn der Metallhütte 1909 bis zum Zeitpunkt der Belastungsmessung im Jahre 1993 - über einen Zeitraum von 84 Jahren - modelliert. Das Ergebnis der Vorhersage unter Verwendung der hier abgeleiteten Isotherme sowie der in Abb. 3.3-8 vorgestellten oberen Randbedingung zeigt Abb. 3.3-9. Die Randbedingungen setzen sich aus mittlerer Niederschlagsmenge und mittlerer Verdunstungsmenge am Standort sowie der teilflächenbezogenen Cd-Belastung aufgrund von Immissionen der Metallhütte zusammen. Die Berücksichtigung der Wurzelwasseraufnahme ist an diesem Standort ebenfalls erforderlich.



**Abb. 3.3-8:** Niederschlag, Verdunstung und Cadmium-Konzentration im Niederschlag auf der von Beyer (2002) beschriebenen Teilfläche im Stadtgebiet von Nordenham

Vergleicht man die gemessenen und die berechneten flächengemittelten Verlagerungsprofile für S, so fällt auf, dass das gemessene Cd-Profil sehr gut mit dem Median der berechneten Daten übereinstimmt. Sie ist sogar besser als die Übereinstimmung mit der anhand der lokalen Isotherme berechneten Durchbruchkurve. Obwohl dies im ersten Augenblick überraschend ist, darf nicht vergessen werden, dass bei der Ableitung der lokalen Isotherme durch Beyer (2002) eine Reihe von Umrechnungen notwendig waren.



**Abb. 3.3-9:** Statistische Kenngrößen des Lösungs- und Festphasenkonzentrationsprofils am Ende des 84-jährigen Simulationszeitraums. In der unteren Grafik wird die hier berechnete Festphasenkonzentration mit den von Beyer (2002) beschriebenen gemessenen und berechneten Daten verglichen.

Hierdurch ist eine größere Unsicherheit in der lokalen Isotherme durchaus wahrscheinlich. Da für die hier abgeleitete Isotherme derartige Umrechnungen nicht notwendig waren, wird die Sorption offensichtlich realistischer als mit der lokal abgeleiteten Isotherme beschrieben. Ein Vergleich der berechneten Lösungskonzentrationsprofile mit den gemessenen Lösungskonzentrationsprofilen ist nicht möglich, da nur Ammoniumnitratextrakte vorliegen und das auch nur stichprobenartig und nicht in Form von Profilen.

### **3.3.1.3 Fazit**

Die zur Überprüfung der Praxistauglichkeit des Modellansatzes im Feldmaßstab durchgeführten Simulationen der Cd-Verlagerung zeigen für die beiden ausgewählten Belastungsstandorte eine grundsätzlich befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen, flächengemittelten Cd-Verlagerungsprofilen. Somit wurde der Nachweis geführt, dass das entwickelte Modellkonzept die Verlagerung von Spurenelementen im Feldmaßstab erfolgreich vorhersagen kann. Die Einbeziehung von Unsicherheit der Sorptionscharakteristika sowie von Variabilität und Unsicherheit der sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften quantifiziert mit welcher Wahrscheinlichkeit lokale Cd-Konzentrationsprofile in der sorbierten oder gelösten Phase von den flächengemittelten Cd-Tiefenprofilen abweichen können.

Insgesamt steht mit dem Parallele-Bodensäulen-Modell ein leistungsfähiges Werkzeug für die Sickerwasserprognose im Sinne der BBodSchV zur Verfügung, dass nicht nur der in der Praxis oft nur spärlich vorhandenen Datenlage gerecht wird, sondern auch eine unter diesen Bedingungen möglichst genaue Aussage bezüglich der in der Zukunft zu erwartenden Verlagerung liefert.

### 3.3.2 Modellierung der zur Verfügung gestellten Lysimeterdaten

Zur Überprüfung der im BMBF-Vorhaben entwickelten Transportmodelle wurden den Projektnehmern Quellstärke- und Verlagerungsdaten zur Verfügung gestellt. Die Daten zur Quellstärke der drei Referenzmaterialien wurden vom Landesumweltamt (LUA) Düsseldorf und von der Gesellschaft für Strahlenforschung (GSF) München bereitgestellt, die Daten zur Schadstoffverlagerung in einem Löss vom Forschungszentrum Jülich (FZJ).

Die Ermittlung der Quellstärke erfolgte am LUA Düsseldorf mit Hilfe von Großlysimetern, bei der GSF in München mit Hilfe von Kleinlysimetern. Zur genauen Beschreibung des experimentellen Aufbaus der verschiedenen Lysimeterexperimente wird auf die entsprechenden Versuchsbeschreibungen verwiesen (Pütz et. al, 2002). Lediglich die für den hier gewählten Weg der Modellierung wichtigen Details werden erwähnt.

Von Bedeutung für die hier präsentierten Arbeiten - die sich auf die Prognose der Schwermetallverlagerung beschränken - sind zum einen die Daten zur Br-Verlagerung, zum anderen die Daten zur Verlagerung der Spurenelemente Cd, Cu, Cr, Pb, Ni und Zn. Obwohl eine Prognose der Spurenelementverlagerung mit dem hier präsentierten Modellansatz allein mit den geschätzten und über Pedotransferfunktionen berechneten Parametern erfolgen könnte, werden einige Transportparameter wie z.B. der Dispersionskoeffizient oder die mittlere Porenwasserfließgeschwindigkeit anhand der gemessenen Br-Daten abgeleitet. Man sollte allerdings bedenken, dass diese Art der Ableitung für den Vollzug kaum relevant ist, da die Durchführung von Br-Tracerversuchen im Rahmen der Sickerwasserprognose immer eine Ausnahme sein wird. In der angewandten Sickerwasserprognose müssten die für eine Prognoserechnung benötigten Transportparameter daher in der Regel geschätzt oder mit Hilfe von physikalischen Pedotransferfunktionen berechnet werden.

#### 3.3.2.1 Modellierung des Bromidtransports

Das aufgrund des experimentellen Aufbaus mit drei Saugkerzenebenen dreidimensionale Fließfeld in den Großlysimetern des FZJ ist kein genaues Abbild der natürlichen – im Boden wirksamen – Fließprozesse, da über die installierten Saugkerzen ca. 10 % der aufgegeben Wassermenge in unterschiedlichen Tiefen entnommen werden. Weiterhin sind normalerweise derart detaillierte Informationen über das Fließfeld in einer vorsorgenden Untersuchung nicht verfügbar, sodass der Br-Transport hier mit dem einfachsten Erfolg versprechenden Ansatz – der analytischen 1-D Transportgleichung unter der Annahme stationärer Fließbedingungen in einer homogenen Bodensäule – approximiert wird. Dieser Ansatz wird weiterhin durch die Tatsache gestützt, dass die über den Br-Transport bestimmten Transportparameter für den Schwermetalltransport lediglich größenordnungsmäßig bekannt sein müssen. Als Auswertungssoftware zur Modellierung der Br-Durchbruchkurven wurde StanMod von Simunek et al. (1999) gewählt.

##### 3.3.2.1.1 Art der Rand- und Anfangsbedingung

Betrachtet man den experimentellen Aufbau der Großlysimeterexperimente im FZ Jülich unter dem Gesichtspunkt, dass die Br-Verlagerung mit einem analytischen Konvektions-/Dispersionsmodell beschrieben werden soll, so ergeben sich verschiedene Möglichkeiten Rand- bzw. Anfangsbedingung zu formulieren. Da der Br-Tracer auf die vom Oberboden befreite Bodensäule in 80 cm Tiefe aufgegeben wurde und am selben Tag das Lysimeter bis



zur Geländeoberfläche aufgefüllt wurde (Pütz et. al, 2002), kann man eine Dirac-Delta Randbedingung oder eine Dirac-Delta Anfangsbedingung annehmen. Letztere Bedingung ergibt sich aus der Tatsache, dass mit Aufbringung des Füllmaterials eine Rückdiffusion vom Aufgabort in das darüber liegende Material möglich ist.

Die Dirac-Delta Randbedingung lässt sich wie folgt definieren:

$$c_0(T) = \frac{m_l}{J_w} \delta(T) \quad (3.3-1)$$

$c_0(T)$  ist hier die zeitabhängige applizierte Konzentration [ $M L^{-3}$ ],  $m_l$  die applizierte Masse pro Einheitsfläche des Bodens [ $M L^{-2}$ ],  $J_w$  die Wasserflussdichte [ $L^3 L^{-2} T^{-1}$ ],  $\delta(T)$  die Dirac-Delta Funktion und  $T$  die Zeit [T].

Man sieht, dass der für eine Modellierung benötigte Wert von  $m_l / J_w$  sowohl von der eingesetzten Br-Menge als auch von der Wasserflussdichte abhängig ist. Beide Informationen sind in unterschiedlicher Qualität verfügbar. Während man  $m_l$  für eine Einheitsfläche des Bodens durch die im Applikationsbericht angegebene Br-Menge eindeutig festlegen kann, ist  $J_w$  zum einen im Lysimeterexperiment zeitlich variabel, zum anderen aufgrund der Wasserentnahme in den drei Saugkerzenebenen mit der Tiefe abnehmend. Für die inverse Modellierung mit einem analytischen Modell stellt sich daher die Frage, über welchen Zeitraum und in welcher Tiefe die Wasserflussdichte gemittelt werden muss. Führt man eine Modellierung durch, so ergibt sich der Wassergehalt  $\theta$  [-] aus dem Quotienten von  $J_w$  und der ermittelten Porenwasserfließgeschwindigkeit  $v$  [ $L T^{-1}$ ], da ansonsten keine mit dem Experiment übereinstimmende Massenbilanz erreicht wird.

Alternativ dazu kann eine Dirac-Delta Anfangsbedingung formuliert werden:

$$c_i(x) = \frac{m_l}{\theta} \delta(x - x_l) \quad (3.3-2)$$

$c_i(x)$  ist die ortsabhängige Konzentration über die Tiefe [ $M L^{-3}$ ],  $x_l$  die Tiefe des initialen Bromidpeaks [L] und  $\delta(x - x_l)$  die Dirac-Delta Funktion des Ortes.

Der für eine Modellierung benötigte Wert von  $m_l / \theta$  ist hier vom Wassergehalt  $\theta$  abhängig. Führt man eine Modellierung durch, so ergibt sich die Wasserflussdichte  $J_w$  aus dem Produkt von Porenwasserfließgeschwindigkeit  $v$  und vorgegebenem Wassergehalt  $\theta$ , da ansonsten ebenfalls keine mit dem Experiment übereinstimmende Massenbilanz erreicht wird.

### 3.3.2.1.2 Inverse Modellierung mit den verschiedenen Randbedingungen

Zur Modellanpassung liegen lediglich die in Saugkerzenebene 2 (**SKE 2**) ( $z = 115$  cm) gemessenen Br-Lösungskonzentrationen vor. Unter der Annahme, dass die in diesen Kerzen gemessenen Konzentrationen als residente Konzentrationen aufgefasst werden können, wird die analytische Lösung der Transportgleichung (formuliert in residenten Konzentrationen) an die in den Kerzen gemessenen Konzentrationen angepasst. Da es sich bei den Konzentrationen um zeitgemittelte Konzentrationen in einer über 30 Tage akkumulierten Sickerwasserprobe handelt, werden die Konzentrationen für die Modellanpassung dem jeweiligen Intervallmittelpunkt zugeordnet.

Die für die Modellierung benötigten Eingangsdaten zur Berechnung der Rand- bzw. Anfangsbedingung zeigt Tab. 3.3-4. In den zur Verfügung gestellten Informationen sind die während des Lysimeterexperiments gemessenen Wassergehalte nicht enthalten. Allerdings liegen für jeden der fünf in den Lysimetern enthaltenen Horizonte der Parabraunerde im Labor gemessene Wassergehalte bei insgesamt 10 Druckstufen vor. Der für die Transportrechnung mit StanMod über die Dauer des Experiments benötigte konstante mittlere Wassergehalt aus Tab. 3.3-4 wurde daher aus den fünf horizontspezifischen Wassergehalten bei pF 2.5 (angegebene Feldkapazität in den zur Verfügung gestellten Daten) gemittelt. Da Br vor der Applikation der Referenzmaterialien in 80 cm Tiefe aufgebracht wurde, liegt der Transportweg in allen vier Lysimetern komplett im Substrat der Parabraunerde. Die räumliche Mittelung der gemessenen Wasserflussdichten wird für alle Abflüsse ab der zweiten Saugkerzenebene vorgenommen (= Gesamtabfluss – Abfluss aus der ersten Saugkerzenebene). Zeitlich wird über den gesamten Messzeitraum der momentan vorliegenden Daten gemittelt. Die in Tab. 3.3-4 angegebenen applizierten Br-Mengen sind dem Applikationsbericht entnommen. Die Ergebnisse der inversen Modellierung zeigt Abb. 3.3-10. Insgesamt stimmen gemessene und modellierte Daten gut überein. In Vergleichslysimeter 301, sowie dem mit Bauschutt gefüllten Lysimeter 307 liegt das Modell bei Annahme einer Dirac-Delta Anfangsbedingung näher an den Messdaten. In Lysimeter 306 (Müllverbrennungsasche) ist die Situation genau umgekehrt, während die Daten des mit dem Referenzmaterial Boden gefüllten Lysimeters 302 von beiden Modellansätzen gleich gut beschrieben werden.

**Tab. 3.3-4:** Bromidapplikationsdaten zur Berechnung der Rand- bzw. Anfangsbedingung (VL = Vergleichslysimeter; BO = Referenzmaterial Boden; MV = Referenzmaterial Müllverbrennungsasche; BS = Referenzmaterial Bauschutt).

Lysimeter-ID.	Applizierte Masse [mg Br]	Horizontgemittelter Wassergehalt $\theta$ (pF 2.5)	Zeitgemittelte Wasserflussdichte $J_w$ [ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{d}^{-1}$ ]	Mittelungszeitraum	Lysimeteroberfläche [ $\text{m}^2$ ]
301 (VL)	21010.1	0.33	0.1891	08.04.02-11.08.03	2
302 (BO)	21009.7	0.33	0.1819	04.04.02-11.08.03	2
306 (MV)	21011.4	0.33	0.1802	04.04.02-11.08.03	2
307 (BS)	21019.3	0.33	0.1714	08.04.02-11.08.03	2

Die bei der Modellierung angepassten Parameter  $\nu$  und  $D$  sind in Tab. 3.3.5 dargestellt. Trotz ähnlicher visueller Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Daten werden

bei der Dirac-Delta Anfangsbedingung durchweg höhere Porenwasserfließgeschwindigkeiten und Dispersionskoeffizienten berechnet.

Eine Berechnung der Wassergehalte mit den Modellergebnissen der Dirac-Delta Randbedingung,

$$\theta = \frac{J_{w_{gem}}}{v_{ber}} \quad (3.3-3)$$

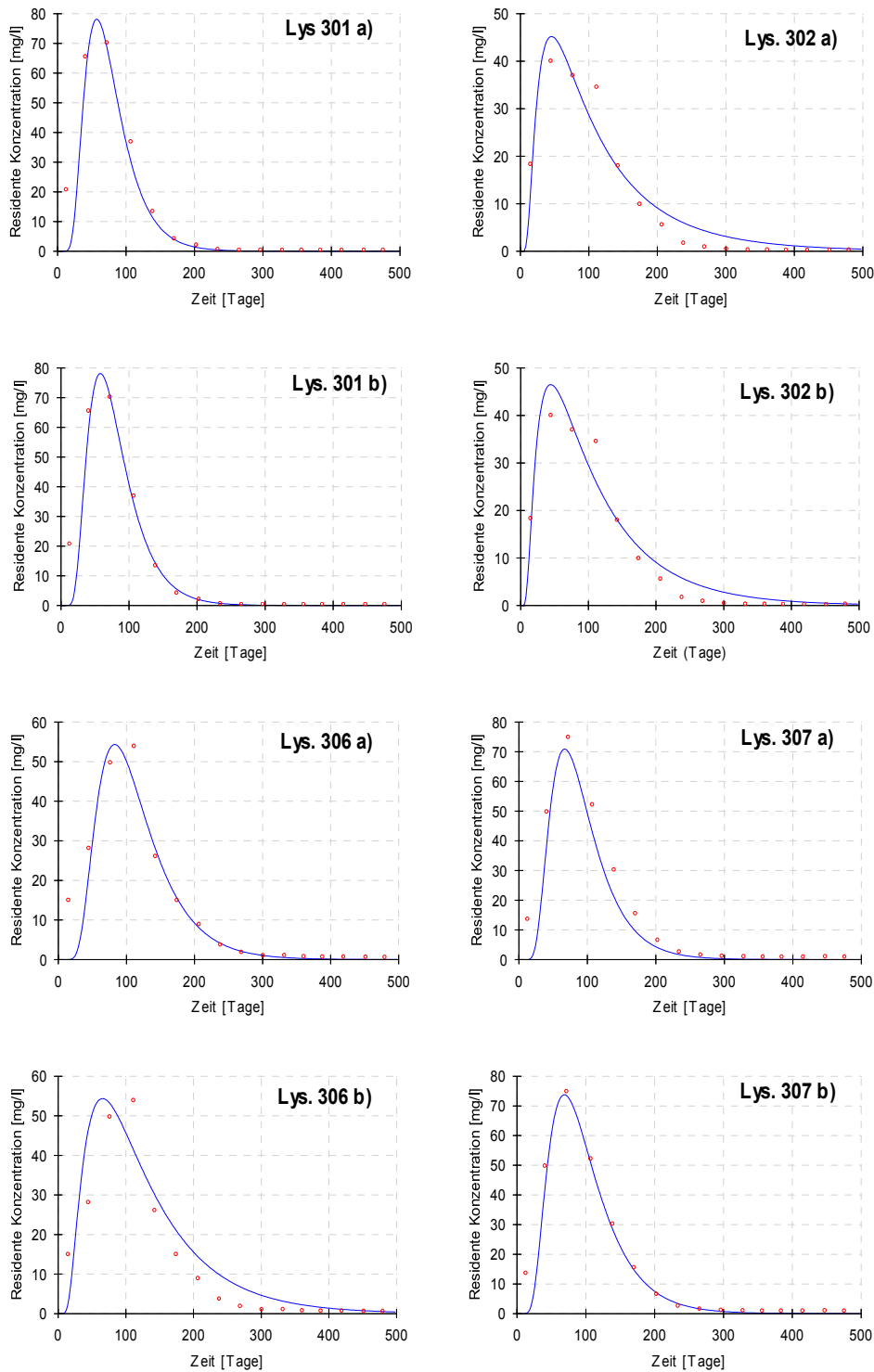
ergibt Wassergehalte von 0.38 (Lys. 301), 0.43 (Lys. 302), 0.53 (Lys. 306) und 0.40 (Lys. 307). Für Lysimeter 301, 302 und 307 werden realistische, aber höhere Wassergehalte als die in Tab. 3.3-4 angegebenen Wassergehalte abgeschätzt. Für Lysimeter 306 liegt der Wassergehalt allerdings über dem mittleren Gesamtporenvolumen des Bodens. Eine einfache Erklärung für die höheren berechneten Wassergehalte der drei erstgenannten Lysimeter im Vergleich zu Tab. 3.3-4 ist eine Unterschätzung der tatsächlichen Wassergehalte durch die Annahme von Feldkapazität (pF 2.5). Aufgrund der im FZJ durchgeführten Zusatzberechnung stellen sich relativ hohe Fließraten ein, die höhere Wassergehalte wahrscheinlich machen. Der gemessene Wassergehalt bei pF 2 mit 36 – 40 % ist sehr nahe an den berechneten Daten und damit offensichtlich besser geeignet, die mittleren Wassergehalte in den Lysimetern zu beschreiben.

Berechnet man die Wasserflusssdichten  $J_w$  [ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{d}^{-1}$ ] für die Modellergebnisse der Dirac-Delta Anfangsbedingung,

$$J_w = v_{ber} \cdot \theta_{gem} \quad (3.3-4)$$

so erhält man 0.17787 (Lys. 301), 0.18084 (Lys. 302), 0.13629 (Lys. 306) und 0.14718 (Lys. 307). Hier werden lediglich für Lysimeter 301 und 302 den Messdaten ähnliche Wasserflusssdichten abgeschätzt. In Lysimeter 306 und 307 sind die berechneten Wasserflusssdichten zu niedrig. Man muss allerdings berücksichtigen, dass bei der Formulierung der Anfangsbedingung der Wassergehalt  $\theta$  einfließt. Dieser ist im Gegensatz zur Wasserflusssdichte als Messwert nicht bekannt und muss abgeschätzt werden, wodurch er unsicherer wird. Daher ist nahe liegend, dass die berechneten Wasserflusssdichten eine schlechtere Übereinstimmung mit den Messdaten aufweisen.

Man kann annehmen, dass die für Br transportbestimmenden Eigenschaften des Substrats in allen 4 Lysimetern ähnlich sind. Die für die Befüllung der Lysimeter gewählte Parabraunerde aus Löss zeichnet sich einerseits durch eine relativ geringe Variabilität aus, andererseits ist die vorhandene Variabilität des Bodens auf dem Maßstab eines Lysimeters bereits voll erfasst (T. Pütz, mündliche Mitteilung). Es ist daher eher unwahrscheinlich, dass z. B. mobiles/immobiles Wasser oder präferenzielles Fließen für die oben beschriebene Diskrepanz zwischen gemessenen und berechneten Wasserflusssdichten bzw. Wassergehalten verantwortlich sind, da derartige Prozesse alle Lysimeter und nicht nur einige betreffen müssten. Wahrscheinlicher ist es hingegen, dass Br – obwohl unterhalb der Quelle aufgebracht – nicht ganz unbeeinflusst von den geochemischen Bedingungen in den Eluaten der Quelle transportiert wird. Dies gilt insbesondere für Lysimeter 306 mit der Müllverbrennungasche, in welchem zu Beginn die extremsten geochemischen Bedingungen herrschen.



**Abb. 3.3-10:** Berechnete und gemessene Lösungskonzentrationen in den vier Lysimetern, aufgetragen gegen die Zeit. Die Messdaten entstammen der SKE 2. Die Modellierung erfolgte unter der Annahme, dass Br a) über eine Dirac-Delta Randbedingung aufgegeben wird (Lage der Saugkerzenebene = 35 cm unter oberem Modellrand) oder b) über eine Dirac-Delta-Anfangsbedingung in 80 cm Tiefe in das System gelangt (Lage der Saugkerzenebene = 115 cm unter oberem Modellrand).

**Tab. 3.3-5:** Mittels inverser Modellierung ermittelte Parameter  $v$  und  $D$  des konvektiv/dispersiven Modells für die unterschiedlichen Lysimeter und Randbedingungen.

Lysimeter	Dirac-Delta Randbedingung				95% Confidence limits	
	Par.	Value	S.E.Coeff	T-Value	Lower	Upper
301 VL (MSE = .3508E+02)	$v$ (cm/d)	<b>0.502</b>	0.017	29.37	0.47	0.54
	$D$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>1.909</b>	0.34	5.56	1.17	2.65
302 BO (MSE = .1361E+02)	$v$ (cm/d)	<b>0.420</b>	0.022	19.32	0.37	0.48
	$D$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>6.097</b>	0.72	8.17	4.56	7.41
306 MV (MSE = .2505E+02)	$v$ (cm/d)	<b>0.342</b>	0.13	26.35	0.31	0.37
	$D$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>1.404</b>	0.20	6.99	0.97	1.83
307 BS (MSE = .3466E+02)	$v$ (cm/d)	<b>0.424</b>	0.016	27.00	0.39	0.46
	$D$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>1.729</b>	0.25	6.89	1.19	2.27
Lysimeter	Dirac-Delta Anfangsbedingung				95% Confidence limits	
	Par.	Value	S.E.Coeff	T-Value	Lower	Upper
301 VL (MSE = .3037E+02)	$v$ (cm/d)	<b>0.539</b>	0.019	29.10	0.50	0.58
	$D$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>2.177</b>	0.33	6.53	1.46	2.9
302 BO (MSE = .1260E+02)	$v$ (cm/d)	<b>0.548</b>	0.028	19.87	0.49	0.61
	$D$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>7.098</b>	0.72	9.89	5.56	8.64
306 MV (MSE = .6063E+02)	$v$ (cm/d)	<b>0.413</b>	0.031	13.21	0.35	0.48
	$D$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>3.701</b>	0.79	4.71	2.02	5.39
307 BS (MSE = .1456E+02)	$v$ (cm/d)	<b>0.446</b>	0.011	41.95	0.42	0.47
	$D$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>2.040</b>	0.18	11.52	1.66	2.42

Da die in Tab. 3.3-4 angegebenen Wasserflussdichten aus den zur Verfügung gestellten gemessenen Daten berechenbar sind, nicht aber der Wassergehalt, wird im Folgenden lediglich die Dirac-Delta Randbedingung betrachtet.

### 3.3.2.1.3 Analyse mit einem Parallele-Bodensäulen-Modell

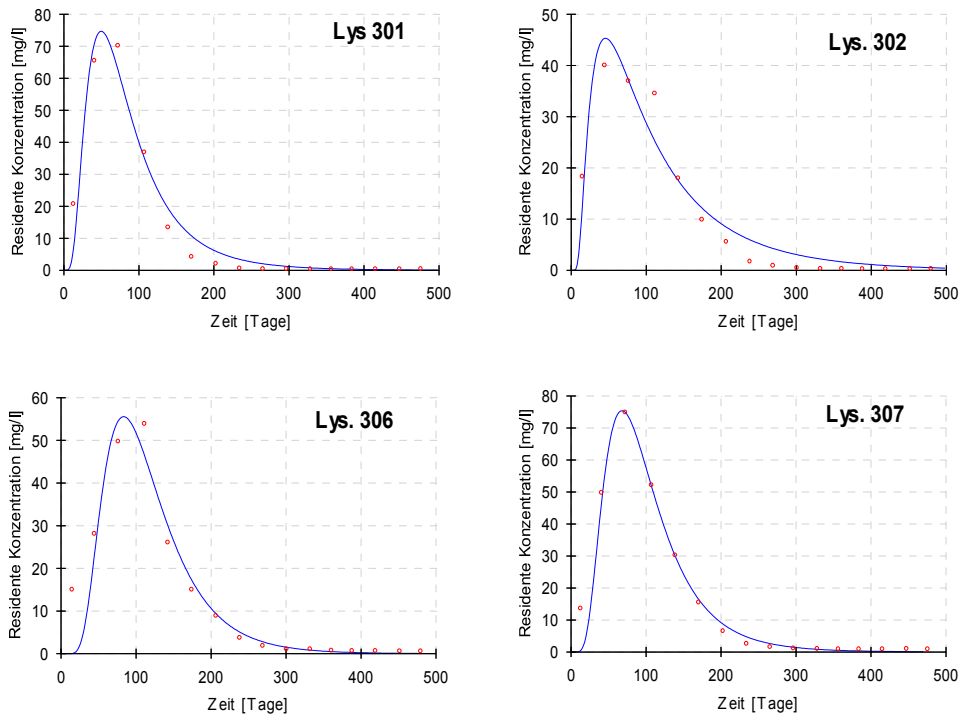
Setzt man die geringe Fließstrecke von 35 cm zwischen Aufgabtiefe des Br-Tracers und SKE 2 in Relation zur Lysimeteroberfläche von etwa 2 m<sup>2</sup>, ist es nahe liegend anzunehmen, dass die Approximation des Br-Durchbruchs mit einem konvektiv-dispersiven Transportansatz nicht realistisch ist, da sich noch kein konvektiv-dispersives Fließen eingestellt hat (Jury et al., 1990). In diesem Fall kann ein stochastisch-konvektiv / konvektiv-dispersives Bodensäulenmodell eher geeignet sein, den Verlagerungsprozess zu beschreiben. Ein derartiger Ansatz geht davon aus, dass der Stofftransport lokal konvektiv/dispersiv ist, dass die Porenwasserfließgeschwindigkeit (bzw. die Wasserflussdichte) sowie die Dispersion lokal variieren und dass die Säulen nicht interagieren. Der Wassergehalt wird hingegen vereinfachend als konstant betrachtet. Weiterhin nimmt man an, dass die lokale Kombination beider Größen einer bivariaten Verteilung entstammt. Eine Mittelung der lokalen Durchbruchkurven ergibt die flächengemittelte Konzentration.

on die üblicherweise gemessen und ausgewertet wird – in dem hier betrachteten Fall das Mittel aus 3 Saugkerzen in einer Ebene (SKE 2) der Lysimeter.

Der entsprechende analytische Simulationsansatz, der ebenfalls in StanMod realisiert ist und der dort detailliert beschrieben wird, hat für eine Modellierung eines Tracerdurchbruchs maximal 5 Anpassungsparameter: Die mittlere Porenwasserfließgeschwindigkeit  $\langle v \rangle$ , den mittleren Dispersionskoeffizienten  $\langle D \rangle$ , die Standardabweichungen der lognormal transformierten Größen  $\sigma_v$  und  $\sigma_D$  sowie den Korrelationskoeffizient  $\rho_{vD}$  der bivariaten Lognormalverteilung. Aufgrund der geringen Anzahl von Konzentrationsdaten in nur einer Saugkerzenebene wäre eine inverse Modellierung mit 5 Parametern überparametrisiert. Nimmt man an, dass die Dispersivität  $\lambda$  (cm) über das gesamte Bodensäulenensemble konstant ist, gilt für die Standardabweichungen  $\sigma_v = 2\sigma_D$ , sowie eine perfekte Korrelation zwischen  $v$  und  $D$  ( $\rho_{vD}=1$ ). Die Anpassungsparameter reduzieren sich auf  $\langle v \rangle$ ,  $\langle D \rangle$  und  $\sigma_v$  wodurch eine eindeutige Anpassung des Modells mittels inverser Modellierung eher wahrscheinlich wird. Die Analyse mit dem Parallele-Bodensäulen-Modell erfordert außerdem eine genauere Betrachtung der Randbedingung. Da die Fließgeschwindigkeit über alle Säulen variiert, der Wassergehalt aber aufgrund der geringen Variation als konstant angenommen wird, ist die je Bodensäule enthaltene Masse bei konstanter Applikationsmasse – skaliert durch  $v$  - über alle Säulen variabel. Alternativ dazu kann die Aufgabemasse in Abhängigkeit von  $v$  so skaliert werden, dass jede Säule die gleiche Masse erhält. Hier wurde der zweite Weg beschritten, da die Arbeitsweise bei der Br-Applikation eine gleichmäßige räumliche Verteilung des applizierten Br sicherstellt.

Abb. 3.3-11 zeigt den Vergleich gemessener und mit dem Bodensäulenmodell berechneter Durchbruchkurven. Visuell ist die Übereinstimmung in allen Lysimetern vergleichbar mit den Ergebnissen des konvektiv/dispersiven Modells. Die bei der Modellierung angepassten Parameter  $\langle v \rangle$ ,  $\langle D \rangle$  und  $\sigma_v$  sind in Tab. 3.3-6 dargestellt. Trotz ähnlicher visueller Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Daten sind die mittleren Fehlerquadrate in drei von vier Fällen kleiner als die des konvektiv/dispersiven Modells in Tab. 3.3-5, was auf eine etwas bessere Anpassung hindeutet. Allerdings ist dies aufgrund der größeren Zahl von Anpassungsparametern nicht überraschend. Dass das Modell in Abhängigkeit der Daten bereits überparametrisiert sein kann, zeigen die Ergebnisse von Lysimeter 302. Die berechnete Standardabweichung  $\sigma_v$  ist bei diesem Lysimeter extrem unsicher. Der sehr kleine Wert von  $\sigma_v$  und das dadurch nahezu konstante  $v$  zeigen außerdem, dass in diesem Fall keine bessere Anpassung als mit dem konvektiv/dispersiven Modell möglich ist.

Die vorliegenden Daten aus nur einer Saugkerzenebene lassen keine Identifikation des zugrunde liegenden Transportprozesses zu. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen aber, dass unabhängig vom gewählten Modellansatz vergleichbare Dispersionskoeffizienten berechnet werden. Für die anschließende Schwermetalltransportmodellierung mit dem Bodensäulenmodell erleichtert dies die Festlegung des Dispersionskoeffizienten  $D$ .



**Abb. 3.3-11:** Berechnete und gemessene Lösungskonzentrationen in den vier Lysimetern, aufgetragen gegen die Zeit. Die Messdaten entstammen der SKE 2. Die Modellierung erfolgte mit einem parallele Bodensäulenmodell unter der Annahme, dass Br über eine Dirac-Delta Randbedingung aufgegeben wird und die applizierte Masse räumlich konstant ist.

**Tab. 3.3-6:** Mittels inverser Modellierung ermittelte Parameter  $\langle v \rangle$  und  $\langle D \rangle$  des Bodensäulenmodells für die unterschiedlichen Lysimeter.

Lysimeter	Par.	Value	S.E.Coeff.	T-Value	95% Confidence limits	
					Lower	Upper
301 VL (MSE = .2748E+02)	$\langle v \rangle$ (cm/d)	<b>0.687</b>	0.0596	11.52	0.56	0.82
	$\langle D \rangle$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>1.975</b>	0.766	2.58	0.32	0.36
	$\sigma_v$	<b>0.485</b>	0.0735	6.6	0.33	0.64
302 BO (MSE = .1466E+02)	$\langle v \rangle$ (cm/d)	<b>0.419</b>	0.032	13.14	0.35	0.49
	$\langle D \rangle$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>6.087</b>	0.74	8.18	4.48	7.69
	$\sigma_v$	<b>0.0000926</b>	415	0.00000 0222	-897	897
306 MV (MSE = .2550E+02)	$\langle v \rangle$ (cm/d)	<b>0.370</b>	0.037	9.99	0.29	0.45
	$\langle D \rangle$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>1.139</b>	0.41	2.77	0.25	2.03
	$\sigma_v$	<b>0.258</b>	0.153	1.68	-0.073	0.59
307 BS (MSE = .1308E+02)	$\langle v \rangle$ (cm/d)	<b>0.556</b>	0.031	18.16	0.49	0.62
	$\langle D \rangle$ (cm <sup>2</sup> /d)	<b>0.412</b>	0.36	1.15	-0.36	1.18
	$\sigma_v$	<b>0.481</b>	0.046	10.48	0.38	0.58

### 3.3.2.2 Modellierung des Schwermetalltransports

Im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Schwermetalltransportmodellierungen der Standorte Braunschweig und Nordenham, bei denen lediglich jährlich aufgelöste Eingangsdaten zur Verfügung standen, liegen für die Lysimeterexperimente zeitlich höher aufgelöste Eingangsdaten vor. Die Auflösung der Zeitachse erfolgt bei der Transportmodellierung der Lysimeterexperimente daher in Tagesschritten. Als Simulationszeitraum wurden in allen Fällen 2 Jahre gewählt. Dieser Zeitraum geht etwas über den Zeitraum der bisher zur Verfügung gestellten Daten hinaus.

Für die Schwermetalltransportmodellierung, die hier ebenfalls stochastisch-konvektiv / konvektiv-dispersiv erfolgt, ist eine nur ungenaue Kenntnis der lokalen Wasserflusssdichte  $J_w$  unkritisch. Sie wird daher als konstant angenommen und aus Tab. 3.3-4 übernommen. Der Wassertransport wird wie bei der Modellierung des Br-Transports als stationär betrachtet.

Obwohl es nahe liegend erscheint, zur konstanten lokalen Wasserflusssdichte eine mittlere lokale Dispersivität  $\lambda$  (cm) aus den für das Parallele-Bodensäulen-Modell angepassten mittleren Dispersionskoeffizienten  $\langle D \rangle$  und der mittleren Abstandsgeschwindigkeiten  $\langle v \rangle$  in Tab. 3.3-6 zu berechnen, wäre die im Transportmodell berechnete Gesamtdispersion etwas kleiner als die gemessene Dispersion. Die Dispersion der berechneten flächengemittelten Konzentration in einer bestimmten Tiefe ergibt sich beim Parallele-Bodensäulen-Modell zum Teil aus den räumlich variablen Fließgeschwindigkeiten. Durch die Annahme einer räumlich konstanten Wasserflusssdichte würde dieser Anteil an der Dispersion unterschlagen. Die Dispersivität  $\lambda$  [cm] wird daher aus den für die Dirac-Delta Randbedingung sowie konvektiv/dispersives Fließen berechneten Dispersionskoeffizienten  $D$  und Abstandsgeschwindigkeiten  $v$  in Tab. 3.3-5 ermittelt. Sie entspricht damit eher einem effektiven Parameter der den Effekt räumlich variabler Fließgeschwindigkeiten implizit berücksichtigt. Die Dispersivität  $\lambda$  [cm] ist allerdings ebenfalls eine unkritische Größe und die oben beschriebene Ableitung geschieht lediglich aus Gründen der Konsistenz. Für die berechneten Spurenelementkonzentrationen hätte eine Berechnung von  $\lambda$  aus Tab. 3.3-5 oder Tab. 3.3-6 keinen sichtbaren Einfluss.

**Tab. 3.3-7:** Im Schwermetalltransportmodell verwendete transportbestimmende Eigenschaften der durch das FZ Jülich betriebenen Lysimeter.

	<b>Boden</b>	<b>Bauschutt</b>	<b>Müllverbrennungs- asche</b>
Wasserflusssdichte $J_w$ [mm d <sup>-1</sup> ]	1.82	1.71	1.80
Dispersivität $\lambda$ [cm]	14.52	4.08	4.11
Wassergehalt $\theta$ [-]	0.33	0.33	0.33
Masse der Quelle [kg]	1510	1660	1544



Für den Wassergehalt  $\theta$  im Löss, welcher ebenfalls nur annähernd bekannt sein muss, wird die mittlere Feldkapazität bei pF 2.5 angenommen. Die so berechneten transportbestimmenden Parameter zeigt Tab. 3.3-7.

### Formulierung der Quellstärke

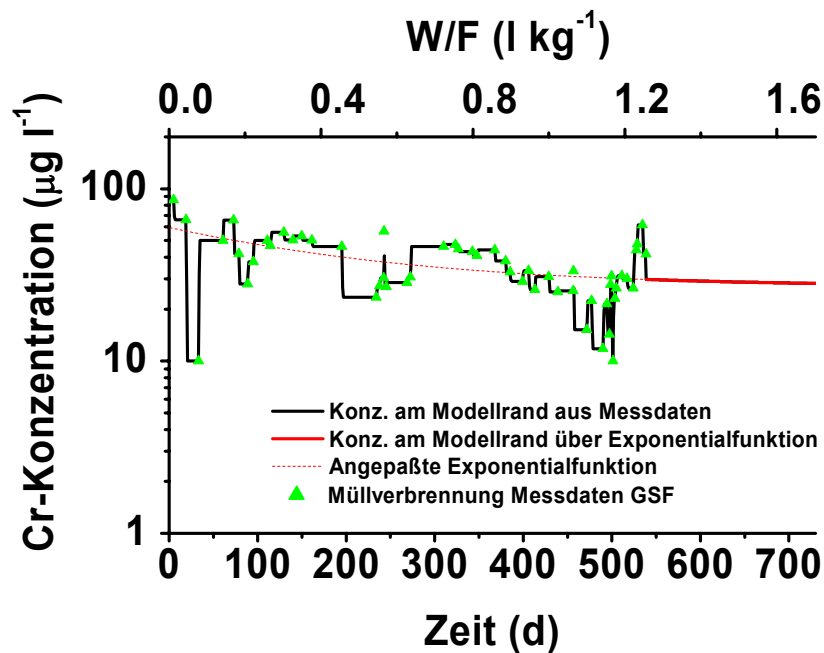
Die obere Randbedingung, welche die für die Transportmodellierungen benötigte Quellstärke beschreibt, wird an der Grenze zwischen Quelle und Unterboden – in den Lysimetern des FZJ in 80 cm Tiefe – formuliert. Die Quellstärke wurde in den Lysimetern des FZJ nicht direkt gemessen. Stattdessen wurde die Quellstärke an zwei anderen Lysimeterstandorten (GSF München und LUA Düsseldorf) unabhängig ermittelt. Eine Übertragbarkeit der Quellstärke auf die im FZJ betriebenen Lysimeter ist somit eine notwendige Bedingung. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn man annimmt, dass die Quellstärkekonzentration als Funktion des Wasser/Feststoffverhältnisses beschrieben werden kann (Stöfen, 2005). Das Wasser/Feststoffverhältnis ( $W/F$  in  $[L^3 M^{-1}]$ ) ist wie folgt definiert:

$$W / F = \frac{J_w}{M^q \cdot \rho_d^q} \cdot t \quad (3.3-5)$$

Hierbei ist:  $J_w$  die Sickerwasserrate  $[L^3 L^{-2} T^{-1}]$ ,  $M^q$  die Mächtigkeit der Quelle  $[L]$ ,  $\rho_d^q$  die Trockenraumdichte der Quelle  $[M L^{-3}]$  und  $t$  die Zeit seit Versuchsbeginn  $[T]$ .

Eine Darstellung der Quellstärkekonzentrationen in Abhängigkeit vom  $W/F$  zeigt beispielhaft Abb. 3.3-12. Dargestellt ist die an der GSF gemessene Cr-Quellstärke aus Müllverbrennungsasche. Für eine Umrechnung des an der GSF gemessenen Quellstärkeverlaufs in eine geeignete obere Randbedingung des entsprechenden FZJ-Lysimeters teilt man die Skala des  $W/F$  in Abb. 3.3-12 in Intervalle auf, die durch zwei aufeinanderfolgende gemessene Quellstärkekonzentrationen begrenzt sind. Die jeweils am Ende des Intervalls gemessene Konzentration  $c(W/F)$  entspricht der Mischkonzentration der über das Intervall akkumulierten Sickerwassermenge. Weiterhin berechnet man mit der in Tab. 3.3-7 angegebenen Wasserflussdichte  $J_w$   $[L^3 L^{-2} T^{-1}]$  des entsprechenden Transportlysimeters (hier Müllverbrennungsasche), der Lysimeterfläche sowie der ebenfalls in Tab. 3.3-7 angegebenen Masse der Quelle ebenfalls das  $W/F$  am Ende eines Tages aus. Anschließend rechnet man die über das jeweilige Intervall gemessenen Mischkonzentrationen  $c(W/F)$  in Tageswerte am oberen Modellrand um. Dort wo einzelne Tage komplett innerhalb eines Intervalls liegen, wird die am Intervallende gemessene Konzentration einfach übernommen. An Tagen, an denen Intervalle enden bzw. anfangen oder die komplette Intervalle enthalten, wird ein gewichtetes Mittel der für die jeweiligen Intervallanteile gültigen Konzentrationen berechnet. So erhält man tageweise definierte Quellstärkekonzentrationen am oberen Modellrand für das Transportmodell.

Der Verlauf der aus den Quellstärkedaten der GSF berechneten Cr-Konzentration der Müllverbrennungsasche ist ebenfalls in Abb. 3.3-12 dargestellt. Da der Wassertransport stationär betrachtet wird, sind Zeit und  $W/F$  einander direkt proportional.



**Abb. 3.3-12:** An der GSF gemessene Cr-Quellstärkekonzentrationsdaten sowie die daraus tageweise berechnete Cr-Quellstärkekonzentration für das mit dem Referenzmaterial Müllverbrennungsasche beaufschlagte Großlysimeter im FZJ.

Abb. 3.3-12 zeigt darüber hinaus, dass der Verlauf der Cr-Quellstärkekonzentration am oberen Modellrand über den letzten verfügbaren Messpunkt hinaus extrapoliert werden muss, da die Messdaten nicht den gesamten Simulationszeitraum von 2 Jahren abdecken. Hierzu wird - in Abhängigkeit vom Wasser/Feststoffverhältnis - eine Exponentialfunktion der Form

$$c(W / F) = (c_0 - c_h^Q) \cdot \exp(-\kappa \cdot W / F) + c_h^Q \quad (3.3.6)$$

an die im Quellstärkelysimeter gemessenen Daten angepasst. Hierbei ist  $c_0$  die Anfangskonzentration [M/L<sup>3</sup>] für ein Wasser/Feststoffverhältnis von 0,  $c_h^Q$  die Hintergrundkonzentration [M/L<sup>3</sup>], die über lange Zeiträume aus der Quelle eluiert und  $\kappa$  [kg/L] der Abklingkoeffizient bezogen auf das Wasser/Feststoffverhältnis.

Für den Zeitraum, für den keine Messdaten vorliegen, kann dann - mit Hilfe der Abklingfunktion – anhand des W/F die tägliche Quellstärkekonzentration berechnet werden (in Abb. 3.3-12 durch die durchgehende rote Linie gekennzeichnet). Der Verlauf der angepassten Exponentialfunktion über den Gesamtzeitraum ist ebenfalls dargestellt (gestrichelte rote Linie).

Bei der Berechnung der schwermetallspezifischen oberen Modellrandbedingungen wird im Folgenden lediglich auf die Messdaten der GSF zurückgegriffen. Dies geschieht zum einen, weil die Daten der GSF über einen längeren Zeitraum vorliegen, zum anderen würde eine gesonderte Auswertung der LUA-Daten keinen weiteren Erkenntnisgewinn bringen, da die Quellstärkefunktionen in Abhängigkeit vom W/F in vielen Fällen sehr ähnlich verlaufen. In den wenigen Fäl-

len wo die Funktionen unterschiedlich verlaufen, ist darüber hinaus eine Entscheidung über die Ursachen bzw. eine Wahl der für die FZJ-Lysimeter angemessenen Quellstärkefunktion nicht möglich. Lediglich zu Beginn der einzelnen schwermetallspezifischen Abschnitte werden die gemessenen Quellstärkedaten von GSF und LUA kurz verglichen.

### Sorptionsbestimmende Eigenschaften

Neben einigen anderen Informationen zeigt Tab. 3.3-8 die für die Schwermetalltransportmodellierung wichtigen sorptionsbestimmenden Eigenschaften der Lysimetermonolithe des FZJ. Die hier dargestellten Eigenschaften wurden nicht direkt in den Monolithen gemessen, sondern sind das Ergebnis einer Beprobung am Herkunftsstandort Merzenhausen. Obwohl Daten zur räumlichen Variabilität dieser Eigenschaften erhoben wurden (Pütz et al., 2002), sind diese – da noch nicht ausgewertet - zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht verfügbar (mündliche Mitteilung T. Pütz). Für die Parabraunerden aus Löss des Standortes Merzenhausen gilt weiterhin, dass die gesamte Variabilität in der Fläche innerhalb eines Großlysimeters bereits realisiert ist (mündliche Mitteilung T. Pütz).

**Tab. 3.3-8:** Eigenschaften des Unterbodens des Parabraunerdeomonolithen in den Lysimetern.

Tiefe [cm]	Horizont	Bodenart	LD [g/cm <sup>3</sup> ]	Ton [Mass-%]	pH-Wert CaCl <sub>2</sub>	C-org [Mass-%]
47 – 97	Bt	Ut4	1.54	22.7	7.1	0.27
97 – 150	Btv	Ut4	1.56	18	7	0.13
150 – 210	Bv1 (Bv)	Ut3	1.52	16	6.8	0.1
210 – 225	Bv2 (Bcv)	Ut3	1.45	12.7	7.6	0.12
225 – 280	C	Ut3	1.59	13.1	7.6	0.18

Da der Schwermetalltransport aufgrund der kurzen Fließstrecke bis zur SKE 2 vermutlich ebenfalls eher den Modellvorstellungen eines Bodensäulenmodells entspricht, ist die Kenntnis der räumlichen Variabilität dieser Eigenschaften eine notwendige Bedingung für eine Modellierung. Um dem abzuhelpen, wurden für jede Eigenschaft die Variabilitätsmaße (Mittelwert, Standardabweichung, Minimum, Maximum) aus Expertenwissen abgeschätzt. Sobald gemessene Variabilitätsmaße vorliegen, kann die Berechnung jederzeit mit den am Standort gültigen Maßen wiederholt werden. Der Stichprobenumfang der die Unsicherheit bestimmt, wurde auf 10 gesetzt (Realistische Anzahl von Bohrungen im Rahmen einer Erkundung). Weiterhin wurde angenommen, dass keine Korrelation zwischen den Eigenschaften und innerhalb der Eigenschaften über die verschiedenen Horizonte besteht. Die so abgeschätzten Größen zeigt Tab. 3.3-9. Für die eigentliche Transportmodellierung der verschiedenen Lysimeter werden wie für die Standorte Braunschweig und Nordenham 200 mal 200 Bodensäulen - so wie in Kap. 3.3.1 beschrieben - generiert und mit Hilfe der zum jeweiligen Schwermetall gehörenden substratübergreifenden Isotherme die Verlagerung berechnet.

**Tab. 3.3-9:** Abgeschätzte tiefenspezifische Variabilitätsmaße (kursiv und grau) der sorptionsrelevanten Unterbodeneigenschaften.

	<b>Tiefe [cm]</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>Standard- abweichung</b>	<b>Stich- probe</b>	<b>Verteilung *)</b>	<b>Min.</b>	<b>Max.</b>
<b>Corg</b> [Masse-%]	47 – 97	0.27	<i>0.14</i>	10	1	0.054	1.35
<b>pH</b> [-]		7.1	<i>0.71</i>	10	0	6.1	8.1
<b>Ton</b> [Masse-%]		22.7	<i>4.54</i>	10	1	11.4	45.4
<b>Corg</b> [Masse-%]	97 – 150	0.13	<i>0.65</i>	10	1	0.026	0.65
<b>pH</b> [-]		7	<i>0.7</i>	10	0	6	8
<b>Ton</b> [Masse-%]		18	<i>3.6</i>	10	1	9	36
<b>Corg</b> [Masse-%]	150 – 210	0.1	<i>0.05</i>	10	1	0.02	0.5
<b>pH</b> [-]		6.8	<i>0.68</i>	10	0	5.8	7.8
<b>Ton</b> [Masse-%]		16	<i>3.2</i>	10	1	8	32
<b>Corg</b> [Masse-%]	210 – 225	0.12	<i>0.06</i>	10	1	0.024	0.6
<b>pH</b> [-]		7.6	<i>0.76</i>	10	0	6.6	8.6
<b>Ton</b> [Masse-%]		12.7	<i>2.54</i>	10	1	6.3	25.4
<b>Corg</b> [Masse-%]	225 – 280	0.18	<i>0.09</i>	10	1	0.036	0.9
<b>pH</b> [-]		7.6	<i>0.76</i>	10	0	6.6	8.6
<b>Ton</b> [Masse-%]		13.1	<i>2.62</i>	10	1	6.55	26.2

\*) Verteilung: 0 – normal, 1 - lognormal

### Vorbelastung mit Schwermetallen

Tab. 3.3-10 zeigt die von der LUFA Speyer gemessenen Königswasser (KW)-löslichen Schwermetallgehalte in den einzelnen Unterbodenhorizonten der Parabraunerde. Bis auf Cd und Cu (in 2 Horizonten) liegen alle gemessenen Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze. Vergleicht man diese Werte mit den in Tab. 3.3-10 ebenfalls angegebenen Hintergrundwerten für Unterböden mit Ausgangsgestein Löss (LABO, 2003), so zeigt sich, dass die Schwermetallgehalte für alle Elemente sehr nahe an den für das Bodenausgangsgestein Löss ermittelten Hintergrundmedianen liegen. Da es sich bei diesen Daten um KW-lösliche Gehalte handelt, diese aber nur zum Teil kurzfristig mobilisierbar sind, ist es für eine Transportmodellierung unbedingt notwendig, die mobilisierbaren Anteile zu ermitteln. Die mobilisierbare Fraktion wird in der Regel mit dem EDTA-extrahierbaren Gehalt beschrieben. Ist dieser Gehalt nicht verfügbar, besteht die Möglichkeit KW-lösliche Gehalte in EDTA-extrahierbare Gehalte umzurechnen. Derartige Umrechnungsfunktionen für Böden in Nordrhein-Westfalen (NRW) wurden von Liebe et al. (1997) für die hier betrachteten Spurenelemente abgeleitet. Da die in den Lysimetern enthaltene Parabraunerde von einem Standort in NRW stammt, bietet sich die Anwendung dieser Funktionen an. Die mit Hilfe der Umrechnungsfunktionen berechneten EDTA-extrahierbaren Gehalte sind ebenfalls in Tab. 3.3-10 dargestellt.

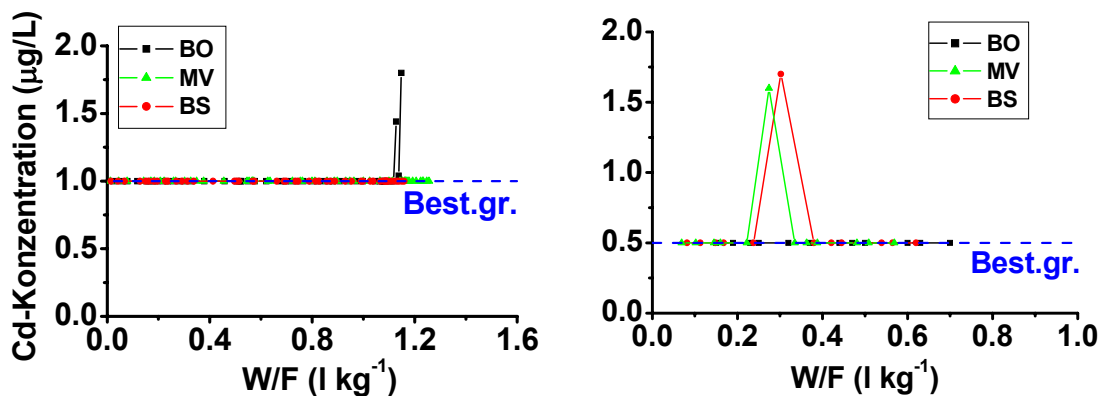
**Tab. 3.3-10:** KW-lösliche Schwermetallgehalte in den einzelnen Unterbodenhorizonten der in den Großlysimetern enthaltenen Parabraunerde. Die Spalte  $EDTA_{ber}$  gibt an, wie hoch die entsprechenden EDTA-extrahierbaren mobilisierbaren Gehalte sind, wenn man die für NRW abgeleiteten Umrechnungsfunktionen von Liebe et al. (1997) zugrundelegt. Zum Vergleich sind die Hintergrundwerte für Unterböden mit Ausgangsgestein Löss (LABO, 2003) dargestellt.

Horizontgrenzen [cm]	Schwermetalle [mg/kg]											
	Pb		Cd		Cr		Cu		Ni		Zn	
	KW	$EDTA_{ber}$	KW	$EDTA_{ber}$	KW	$EDTA_{ber}$	KW	$EDTA_{ber}$	KW	$EDTA_{ber}$	KW	$EDTA_{ber}$
47 – 97	12.1	7.0	<0,2	-	35	1.45	11.3	3.95	22.7	2.68	46	8.12
97 – 150	11.8	6.8	<0,2	-	31	1.29	10.6	3.69	22.7	2.68	40	6.92
150 – 210	11.6	6.7	0.22	0.14	31	1.29	10.2	3.55	23.1	2.72	39	6.73
210 – 225	9.5	5.5	<0,2	-	27.4	1.15	<4	<1.34	18.6	2.21	33	5.56
225 – 280	9.3	5.4	<0,2	-	26.8	1.12	<2	<0.65	17.1	2.04	32	5.37
LABO-Hintergrundwert im Unterbd. (Median):	16		0,08		30		14		23		44	

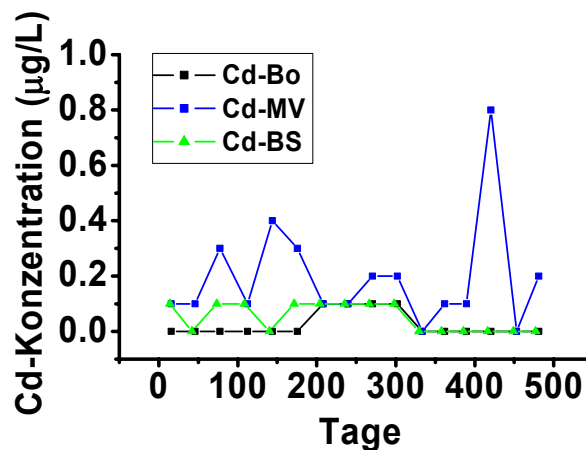
### 3.3.2.2.1 Cadmium

Abb. 3.3-13 zeigt die Quellstärkekonzentration von Cd in Abhängigkeit des kumulativen Wasser/Feststoffverhältnisses. Sowohl in den Lysimetern der GSF als auch in den Lysimetern des LUA liegt die Cd-Konzentration durchgehend unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Aufgrund der Tatsache, dass auch die Hintergrundkonzentrationen der Parabraunerde (Tab. 3.3-10) unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, ist eine Modellierung der in SKE 2 gemessenen Cd-Konzentrationen nicht möglich, da zumindest eine der möglichen Quellen (Quellstärke des verbrachten Referenzmaterials oder Hintergrundbelastung des Bodens) quantitativ auswertbar sein muss. Betrachtet man die in SKE 2 gemessenen Konzentrationen in Abb. 3.3-14 so fällt auf, dass zumindest in dem mit Müllverbrennungsasche beaufschlagten Lysimeter leicht erhöhte Cd-Konzentrationen zu messen sind, die aber in fast allen Fällen unterhalb der beim GSF oder bei der LUA gültigen Bestimmungsgrenze (GSF= 1µg/L; LUA = 0.5 µg/L) für Cd liegen.



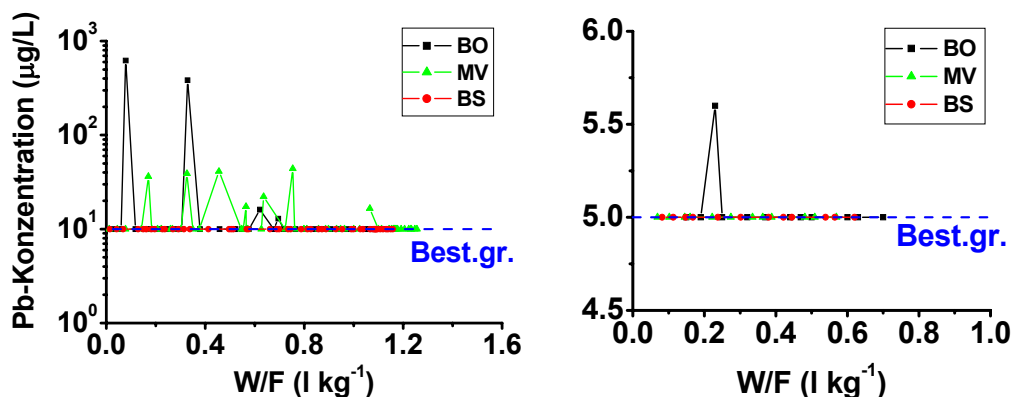
**Abb. 3.3-13:** Cd-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter der GSF (links) und des LUA (rechts) in Abhängigkeit vom kumulativen Wasser/Feststoffverhältnis (W/F).



**Abb. 3.3-14:** Gemessene Cd-Konzentration in SKE 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich.

### 3.3.2.2.2 Blei

Abb. 3.3-15 zeigt die Quellstärkekonzentration von Pb in Abhängigkeit des kumulativen Wasser/Feststoffverhältnisses. Während in den Lysimetern der GSF Pb insbesondere beim Referenzmaterial Boden hohe Quellkonzentrationen erreicht (in zwei Fällen über 100 µg/L), aber auch beim Referenzmaterial Müllverbrennungsasche in einigen Fällen leicht erhöhte Konzentrationen aufweist, liegt die Pb-Konzentration bei den Lysimetern des LUA, bis auf einen einzigen Wert beim Referenzmaterial Boden, durchgehend unterhalb der - im Vergleich zur GSF (10 µg/L) - nur halb so hohen Bestimmungsgrenze von 5 µg/L.



**Abb. 3.3-15:** Pb-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter der GSF (links) und des LUA (rechts) in Abhängigkeit vom kumulativen Wasser/Feststoffverhältnis (W/F).

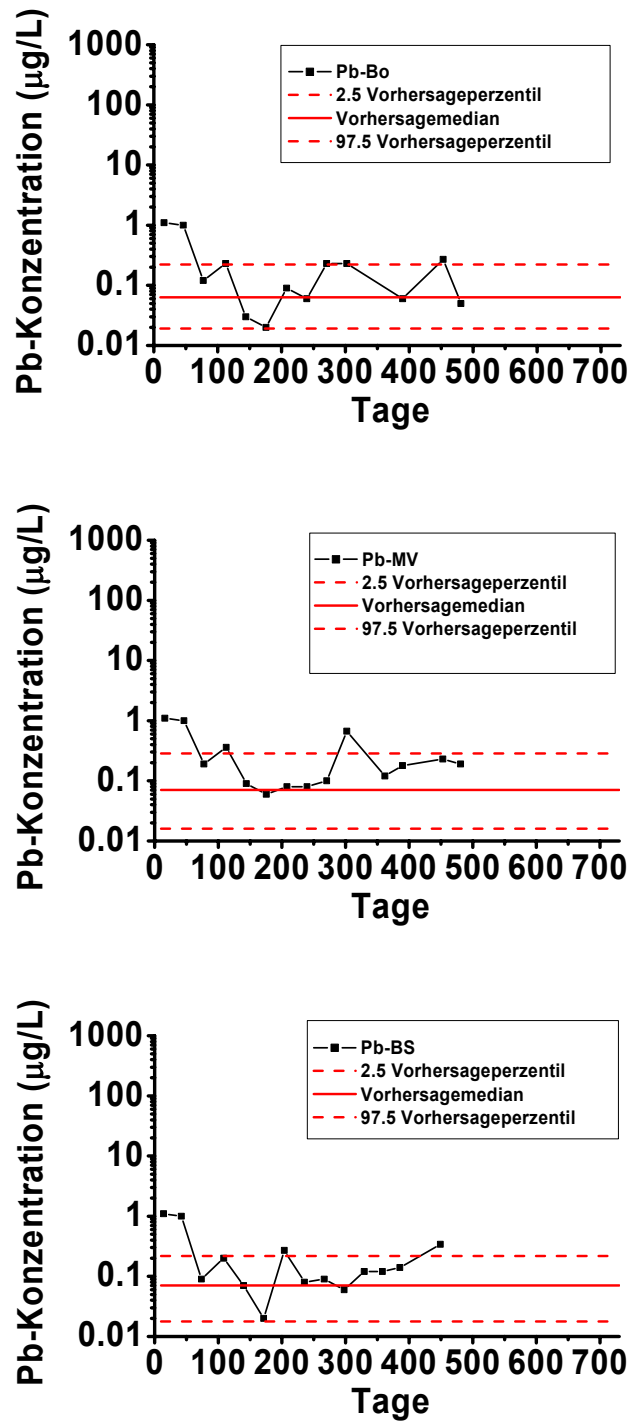
Wie es zu dieser Diskrepanz in der gemessenen Pb-Quellkonzentration zwischen den beiden Lysimeterexperimenten kommt, ist unklar. Man kann auch für Pb festhalten, dass eine echte Quellstärkekonzentration nicht quantifizierbar ist, weshalb die Daten aus Abb. 3.3-15 als Berechnungsgrundlage für eine Modellierung der gemessenen Lösungskonzentrationen in SKE 2 nicht in Frage kommen. Im Unterschied zu Cd sind die mobilisierbaren Pb-Hintergrundkonzentrationen der Bodenhorizonte mit etwa 5 -7 mg/kg allerdings bekannt (Tab. 3.3-10). Mit Hilfe des Modells kann man daher versuchen, die in SKE 2 gemessenen Pb-Konzentrationen eventuell über eine Nachlieferung aus der Festphase zu erklären. Betrachtet man die in Abb. 3.3-16 dargestellten gemessenen Pb-Konzentrationen in SKE 2, so fällt auf, dass die Konzentrationskurven der drei Lysimeterexperimente einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Nach einer leicht erhöhten Pb-Konzentration von etwa 1 µg/L an den ersten beiden Messterminen pendelt der Wert an den weiteren Terminen um etwa 0.2 µg/L. Dieses sehr ähnliche Verhalten, welches unabhängig von der Beaufschlagung mit einem Reststoff zu sein scheint, spricht für eine Nachlieferung aus dem Boden.

Aufgrund der nicht quantifizierbaren Quellstärkekonzentration wird für die Transportmodellierung davon ausgegangen, dass kein Pb aus der Quelle nachgeliefert wird. Die mobilisierbaren Pb-Festphasengehalte der einzelnen Bodenhorizonte werden aus Tab. 3.3-10 übernommen. Anschließend wird mit Hilfe der substratübergreifenden Isotherme aus Tab. 3.3-11 die Pb-Lösungskonzentration in 35 cm Tiefe unterhalb der Quelle berechnet. Abb. 3.3-16 zeigt Median, 2.5 und 97.5 Perzentil der über den Lysimeterquerschnitt gemittelten berechneten Pb-Konzentration. Es zeigt sich, dass sich die gemessenen Pb-Konzentrationen weitgehend innerhalb des 95 % Konfidenzintervalls der vorhergesagten Pb-Konzentration bewegen, was die Vermutung, dass das gelöste Pb im wesentlichen aus der Bodenfestphase nachgeliefert wird, bestätigt.

**Tab. 3.3-11:** Pb-Isothermenparameter der substratübergreifenden Sorptionsisotherme (für  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  siehe Kap. 2.5.3.2).

	c(C <sub>org</sub> )	a(H <sup>+</sup> )	b(Tongehalt)	n	log <sub>10</sub> (k <sup>+</sup> )	Fehler am Standort	Fehler zw. den Standorten ( $\varepsilon_2$ )	
						( $\varepsilon_1$ ) Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
Pb	-	-0.432	0.465	0.610	1.231	0.2263	0.0706	0.172

Weiterhin fällt auf, dass sich die Verteilung der vorhergesagten Pb-Lösungskonzentrationen innerhalb des Prognosezeitraums nicht ändert. Dies erklärt sich durch den großen Vorrat an festphasengebundenem Pb, welcher sich über diesen kurzen Zeitraum nicht nennenswert erschöpft, da er um ein Vielfaches größer ist als das in der Lösungsphase enthaltene desorbierte Pb. Alle verteilungsbestimmenden Größen bleiben daher über den Prognosezeitraum nahezu gleich und damit auch die Verteilung der vorhergesagten Lösungskonzentrationen.



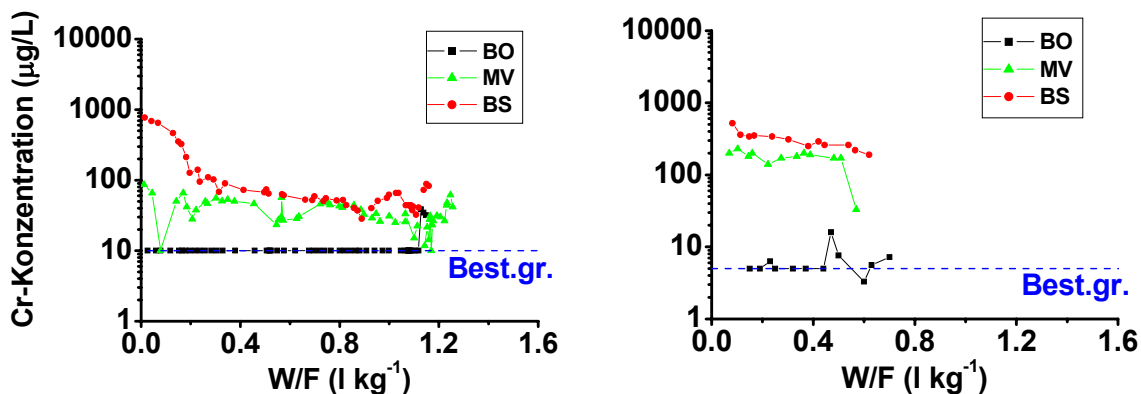
**Abb. 3.3-16:** Gemessene Pb-Konzentration in SKE 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO = Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS = Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich. Weiterhin sind das 2.5 Perzentil, der Median und das 97.5 Perzentil der mit dem Transportmodell vorhergesagten Pb-Konzentration dargestellt.



### 3.3.2.2.3 Chrom

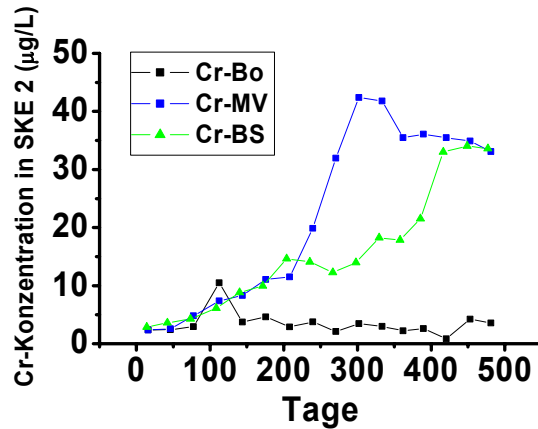
Abb. 3.3-17 zeigt die Cr-Quellstärkekonzentration der drei Referenzmaterialien in Abhängigkeit des kumulativen Wasser/Feststoffverhältnisses. Für das Referenzmaterial Boden liegt die Cr-Konzentration der Quelle in den Lysimetern der GSF bis auf drei Datenpunkte am Ende der Zeitreihe immer unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 µg/l. Ähnliches gilt auch für das Referenzmaterial Boden in den LUA-Lysimetern. Hier liegt die Cr-Konzentration bei etwa der Hälfte der Datenpunkte leicht über der Bestimmungsgrenze von 5 µg/l. Bis auf einen Wert bleiben die Konzentrationen aber unterhalb der Bestimmungsgrenze der GSF. Den Angaben des LUA ist nicht zu entnehmen, warum ein Messwert unter der Bestimmungsgrenze angegeben wird.

Die Referenzmaterialien Bauschutt und Müllverbrennungsasche weisen einen ähnlichen - mit zunehmendem Wasser/Feststoff-Verhältnis abnehmenden - Konzentrationsverlauf der Quellstärkekonzentration auf. Sowohl in den GSF- als auch in den LUA-Lysimetern setzt der Bauschutt höhere Cr-Quellkonzentrationen frei, die zu Beginn maximal fast 1000 µg/l betragen, und mit der Zeit auf 100-50 µg/l absinken. Die Quellkonzentrationen der Müllverbrennungsasche liegen zu Beginn bei maximal etwa 200 µg/l. Mit der Zeit nehmen sie auf 20 µg/l, in Einzelfällen sogar auf 10 µg/l ab.



**Abb. 3.3-17:** Cr-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter der GSF (links) und des LUA (rechts) in Abhängigkeit vom kumulativen Wasser/Feststoffverhältnis (W/F).

Die erhöhten Cr-Quellkonzentrationen der Referenzmaterialien Bauschutt und Müllverbrennungsasche spiegeln sich auch in den am FZJ gemessenen Cr-Sickerwasserkonzentrationen in SKE 2 wider (Abb. 3.3-18). Während die Cr-Konzentration in den mit dem Referenzmaterial Boden beaufschlagten Lysimetern auf dem gleichen Niveau verharret, steigt sie in den beiden anderen Lysimetern mit der Zeit von wenigen µg/l auf 30 - 40 µg/l an. Im Unterschied zu den Quellkonzentrationen, ist hier die Cr-Sickerwasserkonzentration in dem mit Müllverbrennungsasche beaufschlagten Lysimeter tendenziell höher als in dem mit Bauschutt beaufschlagten Lysimeter.



**Abb. 3.3-18:** Gemessene Cr-Konzentration in SKE 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungssasche; BS=Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich.

Die für die Transportmodellierung benötigten mobilisierbaren Cr-Festphasengehalte der einzelnen Bodenhorizonte werden aus Tab. 3.3-10 übernommen. Bei der Ableitung der substratübergreifenden Cr-Isotherme konnte keine signifikante Abhängigkeit der Sorption von den Bodeneigenschaften identifiziert werden (vgl. Kap. 3.2.3). Die Cr-Sorption wird somit lediglich von der Lösungskonzentration gesteuert (siehe Tab. 3.3-12). Diese nur bei Cr beobachtete Eigenschaft führt zu einer höheren nicht erklärten Restvarianz der Isotherme (Tab. 3.3-12), was wiederum die Prognoseunsicherheit erhöht.

**Tab. 3.3-12:** Cr-Isothermenparameter der substratübergreifenden Sorptionsisotherme (für  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  siehe Kap. 2.5.3.2).

$c(C_{org})$	$a(H^+)$	$b(\text{Tongehalt})$	$n$	$\log_{10}(k^*)$	Fehler am Standort	Fehler zw. den Standorten ( $\varepsilon_2$ )	
					( $\varepsilon_1$ ) Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
Cr	-	-	0.799	3.09	0.4397	-0.1105	0.333

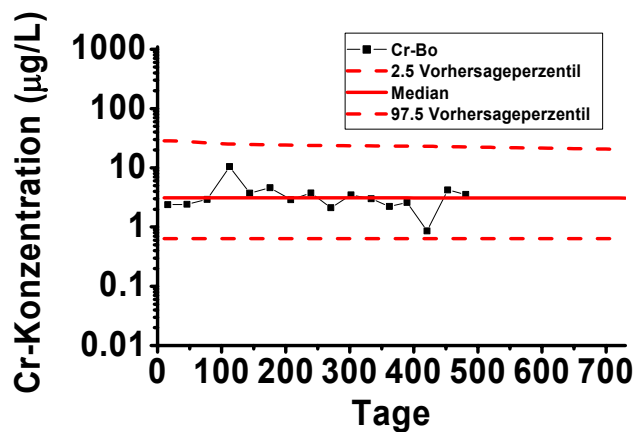
### Referenzmaterial Boden

Wie bereits bei Pb und Cd lässt sich die Quellstärke von Cr für das Referenzmaterial Boden nicht quantifizieren, da die Cr-Konzentration nahezu durchgehend unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt (siehe Abb. 3.3-17). Für die Transportmodellierung muss daher angenommen werden, dass kein Cr aus der Quelle nachgeliefert wird, was bedeutet, dass die gemessenen Cr-Konzentrationen in SKE 2 somit lediglich durch eine Freisetzung aus der Festphase bedingt sein können. Die für die Transportmodellierung benötigten EDTA-extrahierbaren mobilisierbaren Cr-Festphasengehalte werden aus Tab. 3.3-10 übernommen.

Auch für Cr werden 200 mal 200 Bodensäulen durchgerechnet. Da allerdings lediglich die Lösungskonzentration den gebundenen Anteil beeinflusst, ist die Generierung zufallsverteilter sorptionsbestimmender Bodeneigenschaften nicht notwendig. Mit Hilfe der substratübergreifenden Isotherme aus Tab. 3.3-12 und dem Transportmodell wird die Cr-Lösungskonzentration in 35 cm Tiefe unterhalb der Quelle berechnet.

Abb. 3.3-19 zeigt die in SKE 2 gemessene Cr-Konzentration sowie den Median, das 2.5 und das 97.5 Perzentil der über den Lysimeterquerschnitt gemittelten berechneten Cr-Konzentration. Die gemessenen Cr-Konzentrationen stimmen sehr gut mit dem Median der berechneten Cr-Konzentrationen überein. Die Ergebnisse zeigen, dass die gemessenen Cr-Konzentrationen mit hoher Wahrscheinlichkeit durch eine Desorption der mobilisierbaren Hintergrundgehalte zu erklären sind.

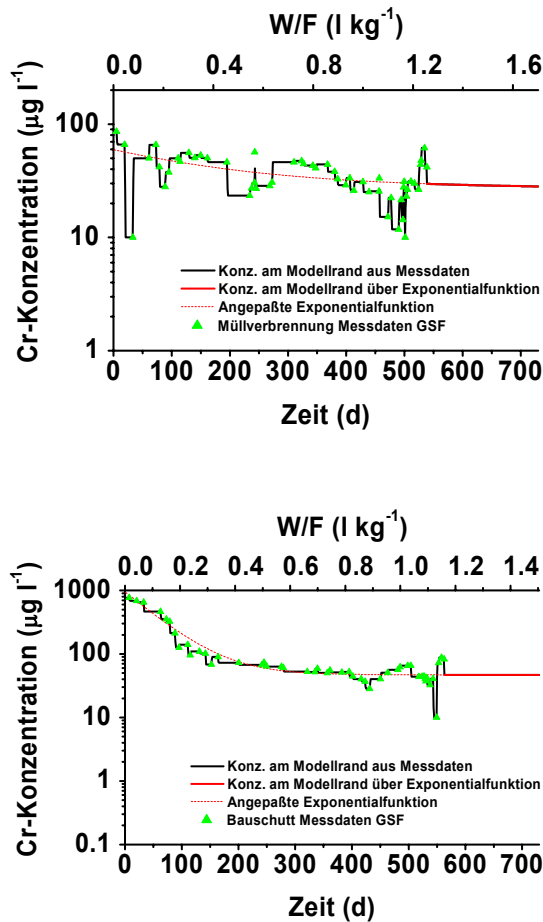
Für die vorhergesagten Cr-Konzentration fällt auf, dass das 97.5 Perzentil leicht abnimmt während sich das 2.5 Perzentil und der Median nicht verändern. Hier macht sich bemerkbar, dass die mit der Isotherme vorhergesagte Bindungsfähigkeit von Cr in einigen wenigen Fällen derart niedrig ist, dass es binnen 2 Jahren im Extremfall bereits zu einer Abreicherung des im Boden gebundenen Cr kommen kann und somit zu einer Abnahme des 97.5 Perzentils der vorhergesagten Cr-Lösungskonzentration.



**Abb. 3.3-19:** Gemessene Cr-Konzentration in SKE 2 des mit dem Referenzmaterial Boden beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich. Weiterhin sind das 2.5 Perzentil, der Median und das 97.5 Perzentil der mit dem Transportmodell vorhergesagten Cr-Konzentration dargestellt.

### Referenzmaterialien Müllverbrennungsasche und Bausschutt

Wie aus Abb. 3.3-17 ersichtlich, liegen die von der GSF gemessenen Quellstärkekonzentrationen für die Referenzmaterialien Müllverbrennungsasche und Bausschutt weit oberhalb der Bestimmungsgrenze. Es ist somit möglich, die Quellstärke bei der Transportmodellierung zu berücksichtigen. Den Verlauf der aus den Quellstärke-daten der GSF berechneten Cr-Konzentration der Müllverbrennungsasche sowie des Bausschutts zeigt Abb. 3.3-20.

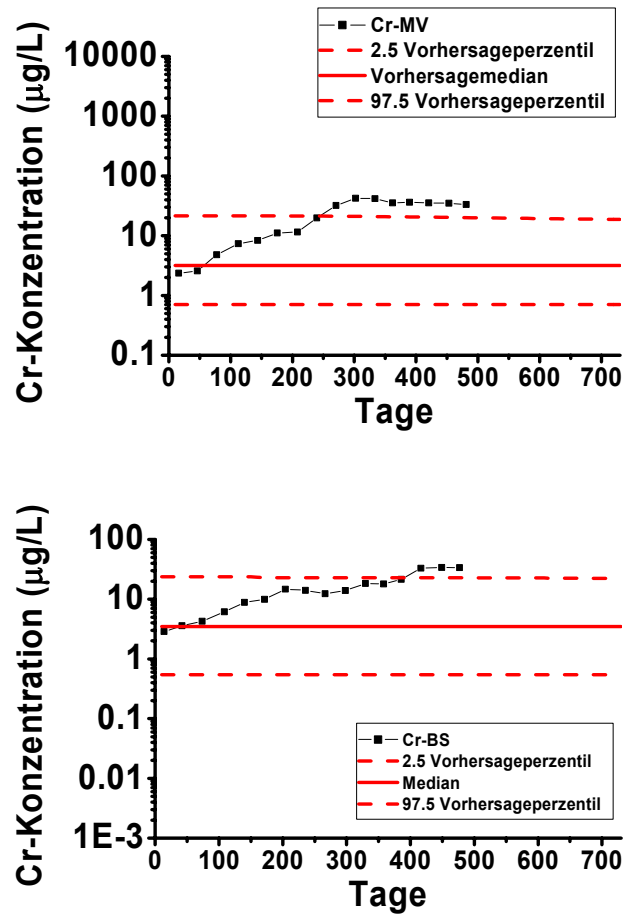


**Abb. 3.3-20:** An der GSF unter Müllverbrennungsasche (oben) und Bauschutt (unten) gemessene Cr-Quellstärkekonzentration sowie die daraus tageweise berechneten Cr-Quellstärkekonzentrationen am oberen Modellrand für die mit dem jeweiligen Referenzmaterial beaufschlagten Großlysimeter des FZJ.

Mit den dargestellten Randbedingungen, den mobilisierbaren Cr-Hintergrundgehalten aus Tab. 3.3-10 sowie der substratübergreifenden Isotherme aus Tab. 3.3-12 wird die flächengemittelte Cr-Lösungskonzentration in 35 cm Tiefe unterhalb der Quelle berechnet.

Abb. 3.3-21 zeigt die in SKE 2 unter Müllverbrennungsasche und Bauschutt gemessene Cr-Konzentration sowie den Median, das 2.5 und das 97.5 Perzentil der flächengemittelten, berechneten Cr-Konzentration.

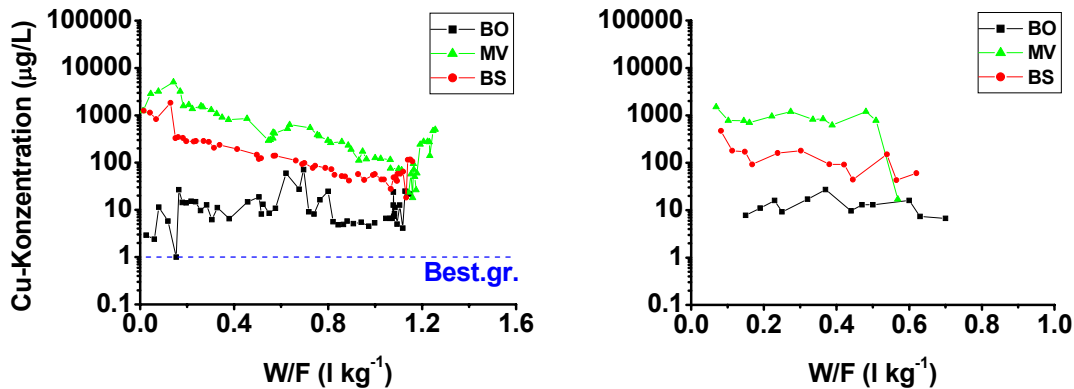
Die gemessenen Cr-Konzentrationen liegen zu Beginn des Experiments genau wie beim Referenzmaterial Boden im Bereich des Medians der berechneten Cr-Konzentrationen. Nach etwa 50 Tagen steigen die gemessenen Cr-Konzentrationen an und erreichen nach ca. 300 (MV) bzw. 420 (BS) Tagen ein Maximum, das etwas außerhalb des 95% Konfidenzintervalls der berechneten Cr-Konzentrationen liegt. Hier kommt es offensichtlich zu einer Cr-Einwaschung in die Betrachtungstiefe, die das Modell nicht nachvollzieht. Möglicherweise handelt es sich um anionisch vorliegende Cr-Spezies (z.B. Carbonato- oder Organo-Chromkomplexe, Cr(VI)), für die die zugrunde liegende Sorptionsisotherme nicht gilt und das Modell folglich auch nicht berücksichtigt.



**Abb. 3.3-21:** Gemessene Cr-Konzentration in SKE 2 der mit den Referenzmaterial Müllverbrennungsasche (oben) und Bauschutt (unten) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich. Weiterhin sind das 2.5 Perzentil, der Median und das 97.5 Perzentil der mit dem Transportmodell vorhergesagten Cr-Konzentration dargestellt.

### 3.3.2.2.4 Kupfer

Abb. 3.3-22 zeigt die Cu-Quellstärkekonzentration der drei Referenzmaterialien in Abhängigkeit des kumulativen Wasser/Feststoffverhältnisses. Für das Referenzmaterial Boden ist die aus der Quelle freigesetzte Cu-Konzentration in etwa konstant. Ein Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze wird lediglich ein Mal in dem mit dem Referenzmaterial Boden gefüllten GSF-Lysimeter gemessen.

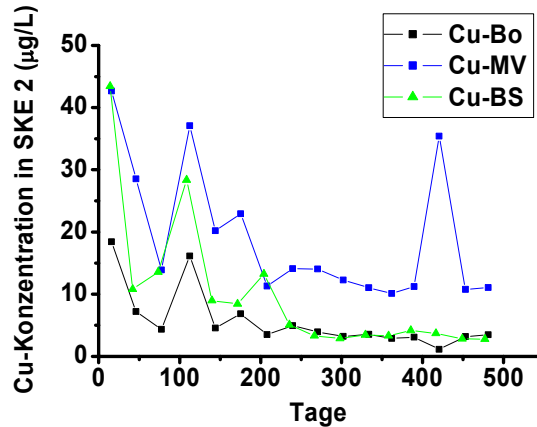


**Abb. 3.3-22:** Cu-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter der GSF (links) und des LUA (rechts) in Abhängigkeit vom kumulativen Wasser/Feststoffverhältnis (W/F).

Die Referenzmaterialien Bauschutt und Müllverbrennungsasche weisen einen ähnlichen - mit zunehmendem Wasser/Feststoff-Verhältnis abnehmenden - Konzentrationsverlauf der Quellstärkekonzentration auf. Sowohl in den GSF- als auch in den LUA-Lysimetern setzt die Müllverbrennungsasche höhere Cu-Quellkonzentrationen frei, die zu Beginn maximal etwa 5000 µg/l betragen und mit der Zeit auf 100-50 µg/l absinken. Die Quellkonzentrationen des Bauschutts liegen zu Beginn bei maximal etwa 1800 µg/l - mit der Zeit nehmen sie auf etwa 100 µg/l ab.

Die Cu-Sickerwasserkonzentrationen in SKE 2 (Abb. 3.3-23) laufen für alle drei Referenzmaterialien in etwa parallel, jedoch auf unterschiedlichem Niveau. Nach erhöhten Anfangswerten nehmen die Konzentrationen langsam ab, um nach 200 Tagen auf einem bestimmten Niveau zu verharren.

Die höchsten Konzentrationen werden für das Referenzmaterial Müllverbrennungsasche gemessen, während die für das Referenzmaterial Bauschutt bestimmten Konzentrationen zu Beginn zwar höher liegen als die für das Referenzmaterial Boden gemessenen Konzentrationen, aber nach etwa 200 Tagen das gleiche Niveau erreichen. Obwohl die Rangfolge der Sickerwasserkonzentrationen für die verschiedenen Referenzmaterialien der Rangfolge der Quellstärkekonzentrationen entspricht, deutet der parallele Trend der Sickerwasserkonzentrationsverläufe mit den zu Anfang erhöhten Konzentrationen eher auf eine Freisetzung hin als auf eine Tiefenverlagerung. Ansonsten müsste erklärt werden, warum zwei grundsätzlich verschiedene Trendverläufe der Quellstärkekonzentration (1 x konstant und 2 x abnehmend) zu sehr ähnlichen Sickerwasserkonzentrationsverläufen führen sollten.



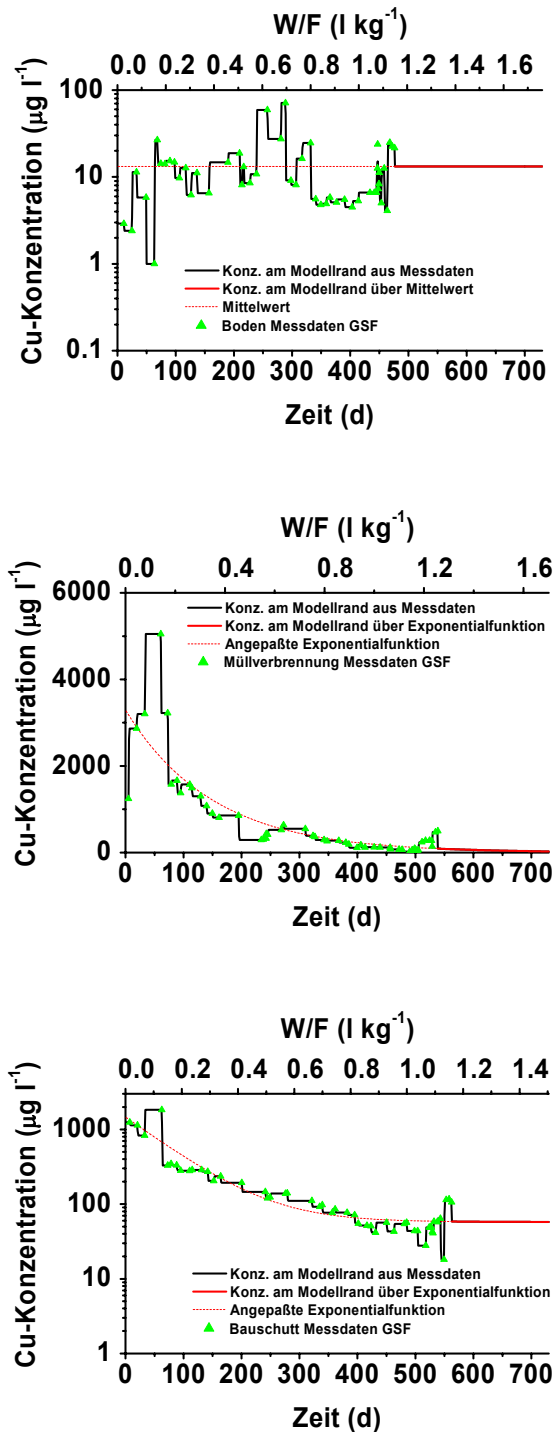
**Abb. 3.3-23:** Gemessene Cu-Konzentration in SKE 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO = Boden; MV = Müllverbrennungssasche; BS = Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich.

Die für die Transportmodellierung benötigten mobilisierbaren Cu-Festphasengehalte der einzelnen Bodenhorizonte werden aus Tab. 3.3-10 übernommen. Da die Gehalte der beiden untersten Horizonte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, wurde für beide Horizonte der Gehalt auf die Bestimmungsgrenze gesetzt. Bei der Ableitung der substratübergreifenden Cu-Isotherme konnte keine signifikante Abhängigkeit der Sorption vom Gehalt an  $C_{org}$  identifiziert werden (siehe Tab. 3.3-13).

**Tab. 3.3-13:** Cu-Isothermenparameter der substratübergreifenden Sorptionsisotherme (für  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  siehe Kap. 2.5.3.2).

$c(C_{org})$	$a(H^+)$	$b(\text{Tongehalt})$	N	$\log_{10}(k')$	Fehler am Standort ( $\epsilon_1$ ) Standardabweichung	Fehler zw. den Standorten ( $\epsilon_2$ ) Mittelwert	Standardabweichung
Cu	-	-0.332	0.410	0.758	0.764	0.2263	0.347

Den Verlauf der aus den Quellstärkedaten der GSF berechneten Cu-Konzentration der drei Referenzmaterialien zeigt Abb. 3.3-24. Der Verlauf der Quellkonzentration setzt sich - wie bereits bei Cr gezeigt - aus den anhand der Messdaten abgeleiteten Konzentrationen sowie den mit der angepassten Abklingfunktion berechneten Konzentrationen zusammen. Die mit der Exponentialfunktion berechneten Konzentrationen ergänzen wiederum den Bereich, für den keine Messdaten vorliegen. Lediglich für das Referenzmaterial Boden wurde anstatt einer Exponentialfunktion der Mittelwert eingesetzt, da kein exponentieller Abfall der Quellstärke erkennbar war.



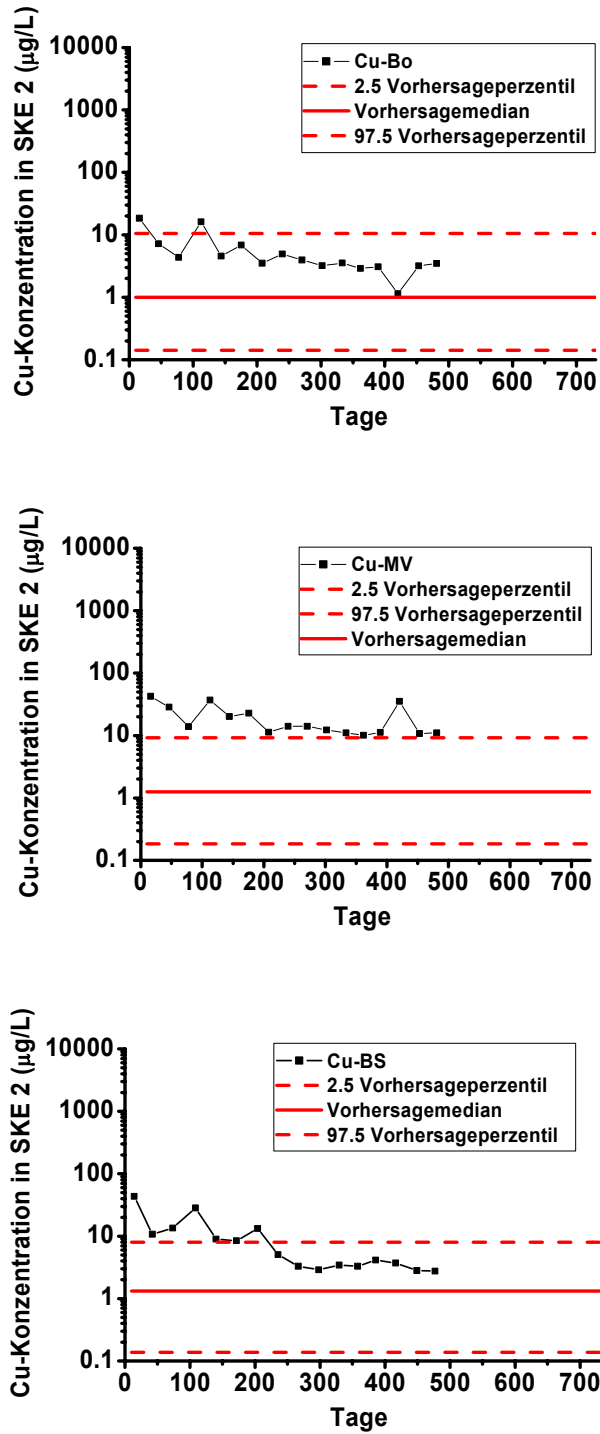
**Abb. 3.3-24:** An der GSF gemessene Cu-Quellstärkekonzentration sowie die daraus tageweise berechnete Cu-Quellstärkekonzentration am oberen Modellrand für die mit den drei Referenzmaterialien beaufschlagten Großlysimeter im FZJ.

Mit Hilfe der substratübergreifenden Isotherme aus Tab. 3.3-13 sowie dem Transportmodell wurden die Cu-Lösungskonzentrationen in 35 cm Tiefe unterhalb der Quelle berechnet. Abb. 3.3-25 zeigt die in SKE 2 unter den drei Referenzmaterialien gemessenen Cu-Konzentrationen sowie den Median, das 2.5 und das 97.5 Perzentil der flächengemittelten, berechneten Cu-Konzentrationen. Die obere Randbedingung hat unter den gegebenen



Rahmenbedingungen der Transportmodellierung (noch) keinen sichtbaren Einfluss auf die berechneten Cu-Konzentration in SKE 2, da sich keiner der statistischen Kennwerte über den Simulationszeitraum ändert. Die berechneten Cu-Konzentrationen werden ähnlich wie bei Pb lediglich durch die aus Tab. 3.3-10 übernommenen Hintergrundgehalte bestimmt. Vergleicht man die gemessenen und berechneten Werte so fällt auf, dass die gemessenen Werte zu Beginn außerhalb des 95 % Konfidenzintervalls der vorhergesagten Werte liegen, dann aber langsam in das Konfidenzintervall hineinwandern. Lediglich die Messdaten der Müllverbrennungsasche verharren an der 95 % Konfidenzgrenze. Aber auch hier geht der Trend in die "richtige" Richtung, so dass mittelfristig gemessene und vorhergesagte Daten vermutlich übereinstimmen werden. Die gemessenen Werte sind somit unter den gegebenen Bedingungen mit dem Modell in ihrer Größenordnung nachvollziehbar. Es ist nahe liegend, dass das hier beschriebene Modell den Trendverlauf der Messwerte nicht nachvollziehen kann, da es Änderungen in der Chemie der Bodenlösung nicht explizit berücksichtigt. Tatsächlich ist es aber realistisch anzunehmen, dass die erhöhte Cu-Konzentration zu Beginn der Messungen durch das Milieu der Lösung (z. B. die besondere Lösungschemie, erhöhte Partikelkonzentration, erhöhte Konzentration von Komplexbildnern) und eine damit verbundene erhöhte Freisetzung aus der Festphase bedingt ist. Anschließend konsolidiert sich die Zusammensetzung der Bodenlösung und es stellen sich mehr oder weniger konstante Cu-Konzentrationen ein. Die das Bodenlösungsmilieu beeinflussenden Störfaktoren (erhöhte Elektrolyt- oder Partikelfracht der Quelle) verlieren an Einfluss und die Lösungseigenschaften werden wieder stärker durch die Bodeneigenschaften bestimmt. Mit zunehmender Zeit rücken die gemessenen Lösungskonzentrationen daher näher an den Median der vorhergesagten Konzentrationen. Offensichtlich verändert sich das Lösungsmilieu von eher extremen hin zu normalen Bedingungen, so dass die Cu-Sorption mehr und mehr dem zu erwartenden Sorptionsverhalten entspricht.

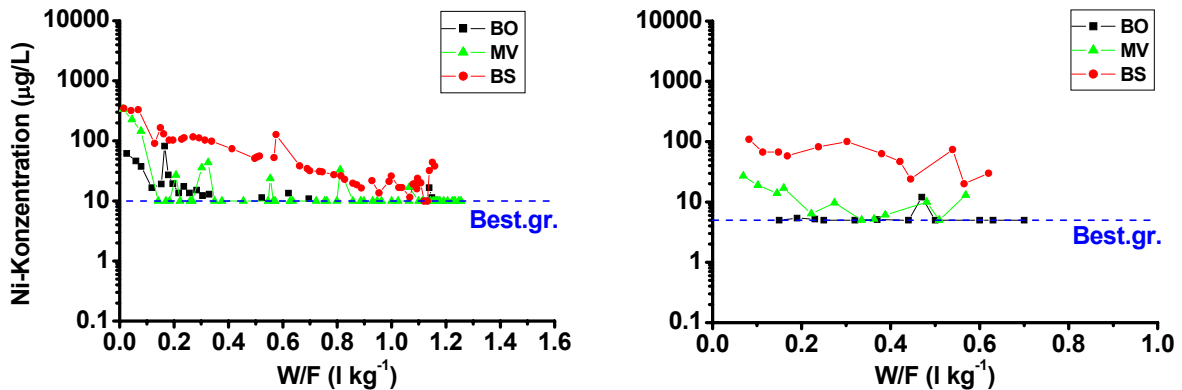
Die natürliche Variabilität des Lösungsmilieus der 133 Dauerbeobachtungsstandorte - die ja in der substratübergreifenden Sorptionsisotherme nicht explizit berücksichtigt wird - ist vermutlich zu mindestens teilweise ursächlich für die nicht erklärte Restvarianz der Isotherme. Der sorptionsbestimmende Einfluss der Variabilität des Lösungsmilieus steckt somit implizit in der nicht erklärten Restvarianz. Innerhalb gewisser Grenzen erfasst das 95 % Konfidenzband somit diese Variabilität, so dass Änderungen im Lösungsmilieu sowie damit verbundene Änderungen in der Sorption durch den hier beschriebenen Ansatz zumindest zum Teil erfasst werden.



**Abb. 3.3-25:** Gemessene Cu-Konzentration in SKE 2 der mit den drei Referenzmaterialen beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich. Weiterhin sind das 2.5 Perzentil, der Median und das 97.5 Perzentil der mit dem Transportmodell vorhergesagten Cu-Konzentration dargestellt.

### 3.3.2.2.5 Nickel

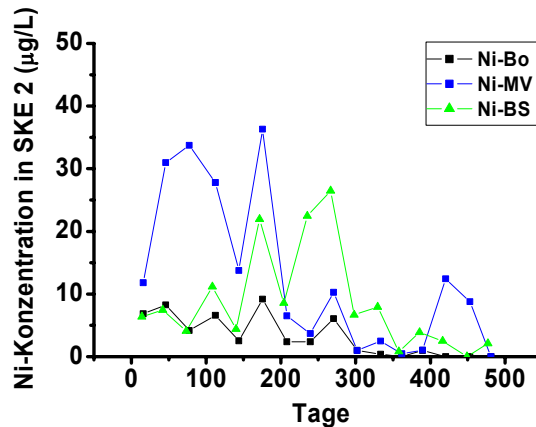
Abb. 3.3-26 zeigt die Ni-Quellstärkekonzentration der drei Referenzmaterialien in Abhängigkeit vom kumulativen Wasser/Feststoffverhältnis.



**Abb. 3.3-26:** Ni-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter der GSF (links) und des LUA (rechts) in Abhängigkeit vom kumulativen Wasser/Feststoffverhältnis (W/F).

Alle drei Referenzmaterialien weisen in den GSF-Lysimetern einen ähnlichen - mit zunehmendem Wasser/Feststoff-Verhältnis abnehmenden - Verlauf der Quellstärkekonzentration auf. Betrachtet man die Messdaten der LUA-Lysimeter so fällt auf, dass die Referenzmaterialien MV und BS einen ähnlichen Verlauf zeigen, während die Quellstärkekonzentrationen des Referenzmaterials BO fast durchgehend unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.

Abb. 3.3-27 zeigt die in SKE 2 der FZJ-Lysimeter gemessenen Ni-Konzentrationen. Für alle drei Referenzmaterialien gilt, dass die gemessenen Ni-Konzentrationen zum Ende der Messreihe hin abnehmen. Die höchsten Konzentrationen mit ca. 35 µg/l werden beim Referenzmaterial Müllverbrennungsasche gemessen. Hier steigt die Konzentration zwischen dem ersten und zweiten Messtermin stark an, um dann unter großen Konzentrationsschwankungen bis zum letzten Messtermin abzunehmen. In dem mit Bauschutt beaufschlagten Lysimeter werden maximal ca. 25 µg/l erreicht. Hier steigen die Konzentrationen im Zeitraum zwischen 0 und etwa 250 Tagen auf den Maximalwert, um danach ebenfalls abzunehmen. Auch beim Bauschutt streuen die gemessenen Konzentrationen zwischen den einzelnen Terminen relativ stark. Beim Referenzmaterial Boden werden maximal 10 µg/l erreicht. Im Vergleich zu den beiden anderen Materialien nimmt die gemessene Ni-Konzentration zwischen dem ersten und letzten Messzeitpunkt eher kontinuierlich ab. Der Unterschied in den gemessenen Maximalkonzentrationen in SKE 2 ist allerdings im Verhältnis zu den Unterschieden in den gemessenen maximalen Ni-Quellkonzentrationen aus Abb. 3.3-26 gering.



**Abb. 3.3-27:** Gemessene Ni-Konzentration in SKE 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO = Boden; MV = Müllverbrennungssasche; BS = Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich.

Die für die Transportmodellierung benötigten mobilisierbaren Ni-Festphasengehalte der einzelnen Bodenhorizonte werden aus Tab. 3.3-10 übernommen. Die substratübergreifenden Ni-Isotherme zeigt Tab. 3.3-14.

**Tab. 3.3-14:** Ni-Isothermenparameter der substrat-übergreifenden Sorptionsisotherme (für  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  siehe Kap. 2.5.3.2).

	c(C <sub>org</sub> )	a(H <sup>+</sup> )	b(Tongehalt)	n	log10(k <sup>*</sup> )	Fehler am Standort	Fehler zw. den Standorten ( $\epsilon_2$ )	
						( $\epsilon_1$ )	Mittelwert	Standardabweichung
Ni	0.226	-0.365	0.473	0.761	-0.122	0.2438	0.01748	0.177

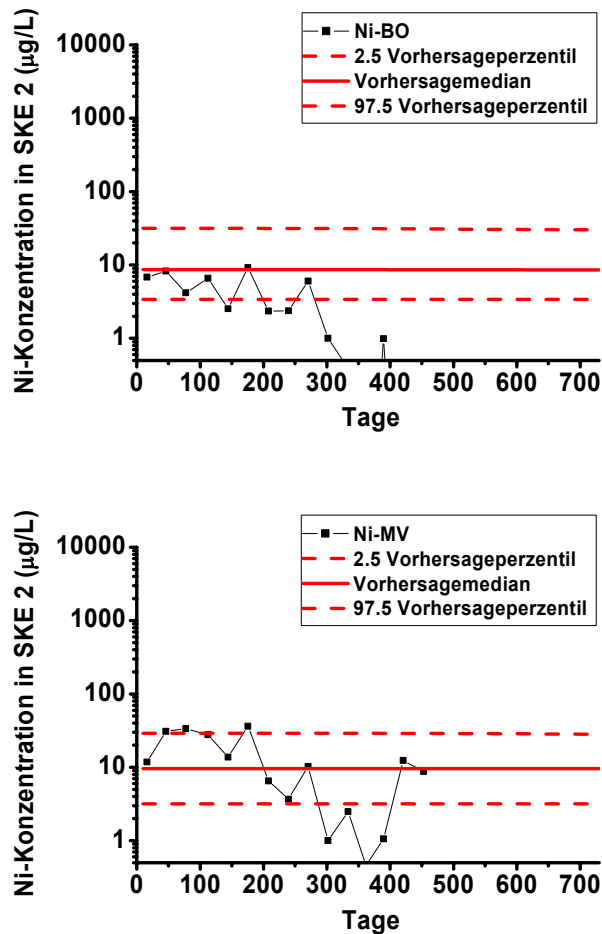
### Referenzmaterialien Boden und Müllverbrennungssasche

Für Ni lässt sich weder die Quellstärke des Referenzmaterials Boden noch die Quellstärke des Referenzmaterials Müllverbrennungssasche quantifizieren. Für die Transportmodellierung wird daher angenommen, dass kein Ni aus der Quelle nachgeliefert wird. Die mobilisierbaren Ni-Festphasengehalte der einzelnen Bodenhorizonte werden aus Tab. 3.3-10 übernommen.

Mit Hilfe der substratübergreifenden Isotherme aus Tab. 3.3-10 und dem Transportmodell wird die flächengemittelte Ni-Lösungskonzentration in 35 cm Tiefe unterhalb der Quelle berechnet.

Abb. 3.3-28 zeigt die in SKE 2 gemessene Ni-Konzentration sowie den Median, das 2.5 und das 97.5 Perzentil der berechneten Ni-Konzentrationen. Zu Beginn liegen die gemessenen Ni-Konzentrationen bei beiden Referenzmaterialien innerhalb des 95 % Konfidenzintervall der berechneten Ni-Konzentrationen. Nach etwa 300 Tagen fallen die gemessenen Ni-Konzentrationen unter das 2.5 Perzentil. Allerdings sind einige der in diesem Zeitraum gemessenen Konzentrationen mit Null angegeben und nicht als Bestimmungsgrenze, was eine Inter-

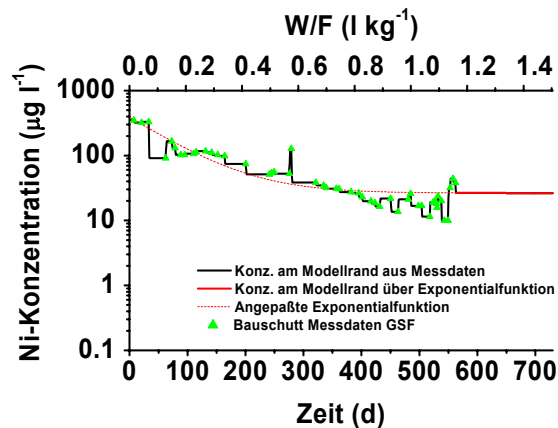
pretation erschwert. Beim Referenzmaterial Müllverbrennungsasche liegen die beiden letzten gemessenen Konzentrationen wieder sehr nahe am Median der vorhergesagten Konzentrationen. Für eine bessere Bewertung der Übereinstimmung zwischen Modell und Messdaten sollten weitere Messdaten über den weiteren Verlauf des Experiments herangezogen werden, die aber zurzeit noch nicht verfügbar sind. Die Ergebnisse zeigen aber, dass die gemessenen Ni-Konzentrationen durchaus im Bereich der durch Desorption vom Boden mobilisierbaren Hintergrundgehalte liegen. Auch für Ni nimmt das 97.5 Perzentil der berechneten Konzentrationen aus den gleichen Gründen wie bei Cr leicht ab.



**Abb. 3.3-28:** Gemessene Ni-Konzentration in SKE 2 der mit den Referenzmaterialen Boden (oben) und Müllverbrennungsasche (unten) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich. Weiterhin sind das 2.5 Perzentil, der Median und das 97.5 Perzentil der mit dem Transportmodell vorhergesagten Ni-Konzentration dargestellt.

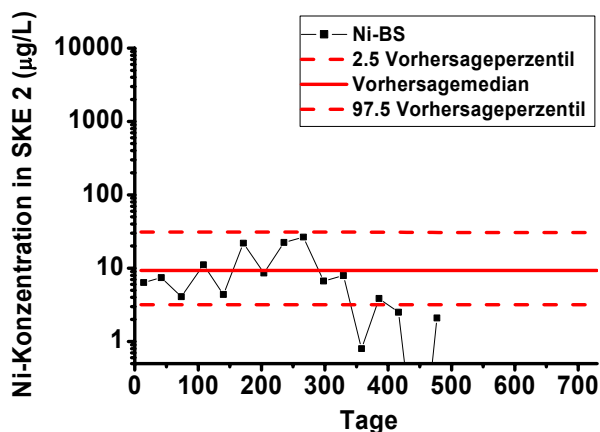
### Referenzmaterial Bauschutt

Wie aus Abb. 3.3-26 ersichtlich, liegen die von der GSF und vom LUA gemessenen Quellstärkekonzentrationen für das Referenzmaterial Bauschutt oberhalb der Bestimmungsgrenze. Es ist somit möglich, die Quellstärke bei der Transportmodellierung zu berücksichtigen. Den Verlauf der aus den Quellstärke-daten der GSF berechneten Ni-Konzentrationen des Bauschutts zeigt Abb. 3.3-29.



**Abb. 3.3-29:** An der GSF unter Bauschutt gemessene Ni-Quellstärkekonzentration sowie die daraus tageweise berechneten Ni-Quellstärkekonzentrationen am oberen Modellrand für die mit dem jeweiligen Referenzmaterial beaufschlagten Großlysimeter des FZJ.

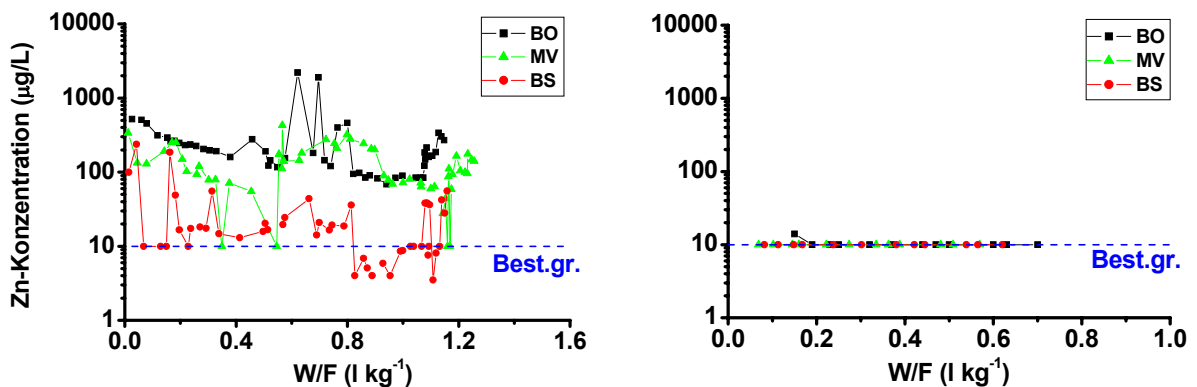
Mit der dargestellten Randbedingung, den mobilisierbaren Ni-Hintergrundgehalten aus Tab. 3.3-10 sowie der substratübergreifenden Isotherme aus Tab. 3.3-14 wird die flächengemittelte Ni-Lösungskonzentration in 35 cm Tiefe unterhalb der Quelle wie zuvor berechnet. Abb. 3.3-30 zeigt die in SKE 2 unter Bauschutt gemessene Ni-Konzentration sowie den Median, das 2.5 und das 97.5 Perzentil der flächengemittelten, berechneten Ni-Konzentration. Die gemessenen Ni-Konzentrationen liegen zu Beginn des Experiments genau wie bei den Referenzmaterialien Boden und Müllverbrennungsasche im Bereich des Medians der berechneten Ni-Konzentrationen.



**Abb. 3.3-30:** Gemessene Ni-Konzentration in SKE 2 der mit dem Referenzmaterial Bauschutt (unten) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich. Weiterhin sind das 2.5 Perzentil, der Median und das 97.5 Perzentil der mit dem Transportmodell vorhergesagten Ni-Konzentration dargestellt.

### 3.3.2.2.6 Zink

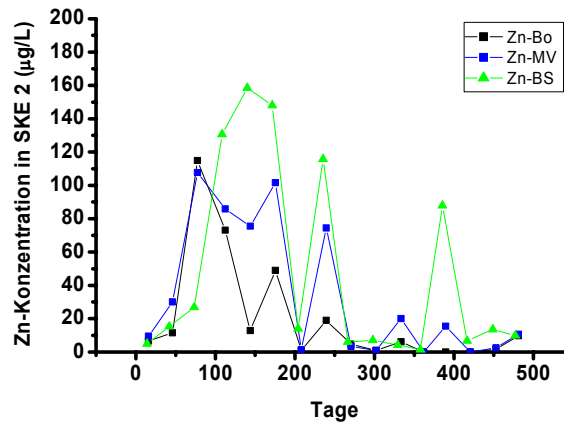
Abb. 3.3-31 zeigt die Zn-Quellstärkekonzentration der drei Referenzmaterialien in Abhängigkeit des kumulativen Wasser/Feststoffverhältnisses. In den Lysimetern der GSF werden die höchsten Zn-Konzentrationen (maximal ca. 2000 µg/l) für das Referenzmaterial Boden gemessen. Ähnlich hohe Konzentrationen werden bei der Müllverbrennungsasche erreicht. Die Zn-Konzentrationen im Eluat des mit Bauschutt befüllten Lysimeters sind niedriger und liegen in einigen Fällen unter der Bestimmungsgrenze. Auch bei Zn werden einige Konzentrationen ohne weitere Erläuterung mit Werten unterhalb der angegebenen Bestimmungsgrenze angegeben. Für alle drei Referenzmaterialien nehmen die Quellstärkekonzentrationen - nach zu Beginn hohen Konzentrationen - mit zunehmender Dauer des Experiments auf Werte zwischen etwa 60 und 200 µg/l ab.



**Abb. 3.3-31:** Zn-Konzentration im Auslauf der mit den drei Referenzmaterialien (BO=Boden; MV = Müllverbrennungsasche; BS=Bauschutt) befüllten Quellstärkelysimeter der GSF (links) und des LUA (rechts) in Abhängigkeit vom kumulativen Wasser/Feststoffverhältnis (W/F).

Ein völlig anderes Bild zeigen die gemessenen Quellstärkekonzentrationen in den Lysimetern der LUA. Hier liegen die Konzentrationen von Zn für alle drei Referenzmaterialien unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/l. Wie es zu dieser Diskrepanz in den gemessenen Quellstärkekonzentrationen der LUA- bzw. GSF-Lysimeter kommt, bleibt unklar.

Die Zn-Sickerwasserkonzentrationen in SKE 2 (Abb. 3.3-32) laufen für alle drei Referenzmaterialien in etwa parallel. Nach erhöhten Anfangswerten nehmen die Konzentrationen langsam ab, um nach 260 Tagen auf einem bestimmten Niveau zu verharren. Interessanterweise werden die höchsten Konzentrationen für das Referenzmaterial Bauschutt gemessen, das bei der Quellstärkeermittlung die niedrigsten Konzentrationen zeigt.



**Abb. 3.3-32:** Gemessene Zn-Konzentration in SKE 2 der mit den verschiedenen Referenzmaterialien (BO = Boden; MV = Müllverbrennungssasche; BS = Bauschutt) beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich.

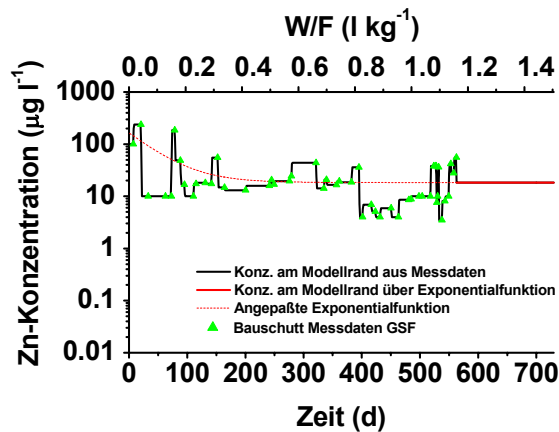
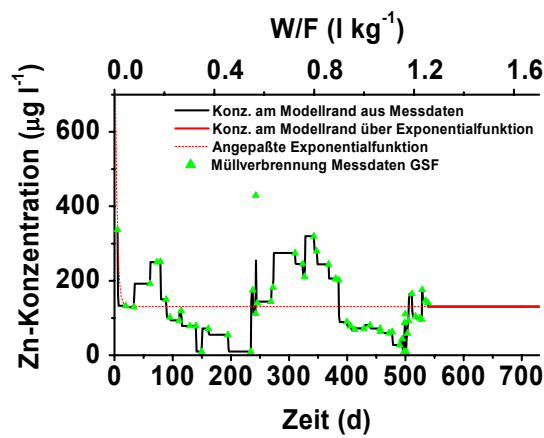
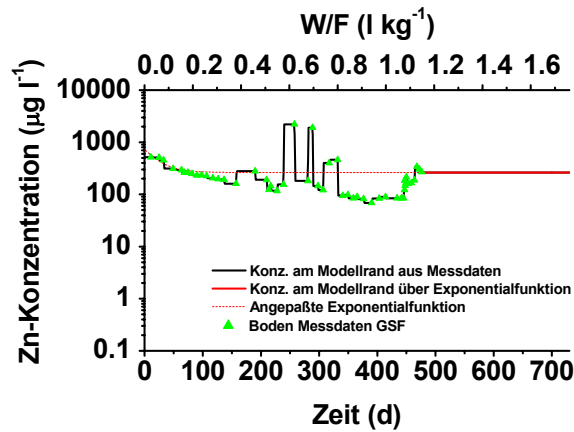
Die für die Transportmodellierung benötigten mobilisierbaren Zn-Festphasengehalte der einzelnen Bodenhorizonte werden aus Tab. 3.3-10 übernommen. Die substratübergreifenden Zn-Isotherme ist in Tab. 3.3-15 dargestellt.

**Tab. 3.3-15:** Zn-Isothermenparameter der substratübergreifenden Sorptionsisotherme (für  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  siehe Kap. 2.5.3.2).

	c(C <sub>org</sub> )	a(H <sup>+</sup> )	b(Tongehalt)	n	log <sub>10</sub> (k <sup>+</sup> )	Fehler am Standort (ε <sub>1</sub> )	
						Mittelwert	Standardabweichung
Zn	0.270	-0.456	0.381	0.575	0.248	0.2634	0.02257

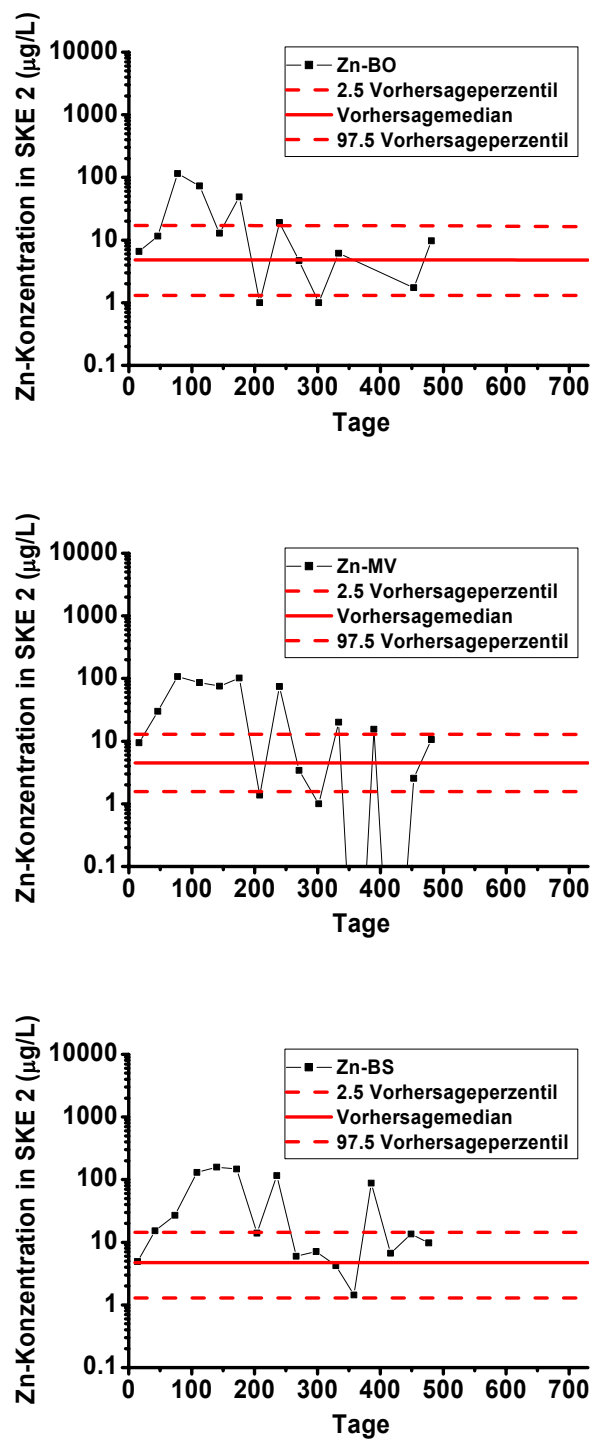
Den Verlauf der aus den Quellstärkedaten der GSF berechneten Zn-Konzentrationen der drei Referenzmaterialien zeigt Abb. 3.3-33. Der Verlauf der Quellkonzentration setzt sich - wie bereits bei den vorherigen Spurenelementen gezeigt - aus den anhand der Messdaten abgeleiteten Konzentrationen sowie den mit der angepassten Exponentialfunktion berechneten Konzentrationen zusammen. Die mit der Exponentialfunktion berechneten Konzentrationen ergänzen wiederum den Bereich, für den keine Messdaten vorliegen.





**Abb. 3-3-33:** An der GSF gemessene Zn-Quellstärkekonzentration sowie die daraus tageweise berechnete Zn-Quellstärkekonzentration am oberen Modellrand für die mit den drei Referenzmaterialien beaufschlagten Großlysimeter im FZJ.

Mit Hilfe der substratübergreifenden Isotherme aus Tab. 3.3-15 sowie dem Transportmodell wurden die Zn-Lösungskonzentrationen in 35 cm Tiefe unterhalb der Quelle berechnet. Abb. 3.3-34 zeigt die in SKE 2 unter den drei Referenzmaterialien gemessenen Zn-Konzentrationen sowie den Median, das 2.5 und das 97.5 Perzentil der flächengemittelten, berechneten Zn-Konzentrationen.



**Abb. 3.3-34:** Gemessene Zn-Konzentration in SKE 2 der mit den drei Referenzmaterialen beaufschlagten Großlysimeter im Forschungszentrum Jülich. Weiterhin sind das 2.5 Perzentil, der Median und das 97.5 Perzentil der mit dem Transportmodell vorhergesagten Zn-Konzentration dargestellt.

Die obere Randbedingung hat wie bei den vorherigen Spurenelementen unter den gegebenen Rahmenbedingungen der Transportmodellierung keinen Einfluss auf die berechneten Zn-Konzentrationen in SKE 2. Die berechneten Zn-Konzentrationen werden wie zuvor durch

die aus Tab. 3.3-10 übernommenen mobilisierbaren Hintergrundgehalte bestimmt. Vergleicht man die gemessenen und berechneten Werte so fällt auf, dass die gemessenen Werte zu Beginn außerhalb des 95 % Konfidenzintervalls der vorhergesagten Werte liegen, dann aber langsam in das Konfidenzintervall hineinwandern. Die gemessenen Werte sind somit unter den gegebenen Bedingungen mit dem Modell in ihrer Größenordnung gut nachvollziehbar.

### 3.3.2.3 Fazit

Die Modellierung der Stoffverlagerung mit dem Parallele-Bodensäulen-Modell in den FZJ-Großlysimetern zeigt über den Betrachtungszeitraum von ca. 400 Tagen keine signifikante Einwaschung von Spurenelementen in die SKE 2. Aufgrund der hohen Sorptionskoeffizienten, die anhand der in Kap. 3.2 abgeleiteten substratübergreifenden Isothermen berechnet wurden sowie der für eine messbare Verlagerung in 35 cm Tiefe sehr kurzen Dauer der Lysimeterexperimente war dies auch zu erwarten. Die in SKE 2 berechneten Schadstoffkonzentrationen werden in den Simulationen lediglich durch die mobilisierbaren Hintergrundgehalte der in den Lysimetern enthaltenen Lössmonolithe bestimmt.

Vergleicht man gemessene und berechnete Konzentrationen in SKE 2 für das mit dem Referenzmaterial Boden bestückte Lysimeter wird diese Vorhersage für die betrachteten Stoffe im Wesentlichen bestätigt. Die gemessenen Werte befinden sich vorwiegend innerhalb des 95%-Konfidenzintervalls der vorhergesagten Werte. Bei den mit Bauschutt bzw. Müllverbrennungsasche bestückten Lysimetern ergibt sich in einigen Fällen ein abweichendes Bild.

Die über den Messzeitraum ansteigenden Cr-Gehalte im Falle der Müllverbrennungsasche und des Bauschuttes als Quelle zeigen, dass unter bestimmten physiko-chemischen Randbedingungen andere als die bisher in den Sorptionsexperimenten berücksichtigten Elementspezies eine Rolle spielen können. Die hier offensichtlich vermehrt ausgewaschenen anionisch vorliegenden Cr-Spezies können vom Modell nicht nachvollzogen werden, da die Cr-Isothermen für das in Böden üblicherweise dominierende Cr(III) erstellt wurde.

Die gemessenen Konzentrationen in der SKE 2 zeigen für einige Elemente zu Beginn erhöhte Konzentrationen, die aber innerhalb des Betrachtungszeitraums wieder abnehmen. Dies lässt sich durch eine vorübergehend erhöhte Mobilisierung der im Löss enthaltenen Hintergrundgehalte aufgrund der zu Beginn stark erhöhten Leitfähigkeit der aus der Quelle eluierenden Lösung erklären. In Kap 2.3.3.3 wurde gezeigt, dass in der Regel mit zunehmender Ionenstärke der Bodenlösung das Sorptionsgleichgewicht in Richtung gelöster Phase und somit erhöhter Mobilität verschoben wird. Dieser Prozess spielt lediglich am Anfang der Auswaschung aus der Quelle eine Rolle (first flush). Die so zusätzlich freigesetzte Menge an Spurenelementen ist im Vergleich zur potenziell verlagerbaren Fracht gering. Eine quantitative Berücksichtigung des Prozesses erscheint daher nicht erforderlich.

Eine größere Bedeutung für den Transport könnte dagegen ein dauerhaft erhöhter pH-Wert im Eluat der Quelle haben. Obwohl der Boden einen im Vergleich zur natürlichen Bodenlösung veränderten pH-Wert eine Zeitlang problemlos abpuffern kann, würde sich bei anhaltend verändertem pH-Wert im Quell-Eluat langfristig ein veränderter Boden-pH einstellen. Der Einfluss des pH-Wertes ist in den substratübergreifenden Sorptionsisothermen im Gültigkeitsbereich der Isotherme explizit enthalten. Im Transportmodell fehlt zurzeit jedoch noch

ein Modul, das derartige pH-Änderungen aufgrund lang anhaltender Perkolation mit Lösungen die einen veränderten pH-Wert aufweisen, berechnet. Allerdings ist die Vernachlässigung dieses Prozesses für kationische Spurenelemente eher konservativ, da aufgrund des basischen Charakters der in Frage kommenden Quellen ein pH-Anstieg und eine damit verbundene erhöhte Sorption zu erwarten wäre. Für anionische Spurenstoffe ist hingegen u. U. mit einer erhöhten Mobilisierung zu rechnen. Für derartige Stoffe sollte daher in Zukunft abgeschätzt werden, in wie weit ein Modul zur Berechnung des pH-Wertes im Boden erforderlich ist.

## 4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BGBl. I, 1999) sieht für eine Gefährdungsabschätzung über den Wirkungspfad Boden-Grundwasser das Instrument der Sickerwasserprognose vor. Ausgangspunkt der Sickerwasserprognose sind Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser am Ort der Probenahme, die z.B. über die Elution von belasteten Materialien (Quelle) ermittelt werden können. Im Zuge der Sickerwasserprognose sind unter Berücksichtigung der Puffer- und Filterwirkung der ungesättigten Bodenzone die Schadstoffkonzentrationen und –frachten für den Ort der Beurteilung (Übergang ungesättigter zu gesättigter Bodenzone) abzuschätzen. Anhang 1 Nr. 3.3 BBodSchV lässt in diesem Zusammenhang auch das Instrument einer modellgestützten Prognose zu, ohne allerdings hierzu konkretisierende Vorgaben zu machen.

Der vorliegende Bericht stellt die Ergebnisse des Vorhabens „Entwicklung eines Verfahrens zur Quantifizierung von Stoffkonzentrationen im Sickerwasser auf der Grundlage chemischer und physikalischer Pedotransferfunktionen“ (FKZ 02WP0206) dar. Das Vorhaben zielt auf die Entwicklung eines modellgestützten Prognoseinstrumentes, das für definierte Szenarien (Auf- und Einbringen von gering belasteten Abfällen zur Verwertung, Recyclingprodukten oder Material aus unabsichtlich verunreinigten Böden) flächengemittelte Stoffkonzentrationen am Ort der Beurteilung vorhersagt. Dabei sollte die aus der räumlichen Variabilität sowie der Mess- und Schätzungenauigkeit von Modelleingangsgrößen resultierende Vorhersagesicherheit quantifiziert werden, um Aussagen über die Wahrscheinlichkeit des Überschreitens von Prüfwerten am Ort der Beurteilung zu ermöglichen.

Die Verlagerung der hier betrachteten anorganischen Schadstoffe Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl und Zn wird unter bodentypischen physiko-chemischen Randbedingungen vor allem durch die Wechselwirkung mit der Bodenmatrix bestimmt. Die Erstellung von Adsorptionsisothermen für jeden einzelnen Anwendungsfall zur Modellierung dieses Schlüsselprozesses ist analytisch aufwendig und anspruchsvoll. Aus diesem Grunde wurde der Ansatz verfolgt, die standortspezifische Ermittlung von Adsorptionscharakteristiken durch physiko-chemische Pedotransferfunktionen im Sinne von **substratübergreifenden Sorptionsisothermen** zu ersetzen. Hierbei handelt es sich um Regressionsfunktionen, die es ermöglichen, die Konzentration eines Spurenelementes in der Bodenlösung aus der sorbierten Elementfraktion und einfach zu ermittelnden, sorptionssteuernden Bodeneigenschaften abzuschätzen.

Zu diesem Zweck wurden 133 Standorte der Boden-Dauerbeobachtung unter dem Aspekt der pedoregionalen Repräsentanz aus bundesweiter Sicht ausgewählt und beprobt. Für die insgesamt 388 Ober- und Unterbodenproben wurden sowohl die sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften (u.a. pH-Wert, Textur, Gehalt an organische Substanz und Sesquioxiden, Kationenaustauschkapazität ) als auch elementspezifische Adsorptionsisothermen bestimmt.

Die Sorptionsisothermen wurden in Batchversuchen unter Quasi-Gleichgewichtsbedingungen durch Zugabe von Angebotslösungen mit steigenden Elementkonzentrationen ermittelt. Die Zugabekonzentrationen wurden so ausgelegt, dass die Prüfwerte für den Pfad Boden-Grundwasser nach Anhang 2 BBodSchV nach Gleichgewichtseinstellung durch alle Sorptionsisothermen sicher abgedeckt waren.

In Voruntersuchungen wurden verschiedene Fragestellungen zur Optimierung des methodischen Vorgehens bearbeitet. Hierbei zeigte sich, dass die Probentrocknung kaum einen Einfluss auf die Sorptionscharakteristik der Spurenelemente hat, während die elektrische Leitfähigkeit als Maß der Ionenstärke in den Sorptionsexperimenten probenspezifisch an naturnahe Verhältnisse angepasst werden musste. Im Bereich niedriger Angebotskonzentrationen konnten mehrere Elemente gleichzeitig appliziert werden (Elementcocktails), während bei hohen Angebotskonzentrationen zur Vermeidung von Wettbewerbseffekten die getrennte Zugabe einzelner Elemente erforderlich war. Die Berechnung der Sorptionscharakteristik setzt zudem die Kenntnis der an Sorptions-Desorptionsreaktionen teilnehmenden Elementfraktion voraus. Diese Elementfraktion wurde durch Extraktion mit  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  und über Isotopenaustauschexperimente ermittelt. Letztere erwiesen sich für das Gesamtspektrum der betrachteten Spurenelemente als die geeignetere Methode. Die Lösungskonzentration wurde näherungsweise als die Konzentration ermittelt, die sich beim Versetzen des Bodens mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung einstellt, wobei die  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration der Extraktionslösung an die Leitfähigkeit der Bodenprobe im Bodensättigungsextrakt angepasst wurde. Die ermittelten Sorptionsisothermen wurden mit dem Freundlich-Modell parametrisiert.

Zur Ableitung von substratübergreifenden Sorptionsisothermen wurde das Freundlich-Modell so erweitert, dass der Koeffizient  $K$  als Funktion der sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften aufgefasst wird. Die Parametrisierung erfolgte mittels linearer multipler Regressionsanalyse. Hierbei werden die Bodeneigenschaften als erklärende Variablen schrittweise in der Reihenfolge ihres Beitrages zur Erklärung der Varianz der abhängigen Variablen aufgenommen. Dabei wurden nur Kombinationen von Bodeneigenschaften in der Regressionsanalyse zugelassen, die untereinander nicht oder nur schwach korreliert sind.

Für alle betrachteten Spurenelemente lässt sich zeigen, dass das Verhältnis von sorbierter zu gelöster Elementfraktion in erster Linie vom pH-Wert, gefolgt von weiteren Bodeneigenschaften, bestimmt wird. Mit Bezug auf die in der Praxis häufig anzutreffende Problematik unvollständiger Eingangsdatensätze für die Stofftransportmodellierung wird für die Anwendung substratübergreifender Sorptionsisothermen ein Minimaldatensatz zur Beschreibung des Bindungsvermögens der Böden gegenüber Spurenelementen formuliert. Dieser umfasst neben der sorbierten Elementfraktion  $S_0$  den pH ( $\text{CaCl}_2$ )-Wert und alternativ i) den Tongehalt, ii) die effektive Kationenaustauschkapazität, iii) königswasserlösliche Eisen- oder iv) Aluminiumgehalte. Zusätzlich können organisch C-Gehalte sowie oxalatlösliche Sesquioxidgehalte (Al, Fe, Mn) aufgenommen werden. Für den Fall fehlender Messwerte für die an Sorptions- und Desorptionsreaktionen beteiligte Elementfraktion werden typische (mittlere) Gehalte in diffus-ubiquitär belasteten Böden bereitgestellt. Die Güte der regressionsbasierten Schätzung des Zusammenhanges zwischen sorbierter und gelöster Elementfraktion (ausgedrückt als adjustiertes  $R^2$ ) liegt je nach Element und Art der einbezogenen sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften in der Regel  $> 0,8$ . Lediglich im Falle von Cr erreicht das adj.  $R^2$  nur 0,66.

Mit Bezug auf die dem Vorhaben zugrunde liegenden Szenarien, die i.d.R. ein Abräumen des Oberbodens vor dem Aufbringen des Materials voraussetzen, wurden substratübergreifende Isothermen sowohl für das gesamte Probenkollektiv als auch getrennt für Ober- und Unterböden abgeleitet. Während sich Parametrisierung und Schätzgüte zwischen Gesamtprobenkollektiv und Unterböden (3/4 der Proben) erwartungsgemäß kaum unterscheiden, erklärt die organische Substanz bei alleiniger Betrachtung der Oberböden das Bindungsvermögen deutlich stärker.

Für eine zufällig ausgewählte Stichprobe von 2/3 des Gesamtdatenkollektivs wurden analog dem o.g. Vorgehen Regressionsfunktionen abgeleitet und anhand der nicht einbezogenen Teilstichprobe (1/3 des Gesamtdatensatzes) überprüft. Diese Validierung führte sowohl im Hinblick auf die Modellparametrisierung als auch auf die Schätzgüte zu vergleichbar guten Ergebnissen, wie sie für den Gesamtdatensatz erzielt wurden. Somit kann die Allgemeingültigkeit der abgeleiteten Schätzfunktionen angenommen werden.

Das zur Vorhersage der Spurenelementverlagerung im Feldmaßstab konzipierte **Transportmodell** soll Aussagen über die Eintrittswahrscheinlichkeit des Überschreitens von Prüfwerten am Ort der Beurteilung ermöglichen und in der Praxis der Sickerwasserprognose leicht anwendbar sein. Deshalb sollte im Modell die Zahl der zu berücksichtigenden Prozesse minimiert werden und das Modell eine möglichst geringe Anzahl an erforderlichen und nach Möglichkeit außerdem einfach bestimmbareren Eingangsgrößen benötigen. Empfindlichkeitsstudien zur Verlagerung von stark sorbierbaren und nicht abbaubaren Stoffen haben gezeigt, dass die Transportsimulation derartiger Stoffe robust gegenüber Ungenauigkeiten bei der Simulation des Wasserhaushalts ist, so dass anstelle einer räumlich und zeitlich hoch auflösenden Beschreibung der Wasserhaushaltsdynamik stationäre Wasserflüsse und konstante Wassergehalte im Profil zugrunde gelegt werden können. Ebenso gibt es deutliche Hinweise, dass gerade bei Spurenelementen eine Verlagerung über präferenzielle Fließwege und durch partikelgebundenen Transport nicht berücksichtigt werden muss. Die lokale Dispersivität ist ein für die Verlagerung unempfindlicher Parameter und kann aus Literaturdaten abgeschätzt werden. Unbedingt erforderlich für die Prognose der Verlagerung im Feldmaßstab ist jedoch die Berücksichtigung der Variabilität der sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften. Da die Variabilität von Eigenschaften wie z.B. dem pH-Wert oder dem organisch-C-Gehalt in der Praxis nie vollständig vorliegt, muss außerdem deren Unsicherheit berücksichtigt werden. Die Sorption der Spurenelemente wird im Modell mit Hilfe der substratübergreifenden Sorptionsisothermen implementiert. Dabei muss auch die Unsicherheit dieser Isothermen berücksichtigt werden.

Die Anforderungen an das Prognosemodell werden mit dem Konzept des Parallelobodensäulen-Modells realisiert. Der Stofftransport in jeder Bodensäule wird mit der Konvektions-Dispersions-Gleichung unter Berücksichtigung der Sorption beschrieben. Variabilität und Unsicherheit werden durch die stochastische Generierung einer ausreichenden Anzahl von vertikalen, parallelen, nicht interagierenden Bodensäulen berücksichtigt. Anschließend werden die lokal berechneten Konzentrationen zu flächengemittelten Konzentrationen aggregiert. Dieses Modellkonzept hat den für die Praxis der Transportprognose sehr großen Vorteil, dass es Vorhersagen zum flächengemittelten Konzentrationsverlauf am Ort der Beurteilung einschließlich der korrespondierenden Vertrauensbereiche auch an Standorten mit nur spärlicher Datenlage ermöglicht.

Um die Praxistauglichkeit des entwickelten Modellkonzepts zu untersuchen und aufzuzeigen, ist die Anwendung des Modells für verschiedene Fallstudien im Feldmaßstab erforderlich. Es wurden zwei Standorte ausgewählt (Abwassererregung Braunschweig, Metallhütte Nordenham), die durch eine sehr lange und gut rekonstruierbare Belastungsgeschichte gekennzeichnet sind und die gegenwärtig eine deutlich messbare Verlagerung aufweisen. Unter Berücksichtigung von Unsicherheit und räumlicher Variabilität der horizonspezifischen sorptionsbestimmenden Eigenschaften sowie der Unsicherheit der substratübergreifenden Sorptionsisotherme wurde die Verlagerung von Cadmium an beiden Standorten modelliert.

Ein Vergleich von gemessenen und berechneten flächengemittelten Cd-Verlagerungsprofilen im Abwasserverregnungsgebiet Braunschweig für S (an der Matrix sorbierte Cd-Menge) bzw. C (Cd-Konzentration in der Bodenlösung) zeigt, dass in beiden Fällen die gemessenen Profile am Rande des 95 % Intervalls der Vorhersage liegen. Die Abweichungen zwischen Messung und Simulation lassen sich auf bodenuntypische physiko-chemische Randbedingungen (v.a. Zufuhr Cl-haltiger Abwässer) zurückführen. Die Cd-Verlagerung am Grünlandstandort Nordenham wurde vom Produktionsbeginn der Metallhütte 1909 bis zum Zeitpunkt der Belastungsmessung im Jahre 1993 modelliert. Vergleicht man die gemessenen und berechneten flächengemittelten Verlagerungsprofile für S so zeigt sich, dass das gemessene Cd-Profil für diesen Standort sehr gut mit dem Median der berechneten Daten übereinstimmt. Die beiden Fallstudien belegen, dass das entwickelte Modellkonzept die Verlagerung von Spurenelementen im Feldmaßstab unter Einbeziehung der standortspezifischen Variabilität und Unsicherheit erfolgreich vorhersagen kann.

Mit dem Parallele-Bodensäulen-Modell wurden die Konzentrationen von Pb, Cr, Cu, Ni und Zn in Saugkerzenebene (SKE) 2 (35 cm unter der Quelle) der 3 FZJ-Großlysimeter simuliert. Die Berechnungen ergaben in allen Fällen keine messbare Verlagerung der betrachteten Schadstoffe von der Quelle in die Saugkerzenebene 2 (SKE 2). Die berechneten Schadstoffkonzentrationen in SKE 2 werden in den Simulationen lediglich durch die mobilisierbaren Hintergrundgehalte der in den Lysimetern enthaltenen Lössmonolithe bestimmt. Vergleicht man gemessene und berechnete Konzentrationen in SKE 2 für das mit dem Referenzmaterial Boden bestückte Lysimeter, wird diese Vorhersage für die betrachteten Stoffe im Wesentlichen bestätigt. Die gemessenen Konzentrationen in SKE 2 bei den mit Bauschutt bzw. Müllverbrennungsasche bestückten Lysimetern zeigen für einige Elemente zu Beginn einen deutlichen Anstieg, der von wieder abnehmenden Konzentrationen innerhalb des Betrachtungszeitraums gefolgt wird. Dieser Verlauf wird durch erhöhte Salzfrachten (first flush) ausgelöst und führt zu einer vorübergehenden erhöhten Mobilisierung von Spurenelementen. Da sich bereits nach relativ kurzer Zeit wieder Leitfähigkeiten im Normalbereich einstellen, ist der Prozess quantitativ unbedeutend. Die langfristige Verlagerung kann (außer bei Cr) mit dem vorgeschlagenen Modellansatz erfolgreich simuliert werden.

Welche Bedeutung ein dauerhaft stark erhöhter pH-Wert im Eluat der Quelle haben kann, muss quantitativ abgeschätzt werden. Obwohl der Boden einen im Vergleich zur natürlichen Bodenlösung veränderten pH-Wert eine Zeit lang problemlos abpuffern kann, würde sich langfristig eine in der Tiefe fortschreitende Änderung des Boden-pHs einstellen. Der Einfluss des pH-Wertes ist in den substratübergreifenden Sorptionsisothermen im Gültigkeitsbereich der Isotherme explizit enthalten. Im Transportmodell fehlt zurzeit jedoch noch ein Modul, das derartige pH-Änderungen berechnet.

Mit dem Parallele-Bodensäulen-Modell steht ein leistungsfähiges Werkzeug für die Sickerwasserprognose im Sinne der BBodSchV zur Verfügung, das nicht nur der in der Praxis oft nur spärlich vorhandenen Datenlage gerecht wird, sondern auch eine unter diesen Bedingungen genauest mögliche Aussage bezüglich der in der Zukunft zu erwartenden Verlagerung liefert. Aussagen zur Wahrscheinlichkeit des Überschreitens von Prüfwerten sind vor allem dann bedeutsam, wenn die Belastungssituation mit einfachen Prognoseverfahren keine klare Ja/Nein-Entscheidung ermöglicht; in diesen Fällen entfaltet der Prognoseansatz seine Stärke. Das Modell kann somit sowohl in einer orientierenden Untersuchung als auch in einer Detailuntersuchung zur Gefährdungsabschätzung über den Pfad Boden-Grundwasser benutzt werden. Ein vergleichbares Modellkonzept existiert bislang noch nicht.





**Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe**

**Im Auftrag**

(Prof. Dr. A. Hollerbach)

Dir. u. Prof.

(Dr. J. Utermann)

Wiss. Dir.

(Dr. G. Meyenburg)

Wiss. Ang.

(Dr. S. Altfelder)

Wiss. Ang.

(Dr. H.-E. Gäbler)

Wiss. OR

(Dr. W.H.M. Duijnsveld)

Wiss. Dir.

(Dipl. Ing. A. Bahr)

TROI

(Prof. Dr. T. Streck)



## 5. Literaturverzeichnis

- AG Boden (1994):** Bodenkundliche Kartieranleitung. 4. Aufl., 392 S., Hannover.
- Ad-hoc AG Boden (2000, 2004):** Methodendokumentation Bodenkunde. – 2. Auflage, Geol. Jb. Reihe G, Heft SG1; Hannover sowie Ergänzungen im Internet unter [http://www.bgr.de/saf\\_boden/AdhocAG/Einstieg.htm](http://www.bgr.de/saf_boden/AdhocAG/Einstieg.htm)
- Bartlett, R. & James, B. (1979):** Behavior of chromium in soils: III. Oxidation. J. Environ. Qual., 8, No. 1: 31-35.
- Beyer, Ch. (2002):** Sickerwasserprognose für einen schwermetallimmissionsbelasteten urbanen Raum unter besonderer Berücksichtigung von Unsicherheit und Variabilität. Diplomarbeit Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig; 152 S.
- BGBI. I (1998):** Bundesgesetzblatt Teil 1: Gesetz zum Schutz des Bodens; BGBI. I S. 502ff
- BGBI. I (1999):** Bundesgesetzblatt Teil 1: Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung; BGBI. I, S. 1554ff
- Biggar, J.W. & Nielsen, D.R. (1976):** Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil. Water Resour. Res., 12: 78-84.
- Boekhold, A.E, van der Zee, S.E.A.T.M. & de Haan, F.A.M. (1990):** Prediction of cadmium accumulation in a heterogenous soil using a scaled sorption model. Model Care 90: Calibration and reliability in groundwater modelling. IAHS Publishers, 195.
- Boekhold, A.E., Temminghoff, E.J.M. & Van der Zee, S.E.A.T.M. (1993):** Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. J. Soil Sci. 44: 85-96.
- Böttcher, J. (1997):** Use of scaling to quantify variability of heavy metal sorption isotherms. Eur. J. Soil Sci., 48: 379-386.
- Chardon, W.J. (1984):** Mobiliteit van cadmium in de bodem. Dissertation, Landbouwhogeschool, Wageningen.
- Cullen, A.C. & Frey, H.C. (1999):** Probabilistic techniques in exposure assessment. Plenum Press, NY, USA.
- Dagan, G. & Bresler, E. (1979):** Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale: I. Theory. Soil Sci. Soc. Am. J. 43: 461-467
- De Bièvre, P. & Taylor, P.D.P. (1993):** Table of the isotopic composition of the elements. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 123: 149-166.
- DIN 19683-2:** Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung nach Vorbehandlung mit Natriumpyrophosphat.
- DIN 19684-6:** Bestimmung des Gehaltes an oxalatlöslichem Eisen im Boden.
- DIN 19684-8:** Bestimmung der Austauschkapazität des Bodens und der austauschbaren Kationen.
- DIN EN 27888 (1993-11):** Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888: 1985); Deutsche Fassung EN 27888: 1993.
- DIN ISO 10390 (1997-05):** Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes (ISO 10390: 1994)
- DIN ISO 10693 (1997-05):** Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Carbonatgehaltes – Volumetrisches Verfahren (ISO 10693: 1995).

- DIN ISO 10694** (1996-08): Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse) (ISO 10694: 1995).
- DIN ISO 11466** (1997-04): Bodenbeschaffenheit – Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente (ISO 11466: 1995).
- Eary, L.E. & Rai, D. (1987):** Kinetics of Chromium(III) oxidation to Chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environ. Sci. Technol.*, 21, No. 12: 1187-1193.
- Ellison, S.L.R., Rosslein, M. & Williams, A. (2000):** Quantifying uncertainty in analytical measurement. 2. Auflage, Eurachem / CITAC Guide.
- Elzinga, E.J., van Grinsven, J.J.M. & Swartjes, F.A. (1999):** General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 50: 139-149.
- Fendorf, S.E., Zasoski, R.J. & Burau, R.G. (1993):** Competing metal ion influences on chromium(III) oxidation by birnessite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 1508-1515.
- Flury, M., Flüher, H., Jury, W. A. & Leuenberger, J. (1994):** Susceptibility of soils to preferential flow of water: A field study, *Wat. Res. Research*, Vol. 30 :1945-1954.
- Filius, A., Streck, T. & Richter, J. (1991):** Freundlich-Isothermen für Schwermetalle bei landwirtschaftlich genutzten Böden, *Z. angew. Geowiss.*, Vol. 10:5-14.
- Filius, A., Streck, T. & Richter, J. (1998):** Cadmium sorption and desorption in limed topsoils as influenced by pH: Isotherms and simulated leaching. *J. Environ. Qual.* 27: 12-18.
- Fujii, R. & Corey, R.B. (1986):** Estimation of isotopically exchangeable cadmium and zinc in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 30: 306-308.
- Gäbler, H.-E. & Bahr, A. (2001):** Enriched stable isotopes for determining the sorbed element fraction in soils in order to calculate sorption isotherms. S. 267-270 In: Cidu, R. *Water-Rock Interaction, Proc. 10th Int. Symp. on Water-Rock Interaction WRI-10*, A.A. Balkema Publishers, Lisse, The Netherlands.
- Gäbler, H.-E., Bahr, A. & Mieke, B. (1999):** Determination of the interchangeable heavy-metal fraction in soils by isotope dilution mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 365: 409-414.
- Gäth, S. & Schug, B. (2000):** Improved cadmium sorption isotherms by the determination of initial contents using radioisotop <sup>109</sup>Cd. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163: 197-202.
- Gérard, E., Echevarria, C., Morel, C., Sterckeman, T. & Morel, J.L. (2001):** Isotopic exchange kinetics method for assessing cadmium availability in soils. S. 127-143 In: Iskandar, I.K. & Kirkham, M.B. *Trace Elements in Soil; Bioavailability, Flux, and Transfer*, Lewis Publishers, Boca Raton.
- Grathwohl, P. (1998):** *Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Griffin, R.A. & Jurinak, J.J. (1973):** Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. *Soil Sci.*, 116: 26-30.
- Griffin, R. A. & Au, A. K. (1977):** Lead adsorption by montmorillonite using a competitive langmuir equation, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 41:880-882.
- Grubbs, F.E. & Beck, G. (1972):** Extension of sample size and percentage points for significance tests of outlying observations. *Technometrics*, 14, No. 4: 11.
- Haynes, R.J. & Swift, R.S. (1985):** Effects of air-drying on the adsorption and desorption of phosphate and levels of extractable phosphate in a group of acid soils, New Zealand. *Geoderma*, 35: 145-157.

- Haynes, R.J. & Swift, R.S. (1991):** Concentrations of extractable Cu, Zn, Fe and Mn in a group of soils as influenced by air- and oven-drying and rewetting. *Geoderma*, 49: 319-333.
- Hartwich, R., Behrens, J., Eckelmann, W., Haase, G., Richter, A., Roeschmann, G. & Schmidt, R. (1995):** Bodenübersichtskarte der Bundesrepublik Deutschland 1:1.000.000 (BÜK 1000) mit integrierter Karte der Bodenregionen. Karte mit Erläuterungen, Textlegende und Leitprofilen. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover
- Heidkamp, A., Utermann, J., Gäbler, H.-E. & Böttcher, J. (2003):** Pedotransfer-functions for sorption of trace elements in forest soils. 7<sup>th</sup> International conference on the biogeochemistry of trace elements Uppsala, Vol. 2, 434-435.
- Heidkamp, A. (2005):** Pedotransferfunktionen zur Sorption von Schwermetallen in Waldböden. Dissertation - Universität Hannover (eingereicht beim Fachbereich Geowissenschaften und Geographie).
- Heng, L.K. & White, R.E. (1996):** A simple analytical transfer function approach to modelling the leaching of reactive solutes through field soil. *Eur. J. Soil Sci.*, 47: 33-42.
- Heumann, K.G. (1988):** Isotope dilution mass spectrometry. S. 301-376 In: Adams F, Gijbels R, Van Grieken R (eds.) *Inorganic mass spectrometry*. Wiley, New York.
- Heuvelink, G.B.M. (1998):** Error Propagation in environmental modelling with GIS. Taylor and Francis, London, UK.
- Heuvelink, G.B. M. & Pebesma, E.J. (1999):** Spatial aggregation and soil process modelling. *Geoderma*, 100: 269-301
- Horn, A. (2003):** Beiträge zur Parametrisierung und Validierung erweiterter Freundlich-Isothermen für die Beschreibung der Sorption von Cd, Zn, Ni und Cu in Böden. Dissertation Justus-Liebig-Universität Gießen. *Boden und Landschaft, Schriftenreihe zur Bodenkunde, Landeskultur und Landschaftsökologie*, Bd. 38.
- Ingwersen, J., Streck, T., Utermann, J. & Richter, J. (2000):** Ground water preservation by soil protection: Determination of tolerable total Cd contents and Cd breakthrough times. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163: 31-40.
- Ingwersen, J. (2001):** The Environmental Fate of Cadmium in the Soils of the Waste Water Irrigation Area of Braunschweig - Measurement, Modelling and Assessment – Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig; 194 S.
- Janssen, J. & Laatz, W. (1997):** Statistische Datenanalyse mit SPSS für Windows. 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 636 S.
- Jaroniec, M. (1983):** Physical adsorption on heterogeneous solids. *Adv. Colloid Sci.*, 18: 149-225.
- Jarvis, N. J., Jansson, P. E., Dik, P. E. & Messing, I. (1991):** Modelling water and solute transport in macroporous soil. I. Model description and sensitivity analysis, *J. Soil Sci.*, Vol. 42: 59-70.
- Jury, W. A. & Roth, K. (1990):** Transfer functions and solute movement through soil. Theory and applications, Birkhäuser, Basel.
- Jury, W.A., D. Russo, G. Streile & H. Elabd (1990):** Evaluation of volatile organic chemicals residing below the soil surface. *Water Resour. Res.* 26: 13-20
- Kinniburgh, D.G. (1986):** General purpose sorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 20:895-904.
- Knechtenhofer, L.A., Xifra, I.O., Scheinost, A.C., Flühler, H. & Kretzschmar, R. (2003):** Fate of heavy metals in a strongly acidic shooting-range soil: Small-scale metal distribution and its relation to preferential water flow. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166: 84-92.

- Kookana, R. S. & Naidu, R. (1998):** Effect of soil solution composition on cadmium transport through variable charge soils. *Geoderma* 84: 235-248.
- Kotaś, J. & Stasicka, Z. (2000):** Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Poll.*, 107: 263-283.
- Kung, K. J. S. (1990a):** Preferential flow in a sandy vadose zone: 1. Field observation, *Geoderma*, Vol. 46:51-58.
- Kung, K. J. S. (1990b):** Preferential flow in a sandy vadose zone: 2. Mechanism and implication, *Geoderma*, Vol. 46: 59-71.
- Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) (1998):** Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen. Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), 20, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- LABO - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (2003):** Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden – 3., überarbeitete und ergänzte Auflage. BoS 40. Lfg. III/04
- Liebe, F., Welp, G. & G. W. Brümmer (1997):** Mobilität anorganischer Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens, Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
- Litz, N., Struppe, T. & Müller-Wegener, U. (1998):** Modellhafte Abschätzung von Stoffgehalten im Sickerwasser am Ende der Sickerstrecke als Grundlage zur Prioritätensetzung hinsichtlich zu ergreifender Maßnahmen. *Bodenschutz*, 4, 144-148.
- Ma, L. & Selim, H. M. (1994):** Predicting atrazine transport in soils: Second-order and multireaction approaches, *Wat. Res. Research*, Vol. 30:3489-3498.
- Mayer, R. (1978):** Adsorptionsisothermen als Regelgrößen beim Transport von Schwermetallen in Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 141: 11-28.
- McBratney, A.B., Minasny, B., Cattle, S. & Vervoort, R.W. (2002):** From pedotransfer functions to soil inference systems. *Geoderma*, 109: 41-73.
- McLaren, R.G. & Crawford, D.V. (1974):** Studies on soil copper III. Isotopically exchangeable copper in soils. *J. Soil Sci.* 25: 111-119.
- Miller, C. T. & Pedit, J. A. (1992):** Use of a reactive surface-diffusion model to describe apparent sorption-desorption hysteresis and abiotic degradation of lindane in a subsurface material, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 26 :1417-1427.
- Pardo, M.T. & Guadalix, M.E. (1996):** Zinc sorption-desorption by two andepts: effect of pH and support medium. *Eur. J. Soil Sci.* 47: 257-263.
- Parker, J.C. & Van Genuchten, M. Th. (1984):** Determining transport parameter from laboratory and field tracer experiments. Bull. 84-3, Virginia Agric. Exp. Station, Blacksberg, Viginia, 96 S.
- Phillips, I.R. (1999):** Copper, lead, cadmium, and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. *J. Soil Contam.*, 8: 343-364.
- Pignatello, J.J. & Xing, B. (1996):** Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1-11.
- Pütz, T., Rützel, H. & H. Vereecken (2002):** Erfassung von realitätsnahen Verlagerungsszenarien im Großlysimeterversuch und begleitende Simulationen im Rahmen des BMBF-Projektes: Prognose des Stoffeintrages in das Grundwasser mit dem Sickerwasser (Sickerwasserprognose) - Applikationsbericht, BMBF Förderschwerpunkt Sickerwasserprognose Projekt Nr. 02WPO218.

- Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., & Vetterling, W.T. (1988):** Numerical recipes in C, the art of scientific computing. Cambridge University Press, Cambridge, UK
- Salzwedel, J. (1999):** Bodenschutz und Grundwasser. J. Salzwedel in „Umweltschutztechnik“. Hrsg K. Görner & K. Hübner; Springer Verlag Berlin Heidelberg
- Schug, B. (2000):** Entwicklung von Pedotransferfunktionen zur Regionalisierung des Retentionspotenzials von Böden für Cadmium, Blei und Zink. Boden und Landschaft, 30, Gießen.
- Schulte, A. (1995):** Einfluß der Probenvorbereitung auf die Adsorption von Cd und Cu in sauren Waldböden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 158: 465-467.
- Schulte, A. & Beese, F. (1994):** Adsorptionsdichte-Isothermen von Schwermetallen und ihre ökologische Bedeutung. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 157: 295-303.
- Seuntjens, P. (2002):** Field-scale cadmium transport in a heterogeneous layered soil. Water, Air, and Soil Pollution, 140: 401-423.
- Shuman, L.M. (1986):** Effect of ionic strength and anions on zinc adsorption by two soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 50: 1438-1442.
- Simunek, J.T. & Suarez, D.L. (1993):** UNSATCHEM-2D code for simulating two-dimensional variably saturated water flow, heat transport, carbon dioxide production and transport, and multicomponent solute transport with major ion equilibrium and kinetic chemistry, Version 1.1.- Res. Rep. 128, U.S. Salinity Lab., U.S. Dep. of Agric., Riverside, California.
- Simunek, J., Van Genuchten, M. Th., Sejna, M., Toride, N., & Leij, F. J. (1999):** The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation. Versions 1.0 and 2.0, IGWMC - TPS - 71, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 32 pp.
- Smith, G.D. (1985):** Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods, Third Edition. Clarendon Press, Oxford, UK
- Smolders, E., Brans, K., Földi, A. & Merckx, R. (1999):** Cadmium fixation in soils measured by isotopic dilution. Soil Sci. Soc. Am. J. 63: 78-85.
- Sparling, G.P. & Ross, D.J. (1988):** Microbial contributions to the increased nitrogen mineralization after air-drying of soils. Plant Soil, 105: 163-167.
- Sparling, G.P., Whale, K.N. & Ramsay, A.J. (1985):** Quantifying the contribution from the soil microbial biomass to the extractable P levels of fresh and air-dried soils. Aust. J. Soil Res., 23: 613-621.
- Sposito, G. (1984):** The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- Sposito, G., Jury, W.A. & Gupta, V.K. (1986):** Fundamental problems in the stochastic convectiondispersion model of solute transport in aquifer and field soils. Water Resour. Res., 22: 77-88.
- Springob, G. & Böttcher, J. (1998):** Parameterization and regionalization of Cd sorption characteristics of sandy soils. I. Freundlich type parameters. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 161: 681-687.
- Staunton, S. (2004):** Sensitivity analysis of the distribution coefficient,  $K_d$ , of nickel with changing soil chemical properties. Geoderma (im Druck).
- Streck, T. (1993):** Schwermetallverlagerung in einem Sandboden im Feldmaßstab - Messung und Modellierung. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 113 p.



- Streck, T., Poletika, N.N., Jury, W.A. & Farmer, W.J. (1995):** Description of simazine transport with rate-limited, two-stage linear and nonlinear sorption. *Water Resour. Res.* 31, 811-822
- Streck, T. & Richter, J. (1997):** Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale: I. Measurements and parameterization of sorption. *J. Environ. Qual.*, 26: 49-56.
- Streck, T. & Richter, J. (1997b):** Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale: II. Modeling. *J. Environ. Qual.*, 26: 56-62.
- Streck, T & Piehler, H. (1998):** On field-scale dispersion of strongly sorbing solutes in soils, *Wat. Res. Research*, Vol. 34:2769-2773.
- Stöven, H. (2005):** Entwicklung eines Verfahrens für Sickerwasserprognosen im Sinne der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Dissertation TU Hamburg-Harburg, 279 pp.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1996):** Aquatic chemistry. 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Swartjes, F. W. (1990):** Numerische Simulation der eindimensionalen Schwermetallverlagerung im homogenen, gesättigten/ungesättigten Boden. Diss., Technische Universität Berlin.
- Temminghoff, E.J.M., van der Zee, S.E.A.T.M. & de Haan, F.A.M. (1995):** Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs. *European J. Soil Sci.*, 45: 649-655.
- Thiele, S. & Leinweber, P. (2001):** Parameterization of Freundlich adsorption isotherms for heavy metals in soils from an area with intensive livestock production. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 164: 623-629.
- Tiktak, A., Leijnse, A. & Vissenberg, H. (1999):** Uncertainty in a regional-scale assessment of cadmium accumulation in the Netherlands. *Journal of Environmental Quality*, 28, 461-470.
- Tiller K.G., Honeysett, J.L. & De Vries, M.P.C. (1972):** Soil zinc and its uptake by plants I. Isotopic exchange equilibria and the application of tracer techniques. *Aust. J. Soil Res.* 10: 151-164.
- Umland, F., Janssen, A., Thierig, D. & Wünsch, G. (1971):** Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern. Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main.
- Utermann, J., Gäbler, H.-E., Hindel, R., Kues, J. Mederer, J. & Pluquet, E. (1998):** Schwermetallgehalte im Bodenwasser – ein Vergleich von drei Extraktionsverfahren. *Z. angew. Geol.* 44:204-209.
- Utermann, J., Düwel, O., Fuchs, M., Gäbler, H.-E., Gehrt, E., Hindel, R., & Schneider, J. (1999):** Methodische Anforderungen an die Flächenrepräsentanz von Hintergrundwerten in Oberböden. Forschungsbericht 297 71 010, UBA-FB 99-066. UBA Texte 95/99, 141 pp.
- Van der Zee, S.E.A.T.M. & Van Riemsdijk, W.H. (1987):** Transport of reactive solute in spatially variable soil systems. *Water Resour. Res.*, 23: 2059-2069.
- Walworth, J.L. (1992):** Soil drying and rewetting, or freezing and thawing, affects soil solution composition. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 433-437.
- Weber Jr., W.J., McGinley, P.M. & Katz, L.E. (1991):** Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Wat. Res.*, 25: 499-528.
- Welp, G. & Brümmer, G.W. (1999):** Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162: 155-161.

- Wenzel, W.W. & Blum, W.E.H (1997):** Effect of sampling, sample preparation and extraction techniques on mobile metal fractions in soils. In: Adriano, D.C. (ed.): Biogeochemistry of trace metals. Advances in environmental science. Science Reviews, Northwood: 121-171.
- Wessolek, G., Duijnisveld, W.H.M. & Trinks, S. (2004):** Ein neues Verfahren zur Berechnung der Sickerwasserrate aus dem Boden: das TUB-BGR-Verfahren. In: A. Bronstert, A. Thieken, B. Merz, M. Rohde, L. Menzel (Hrsg.): Wasser- und Stofftransport in heterogenen Einzugsgebieten. Forum für Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, Heft 05.04, Beiträge zum Tag der Hydrologie, Band 1:135-145
- Young, D. F. & Ball, W. P. (1994):** A priori simulation of tetrachloroethene transport through aquifer material using an intraparticle diffusion model, Environ. Prog., Vol. 13:9-20.
- Young, S.D., Tye, A., Carstensen, A., Resende, L. & Crout, N. (2000):** Methods for determining labile cadmium and zinc in soil. Eur. J. Soil Sci. 51: 129-136.

## 6. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Der in diesem Vorhaben verfolgte konzeptionelle Ansatz und die erzielten Ergebnisse tragen in zwei Punkten wesentlich zu einer praxisnahen Operationalisierung der Vorgaben zur Sickerwasserprognose nach Anhang 1 Nr. 3.3 BBodSchV (BGBl. 1999) bei:

- Für die Gruppe der anorganischen Schadstoffe wird mit den abgeleiteten physikochemischen Pedotransferfunktionen ein Instrument bereitgestellt, das für ein breites Spektrum der deutschlandweit anzutreffenden Böden deren Retardationsvermögen quantifiziert. Die abgeleiteten Pedotransferfunktionen ersetzen aufwendige Labor- oder in-situ Messungen bei der Untersuchung des Retardationsvermögens. Die den Retardationsprozess bestimmenden Parameter sind bei der quantitativen Beschreibung der Spurenelementverlagerung durch die ungesättigte Bodenzone mit Hilfe prozessorientierter Simulationsmodelle unverzichtbar. Um den Problemen, die in der praktischen Anwendung aus dem Fehlen der ein oder anderen sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaft resultieren, zu begegnen, werden zunächst substratübergreifende Sorptionsisothermen für einen minimalen Eingangsdatensatz abgeleitet. Hierauf aufbauend werden Pedotransferfunktionen für unterschiedliche Konstellationen zunehmend vollständiger Eingangsdatensätze bereitgestellt. Je vollständiger der Datensatz ist, desto besser ist die Prognosegenauigkeit der Schätzfunktionen für das Retardationsvermögen der Böden. Die Schätzfehler in der Beschreibung der Festphase-Lösungsinteraktion für die betrachteten Spurenelemente gehen unmittelbar in die stochastische Transportmodellierung ein, so dass der Modellanwender leicht erkennen kann, wie groß die Auswirkung unvollständiger Eingangsdatensätze auf die Genauigkeit seines Simulationsergebnisses ist.
- Innerhalb des BMBF-Förderschwerpunktes „Sickerwasserprognose“ ist dieses Projekt das einzige, das einen Modellansatz verfolgt, der sowohl Aspekte der räumlichen Variabilität als auch die Unsicherheit von Modelleingangsgrößen auf den flächengemittelten Konzentrationsverlauf am Ort der Beurteilung berücksichtigt. Es wird somit möglich, Aussagen über die Eintrittswahrscheinlichkeit des Überschreitens von Prüfwerten am OdB zu treffen. Erstmals wurde untersucht, welchen Einfluss Variabilität und Unsicherheit der Modelleingangsgrößen auf das Simulationsergebnis haben. Aus diesen Erkenntnissen muss geschlossen werden, dass im Feldmaßstab Variabilität und Unsicherheit, unter der v.a. in der orientierenden Untersuchung üblicherweise gegebenen spärlichen Datenlage zum Standort, den Einfluss vieler physikochemischer und physikalischer Einzelprozesse in ihre Bedeutung überlagern können. Dies hat insofern herausragende Bedeutung, als in der Praxis die Sickerwasserprognose nicht im Labor- oder Lysimetermaßstab sondern für Standorte im Feldmaßstab, die oft eine erhebliche Variabilität aufweisen, durchzuführen ist.

Insgesamt zeichnen sich die Ergebnisse des Projektes somit durch eine hohe Praxisrelevanz aus.

Schutzrechte oder Patente wurden im Rahmen dieses Projektes nicht angemeldet.

## 7. Fortschritt bei anderen Stellen

Eine vergleichbar umfassende und in Bezug auf die Standort- und Probenauswahl bundesweit repräsentative Auswertung zur Parametrisierung von Festphase-Lösungsinteraktionen wurde unseres Wissens bisher nicht durchgeführt.

Die in diesem Vorhaben durchgeführten Arbeiten zu physiko-chemischen Pedotransferfunktionen bauen auf Arbeiten u. a. von Chardon (1984), van der Zee & van Riemsdijk (1987), Boekhold et al. (1990), Streck & Richter (1997), Filius et al. (1998), Springob & Böttcher (1998), Elzinga et al. (1999), Welp & Brümmer (1999), Gäth & Schug (2000) und Thiele & Leinweber (2001) auf. Die literaturbelegten Arbeiten unterscheiden sich im konzeptionellen Ansatz nicht grundsätzlich von der vorliegenden Arbeit wohl aber im Bearbeitungsmaßstab sowie im Umfang der betrachteten Spurenelemente (vgl. Abschnitt I, Kap. 5). Neuere Arbeiten zu dieser Thematik wurden von Horn (2003) und Heidkamp (2005) veröffentlicht. Horn (2003) bezieht seine Auswertungen auf überregionale Maßstäbe allerdings im Vergleich zur vorliegenden Arbeit für deutlich weniger Elemente. Analytisch-methodische Abweichungen bestehen im Hinblick auf die Ermittlung des nativ sorbierten Elementanteils (Radioisotopenanalytik), die Höhe der applizierten Schadstoffmengen (deutlich höhere Elementzugaben) sowie die physiko-chemischen Randbedingungen (konstante Leitfähigkeiten). Heidkamp (2005) berücksichtigt ausschließlich Böden unter Wald, wobei die methodische Vorgehensweise der dieser Arbeit zugrunde liegenden entspricht. Unter Berücksichtigung der genannten methodisch-analytischen Unterschiede kommen beide neueren Arbeiten zu mit der vorliegenden Arbeit vergleichbaren Schätzwerten in der Ableitung von Pedotransferfunktionen.

Während der Projektlaufzeit wurde die Anwendung von substratübergreifenden Isothermen im Rahmen der Verlagerungsprognose im Regionalmaßstab auch von Ingwersen (2001) (für Cd und Zn) und Beyer (2002) (für Cd) untersucht. Beide Arbeiten basieren auf einem im Feldmaßstab getesteten Ansatz von Streck und Richter (1997b). Wie bei dem hier vorgestellten Konzept wurde in beiden Fällen ein stochastisches Parallelele-Bodensäulen-Modell eingesetzt, in dem die Sorptionseigenschaften lokal aus räumlich variablen Bodeneigenschaften berechnet werden. Während Ingwersen (2001) bei seinen Betrachtungen lediglich die Variabilität der sorptionsbestimmenden Eigenschaften einbezieht, berücksichtigt Beyer (2002) auch die Unsicherheit in der Kenntnis der räumlichen Verteilung dieser Eigenschaften aufgrund der räumlich nur stichprobenartig vorliegenden Daten. Die durch den empirischen Charakter der substratübergreifenden Sorptionsisotherme bedingte Restunsicherheit wird in beiden Arbeiten vernachlässigt.

Aufbauend auf diesen Arbeiten wurde das Prognosekonzept erweitert, so dass neben Variabilität und Unsicherheit der sorptionsbestimmenden Eigenschaften des Bodens, jetzt auch die Restunsicherheit der substratübergreifenden Isotherme berücksichtigt wird. Die Berechnung von Überschreitungswahrscheinlichkeiten am Ort der Beurteilung kann somit wesentlich realitätsnäher als bisher erfolgen. Weitere vergleichbare Forschungsarbeiten zu substratübergreifenden Isothermen, welche die Simulation der Spurenelementverlagerung im Feld- oder Regionalmaßstab mit einem stochastischen Parallelele-Bodensäulen-Modell zum Ziel hatten, sind nicht bekannt.

## 8. Veröffentlichungen im Rahmen des Projektes

### Vorträge

Duijnsveld, W.H.M., Utermann, J. & Altfelder, S. (2001): Schlüsselgrößen der Transportprozesse im ungesättigten Bereich und notwendige Mindestdatensätze für eine Transportprognose. Informationsveranstaltung "Sickerwasserprognose", DIN, UBA und PTWT+E, 13.11.2001, Berlin.

Utermann, J., Meyenburg, G.H., Gäbler, H.-E., Duijnsveld, W.H.M., Altfelder, S., Streck, Th. (2003): Substratübergreifende Sorptionsisothermen als Baustein der Sickerwasserprognose – Methodische Voruntersuchungen und erste Ergebnisse. BMBF Statusseminar, 18. – 19. Februar 2003, Karlsruhe

Utermann, J., Meyenburg, G.H., Gäbler, H.-E., Duijnsveld, W.H.M., Altfelder, S., Streck, Th. (2003): Quantifizierung von Sickerwasserkonzentrationen anhand von Pedotransferfunktionen. 2. Treffen der Gruppe „Transportprognose“, 17. Dezember 2003, Karlsruhe

Utermann, J., G.H. Meyenburg, S. Altfelder, H.-E. Gäbler, W.H.M. Duijnsveld, T. Streck, A. Bahr (2004): Ein stochastisch-deterministisches Modell zur Sickerwasserprognose unter Nutzung von Pedotransferfunktionen. BMBF Statusseminar, 23. – 24. März 2004, Karlsruhe

### Vorträge und Veröffentlichungen in Tagungsbänden

Altfelder, S.; Duijnsveld, W.H.M. & Streck, T. (2001): Prognose der Sickerwasserqualität mit stochastischen Modellen – Berechnung der Überschreitungswahrscheinlichkeit von Prüfwerten der Bundesbodenschutzverordnung. – *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkdl. Ges.*, 96/I, 53-54; Oldenburg

Meyenburg, G.H., Utermann, J., Gäbler, H.E., Duijnsveld, W.H.M. (2002): Entwicklung von Pedotransferfunktionen zur Prognose des Stofftransports in der ungesättigten Zone. UBA-Texte 66/02, S. 122-126

Altfelder, S., Duijnsveld, W.H.M., Streck, Th., Meyenburg, G., Utermann, J. (2004): Modelling of Cd, Ni, Pb, Zn, Tl, Sb and Mo through soils using pedotransfer functions for the characterisation of sorption (Abstract). *EUROSOIL*, 04.08.-12.08.2004, Freiburg

Altfelder, S., Beyer, C., Duijnsveld, W.H.M. (2003): Sickerwasserprognose in einem immissionsbelasteten urbanen Raum unter Berücksichtigung von Prüfwerten des Bodenschutzes. Jahrestagung der Dtsch. Bodenkdl. Gesellschaft, 30.08. – 7.09.2003, Frankfurt/oder . 2, 102 (2), 609-610

Utermann, J., Meyenburg, G., Heidkamp, A., Gäbler, H.-E., Böttcher, J. (2004): Pedotransfer-functions for sorption of trace elements in agricultural & forest soils. *EUROSOIL*, 04.08.-12.08.2004, Freiburg

### Veröffentlichungen in Zeitschriften

Altfelder, S., Ch. Beyer, W. H.M. Duijnsveld, J. Schneider and T. Streck (2002): Distribution of Cd in the vicinity of a metal smelter: Interpolating soil concentrations with regard to regulative limits. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 165, 697-705

Gäbler, H.-E., Bahr, A., Heidkamp, A., Utermann, J. (2003): Enriched stable isotopes for determining the sorbed element fraction in soils. *European Journal of Soil Science* (submitted)

Beyer, Ch., S. Altfelder, W.H.M. Duijnsveld, J. Ingwersen und Th. Streck (2004): Räumliche Variabilität und statistische Unsicherheit im Kontext der flächenhaften Verlagerung von Schadstoffen mit dem Sickerwasser. *Bodenschutz* 3(04): 92 -98

# Anlagen





## **Verzeichnis der Anlagen**

### **Anlage A1**

**Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen sowie kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen und Konfidenzbänder der sorptionsbestimmenden Bodenkenngrößen für einen Standort im Abwasserverregnungsgebiet Braunschweig**

- Abb. A1-1:** Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von pH für die ersten 4 Tiefen (0–30, 30-40, 40-50 und 50-60 cm - von oben nach unten) des vorgegebenen Profils
- Abb. A1-2:** Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von pH für die 5. bis 8. Tiefe (60–70, 70-80, 80-90 und 90-100 cm – von oben nach unten) des vorgegebenen Profils
- Abb. A1-3:** Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von pH für die 9. bis 10. Tiefe (100-110 und 110-120 cm – von oben nach unten) des vorgegebenen Profils
- Abb. A1-4:** Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von  $C_{org}$  für die ersten 4 Tiefen (0–30, 30-40, 40-50 und 50-60 cm - von oben nach unten) des vorgegebenen Profils
- Abb. A1-5:** Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von  $C_{org}$  für die 5. bis 8. Tiefe (60–70, 70-80, 80-90 und 90-100 cm – von oben nach unten) des vorgegebenen Profils
- Abb. A1-6:** Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von  $C_{org}$  für die 9. bis 10. Tiefe (100-110 und 110-120 cm – von oben nach unten) des vorgegebenen Profils
- Abb. A1-7:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten pH- und  $C_{org}$ -Werte für die ersten 4 Tiefen (0–30, 30-40, 40-50 und 50-60 cm), von oben nach unten mit zunehmender Horizonttiefe
- Abb. A1-8:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten pH- und  $C_{org}$ -Werte für die die 5. bis 8. Tiefe (60–70, 70-80, 80-90 und 90-100 cm), von oben nach unten mit zunehmender Horizonttiefe
- Abb. A1-9:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten pH- und  $C_{org}$ -Werte für die 9. bis 10. Tiefe (100-110 und 110-120 cm), von oben nach unten mit zunehmender Horizonttiefe
- Abb. A1-10:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten  $K$ -Werte (als  $\log(K)$  bzw als  $K$ -Wert) für die ersten 4 Tiefen (0–30, 30-40, 40-50 und 50-60 cm), von oben nach unten mit zunehmender Tiefe

**Abb. A1-11:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten  $K$ -Werte (als  $\log(K)$  bzw als  $K$ -Wert) für die die 5. bis 8. Tiefe (60–70, 70–80, 80–90 und 90–100 cm), von oben nach unten mit zunehmender Tiefe

**Abb. A1-12:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten  $K$ -Werte (als  $\log(K)$  bzw als  $K$ -Wert) für die die 9. bis 10. Tiefe (100–110 und 110–120 cm), von oben nach unten mit zunehmender Tiefe

## Anlage A2

### **Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen sowie kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen und Konfidenzbänder der sorptionsbestimmenden Bodenkenngrößen für einen Standort im Umfeld der Metallhütte Nordenham**

**Abb. A2-1:** Mittels Bootstrapsampling berechnete Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von pH für die 5 Tiefenstufen (0–5, 5–10, 10–20, 20–40 und 40–80 cm - von oben nach unten) des vorgegebenen Profils (Stichprobenumfang: 25)

**Abb. A2-2:** Mittels Bootstrapsampling berechnete Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von  $C_{\text{org}}$  für die 5 Tiefenstufen (0–5, 5–10, 10–20, 20–40 und 40–80 cm - von oben nach unten) des vorgegebenen Profils (Stichprobenumfang: 25)

**Abb. A2-3:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten pH-Werte für die 5 Tiefenstufen (0–5, 5–10, 10–20, 20–40 und 40–80 cm - von oben nach unten)

**Abb. A2-4:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten und  $C_{\text{org}}$ -Werte für die 5 Tiefenstufen (0–5, 5–10, 10–20, 20–40 und 40–80 cm - von oben nach unten)

**Abb. A2-5:** Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten  $K$ -Werte (als  $\log(K)$  bzw als  $K$ -Wert) für die 5 Tiefenstufen (0–5, 5–10, 10–20, 20–40 und 40–80 cm - von oben nach unten)

## **Anlage A1**

Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen sowie kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen und Konfidenzbänder der sorptionsbestimmenden Bodenkenngößen für einen Standort im Abwassererregungsgebiet Braunschweig

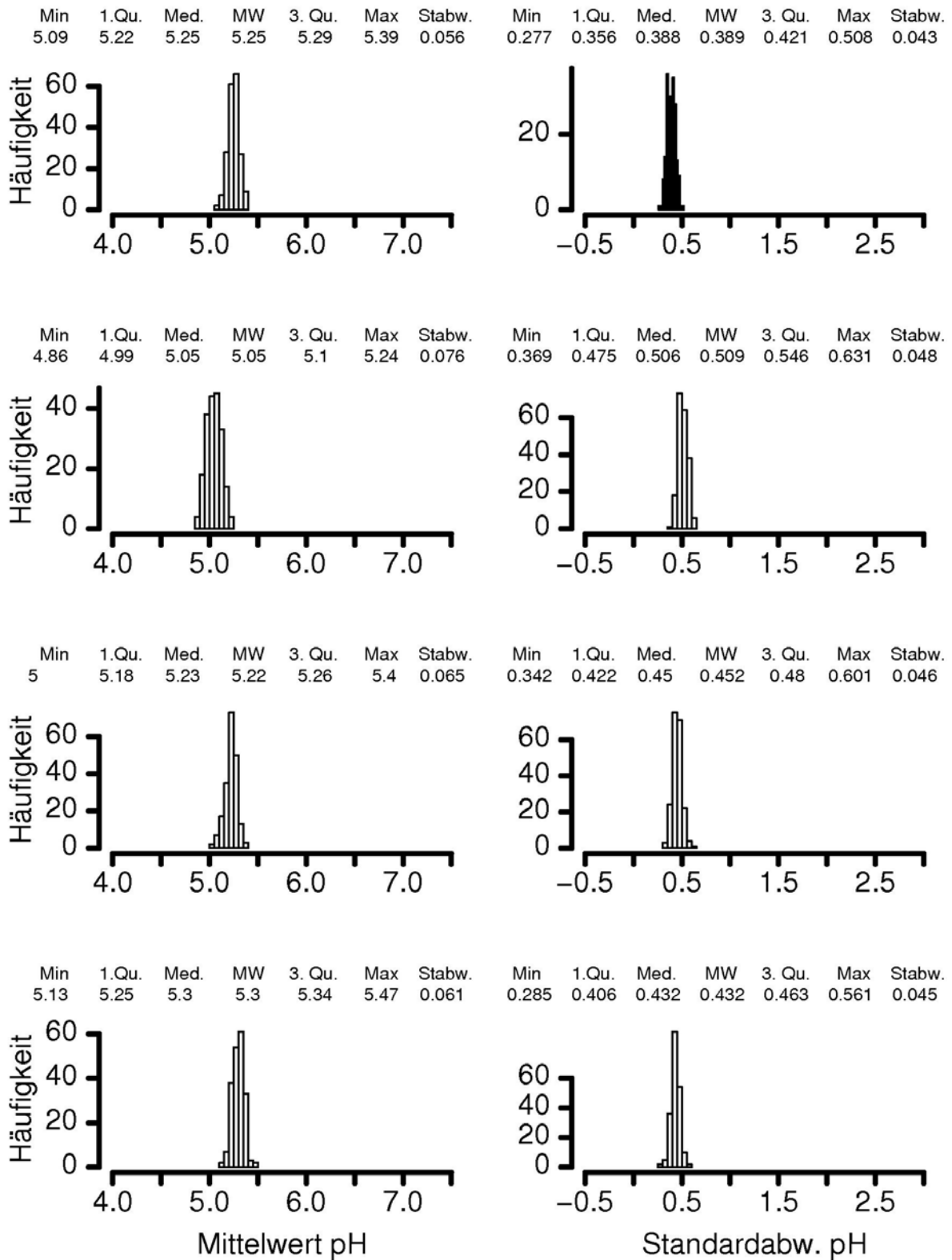


Abb. A1-1: Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von pH für die ersten 4 Tiefen (0-30, 30-40, 40-50 und 50-60 cm - von oben nach unten) des vorgegebenen Profils (Stichprobenumfang: 48)

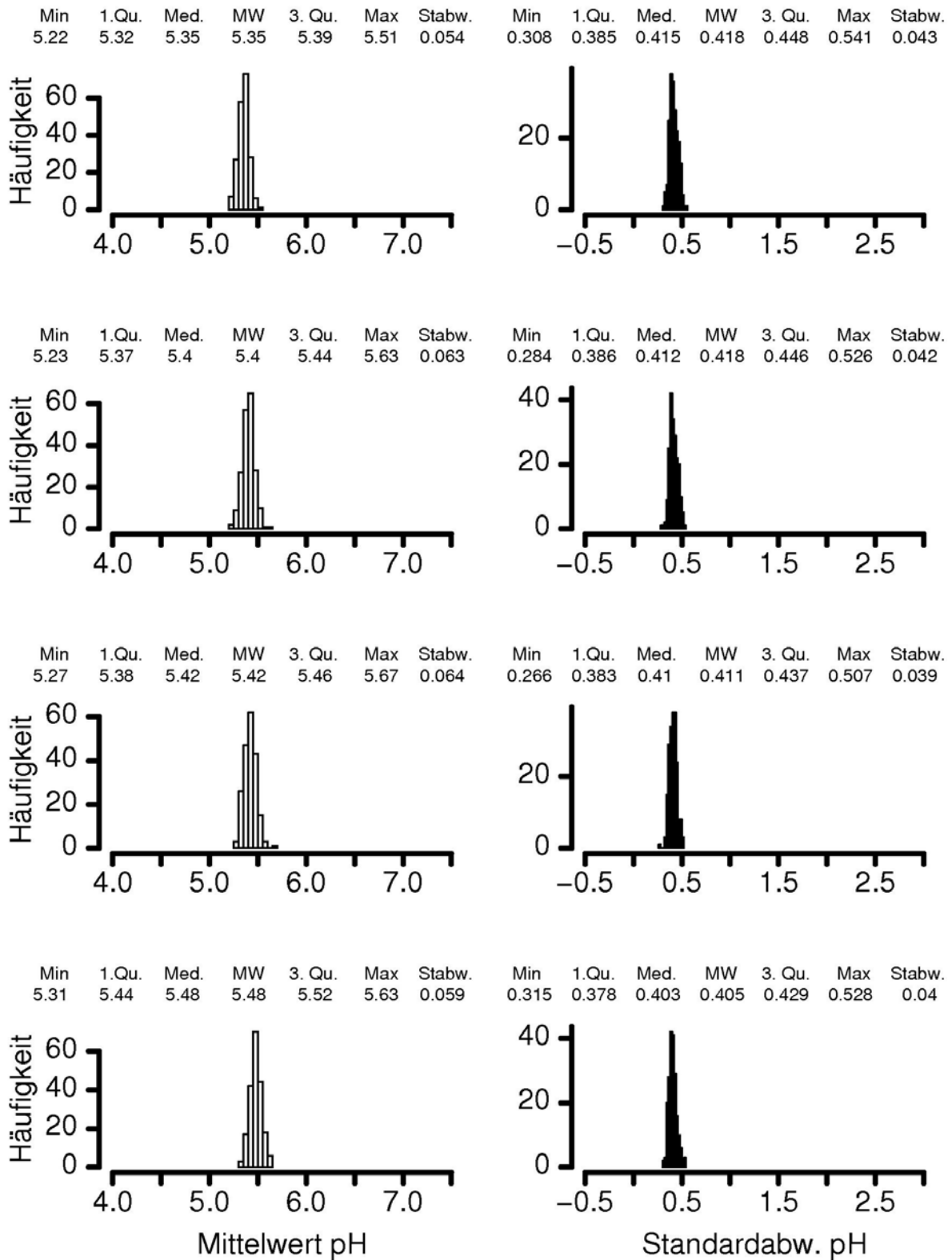


Abb. A1-2: Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von pH für die 5. bis 8. Tiefe (60–70, 70–80, 80–90 und 90–100 cm – von oben nach unten) des vorgegebenen Profils (Stichprobenumfang: 48)

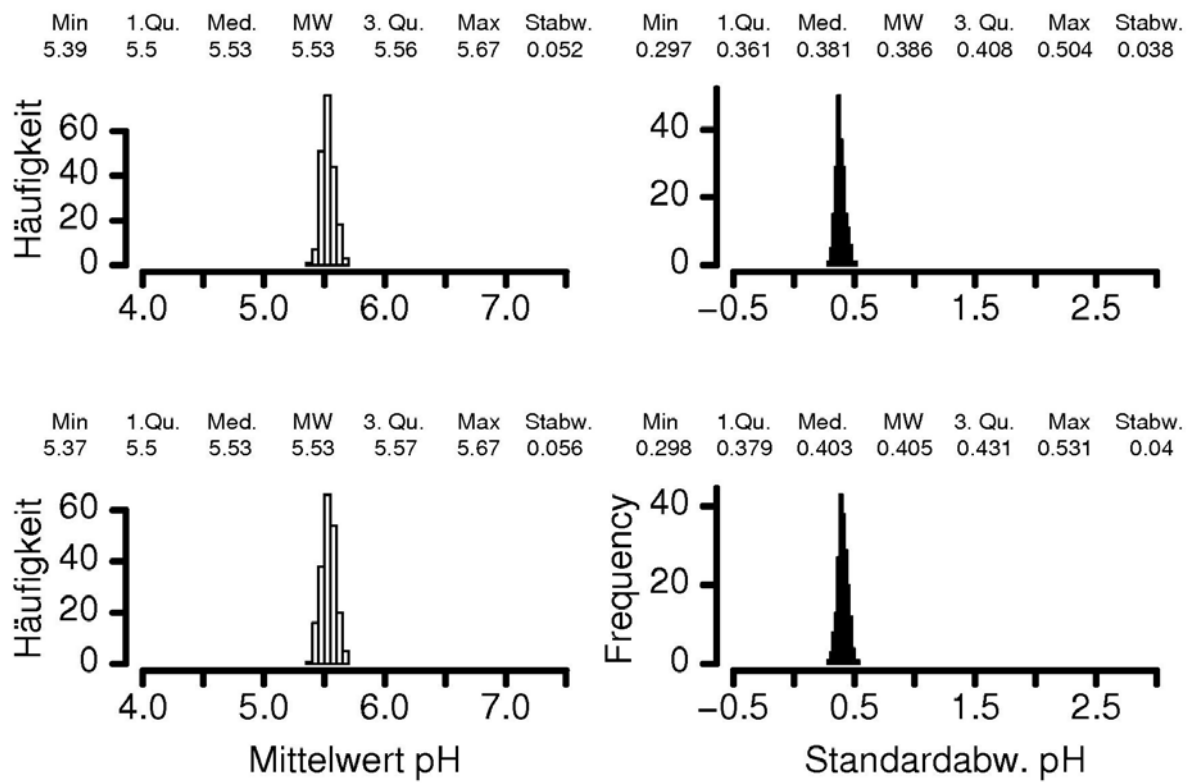


Abb. A1-3: Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von pH für die 9. bis 10. Tiefe (100-110 und 110-120 cm – von oben nach unten) des vorgegebenen Profils (Stichprobenumfang: 48)

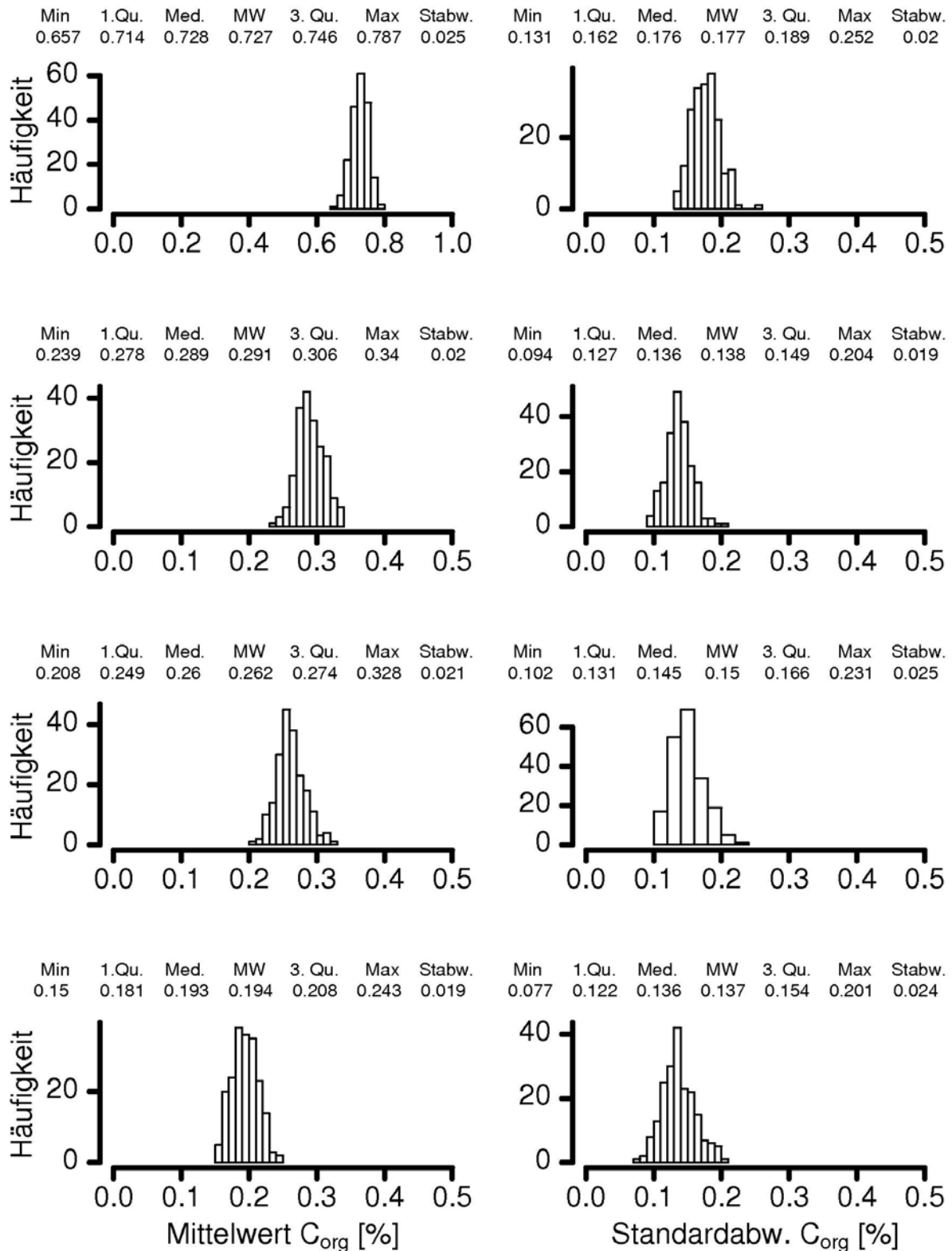


Abb. A1-4: Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von C<sub>org</sub> für die ersten 4 Tiefen (0–30, 30–40, 40–50 und 50–60 cm - von oben nach unten) des vorgegebenen Profils (Stichprobenumfang: 48)

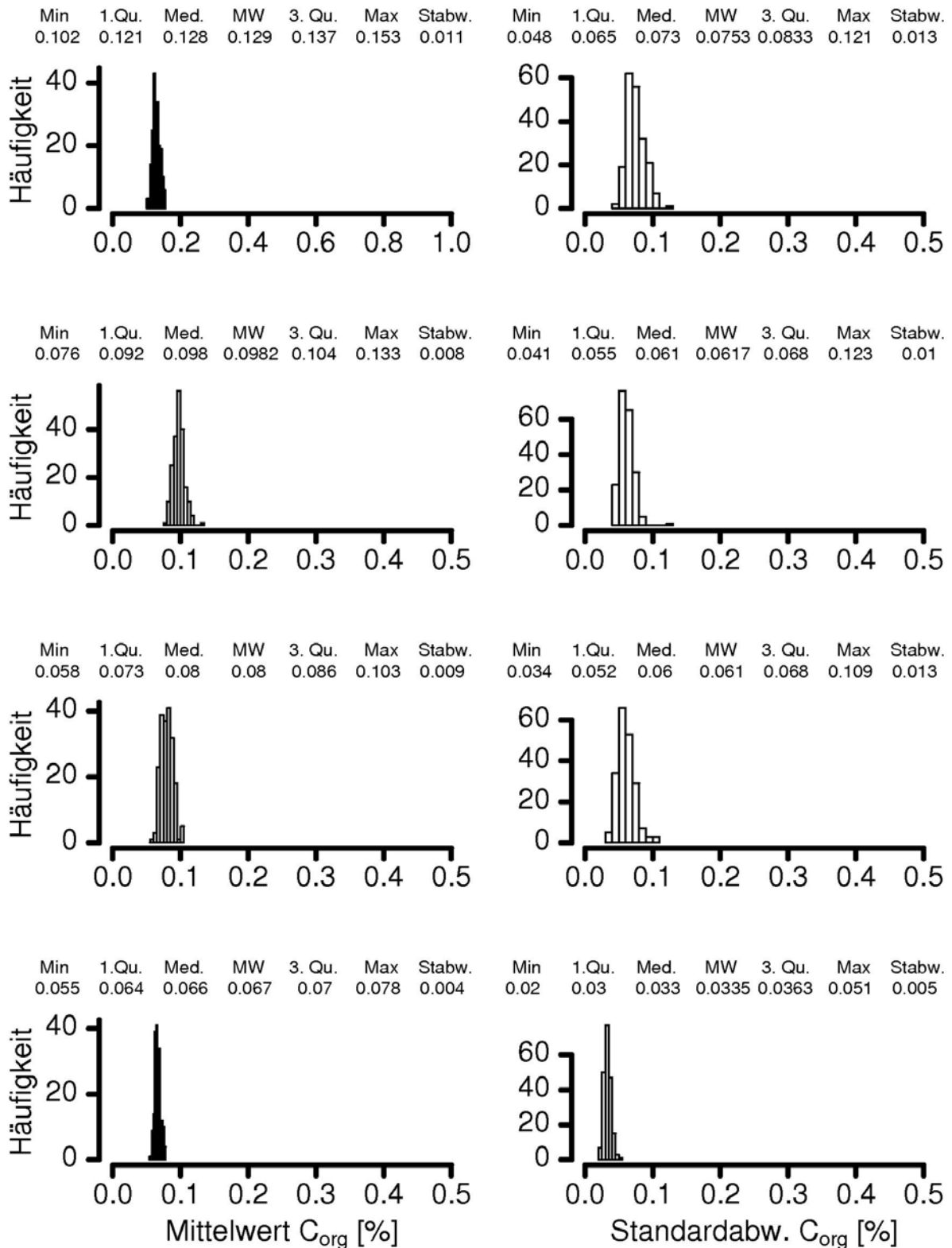


Abb. A1-5: Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von  $C_{org}$  für die 5. bis 8. Tiefe (60–70, 70–80, 80–90 und 90–100 cm – von oben nach unten) des vorgegebenen Profils (Stichprobenumfang: 48)



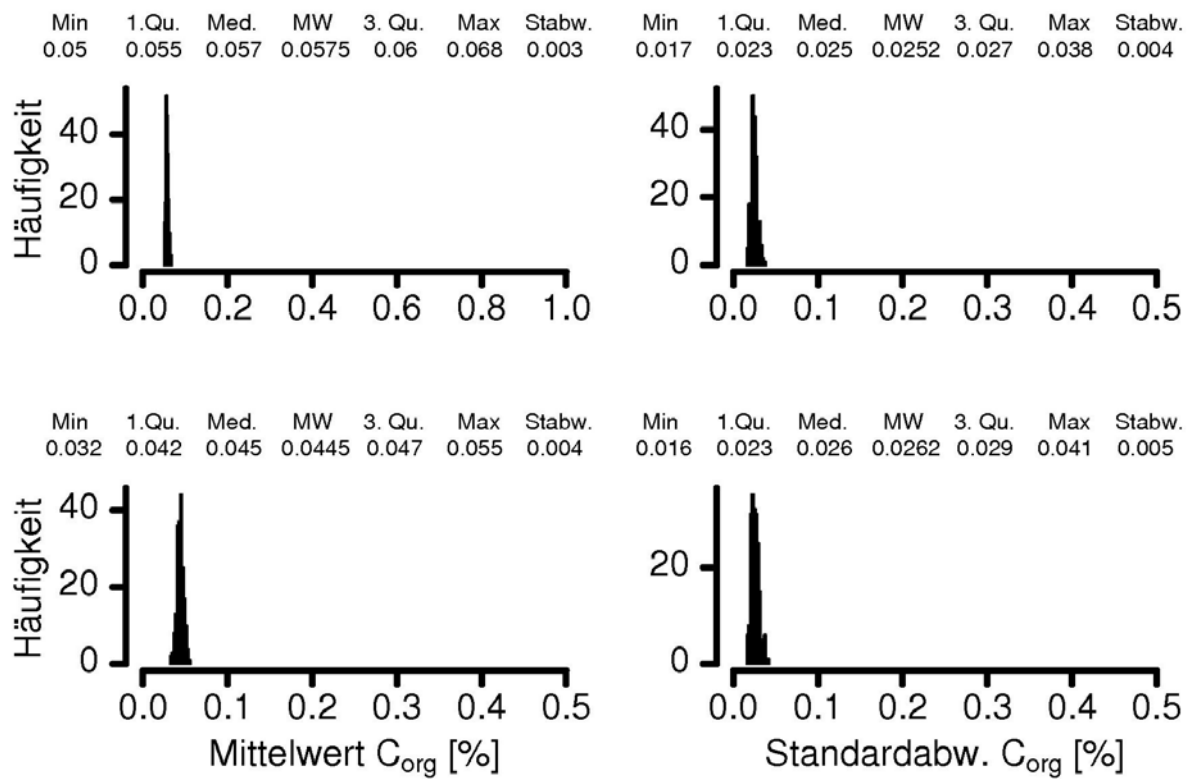


Abb. A1-6: Mittels Bootstrapsampling berechneten Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von  $C_{org}$  für die 9. bis 10. Tiefe (100-110 und 110-120 cm – von oben nach unten) des vorgegebenen Profils (Stichprobenumfang: 48)

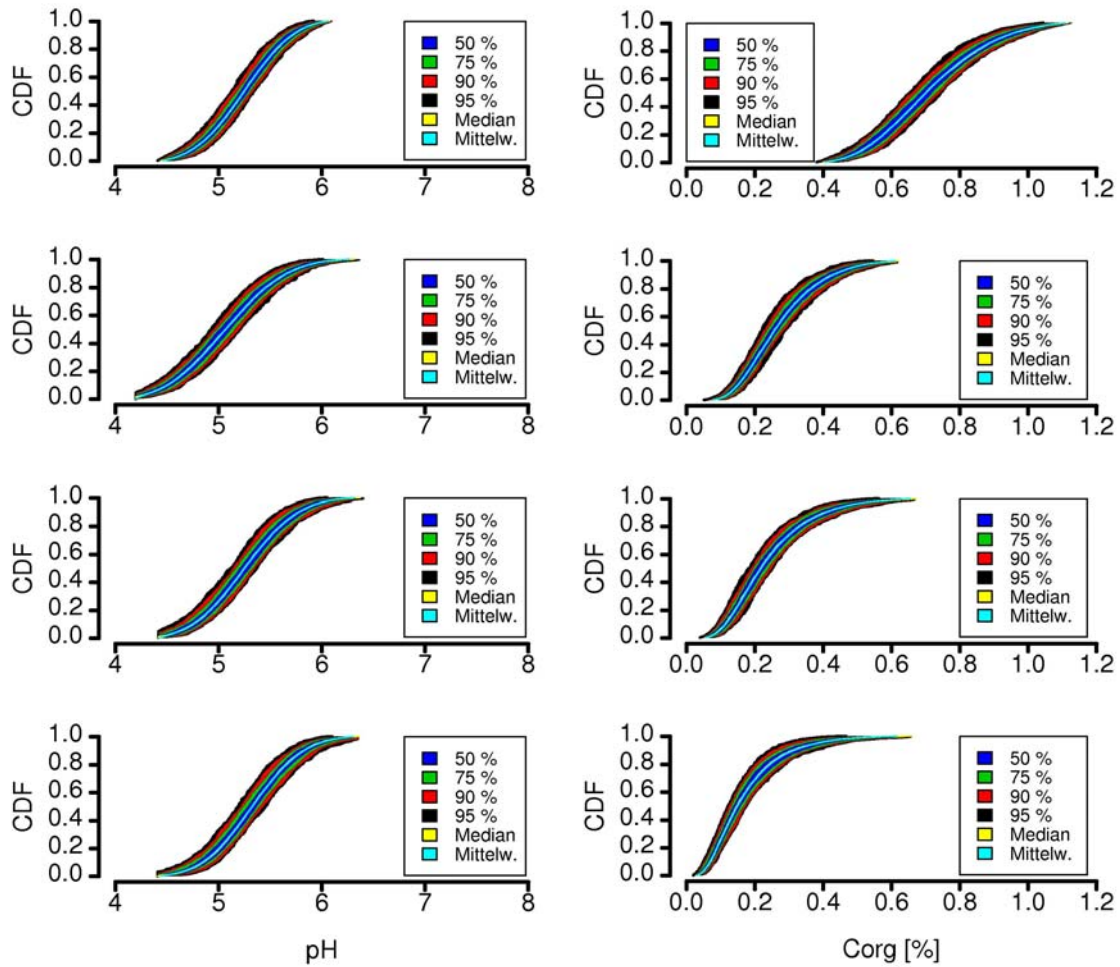


Abb. A1-7: Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten pH- und  $C_{org}$ -Werte für die ersten 4 Tiefen (0–30, 30–40, 40–50 und 50–60 cm), von oben nach unten mit zunehmender Horizonttiefe.

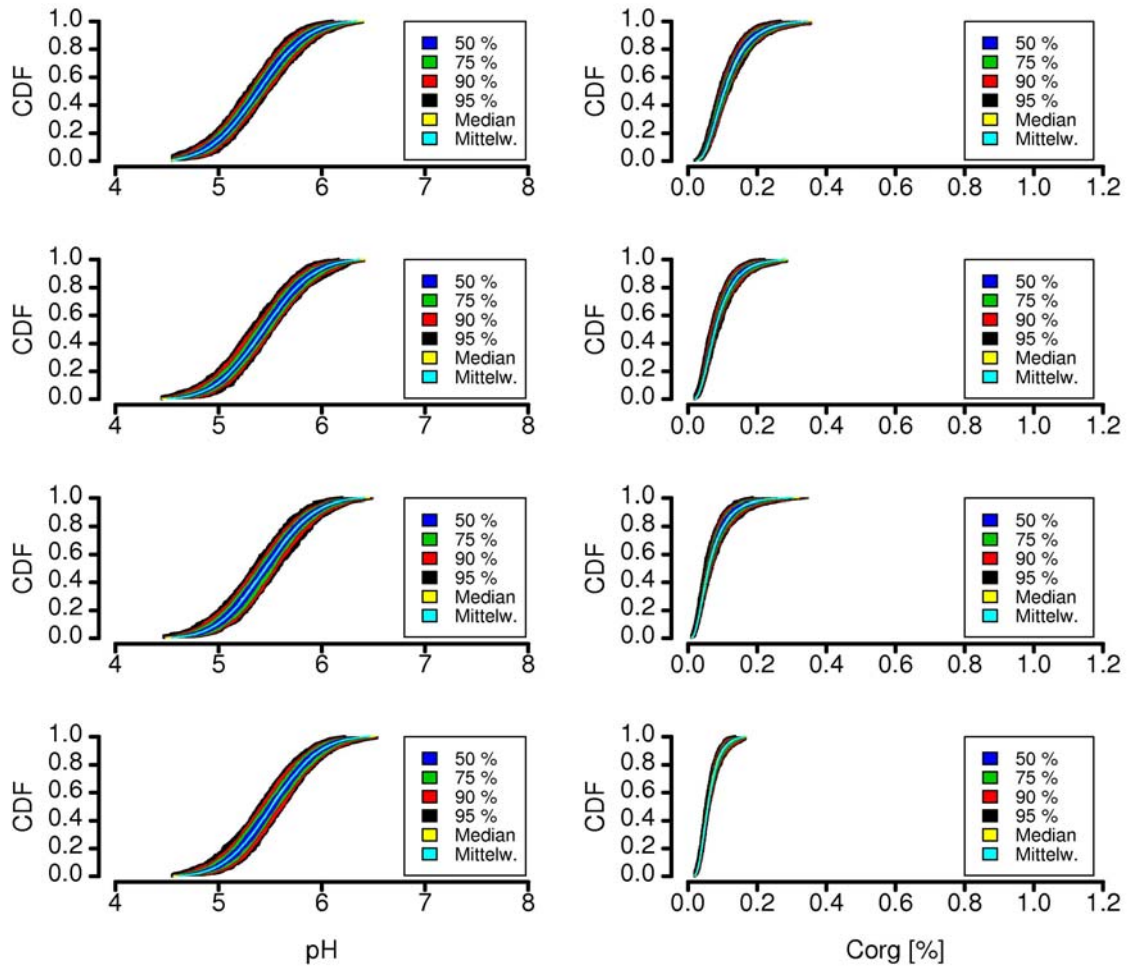


Abb. A1-8: Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten pH- und  $C_{org}$ -Werte für die die 5. bis 8. Tiefe (60–70, 70–80, 80–90 und 90–100 cm), von oben nach unten mit zunehmender Horizonttiefe.

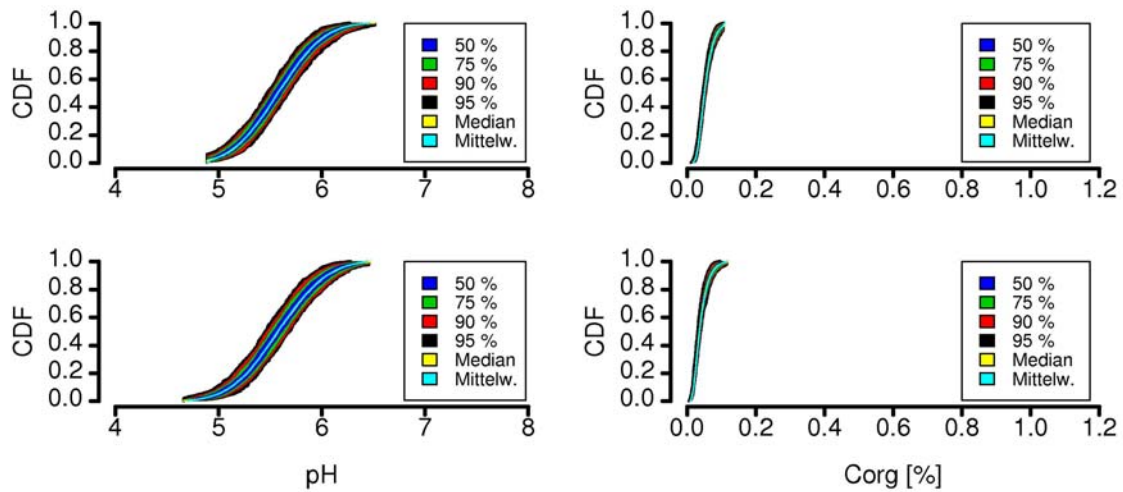


Abb. A1-9: Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten pH- und  $C_{org}$ -Werte für die 9. bis 10. Tiefe (100-110 und 110-120 cm), von oben nach unten mit zunehmender Horizonttiefe.

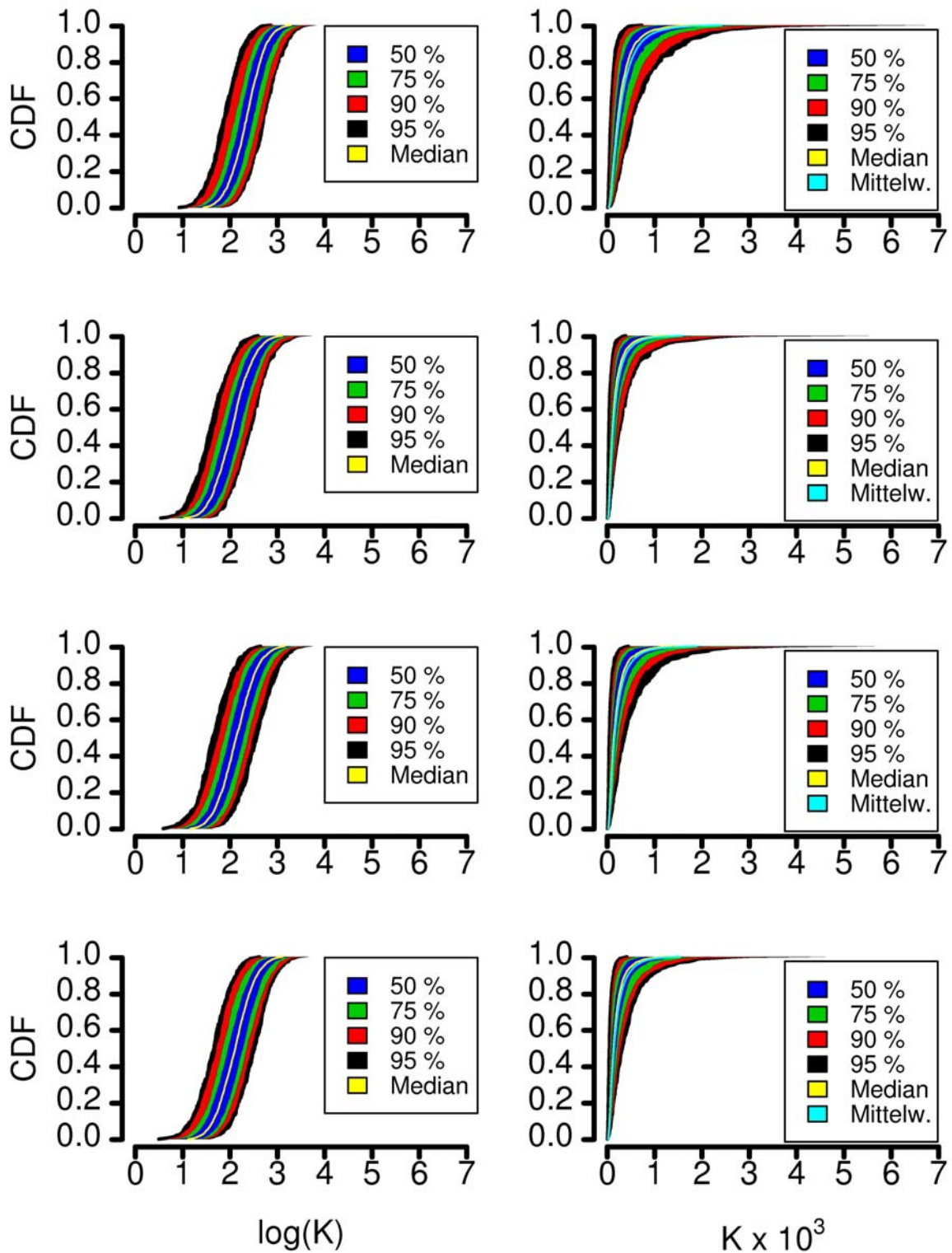


Abb. A1-10: Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten  $K$ -Werte (als  $\log(K)$  bzw. als  $K$ -Wert) für die ersten 4 Tiefen (0–30, 30–40, 40–50 und 50–60 cm), von oben nach unten mit zunehmender Tiefe

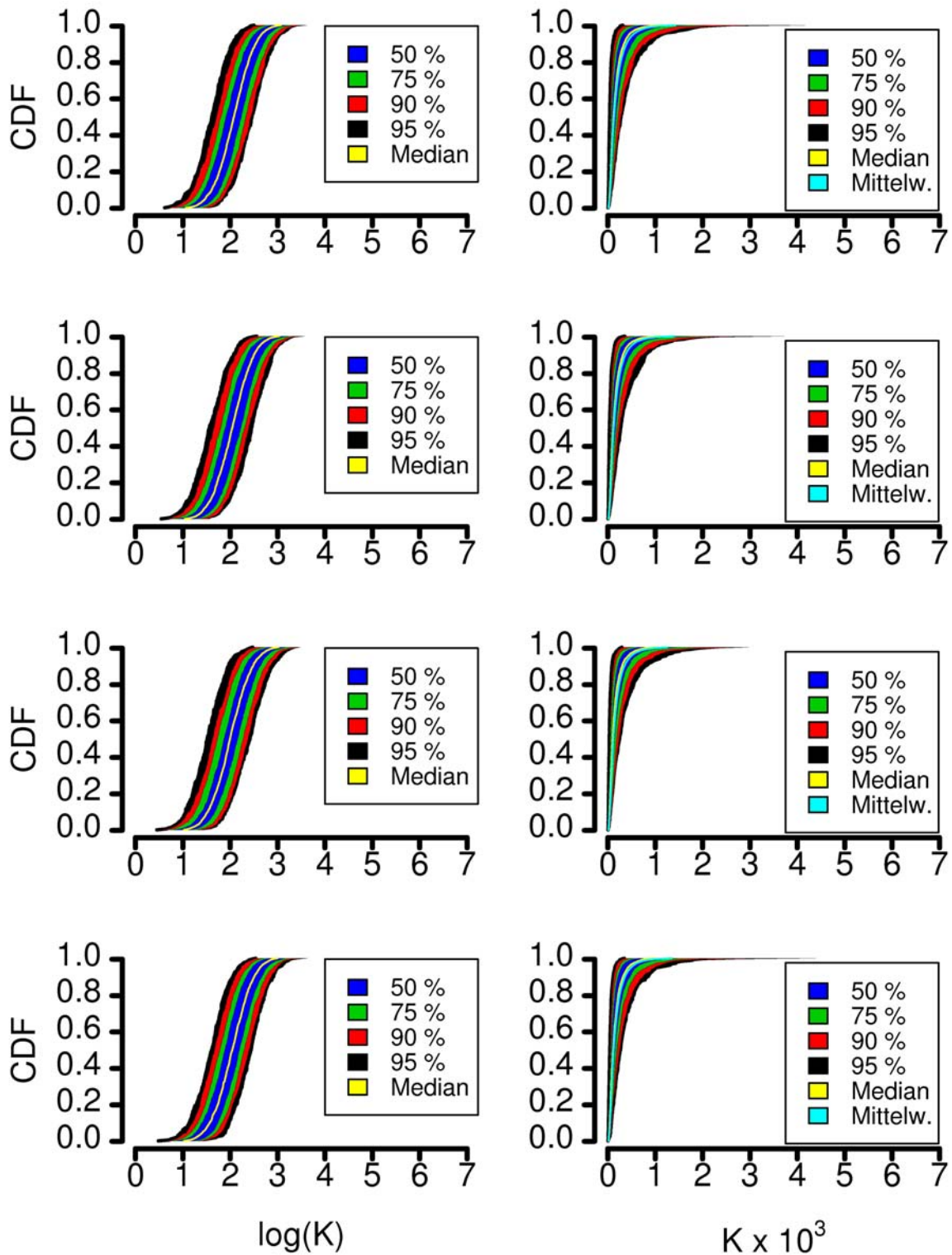


Abb. A1-11: Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten  $K$ -Werte (als  $\log(K)$  bzw. als  $K$ -Wert) für die die 5. bis 8. Tiefe (60–70, 70-80, 80-90 und 90-100 cm), von oben nach unten mit zunehmender Tiefe



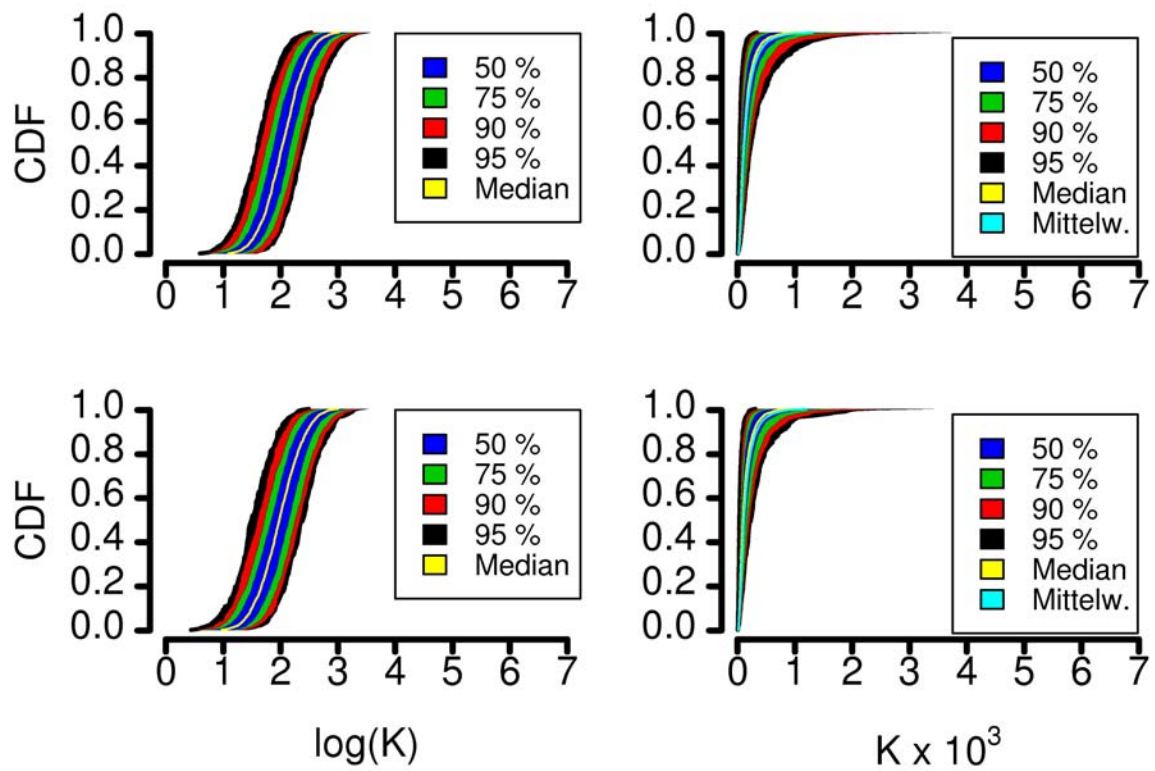


Abb. A1-12: Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten  $K$ -Werte (als  $\log(K)$  bzw als  $K$ -Wert) für die die 9. bis 10. Tiefe (100-110 und 110-120 cm), von oben nach unten mit zunehmender Tiefe

## **Anlage A2**

Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen sowie kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen und Konfidenzbänder der sorptionsbestimmenden Bodenkenngrößen für einen Standort im Umfeld der Metallhütte Nordenham



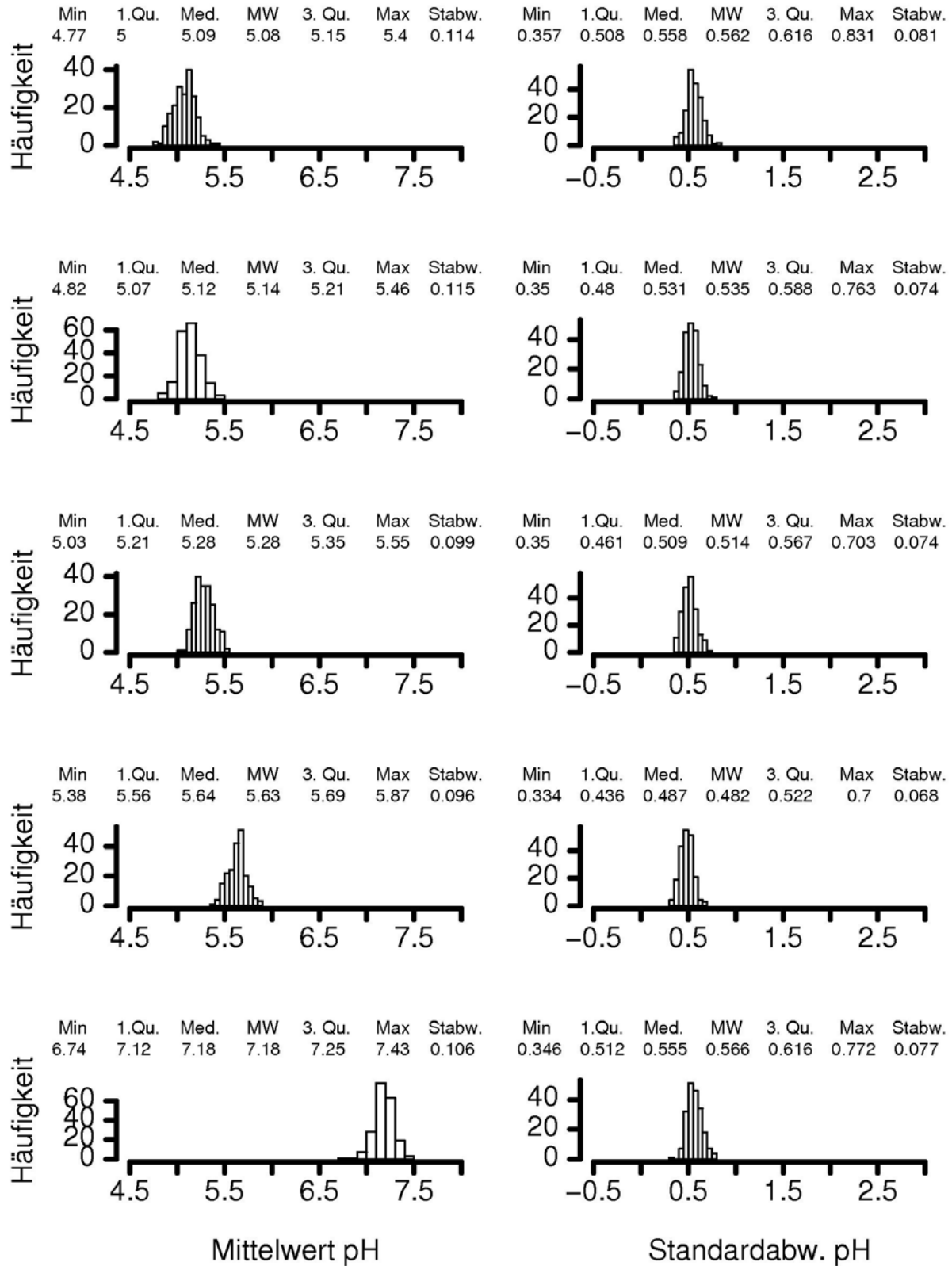


Abb. A2-1: Mittels Bootstrapsampling berechnete Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von pH für die 5 Tiefenstufen (0-5, 5-10, 10-20, 20-40 und 40-80 cm - von oben nach unten) des vorgegebenen Profils (Stichprobenumfang: 25)

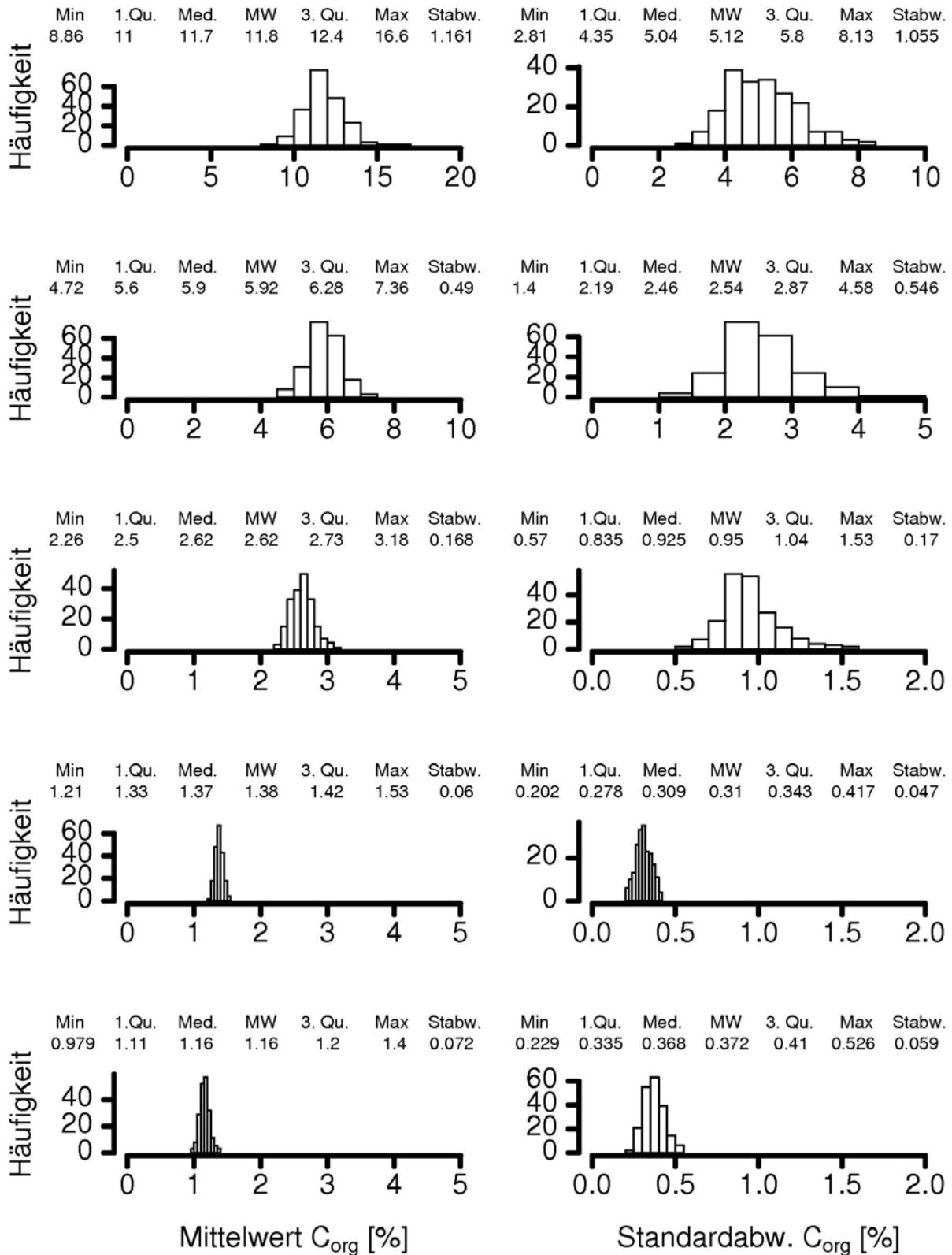


Abb. A2-2: Mittels Bootstrapsampling berechnete Histogramme der Mittelwerte und Standardabweichungen von C<sub>org</sub> für die 5 Tiefenstufen (0–5, 5–10, 10–20, 20–40 und 40–80 cm - von oben nach unten) des vorgegebenen Profils (Stichprobenumfang: 25)

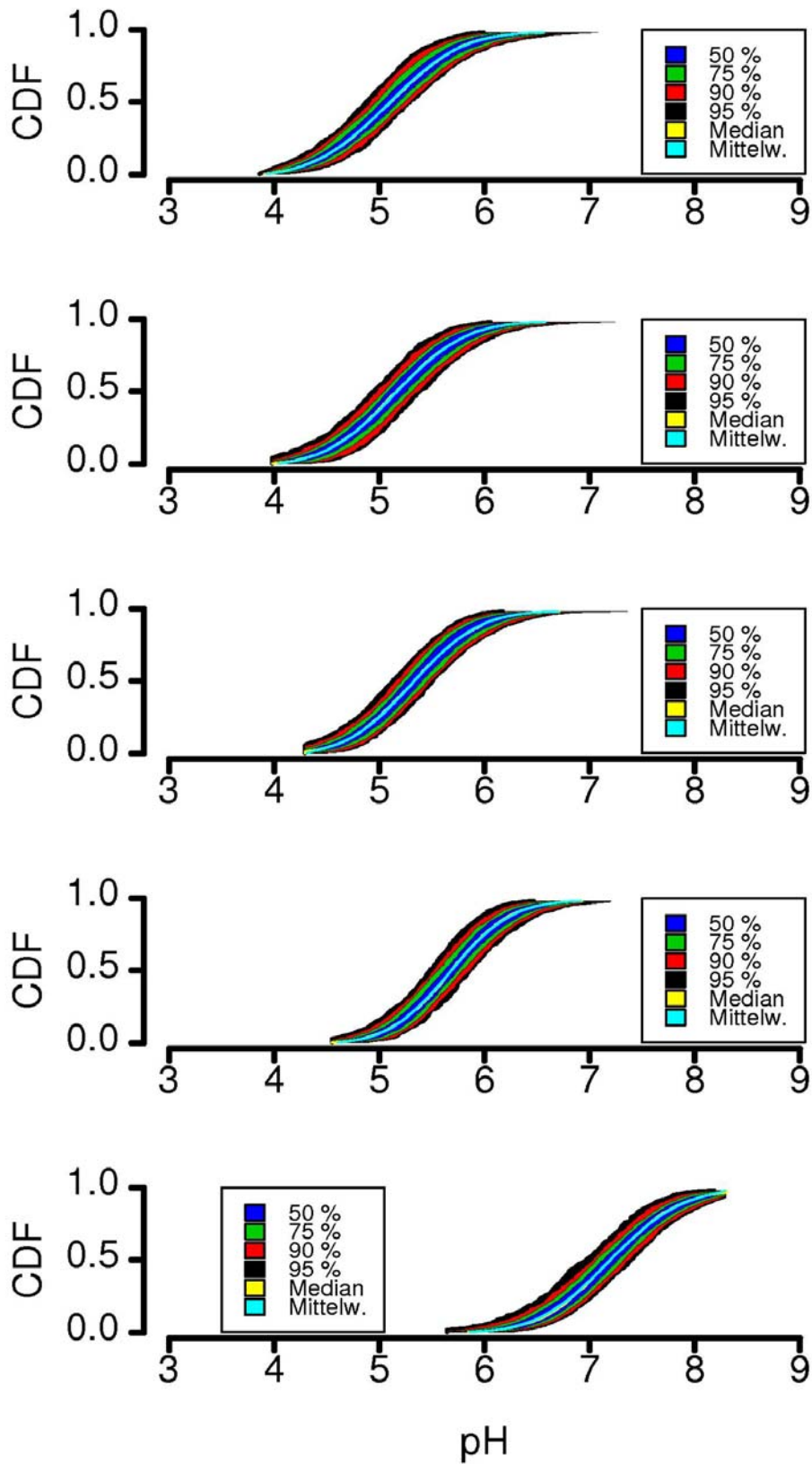


Abb. A2-3: Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten pH-Werte für die 5 Tiefenstufen (0–5, 5–10, 10–20, 20–40 und 40–80 cm - von oben nach unten)

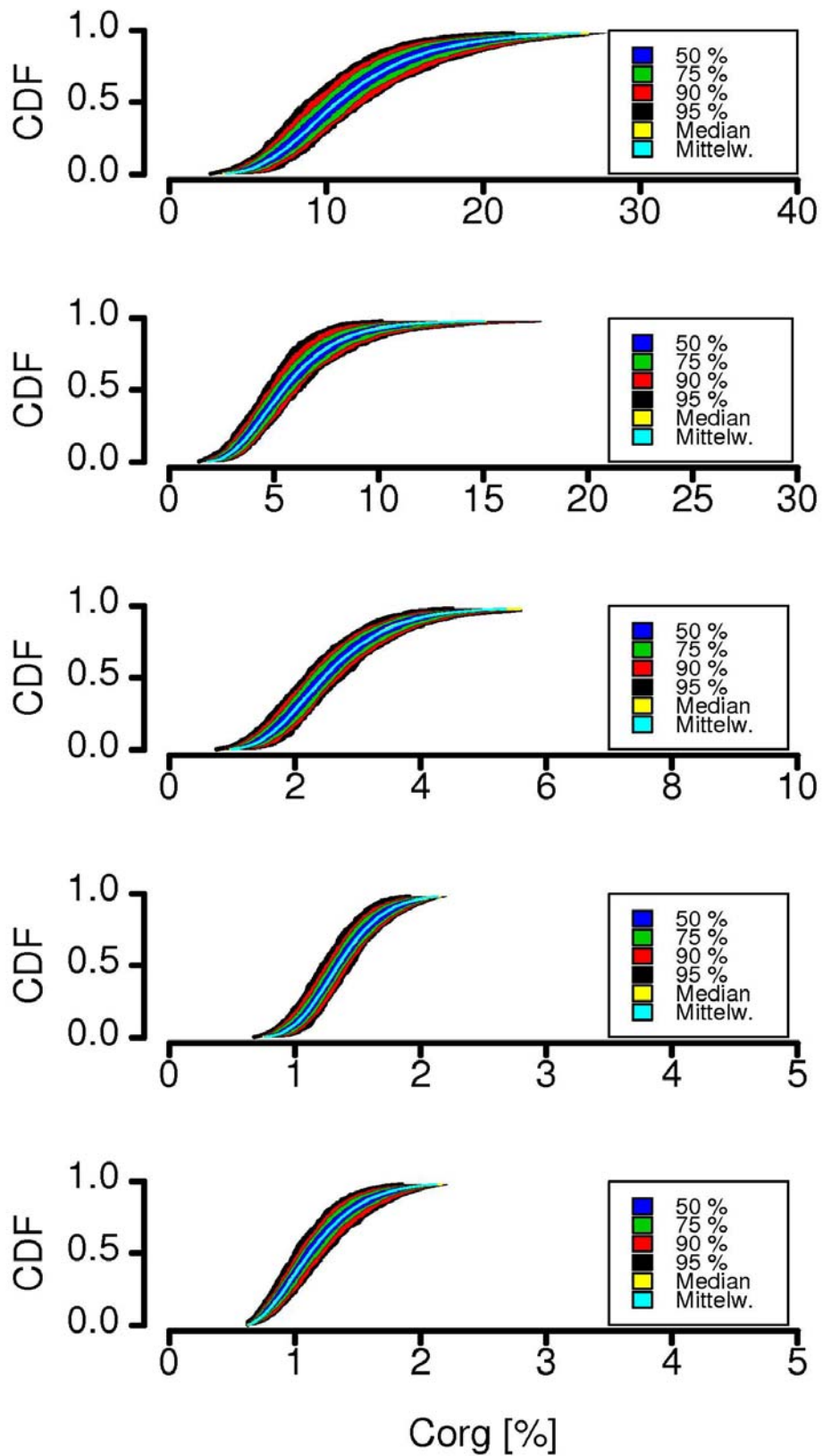


Abb. A2-4: Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen sowie Konfidenzbereiche der generierten und  $C_{org}$ -Werte für die 5 Tiefenstufen (0-5, 5-10, 10-20, 20-40 und 40-80 cm - von oben nach unten)

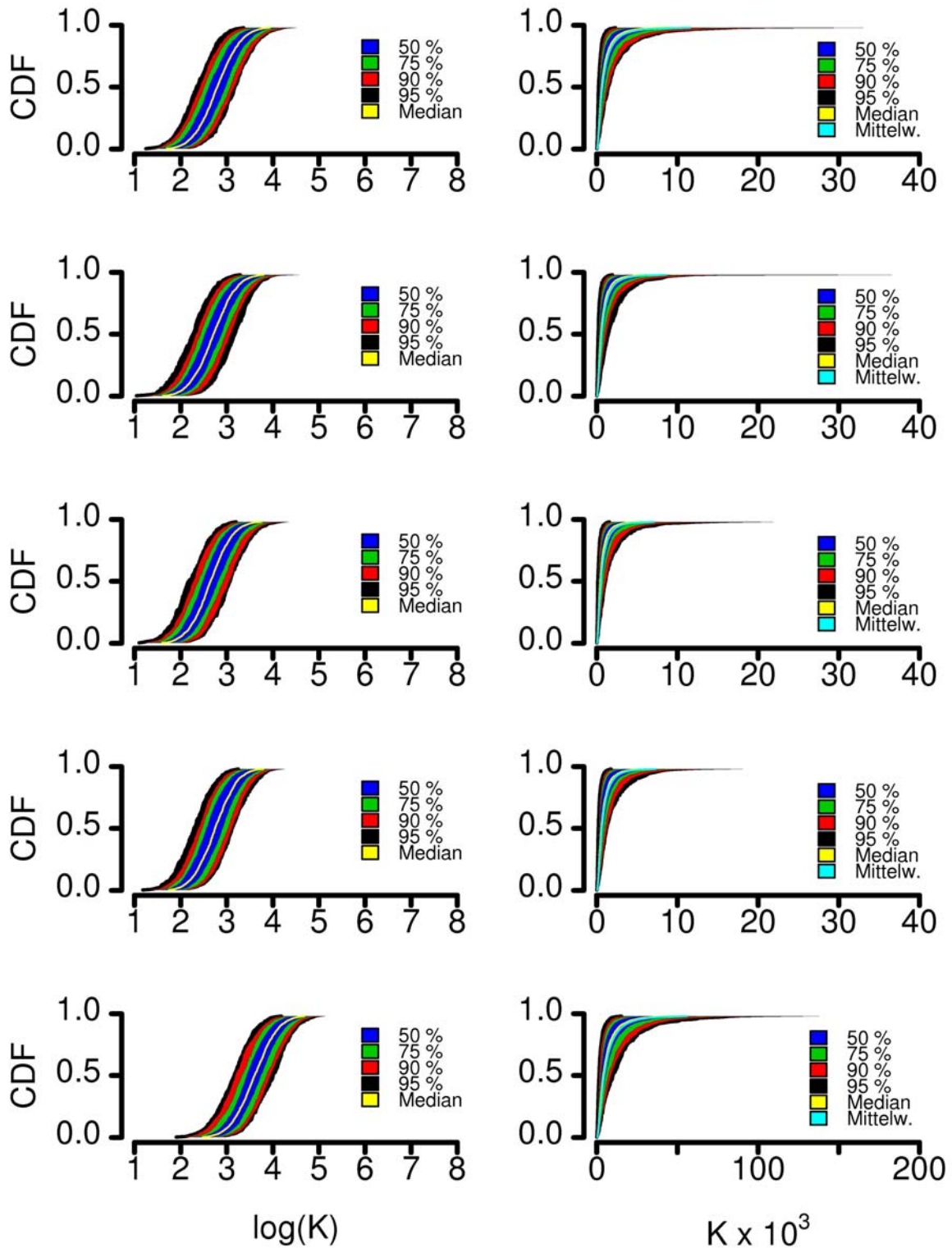


Abb. A2-5: Kumulative Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (CDF) sowie Konfidenzbereiche der generierten  $K$ -Werte (als  $\log(K)$  bzw als  $K$ -Wert) für die 5 Tiefenstufen (0-5, 5-10, 10-20, 20-40 und 40-80 cm - von oben nach unten)