

# Bindungsformen von Schwermetallen in Bagger Schlamm

## Chemical forms of heavy metals in dredged material

Ulrich Förstner und Wolfgang Calmano\*

### Summary

For the assessment of the environmental compatibility of dredged materials contaminated by heavy metals, a six-stage chemical leaching process was developed that avoids some inadequacies of earlier experiments. Investigations of dredged sludge from Rotterdam Harbour, from the Weser River Estuary and from the middle course of the Neckar River show that the cation exchangeable metal portion is significant only for cadmium and that the highest enrichment of metals occurs either in easily reducible or carbonate-associated forms (zinc and cadmium) or in moderately reducible phases (copper and lead). In contrast to the dredged material samples, sewage sludge shows markedly higher contents of cadmium, copper and lead bound on organic phases. Generally the availability for short- and middle-term chemical processes or for biogenic uptake increases with intensity of anthropogenic metal input. However, this trend is superposed by effects that are specific to the element in question, the type of soil and the organism species. A uniform assessment model can therefore not yet be established on the basis of extraction chemical data.

### Zusammenfassung

Für die Beurteilung der Umweltverträglichkeit von schwermetallkontaminiertem Baggergut wurde eine sechsstufige chemische Auslaugungssequenz entwickelt, die einige der Unzulänglichkeiten früherer Experimente vermeidet. Untersuchungen an Bagger Schlamm aus dem Hafen von Rotterdam, aus dem Weser-Ästuar und vom mittleren Neckar zeigen, daß der austauschbare Anteil bei den untersuchten Metallen nur für Cadmium von Bedeutung ist und die stärksten Anreicherungen von Metallen entweder in leicht reduzierbaren bzw. carbonatischen Bindungsformen (Zink und Cadmium) oder in mäßig reduzierbaren Phasen (Kupfer und Blei) auftreten. Im Vergleich zu den Baggergutproben finden sich in Klärschlamm deutlich höhere Gehalte von Cadmium, Kupfer und Blei an organische Phasen gebunden. Generell nimmt mit der Intensität des anthropogenen Metalleintrags die Verfügbarkeit für kurz- bis mittelfristige chemische Umsetzungen bzw. für die biogene Aufnahme zu, doch wird dieser Trend durch element-, boden- und organismenspezifische Effekte überlagert. Ein einheitliches Bewertungsschema läßt sich deshalb aufgrund der extraktionschemischen Daten bisher noch nicht aufstellen.

## 1 Einleitung

Der „Memory“-Effekt von Gewässerablagerungen macht es möglich, Substanzen mit einer stärkeren Neigung zur Feststoffbindung noch nachträglich auf Herkunft und Verbreitung hin zu verfolgen. Sedimentuntersuchungen werden deshalb zunehmend in umweltrechtlichen Beweissicherungsverfahren [1], für die Auswahl kritischer Probenentnahmestellen für gezielte Wasseruntersuchungen und für die Analyse der zeitlichen Entwicklung einer Schadstoffabgabe (vorteilhaft an datierten Sedimentkernen [2]) eingesetzt.

\* Prof. Dr. U. Förstner, Dr. W. Calmano, Technische Universität Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Umweltschutztechnik, Eissendorfer Straße 38 (Technikum), D-2100 Hamburg 90.

Noch größeres Interesse findet in der gewässerkundlichen Praxis die Frage nach der Umweltverträglichkeit schadstoffbelasteter Feststoffe [3]. Der starke Anfall an kontaminiertem Baggerschlamm bei einem Mangel an geeigneten Ablagerungsflächen hat die Kosten für eine umweltgerechte Beseitigung dieser Stoffe enorm verteuert und schafft in einigen Regionen, z. B. in den Hafengebieten von Rotterdam [4] und Hamburg [5], an der Unterweser [6] und am mittleren Neckar [7] vorrangige Umweltprobleme. Insbesondere die in vielen Schlämmen auftretenden hohen Cadmiumkonzentrationen [8] verbieten eine unkontrollierte Deponierung oder gar eine Verwendung in der Landwirtschaft; auch eine Verklappung im Meer stellt keine Lösung des Problems dar, sondern führt lediglich zu einer Verlagerung der Problematik in andere, nicht minder schützenswerte Umweltbereiche [9].

## 2 Problemstellung

Für die Bewertung der Umweltverträglichkeit metallkontaminierter Schlämme [10] interessieren alle potentiellen Freisetzungsprozesse, die sich vor allem in folgenden Bereichen abspielen können:

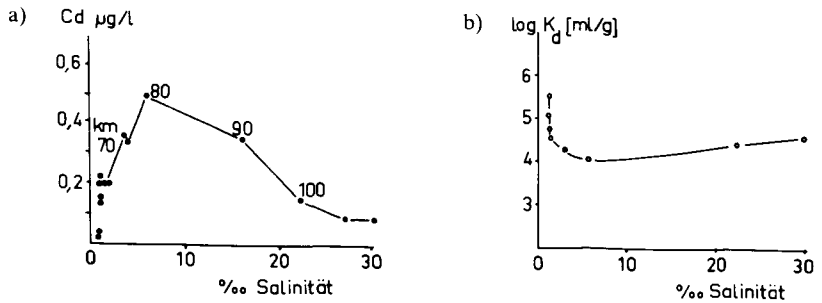
- unter dem Einfluß saurer Wässer, lokal aus Minenabwässern, überregional – in carbonatäreren Regionen – durch saure Niederschläge;
- bei der Oxidation sulfidischer Anteile im Bereich der Landdeponie reduzierter Schlämme;
- durch natürliche und synthetische organische Komplexbildner (die möglichen Auswirkungen eines Einsatzes von Nitrilotriacetat als Waschmittelphosphat-Ersatzstoff werden z. Z. in einem Arbeitskreis der Fachgruppe Wasserchemie diskutiert);
- unter dem Einfluß höherer Salzgehalte in Ästuargebieten.

**Tabelle 1.** Metallfreisetzung in Laborexperimenten [4]: Versuche mit anoxischem Flußsediment aus dem Hafen von Rotterdam. Die Prozentzahlen mit Minusvorzeichen geben eine zusätzliche Adsorption von Metallen aus der Lösungsphase an.

	Cd	Zn	Cu	Ni	Pb
Meerwasser	49	2.2	2.0	2.5	0.1 %
Flußwasser	1	-0.8	0.9	-2.0	±0 %

Für den Problembereich „Flußmündungen und Randmeere“ liegen erste Daten vor, die Hinweise auf eine ausgeprägte Freisetzung von Cadmium – vermutlich durch anorganische Komplexierung mit Chlorid-Ionen – geben. Tabelle 1 stellt die Untersuchungsergebnisse einer holländischen Arbeitsgruppe [4] dar. Anoxische Sedimente aus dem Niederrhein wurden mit sauerstoffreichen Lösungen in Kontakt gebracht. Während durch Flußwasser keine wesentlichen Remobilisierungseffekte erzielt wurden (die negativen Vorzeichen zei-

gen sogar eine zusätzliche Adsorption von gelösten Anteilen an den Feststoffen an), setzt Meerwasser nahezu die Hälfte des feststoffgebundenen Cadmiums frei. Bild 1 gibt die Ergebnisse von Feldbeobachtungen aus dem Weser-Ästuar wieder [11]. Mit dem Anstieg der Salzgehalte im Ästuarlängsprofil nehmen auch die gelösten Cadmiumgehalte zu. Im äußeren Flußmündungsbereich findet wieder eine Abnahme der Cadmium-Konzentrationen statt; die Frage, ob dieser Effekt auf die Verdünnung mit dem noch relativ „sauberen“ Meerwasser oder auf eine Wiederadsorption (bzw. Ausfällung) von gelöstem Cadmium zurückzuführen ist, kann aus diesen Daten nicht beantwortet werden.



**Bild 1.** Cadmium-Freisetzung im Weser-Ästuar [11]: a) Cadmiumkonzentrationen (in µg/l) in Abhängigkeit von der Salinität (Kilometer-Angaben Unterweser unterhalb Bremen). b) Cadmiumverteilung zwischen Feststoffen und Lösung in Abhängigkeit vom Salzgehalt –  $K_d$  = Verteilungskoeffizient [ $\mu\text{g Cd/g Feststoff}$ :  $\mu\text{g Cd/ml Lösung}$ ].

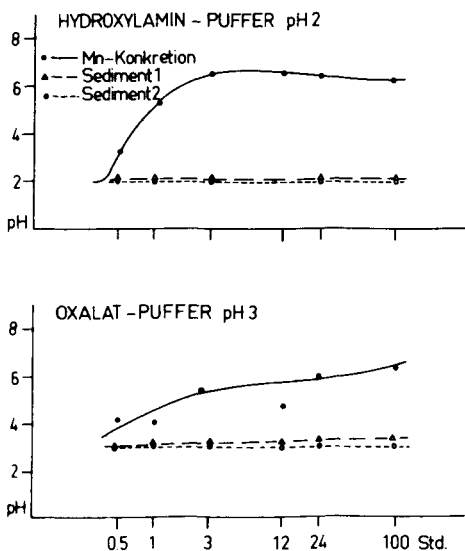
Die Schwierigkeit bei der Bewertung der Umweltverträglichkeit von Bagger Schlamm liegt zunächst darin, daß die verschiedenen Freisetzungsvorgänge nicht durch eine einzige Maßzahl zu beschreiben sind. Bestimmte Umweltbedingungen, z. B. das Verhalten der Schlamme in Flußmündungsregionen, können gezielt simuliert werden; für eine generelle Abschätzung der Mobilität sind Elutions-Testverfahren vorgeschlagen worden [12, 13]. Damit lassen sich relativ typische Vorgänge erfassen, insbesondere im Hinblick auf die unmittelbaren Effekte im Gewässer. Für eine weiterreichende Beurteilung des gesamten Schad- oder Nährstoffpotentials in einem Bagger Schlamm erscheint es zweckmäßiger, alle jene Phasen und Komponenten zu erfassen, die an kurz- oder mittelfristigen chemischen Umsetzungen teilnehmen können und damit „biologisch verfügbar“ sind. In diesem Bereich ist seit Mitte der siebziger Jahre eine Vielzahl von Versuchen angestellt worden, mit Hilfe von Einzelnextraktionen oder Auslaugungs-Sequenzen die relative Bindungsfestigkeit der einzelnen Feststoffkomponenten abzuschätzen. Diese Methoden basieren auf früheren Erfahrungen in der Bodenkunde [14], mit dem Unterschied, daß nun ein stärkerer Bezug auf die Bindungsphasen angestrebt wird. Dabei sollten zunächst vier Gruppen von Bindungsformen unterschieden werden [15]: Austauschbare Kationen, Fällungs- und Mitfällungsprodukte, organisch gebundene Metalle und eine Residualfraktion, die im wesentlichen aus chemisch inertem Gesteinsabrieb besteht. Im weiteren Verlauf wurden die Extraktionsverfahren vor allem für eine Differenzierung der autochthonen Fällungspro-

dukte ausgebaut, besonders im Hinblick auf die reduzierbaren Komponenten, bei denen die Oxide und Hydroxide von Mangan und Eisen eine wichtige Rolle als Trägersubstanzen für andere Spurenmetalle spielen [16].

### 3 Methoden

In Anbetracht der teilweise unkritischen Anwendung der Extraktionsverfahren sollen zunächst einige Schwierigkeiten und Einschränkungen aufgezählt werden, die bei einem Routine-Einsatz zu berücksichtigen sind:

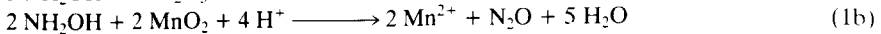
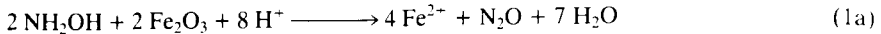
- Die meisten Auslaugungsschritte sind weder „selektiv“ noch phasenspezifisch, wie vielfach behauptet wird. Es handelt sich vielmehr um operationell definierte Gruppen von Komponenten, die intern sehr unterschiedliche Bindungsphasen für die Einzellelemente aufweisen können. Relativ gut definiert scheinen die carbonatgebundenen und leicht reduzierbaren Metallanteile zu sein, wie durch Experimente mit Einzelphasen nachgewiesen wurde [16, 17]; besonders schlecht definiert sind die kationenaustauschbaren und organisch gebundenen Metallanteile [18, 19].
- Die Reaktionen werden beeinflusst durch die Zeitdauer der Versuche (Schüttelzeiten) und insbesondere durch das Verhältnis von Feststoffeinwaage und Lösungsmittelmenge. Versuche an Tiefsee-Sedimenten und Mn/Fe-Konkretionen (Bild 2 [16]) haben gezeigt, daß ein hoher Feststoffanteil bei gleichzeitig verringerter Pufferkapazität der Lösung zu einer Überlastung der Systeme führen kann, die anhand des Verlaufs der pH-Kurve zu erkennen ist (Beispiele der Fe/Mn-Konkretionen in Bild 2). Der zeitliche Ablauf der pH-Bedingungen ist deshalb unbedingt zu kontrollieren. Einen besonders nachhaltigen Einfluß auf die pH-Bedingungen üben hohe Anteile an organischen Sub-



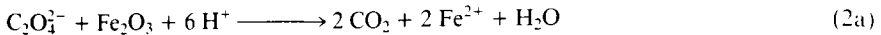
**Bild 2.** pH-Abhängigkeit sauer-reduzierender Extraktionsmittel von der Schüttelzeit bei hohen Feststoffeinwaagen (10 mg Feststoff/1 ml Lösungsmittel). Die Eisen- bzw. Mangangehalte in den Feststoffproben betragen 7,43 % (Fe) und 26,53 % (Mn) in der Mn/Fe-Konkretion, 6,13 % bzw. 4,24 % in Sediment 1 (rotbrauner Tiefseeton) und 5,20 % (Fe) bzw. 0,37 % (Mn) in Sediment 2 (SiO<sub>2</sub>-reiches Tiefsee-Sediment) [16].

- stanzen aus, die bei niedrigen pH-Werten bessere Sorbenten als mineralische Komponenten darstellen, während sie bei höheren pH-Werten zu einer verstärkten Freisetzung von Metallkomplexen führen [20]. Besonders kritisch sind Systeme mit hohen Carbonatgehalten.
- c) Bereits bei der Präparation der Proben können entscheidende Veränderungen auftreten, besonders bei reduzierten Sedimenten, deren sulfidische Komponenten teilweise rasch oxidieren [21, 22]; möglich erscheint auch eine Veränderung der kationenaustauschbaren Anteile im Verlauf der Probenaufbereitung bei der Trocknung oder bereits beim Einfrieren von Schlammproben durch Veränderung der Oberfläche.
  - d) Es können Sekundärprozesse einsetzen, die zu einer Wiederadsorption bzw. -ausfällung der gelösten Metallkomponenten an den suspendierten Schlammpartikeln führen. Ein kritischer Schritt ist vor allem die Behandlung mit Wasserstoffperoxid (organisch gebundene Metallanteile) [23].
  - e) Die Verwendung von Chloridverbindungen (z. B.  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{MgCl}_2$ ) zur Bestimmung der kationenaustauschbaren Metallkomponenten ergibt für einige Elemente spezifische Freisetzungseffekte, z. B. für Cadmium, durch die Bildung von löslichen Chloro-Komplexen. Experimente an kontaminierten Baggerschlämmen lassen die Verwendung von Ammoniumacetatlösungen ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) – bei einem definierten Feststoff/Lösungsmittelverhältnis von 1:20 – als geeigneten Kompromiß erscheinen [18].
  - f) Die Anwendung von verdünnten Natriumhydroxid- oder Natriumpyrophosphatlösungen zur Ermittlung der humatgebundenen Metalle, die auch von uns in früheren Experimenten durchgeführt wurde [24], ergibt einen Anfangs-pH-Wert von ca. 13, bei dem sich lösliche basische Salze bilden können. Dieser Extraktionsschritt kann deshalb keinesfalls vor der Bestimmung der reduzierbaren Komponenten eingesetzt werden. Günstiger für die Bestimmung der organisch gebundenen Metallanteile erscheint die Auslaugung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen, auch wenn in diesem Extrakt sowohl die reaktiveren Humat- und Fulvatanteile als auch die relativ fest im organischen Detritus inkorporierten Metalle enthalten sind [19].
  - g) Die Extraktion carbonatisch gebundener Metallanteile mittels saurer Kationenaustauscher-Harze [25] bringt bei stark organisch belasteten Schlämmen (vor allem bei hohen Anteilen von Abwasserpartikeln) Schwierigkeiten mit sich, vermutlich durch ein „Verkleben“ des Austauscherharzes mit den organischen Flocken. Bei selektiver Auflösung der Carbonatkomponenten durch Einleitung von  $\text{CO}_2$ -Gas [24] besteht die Möglichkeit einer Wiederausfällung von gelösten Komponenten als Oxide. Es ist deshalb der von Tessier u. a. [26] vorgeschlagenen Methode der Vorzug zu geben, bei der die carbonatgebundenen Metallanteile mit einer bei pH 5 gepufferten Natriumacetat-Lösung extrahiert werden.
  - h) Für die Unterscheidung der reduzierbaren Anteile wurde zunächst eine dreistufige Sequenz eingesetzt, bei der die leicht reduzierbaren Metallverbindungen – vor allem Manganoxide und amorphe Eisenoxidhydrate – mit einer Hydroxylaminhydrochlorid-Pufferlösung nach Chao [27], die mäßig reduzierbare Fraktion – schwach kristallisierte Eisenoxidverbindungen – mit einer Oxalatpufferlösung nach Schwertmann [28] und die schwer reduzierbaren Komponenten – nicht-silikatisch gebundenes Eisen [29] – mit

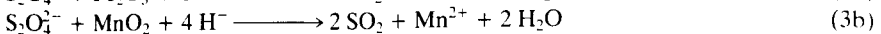
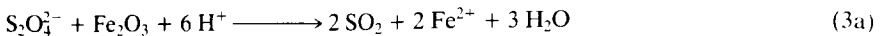
einer Dithionit/Citrat-Pufferlösung [30] extrahiert wurden. Während die beiden ersten Stufen bei Berücksichtigung der Pufferkapazität des Extraktionsmittels (d. h. bei entsprechenden Feststoff/Lösungsmittel-Verhältnissen; s. Bild 2) keine Probleme aufwerfen und nach folgenden Reaktionsmechanismen ablaufen [16]:



(gepuffert durch  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ), bzw.



(gepuffert durch  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), hat die dritte Stufe:



(gepuffert durch Natriumcitrat) eine Reihe von Schwierigkeiten gebracht [26], von denen die mögliche Disproportionierung des Dithionitreagenzes und die Bildung schwerlöslicher Sulfide, z. B. mit Kupfer, so gravierend sind, daß auf diesen – im übrigen wenig spezifischen – Extraktionsschritt verzichtet werden sollte. Bei der Untersuchung von pelagischen Sedimenten hat sich die Anwendung des Oxalatpuffers zur Unterscheidung von authigenen und detritischen Komponenten als günstig erwiesen, da bei Wiederholung der Extraktion nur relativ wenig zusätzliche Metallanteile in Lösung gehen [29]; die Hydroxylamin-Pufferlösung ist in der hier eingesetzten Konzentration besonders gut geeignet zum Studium diagenetischer Remobilisierungseffekte, die u. a. zur Anreicherung von Wertmetallen in den Tiefsee-Mangankonkretionen geführt haben [16].

- i) Die Wasserstoffperoxid-Behandlung gibt keine Differenzierung zwischen organisch und sulfidisch gebundenen Komponenten; es wurde bislang kein Verfahren gefunden, das eine Auftrennung dieser wichtigen Gruppen von Metallphasen ermöglichen könnte [31].
- k) Organische Lösungsmittel [32] scheinen für den Routine-Betrieb insgesamt wenig geeignet zu sein und wurden deshalb in der nachstehenden Extraktionssequenz nicht verwendet [18].

Unter Berücksichtigung dieser Daten und entsprechender Literaturhinweise wurde die nachstehende Extraktionssequenz entwickelt und auf verschiedene Problemstellungen, z. B. Festlegung von Metallen bei der Untergrundpassage [33] und Remobilisierung von Spurenelementen aus See-Sedimenten unter dem Einfluß saurer Niederschläge [34], angewandt:

1. Bestimmung der *austauschbaren Kationen* mit Ammoniumacetat,  $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 1 \text{ mol/l}$ , bei pH 7, einem Feststoff/Lösungsmittelverhältnis von 1:20, und nach 2stündigem Schütteln;
2. *Carbonatische Bindungsformen* mit Natriumacetat,  $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 \text{ mol/l}$ , pH 5, Verdünnung 1:20, 5 Stunden schütteln bei 20 °C;
3. *Leicht reduzierbare Phasen* (Mn-Oxide, amorphe Fe-Oxidhydrate) mit Hydroxylammoniumhydrochlorid,  $c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$  und Salpetersäure,  $c(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$ , pH 2, Verdünnung 1:100, 12 Stunden schütteln [27];

4. Mäßig reduzierbare Phasen (z. B. schwach kristallisierte Fe-Oxidhydrate) mit Ammoniumoxalat.  $c((\text{COONH}_4)_2) = 0,2 \text{ mol/l}$  und Oxalsäure,  $c((\text{COOH})_2) = 0,2 \text{ mol/l}$ , pH 3, Verdünnung 1:100, 24 Stunden schütteln [28];
5. Organische Bindungsformen und Sulfide mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \%$  bei  $85^\circ\text{C}$ , extrahiert mit Ammoniumacetat,  $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) = 1 \text{ mol/l}$ , Verdünnungsfaktor 1:100, 24 Stunden schütteln [35];
6. Residualfraktion (vor allem silikatische Phasen, z. B. Tonminerale) mit konz.  $\text{HNO}_3$ ; in einigen Beispielen Aufschluß mit  $\text{HF}/\text{HClO}_4$ .

Eine vereinfachte Auslaugungsfolge, welche die Schritte (3) – in der auch die unter (1) und (2) freigesetzten Metallanteile erfaßt werden –, (5) und (6) enthält, wurde für Routine-Untersuchungen an kontaminierten Schlämmen vorgeschlagen [18]. Der Extraktionsschritt (3) mit dem Hydroxylamin-Reagenz nach Chao [27] erscheint besonders gut geeignet zur Bestimmung des potentiell bio-verfügbaren Metallanteils in Baggerschlämmen.

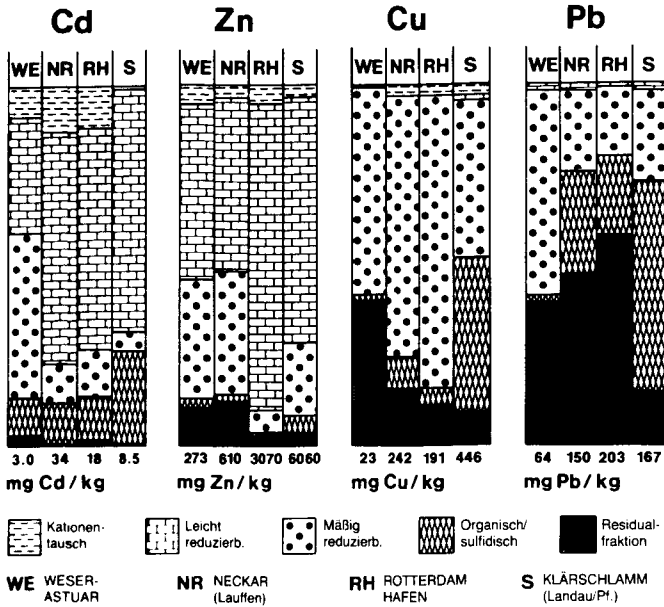
#### 4 Ergebnisse und Diskussion

Für die Darstellung charakteristischer Entwicklungen der Schwermetallbindung in kontaminierten Schlämmen wurden vier Beispiele ausgewählt:

- a) Baggerschlamm aus dem *Weser-Ästuar* mit relativ geringer anthropogener Verschmutzungskomponente,
- b) Baggerschlamm aus der Stauhaltung *Horkheim/Neckar*, der sehr stark mit Cadmium belastet ist,
- c) Baggerschlamm aus dem *Hafen von Rotterdam*, mit starker Anreicherung von Zink und Cadmium (ca. 30 bis 50fach über natürlichem Hintergrundwert) und
- d) zum Vergleich: *Klärschlammprobe* mit durchschnittlichen Gehalten an Cadmium, Kupfer und Blei, sowie mit hohem Zinkgehalt.

Die Ergebnisse der Extraktionsversuche sind in Bild 3 graphisch wiedergegeben (die carbonatischen Bindungsformen sind mit dem Extraktionsschritt „leicht reduzierbare Phasen“ erfaßt). Aus den vorliegenden Untersuchungen und weiteren Daten früherer Analysen [36] sind folgende Ergebnisse besonders hervorzuheben:

Mit Ausnahme des Beispiels Cadmium ist der austauschbare Anteil an Schwermetallen auch in stärker kontaminierten Schlämmen relativ klein. Die wichtigsten Anreicherungsphasen finden sich in den leicht reduzierbaren (einschließlich Carbonate) und mäßig reduzierbaren Sedimentfraktionen. Dabei ist bemerkenswert, daß das Metallpaar Cadmium/Zink am stärksten in der – relativ gut verfügbaren – leicht reduzierbaren Form auftritt, während das Metallpaar Kupfer/Blei vorwiegend in den schwerer extrahierbaren, mäßig reduzierbaren Phasen zu finden ist. Wie zu erwarten ist, tritt in der Klärschlammprobe eine deutlich erhöhte Affinität der Metalle zu den organischen Phasen auf, verglichen mit den Baggerschlämmen; besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei Cadmium, Kupfer und Blei. Verglichen mit der 4-stufigen Standardsequenz [18] – ohne Oxalatrextraktion zur Bestimmung der mäßig reduzierbaren Phasen – zeigt die vorliegende Auslaugungsfolge relativ geringe Metallanteile in der organischen (+ sulfidischen) Fraktion. Dies



**Bild 3.** Prozentanteile wichtiger Bindungsformen von Cadmium, Zink, Kupfer und Blei in Bagger- und Klärschlammproben. Die Zahlenwerte unter den einzelnen Säulen geben die Schwermetallgehalte in den Gesamtaufschlüssen wieder.

kann dazu führen, daß mit der vereinfachten Routinemethode die organischen Bindungsformen überschätzt werden. Zur Aufklärung dieses Widerspruchs sind weitere Experimente anzustellen.

Generell wurde bei diesen Versuchen festgestellt, daß bei höheren anthropogenen Metallanteilen – jeweils im Vergleich zu einem natürlichen Hintergrundwert [37] – die Residualkomponente relativ abnimmt. Das bedeutet, daß der Eintrag von Metallen aus dem zivilisatorischen Bereich in einer relativ labilen Form vorliegt und deshalb insgesamt leichter verfügbar sein wird als die natürlichen Metallkomponenten. Dabei gibt es jedoch von Element zu Element sehr große Unterschiede, was auch eine Abschätzung der biologischen Verfügbarkeit aus den vorliegenden Extraktionsdaten bislang noch schwierig macht. Zwar spiegelt sich die generelle Abfolge der Bindungsfestigkeit nach den Auslaugungsversuchen  $Cd < Zn < Cu < Pb$  auch in den Aufnahmearten dieser Metalle durch Pflanzen in Anbauversuchen wider, doch sind hier im Einzelfall eine Reihe weiterer Parameter zu berücksichtigen, z. B. die Bodenverhältnisse (Boden-pH-Wert, Kationenaustauschvermögen, Anteile an organischen Substanzen [20]) und die pflanzenspezifischen Aufnahmemechanismen, die aus einer Kombination von pH-, Redox- und Komplexbildungsvorgängen bestehen. Hier liegt bislang ein Haupthindernis dafür, die chemischen Extraktionsdaten in ein reguläres Prüfverfahren für die Umweltverträglichkeit von kontaminierten Schlämmen einzuführen.



## Literatur

- [ 1 ] Meiggs, T. O.: The use of sediment analysis in forensic investigations and procedural requirements for such studies. In: R. A. Baker (Hrsg.) *Contaminants and Sediments*, Bd. 1, S. 297–308. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, Mich. 1980.
- [ 2 ] Förstner, U. u. Wittmann, G.: *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, 2. Aufl., S. 146. Springer Verlag, Berlin 1981.
- [ 3 ] Förstner, U.: Bagger Schlammprobleme in der Bundesrepublik Deutschland. Sicherheit in Chemie u. Umwelt 2, S. 97–99 (1982).
- [ 4 ] De Groot, A. J. u. a.: Beseitigung von Flußschlamm in den Niederlanden. Recycling Congress (IRC), Berlin, 19.–21. April 1982. S. 438–443.
- [ 5 ] Göhren, H.: Probleme der Baggergutunterbringung des Hamburger Hafens. Z. f. Kulturtechnik u. Flurbereinigung 23, 95–104 (1982).
- [ 6 ] Calmano, W., Wellershaus, S. u. Förstner, U.: Dredging of contaminated sediments in the Weser Estuary. Environ. Technol. Letts. 3, 199–208 (1982).
- [ 7 ] Hauber, B.: Das Problem der Beseitigung des Neckarbaggergutes zwischen Heilbronn und Plochingen. Z. f. Binnenschiff. u. Wasserstraßen 109, 101–102 (1982).
- [ 8 ] Förstner, U.: Cadmium in Sedimenten und in Baggergut – Anreicherung, Bindung und Mobilisierung. Muenchener Beitr. Abwasser-, Fisch-, Flußbiol. 54, 249–271 (1982).
- [ 9 ] Müller, G. u. Riethmayer, S.: Chemische Entgiftung: Das alternative Konzept zur problemlosen und endgültigen Entsorgung schwermetallbelasteter Bagger Schlämme. Chemiker-Ztg. 106, 289–292 (1982).
- [10] Förstner, U.: Umweltchemische Analyse und Bewertung von metallkontaminierten Schlammern. Chemiker-Ztg. 105, 165–174 (1981).
- [11] Calmano, W. u. Wellershaus, S.: in Vorb.
- [12] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-Untersuchung, Abschnitt S 4 – Bestimmung der Eluierbarkeit im Wasser. 7. Lieferung, Ausgabe 1975. Verlag Chemie, Weinheim.
- [13] Lee, G. F. u. a.: Research study for the development of dredged material disposal criteria. Contract Report D-75-4. U. S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, Miss. 1975.
- [14] Jackson, M. L.: *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1958.
- [15] Gibbs, R. J.: Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science* 180, 71–73 (1973).
- [16] Pfeiffer, G., Förstner, U. u. Stoffers, P.: Speciation of reducible metal compounds in pelagic sediments by chemical extraction. *Senckenbergiana maritima* 14, (1/3) (1982).
- [17] Rapin, F.: in Vorb.
- [18] Salomon, W. u. Förstner, U.: Trace metal analysis on polluted sediments. II. Evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Letts.* 1, 506–517 (1980).
- [19] Engler, R. M.: Prediction of pollution potential through geochemical and biological procedures: Development of regulatory guidelines and criteria for the discharge of dredged and fill material. In: R. A. Baker (Hrsg.) *Contaminants and Sediments*, Bd. 1, S. 143–169. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, Mich. 1980.
- [20] Herms, U. u. Brümmer, G.: Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalten. Landwirtschaf. Forsch. 34, 408–423 (1980).
- [21] Engler, R. M. u. a.: A practical selective extraction procedure for sediment characterization. In: T. F. Yen (Hrsg.) *Chemistry of Marine Sediments*. S. 163–171. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, Mich. 1976.
- [22] Jenne, E. A. u. a.: Sediment collection and processing for selective extraction and for total metal analysis. In: R. A. Baker (Hrsg.) *Contaminants and Sediments*, Bd. 2, S. 169–191. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, Mich. 1980.

- [23] Rendell, P. S., Batley, G. E. u. Cameron, A. J.: Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.* 14, 314-318 (1980).
- [24] Förstner, U. u. Patchineelam, S. R.: Bindung und Mobilisation von Schwermetallen in fluvialen Sedimenten. *Chemiker-Ztg.* 100, 49-57 (1976).
- [25] Deurer, R., Förstner, U. u. Schmoll, G.: Selective chemical extraction of carbonate-associated trace metals in recent lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 425-427 (1978).
- [26] Tessier, A., Campbell, P. G. C. u. Bisson, M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851 (1979).
- [27] Chao, L. L.: Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 764-768 (1972).
- [28] Schwertmann, U.: Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. f. Pflanzenernährung, Düngemittel, Bodenkunde* 105, 194-202 (1964).
- [29] Heath, G. R. u. Dymond, J.: Genesis and transformation of metaliferous sediments from the East Pacific Rise, Bauer Deep, and Central Basin, northwest Nazca Plate. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 88, 723-733 (1977).
- [30] Holmgren, G. S.: A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, 210-211 (1967).
- [31] Calvert, S. E. u. Batchelor, C. E.: Major and minor element geochemistry of sediments from Hole 379A, Leg 42B, DSDP. *Initial Reports Deep Sea Drilling Project* 42, 527-539 (1978).
- [32] Cooper, B. S. u. Harris, R. C.: Heavy metals in organic phases of river and estuarine sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 5, 24-26 (1974).
- [33] Schumann, C. u. a.: Sorption of heavy metals in sand filters under aerobic and anaerobic conditions, and in the presence of organic substances (humic acid, NTA). *Proc. Intern. Symp. Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, Sept. 14-18, S. 31-34 (1981).
- [34] Reuther, R., Wright, R. F. u. Förstner, U.: Distribution and chemical forms of heavy metals in sediment cores from two Norwegian lakes affected by acid rain. *Proc. Intern. Symp. Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, Sept. 14-18, S. 318-321 (1981).
- [35] Gupta, S. K. u. Chen, K. Y.: Partitioning of trace metals in selective chemical fractions on nearshore sediments. *Environ. Letts.* 10, 129-158 (1975).
- [36] Förstner, U. u. a.: Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction. *Proc. Intern. Symp. Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, Sept. 14-18, S. 698-704 (1981).
- [37] Förstner, U. u. Salomons, W.: Trace metal analysis on polluted sediments. I. Assessment of sources and intensities. *Environ. Technol. Letts.* 1, 494-505 (1980).