

März 2009

## **Schwermetallfrachten der Harzgewässer Oker, Innerste und Rhume – Betrachtung des partikulär gebundenen und gelösten Transports**

### **Allgemeines**

Da Schwermetalle toxisch wirken können, nicht abbaubar sind und sich insbesondere an den in den Gewässern enthaltenen Schwebstoffen anreichern können, sind Untersuchungen über deren Transport, Verbreitung und Verbleib in der Umwelt unverzichtbar. So werden in Niedersachsen im Rahmen der Gewässerüberwachung bereits seit den 1970er Jahren systematisch Schwermetalluntersuchungen durchgeführt. Dabei stehen die Harzgewässer im Brennpunkt, da in ihnen die landesweit mit Abstand höchsten Schwermetallgehalte festgestellt werden. Was ist die Ursache für die erhöhte Schwermetallbelastung? Die Harzgewässer sind seit Jahrhunderten durch Bergbauaktivitäten geprägt. Durch zahlreiche in diesem Gebiet vorhandene Abraumhalden und Bergwerksgruben werden den Harzgewässern intensiv Schwermetalle zugeführt. Hinzu kommt die besondere geogene Ausgangssituation des Harzes.

In der Vergangenheit wurden durchweg die Gesamtwasserproben, einschl. der Schwebstoffpartikel, auf Schwermetalle untersucht. Bei der Betrachtung von Schwermetallfrachten ist jedoch von großem Interesse sowohl den partikelgebundenen als auch den gelöst vorliegenden Transport im Gewässer zu quantifizieren. Während der Transport der gelöst vorliegenden Schwermetalle innerhalb der Gewässer verhältnismäßig durchgängig bzw. konstant vorstatten geht, ist dies bei den an Partikeln angereicherten Schwermetallen keineswegs der Fall. Die Schwebstoffpartikel können sich während des Transport in beruhigten Zonen absetzen, so dass hierdurch eine Anreicherung von Schwermetallen z.B. in Auen oder oberhalb von Wehren stattfinden kann. Durch Hochwasserereignisse können diese zuvor sedimentierten Schwebstoffe schlagartig mobilisiert bzw. transportiert werden, so dass dies kurzzeitig zu einer sehr hohen Schwermetallfracht innerhalb des Gewässern führen kann.

Zudem hat die Ermittlung beider Phasen auch aus analytischer Sicht Vorteile. Während sich die in den Wasserproben ermittelten Schwermetallkonzentrationen, und hierbei insbesondere in der gelösten Wasserphase, i.d.R. im  $\mu\text{g/l}$ -Bereich bewegen und bei bestimmten Schwermetallen teilweise die Bestimmungsgrenze unterschreiten, schlagen die in den angereicherten Schwebstoffen gemessenen Schwermetallgehalte im deutlichen  $\text{mg/kg}$ -Bereich zu buche. Da Schwebstoffe somit deutlich höhere Schwermetallgehalte als in der Wasserphase aufweisen, sind sie analytisch zuverlässiger („richtiger“) zu bestimmen. Ein weiterer Vorteil ist bei den Schwebstoffen darin zu sehen, dass die Laufzeit der eingesetzten Durchlaufzentrifugen i.d.R. 24 Stunden betrug, so dass die gewonnenen Mischproben – laut LAWA-Empfehlung – besonders gut für die Formulierung von Frachten geeignet sind.

Zur Bestimmung der gelösten Schwermetallkonzentrationen wurde während der einzelnen Untersuchungsperioden eine direkt aus dem Gewässer entnommenen Einzel-(Stich-)Probe sofort vor Ort filtriert.

Um den Fragen nachzugehen, welche Frachten und Konstellationen sich von partikulär gebunden zu gelöst vorliegenden Schwermetallen bezüglich der Harzgewässer Oker,

Innerste und Rhume ergeben, wurden vom Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Betriebsstelle Hannover-Hildesheim, im Jahr 2007 im Rahmen eines Vorhabens intensive Untersuchungen durchgeführt. Die Messstation Gr. Schwülper (unterhalb Braunschweig) beinhaltet etwa 95 % des Einzugsgebiets der Oker, Sarstedt nahezu 100% der Innersten und Northeim etwa 98 % des Rhume-Einzugsgebiets.

Die wichtigsten Ergebnisse der im Jahr 2007 durchgeführten Untersuchungen werden im Folgenden dargelegt. Eine chemische Bewertung der Befunde erfolgt an dieser Stelle nicht, hierbei sei auf die im Rahmen der EG-WRRL durchgeführten Untersuchungen/Bewertungen hingewiesen (siehe z.B. [www.wasserblick.net](http://www.wasserblick.net), Flussgebiet Weser).

## Monitoringkonzept

An den Gütemessstationen Gr. Schwülper (Oker) und Sarstedt (Innerste), die mit stationären Durchlaufzentrifugen der Fa. Padberg versehen sind, wurden im Jahr 2007 im Abstand von etwa 2 Wochen zeitgleich Schwebstoffproben über eine Laufzeit von jeweils 24 Stunden gewonnen. Die Rhume in Northeim wurde dagegen eher orientierend untersucht: verteilt auf das Jahr 2007 wurden insgesamt 6 Untersuchungen durchgeführt, wobei eine mobile Durchlaufzentrifuge des gleichen Bautyps (Laufzeit jeweils etwa 8 Stunden) zum Einsatz kam (siehe Abb. 1). Die mobile Durchlaufzentrifuge wurde – falls aufgrund von unvorhersehbaren Störfällen erforderlich - vereinzelt auch in Gr. Schwülper und Sarstedt eingesetzt. Parallel zu den Schwebstoffprobenahmen erfolgte eine Filtration von Wasserproben, die direkt aus den Gewässern entnommen wurden. Das Zentrifugat wurde zur Ermittlung der gelöst vorliegenden Konzentrationen nicht verwendet, da im Spurenbereich die Gefahr einer Kontamination der Wasserproben durch den Chrom-Nickel-Stahl der Durchlaufzentrifugen besteht.

Durch die Messung von Durchflussvolumen der Zentrifugen je Probenahmeintervall und die dazugehörigen Schwebstoff-Auswaagen konnten die Schwebstoffgehalte [mg/l TS] errechnet werden.

Nähere Informationen zu Schwebstoffen sind im Internet des NLWKN unter dem folgenden Link aufgeführt:

[http://www.nlwkn.niedersachsen.de/master/C35123051\\_N35122121\\_L20\\_D0\\_I5231158.html](http://www.nlwkn.niedersachsen.de/master/C35123051_N35122121_L20_D0_I5231158.html)

Die Schwebstoffproben und filtrierte Wasserproben wurden vom Hildesheimer Labor neben den üblichen Schwermetallen und Arsen zudem auf Kobalt, Antimon und Molybdän analysiert.

Zur Errechnung der Frachten wurden die jeweiligen mittleren Tagesabflüsse verwendet. Hinsichtlich der 24-Stunden-Schwebstoffproben wurde das jeweilige Mittel der mittleren Tagesabflüsse der betroffenen beiden Tage in die Berechnungen einbezogen.



Abb. 1: Probenahmefahrzeug und Durchlaufzentrifuge (Fa. Padberg, Typ Z61)

## Ergebnisse der Untersuchungen

### 1. Schwermetallgehalte in den Schwebstoffen

Die Ergebnisse der Schwebstoffuntersuchungen sind für die einzelnen Untersuchungsperioden 1 – 23 in Abb. 2 – 4 exemplarisch für Zink, Blei und Cadmium für die betrachteten Harzgewässer grafisch dargestellt. Die Rhume bei Northeim wurde, wie bereits erwähnt, 2007 lediglich 6 mal untersucht und den entsprechenden Perioden zugeordnet.

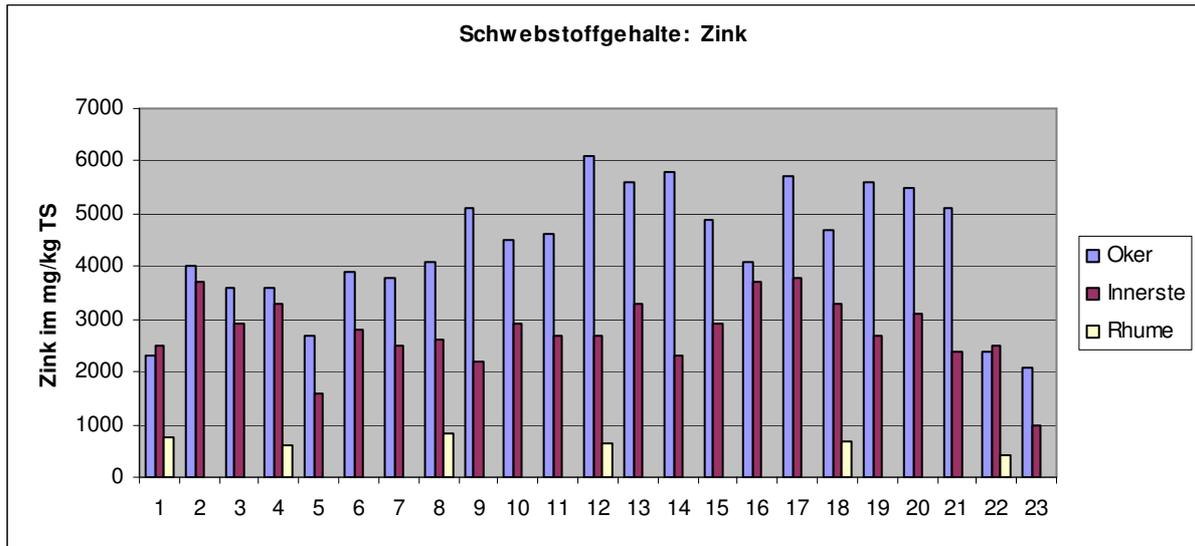


Abb. 2: Zinkgehalte [mg/kg TS] im Schwebstoff von Oker, Innerste und Rhume, 2007

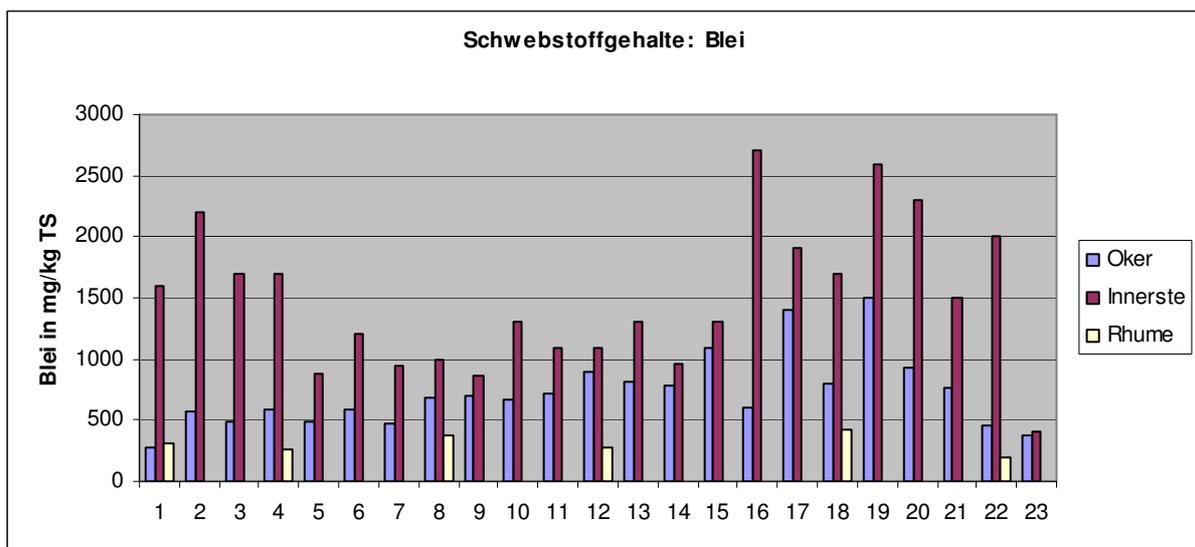


Abb. 3: Bleigehalte [mg/kg TS] im Schwebstoff von Oker, Innerste und Rhume, 2007

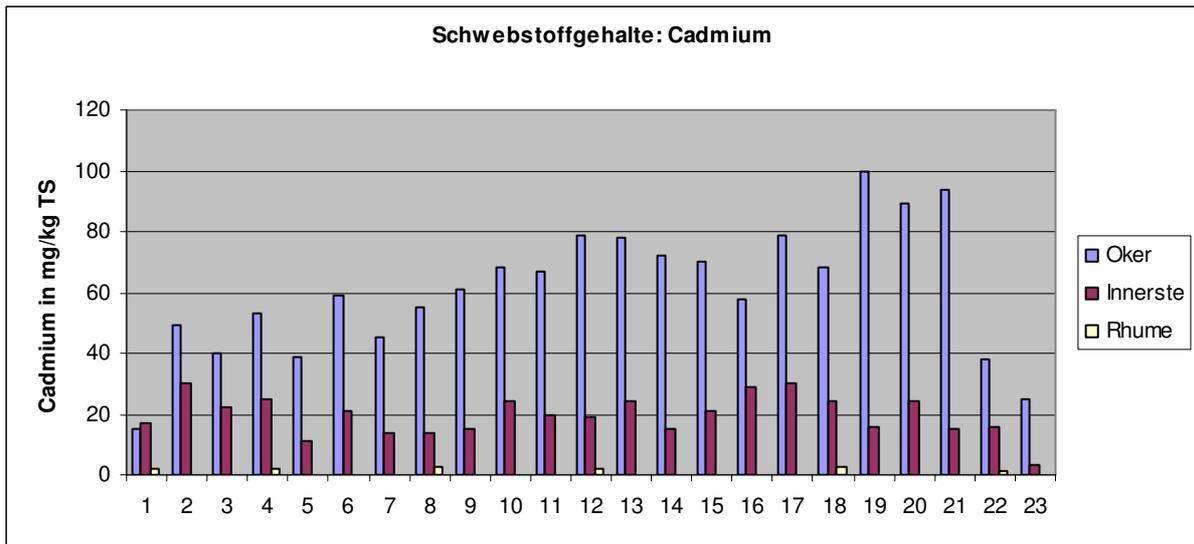


Abb. 4: Cadmiumgehalte [mg/kg TS] im Schwebstoff von Oker, Innerste und Rhume, 2007

Diesen Grafiken ist zu entnehmen, dass die Schwebstoffe der Oker und Innersten sehr hohe Schwermetallgehalte aufweisen. Auffällig ist zudem, dass die Gehalte deutlichen Schwankungen unterworfen sind. Während in den Schwebstoffen der Oker die vergleichsweise höchsten Zink- und Cadmiumgehalte gemessen wurden, ist beim Blei die Innerste dominierend. Die Rhume weist die mit Abstand geringsten Schwermetallgehalte auf.

## 2. Schwermetallkonzentrationen der gelösten Wasserphase

Die Untersuchungsergebnisse der gelösten Schwermetalle sind für die einzelnen Untersuchungsperioden in den Abb. 5 – 7 exemplarisch für Zink, Blei und Cadmium grafisch dargestellt.

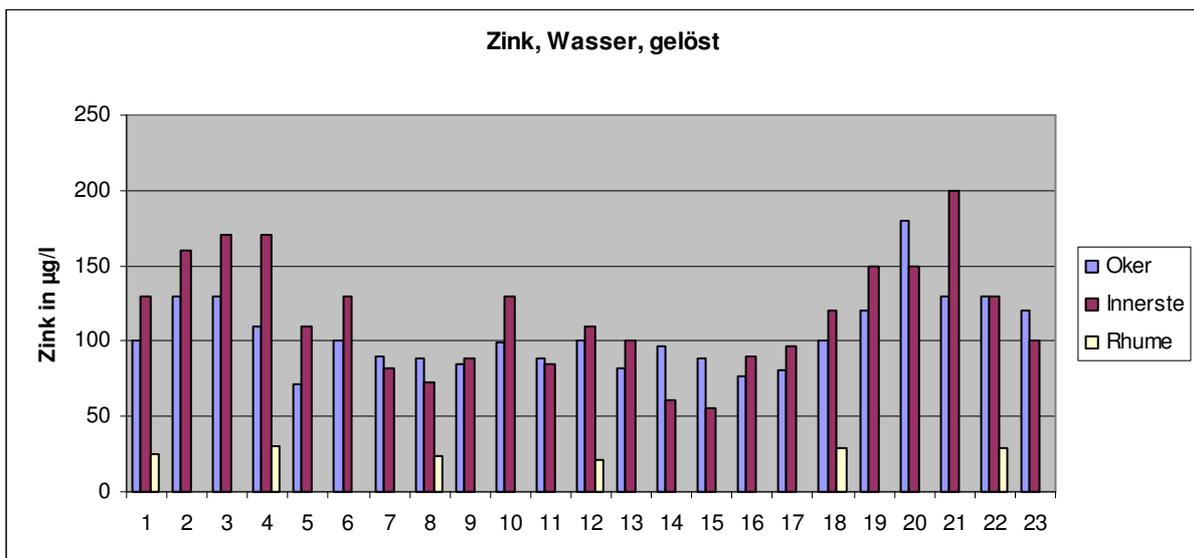


Abb. 5: Zinkkonzentrationen [µg/l], Wasser, gelöst, von Oker, Innerste und Rhume, 2007

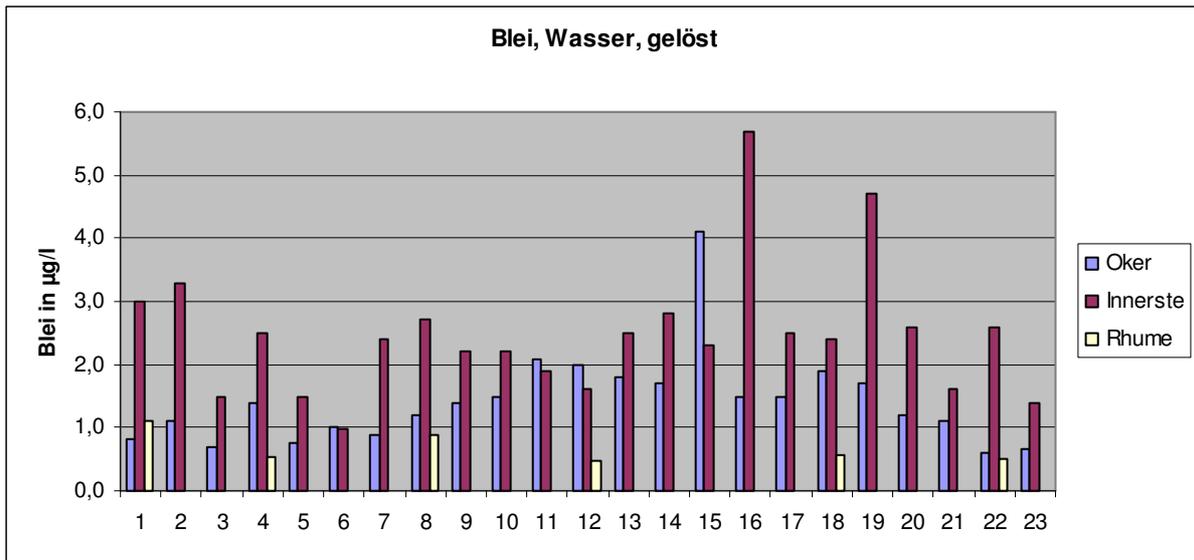


Abb. 6: Bleikonzentrationen [µg/l], Wasser, gelöst, von Oker, Innerste und Rhume, 2007

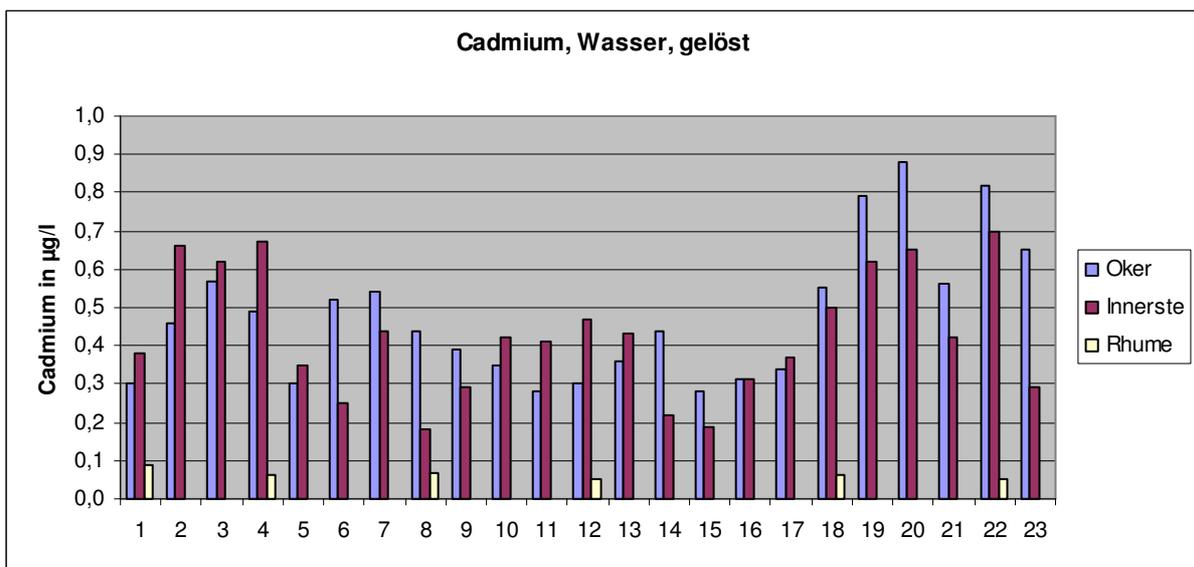


Abb. 7: Cadmiumkonzentrationen [µg/l], Wasser, gelöst, von Oker, Innerste und Rhume, 2007

Gegenüber den in den Schwebstoffen ermittelten Gehalten ergeben sich für Oker und Innerste bei den gelösten Konzentrationen deutliche Unterschiede: Bei Zink ist nunmehr – neben Blei – auch die Innerste dominierend, bei Cadmium überwiegend die Oker. Die Rhume weist – wie bei den Schwebstoffen – die vergleichsweise geringsten Schwermetallkonzentrationen auf.

### 3. Abflussverhalten in den untersuchten Zeitintervallen

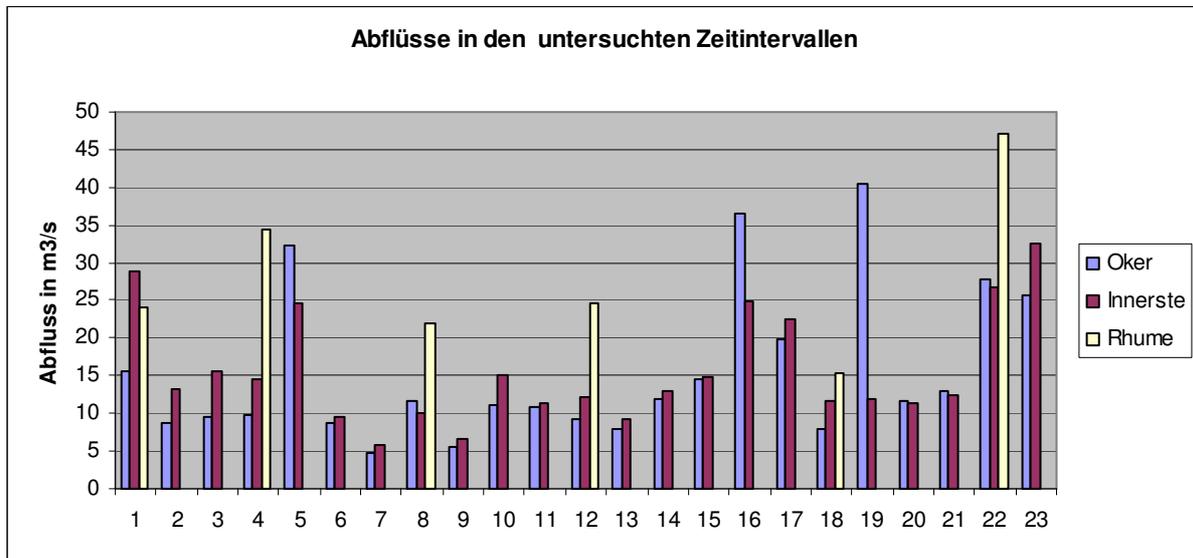


Abb. 8: Abflüsse [m³/s] in den untersuchten Zeitintervallen, Oker, Innerste und Rhume, 2007

Den in Abb. 8 dargestellten Abflüssen ist zu entnehmen, dass die Rhume in den betrachteten Zeitintervallen – bis auf Periode 1 - die vergleichsweise höchsten Abflüsse aufweist. Der jeweilige arithmetische Jahresabfluss-Mittelwert, berechnet auf der Basis der betrachteten Zeitintervalle, beziffert sich bei der Oker auf 15,4 m³/s, Innerste 15,6 m³/s und Rhume 28,0 m³/s. Zudem zeigt diese Grafik, dass auch die Abflüsse im Jahresverlauf deutliche Schwankungen unterliegen.

### 4. Schwebstoffkonzentrationen der Gewässer

Die Untersuchungsergebnisse der ermittelten Schwebstoffkonzentrationen, sind für die einzelnen Untersuchungsperioden in Abb. 9 für Oker, Innerste und Rhume dargestellt (Gehalte bezogen auf Trockensubstanz (TS)).

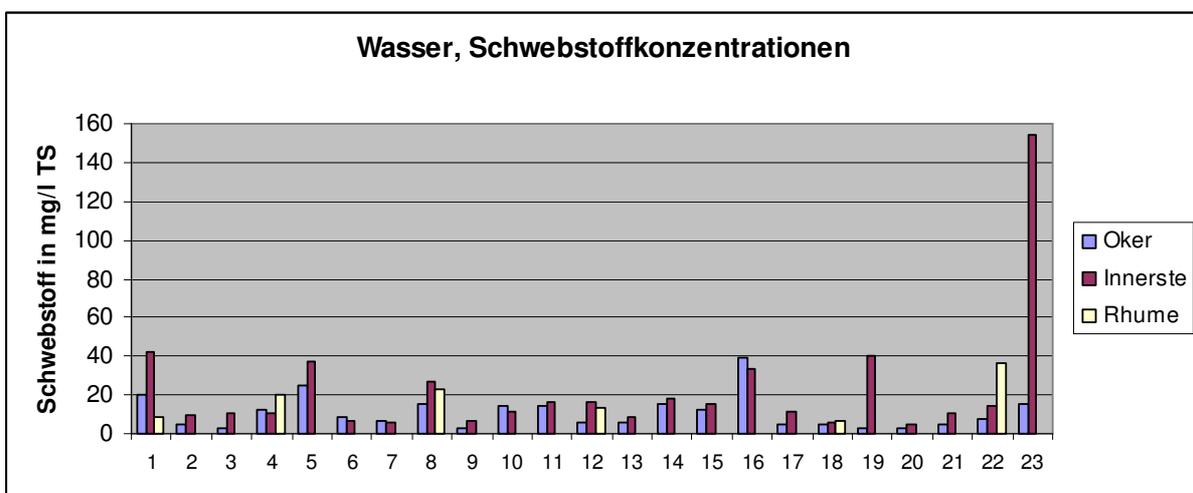


Abb. 9: Schwebstoffkonzentrationen [mg/l TS] in der Wasserphase, Oker, Innerste und Rhume, 2007

Die Schwebstoffgehalte weisen eine hohe Varianz auf. Die im Mittel höchsten Schwebstoffgehalte wurden in der Innerste bei Sarstedt festgestellt (22,5 mg/l TS), gefolgt von der Rhume/Northeim (17,8 mg/l TS) und letztlich der Oker/Gr. Schwülper von im Mittel 10,8 mg/l TS. Der höchste Schwebstoffgehalt von 150 mg/l TS wurde am 3./4. Dezember 2007 (Periode 23) in der Innersten gemessen.

## 5. Korrelation von Abfluss zu Schwebstoffkonzentrationen

Wie das Beispiel der Innerste/Sarstedt zeigt (siehe Abb. 10), besteht zwar eine Tendenz, jedoch keine eindeutig signifikante Abhängigkeit der betrachteten Abflüsse zu den gemessenen Schwebstoffgehalten: aus höheren Abflüssen resultieren somit nicht immer auch erhöhte Schwebstoffgehalte.

Der bereits zitierte hohe Schwebstoffgehalt (150 mg/l TS) vom 3./4.12.2007 ist auch mit dem höchsten erfassten Abfluss verbunden. Innerhalb des Datenkollektivs schlägt er jedoch überproportional zu buche, so dass dieser Wert innerhalb dieser Betrachtung eher als „Ausreißer“ einzuschätzen ist.

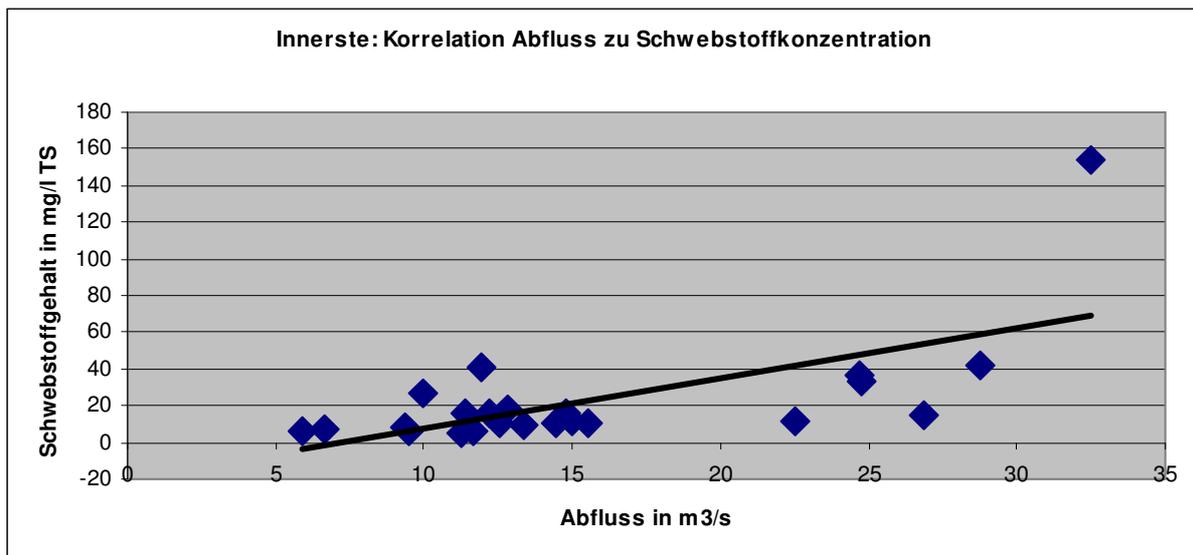


Abb. 10: Korrelation von Abflüssen [ $\text{m}^3/\text{s}$ ] zu Schwebstoffkonzentrationen [ $\text{mg/l TS}$ ], Innerste/Sarstedt, 2007

## 6. Korrelation von Schwebstoffgehalten zu Cadmium, gelöst

Aus den Abb. 11 und 12, in der die Schwebstoffkonzentrationen der Innersten und Oker den dazugehörigen Cadmium gegenüber gestellt sind, lässt sich bei erster Betrachtung hinsichtlich der Oker in etwa die Tendenz ablesen, dass mit zunehmenden Schwebstoffgehalten die gelöst vorliegenden Cadmiumkonzentrationen geringer werden. Aufgrund der enormen Streuung, insbesondere im Bereich eher niedriger Schwebstoffkonzentrationen, kann diese Aussage sicherlich nicht als signifikant angesehen werden. Dies gilt insbesondere für die Innerste, bei der absolut kein Zusammenhang erkennbar ist.

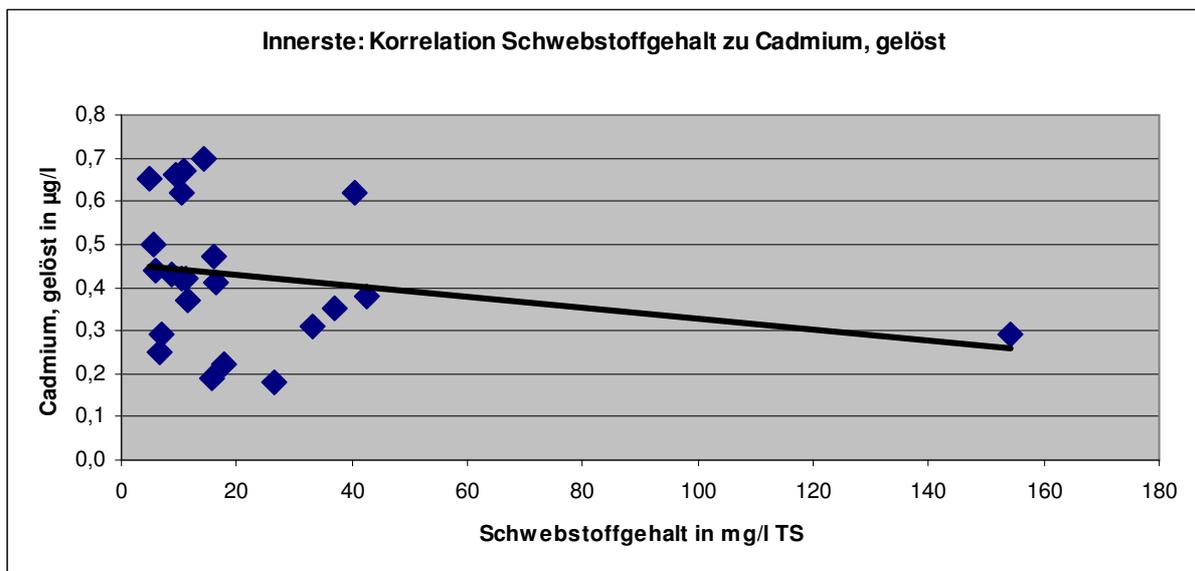


Abb. 11: Korrelation von Schwebstoffkonzentrationen [mg/l TS] zu Cadmiumkonzentrationen [µg/l], gelöst, Innerste/Sarstedt, 2007

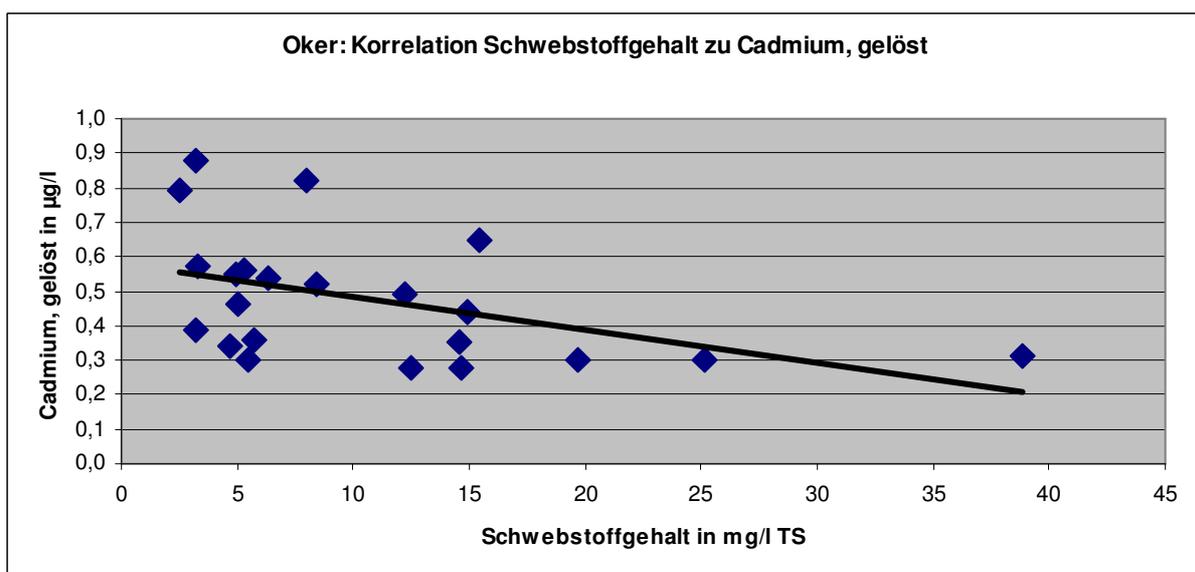


Abb. 12: Korrelation von Schwebstoffkonzentrationen [mg/l TS] zu Cadmiumkonzentrationen [µg/l], gelöst, Oker/Gr. Schwülper, 2007

## 7. Schwermetallfrachten (Summe von partikelgebunden und gelöst = gesamt) der einzelnen Untersuchungsintervalle

In den Abb. 13 – 15 sind die Schwermetallfrachten (in kg/d) von Zink, Blei und Cadmium für die untersuchten Zeitintervalle des Jahres 2007 dargestellt.

Die Grafiken zeigen, dass bei allen 3 Schwermetallen sehr große Schwankungen der Frachten innerhalb der Zeitintervalle zu verzeichnen sind. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Oker im Hinblick auf die Zinkgehalte der Schwebstoffe die höchsten Gehalte aufwies (siehe Abb. 2), während bei den Zinkfrachten – insgesamt betrachtet - die beiden Gewässer Oker und Innerste in der gleichen Größenordnung liegen (siehe auch Tab. 1).

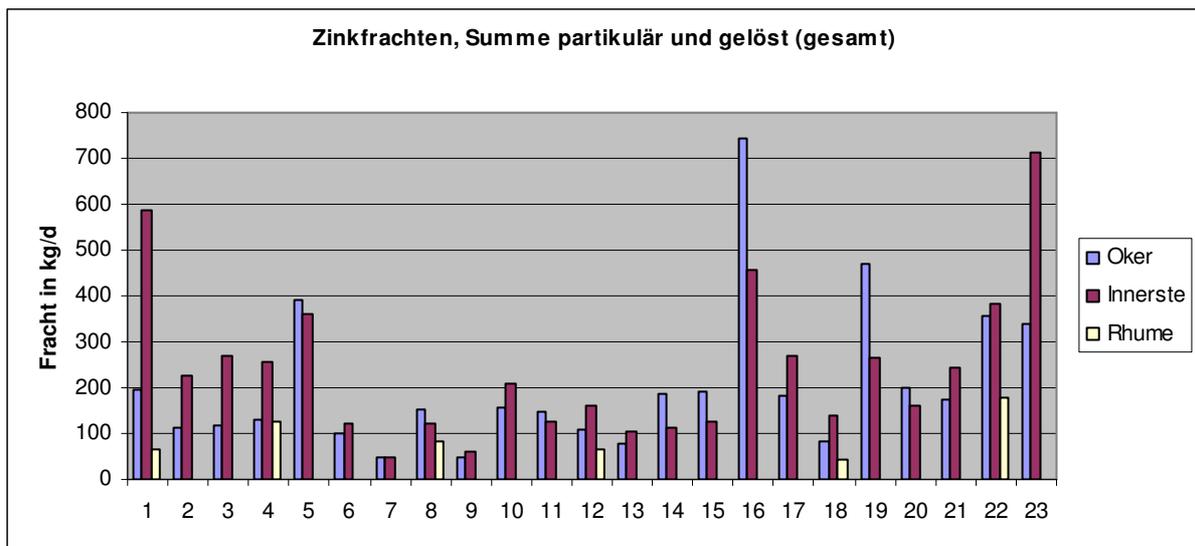


Abb. 13: Zinkfrachten [kg/d], Summe partikulär und gelöst, von Oker, Innerste und Rhume, 2007

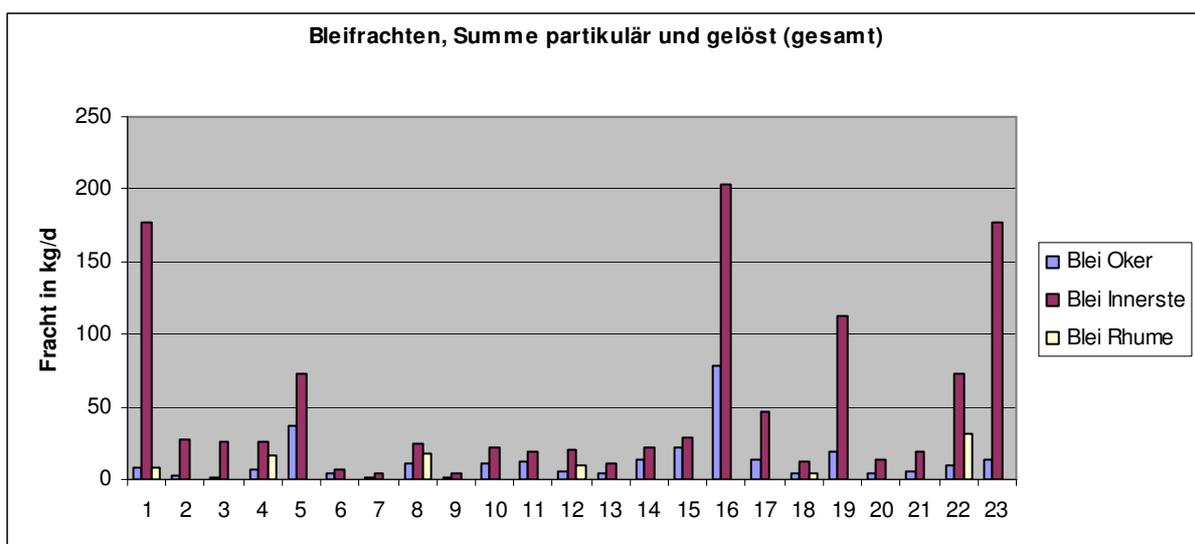


Abb. 14: Bleifrachten [kg/d], Summe partikulär und gelöst, von Oker, Innerste und Rhume, 2007

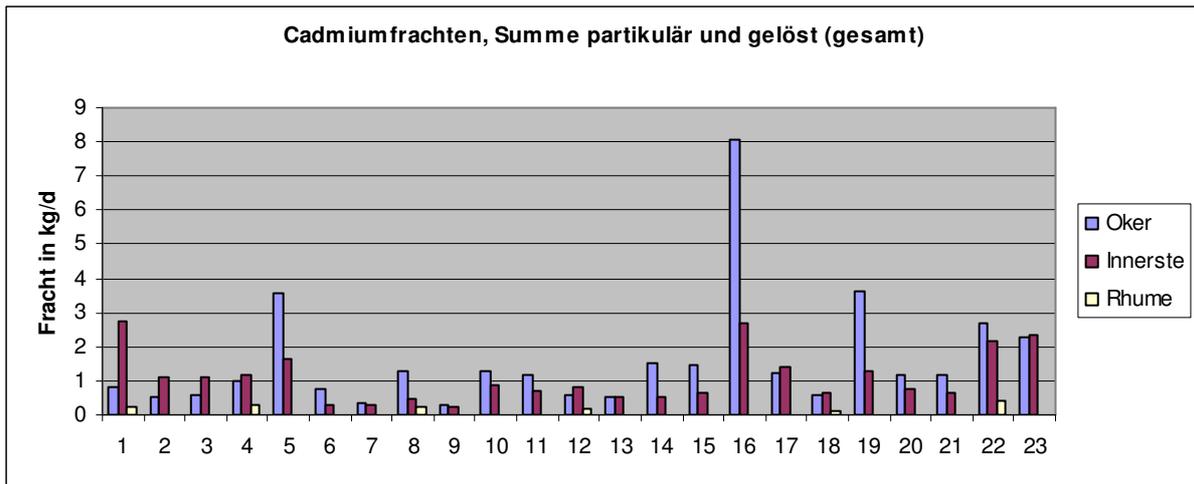


Abb. 15: Cadmiumfrachten [kg/d], Summe partikulär und gelöst, von Oker, Innerste und Rhume, 2007

### 8. Korrelation von Schwermetallfrachten (gesamt) zu den Abflüssen

Die Gesamt-Frachten von Zink, Blei und Cadmium mit den dazugehörigen Abflüssen sind in den Abb. 16 – 18 für die Innerste und in Abb. 19 – 21 grafisch dargestellt.

Es zeigt sich, dass die gewählte logarithmische Funktion zur Trenddarstellung die Untersuchungsergebnisse bei den 3 Schwermetallen insgesamt betrachtet gut widerspiegeln: Zunehmende Abflüsse haben auch erhöhte Schwermetallfrachten zur Folge. Insbesondere Hochwasserereignisse haben innerhalb eines relativ kurzen Zeitraums hohe Schwermetallfrachten zur Folge. Zudem ist die aus den Daten resultierende logarithmische Funktion ein Indiz dafür, dass es sich um überwiegend diffuse Einträge in die Gewässer handelt. Würde es sich um überwiegend punktuelle Einleitungen/Quellen handeln, so müssten die Frachten, wenig beeinflusst durch das Abflussgeschehen, annähernd konstant sein. In der Oker ist die Korrelation von Bleifracht zum Abfluss, wie aus Abb. 20 hervorgeht, allerdings weniger signifikant.

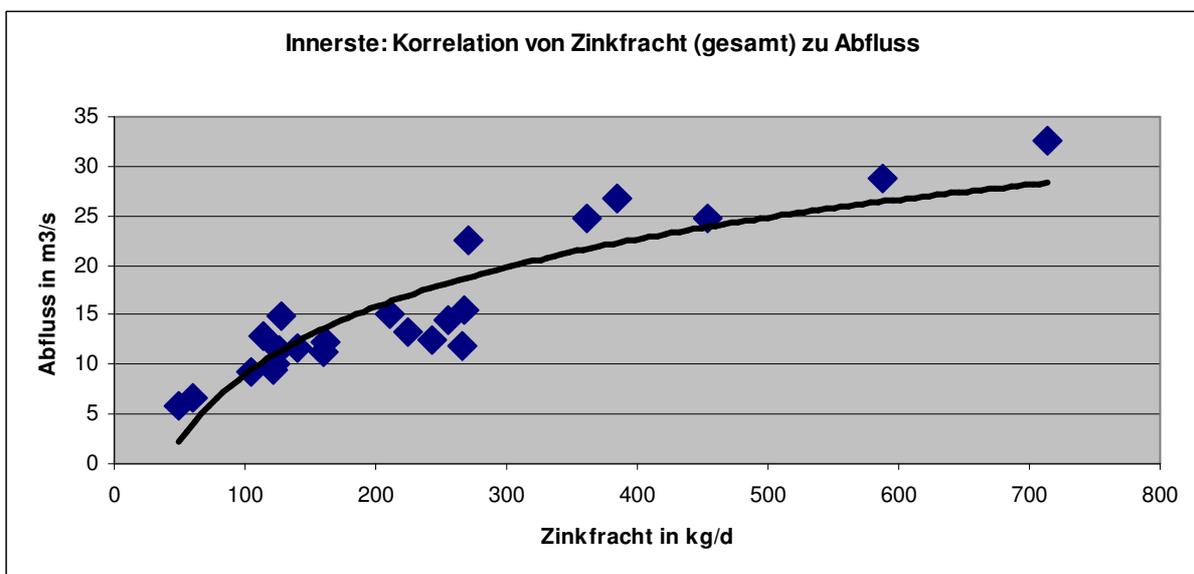


Abb. 16: Korrelation von Zinkfrachten [kg/d] zu Abflüssen [m³/s], Innerste/Sarstedt, 2007

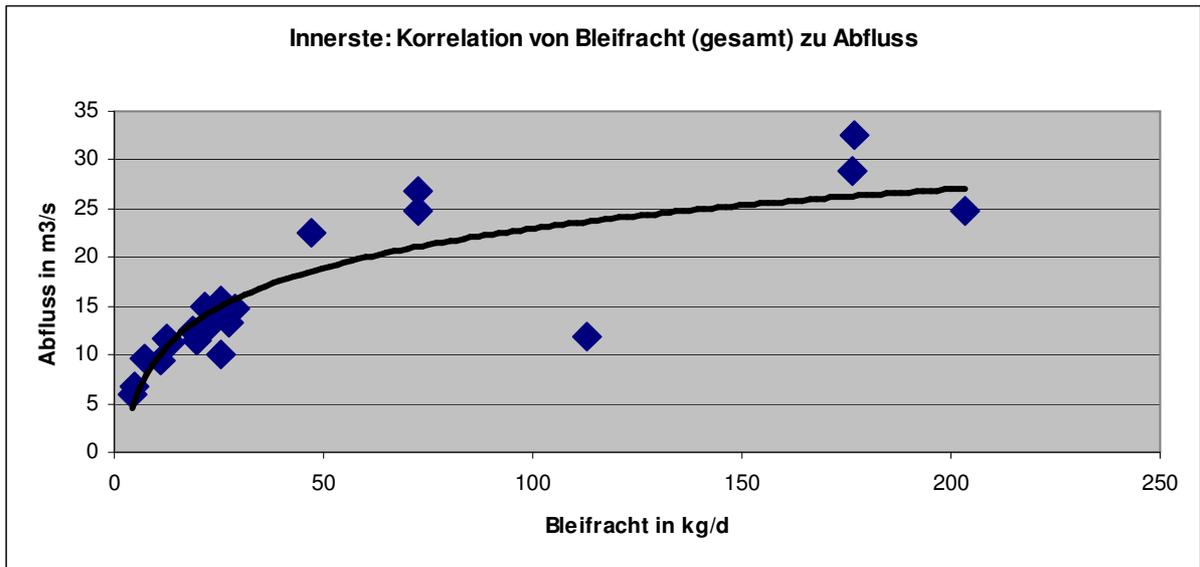


Abb. 17: Korrelation von Bleifrachten [kg/d] zu Abflüssen [m<sup>3</sup>/s], Innerste/Sarstedt, 2007

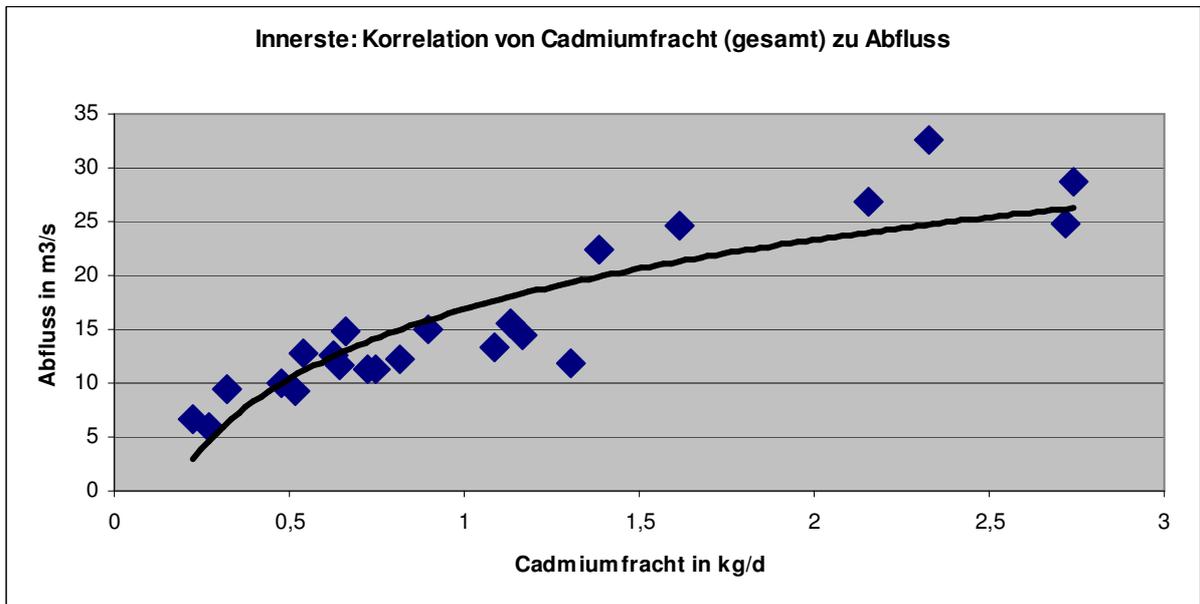


Abb. 18 Korrelation von Cadmiumfrachten [kg/d] zu Abflüssen [m<sup>3</sup>/s], Innerste/Sarstedt, 2007

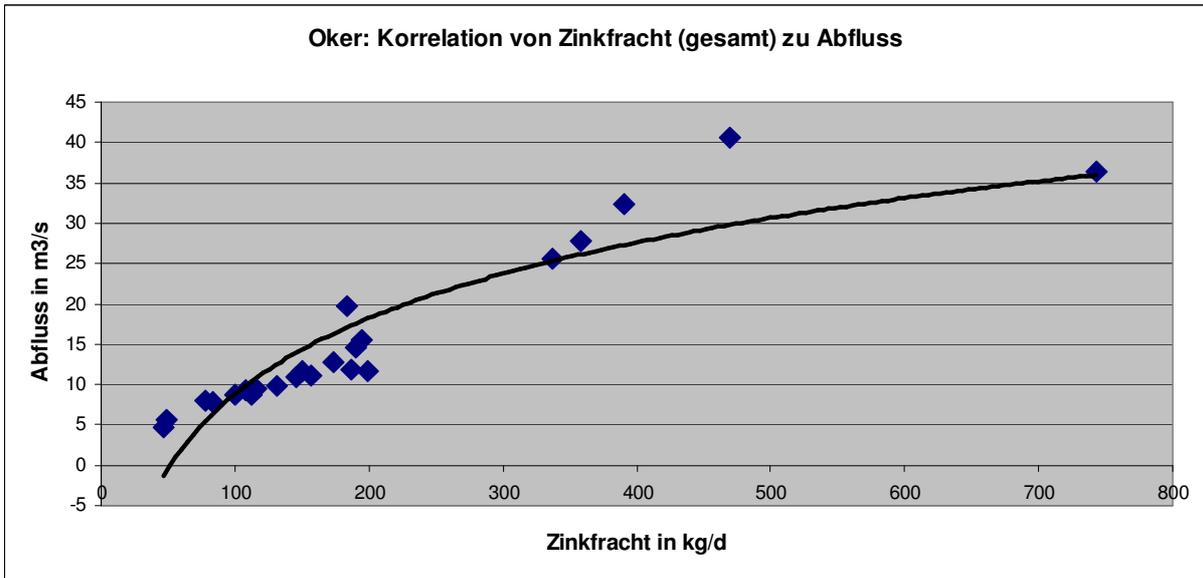


Abb. 19: Korrelation von Zinkfrachten [kg/d] zu Abflüssen [m<sup>3</sup>/s], Oker/Gr. Schwülper, 2007

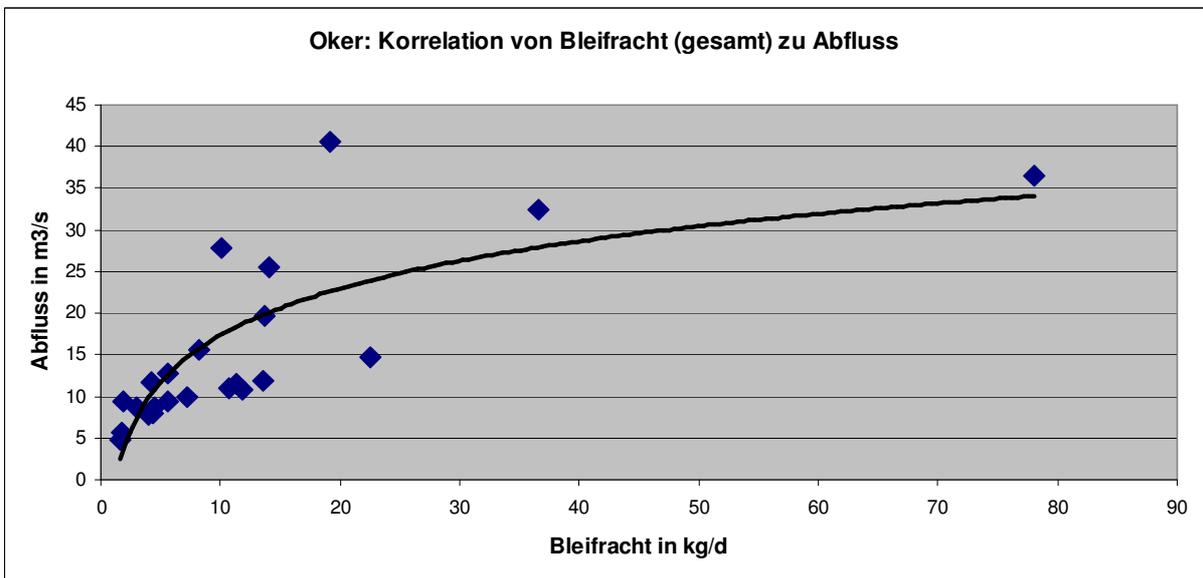


Abb. 20: Korrelation von Bleifrachten [kg/d] zu Abflüssen [m<sup>3</sup>/s], Oker/Gr. Schwülper, 2007

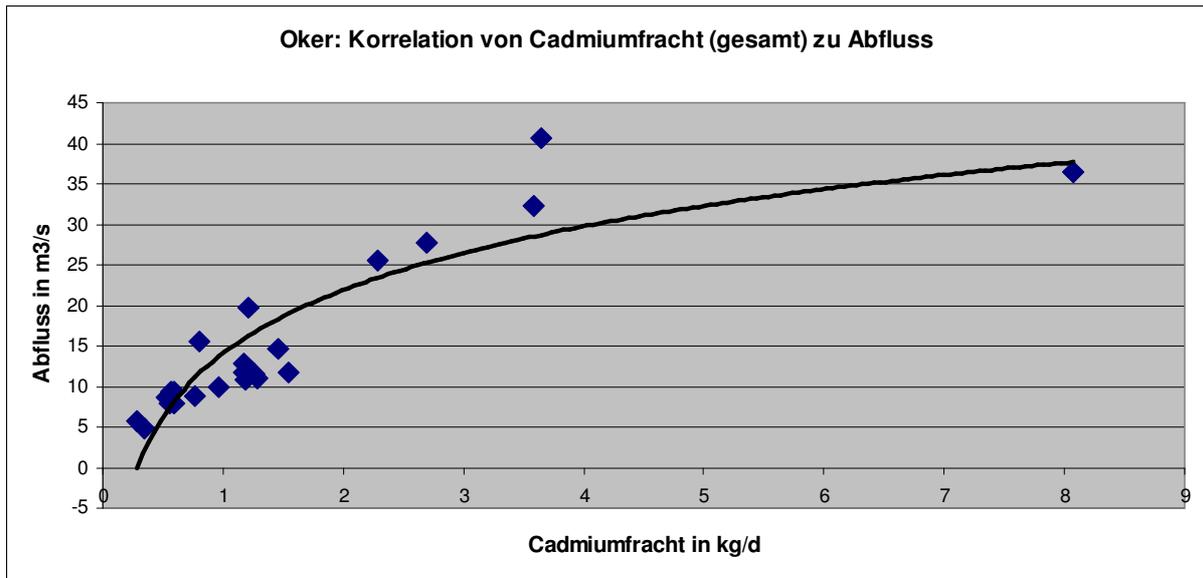


Abb. 21: Korrelation von Cadmiumfrachten [kg/d] zu Abflüssen [m<sup>3</sup>/s], Oker/Gr. Schwülper, 2007

## 9. Jahresfrachten sämtlicher untersuchter Schwermetalle

In Tab 1 sind die Jahresfrachten (in t/a) des Jahres 2007 aufgeführt, wobei zwischen der jeweils partikulär gebundenen und gelöst vorliegenden Fracht differenziert wird. Neben der Summe aus diesen beiden Kompartimenten (Gesamtfracht) enthält die Tab. 1 darüber hinaus Angaben über den prozentualen Anteil der partikulär gebundenen Schwermetalle, die Schwebstofffracht und letztlich den Mittelwert der Abflüsse (errechnet aus den jeweiligen Abflüssen der Untersuchungsintervalle). Wurde bei einem Schwermetall die Bestimmungsgrenze überwiegend unterschritten, so konnte keine zuverlässige Fracht ermittelt werden. In diesen Fällen wurde die Tabelle mit einem „-“ versehen, wie z.B. bei Antimon, gelöst.

Als bemerkenswert ist zunächst festzuhalten, dass der Transport bei den meisten Schwermetallen nicht überwiegend über Schwebstoffe, sondern über die gelöste Wasserphase erfolgt. Lediglich bei Blei erfolgt der Transport überwiegend, zu etwa 90 %, über die Schwebstoffpartikel. Bei Chrom, Kupfer und Cadmium halten sie sich in etwa die Waage.

Während die Innerste und Rhume pro Jahr etwa 16.000 t und 19.000 t an Schwebstoffen transportieren, waren es in der Oker deutlich weniger, nämlich lediglich etwa 7.000 t.

In der Rhume bei Northeim wurden zwar vergleichsweise deutlich geringere Schwermetallgehalte als in der Oker und Innersten ermittelt. Da der mittlere Abfluss der Rhume jedoch mit 28 m<sup>3</sup>/s deutlich höher als in der Oker (15,4 m<sup>3</sup>/s) und Innerste (15,6 m<sup>3</sup>/s) war, sind die ermittelten Frachten in der Rhume teilweise in einer nicht zu vernachlässigen Größenordnung. Beispielsweise liegen die Bleifrachten der Rhume mit 5,3 t/a in der gleichen Größenordnung wie die der Oker mit 4,7 t/a. (siehe im Vergleich auch Abb. 3 und 6). Auffallend sind zudem die in der Innersten ermittelten hohen Bleifrachten von 18 t/a, die somit dem etwa 3-fachen der Fracht der Oker und Rhume entsprechen.

Die Untersuchungen werden in den nächsten Jahren fortgeführt, allerdings wurde der Probenahmecycle von 14-tägig auf monatlich reduziert. Es wird jedoch empfohlen, um eine zuverlässige Trendaussage vornehmen zu können, in Abständen von 3 bis 5 Jahren wieder zu den 14-tägigen Untersuchungen zurückzukehren.

Tab. 1: Jahresfrachten sämtlicher untersuchter Schwermetalle, der Schwebstoffe und der mittlere Abfluss (errechnet aus den Abflüssen der Untersuchungsintervalle)

	Partikulär	Gelöste	Gesamt, gerundet	Anteil partikulär
	gebunden	Wasserphase	Summe von 2+3	gebunden
	t/a	t/a	t/a	%
1	2	3	4	5
<b>Oker</b>				
Chrom	0,61	0,44	1,1	55
Kupfer	1,5	1,8	3,2	47
Nickel	0,43	2,0	2,4	18
Zink	24	50	74	32
Blei	4,0	0,66	4,7	85
Cadmium	0,34	0,24	0,58	59
Kobalt	0,22	0,24	0,46	48
Quecksilber	0,014	-	-	-
Antimon	0,022	-	-	-
Arsen	0,28	0,85	1,1	25
Molybdän	0,025	-	-	-
Schwebstoffe	6500	0	6500	100
Mittlerer Abfluss	-	-	15,4 [m <sup>3</sup> /s]	-
<b>Innerste</b>				
Chrom	1,2	0,54	1,8	67
Kupfer	1,4	1,2	2,7	52
Nickel	0,71	1,3	2,0	36
Zink	30	58	88	34
Blei	17	1,2	18	94
Cadmium	0,19	0,21	0,40	48
Kobalt	0,26	-	-	-
Quecksilber	0,012	-	-	-
Antimon	0,013	-	-	-
Arsen	0,33	0,25	0,58	57
Molybdän	-	-	-	-
Schwebstoffe	15500	0	15500	100
Mittlerer Abfluss	-	-	15,6 [m <sup>3</sup> /s]	-
<b>Rhume</b>				
Chrom	1,2	0,45	1,7	71
Kupfer	1,1	1,4	2,6	42
Nickel	0,75	1,3	2,1	36
Zink	10	22	32	31
Blei	4,8	0,53	5,3	91
Cadmium	0,031	0,051	0,082	38
Kobalt	0,30	-	-	-
Quecksilber	0,0038	-	-	-
Antimon	0,016	-	-	-
Arsen	0,494	1,1	1,6	31
Molybdän	-	-	-	-
Schwebstoffe	18500	0	18500	100
Mittlerer Abfluss	-	-	28,0 [m <sup>3</sup> /s]	-

Der Autor möchte sich an dieser Stelle bei allen Kolleginnen und Kollegen der Betriebsstelle Hannover-Hildesheim, die an diesem Vorhaben beteiligt waren, ganz herzlich für ihr Engagement sowie professionelle und freundliche Unterstützung bedanken.

Für die Mitteilung der Abflussdaten von Oker und Rhume sei der Betriebsstelle Süd (Göttingen) ebenfalls gedankt.

Dr. Dieter Steffen  
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,  
Küsten- und Naturschutz (NLWKN)  
Betriebsstelle Hannover-Hildesheim  
An der Scharlake 39  
31135 Hildesheim  
Tel.: 05121 - 509 - 207 (oder -0)  
Fax : 05121 - 509 - 196  
e-Mail: [Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de](mailto:Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de)  
Internet: [www.nlwkn.de](http://www.nlwkn.de)