

Zentrum für internationale Entwicklungs- und Umwelt-
forschung der Justus-Liebig-Universität Gießen

Discussion Paper

**Bergbaubedingte Schwermetallbelastungen von
Böden und Nutzpflanzen in einem Bewässe-
rungsgebiet südlich von Tiflis/Georgien
- Ausmaß und ökologische Bedeutung -**

von

Eliso Narimanidze, Lars Wichmann, Peter Felix-Henningsen,
Diedrich Steffens, Sven Schubert, Tengiz Urushadze,
Boris Mishveladze, Beso Kalandadze

No. 21 Giessen, August 2005

Autoren

Dr. Eliso Narimanidze:	Sektion 1, Zentrum für internationale Entwicklungs- und Umweltforschung (ZEU)
Lars Wichmann:	Diplomand am Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung
Prof. Dr. Peter Felix-Henningsen:	Sektion 1, Zentrum für internationale Entwicklungs- und Umweltforschung (ZEU) Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung
Prof. Dr. Diedrich Steffens:	Institut für Pflanzenernährung, Justus-Liebig-Universität Gießen
Prof. Dr. Sven Schubert:	Institut für Pflanzenernährung, Justus-Liebig-Universität Gießen
Prof. Dr. Tengiz Urushadze:	Georgian Soil Science Society
Prof. Dr. Boris Mishveladze:	Georgian National Section of EURO-SCIENCE
Beso Kalandadze:	DAAD-Stipendiat am

Inhalt

0	ZUSAMMENFASSUNG	VIII
1	EINLEITUNG.....	1
2	ZIELSETZUNG UND BEDEUTUNG DES FORSCHUNGSVORHABENS	2
2.1	Zielsetzung.....	2
2.2	Bedeutung des Vorhabens.....	2
3	KENNTNISSTAND	4
3.1	Georgien	4
3.2	Auswirkungen von Erzbergbau und Goldgewinnung auf die Umwelt	5
3.3	Verbreitung und Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen in Ökosystemen	6
3.4	Toxikologische Bedeutung der Schwermetalle.....	12
4	UNTERSUCHUNGSGEBIET	13
4.1	Lage, Relief, Böden, Gewässer.....	13
4.2	Bodennutzung	16
4.3	Bergbau.....	18
5	MATERIAL UND METHODEN	21
5.1	Geländemethoden.....	21
5.2	Feld- und Gefäßversuch.....	23
5.3	Labormethoden	24
5.4	Flächendaten und Software	27
6	UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE	30
6.1	Raumanalyse des Untersuchungsgebiets.....	30
6.2	Bodentypen und deren Eigenschaften im Untersuchungsgebiet.....	32
6.3	Gewässer- und Sedimentbelastung	36
6.4	Art und räumliche Verbreitung der Schwermetall-belastung	43

6.4.1	Cu- Status	48
6.4.2	Zn-Status.....	50
6.4.3	Cd-Status	52
6.5	Tiefenverteilung der Schwermetalle	54
6.6	Bindungsformen und ökologische Relevanz der Schwermetalle.....	57
6.7	Ergebnisse der Gefäßversuche und des Feldversuchs	62
7	DISKUSSION	69
8	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	73
9	DANKESWORT	75
10	LITERATURVERZEICHNIS	77

Abbildungen

Abb. 1:	Die Lage des Untersuchungsgebietes.....	13
Abb. 2:	Südost-Georgien und sein Klima.....	15
Abb. 3:	Landschaft bei der Siedlung Karatikani.....	17
Abb. 4/5:	Fluss- bzw. Kanalwasser wird mit dem natürlichen Gefälle über unbefestigte Wege und Rinnen zu den einzelnen Anbauflächen geleitet.....	17
Abb. 6:	Bodenbelag während einer Vegetationsperiode infolge einer Bewässerung mit schwebstoffreichem Wasser.....	18
Abb. 7:	Einsatz von Bulldozern im Tagebau Kazreti zum Transport der Erze in die Fabrik.....	19
Abb. 8:	Unsachgemäß angelegte Abraumhalden mit Erosionsrinnen.....	19
Abb. 8:	Tagebau Kazreti mit Haldenkomplex (Orthophotokarte).....	20
Abb. 9:	Karte von Weinanbauflächen im Untersuchungsgebiet auf der Grundlage der Landsat TM Szenen von 1987 und 1997 sowie Orthophotos 2001.....	31
Abb. 10:	Catena Karatikani A: Bodentypen und deren Eigenschaften.....	37
Abb. 11:	Catena Karatikani B: Bodentypen und deren Eigenschaften.....	38
Abb. 12:	Catena Zwareti: Bodentypen und deren Eigenschaften.....	39
Abb. 13:	Schwermetallreiche Schwebstoffe im Flussbett des Mashavera.....	40
Abb. 14:	Milchiges Bewässerungswasser, das durch Kalkeinleitungen der „Madneuli“ in den Kazretula hervorgerufen wird.....	41
Abb. 15:	Schwermetallhaltige Sedimente lagern sich als Schlamm in den Bewässerungskanälen ab.....	41
Abb. 16:	Wasser aus dem Kanal wird auch im Haushalt benutzt.....	42
Abb. 17:	Ausgehobene Sedimentschlämme am Rande des Kanals.....	43
Abb. 18a:	Cu- und Zn-Gesamtgehalte (KW) in Oberbodenmischproben von bewässerten und unbewässerten Flächen.....	44
Abb. 18b:	Cd-Gesamtgehalte (KW) in Oberbodenmischproben von bewässerten und unbewässerten Flächen.....	45
Abb. 19:	Sortierte Werte der Cu-Gesamtgehalte (KW) in den Oberbodenmischproben; rote Linie: Vorsorgewert <i>BBodSchV</i> (1999): 60 mg*kg ⁻¹ Boden.....	46
Abb. 20:	Sortierte Werte der Zn-Gesamtgehalte (KW) in den Oberbodenmischproben.....	47
Abb. 21:	Sortierte Werte der Cd-Gesamtgehalte (KW) in den Oberbodenmischproben.....	47
Abb. 22a:	Nutzungsbezogene Cu-Gesamtgehalte (KW) und EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalte.....	48
Abb. 22b:	Nutzungsbezogene NH ₄ NO ₃ -extrahierbare Cu-Gehalte.....	48

Abb. 23a:	Nutzungsbezogene Zn-Gesamtgehalte (KW) und EDTA-extrahierbare Zn-Gehalte	50
Abb. 23b:	Nutzungsbezogene NH_4NO_3 -extrahierbare Zn-Gehalte.....	51
Abb. 24a:	Nutzungsbezogene Cd-Gesamtgehalte (KW) und EDTA-extrahierbare Cd-Gehalte.....	52
Abb. 24b:	Nutzungsbezogene NH_4NO_3 -extrahierbare Cd-Gehalte.....	53
Abb. 25:	Tiefenverteilung der Cu-Gesamtgehalte an den Profilen P0 bis P4 und P6 bis P8.	55
Abb. 26:	Tiefenverteilung der Zn-Gesamtgehalte an den Profilen P0 bis P4 und P6 bis P8.....	56
Abb. 27:	Tiefenverteilung der Cd-Gesamtgehalte an den Profilen P0 bis P4 und P6 bis P8.	56
Abb. 28:	Cd-Konzentration in Versuchsböden und Spinatpflanzen	64
Abb. 29:	Kennzeichnung der Cd-Bioverfügbarkeit durch NH_4NO_3 - und CaCl_2 -Extrakt sowie Cd-Konzentration von in Feld- und Gefäßversuchen angebautem Spinat.....	65
Abb. 30:	Spinatwachstum am 09.06.2002 auf den Feldern 2, 3 und 4.	66
Abb. 31:	Die im Gefäßversuch ermittelten Cu-Konzentrationen in Korn und Stroh von Weizen.	66
Abb. 32:	Die im Gefäßversuch ermittelten Zn-Konzentrationen in Korn und Stroh von Weizen.	67
Abb. 33:	Die im Gefäßversuch ermittelten Cd-Konzentrationen in Korn und Stroh von Weizen.	67

Tabellen

Tab. 1:	Kategorisierung der untersuchten Böden nach Bewässerungsmaßnahmen und Herkunft des Bewässerungswassers.....	21
Tab. 2:	Überblick über die verwendeten Daten.....	27
Tab. 3:	Größe der Weinanbauflächen des Untersuchungsgebiets in vor- und nachsowjetischer Zeit.	30
Tab. 4:	pH-Werte und Konzentrationen von Cu, Zn und Cd [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] in saurem Minenabwasser (Acid mine drainage; AMD) und in Oberflächenwasser sowie geltende Grenzwerte gemäß <i>AbwV</i> (2002) und <i>TrinkwV</i> (2001).	40
Tab. 5:	Gesamtgehalte (KW) von Cu, Zn und Cd [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] in Sedimentschlämmen unter Einbeziehung der Grenzwertvorgaben gemäß <i>AbfKlärV</i> (1992).	42
Tab. 6:	Korrelationskoeffizient der Cu-, Zn- und Cd-Gesamtgehalte (Königswasser) nach <i>Spearman Rho</i>	44
Tab. 7:	Gesamtgehalte (KW) an Cu, Zn und Cd in zwei benachbarten Weinfeldern bei Bolnisi....	45
Tab. 8:	Nichtparametrische Korrelation (Spearman-Rho) der einzelnen Cu-Fraktionen mit verschiedenen Bodenparametern (Koeffizienten).	58
Tab. 9:	Nichtparametrische Korrelation (Spearman-Rho) der einzelnen Zn-Fraktionen mit verschiedenen Bodenparametern (Koeffizienten).	60
Tab. 10:	Nichtparametrische Korrelation (Spearman-Rho) der einzelnen Cd-Fraktionen mit verschiedenen Bodenparametern (Koeffizienten).	61
Tab. 11:	Kenndaten (pH-Wert, Karbonat-, Ton-Gehalt) der Versuchsböden.	62
Tab. 12:	Gesamtgehalte (KW) und mobile Anteile (NH_4NO_3 - und CaCl_2 -Extrakt) von Cd, Cu und Zn der Böden des Feld- bzw. Gefäßversuchs.	63
Tab. 13:	Cd-, Cu- und Zn-Konzentrationen in ungewaschenem und gewaschenem Spinat auf drei belasteten Böden im Untersuchungsgebiet.	63
Tab. 14:	Cd-, Cu- und Zn-Konzentrationen von Pflanzenproben aus der belasteten Region.	68

Abkürzungsverzeichnis

AbfKlärV	Abfall-Klärschlammverordnung
AbwV	Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer
AMD	Acid mine drainage; saures Minenabwasser
BioAbfV	Bioabfallverordnung
BBodSchV	Bundes- Bodenschutz und Altlastenverordnung
CaCl ₂	Calciumchlorid
Cd	Cadmium
CEO	Caucasus Environment Outlook
Cu	Kupfer
DOM	Dissolved organic matter; gelöste organische Substanz
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
FAAS	Flammen-Atom-Absorptions-Spektralphotometer
FAO	Food Agricultural Organisation of the United Nations
Fe _o , Fe _d	Oxalat- bzw. dithionitlösliches Fe
GFAAS	Graphitrohr-Atom-Absorptions-Spektralphotometer
GOF	Geländeoberfläche
KW	Königswasseraufschluss
Mn _o , Mn _d	Oxalat- bzw. dithionitlösliches Mn
NE-Metall	Nichteisen-Metall (Buntmetall)
NH ₄ NO ₃	Ammoniumnitrat
NIS/NUS	Newly Independent States / Neue unabhängige Staaten
OM	Organic matter; organische Substanz
r	Korrelationskoeffizient
SM	Schwermetalle
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
VMS	Vulkanogene Massivsulfidlagerstätten
WB	Weltbank
WRB	World Reference Base of Soil
Zn	Zink

0 ZUSAMMENFASSUNG

Durch Abspülung von Abraumhalden einer Edelmetallmine südlich von Tbilisi in Georgien wird der Fluss Mashavera stark mit extrem schwermetallhaltigen (Kupfer, Zink, Cadmium) Schwebstoffen befrachtet. Das Wasser des Mashavera wird über mehrere Kanäle in das Bewässerungssystem des Mashavera-Tals und des Poladauri-Tals eingespeist und gelangt per Furchenbewässerung auf die unterhalb des Kanalsystems gelegenen, landwirtschaftlich genutzten Flächen. Auf Grund der seit Jahrzehnten anhaltenden Kontamination des Bewässerungswassers wurden die bewässerten Böden des Mashavera-Tals und des Poladauri-Tals großflächig mit Schwermetallen belastet.

Im Rahmen eines dreijährigen Forschungsvorhabens wurde die Art, die Verbreitung und das Ausmaß der Schwermetallbelastung, sowie ihre ökotoxikologische Bedeutung für die Nahrungskette im System Boden-Pflanze eines kontinentalen Klimaraums untersucht.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, dass für Oberböden des Untersuchungsgebietes eine großräumige, gravierende Belastungssituation mit Schwermetallen vorliegt. Die Schwermetallgesamtgehalte der Oberböden werden im Wesentlichen durch die Nutzungsart des Standortes und durch das Relief bestimmt. Die Flächen, die am längsten und intensivsten mit belastetem Wasser bewässert worden sind, weisen Konzentrationen bis $3.000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cu, $2.500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Zn und $17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd auf. Die Belastungssituation nimmt hierbei generell zu in der Reihenfolge:

- (1) ackerbaulich genutzte Flächen,
- (2) zum Gemüseanbau genutzte Hausgärten und
- (3) zum Wein- und Obstanbau genutzte Böden.

Die im neutralen bis schwach alkalischen Bereich liegenden pH-Werte der Oberböden bewirken zusammen mit den Gehalten an Carbonaten, organischer Substanz, Ton und Metalloxiden eine weitestgehende Immobilisierung der Schwermetalle. Trotz hoher Gesamtgehalte liegen daher nur geringe Anteile der Schwermetalle in der mobilen, NH_4NO_3 -extrahierbaren Fraktion vor. Diese betragen für Cu und Zn weniger als 1 % der Gesamtgehalte und erreichen im Falle von Cd maximal 1,5 % der Gesamtgehalte. Allerdings werden bei hohen Cd-Gesamtgehalten auch die NH_4NO_3 -extrahierbaren, d.h. mobilen Anteile zu einer ökotoxikologisch relevanten Größe.

In Gefäß- und Feldversuchen wurde mit ausgewählten Böden des Untersuchungsgebietes der Schwermetalltransfer in Nutzpflanzen untersucht. Trotz niedriger NH_4NO_3 -extrahierbarer Schwermetallgehalte wurde über die Pflanzenaufnahme eine deutliche Überschreitung der Toleranzschwelle des menschlichen Organismus für Cd festgestellt.

Wir gehen davon aus, dass die Schwermetallanreicherungen in den Pflanzen im Untersuchungsgebiet wesentlich höher liegen müssen, als dies auf Grund der vorliegenden bodenanalytischen Daten zu erwarten wäre. Insbesondere für die Bewertung der Bioverfügbarkeit von Cd scheint die NH_4NO_3 -Methode auf alkalischen Böden nicht geeignet zu sein.

Das Untersuchungsgebiet ist die Region, in der Frischgemüse sowohl für die Selbstversorgung der örtlichen Bevölkerung als auch für die Millionenmetropole Tiflis/Tbilisi produziert wird. Es ist damit zu rechnen, dass das Ausmaß der Kontamination infolge der intensiven Bewässerung sehr stark und kontinuierlich ansteigen wird.

Es ist daher zwingend erforderlich, für das Untersuchungsgebiet Handlungsstrategien zu erarbeiten, um die Umweltkompartimente Boden und Wasser langfristig zu schützen und zu sanieren und um den Transfer von Schwermetallen in die Nahrungskette zu unterbinden.

1 EINLEITUNG

Auf Grund seiner geologischen Entwicklung ist Georgien reich an verschiedenen Lagerstätten, die bereits in historischer Zeit bekannt waren und auch abgebaut wurden. Eine der wichtigsten und größten Nichteisen-Metall-Lagerstätten Kaukasiens befindet sich im Südosten des Landes, am Fuße der Randgebirge des Kleinen Kaukasus, in der Provinz Kvemo Kartli. Bereits 1956 wurden hier in der Region Bolnisi, im Zuge groß angelegter sowjetischer Prospektionskampagnen, polymetallische Erzlagerstätten entdeckt. Die Lagerstätten des Madneuli-Komplexes umfassen im Wesentlichen Vorkommen von Kupfer, Baryt, Zink, Blei sowie Gold. Der Abbau der Erzlagerstätten erfolgt seit 1974. Gegenwärtig wird in der Madneuli-Grube vorwiegend der Abbau von kupferhaltigen Erzen sowie goldhaltigen sekundären Quarziten betrieben. Das Bergbauunternehmen ist der Hauptarbeitgeber der Region und beschäftigt etwa 60 % der lokalen Bevölkerung. Der Abbau der oberflächennahe anstehenden Lagerstätten wird im Tagebauverfahren durchgeführt. Der anfallende Abraum (es handelt sich hierbei unter anderem um schwermetallhaltige sulfidische Erzverbindungen) sowie Flotationsrückstände werden auf Halden nahe dem offenen Minenkomplex deponiert, die eine Fläche von mehr als 240 ha einnehmen. Adäquate Absicherungs- und Rekultivierungsmaßnahmen zur Stabilisierung der Haldenareale wurden und werden nicht ausreichend ergriffen, so dass das Abraummaterial unmittelbar den Witterungseinflüssen ausgesetzt ist. Niederschläge führen im Bereich der Halden zu teils stark ausgeprägten Erosionsrillen, über die schwermetallhaltiges Feinmaterial durch unkontrollierte Abflüsse in den benachbarten Kazretula-Fluss gelangt. Über den Kazretula und eine Vielzahl kleinerer Bäche gelangen die vornehmlich an Schwebstoffe adsorbierten Schwermetalle in den Mashavera-Fluss. Der Mashavera zählt heute zu den am stärksten belasteten Fließgewässern Georgiens.

Auf Grund der kontinentalen Klimabedingungen mit ariden Phasen in der Vegetationsperiode sind ausreichend hohe Ernteerträge nur durch zusätzliche Bewässerungsmaßnahmen gewährleistet. Das Mashavera-Wasser dient zur Bewässerung der landwirtschaftlichen Nutzflächen. Mit dem Bewässerungswasser und den enthaltenen schwermetallreichen Schwebstoffen gelangen seit mehreren Jahrzehnten auch verschiedene Schwermetalle (hauptsächlich Cu, Zn und Cd) auf und in die Böden des Mashavera-Tales. Die Böden werden somit zu einer potentiellen Gefahrenquelle für den Anbau von Nutzpflanzen, die vorwiegend dem Eigenbedarf der lokalen Bevölkerung dienen, aber auch in den nahen Städten bis hin zur Hauptstadt Tiflis/Tbilisi vermarktet werden. Systematisch erhobene Daten bezüglich der tatsächlichen Schwermetallbelastung der Böden des Untersuchungsgebiets lagen bisher von staatlicher Seite nicht vor. Ebenso fehlen grundlegende Informationen zu den im Untersuchungsgebiet anstehenden Böden und somit auch zu den wesentlichen, die Schwermetallmobilität beeinflussenden Bodenparametern.

2 ZIELSETZUNG UND BEDEUTUNG DES FORSCHUNGSVORHABENS

2.1 ZIELSETZUNG

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, die Art und das Ausmaß und die ökologische Bedeutung von bergbaubedingten Schwermetallbelastungen in einem Bewässerungsgebiet Südost-Georgiens zu untersuchen, das langfristige Gefährdungspotential für die Nahrungskette abzuschätzen und Maßnahmen zur Vermeidung und Reduzierung der Boden- und Pflanzenbelastungen durch Schwermetalle sowie Sanierungskonzepte zu entwickeln.

Im Einzelnen sollen folgende Forschungsfragen mit den Untersuchungen beantwortet werden:

- Art, Intensität, Verbreitung und regionale Schwerpunkte der Schwermetallbelastung von Böden der Überschwemmungs- und Bewässerungsflächen am Mittel- und Unterlauf des Mashavera, in Abhängigkeit von Landnutzung, Bewässerungssystemen, Bodentypen und Gewässerfracht.
- Kurz- und langfristige Pflanzenverfügbarkeit und Bindungsformen der Schwermetalle im Hauptwurzelraum unter dem Einfluss der Bewässerung.
- Schwermetallaufnahme in Nahrungspflanzen und Kontamination von Marktfrüchten.

2.2 BEDEUTUNG DES VORHABENS

Zu Zeiten der Sowjetunion waren Forschungen über Umweltthemen nicht relevant bzw. nicht erwünscht. Durch die anhaltende Wirtschaftskrise seit der Unabhängigkeit Georgiens ist die georgische Wissenschaft finanziell noch nicht in der Lage, entsprechende Arbeiten alleine durchzuführen. Deswegen waren und sind die Erwartungen an dieses Projekt in Georgien sehr hoch.

Wissenschaftliche Bedeutung:

Grundlagenforschung

- zur Dynamik von Schwermetallen in bewässerten Böden kontinentaler Gebiete,
- zum Schwermetalltransfer in die Nahrungskette,
- zum Einfluss des Umsatzes sulfidischer Erze auf die Schwermetallmobilität sowie
- zur Schwermetallpufferung in schwarzerdeähnlichen Böden.

Ökologische Bedeutung:

Durch die Zusammenarbeit mit georgischen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern bestand und besteht die Möglichkeit, Fachwissen zu umweltrelevanten Schadstoffen, insbesondere zur Belastung von Böden und der Nahrungskette, sowie Normen und Umweltstandards nach Georgien zu transferieren.

Ökonomische Bedeutung:

Die Landwirtschaft ist der Hauptertragssektor. Daher ist die langfristige Erhaltung des Ertragspotentials der wertvollen, bewässerbaren Böden Südost-Georgiens als Produktionsfaktor notwendig.

Soziologische Bedeutung:

Die intensive Nahrungsmittelproduktion durch Bewässerung, die an intakte Böden gebunden ist, bildet die Erwerbs- und Lebensgrundlage für den größten Teil der Landbevölkerung in dieser industrieschwachen Region. Darüber hinaus sind gesunde, unbelastete Nahrungsmittel für die georgische Bevölkerung ebenso essentiell wie für die Bevölkerung Mitteleuropas, die mit strengen Grenz- und Richtwerten für Schadstoffe in Böden, Nahrungspflanzen und Wasser vorsorgend vor gesundheitsschädlichen Belastungen geschützt wird.

3 KENNTNISSTAND

3.1 GEORGIEN

Die geologische Entwicklung Georgiens wurde stark durch die Entwicklung des paläo-, meso-, und neotethyschen Ozeans beeinflusst (*Twaltschrelidze*, 2002). Als Teil der Kaukasusregion gehört Georgien zum Alpen-Himalaya-Faltengürtel. Das Land wird im Norden und im Süden durch die beiden Käme des Großen und des Kleinen Kaukasus begrenzt. Im Westen bildet das Schwarze Meer die Landesgrenze. Die Fläche beträgt ca. 70.000 qkm, die Einwohnerzahl z.Zt. etwa 5,4 Mio. (Abb. 1).

Klimageographisch gehört Georgien zum Nordrand der nördlichen Subtropen. Im Winter wird die Witterung sowohl durch zirkulatorische Einflüsse der Westwindzone als auch durch Vorstöße des zentralasiatischen Kältehochs bestimmt. Im Sommer wirkt sich der Einfluss des subtropischen Hochdruckgürtels witterungsbestimmend aus (*Lydolph*, 1977; *Endlicher & Weischet*, 2000). Die ausgeprägte orographische Gliederung und ein damit einhergehender stark ausgebildeter Höhengradient des Reliefs führen zu einer starken klimatischen Diversifikation der einzelnen Landschaftsteile. Der Gebirgszug Lichi teilt das Land in Ost- und Westgeorgien. Beide Landesteile unterscheiden sich durch ihre geographischen Gegebenheiten und das Klima deutlich voneinander. Westgeorgien ist bedeutend tiefer gelegen als der Ostteil des Landes.

Traditionell ist Georgien ein Agrarland. Zu sowjetischen Zeiten war die Landwirtschaft Georgiens großflächig organisiert und auf den Export von vor allem Tee, Wein, Obst und Zitrusfrüchten ausgerichtet. Die Landwirtschaft hat zu sowjetischen Zeiten dazu beigetragen, dass Georgien den höchsten Lebensstandard innerhalb der ehemaligen Sowjetunion erreichte. Das relativ hohe Niveau beruhte dabei zum großen Teil auf den privat genutzten Landwirtschaftsflächen, die neben den Staatsgütern erhalten geblieben waren (*Didebulidze*, 1997).

Nach dem Zusammenbruch des sozialistischen Systems der Sowjetunion Anfang der neunziger Jahre sind auch die Agrarsektoren einer marktwirtschaftlichen Transformation unterzogen worden. Diese Transformation führte neben der Abschaffung zentraler Kontrollen bzw. Produktionsvorgaben und der Liberalisierung der Preise und des Handels auch zu einer Privatisierung der staatlichen landwirtschaftlichen Flächen und somit zu einer Reorganisation bzw. Aufspaltung der Kolchosen und Sowchosen.

Damit gehört Georgien neben Armenien zu einem der wenigen Länder der GUS, in dem eine radikale Landreform wegen schwieriger politischer und ökonomischer Zustände durchgeführt wurde. Bereits im Jahre 1992 wurden aufgrund des Regierungsbeschlusses zur Bekämpfung von Hunger und Armut 25 % der landwirtschaftlich nutzbaren Fläche kostenlos Haushalten zur Nutzung überlassen. Die Größe des Grundstücks war abhängig vom Grad der Involvierung in der Landwirtschaft, aber auch an Stadtbewoh-

ner wurde Land verteilt. Dies war die erste Phase der Landreform. Georgien befand sich zu dieser Zeit im Bürgerkrieg und die meisten der Kollektiv- und Staatsfarmen waren zusammengebrochen, so dass die Bevölkerung auf eine schnelle Landreform gedrängt hat. Es wurden Grundstücke direkt an die Bevölkerung verteilt, was eine starke Zersplitterung der landwirtschaftlichen Fläche zur Folge hatte und immer noch hat. Im Durchschnitt erhielt jeder Haushalt 0,9 ha Land, verteilt auf verschiedene, oft nicht aneinander grenzende Grundstücke. Das größte Problem für die georgische Landwirtschaft ist die starke Fragmentierung des Landes. Für eine Konsolidierung der Flächen fehlt nach wie vor ein funktionsfähiger Landmarkt, da der Aufbau eines Katasters noch nicht abgeschlossen ist. Der Zugang zu Krediten für den Kauf von Grundstücken bzw. benötigten Produktionsfaktoren ist vor allen in den ländlichen Gebieten ebenfalls ausgeschlossen. Ein großes Problem ist außerdem, dass die Maschinenausstattung und die Bewässerungssysteme aus Sowjetzeiten für die Bearbeitung der kleinen Grundstücke nicht geeignet sind bzw. nicht genügend Ausstattung für die vielen Kleinbauern vorhanden ist. Zudem sind hohe Ernteerträge bei den verschiedenen Nutzpflanzen im semiariden und ariden Teil des Landes von funktionierenden Bewässerungssystemen abhängig. Das Bewässerungsverfahren ist noch immer die traditionell betriebene Furchenbewässerung (*World Bank*, 1996).

3.2 AUSWIRKUNGEN VON ERZBERGBAU UND GOLDGEWINNUNG AUF DIE UMWELT

Durch den Abbau von Erzen und der Gewinnung von Edelmetallen kommt es weltweit zu enormen Umweltbelastungen. Am gravierendsten sind diese bergbaubedingten Umweltschäden in der Regel in Entwicklungsländern und Schwellenländern, da hier meist das nötige technische Know-how sowie die Gelder zum Aufbau und zur Instandhaltung der Geräte und Anlagen fehlen. Ein weiteres Problem stellt sich in Form von mangelnden gesetzlichen Grundlagen im Bereich Umwelt- und Bergbaurecht. Bei den abbauenden Unternehmen handelt es sich häufig um global operierende Bergbauunternehmen aus den USA und Australien. Über *joint ventures*, die mit einheimischen Unternehmen eingegangen werden, sichern sich die *global players* Forschungslizenzen für Edelmetalle (Silber, Gold, etc.) und die entsprechenden Abbaukonzessionen (*Bernstorff & Kanthak*, 2000).

Häufig handelt es sich bei den abbauwürdigen Rohstoffen um oberflächennahe Lagerstätten, deren Gewinnung im Tagebau erfolgt. Die gegenwärtig von internationalen Bergbauunternehmen angewandte Verfahrenstechnik zur Trennung von Erzmineralen und Gangart hat einen hohen Effizienzgrad. Dennoch verbleiben im Abraum immer auch mehr oder weniger große Mengen sulfidischer Erzminerale. Durch die zuvor durchgeführten Aufbereitungsprozesse und die mechanische Zerkleinerung der Ge-

steinsbruchstücke wird die Oberfläche der Fragmente vergrößert. Hierdurch können chemische Verwitterungsprozesse schneller ablaufen (*Hammarstrom & Smith, 2002*). In den größten Bereichen des Haldenkörpers herrscht ein aerobes Milieu vor. Somit können, in Verbindung mit hoher Luftfeuchte und sauerstoffreichem Regenwasser, oxidative Prozesse ungehindert ablaufen. Verwitterungsprodukte werden über anfallendes Sickerwasser abgeführt.

Hierunter fallen auch die Haldenflächen, auf denen der Abraum deponiert wird. Auf der Staatsfläche der Republik Georgien belaufen sich nach *Burnod-Requia (2003)*, die durch Tagebautätigkeiten unmittelbar degradierten Flächenanteile auf etwa 11.300 ha.

Zu erheblichen „*off-site*“-Schäden kann es durch nicht fachgerecht angelegte und instandgehaltene Haldenareale kommen. Bei der Gewinnung von Buntmetallen/Nichteisenmetallen (NE-Metalle) und Edelmetallen wie Gold entstehen erhebliche Mengen an Abfallprodukten. Weiterhin sind Erzminerale in unterschiedlicher Ausprägung mit Schwermetallen vergesellschaftet, die durch Verwitterungsprozesse freigesetzt werden und in die Umwelt gelangen (*Horvath & Gruiz, 1996; Pfeiffer, 1997; Dobbler, 1999; Balkenhol, 2000; Baacke, 2001*). Die Verwitterung von Sulfiden ist der wichtigste Prozess, der zur Freisetzung von Schwermetallen und zu einer Reihe entscheidender Folgereaktionen führt (*Alpers & Blowes, 1994*).

Bei der Gold-Gewinnung werden ökotoxikologisch kritische Chemikalien wie Cyanide eingesetzt, die bereits in geringen Mengen humanpathogene Wirkung haben.

Die meisten Fallstudien von bergbaubedingten Umweltverschmutzungen wurden in semihumiden bis humiden Klimazonen durchgeführt. Vergleichbare Arbeiten für semiaride bis aride Klimaräume finden sich in der Literatur bedeutend seltener. Die meisten Untersuchungen hierzu stammen aus dem Südwesten der USA (*Andrews, 1987; Marcus, 1987; Marron, 1987*;). Mit den Auswirkungen des Kupferabbaus auf aride Lebensräume beschäftigten sich *Taylor & Kesterton (2002)* im Gruben Valley, Namibia.

3.3 VERBREITUNG UND PFLANZENVERFÜGBARKEIT VON SCHWERMETALLEN IN ÖKOSYSTEMEN

Schwermetalle sind ein natürlicher Bestandteil unserer Umwelt. Einige dieser Metalle sind als Spurenelemente für die pflanzlichen und tierischen Organismen essentiell. Zu ihnen gehören u. a. Eisen, Mangan, Kupfer, Chrom und Zink. Zusätzlich gehören für die Pflanzen Molybdän und für Tiere Kobalt zu den essentiellen Elementen.

Neben den essentiellen Schwermetallen gibt es aber auch Metalle wie Cadmium, Quecksilber und Blei, für die bisher keine essentiellen Funktionen nachgewiesen werden konnten.

Schwermetalle können nach *Stumm & Keller* (1984) in Ökosystemen vorhanden sein:

- als freie Metallionen,
- als anorganische und organische Komplexe,
- als Methylmetallverbindungen,
- als Chelate,
- gebunden an hochmolekulare Huminstoffe sowie
- adsorbiert an hochdispergierten Kolloiden.

Entscheidend für die ökologische Wirkung von Schwermetallen ist ihr mobiler Anteil in der Bodenlösung. Während bei geogenen Belastungen, bei denen die Schwermetalle vor allem in Silicaten gebunden sind, erst die Verwitterung zu einer Mobilisierung führt, sind Schwermetalle in sulfidischer Bindung relativ leicht durch Oxidation mobilisierbar. Ebenso wie bei den anthropogen eingetragenen Schwermetallen ist der mobile Anteil dann deutlich höher (*Kuntze et al.*, 1991). Zudem wird bei der Oxidation der Sulfide Schwefelsäure gebildet (*Alloway*, 1999), die über die Absenkung des pH-Wertes in schlecht gepufferten Böden zu einer Steigerung der Schwermetallmobilität führt.

Böden weisen eine hohe Filterkapazität für Schwermetalle auf. Der Übergang von der immobilen Form in die mobile Form der Schwermetalle wird durch die Art der Schwermetalle, ihre Bindungsformen und verschiedene Bodeneigenschaften bestimmt. Der mobile Anteil an Schwermetallen bestimmt die Fraktion, die von den Pflanzen aufgenommen oder mit dem Sickerwasser bis in das Grundwasser verlagert werden kann. Unabhängig von den Bindungsformen können im Boden angereicherte Schwermetalle mit Bodenpartikeln durch Wind ausgeblasen oder durch Wasser erodiert werden, und sich dann, ausgehend von den primären Belastungsflächen, in den Ökosystemen verbreiten.

Für eine Bewertung der Belastungen und die Konzeption von Sanierungsstrategien sind die Bodeneigenschaften, die Art und das räumliche Ausmaß der Schwermetallbelastungen sowie die Bindungsformen der Schwermetalle in den Böden zu untersuchen.

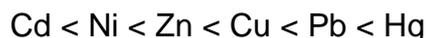
Über Gesamtgehalte lassen sich zwar Schwermetallanreicherungen in den Böden nachweisen, aber Aussagen über die ökologische Relevanz sind nur eingeschränkt möglich, da -je nach Bodeneigenschaften und Metallspezies- ein sehr unterschiedlich großer Anteil mobilisierbar und pflanzenverfügbar ist (*Blume*, 1992). Generell nimmt mit steigenden Gesamtgehalten an Schwermetallen auch der lösliche, pflanzenverfügbare Menge zu (u. a. *Herms & Brümmer*, 1984). Für die ökologische Bedeutung der Schwermetalle spielt die Bindungsform daher eine besondere Rolle. Nur die Schwermetalle, die als Ionen oder gelöste Komplexe in der Bodenlösung vorliegen, können mit

dem Sickerwasser verlagert und von Pflanzen aufgenommen werden. Zudem können sie in dieser Form auf Mikroorganismen und Bodentiere toxisch wirken. Verschiedene Reaktionen im Boden steuern die Lösungsschemie der Schwermetalle und damit auch die potentielle Schwermetallaufnahme der Pflanzen oder die Verlagerung in Grund- und Oberflächenwässer. Die Reaktionen stehen in enger Beziehung zum Stoffbestand der Böden, wie dem Gehalt an Ton, organischer Substanz, pedogenen Oxiden und den Reaktionsparametern im Boden wie pH-Wert, Redoxpotential oder Temperatur.

Die Verteilung der Schwermetalle zwischen Bodenlösung und Festphase wird von Lösung und Fällung, Komplexbildung, Ad- und Desorptionsprozessen gesteuert. Fällungsprozesse, welche die Schwermetallkonzentration der Bodenlösung herabsetzen, sind nur im alkalischen Milieu und bei hohen Schwermetallkonzentrationen möglich. Sie führen zur Bildung von Schwermetallcarbonaten (*Hiller, 1991*)

. Unter anaeroben Bedingungen ist in sulfidreichen Böden zudem eine Fällung von schwerlöslichen Schwermetallsulfiden möglich (*Herms, 1982*). Im Allgemeinen wird der Fällung von Schwermetallen als löslichkeitsbestimmender Prozess in durchlüfteten Böden in sauren bis schwach alkalischen pH-Bereich nur eine geringe Bedeutung beigemessen. Dagegen sind in humosen Böden die funktionellen Gruppen von Fulvo- und Huminsäuren für die starke Komplexbildung verantwortlich (*Ziechmann & Müller-Wegener, 1990*). Während Kupfer sehr stabile Komplexe bildet, sind die Komplexe für Zink und Cadmium deutlich schwächer ausgebildet (*Herms und Brümmer, 1984*). Durch die zunehmende Deprotonierung der Komplexbildner bei neutralen bis alkalischen pH-Werten wird die Komplexbildung und damit die Löslichkeit der Schwermetalle erhöht. Auch Sulfat aus der Oxidation von Sulfiden fungiert als anorganischer Komplexbildner, wodurch die Pflanzenaufnahme erleichtert wird (*Gerth, 1985*).

In den meisten Böden werden Adsorptions- und Desorptionsreaktionen für Schwermetalle als entscheidende löslichkeitsbestimmende Prozesse angesehen, insbesondere bei neutraler bis saurer Bodenreaktion (*Kuntze et. al., 1984*). Neben einer spezifischen Bindung an funktionelle Gruppen der organischen Substanz werden Schwermetalle in erster Linie an oberflächliche Hydroxylgruppen von Mn-, Fe-, Al- und Si-Oxiden spezifisch adsorbiert. Die spezifische Adsorption ist dabei umso größer, je größer die Neigung der Schwermetalle zur Bildung von Hydroxokomplexen ist. Daher werden die Schwermetalle in der Reihenfolge



bevorzugt an mineralische Bodenkomponenten spezifisch gebunden (*Tiller et al., 1984a*). Die unspezifische Adsorption ist abhängig von Wertigkeit und Hydratisierung von Schwermetallionen. Die Bindungsstärke steigt mit der Wertigkeit und sinkt mit dem Durchmesser des hydratisierten Kations (*Tiller et al., 1984b*).

Der pH-Wert gilt als wesentlicher Einflussfaktor auf die Mobilität und damit auf die ökologische Relevanz der Schwermetalle im Boden (*Blume & Brümmer, 1987; Hornburg, 1991; Kuntze, 1986*). Im zunehmend sauren Bereich nimmt die Löslichkeit der meisten Schwermetalle stark zu. Während sich für Cadmium schon ab pH 6,5 eine Mobilisierung abzeichnet, ist dieses für Zink bei pH 6,0, für Kupfer bei pH 4,5 und für Blei erst bei pH 4,0 der Fall (*Blume, 1992*). Mit sinkendem pH-Wert nehmen die unspezifisch gebundenen Schwermetallanteile und damit die Schwermetallverfügbarkeit für Pflanzen zu (*Tiller et al., 1984*). Nach *Pluquet (1983)* erfolgte durch die pH-Absenkung von pH 6,7 auf 5,7 eine Steigerung der Schwermetallaufnahme durch Testpflanzen um 14 %. Dabei stieg die Aufnahme von Cadmium, Nickel und Zink deutlich stärker als die von Kupfer und Blei. Ebenso berichtet *Smith (1994)* von einer nahezu linearen Steigerung der Cadmiumaufnahme bei Gras und Kartoffeln in Abhängigkeit vom pH-Wert zwischen pH 3,9 und 7,6 auf mit Klärschlamm behandelten Böden.

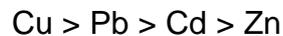
Auch das Redoxpotential bestimmt die Mobilität von Schwermetallen. Durch Vernäsungen, die bei Rieselbewässerung im Oberboden auftreten können, führen zeitweilig reduzierende Bedingungen zu einer Destabilisierung und Auflösung von pedogenen Oxiden. Dadurch werden die an der Oberfläche gebundenen Schwermetalle freigesetzt und in Lösung gebracht (*Kuntze & Herms, 1986*). Des Weiteren zeigen Modellversuche von *Herms & Brümmer (1979)* unter reduzierenden Bedingungen eine erhöhte Bildung löslicher organischer Schwermetallkomplexe in Böden mit hohen Gehalten an organischer Substanz. In gut durchlüfteten Böden wird dem Redoxpotential nur ein geringer und auf kurzfristige Nässephasen beschränkter Einfluss auf die Mobilität der Schwermetalle beigemessen.

Die Bodentemperatur beeinflusst zum einen die Reaktionsgeschwindigkeit und zum anderen das Gleichgewicht zwischen gelösten und adsorbierten Schwermetallen. Nach *Brümmer et al. (1988)* und *Gerth et al. (1993)* nimmt die Schwermetalladsorption an Goethit mit steigender Temperatur zu. Andererseits zeigt *Müller (1991)*, dass in Gefäßversuchen die Cadmiumaufnahme von Pflanzen mit steigender Temperatur zunimmt, weil durch den vermehrten Wasserbedarf Schwermetallionen passiv mit dem Wasser zu den Wurzeln transportiert werden.

Tonminerale haben im Vergleich zu Eisen- und Manganoxiden und der organischen Substanz eine relativ geringe Bindungskapazität für Schwermetalle (*Kuntze et al., 1984*). Dennoch spielt die Schwermetallbindung durch Tonminerale eine bedeutende Rolle, da sie in Böden in erheblich größeren Mengen als pedogene Oxide oder organische Substanz vorliegen. Mit steigendem Tongehalt ist daher auch mit einer steigenden Adsorptionskapazität und folglich mit einer reduzierten Schwermetalllöslichkeit zu rechnen (*Blume & Brümmer, 1987*). Die Tongehalte wirken sich insbesondere unter sauren Bedingungen mobilitätsmindernd aus (*Pluquet, 1983; Herms & Brümmer, 1984*), während in neutralen Böden der Tongehalt kaum eine Rolle für die Schwermetallaufnahme

von Pflanzen spielt. Nach *Pluquet* (1983) bringt die Anhebung des Tongehaltes von 10 % nur einen Rückgang der Schwermetallaufnahme durch Weidelgras von etwa 2 %. Allerdings spielt auch die Tonmineralart eine Rolle für die Adsorptionskapazität (*Farah et al.*, 1980). Dabei hat Kaolinit die geringste Adsorptionskapazität, während Vermiculit die höchste Kapazität aufweist.

Die organische Substanz in Böden ist heterogen zusammengesetzt und kann über unterschiedliche Reaktionen sowohl zur Festlegung als auch zur Mobilisierung von Schwermetallen beitragen. Insbesondere in Oberböden ist die organische Substanz für eine hohe Schwermetalladsorption verantwortlich. Die Austauschkapazität gut zersetzter organischer Substanz in Böden ist deutlich höher als die von Tonmineralen. Die Schwermetalle werden von der organischen Substanz im Bereich zwischen pH 3 und pH 6 in der Reihenfolge



gebunden (*Herms & Brümmer*, 1980, 1984). Insbesondere Kupfer, Quecksilber und Blei zeigen demnach eine besondere Affinität zur organischen Substanz (*Blume*, 1992). Neben einfacher Adsorption bilden Schwermetalle mit den Huminstoffen chemische Bindungen in Form von Metall-Huminstoff-Komplexen. Die Zufuhr von mikrobiell leicht abbaubarer Substanz in Form von Streu verstärkt die Freisetzung von niedermolekularen löslichen Komplexbildnern, die im sauren Milieu die Schwermetalllöslichkeit erhöhen. Schwer mineralisierbare Substanzen, wie z. B. Torf, wirken über einen weiten pH-Bereich der Löslichkeit der Schwermetalle durch Bildung unlöslicher hochmolekularer Komplexe entgegen (*Herms & Brümmer*, 1984).

Die Puffer- und Filtereigenschaften werden darüber hinaus stark durch den Gehalt an pedogenen Oxiden bestimmt. Diese weisen äußerst aktive Oberflächen auf, die neben verschiedenen Anionen auch Schwermetalle stark adsorbieren können (*Jenne*, 1968). Dabei werden die Schwermetalle an Manganoxide stärker gebunden als an Fe-Oxide. Doch durch den relativ geringen Gehalt an Manganoxiden im Vergleich zu den Fe-Oxiden sind letztere für die Schwermetallbindung im Boden von größerer Bedeutung (*McKenzie*, 1980).

Die Anreicherung von Schwermetallen in bestimmten Pflanzenteilen ist im Wesentlichen von dem Gesamtgehalt und dem chemischen Bindungsverhalten des jeweiligen Elements im Boden sowie von pflanzengenesischen Eigenschaften abhängig. Für die Bestimmung der Cd-Verfügbarkeit im Boden hat sich bisher der 0,1 M CaCl₂-Extrakt am besten bewährt (*Merkel*, 1996; *Schubert*, 1998). Allerdings werden nach *DIN 19739* (1997) die pflanzenverfügbaren Fraktionen aller Schwermetalle im Boden mit dem 1 M NH₄NO₃-Extrakt standardmäßig erfasst. Nicht nur die Verfügbarkeit eines Schwermetalls im Boden, sondern auch seine Aufnahme durch die Pflanze kann durch bodenchemische Faktoren beeinflusst werden, wobei z. T. ein gegensätzliches Verhalten

festgestellt wird. So wird die Verfügbarkeit von Cd bei niedrigen pH-Werten im Boden zumeist erhöht, während der Aufnahmeprozess an der Wurzeloberfläche reduziert wird (*Schubert, 1992*). Sowohl zwischen verschiedenen Schwermetallen als auch zwischen verschiedenen Pflanzenarten und -sorten bestehen beachtliche Unterschiede im Aufnahmeverhalten, die in Strategien zur Vermeidung von Schwermetallanreicherungen in Nahrungspflanzen genutzt werden können. Gezielte Sortenwahl wird allerdings dadurch erschwert, dass eine Sorte niemals bei allen Schwermetallen die niedrigsten Gehalte aufweist (*Lübben, 1991*).

Eine Charakterisierung des Aufnahmeverhaltens erfolgt mit Transferfaktoren (Quotienten aus Konzentration in der Pflanze und Konzentration im Boden) sowie mit Transferkoeffizienten (Quotienten aus Konzentrationsanstieg in der Pflanze und Konzentrationsanstieg im Boden). Für Pb und Cr gelten sehr niedrige Transferfaktoren unabhängig von der Pflanzenart. Gemüse weist besonders hohe Transferfaktoren für Cd und Zn auf (*Sauerbeck & Lübben, 1991*).

Noch wesentlich deutlichere Unterschiede als bei der Aufnahme existieren bei der Verlagerung von Schwermetallen aus der Wurzel in den Spross (*Kuboi et al., 1986; Guo & Marschner, 1995*). Sowohl der pflanzliche Genotyp als auch das jeweilige Schwermetall bestimmen die Effizienz der Wurzel-Spross-Barriere die durch Salinität beeinträchtigt werden kann (*Helal et al., 1998*). Raps reichert in besonders starkem Maße Thallium (Tl) an (*Sauerbeck, 1989*). Auch die Verlagerung von Cd ist in dieser Pflanzenart deutlich stärker als z. B. bei der Buschbohne (*Becher et al., 1995*). Je nach Ausprägung der genetisch bedingten Wurzel-Spross-Barriere spricht man von Excluder-, Indikator- und Akkumulatorpflanzen (*Baker, 1981*). Nur Indikatorpflanzen erlauben einen Rückschluss von der Sprosskonzentration auf die Schwermetall-Verfügbarkeit im Boden (*Sauerbeck, 1989*). Trotz einer häufig stark ausgeprägten Wurzel-Spross-Barriere ist die Anreicherung von Schwermetallen in oberirdischen vegetativen Pflanzenteilen im Vergleich zu generativen Organen im Allgemeinen hoch. Dieses beruht auf einer für manche Schwermetalle schlechten Verlagerbarkeit über das Phloem (z.B. Pb und Cd). Demzufolge werden zwar generative pflanzliche Speicherorgane, die der menschlichen Ernährung dienen (z.B. Getreidekörner) vor hohen Schwermetallkonzentrationen geschützt. Allerdings gibt es auch Beispiele für eine starke Akkumulation von Schwermetallen in generativen Speicherorganen. So fanden *Lübben & Sauerbeck (1991)* im Vergleich zum Stroh 40-fach höhere Ni-Konzentrationen im Weizenkorn. *Hornburg & Brümmer (1986)* wiesen an einem Vergleich der Cd-Gehalte im Boden und im Weizenkorn das starke Cd-Akkumulationsvermögen von Weizen nach. Auch bei Unterschreitungen des Grenzwertes der Klärschlammverordnung der Cd-Gesamtgehalte wurde der Richtwert der Lebensmittelverordnung im Weizen bereits überschritten, wenn eine (schwache) Bodenversauerung zu einem Anstieg der mobilen Cd-Fraktion führte.

3.4 TOXIKOLOGISCHE BEDEUTUNG DER SCHWERMETALLE

Alle Schwermetalle, auch die essentiellen, wirken ab einer bestimmten Konzentration für die Pflanze toxisch. *Macnicol & Beckett* (1985), *Sauerbeck* (1982) und *Styperek* (1985) definieren die toxische Konzentration über den Ertragsrückgang von Pflanzen ohne induzierten Mangel an Mikronährstoffen. Doch werden bereits vor dem erkennbaren Ertragsrückgang zahlreiche Stoffwechselfunktionen beeinträchtigt, die sich als Chlorosen und Nekrosen äußern können (*Bergmann*, 1993). Phytotoxische Grenzwerte lassen allerdings keine Rückschlüsse auf für die menschliche Ernährung tolerierbare Konzentrationen zu, da sich Phytotoxizität und Humantoxizität für verschiedene Schwermetalle z.T. erheblich unterscheiden (*Mengel*, 1991).

Aus toxikologischer Sicht wird dabei Cadmium zu den bedenklichsten Schwermetallen gezählt (*Weigel*, 1990; *Wallnöfer & Engelhardt*, 1988), dem auch humantoxikologische Bedeutung zukommt. In Tierversuchen erwies es sich eindeutig als krebserzeugend. Außerdem wird es vom Körper wegen seiner Bindung zu Metallothionein nur langsam ausgeschieden und reichert sich aufgrund seiner Halbwertszeit von 10-30 Jahren vor allem in der Niere und der Leber an (*Eisenbrand & Metzler*, 1994). Chronische Belastungen können durch Inhalation und orale Aufnahme von Cadmium verursacht werden. Dabei kommt es vor allem in der Niere zu einer Schädigung des glomerulären und/oder des tubulären Apparates mit nachfolgender Proteinurie (*Merian*, 1984). Weiterhin sind Veränderungen im Mineralhaushalt der Knochen (Itai-Itai-Krankheit) und Schädigungen von Lunge und Leber sowie Anämien bekannt (*Stoeppler*, 1991).

Die Aufnahme von Schwermetallen durch den Menschen kann über verschiedene Pfade (Luft, Trinkwasser, Boden, Nahrung, Tabakrauch, u.a.) erfolgen. Für die Elemente Arsen, Blei und Cadmium steht die Aufnahme über die Nahrung im Vergleich zu allen anderen Pfaden weit im Vordergrund (*Eikmann*, 1994). Etwa 75% der vom Menschen aufgenommenen Schwermetalle (orale und inhalative Aufnahme) stammen aus pflanzlichen Nahrungsmitteln. Zusätzlich gelangen Schwermetalle durch pflanzliche Futtermittel über die Nahrungskette in Lebensmittel tierischer Herkunft (*Heintz & Reinhardt*, 1991).

4 UNTERSUCHUNGSGEBIET

4.1 LAGE, RELIEF, BÖDEN, GEWÄSSER

Das Untersuchungsgebiet liegt in der Region Bolnisi in Süd-Ost-Georgien (Kleiner Kaukasus), etwa 80 km südlich der Hauptstadt Tiflis (Tbilisi). Eine größere Rolle spielen quartäre vulkanogene Plateaus. In das Hochland eingelassen sind einzelne Becken (tertiäre und quartäre Auffüllung). Diese Becken zeigen klimatisch eine ausgeprägte Kontinentalität, sind aber bei Bewässerung agrarwirtschaftliche Vorzugsräume, während die landwirtschaftliche Nutzung im Gebirge durch die steile Hangneigung beeinträchtigt wird (Stadelbauer, 1983).

Das Hauptfließgewässer des Untersuchungsgebietes ist der Mashavera-Fluss (Abb. 1). Das Quellgebiet des Mashavera liegt am Rande des vulkanischen Hochplateaus von Javakheti (Javakhishvili & Gvelesiani, 1962).

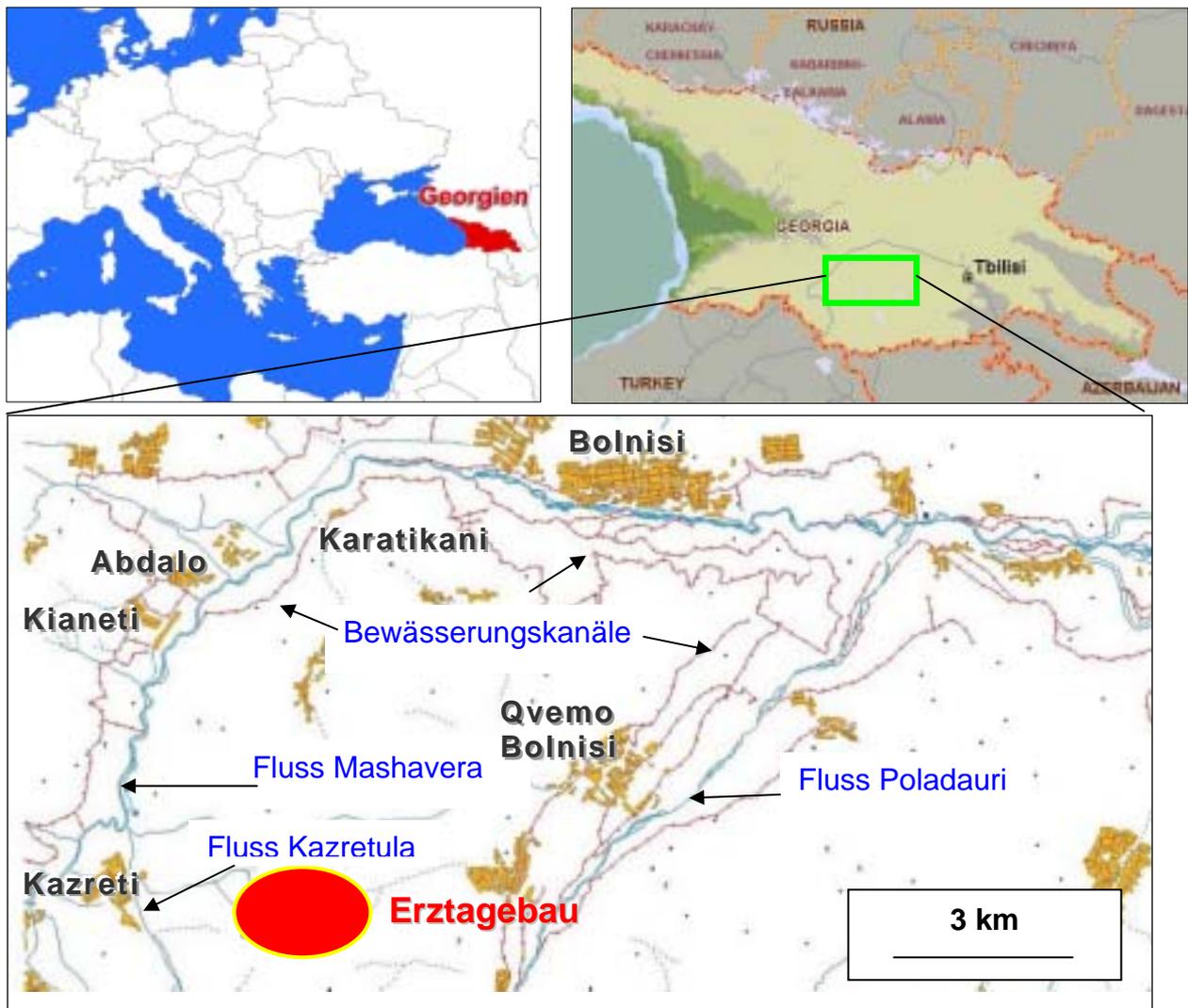


Abb. 1: Die Lage des Untersuchungsgebietes

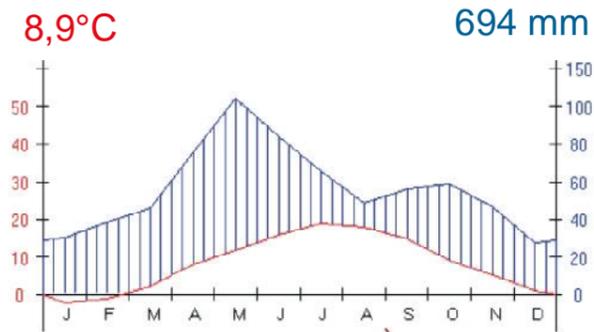
Der bedeutende Zufluss des Mashavera-Flusses ist der Poladauri, der auf der Höhe von Bolnisi rechtsseitig in den Mashavera mündet. Weitere kleinere einmündende Bäche sind der Kazretula, der bei Kazreti rechtsseitig in den Mashavera fließt, sowie der Gema, der linksseitig bei Abdalo in den Mashavera mündet.

Das Untersuchungsgebiet um Bolnisi liegt im Übergangsbereich dreier regionalklimatisch bedeutsamer Landschaftselemente. Im Nordwesten verläuft der Trialetische Höhenzug als Randgebirge des Kleinen Kaukasus und erstreckt sich bis nach Tbilisi. Im Süden und Südwesten gehen die Gebirgshänge in die vulkanischen Hochplateaus des georgischen und weiter südlich in die des armenischen Hochlandes über. Im Südosten zieht sich die Kura-Niederung bis weit nach Aserbaidschan. Während das Klima der Gebirgszüge deutlich humidere Züge aufweist, nimmt die Aridität entlang der Kura-Niederung Richtung Südosten merklich zu (Abb. 2) (Franz, 1973). SE-Georgien zeigt starke klimatologische und vegetationsgeographisch-ökologische Unterschiede über kurze Distanzen. Nur die drei westlichen Wetterstationen Dmanisi, Tsalka und Tetri Tskaro weisen keine ariden Monate auf. Die Diagramme in Abb. 2 zeigen den Temperaturverlauf (Monatsmittelwerte in °C), die mittleren monatlichen Niederschlagssummen (in mm) sowie die Jahrestemperatur (1961-90) und die Jahressumme der Niederschläge. Die Flüsse Khrami, Mashavera und Poladauri entspringen im Hochland von Armenien und münden in die Kura (georgisch: Mtkvari). Sie spielen eine wichtige Rolle für die Bewässerung während der ariden Monate (Juni, Juli und August; rot punktierte Flächen der Klimadiagramme in Abb. 2).

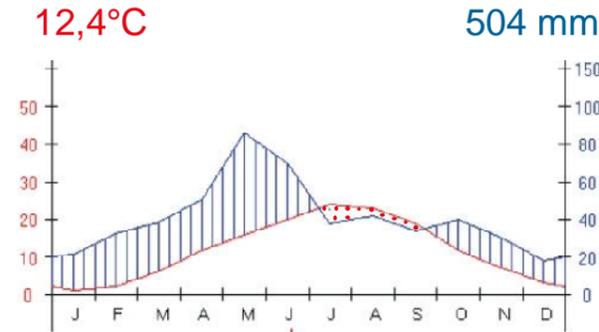
Die Klimastation Bolnisi verzeichnet im langjährigen Mittel einen Jahresniederschlag von 504 mm bei einer Jahresdurchschnittstemperatur von 12,4°C. Die Amplitude der Monatsmitteltemperaturen beträgt 23,3°C, wobei der Januar mit 1,1°C der kälteste und der Juli mit 24,4°C der wärmste Monat ist (King, 2003).

Auf Grund der geographischen Lage und des zonalen Klimas, sind im Untersuchungsgebiet als Leitbodentypen Variationen von Kastanozemen und Chernozemen vom südlichen Typus vorhanden. Eine intensive Bewässerungslandwirtschaft an den Hängen hat allerdings zu einer Ausbildung von Phaeozemen, die eine Degradationsform des typischen Chernozems darstellen, geführt (Urushadze, 1977).

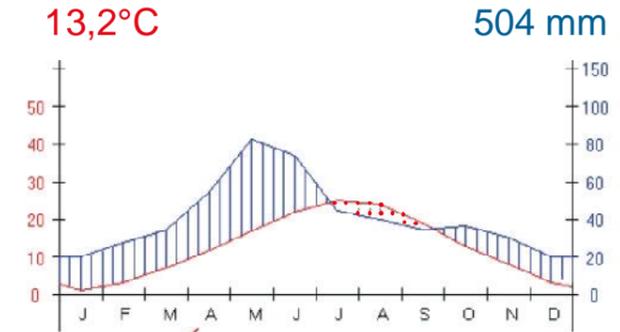
Tetri Tskaro (1122 m)
41°32'39" N / 44°27'33" E



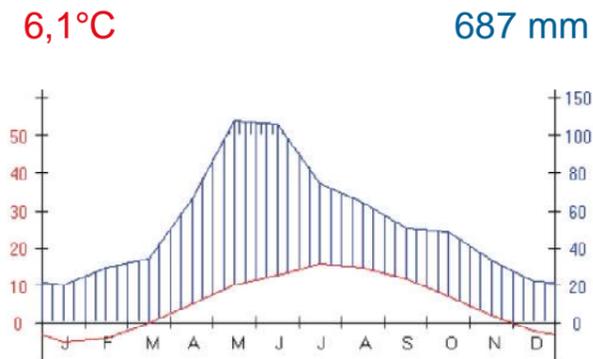
Bolnisi (534 m)
41.27 N / 44.33 E



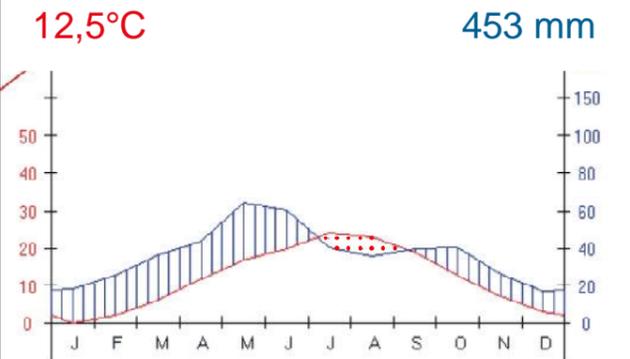
Tbilisi (451 m)
41°43'30" N / 44°47'27" E



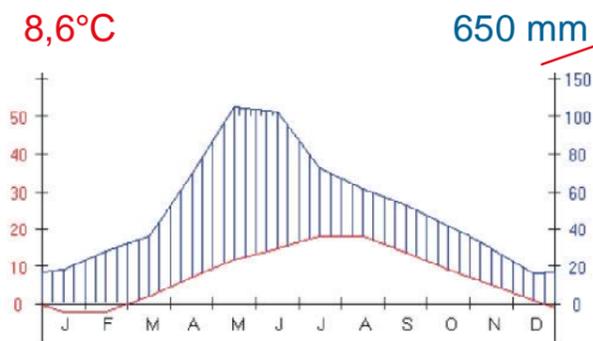
Tsalka (1569 m)
41°35'29" N / 44°5'13" E



Marneuli (399 m)
41°27'49" N / 44°48'39" E



Dmanisi (1164 m)
41°31'22" N / 44°21'12" E



Gardabani (311 m)
41°27'17" N / 45°5'41" E

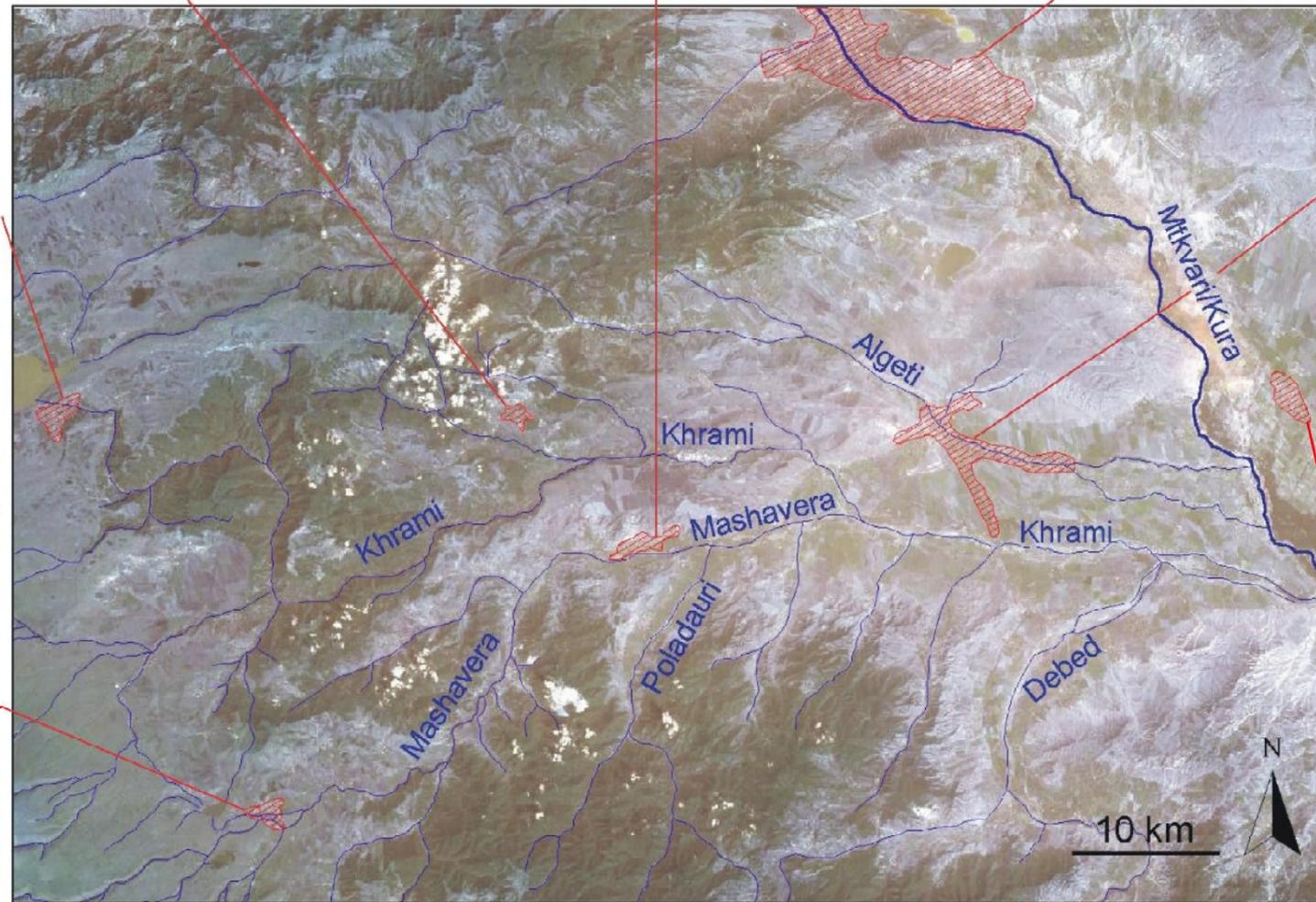
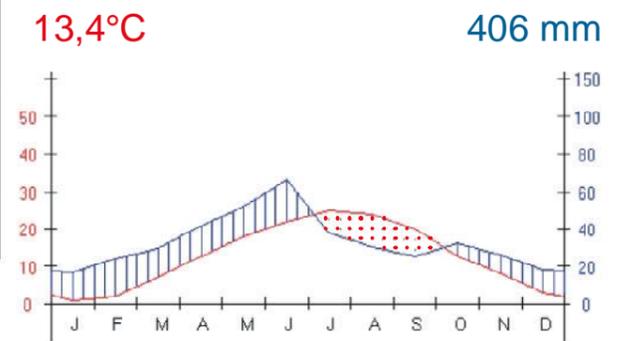


Abb. 2: Südost-Georgien und sein Klima

4.2 BODENNUTZUNG

Das Untersuchungsgebiet wird vorwiegend landwirtschaftlich genutzt. Erste ackerbauliche Siedlungen mit primitiven Bewässerungssystemen gehen nach *Lordkipanidze* (2001) und *Libert* (2003) auf das 6. bis 4. Jahrtausend v. Chr. zurück. Der landwirtschaftliche Wirtschaftssektor war für die Sowjetischen Teilrepubliken, insbesondere für Georgien, von großer Bedeutung. Dabei ging es im Wesentlichen darum, die Selbstversorgung des Landes zu gewährleisten. Aufgrund der klimatischen Trockenheit Ostgeorgiens bzw. des Untersuchungsgebiets wird die intensive Nahrungsmittelproduktion, wie bereits in früheren Jahren, durch Bewässerungssysteme ermöglicht.

Folgende Strukturen der landwirtschaftlichen genutzten Flächen im Untersuchungsgebiet sind zu unterscheiden:

- Großflächiger Ackerfeldbau in den höheren Lagen.
- Kleinparzellierte Bewässerungsflächen auf der Niederterrasse und in den Auenbereichen der Flusstäler.

Unter sowjetischer Verwaltung wurde die Landwirtschaft in wenigen Kolchosen zentralisiert und der Anbau von Nutzpflanzen fand auf großflächigen Schlägen statt. Gegenwärtig handelt es sich bei den landwirtschaftlichen Nutzflächen um relativ klein parzellierte Ackerschläge, die in Eigenregie von der ansässigen Bevölkerung bewirtschaftet werden. Nach *Libert* (2002) beträgt die durchschnittliche Größe der nutzbaren Ackerfläche einer von der Landwirtschaft lebenden Familie etwa 0,9 ha, die sich auf mehrere Anbauflächen verteilen.

Mit der Umverteilung und teilweisen Privatisierung des Ackerlandes wurden die typischen Monokulturen durch Mischkulturen abgelöst. Bis 1991 erfolgte der Weinanbau in der Gemarkung Zvareti auf Großparzellen in Monokultur. Bereits in vorsowjetischer Zeit hatte der Weinanbau in Bolnisi Tradition und wurde schon im 19. Jahrhundert durch deutsche Siedler im Mashavera-Tal betrieben. Auch gegenwärtig nehmen die Anbauflächen von Wein und Obstbäumen am Mittellauf des Mashaveras bei Bolnisi und im Poladauri-Tal den größten Teil der Talflächen ein. Zwischen den einzelnen Rebzeilen findet sich als Unterfrucht oftmals verschiedene Gemüse wie Tomaten, Gurken, Bohnen, Paprika und Weißkohl. Der stark divergierende Bewässerungsbedarf der kombinierten Kulturen führt in den meisten Fällen zu suboptimalen Ernteerträgen. Bei der Mehrzahl der Obstbaumanlagen handelt es sich um Winteräpfel. Als Anpflanzungen in den Hausgärten finden sich außerdem Feigen, Pfirsiche und Granatäpfel (*Walter, 1974; Stadelbauer, 1983*). Bewässerungsmaßnahmen und eine lang andauernde Vegetationsphase ermöglichen zum Beispiel eine Fruchtfolge von Winterweizen und Mais, wobei die Aussaat des Winterweizens im Oktober und die Ernte im April statt findet (*Stadelbauer,*

1983; *Didebulidze*, 1997). Das Bewässerungswasser gelangt aus dem Mashavera-Fluß über den Hauptkanäle zu den Anbauflächen (Abb. 3).

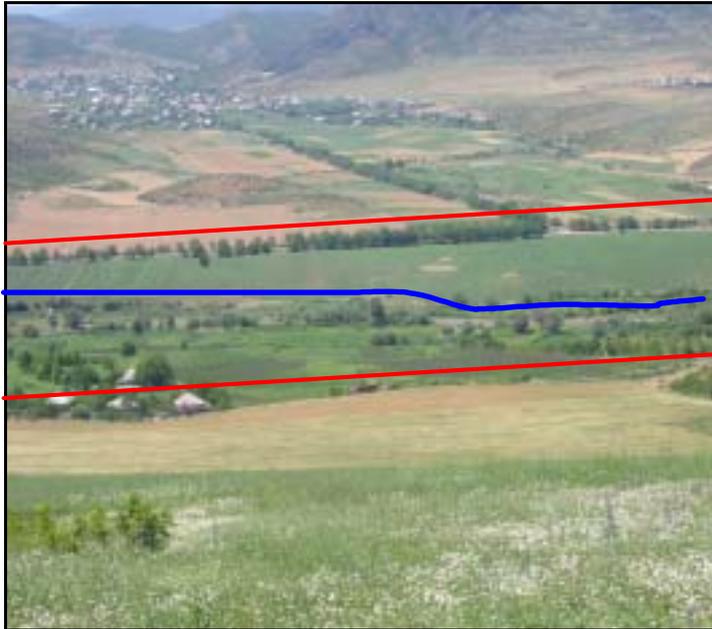


Abb. 3: Landschaft bei der Siedlung Karatikani (unterhalb den roten, schmalen Linien: Verlauf der Hauptbewässerungskanäle; unterhalb der blauen, breiten Linie: Verlauf des Flusses Mashavera).



Die Bewässerung der einzelnen Parzellen erfolgt durch flächenhafte Berieselung nach Aufstauung durch den zuführenden Graben (Abb. 4/5). Eine Bewässerung erfolgt nur auf den Flächen, die unterhalb des Hauptbewässerungskanals liegen. Die oberhalb liegenden Flächen werden nicht bewässert.



Abb. 4/5: Fluss- bzw. Kanalwasser wird mit dem natürlichen Gefälle über unbefestigte Wege und Rinnen zu den einzelnen Anbauflächen geleitet.

Die im Bewässerungswasser gelösten Schwebstoffe lagern sich als Schlamm auf den Böden des Überschwemmungs- bzw. Bewässerungsbereichs ab (Abb. 6).

Dem hügeligen Mikrorelief entsprechend werden dadurch etwas höher liegende Areale weniger, andere, tiefer liegende Bereiche durch den Überstau stärker belastet. Das führte zu einer mosaikartigen Verteilung der Metallgehalte in den Oberböden.



Abb. 6: Bodenbelag während einer Vegetationsperiode infolge einer Bewässerung mit schwebstoffreichem Wasser.

4.3 BERGBAU

Die Lagerstätten des Bolnisi Distrikts haben eine enge Beziehung zu vulkanosedimentären Gesteinen des späten Turons bis frühen Santons (Oberkreide), die stellenweise von Ex- und Intrusionskörpern überprägt wurden. Derartige Vorkommen stehen in enger räumlicher und zeitlicher Beziehung zu vulkanischen Komplexen von Paläoinselbögen, paläozoischen Randmeeren und Mittelozeanischen Rücken (*Kekelya*, 2002). Im Falle der Bolnisi-Vorkommen handelt es sich hierbei um den nördlichen Teil des Somkhito-Karabakh Subterrans, einem ehemaligen Inselbogen-System, der auch als Artvin-Bolnisi Block bezeichnet wird. Das Grundgebirge der Artvin-Bolnisi Einheit wird von herzynischen Gesteinen gebildet, die sowohl von Molasse-Ablagerungen des Oberkarbons und Unterperms, als auch von Gesteinen des Oberjuras und der Kreide unregelmäßig überlagert werden (*Migineishvili*, 2001a und b; *Moon et al.*, 2001). Die Lagerstätten des Bolnisi-Reviers befinden sich in einem ehemaligen vulkanischen Trog, der mit verschiedenen vulkanogenen Sedimenten angereichert ist und sich über 1.200 km² erstreckt.

Bei vulkanogenen Massivsulfidlagerstätten (VMS) handelt es sich um stratiforme, d.h. schichtige Erzlagerstätten, und um syngenetische Formationen. Im Zuge der Präzipita-

tion von VMS in den oberflächennahen Tuffschichtungen des paläoseeischen Meeresbodens, entstanden massive stratiforme und polymetallische Barytkörper (*Migineishvili, 2002*).



Im Tagebau bei Kazreti (Abb. 7) werden hydrothermal zersetzte, durch sulfidische Erze (vorwiegend Barium, Kupfer, Zink, Gold, Silber) angereicherte Basalte durch Bohr- und Sprengmaßnahmen abgebaut und die Buntmetalle, Kupfer und Gold gefördert

Abb. 7: Einsatz von Bulldozern im Tagebau Kazreti zum Transport der Erze



In einer Fabrik bei Kazreti werden die Erze durch Flotation konzentriert und verarbeitet (*Dzidziguri, 1991*).

Die schwermetallreichen Flotationsrückstände werden in Absetzbecken und in den Halden gelagert (Abb. 8).

Abb. 8: Unsachgemäß angelegte Abraumhalden mit Erosionsrinnen.

Das nicht abbauwürdige Nebengestein sowie ausgelaugtes Erzmaterial mit hohen Konzentrationen an Schwermetallen wird in den unmittelbar benachbarten Schluchten endgelagert (Abb. 9). Gewaltige Halden und Abraumgestein füllen die Schluchten, bedecken die Berghänge unterhalb des hochgelegenen Tagebaus und befrachten die in den Tälern des Bergbaugesbietes entspringenden Nebenflüsse der Flüsse Mashavera und Poladauri mit feinkörnigen schwermetallreichen Schwebstoffen.

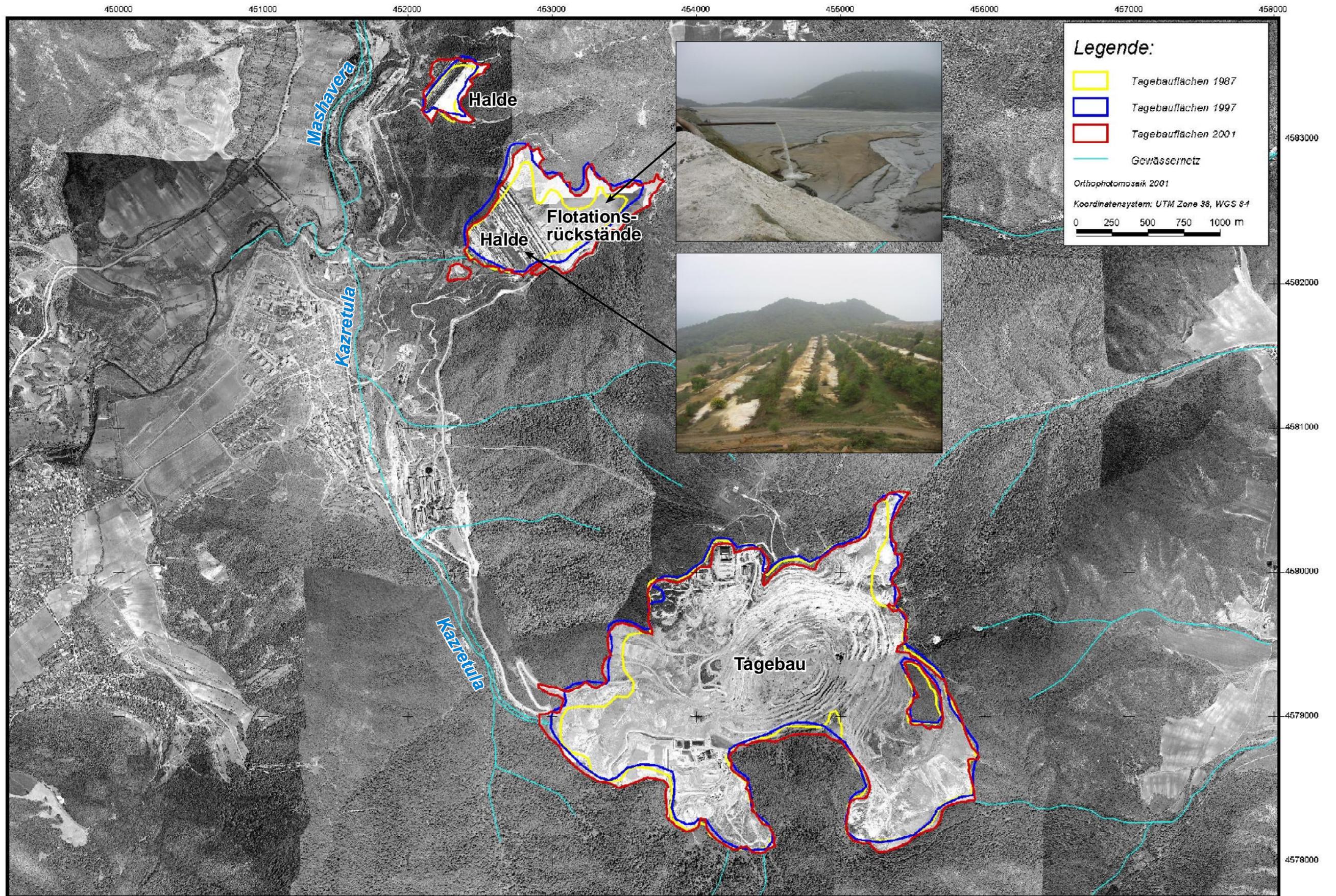


Abb. 8: Tagebau Kazreti mit Haldenkomplex (Orthophotokarte)

5 MATERIAL UND METHODEN

5.1 GELÄNDEMETHODEN

Eine Bewertung der Art und des räumlichen Ausmaßes der Schwermetallbelastung in den Böden des Untersuchungsgebietes erfolgte an insgesamt 209 Flächenmischproben, 32 Einzelproben (davon 8 Sedimentproben) sowie 71 Horizontproben aus Bodenprofilen.

Die Proben wurden überwiegend von Überschwemmungs- und Bewässerungsflächen am Mittel- und Unterlauf des Mashavera entnommen. Die Flächen werden seit Jahrhunderten intensiv durch Anbau von Getreide, Obst, Wein und Gemüse landwirtschaftlich genutzt.

Oberhalb des Bewässerungskanals liegen die unbewässerten Flächen, die auch landwirtschaftlich zum Anbau von Getreide und Mais genutzt werden. Um die bewässerten und unbewässerten Flächen zu vergleichen, wurden 18 Flächenmischproben und 22 Horizontproben von unbewässerten Flächen untersucht.

Die in die Untersuchung aufgenommenen Böden wurden in fünf Kategorien unterteilt, die sich hinsichtlich ihrer Nutzung und den damit einhergehenden Bewässerungsmaßnahmen unterscheiden (siehe Tab. 1).

Tab. 1: Kategorisierung der untersuchten Böden nach Bewässerungsmaßnahmen und Herkunft des Bewässerungswassers.

<i>Kategorie</i>	<i>Definition</i>	<i>Ursprung des Bewässerungswassers</i>	<i>Vertretene Bodentypen</i>	<i>Profil-Nr.</i>
I	Referenzboden, anthropogen weitestgehend unbeeinflusst	-	Calci-Protovertic Chernozem	P0
II	Böden unter landwirtschaftlicher Nutzung, ohne Bewässerung	-	Vertic Chernozem, Thaptomollic Chernozem	P1 P6
III	Böden unter Bewässerungslandwirtschaft	Mashavera, vor der Einmündung des Kazretula	Calcic Kastanozem Protovertic Chernozem	P3 P4
IV	Böden unter Bewässerungslandwirtschaft	Mashavera, nach der Einmündung des Kazretula	Anthri-Hypocalcic Calcisol Silti-Calcic Kastanozem (Anthric) Pachi-Vertic Phaeozem	P2 P7 P8
V	Auenböden unter natürlicher periodischer Überflutung	-	Humi-Gleyic Fluvisol (Eutric und Endoskeletal)	P5

Innerhalb der bewässerten Böden (Kategorie III und IV) wurde nochmals eine Differenzierung bezüglich des Entnahmepunktes des Wassers aus dem Mashavera vorgenommen. Das zur Bewässerung genutzte Wasser von Böden der Kategorie III, wird oberhalb der Kazretula-Mündung aus dem Mashavera entnommen und in den entsprechenden Kanal eingespeist. Bis zur Einmündung des Kazretula gilt das Mashavera-Wasser als frei von toxischen Minenabwässern. Die Entnahmestelle des Bewässerungswassers der zu Kategorie IV gehörenden Böden liegt flussabwärts der Kazretula-Mündung, gegenüber der Siedlung Kianeti. In diesen Flussabschnitten ist das Wasser des Mashavera durch schwermetallhaltiges Material der Madneuli-Anlage belastet.

Entnahme von Oberflächenmischproben

Zur Bestimmung der Bodeneigenschaften und Schwermetallgehalte wurden volumenäquivalente Oberflächenmischproben (8 Einstiche in 4 x 4 m) entlang von Doppeldiagonalen aus einer Bodentiefe von 0 bis 30 cm entnommen. Das Probenmaterial wurde vor Ort in Polyethylen-Tüten verpackt, in denen es auch zur Analyse in die Bundesrepublik Deutschland ausgeflogen wurde. Rückstellproben wurden in Georgien gelagert.

Boden für Feld- und Gefäßversuche

In Bolnisi wurden vier unterschiedlich belastete Standorte für Feld- und Gefäßversuche ausgewählt. Für jeden Standort wurden allgemeine Bodenkenndaten (pH, austauschbares Mg, pflanzenverfügbares P und K mit der CAL-Methode, N_t , verfügbarer N, C_t , Carbonat, Mikronährstoffe, Bodentextur) und Schwermetall-Gesamtgehalte (Königswasser-aufschluss) und verfügbare Schwermetalle im Boden ($CaCl_2$, NH_4NO_3 , EDTA) analysiert. Auf die Nährstoffgehalte der Böden wird in diesem Bericht nicht näher eingegangen; sie dienen lediglich der Berechnung der Düngergaben.

Von drei Standorten wurden jeweils 5 kg Oberflächenmischproben genommen und per Luftfracht für die Gefäßversuche nach Deutschland gebracht. Die Böden wurden für die Analysen und den Gefäßversuch luftgetrocknet. Für den Gefäßversuch wurden die Proben zunächst auf < 4mm gesiebt. Für die weiteren Bodenanalysen wurden die Böden auf < 2mm bzw. < 1mm zerkleinert.

Die wichtigsten physikochemischen Kenndaten der Versuchsböden sind in der Tab. 11 dargestellt.

Untersuchung und Beprobung der Bodenprofile

Um einen genaueren Einblick in die örtlichen Bodenverhältnisse zu erlangen, wurden neun Profilgruben angelegt, die sich auf drei Catenen verteilen. Die Ansprache der Bodentypen erfolgt gemäß der World Reference Base for Soil Resources (WRB; *ISSS-ISRIC-FAO*, 1998), um eine internationale Einordnung der Böden zu ermöglichen. Die Bezeichnungen der einzelnen Ausprägungsmerkmale und -intensitäten richtet sich nach

den Angaben und Klasseneinteilungen der Kartieranleitung 4 (KA 4) (AG Boden, 1994). Die Catenen befinden sich im Bereich der Siedlungen Karatikani: (Catena Karatikani A und B). und Zvareti (Catena Zvareti) Die Profilgruben wurden so angelegt, dass sowohl bewässerte als auch unbewässerte Standorte unter landwirtschaftlicher Nutzung repräsentiert werden.

Die Entnahme des Probenmaterials erfolgte hierbei als vertikale Schlitzprobe. Wie auch bei den Oberflächenmischproben wurden an den Profilproben die Schwermetallgehalte sowie bodenphysikalische und –chemische Parameter bestimmt.

Entnahme von Pflanzenproben

Die **Spinatpflanzen** wurden sowohl im Freiland in Georgien als auch in der Gefäßversuchsstation des Instituts für Pflanzenernährung der Justus-Liebig-Universität in Gießen geerntet. Es wurde die Frischmasse bestimmt und anschließend eine Hälfte der Probe ungewaschen analysiert. Die andere Hälfte wurde vorsichtig mit vollentsalztem Wasser gewaschen. Die Proben wurden vor der Analyse bei 105°C getrocknet. Die **Weizenpflanzen** (Korn plus Stroh) des Gefäßversuchs wurden ebenfalls bei 105 C zur Bestimmung der Trockenmasse getrocknet.

5.2 FELD- UND GEFÄßVERSUCH

Feldversuch

Auf drei unterschiedlich belasteten Standorten in Bolnisi wurde ein Feldversuch für eine Vegetationsperiode durchgeführt. Als Versuchspflanze wurde Spinat der Sorte *Calata* angebaut. Auf jedem Standort wurden acht Versuchsparzellen je 10 m² angelegt, so dass insgesamt 24 Versuchsparzellen zu bewirtschaften waren.

Die Aussaat erfolgte nach Empfehlungen der Saatgutfirma mit 2,5 Millionen Pflanzen pro ha. Daraus ergab sich eine Aussaatmenge von 30 kg/ha, bei vorgeschlagenen 40 kg/ha = 4 g/m². Der Spinat wurde in einem Reihenabstand von 25 cm ausgesät, die Saattiefe lag bei etwa 3-4 cm. Nach dem Auflaufen der Pflanzen wurde zur Unkrautbekämpfung manuell geharkt.

Gefäßversuch

Auf der Gefäßversuchsstation des Instituts für Pflanzenernährung der Justus-Liebig-Universität in Gießen wurden sechs kleine Mitscherlichgefäße mit luftgetrocknetem, belasteten Boden aus dem Untersuchungsgebiet gefüllt. Vor dem Einfüllen wurden die 5 kg Boden intensiv mit 15 g eines Mehrnährstoffdüngers (Blaukorn: 12x12x17x2x6 + B, Zn, Mo) versetzt. Anschließend wurden die Böden mit vollentsalztem Wasser angefeuchtet und in jeweils drei Gefäße wurde Spinat (*Spinacia oleracea* L. cv. *Calata*) und Sommerweizen (*Triticum aestivum* L. cv. *Thassos*) gesät. Nach dem Auflaufen der

Pflanzen erfolgte eine Vereinzelnung auf 20 Pflanzen pro Gefäß. Die Weizenpflanzen erhielten zum Schossen eine zusätzliche N-Gabe in Höhe von 0,5 g N/Gefäß als NH_4NO_3 .

5.3 LABORMETHODEN

Probenaufbereitung Boden

Nach der Inventarisierung der Bodenproben am Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung der Justus-Liebig-Universität Giessen wurde das Probenmaterial über Nacht bei 40 °C getrocknet, und anschließend das Feinbodenmaterial (< 2 mm) vom Bodenskelett getrennt. Die Trennung erfolgte durch Siebung mittels 2 mm-Rund-Lochsieb. Da das Material sehr tonreich war, wurde der Mineralboden in einem Hartporzellanmörser vorsichtig gemörsert. Die Endlagerung des Bodenmaterials erfolgt in Polyethylen-Dosen in den Lagerräumen des Instituts für Bodenkunde und Bodenerhaltung der Justus-Liebig-Universität Giessen.

Probenaufbereitung Pflanzen

Im oberirdischen Aufwuchs der gewaschen und ungewaschen Pflanzenproben wurden die Schwermetallkonzentrationen mit trockener Veraschung analysiert: 5,000 g Einwaa-ge in großen Porzellantiegeln B3/ B4 wurde bei 420°C (max 450°C) über Nacht mit 15 ml 5 m HNO_3 (1+2) versetzt und auf dem Sandbad vorsichtig zur Trocknung eingeengt. Anschließend wurde es mit 25 ml 1m HNO_3 aufgenommen und 1 h mit Deckel abgedeckt digeriert. Danach wurde es über Faltenfilter 0790 ½ (15 cm) in 30 ml Schnappdeckelgläschen filtriert und in der Flamme am Varian 220 Fs gemessen.

Bodenphysikalische und –chemische Parameter:

pH-Wert

Die pH-Werte wurden elektrometrisch per Glaselektrode nach *DIN 10390*, in einer 0,01 M CaCl_2 -Lösung gemessen. Als Messinstrument kam das pH-Meter pH 90 der Firma WTW zum Einsatz. Zur Asymmetriekorrektur wurde das Gerät vor jeder Messreihe mit entsprechenden Pufferlösungen auf pH 7,0 und pH 4,66 kalibriert.

Carbonatgehalt

Die Bestimmung der Carbonatgehalte erfolgte gasvolumetrisch nach *DIN 18129* unter Einsatz eines Calcimeters der Firma Eijkelkamp.

Organische Substanz

Zur Ermittlung des Gehaltes an organischer Substanz wurde zunächst der Kohlenstoffgehalt der Bodenproben mittels Elementaranalysator CHN-O-Rapid der Firma Heraeus gemessen. Hierbei wurden gleichzeitig auch die N-Gehalte der Böden bestimmt. Mit der vorliegenden Methode werden auch die in Carbonate gebundenen anorganischen C-Anteile erfasst.

Korngrößenanalyse

Der z.T. hohe Carbonatgehalt der Böden machte zunächst eine Vorbehandlung der Proben notwendig. Hierzu wurden die Bodenproben mit Aqua dest. in Suspension gebracht und solange mit verdünnter HCl versetzt, bis sich ein konstanter pH-Wert von 4,5 eingestellt hatte. Danach wurde der in den Proben enthaltene Humus, unter Einsatz von 30 %igem Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Oxidationsmittel, einer nassen Veraschung unterzogen. Als Dispergierungsmittel kam Natriumpyrophosphat ($Na_4P_2O_7$) zum Einsatz. Korngrößenfraktionen mit einem Äquivalentdurchmesser von 2.000 μm bis 20 μm wurden durch Nasssiebung ermittelt. Die Korngrößenfraktionen $< 20 \mu m$ konnten anschließend nach *DIN 19683, Teil 2 (E DIN ISO 11277)* mit der Pipettanalyse nach Köhn bestimmt werden.

Aktive Oxide

Die Bestimmung der aktiven Fe- und Mn-Oxide wurde nach *Schwertmann* (1964) durchgeführt. Hierbei erfolgt die Extraktion der schlecht kristallisierten wasserhaltigen Fe- und Mn-Oxide mit Hilfe einer auf pH 3,25 eingestellten Pufferlösung aus Oxalsäure und Ammoniumoxalat. Die Extraktion wurde in einem abgedunkelten Raum durchgeführt.

Pedogene Oxide

Zur Bestimmung der kristallinen pedogenen Fe- und Mn-Oxide, wurde ein auf *Mehra & Jackson* (1960) basierendes Verfahren angewandt. Hierbei werden amorphe und organisch gebundene Oxide bei pH 7,3 mit Citrat-Pufferlösung extrahiert und komplexiert. Danach erfolgt eine Reduktion mit Dithionit ($Na_2S_2O_4$).

Test auf Gipsanreicherung ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

An Bodenhorizonten mit Anreicherungen sekundärer Carbonate, erfolgte zusätzlich noch ein Test auf das Vorhandensein von Gipsanreicherungen. Hierzu wurde Probenmaterial mit Aqua dest. in Suspension gebracht und nach *Schlichting et al.* (1995) mit 10 Tropfen HCl und 2 ml $BaCl_2$ versetzt. In Anwesenheit von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kommt es zu einer Eintrübung der Lösung. **In keiner der untersuchten Proben konnte Gips nachgewiesen werden.**

Schwermetallanalytik Boden

NH₄NO₃-Extrakt: Die auf dem Verfahren von *Zeien & Brümmer* (1989, 1991 und 1991a) beruhende Ammoniumnitrat-Extraktion der *DIN 19730* (1997) wurde nach *BBodSchV* (1999) zur Bestimmung von Prüf- und Maßnahmenwerten durchgeführt. Hiermit werden die mobilen und austauschbaren Schwermetallanteile erfasst. Es handelt sich hierbei um die aktuell ökotoxikologisch relevante Fraktion der Schwermetalle im Boden, die potentiell pflanzenverfügbar und mit dem Sickerwasser verlagerbar ist.

EDTA-Extrakt: Nach *Hornburg & Brümmer* (1993) werden durch Extraktion mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) die im Boden gebundenen mobilen, austauschbaren und insgesamt nachlieferbaren Schwermetallvorräte erfasst. Es handelt sich hierbei um einen Teil der an Carbonate und Oxide sowie an organische Substanz gebundenen Anteile der Schwermetalle. Im Gegensatz zu der bei *Zeien & Brümmer* (1991 und 1991a) beschriebenen Methode (Durchführung bei pH-Wert 4,6), fand in der vorliegende Arbeit eine Variante Anwendung: Der starke Komplexbildner EDTA wurde hierbei in einer neutralen gepufferten Ammoniumacetat-Lösung gelöst. Die Extraktion fand in einem pH-Wert-Milieu von 7 statt. Dies entspricht in etwa der natürlichen Bodenreaktion der Böden im Untersuchungsgebiet.

CaCl₂-Extrakt: Für den CaCl₂-Extrakt werden 10 g Mineralboden (< 2 mm) bzw. 5 g organische Auflage (< 2 mm) in 250-ml-PE-Flaschen eingewogen und 100 ml der CaCl₂-Lösung, 0,05 mol/l, mit der Dispensette hinzugefügt. Die Flaschen werden verschlossen und zwei Stunden über Kopf geschüttelt. Anschließend wird die Suspension über Faltenfilter 790 ½ der Fa. Schleicher & Schüll in 100-ml-PE-Flaschen filtriert, wobei etwa 3 ml Vorlauf verworfen werden (*Wegener*, 1996).

Schwermetallanalytik Boden und Pflanze

Königswasseraufschluss (KW): Das getrocknete Probenmaterial wurde zunächst mittels Achat-Kugelmühle auf eine Korngröße von < 150 µm gemahlen und dann dem Königswasseraufschluss gemäß *DIN ISO 11466* zugeführt. **In der vorliegenden Arbeit werden die per KW-Aufschluss bestimmten Schwermetallgehalte als Gesamtgehalte bezeichnet.**

Elementanalytik

Die Messungen der extrahierbaren Elemente erfolgten an dem FAAS 4100 der Firma Perkin-Elmer. Cd im NH₄NO₃-Extrakt wurde auf Grund der niedrigen Konzentration mit dem GFAAS SIMAA 6000 der Firma Perkin-Elmer bestimmt.

5.4 FLÄCHENDATEN UND SOFTWARE

Bei der Durchführung der Arbeiten wurden verschiedene Datenquellen verwendet. Die Tabelle 2 gibt eine Gesamtübersicht der verwendeten Daten.

Alle verwendeten Karten, Satellitenszenen, Orthophotos, Daten zur Klimatologie und Hydrologie befinden sich im Institut für Geographie der Justus-Liebig-Universität Gießen.

Tab. 2: Überblick über die verwendeten Daten.

Datenart	Originaldaten	Originalmaßstab bzw. Auflösung	Quelle bzw. Beschaffung	Anmerkung
<i>Karten:</i>				
Russische TK 1:50.000	analoge Kartenblätter	1:50.000	genauer russ. Hrsg. nicht auf Karten verzeichnet	Berichtungsstand ca. 1972/81. Karten wurden als Scans im tif-Format auf CD geliefert und mit Hilfe der Vektordaten georeferenziert.
<i>Satellitenbilder:</i>				
Landsat TM 5	digitale Scannerdaten	30 m (multispektral)	Universität Marburg	Je eine Szene vom 02.08.1987 und vom 28.08.1997
<i>Digitale Orthophotos:</i>				
Orthophotos	analoge Luftbilder	ca.1:10.000	KfW Projekt „Digitales Bodenkataster“, Georgien	Luftbilder wurden in Orthophotos umgewandelt und digital gespeichert
<i>Digitale Vektordaten:</i>				
Flächennutzung	Digitalisierte Vektordaten	1:50.000	Digitalisierte TK 1:50.000	Flächen- und Linieninformationen, wie Bäche, Kanäle, Vegetationseinheiten, Höhenlinien

Kartenmaterial

Das Untersuchungsgebiet wird von zwei topographischen Karten im Maßstab 1:50.000 abgedeckt. Es sind russische Militärkarten mit einem Berichtigungsstand von 1972 bzw. 1981. Diese lagen sowohl als analoge, als auch als digitale Vektordaten (Flächen- und Linieninformationen, wie Bäche, Kanäle, Vegetationseinheiten, Höhenlinien) vor. Für die fehlenden Rasterdaten wurden die analoge Karten farbig gescannt und im Tagged Image File Format (tif-Format) gespeichert. Sie wurden anschließend mit Hilfe der vorhandenen digitalen Vektordaten georeferenziert.

Satellitendaten

Zur Auswertung stand je eine Landsat-TM-5-Szenen vom 2. August 1987 und vom 28. August 1997 mit jeweils 7 Kanälen zur Verfügung. Kanal 1, 2 und 3 decken den Bereich des sichtbaren Lichtes ab (Wellenlänge 0,4 bis 0,7 μm) und die Kanäle 4, 5, 6 und 7 den infraroten Bereich (Wellenlänge 0,7 bis 1.000 μm). Die Kanäle 4, 5 und 7 liegen im nahen Infrarot, Kanal 6 im fernen Infrarot, den man auch thermales Infrarot nennt. Die räumliche Auflösung liegt bei 30 mal 30 Meter, außer bei Kanal 6, der wegen der geringen Strahlungsenergie in dieser Wellenlänge nur eine Auflösung von 120 x 120 m aufweist.

Bei der Überprüfung der Daten stellte sich heraus, dass in der Szene des Jahres 1997 Kanal 3 fehlerhaft war. So treten zum Beispiel im Bereich der Waldgebiete nur Nullwerte auf. Ob dieser Fehler bereits in den Originaldaten vorhanden war, konnte nicht geklärt werden.

Orthophotos

Für das Untersuchungsgebiet liegen 28 Orthophotos vor, die das Gebiet komplett abdecken. Die Orthophotos wurden im Rahmen eines KfW-Bodenkataster und Grundbuch-Projektes, im Jahre 2003 digital angefertigt und mit Hilfe eines ArcView Worldfile mit dem Koordinatensystem UTM WGS 84 versehen. Die Original-Orthophotos haben eine Auflösung von 20 cm pro Pixel und eine Größe von 600 MB pro Bild. Dies bedeutete eine nicht mehr praktisch handhabbare Datenmenge von rund 16 Gigabyte für das gesamte Untersuchungsgebiet. Aus diesem Grund wurden die Daten auf 1 m resampled. Die Originaldaten wurden auf DVD gespeichert und stehen bei Bedarf auch weiter in der höheren Auflösung zur Verfügung.

Daten zur Klimatologie und Hydrologie

Die in der Arbeit erstellten Klima- und Abflussdiagramme basieren auf hydrometeorologischen Datensätzen, die ursprünglich durch das Nationale Hydrometeorologischen Institut der Georgischen Akademie der Wissenschaften in Tbilisi erhoben und aufgearbeitet wurden.

Software

Als Textverarbeitungsprogramm wurde Word 2000 (Windowsversion) eingesetzt. Die Auswertung und Verwaltung der Datensätze, ebenso wie die Erstellung der Diagramme, erfolgte mit Hilfe des Programms Excel 2000 (Windowsversion). Darüber hinaus wurden zur graphischen Bearbeitung der Diagramme und zur Erstellung der schematischen Abbildungen und Querschnitte, die Programme CorelDRAW 10 und Microsoft Power-Point 2000 eingesetzt. Die Klimadiagramme nach *Walter & Lieth* (1960-1967) wurden mit Hilfe des Programms TV Klima, Version 3.12 erstellt. Die statistischen Analyse der Datensätze sowie die graphische Darstellung derselben in Form von Streudiagrammen und Box-Plots, erfolgte mit SPSS 11.5. Für die Bearbeitung und Auswertung der in der Arbeit verwendeten Landsat TM-Aufnahme und Orthophotos kam das GIS ArcView 3.2 der Firma ESRI zum Einsatz.

6 UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

6.1 RAUMANALYSE DES UNTERSUCHUNGSGEBIETS

Unter sowjetischer Verwaltung wurde die Landwirtschaft in wenigen Kolchosen zentralisiert und der Anbau von Nutzpflanzen auf großflächigen Schlägen durchgeführt.

Gegenwärtig handelt es sich bei den landwirtschaftlichen Nutzflächen um relativ klein parzellerte Ackerschläge.

Die kartographische Grundlage zur Klassifikation und Abgrenzung der Nutzungsformen vor- und nachsowjetischer Zeit wurde anhand einer multitemporalen Satellitenbilddauswertung durchgeführt.

Die Auswertungsergebnisse zeigen eine Abnahme bzw. Umwandlung von groß parzelliertem Weinanbau in klein parzellierten Gemüseanbau in der postsowjetischen Zeit um Faktor vier (Tab. 3 und Abb. 10).

Die auf den Nutzflächen durchgeführten Bewässerungsmaßnahmen weisen je nach Anbau unterschiedliche Intensität auf. Großparzellige Ackerschläge, auf denen Wein, Getreide und Kartoffeln in Monokulturen angebaut werden, werden weniger stark, die privaten Gemüsegärten intensiver bewässert werden. Dies bedeutet durch den Landnutzungswandel eine intensivere Bewässerung der Flächen und demzufolge mehr Schwermetalleinträge in den Boden und in die Nahrungskette.

Tab. 3: Größe der Weinanbauflächen des Untersuchungsgebiets in vor- und nachsowjetischer Zeit.

<i>Jahr</i>	<i>Fläche</i>	<i>Quellen</i>
1987	ca. 1.618 ha	Landsat TM 5
1997	ca. 834 ha	Landsat TM 5
2001	ca. 447 ha	Orthophotos

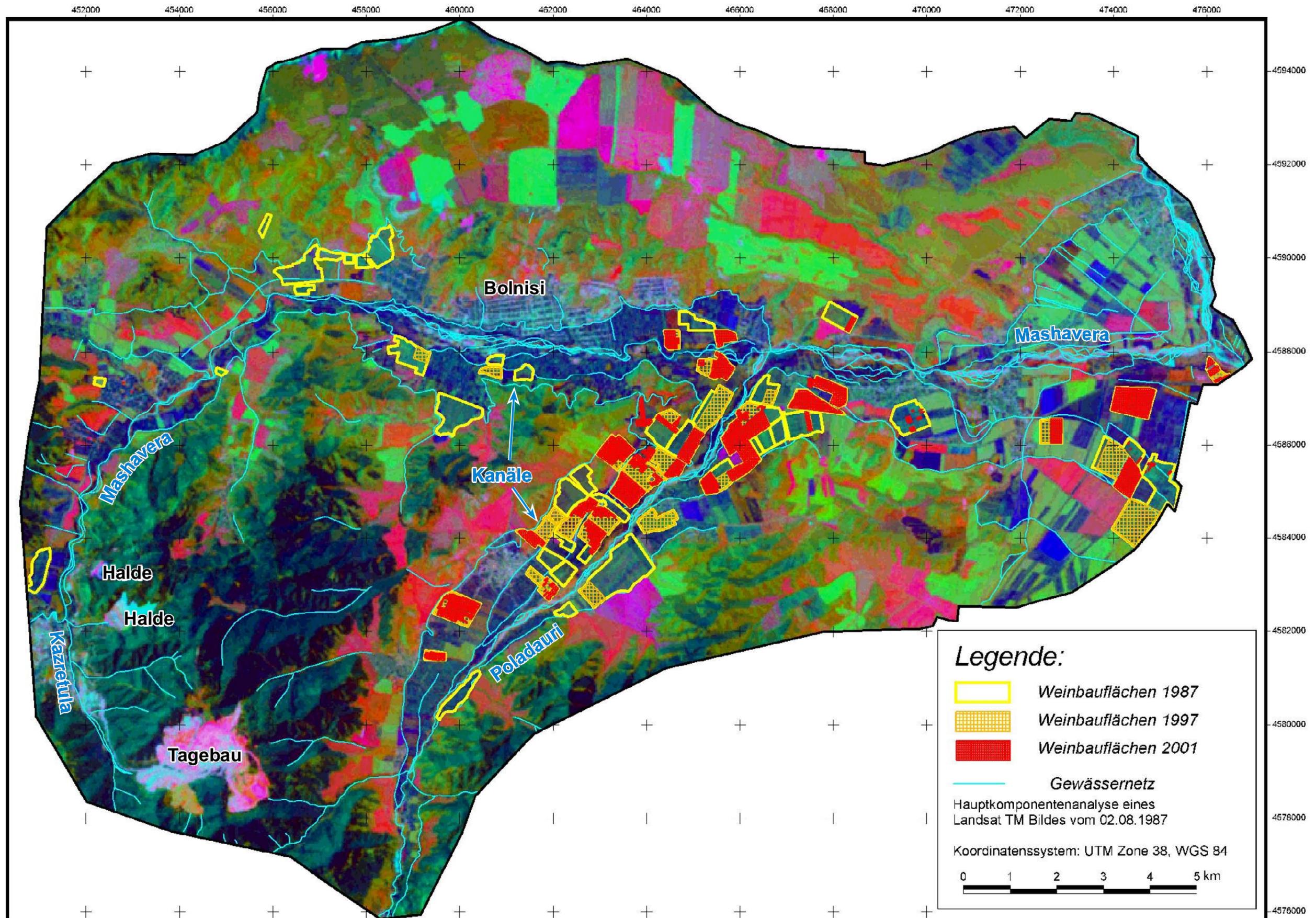


Abb. 9: Karte von Weinanbauflächen im Untersuchungsgebiet auf der Grundlage der Landsat TM Szenen 1987 und 1997 sowie Orthophotos 2001

6.2 BODENTYPEN UND DEREN EIGENSCHAFTEN IM UNTERSUCHUNGSGEBIET

Auf Grund der geographischen Lage und des zonalen Klimas sind im Untersuchungsgebiet als Leitbodentypen Variationen von Kastanozemen und Chernozemen vom südlichen Typus zu erwarten. Diese konnten in den Tal- und Plateaulagen für die Region südwestlich von Tbilisi von *Purnell et al.* (2000) auch nachgewiesen werden. Für das angrenzende Armenische Hochland beschreiben bereits von *Wedel & Krömke* (1944) Vorkommen von „kastanienfarbigen“ und schwarzerdeartigen Böden als charakteristisch. Auch *Javakhishvili & Gvelesiani* (1962) beschreiben den „kastanienfarbenen“ Boden als typische Bodenbildung in weiten Teilen von Kvemo Kartli.

Innerhalb der untersuchten Böden findet sich nur ein Kastanozem, der auf eine natürliche Genese zurückzuführen ist. Es handelt sich um den Calcic Kastanozem (P3) bei Karatikani. Die Ausweisung als Kastanozem erfolgt hier auf Grund einer zu geringen Farbintensität des A-Horizontes, so dass der Boden nach *WRB*-Kriterien nicht mehr als Chernozem angesprochen werden darf.

Der als Referenzprofil genutzte Calcic-Vertic Chernozem (P0) gibt relativ naturnahe Bodenverhältnisse wider. Mit einem mollic A-Horizont bis in eine Tiefe von ca. 60 cm u. GOF und einem Humusgehalt von knapp 5 % entspricht der Boden sehr genau dem von *Walter* (1968) und *Breburda* (1989) beschriebenen Subtypus der südlichen Schwarzerde. Auch nach *Stolbovoi* (1998) korrespondieren die nach *WRB*-Kriterien als Calcic Chernozem bestimmten Böden mit den südlichen Chernozemen und Mycelcarbonat-Chernozemen anderer Klassifikationssysteme.

Der häufig mit südlichen Chernozemen und Kastanozemen assoziierte Gipsanreicherungshorizont konnte an keinem der entsprechenden Profile nachgewiesen werden. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass derartige Gipsanreicherungen erst ab einer Bodentiefe von etwa 150 bis 250 cm u. GOF zu erwarten sind (*Breburda*, 1989; *World Reference Base of Soil* 1994), während die Profilgruben aus arbeitstechnischen Gründen nur bis maximal 160 cm Bodentiefe angelegt werden konnten. Die für Kastanozeme und südlichen Chernozeme typischen Ausfällungen sekundärer Carbonate finden sich hingegen in allen untersuchten Böden. Die prominenteste Form bilden hierbei die als *Beloglazki* („Weissäuglein“) bezeichneten Kalkaugen (*Stadelbauer*, 1993; *Stolbovoi*, 1998, *Kuzyakov & Kozlovsky*, 1999), die in nicht durch Erosion oder Akkumulation überprägten Böden, ab einer Profiltiefe von etwa 60 bis 70 cm u. GOF in den Bwkc-Horizonten hervortreten.

Eine zweite Form sekundärer Carbonatausfällungen besteht in den Pseudomycelien, die sich in den untersuchten Ahk-Horizonten als Ausfällungen auf den Aggregatoberflächen abzeichnen. *Shokholova, Kovalevskaya & Oleynik* (2001) gelang es, eine Beziehung zwischen den unterschiedlichen Formen der Carbonatausfällung und der Bewäs-

serungsdauer und –intensität nachzuweisen. Demnach führen wenig intensive, kurzzeitige Bewässerungsmassnahmen lediglich zu einer diffusen Aufweichung der Grenzen der Beloglazki.

Als für klassische Schwarzerden untypisch darf die Bodentextur der im Untersuchungsgebiet anstehenden Böden betrachtet werden. Mit Tongehalten zwischen 40 und 62 % stellt sich in den Böden nicht das lockere krümelige Gefüge eines typischen Chernozems ein. Es können vielmehr polyedrische bis blockige Aggregatformen beobachtet werden. Senso stricto liegt nach „World Reference Base of Soil“-Kriterien (1998) somit kein *mollic*-A-Horizont vor, der jedoch ein diagnostisches Merkmal von Kastanozemen und Chernozemen ist. Sofern eine ausreichende Rissbildung gegeben ist, wird, um dem hohen Tongehalt der Böden und der untypischen Struktur Rechnung zu tragen, je nach Ausprägung der Merkmale, ein *protovertic* oder *vertic* Subtyp eines Kastanozems, Chernozems oder Phaeozems ausgewiesen.

Ein reiner Vertisol wird nicht benannt, da trotz des hohen Tongehaltes die hierzu nötigen Bedingungen wie Breite und Verlauf der Rissbildung sowie das Vorhandensein von slickensides nicht umfassend erfüllt sind. Das gleiche typologische Differenzierungsproblem findet sich auch bei *Purnell et al.* (2000). So gelang es nicht, Böden in der Region südlich von Tbilisi schlüssig entweder als Calcic Vertisol oder Calci-Vertic Chernozem zu benennen. Als Ausgangsmaterial der Bodenbildung wird im besagten Fall Löss angenommen.

Abgesehen von Bt-Horizonten, deren mitunter hohe Tongehalte durch illuviale Prozesse generiert werden, sind Tongehalte von bis zu 60 % und mehr für mitteleuropäische Lössböden untypisch. *Walter* (1968) beschreibt jedoch eine Zunahme der Tongehalte von Lössen in südöstlicher Richtung. Für südost-europäische Lössen sind demnach Tongehalte von 35 bis 55 % als realistisch zu betrachten. Auch *Rozanov* (1951) schreibt von stark tonhaltigen Lössablagerungen, v.a. in den Mittelgebirgen der zentralen Gebiete Sowjet-Zentralasiens.

Im unmittelbaren Untersuchungsgebiet ist ausserdem davon auszugehen, dass pyroklastische Sedimente wie rhyolitische Tuffe und Ingnimbrite einen Grossteil des bodenbildenden Ausgangsmaterials stellen. Im Zuge von Verwitterungsprozessen können derartige Pyroklastika zur Genese sehr schwerer toniger Bodensubstrate führen. Für die Chernozemgenese werden als prädestiniertes Ausgangssubstrat in der Literatur meist mächtige Lössablagerungen genannt (*Uribe Osses*, 1989, *Kuntze et al.*, 1994; *Scheffer & Schachtschabel*, 1998). *Breburda* (1989) weist jedoch darauf hin, dass der Chernozem als klimabedingter (zonaler) Bodentyp nicht an eine bestimmte Bodenart gebunden ist. Als Beispiel nennt er Chernozeme, die sich in der Südukraine auf Sand und Ton entwickelt haben.

Die unterschiedlichen Nutzungsarten der Böden spiegeln sich u.a. in den stark voneinander abweichenden Humusgehalten der Oberböden wider. Hierbei nimmt der Median der für die Oberböden ermittelten Humusgehalte in folgender Reihenfolge ab (in Klammer der jeweilige Medianwert):

- Böden unter Dauerkulturen (3,8 %),
- vorwiegend zum Gemüseanbau genutzte Böden - Hausgärten (3,4 %)
- ackerbaulich genutzte Böden (2,8 %).

Im Vergleich hierzu liegt der Median der Humusgehalte der Oberböden an nicht genutzten Standorten bei ca. 5 %.

Der Gehalt an organischer Substanz nimmt demnach mit zunehmender Bodenbearbeitungsintensität ab. Der Rückgang der Humusgehalte der untersuchten Böden beträgt zwischen 24 und 44 % und entspricht dabei den von *Mikhailova et al.* (2000) für langjährig gepflügte Chernozeme ermittelten Werten. Eine mit zunehmender konventioneller Bodenbearbeitung einhergehende Abnahme der organischen Substanz wird ebenfalls von *Beare et al.* (1994), *Pare et al.* (1998) sowie *Robert* (2001) berichtet. Eine deutliche Abnahme der Mächtigkeit der A-Horizonte und einen ausgeprägten Rückgang der Humusgehalte konnten auch *Buschiazzo, Quiroga & Stahr* (1991) für landwirtschaftlich genutzte Haplic Kastanozeme und Phaeozeme der semiariden argentinischen Pampa feststellen.

Die höheren Gehalte an organischer Substanz in Oberböden unter Dauerkulturen wie Weinstock- und Obstbaumanpflanzungen sind auf eine stark reduzierte mechanische Bearbeitung der Böden zurückzuführen. Ausserdem beschreiben *Parat et al.* (2002) sowie *Chaignon et al.* (2003) für Böden in Weinanbaugebieten, die verminderte Mineralisierung von organischer Substanz in Oberböden. Dies wird auf die z.T. sehr hohen Cu-Gehalte der Böden (u.a. durch Spritzmittel) zurückgeführt, die auf die für die Umsetzungsprozesse verantwortlichen Mikroorganismen toxisch wirken und somit die Abbauvorgänge hemmen.

Eine humuszehrende Wirkung von Bewässerungsmassnahmen per se, können nach *Kovaleva & Dergacheva* (2001) nicht hergeleitet werden. Ihre Ergebnisse basieren auf der Untersuchung von landwirtschaftlich genutzten Kastanozemen und Calcic Chernozemen unter 20-jähriger Bewässerung.

Besonders nachteilig wirken sich hingegen nach *Wu et al.* (2003) Anbausysteme mit Rotations-Brachen aus, wie sie auch im Mashavera-Tal praktiziert werden. Dies kann auf verstärkte Erosionsprozesse während der Brache-Phasen zurückgeführt werden. Oberböden mit Humusgehalten von um 2 % oder weniger finden sich im Untersuchungsgebiet an intensiv bewirtschafteten und bewässerten Hangstandorten, und ge-

hen auf eine ausgeprägte Krumendegradation zurück. Im Extremfall kann dies dazu führen, dass die humusreichen A-Horizonte nahezu vollständig erodieren und sukzessive helleres carbonatreiches Material aus den Bwck-Horizonten in den verbleibenden Ap-Horizont eingearbeitet wird. Dies führt zu deutlich aufgehellten carbonatreichen Oberböden, die im Untersuchungsgebiet als deutliches Zeichen einer fortgeschrittenen Zerstörung der natürlichen mollic-A-Horizonte zu bewerten sind. In der vorliegenden Arbeit finden sich derartige Beispiele in Form des Silti-Calcic Kastanozems (Anthric) (P7) bei Zvareti und des Anthri-Hypocalcic Calcisols (P2) bei Karatikani. Da die verschiedenen Fraktionen der organischen Substanz eine sehr hohe Bindungskapazität gegenüber Schwermetallen – dies gilt insbesondere für Cu – aufweisen und somit in den meisten Fällen einer Schwermetallmobilisierung entgegenwirken, sind derartige, auf Bearbeitungsfehler zurückzuführende Verluste von humusreichem Oberbodenmaterial als besonders kritisch zu bewerten (vgl. *Robert, 2001*).

Das in Hanglagen erodierte Oberbodenmaterial akkumuliert in Senkenbereichen und bildet hier mächtige Kolluvien aus humusreichem A-Horizont-Material. Eine derartige Genese kann für den Thaptomollic Chernozem (P6) und den Pachi-Vertic Phaeozem (P8) der Catena Zvareti sowie für den Protovertic Chernozem (P4) der Catena Karatikani A angenommen werden.

Auf den beschriebenen Böden findet sich auf anthropogen nicht beeinflussten Standorten in der Regel Steppenvegetation, die sich weitestgehend auf verschiedene Gräsergesellschaften beschränkt. Phanerophytische Lebensformen, die auf Grund von Synergieeffekten der Krumendegradation stark entgegenwirken, sind hingegen nur vereinzelt vertreten. Demnach sind die Böden der Steppenzonen auch unter natürlichen Gegebenheiten vergleichsweise stark von Denudations- und Erosionsprozessen betroffen (*Walter, 1973*). In der Region häufiger auftretenden Starkregenereignisse (vgl. *Lydolph, 1977*) können somit zu Solifluktionsprozessen führen, die in Hangbereichen eine ausgeprägte Denudation von Oberbodenmaterial bewirken. Vor diesem Hintergrund sind auch die in dem Thaptomollic Chernozem (P6) bei Zvareti stark ausgeprägten Skelettanreicherungshorizonte zu verstehen.

Unter landwirtschaftlicher Nutzung und intensiver Bewässerung nehmen die Erosionsprozesse stark zu, so dass Bodenerosion landesweit als Hauptfaktor der Bodendegradation angesehen wird (*CEO, 2002; Libert, 2003*). Nach *Bot et al. (2000)* sind 35 % der Böden in Georgien von Erosionsprozessen betroffen. Sowohl der Silti-Calcic Kastanozem (Anthric) (P7) bei Zvareti als auch der Anthri-Hypocalcic Calcisol (P2) bei Karatikani sind als Erosionsformen von ehemals *in situ* entwickelten Chernozemen zu verstehen, die durch übertriebene Bewässerung und unsachgemäße Bodenbearbeitung entstanden sind.

Vor allem durch Überweidung kommt es in weiten Teilen des Landes zur Bildung von Erosionsrillen, die in den Steppenregionen der ehemaligen Sowjetunion als *Ovragi* bezeichnet werden. *Ovragi* bilden sich insbesondere im Zusammenhang mit (früh)sommerlichen Starkregenereignissen und können sich, im Zuge einer andauernden rückschreitenden Erosion, zu scharf ins Gelände eingeschnittenen Steppenschluchten entwickeln (Walter, 1968; Meinel, 2002). Auf ackerbaulich genutzten Flächen sind in der Regel keine *Ovragi* nachweisbar, da die Erosionsrillen bereits in ihrem Initialstadium durch regelmässige Bodenbearbeitungsmassnahmen kaschiert werden.

Die Ergebnisse der Profilaufnahmen sowie wichtige bodenphysikalische und bodenchemische Untersuchungsergebnisse sind für die im Bereich der Siedlungen Karatikani befindlichen Catenen in Abb. 10 (Catena Karatikani A) und Abb. 11 (Catena Karatikani B) sowie für die Catena Zvareti in Abb. 12 zusammengestellt.

6.3 GEWÄSSER- UND SEDIMENTBELASTUNG

Über punktuelle und diffuse Einleitungen von Minenabwässern werden Schwermetalle und in der Metallgewinnung und –verarbeitung eingesetzte chemische Substanzen in das Fliessgewässersystem des Mashavera- und Poladauri-Tales eingetragen (Abb.13).

Der weitaus größte Anteil von Schwermetallen in Gewässern liegt in der Regel adsorbiert an Schwebstoffe und Sedimente vor. Die in der fließenden Welle des Kazretula und Mashavera gemessenen pH-Werte von < 3 bzw. < 4 deuten darauf hin, dass zumindest zeitweise ein erheblicher Teil der Schwermetalle in gelöster Form vorliegt (Tab. 4).

Da in Georgien bezüglich der Schadstoffbelastung keine Grenzwerte für Abwasser, Trinkwasser, Böden und Schlämme vorliegen, wurden zur Bewertung der Schwermetallgehalte folgende deutsche Verordnungen herangezogen:

- Abwasserverordnung (*AbwV*, 2002),
- Trinkwasserverordnung (*TrinkwV*, 2001),
- Abfallklärslammverordnung (*AbfKlärV*, 1999).

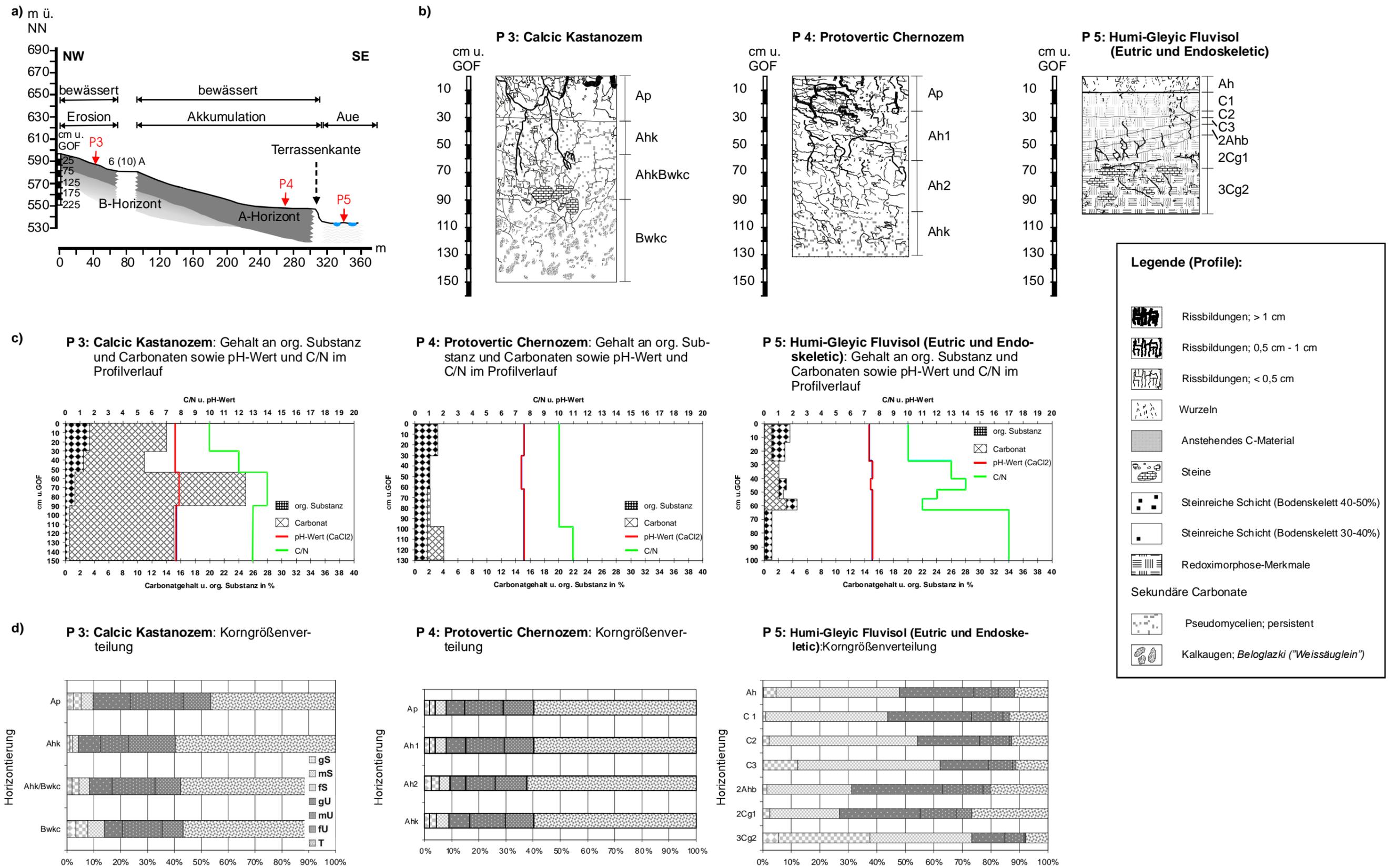


Abb. 10: Catena Karatikani A: Bodentypen und deren Eigenschaften (organische Substanz, Carbonatgehalt, pH-Wert in CaCl₂, C/N-Verhältnis sowie Korngrößenzusammensetzung)

a) Querschnitt durch die Catena Karatikani A. Im Gegensatz zu der Reliefhöhe ist die Mächtigkeit der Ober- (dunkelgrau) und Unterbodenhorizonte (hellgrau) 20-fach überhöht dargestellt. Die roten Pfeile markieren die Lage der einzelnen Profile in der Catena.
b) Digitalisierte Profilansichten, der in der Catena Karatikani A vertretenen Bodentypen. Die Mächtigkeit der einzelnen Horizonte ist maßstabsgetreu wiedergegeben.
c) Darstellung des Tiefenverlaufs der verschiedenen Bodeneigenschaften (Humusgehalt, Carbonatgehalt, pH-Wert und C/N-Verhältnis) in den beschriebenen Profilen.
d) Horizontbezogene Korngrößenverteilung des Profils (gS = Grobsand, mS = Mittelsand, fS = Feinsand, gU = Grobschluff, mU = Mittelschluff, fU = Feinschluff, T = Ton)

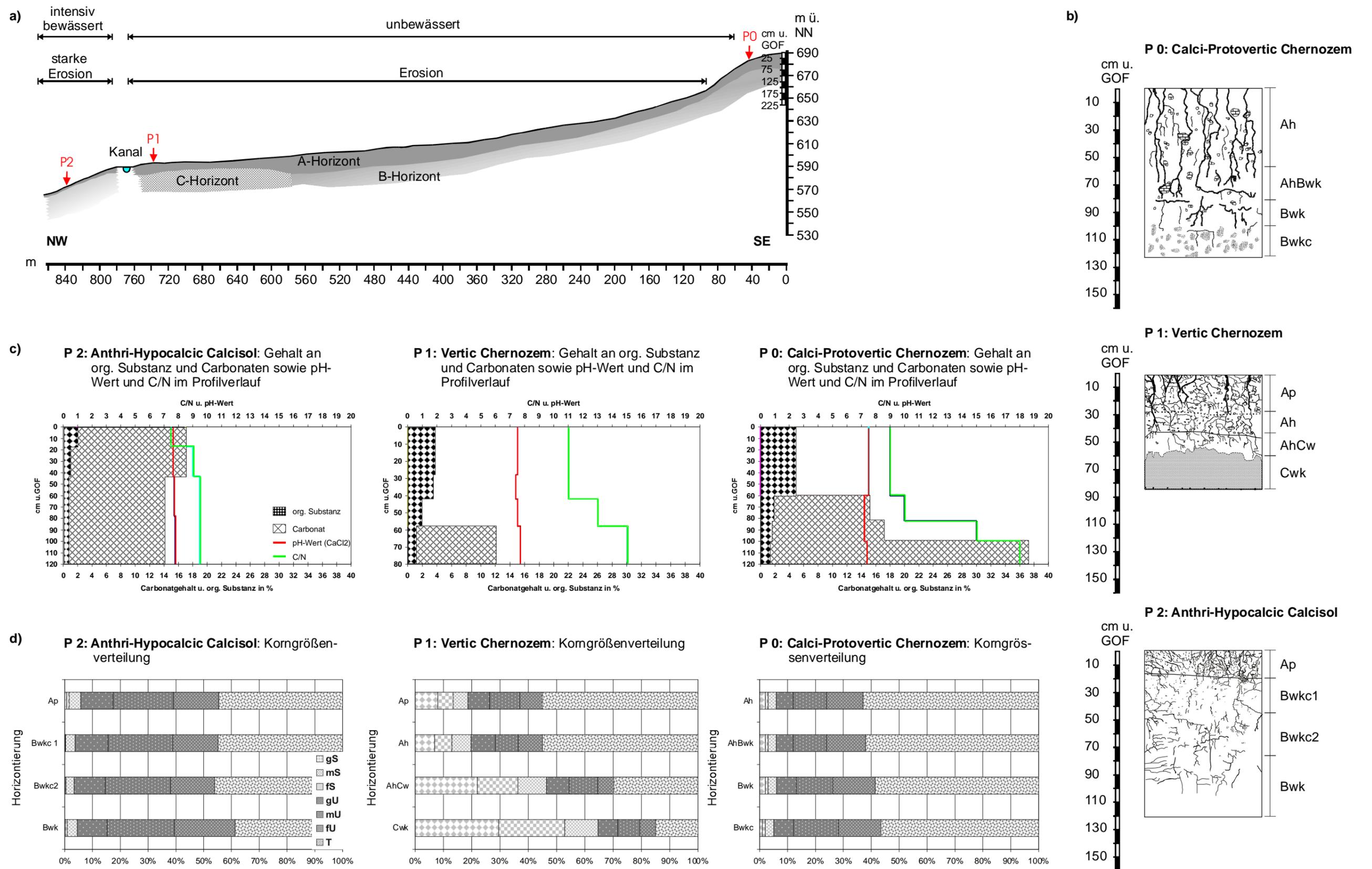


Abb. 11: Catena Karatikani B: Bodentypen und deren Eigenschaften (organische Substanz, Carbonatgehalt, pH-Wert in CaCl_2 , C/N-Verhältnis sowie Korngrößenzusammensetzung)

a) Querschnitt durch die Catena Karatikani B. Im Gegensatz zu der Reliefhöhe ist die Mächtigkeit der Ober- (dunkelgrau) und Unterbodenhorizonte (hellgrau) 20-fach überhöht dargestellt. Die roten Pfeile markieren die Lage der einzelnen Profile in der Catena (Legende, siehe Abbildung 14). **b)** Digitalisierte Profilansichten, der in der Catena Karatikani B vertretenen Bodentypen. Die Mächtigkeit der einzelnen Horizonte ist maßstabsgetreu wiedergegeben. **c)** Darstellung des Tiefenverlaufs der verschiedenen Bodeneigenschaften (Humusgehalt, Carbonatgehalt, pH-Wert und C/N-Verhältnis) in den beschriebenen Profilen. **d)** Horizontbezogene Korngrößenverteilung des Profils (gS = Grobsand, mS = Mittelsand, fS = Feinsand, gU = Grobschluff, mU = Mittelschluff, fU = Feinschluff, T = Ton)

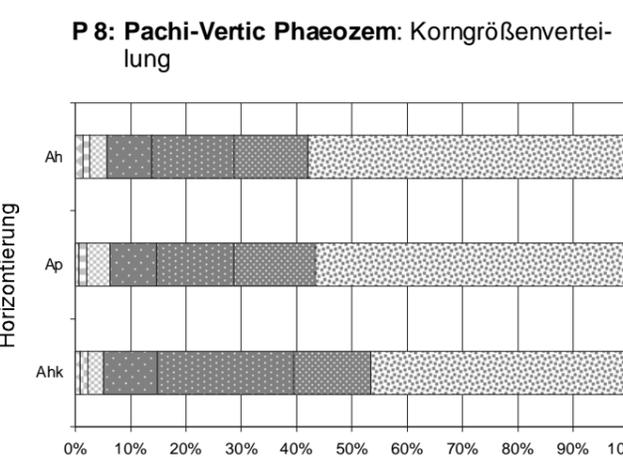
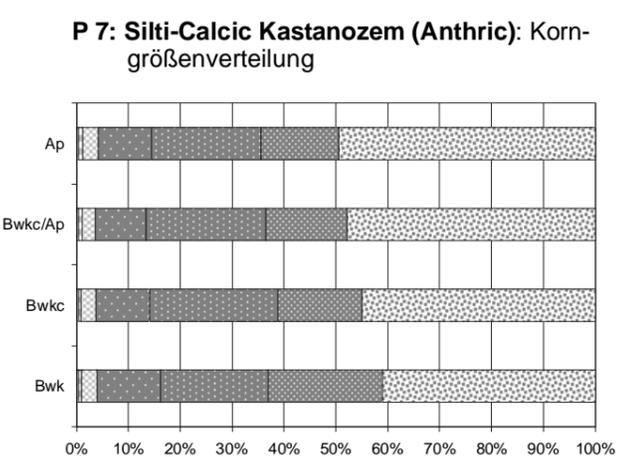
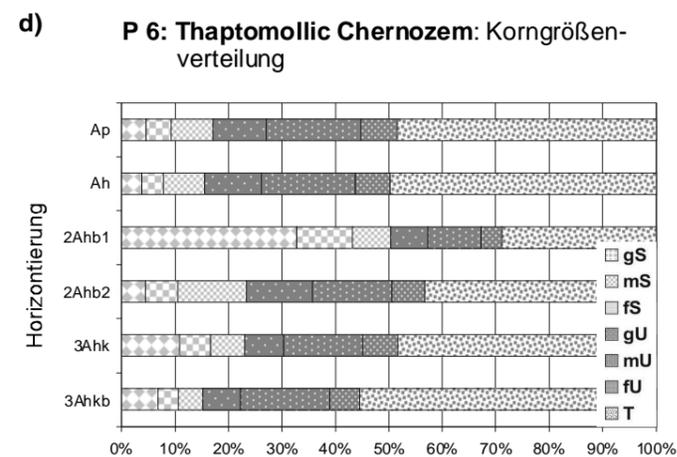
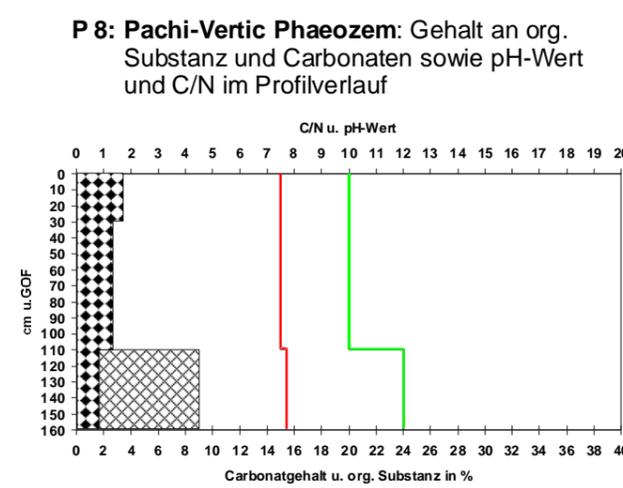
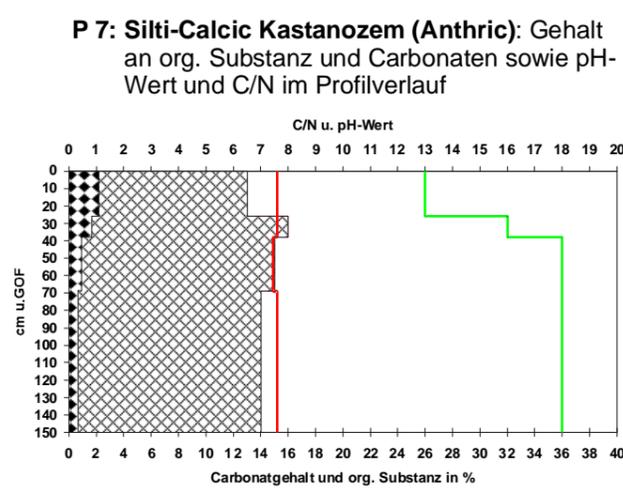
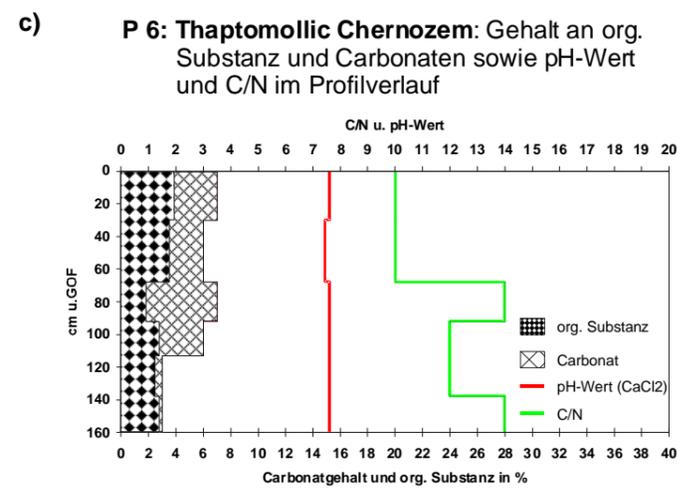
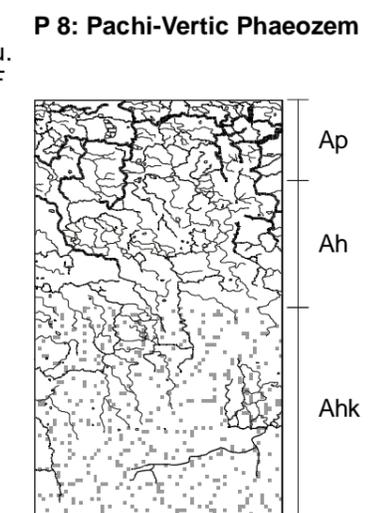
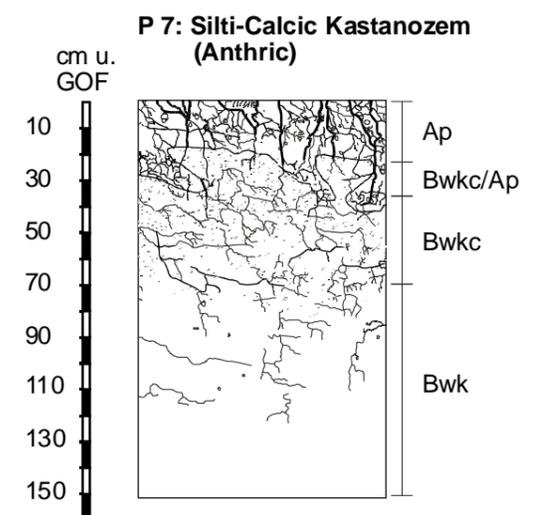
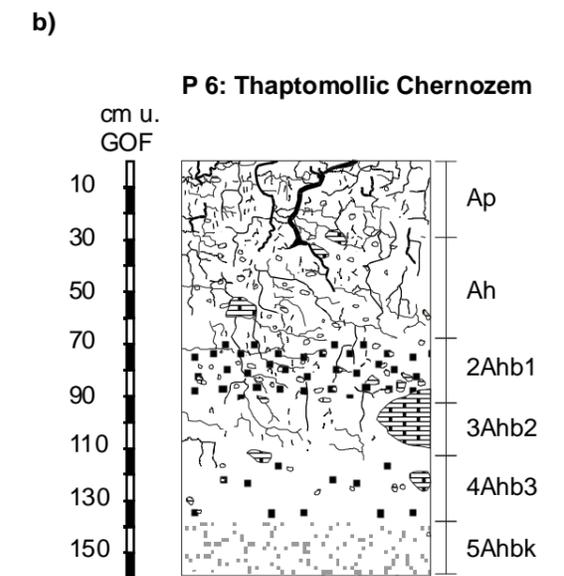
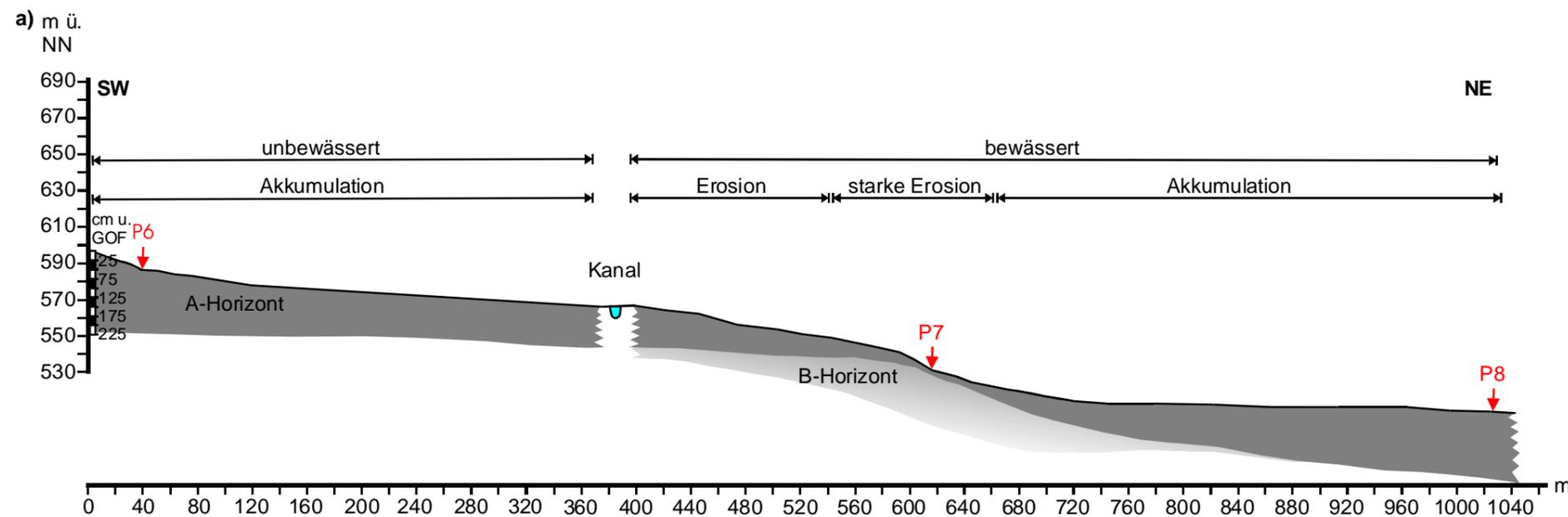


Abb. 12: Catena Zvareti: Bodentypen und deren Eigenschaften (organische Substanz, Carbonatgehalt, pH-Wert in CaCl₂, C/N-Verhältnis sowie Korngrößenzusammensetzung)

a) Querschnitt durch die Catena Zvareti. Im Gegensatz zu der Reliefhöhe ist die Mächtigkeit der Ober- (dunkelgrau) und Unterbodenhorizonte (hellgrau) 20-fach überhöht dargestellt. Die roten Pfeile markieren die Lage der einzelnen Profile in der Catena (Legende, siehe Abbildung 14). **b)** Digitalisierte Profilansichten, der in der Catena Zvareti vertretenen Bodentypen. Die Mächtigkeit der einzelnen Horizonte ist maßstabsgetreu wiedergegeben. **c)** Darstellung des Tiefenverlaufs der verschiedenen Bodeneigenschaften (Humusgehalt, Carbonatgehalt, pH-Wert und C/N-Verhältnis) in den beschriebenen Profilen. **d)** Horizontbezogene Korngrößenverteilung des Profils (gS = Grobsand, mS = Mittelsand, fS = Feinsand, gU = Grobschluff, mU = Mittelschluff, fU = Feinschluff, T = Ton)

Tab. 4: pH-Werte und Konzentrationen von Cu, Zn und Cd [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$] in saurem Minenabwasser (Acid mine drainage; AMD) und in Oberflächenwasser sowie geltende Grenzwerte gemäß *AbwV* (2002) und *TrinkwV* (2001).

<i>Entnahmestelle</i>	<i>pH-Wert</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>
Kazretula, nahe Tagebau ^a	3,9	84,00	5,12	0,54
Mündungsbereich von Kazretula in Mashavera ^a	2,9	39,50	5,68	-
Sedimentationsbecken; AMD ^b	2,8	23,90	17,2	0,065
Mashavera, 3 km nach Einmündung des Kazretula ^a	5,2	66,00	6,08	-
Bewässerungskanal bei Karatikani nach Kalkung ^c	7,4	0,06	0,14	0,003
Grenzwerte nach <i>AbwV</i> (2002), Anhang 39	-	0,5	1,0	0,2
Grenzwerte nach <i>TrinkwV</i> (2001)	6,5 - 9,5	2,0	-	0,005

^a INCO-Kopernikus, 2003. Entnahmedatum: 19.02.01

^b Probenentnahme am 22.09.01 durch E. Narimanidze

^c Probenentnahme am 14.09.01 durch L. Wichmann

NE: Nichteisenmetall

Während der Geländekampagne 2001 gelang es, am 14.09. eine Wasserprobe aus dem Bewässerungskanal bei Karatikani zu entnehmen, nachdem eine Kalkung des Kazretula durch die Firma „Madneuli“ JSC erfolgte (Abb. 14). Der pH-Wert der Probe liegt mit 7,4 im sehr schwach alkalischen Bereich, während die Cu- und Zn-Werte die Anforderungen der *TrinkwV* (2001) erfüllen (Tab. 4).



Abb. 13: Schwermetallreiche Schwebstoffe im Flussbett des Mashavera.



Abb. 14: Milchiges Bewässerungswasser, das durch Kalkeinleitungen der „Madneuli“ in den Kazretula hervorgerufen wird.

Trotz der Verdünnung des Minenabwassers überschreiten die im Kazretula- und Mas-havera-Fluss gemessenen Werte für Cu den in Deutschland zulässigen Grenzwert um das 12- bis 168-fache. Für Zn beträgt die Grenzwertüberschreitung das 5- bis 17-fache. Die Cd-Konzentration im Kazreula-Wasser nahe dem Tagebau betrug zum Entnahmepunkt das 2,5-fache des zulässigen Maximums (Tab. 4).

Die in den Bewässerungskanälen anfallenden Sedimentschlämme sind hochgradig mit Schwermetallen kontaminiert (Abb. 15; Tab.5).

In den Bewässerungskanälen von Bolnisi und Karatikani entnommene Stichproben zeigen deutlich erhöhte Werte für die Elemente Cu, Zn und Cd.

Die in der Abfallklärschlammverordnung (*AbfKlärV*, 1992) festgelegten Grenzwerte für Schwermetallkonzentrationen von landwirtschaftlich zu verwertenden Klärschlämmen werden für Cu um das 10- bis ca. 40-fache, für Cd um das 1,2- bis 3,4-fache und für Zn in drei von vier Fällen um bis zum 2,8-fachen überschritten (Tab. 5).



Abb. 15: Schwermetallhaltige Sedimente lagern sich als Schlamm in den Bewässerungskanälen ab.

Tab. 5: Gesamtgehalte (KW) von Cu, Zn und Cd [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] in Sedimentschlammern unter Einbeziehung der Grenzwertvorgaben gemäß *AbfKlärV* (1992).

<i>Entnahmestelle und Probenmaterial</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>
Schlamm aus Bewässerungskanal bei Karatikani 1	31.847	7.143	34,2
Schlamm aus Bewässerungskanal bei Karatikani 2	24.755	701	30,2
Schlamm aus Bewässerungskanal bei Bolnisi 1	10.294	3.890	14,9
Schlamm aus Bewässerungskanal bei Bolnisi 2	8.321	3.042	12,3
Grenzwerte nach <i>AbfKlärV</i> (1992)	800	2.500	10,0

Das aus dem Mashavera stammende Wasser wird in den Dörfern nicht nur zur Bewässerung landwirtschaftlicher Nutzpflanzen verwendet, sondern dient auch im Sinne der Trinkwasserverordnung (*TrinkwV*, 2001) als „Wasser für den menschlichen Gebrauch“. In den Haushalten wird Mashavera-Wasser zum Waschen von Lebensmitteln, zur Körperhygiene sowie zum Waschen von Geschirr und Kleidung verwendet (Abb. 16). Der Einsatz im Sinne der *TrinkwV* (2001) ist bedenklich, da zumindest in einer aus dem Mashavera stammenden Probe der Cu-Grenzwert gemäß *TrinkwV* (2001) um das 33-fache überschritten wird.

Am Ende der Bewässerungsperiode werden die Kanäle einmal jährlich gesäubert. Die aus dem Kanal entfernten Sedimentschlämme werden hierbei auf den Feldrandstreifen entlang des Kanals deponiert und gelangen im Zuge von Bodenbearbeitungsmaßnahmen in den Boden (Abb. 17).



Abb. 16: Wasser aus dem Kanal wird auch im Haushalt benutzt.



Abb. 17: Ausgehobene Sedimentschlämme am Rande des Kanals.

6.4 ART UND RÄUMLICHE VERBREITUNG DER SCHWERMETALL-BELASTUNG

Eine Bewertung der Art und des räumlichen Ausmaßes der Schwermetallbelastung durch Cu, Zn und Cd in den Böden des Untersuchungsgebietes erfolgte an Bodenproben von bewässerten bzw. überschwemmten sowie unbewässerten Flächen.

Die bewässerten bzw. überschwemmten Flächen, die seit Jahrhunderten intensiv landwirtschaftlich (Getreide, Obst, Wein und Gemüse) genutzt werden, liegen am Mittel- und Unterlauf des Mashavera. Die unbewässerten Flächen liegen oberhalb des Bewässerungskanals und werden auch landwirtschaftlich zum Anbau von Getreide und Mais genutzt.

Um die bewässerten und unbewässerten Flächen zu vergleichen, wurden 18 Flächenmischproben und 22 Horizontproben von unbewässerten Flächen untersucht. Sowohl Misch- als auch Horizontproben von unbewässerten Flächen weisen für die Elemente Cu, Zn und Cd folgende Konzentrationen im Königswasseraufschluss auf:

Cu	33 – 89 mg*kg ⁻¹
Zn	73 – 140 mg*kg ⁻¹
Cd	0,10 – 0,45 mg*kg ⁻¹

Diese Bereiche entsprechen dem geogenen Hintergrundgehalt der drei Elemente im Untersuchungsgebiet und sind vom anstehenden Gestein abhängig.

Der Vergleich der Schwermetallkonzentrationen in bewässerten und unbewässerten Böden (Abb. 18a und 18b) zeigt, dass diese Kontamination der Böden nicht geogenen Ursprungs ist, sondern durch die jahrzehntelange Bewässerung mit belastetem Wasser des Mashavera verursacht wurde.

Zur Abklärung eines potentiellen Zusammenhanges zwischen den Gehalten der einzelnen Schwermetalle wurden für die Gesamtgehalte (KW) die Interelementkorrelationen ermittelt, die für alle möglichen Kombinationen auf einem Niveau von 99 % hochsignifikant sind. Es handelt sich hierbei in allen Fällen um sehr starke Korrelationen, deren Korrelationskoeffizienten zwischen $r = 0,94$ und $r = 0,96$ liegen (Tab. 6).

Tab. 6: Korrelationskoeffizient der Cu-, Zn- und Cd-Gesamtgehalte (Königswasser) nach Spearman Rho.

		<i>Cu_KW</i>	<i>Zn_KW</i>	<i>Cd_KW</i>
Cu_KW	Korrelationskoeffizient	1,000		
Zn_KW	Korrelationskoeffizient	0,953**	1,000	
Cd_KW	Korrelationskoeffizient	0,942**	0,961**	1,000

** Die Korrelation ist auf dem 0,01 Niveau signifikant (zweiseitig).

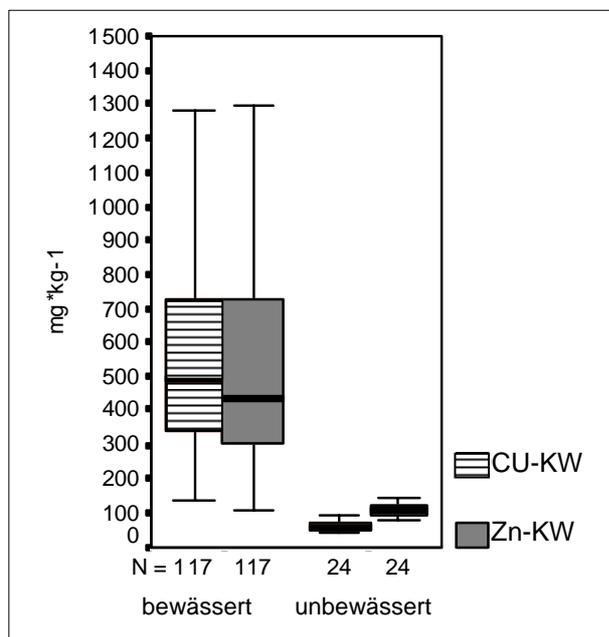


Abb. 18a: Cu- und Zn-Gesamtgehalte (KW) in Oberbodenmischproben von bewässerten und unbewässerten Flächen.

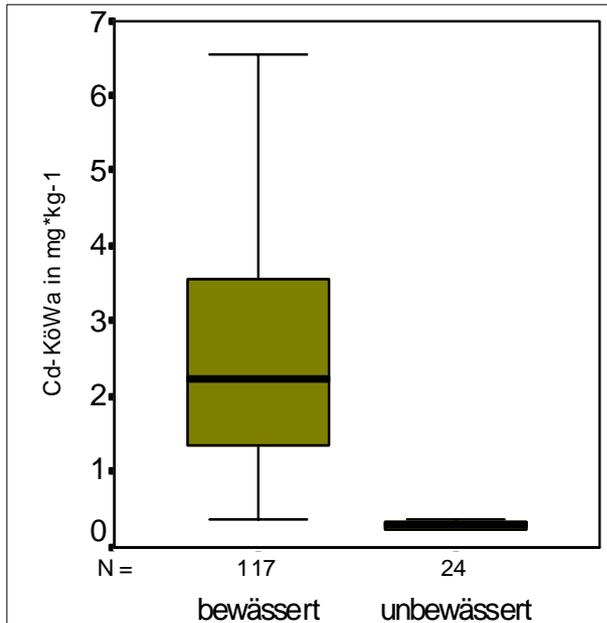


Abb. 18b: Cd-Gesamtgehalte (KW) in Oberbodenmischproben von bewässerten und unbewässerten Flächen.

Die im Königswasseraufschluss gemessenen Elementkonzentrationen der Bewässerungsflächen überschreiten im Falle von Cu den Vorsorgewert nach *BBodSchV* (1999) zum Teil erheblich (Abb. 19). 61 % der Proben weisen Cu-Konzentrationen auf, die den Vorsorgewert um mehr als das Fünffache überschreiten.

Die Oberböden von Hausgärten, Weinfeldern und Obstbaumplantagen im Raum Bolnisi und Zwareti erreichen mit bis zu 3.000 mg*kg^{-1} Cu die höchsten Bodenkonzentrationen.

Im Falle von Zn erreichen 51 % der Oberbodenmischproben Konzentrationen, die zwischen 400 und 600 mg*kg^{-1} liegen (Abb. 20). Zn-Konzentrationen von mehr als 1.000 mg*kg^{-1} Boden wurden von 10 % der Proben überschritten, wobei es sich hauptsächlich um Proben aus Gemüsegärten und von Weinfeldern handelt.

Unbelastete Böden sollten den Vorsorgewert für Zn von 200 mg*kg^{-1} Boden nicht überschreiten. Dies trifft auf 28 % der analysierten Bodenproben zu.

Besonders hohe Cu, Zn und Cd-Konzentrationen können für Böden unter Dauerkulturen bzw. Weinreben nachgewiesen werden. In der Untersuchungsregion werden unter Weinstöcken verschiedene Gemüsearten wie: Tomaten, Gurken, Bohnen, Weißkohl und Paprika als Unterfrucht angebaut. Da diese Pflanzen einer hohen Bewässerungsintensität bedürfen, führt das zu einer starken Belastung der Flächen.

Zum Beispiel weisen zwei nebeneinander liegende Weinfelder mit und ohne Unterfrucht folgende Cu-, Zn- und Cd-Konzentrationen im Königswasseraufschluss auf (Tab. 7).

Tab. 7: Gesamtgehalte (KW) an Cu, Zn und Cd in zwei benachbarten Weinfeldern bei Bolnisi.

Weinfeld	Cu $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Zn $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Cd $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
ohne Unterfrucht	619	437	2,08
mit Unterfrucht (Gurke)	2.740	1.897	17,70

Der geogene Hintergrundgehalt von Cd liegt in der Region zwischen $0,15$ und $0,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Boden. Der Vorsorgewert für tonige Böden liegt bei $1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Boden. In 47 % der Fälle wird dieser Wert unterschritten. 41 % der Proben liegen im Bereich von $1,5 - 4,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Boden (Abb. 21). Die höchsten Konzentrationen wurden in Weinbergsböden mit Cd-Konzentrationen von bis zu $17,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Boden gemessen. Schlammproben in den Bewässerungskanälen weisen Cd-Konzentrationen von bis zu $35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ auf.

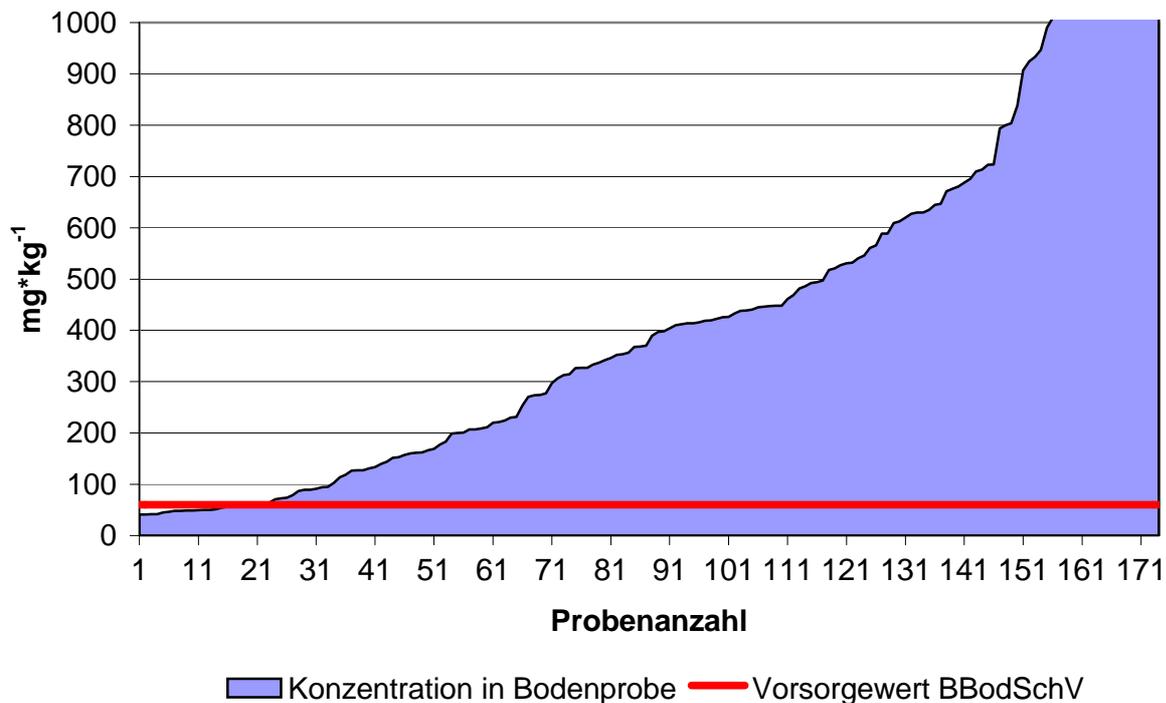


Abb. 19: Sortierte Werte der Cu-Gesamtgehalte (KW) in den Oberbodenmischproben; rote Linie: Vorsorgewert BBodSchV (1999): $60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Boden.

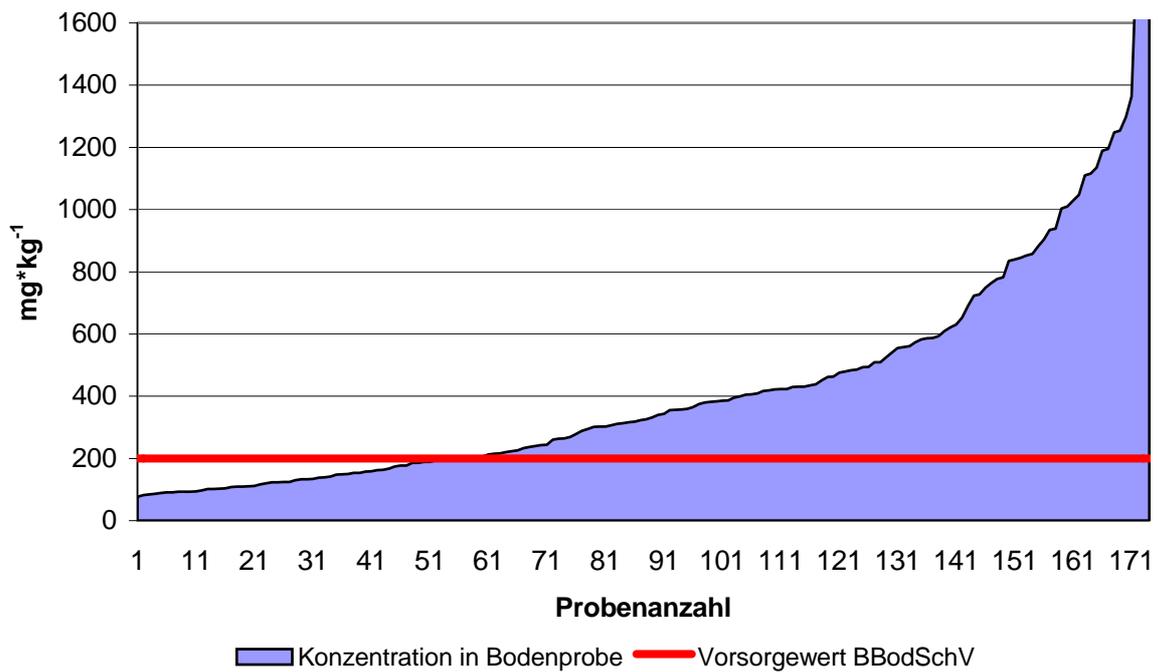


Abb. 20: Sortierte Werte der Zn-Gesamtgehalte (KW) in den Oberbodenmischproben; rote Linie: Vorsorgewert $BBodSchV$ (1999): $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Boden.

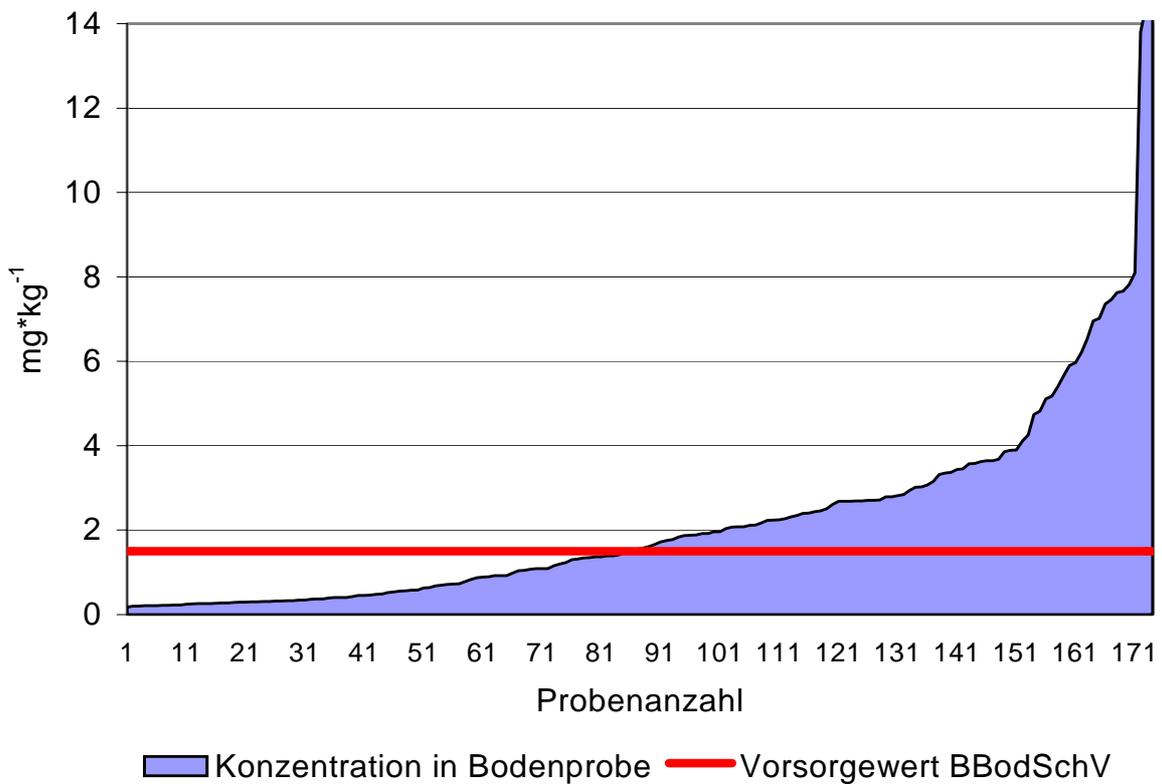


Abb. 21: Sortierte Werte der Cd-Gesamtgehalte (KW) in den Oberbodenmischproben; rote Linie: Vorsorgewert $BBodSchV$ (1999): $1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ für tonige Böden.

6.4.1 Cu- STATUS

Die Cu-Gehalte steigen innerhalb der verschiedenen Nutzungsklassen kontinuierlich, von der Klasse der Referenzböden bis hin zur Klasse der Böden unter Weinstock- und Obstbaumanpflanzungen, an (Abb. 22a).

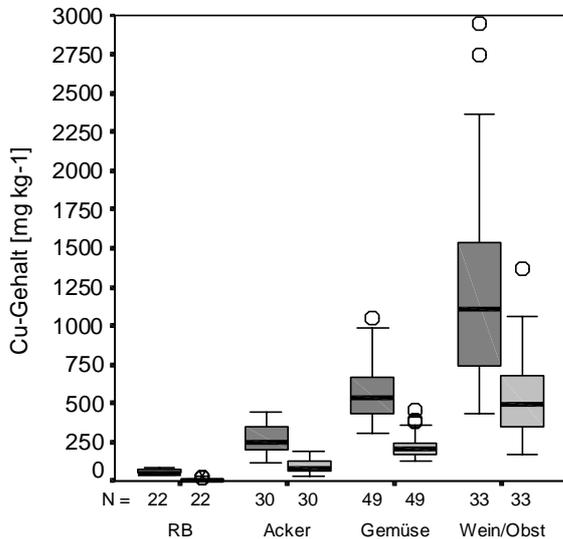


Abb. 22a: Nutzungsbezogene Cu-Gesamtgehalte (KW) (dunkelgrau) und ED-TA-extrahierbaren Cu-Gehalte (hellgrau); (RB = Referenzböden; o = Ausreißer; * = Extremwerte).

Der Median der Cu-Gesamtgehalte liegt in der Gruppe der Referenzböden bei $51,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, wobei die Spannweite der Messwerte von $41,0$ bis $89,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ reicht. Die insgesamt nachlieferbaren Gehalte betragen in Böden dieser Klasse zwischen $4,12$ und $31,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Bezogen auf den Median von $6,32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, liegen etwa 12 % der in den Gesamtgehalten berücksichtigten Cu-Gehalte in der NH_4NO_3 -extrahierbaren Fraktion vor. Die im NH_4NO_3 -Extrakt gemessenen mobilen Gehalte variieren zwischen $0,181$ und $0,580 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, und erreichen, bezogen auf den Medianwert von $0,253 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, einen Anteil von annähernd 0,5 % an den Gesamtgehalten (Abb. 22b).

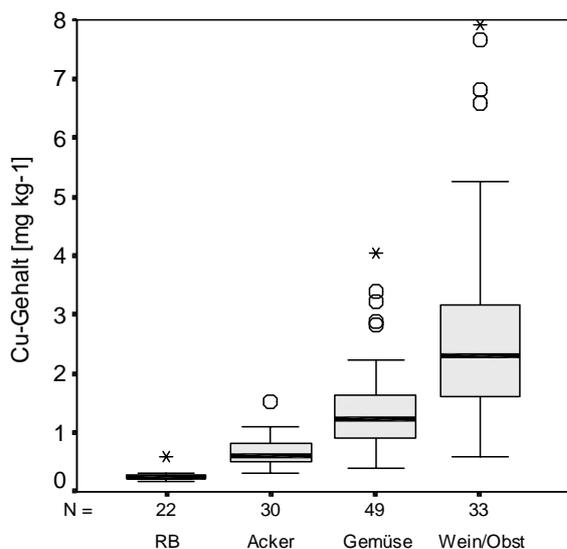


Abb. 22b: Nutzungsbezogene NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalte; (RB = Referenzböden; o = Ausreißer; * = Extremwerte).

Für alle Fraktionen steigen die gemessenen Cu-Gehalte in den ackerbaulich genutzten Böden erheblich an. Mit einem Median von 252 mg*kg^{-1} betragen die Cu-Gesamtgehalte das 5-fache des entsprechenden Wertes der Referenzgruppe. Noch deutlicher wächst die Spannweite der Werte an: Sie liegen zwischen 114 und 441 mg*kg^{-1} . Der Median der EDTA-extrahierbaren Cu-Fraktion ist für die ackerbaulich genutzten Oberböden bei einem Wert von $77,0 \text{ mg*kg}^{-1}$ angesiedelt und überschreitet den Wert der Bezugsgruppe um das 12-fache. Der Wertebereich der EDTA-extrahierbaren Cu-Fraktion erstreckt sich von 33,6 bis 188 mg*kg^{-1} .

Die NH_4NO_3 -extrahierbaren Anteile des Cu-Gesamtgehaltes bewegen sich mit einem Median von $0,619 \text{ mg*kg}^{-1}$ auf einer Ebene von deutlich weniger als 1 % und reichen von einem Minimum bei $0,318 \text{ mg*kg}^{-1}$ bis zu einem Maximum bei $1,53 \text{ mg*kg}^{-1}$. So liegen die NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalte von Ackerflächen um das 2,5-fache höher als die vergleichbaren Gehalte der Referenzböden.

In der Klasse der Hausgärten kommt es im Vergleich zur vorherigen Klasse nochmals zu einem ausgeprägten Anstieg der Gehalte in allen Fraktionen. So liegt das 50 % Perzentil mit 532 mg*kg^{-1} um das ca. 10fache über dem der Referenzgruppe. Die Spannweite der Gesamtgehalte umschließt ein Werteintervall, das von 313 bis 1.047 mg*kg^{-1} reicht. In den Oberböden der Hausgärten sind zwischen 123 und 451 mg*kg^{-1} Cu als EDTA-Fraktion vorhanden. Die an der EDTA-Fraktion gebundenen Anteile liegen um das 33-fache höher als in den Oberböden der Referenzbodenklasse und erreichen knapp 40 % der Cu-Gesamtgehalte.

Gemessen an den Gesamtgehalten sind die NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Anteile mit einem Median bei $1,22 \text{ mg*kg}^{-1}$ als sehr gering einzustufen, liegen aber fast um den Faktor fünf höher als die entsprechenden Gehalte in den Böden der Referenzgruppe. Die Spannweite des Werteintervalls ist erheblich und reicht von nicht nachweisbar bis $4,04 \text{ mg*kg}^{-1}$.

Auf dem deutlich höchsten Niveau liegen die Cu-Gehalte in den Oberböden, die zum Wein- und Obstanbau genutzt werden. Die Gesamtgehalte erreichen hier mit einem Median von 1.112 mg*kg^{-1} das 22-fache des Referenzbodenwertes und erstrecken sich über den Wertebereich von 433 bis 2.945 mg*kg^{-1} . Die relativen Anteile der EDTA-extrahierbaren Anteile am Gesamtgehalt sind mit 44 % in einem ähnlichen Bereich angesiedelt wie die der Hausgartenböden. Insgesamt sind die EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalte in der vorliegenden Gruppe von Oberböden recht variabel und erreichen Werte von 169 bis 1.371 mg*kg^{-1} . Mit einem Median bei 488 mg*kg^{-1} liegen die Gehalte der EDTA-Fraktion in den Oberböden um das 77-fache höher als in den Oberböden der Referenzklasse. Wie bereits in der vorigen Klasse, sind auch hier die NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Anteile an den Gesamtgehalten im relativen Bezug vernachlässigbar klein. Mit einem 50 %-Perzentil von $2,29 \text{ mg*kg}^{-1}$ übersteigen die mobilisierbaren Cu-

Gehalte der Böden unter Dauerkulturen die entsprechenden Werte der Referenzboden-
gruppe hingegen um das 9-fache. Die NH_4NO_3 -extrahierbaren mobilen Gehalte der
Klasse bewegen sich zwischen $0,59$ und $7,92 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Somit liegt das Minimum der
mobilen Cu-Gehalte der vorliegenden Klasse höher als die maximal mobilisierbaren
Gehalte in der Klasse der Referenzböden.

6.4.2 Zn-STATUS

Die Gehalte der KW-löslichen und EDTA-extrahierbaren Zn-Fraktion steigen innerhalb
der verschiedenen Nutzungsklassen kontinuierlich, von der Klasse der Referenzböden
bis hin zur Klasse der Böden unter Weinstock- und Obstbaumanpflanzungen, an (Abb.
23a).

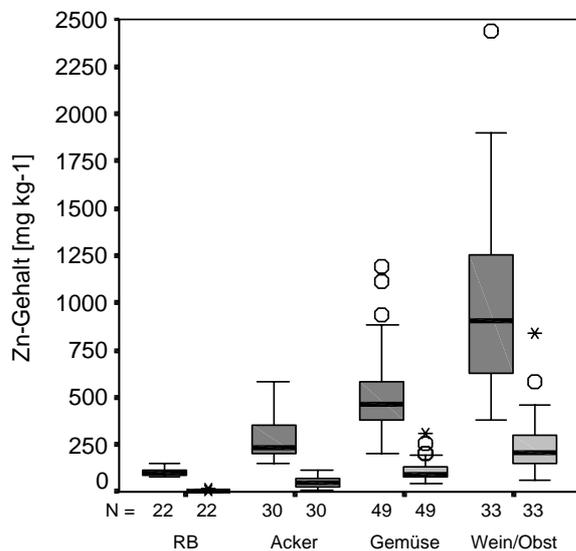


Abb. 23a: Nutzungsbezogene Zn-Gesamtgehalte (KW) (dunkelgrau) und EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalte (hellgrau); (RB = Referenzböden; o = Ausreißer; * = Extremwerte).

In der Fraktion der mobilen, NH_4NO_3 -extrahierbaren Anteile fällt im Übergang von der
Klasse der Hausgärten in die Klasse der Böden unter perennierenden Kulturen ein ü-
berproportional hoher Anstieg der Zn-Gehalte auf (Abb. 23b).

Das Wertintervall der Zn-Gesamtgehalte erstreckt sich in den Oberböden der Referenz-
gruppe von $76,1$ bis $149 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, mit einem Median bei $103 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Hiervon ent-
fallen lediglich 2 % auf die EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalte, deren Median bei $2,21 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
liegt. Die Referenzgruppe wird von Böden gebildet, deren EDTA-extrahierbaren
Zn-Gehalte Werte zwischen $0,5$ und $14,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ erreichen. Der Anteil der NH_4NO_3 -
extrahierbaren Zn-Gehalte beläuft sich mit einem Median von $0,004 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, verglichen
mit den Gesamtgehalten, auf weit weniger als 1 ‰. Das Maximum der im Boden enthal-
tenen mobilen, d.h. NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalte beträgt $0,103 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, während
41 % der analysierten Böden Zn-Gehalte aufweisen, die unterhalb der Nachweisgrenze
liegen.

Bei den Ackerböden liegt der Median der Zn-Gesamtgehalte mit $231 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ mehr als doppelt so hoch wie in der Referenzboden-Klasse. Das gesamte Wertespektrum reicht dabei von 153 bis $583 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Deutlich geringer als im Falle von Cu sind die Anteile der EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalte am Gesamtgehalt.

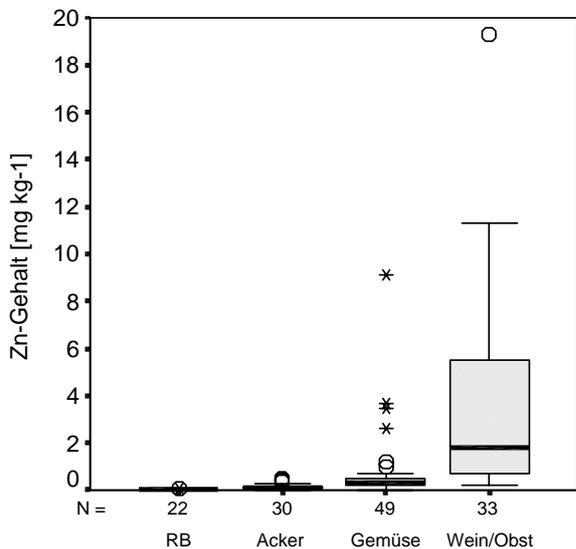


Abb. 23b: Nutzungsbezogene NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalte; (RB = Referenzböden; o = Ausreißer; * = Extremwerte).

In Bezug auf das 50 %-Perzentil wird in den ackerbaulich genutzten Böden ein EDTA-extrahierbarer Zn-Gehalt von $51,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ erreicht, was einem prozentualen Anteil von etwa 22 % entspricht. Die Spannweite des Wertebereichs erstreckt sich hierbei von $8,30$ bis $113 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Die NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalte nehmen gegenüber der Referenzboden-Klasse deutlich um den Faktor 26 zu, stellen jedoch mit einem Medianwert bei $0,102 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ einen Anteil an den Gesamtgehalten, der deutlich unter 1 % liegt. Die in der Gesamtheit der Proben vertretene Spannweite der mobilen Zn-Gehalte variiert dabei zwischen $0,010$ und $0,466 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Auch in der Gruppe der Hausgartenböden zeigt sich für die einzelnen Zn-Fractionen, wenn auch in weniger stark ausgeprägter Weise als bei Cu, ein signifikanter Anstieg der Gehalte im Bezug zur vorherigen Klasse. Der Median der Gesamtgehalt beträgt $462 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und entspricht etwa dem 4,5-fachen der Gesamtgehalte der Referenzboden-gruppe. Die Spannweite des Wertebereichs ist breiter angelegt als bei den Cu-Gesamtgehalten und entspricht Werten von 206 bis $1.195 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Mit einem Anteil von knapp 21 % am Zn-Gesamtgehalt liegen die EDTA-extrahierbaren Gehalte auf gleicher Ebene wie auch in der Klasse der Ackerböden. Dabei entspricht der Median der Zn-Gehalte von $95,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dem 43-fachen der EDTA-extrahierbaren Gehalte in der Referenzbodengruppe. Der niedrigsten Wert liegt hierbei bei einem EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalt von $43,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, während der höchste Gehalt $307 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ erreicht. Das Wertebereich der mobilen Zn-Fraktion reicht von nicht nachweisbar, bis hin zu einem Gehalt von $9,14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Bezogen auf das 50 %-Perzentil von $0,283 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sind die

NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalte vernachlässigbar klein, übertreffen die NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalte der Referenzbodengruppe allerdings um das 71-fache.

Wie auch im Falle von Cu, kommt es in der Klasse der Oberböden unter Dauerkulturen nochmals zu einem beträchtlichen Anstieg der Zn-Gehalte in sämtlichen Fraktionen. Die Spanne der Zn-Gesamtgehalte ist deutlich breiter angelegt als das Intervall der Cu-Gesamtgehalte. Die in den Oberböden gemessenen Gesamtgehalte erstrecken sich von 382 bis $3.735 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, während der Median bei einem Zn-Gehalt von $904 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ angesiedelt ist. Dies entspricht, im Bezug auf den Median der Referenzgruppe, einem Anreicherungsfaktor von neun. Mit einem Anteil von 23 % am Gesamtgehalt bleiben die Zn-Vorräte bezüglich ihres Medianwertes von $205 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ auf näherungsweise gleichem Niveau wie auch in der Klasse der Acker- und Hausgartenböden. Die EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalte steigen im Vergleich zu den Referenzböden um das nahezu 93-fache an und erreicht dabei Werte von 59,5 bis $842 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Die NH_4NO_3 -extrahierbaren Zn-Gehalte werden durch einen Median bei $1,77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ charakterisiert. Ihr Anteil am Gesamtgehalt liegt damit weit unterhalb von 1 %. Die NH_4NO_3 -extrahierbaren Gehalte erreichen in der vorliegenden Klasse das 443-fache der Referenzböden. Mit einem Minimum von $0,189 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und einem Maximum von $31,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ist die Spannweite des Werteintervalls beträchtlich.

6.4.3 Cd-STATUS

Die Cd-Gehalte steigen innerhalb der verschiedenen Nutzungsklassen annähernd gleichmäßig an (Abb. 24a). Lediglich die mobilen, NH_4NO_3 -extrahierbaren Gehalte weisen im Übergang der Gemüse- zur Wein/Obst-Klasse einen etwas stärkeren Anstieg auf (Abb. 24b).

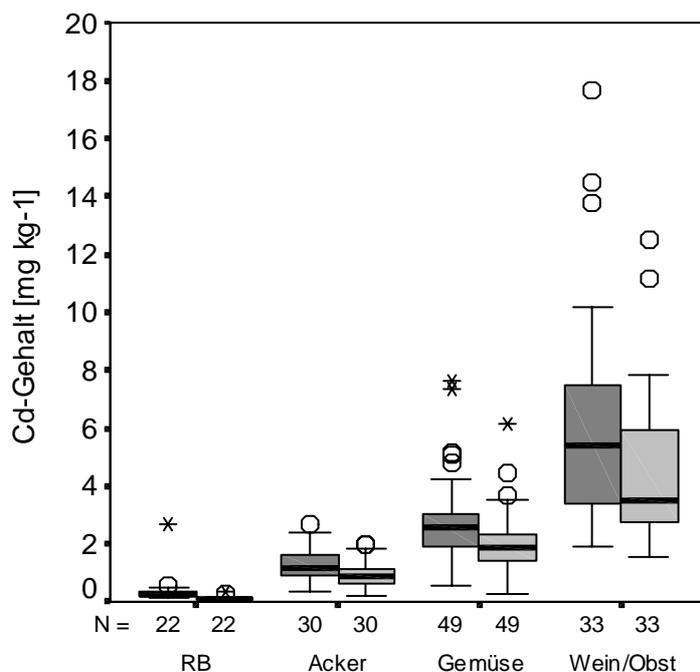


Abb. 24a: Nutzungsbezogene Cd-Gesamtgehalte (KW) (dunkelgrau) und EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte (hellgrau); (RB = Referenzböden; o = Ausreißer; * = Extremwerte)

In den Böden der Referenzklasse variieren die Cd-Gesamtgehalte zwischen $0,175$ und $0,540 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, mit einem Median bei $0,282 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Bereits in dieser Gruppe liegt mit 43% ein beträchtlicher Anteil des im Boden gebundenen Cadmiums als insgesamt nachlieferbare Fraktion vor. Die EDTA-extrahierbaren Gehalte nehmen ein Werteintervall ein, das von $0,03$ bis $0,40 \text{ mg}\cdot\text{Cd kg}^{-1}$ reicht. Der Median des EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalts liegt bei $0,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Die NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd-Gehalte reichen von nicht nachweisbar bis $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Der als repräsentativ angenommene Median liegt bei $0,001 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ im Bereich der Nachweisgrenze und entspricht einem Anteil am Gesamtgehalt von weniger als 1% .

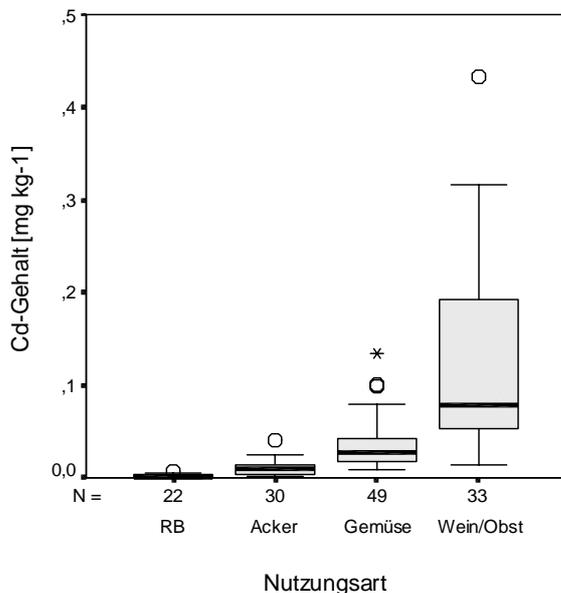


Abb. 24b: Nutzungsbezogene NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd-Gehalte; (RB = Referenzböden; o = Ausreißer; * = Extremwerte).

Wie bereits bei Cu und Zn beobachtet, kommt es auch für Cd in der Klasse der Ackerböden zu einem deutlichen Anstieg der Gehalte in sämtlichen Fraktionen. Der für die Cd-Gesamtgehalte bestimmte Median von $1,16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, überschreitet den Gesamtgehalt der Referenzgruppe um mehr als das Vierfache. Das Werteintervall streut hierbei von $0,3$ bis $2,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Die vorliegende Klasse ist durch einen signifikanten Anstieg der EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte gekennzeichnet, die 74% der Gesamtgehalte ausmachen und durch ein 50% -Perzentil bei $0,86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ repräsentiert werden. Die EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte liegen insgesamt 7-fach höher als die entsprechende Fraktion in der Klasse der Referenzböden und umfassen das Wertespektrum von $0,03$ bis $0,40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Die in den Ackerböden NH_4NO_3 -extrahierbaren Cd-Gehalte mit einem Median von $0,009 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ liegen bei knapp 1% der Gesamtgehalte und erreichen damit das 9-fache der in den Referenzböden mobilisierbaren Cd-Gehalte. Die Gesamtheit aller gemessenen Werte liegt zwischen dem Minimum von $0,002 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ und dem Maximum von $0,041 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Der Median der Cd-Gesamtgehalte in der Klasse der aus Hausgärten stammenden Bodenproben steigt, im Vergleich zu Böden der Referenzgruppe, um das 9-fache auf $2,61$

mg*kg⁻¹ an. Die Spanne der vertretenen Werte reicht hierbei von 0,6 bis 7,6 mg*kg⁻¹ (Abb. 29a). Das Verhältnis zwischen EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalten und Gesamtgehalten ist mit 71 % ähnlich dimensioniert wie das der Klasse der Ackerböden. Der Median der EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte liegt bei einem Gehalt von 1,85 mg*kg⁻¹ und damit mehr als 15 mal höher als der vergleichbare Wert in der Klasse der Referenzböden. Die in den Oberböden EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte erreichen innerhalb der vorliegenden Klasse Werte, die zwischen 0,3 und 6,153 mg*kg⁻¹ liegen. In Bezug zu den Böden in der Vergleichsgruppe steigen die NH₄NO₃-extrahierbaren Cd-Gehalte auf das 26-fache an und erreichen mit einem 50 %-Perzentil von 0,0267 mg*kg⁻¹ Cd fast genau ein Prozent der Cd-Gesamtgehalten. Innerhalb der gemüsebaulich genutzten Oberböden finden sich Proben, deren NH₄NO₃-extrahierbare Cd-Gehalte nahe der Nachweisgrenze liegen, aber auch solche, deren Gehalte bis auf 0,135 mg*kg⁻¹ ansteigen.

Die mit Abstand höchsten Gehalte bei allen Aufschluss- und Extraktionsverfahren werden auch hier in der Gruppe der zum Wein- und Obstanbau genutzten Böden gemessen. Mit einem Cd-Gesamtgehalt von 1,9 mg*kg⁻¹ befindet sich selbst der niedrigste Wert auf verhältnismäßig sehr hohem Niveau. Das Maximum wird mit einem Cd-Gesamtgehalt von 17,7 mg*kg⁻¹ erreicht. Der Median liegt mit 5,41 mg*kg⁻¹ Cd 19 mal höher als das 50 %-Perzentil der Vergleichsgruppe. Ein großer Anteil der im Königswasser gemessenen Gesamtgehalten entfällt auch in der vorliegenden Klasse auf die Fraktion der EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte. Entsprechend einem Medianwert von 3,84 mg*kg⁻¹, machen die EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte auch in der Klasse der Böden unter Dauerkulturpflanzungen rund 71 % des Gesamtgehaltes aus. Die Variationsbreite der Werte reicht von 1,54 bis 12,5 mg*kg⁻¹. Bezogen auf die in den Böden der Vergleichsgruppe gemessenen EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte, steigen die Vorratsanteile in der vorliegenden Klasse um den Faktor 32 an. Die zum Obst- und Weinanbau genutzten Oberböden haben, bezogen auf die Gesamtgehalten, den höchsten Gehalt an NH₄NO₃-extrahierbarem Cd. Der Median der NH₄NO₃-extrahierbaren Cd-Gehalte liegt bei 0,079 mg*kg⁻¹ und macht rund 1,5 % der nachweisbaren Gesamtgehalten aus. Bezogen auf die NH₄NO₃-extrahierbaren Cd-Gehalte in der Vergleichsgruppe, entspricht dies einem Anreicherungsfaktor von 79. Die Spanne des Wertintervalls liegt hierbei zwischen einem Wert von 0,014 und 0,433 mg*kg⁻¹.

6.5 TIEFENVERTEILUNG DER SCHWERMETALLE

Um genauere Informationen über den Schwermetallstatus der Böden hinsichtlich einer potentiellen Tiefenverteilung von anthropogen eingetragenen Schwermetalle zu erlangen, wurden die Gehalte verschiedener Schwermetallfraktionen an Horizontmischpro-

ben (Profile P0 bis P4 und P6 bis P8) von in die Tab. 3 aufgenommenen Böden bestimmt (Abb. 25 bis 27).

Die Elementgesamtgehalte der anthropogen weitgehend unbelasteten Böden, welche die natürlichen Belastungsverhältnisse der Region widerspiegeln (Profil P0), liegen für Cu im Oberboden bei $41,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ und nehmen im Unterboden auf $30,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ab (Abb. 25). Die Gesamtgehalte von Zn und Cd zeigen eine ähnliche Entwicklung. Die Zn-Gehalte nehmen von $86,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ im Oberboden auf $67,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ im Unterboden ab (Abb. 26), während die Cd-Gehalte von $0,18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ auf $0,07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ zurückgehen (Abb. 27).

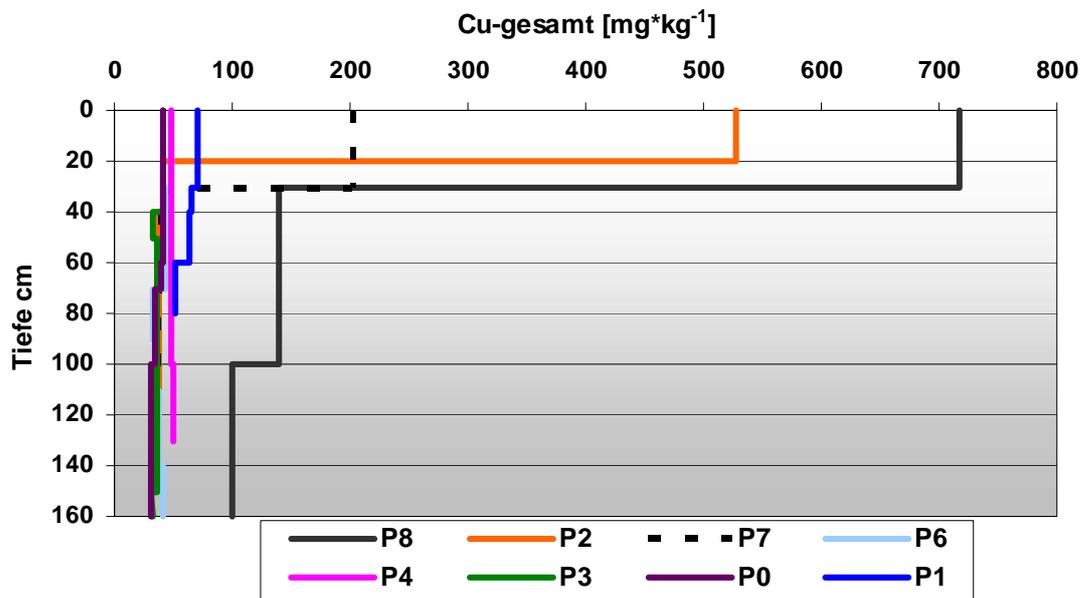


Abb. 25: Tiefenverteilung der Cu-Gesamtgehalte an den Profilen P0 bis P4 und P6 bis P8.

Die landwirtschaftlichen Nutzflächen P3 und P4, deren Bewässerung aus unbelasteten Gewässerabschnitten stammt, zeigen für Cu, Zn und Cd in allen Fraktionen ein sehr ähnliches Bild. In **P3** nehmen die Gesamtgehalte (KW) für Cu von $41,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ im Oberboden auf $32,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ im Unterboden ab. Für die Zn-Gehalte besteht in den entsprechenden Profilbereichen ein Rückgang der Gesamtgehalte von 102 auf $73,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Die Cd-Gesamtgehalte gehen mit $0,13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ im Bwkc-Horizont innerhalb des Profilverlaufes auf die Hälfte des Ausgangswertes von $0,26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ im Oberboden zurück.

Für **P4** liegen die Cu-Gesamtgehalte nahezu gleich bleibend bei $48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Auch die Zn-Gesamtgehalte zeigen mit Werten zwischen 107 und $109 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ eine nur geringe Spannweite. Der Wertebereich der Cd-Gesamtgehalte ist ebenfalls recht eng gefasst und reicht von $0,29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ im Ahk-Horizont bis $0,23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ im Ah2-Horizont.

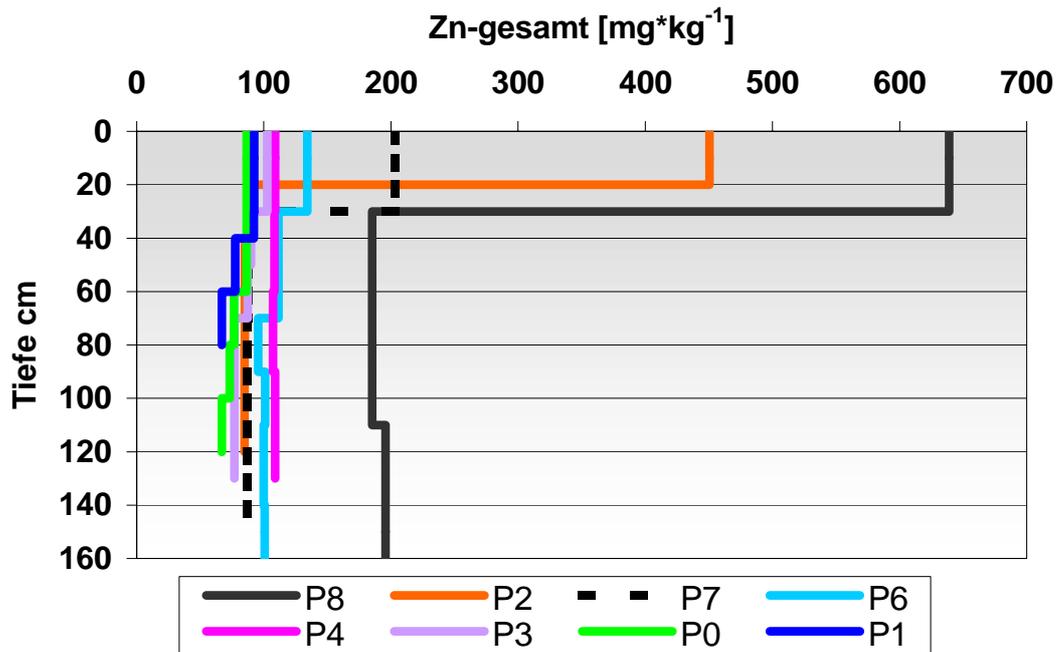


Abb. 26: Tiefenverteilung der Zn-Gesamtgehalte an den Profilen P0 bis P4 und P6 bis P8.

Die Böden, die sich unter landwirtschaftlicher Nutzung befinden und mit dem Wasser des Mashavera bewässert werden (P2, P7 und P8), sind stärker mit SM belastet als die mit unbelastetem Flusswasser bewässerten Böden (P3 und P4).

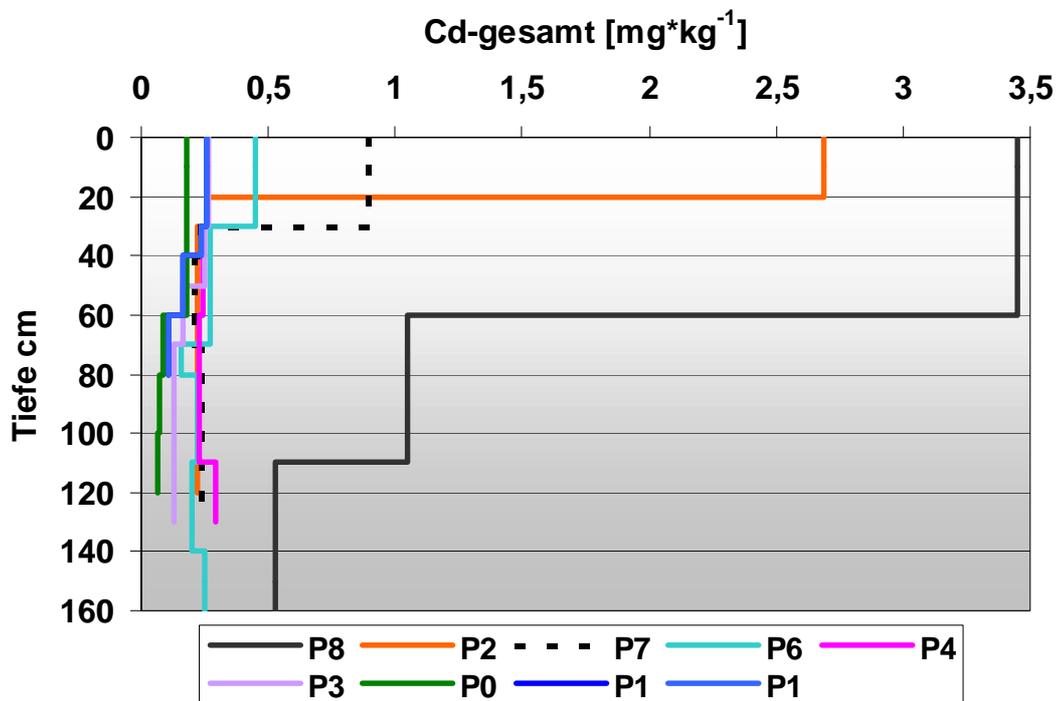


Abb. 27: Tiefenverteilung der Cd-Gesamtgehalte an den Profilen P0 bis P4 und P6 bis P8.

Profil **P2** ist durch eine starke Anreicherung von Schwermetallen gekennzeichnet, die sich auf den Ap-Horizont beschränkt. Der im Oberboden gemessene Cu-Gesamtgehalt beträgt 527 mg*kg^{-1} und liegt damit annähernd um den Faktor 14 höher als die Gehalte

der nachfolgenden Bodenhorizonte. Auch die Zn-Gesamtgehalte betragen mit 451 mg*kg^{-1} im Ap-Horizont das ca. Fünffache der Gehalte im Unterboden. Mit $2,69 \text{ mg*kg}^{-1}$ Cd im Oberboden besteht gegenüber den Unterbodengehalten eine etwa zwölfwache Anreicherung.

Auch **P7** ist durch eine starke Anreicherung der SM im Ap-Horizont gekennzeichnet. Die Cu-Werte steigen im Oberboden mit 201 mg*kg^{-1} auf mehr als das Fünffache der Werte im Unterboden an. Auch die Zn-Gesamtgehalte im Ap-Horizont sind mit 204 mg*kg^{-1} mehr als doppelt so hoch als die Gehalte im Unterboden. Mit $0,89 \text{ mg*kg}^{-1}$ erreichen die Cd-Gesamtgehalte im Oberboden fast Anreicherungsfaktor vier.

Während sich die Schwermetallanreicherung in P2 und P7 auf den Oberboden beschränkt, zeigt sich für **P8** auch in den Unterbodenhorizonten eine Erhöhung der Schwermetallgesamtgehalte. Die SM-Gehalte sind deutlich höher als bei genetisch und typologisch vergleichbare Böden mit entsprechender Horizontierung (P4, P6). P8 weist für jedes der analysierten Elemente die höchsten Gehalte innerhalb der Untersuchungsreihe auf. Die Cu-Gesamtgehalte nehmen von 718 mg*kg^{-1} im Ap-Horizont, auf 140 mg*kg^{-1} im nachfolgenden Ah-Horizont ab und erreichen schließlich im Ahk-Horizont 100 mg*kg^{-1} . Ein ähnlicher Trend liegt für die Zn-Gesamtgehalte vor. Diese erreichen mit 639 mg*kg^{-1} ebenfalls im Oberboden ihr Maximum und gehen mit zunehmender Bodentiefe von 196 mg*kg^{-1} im Ah-Horizont auf 185 mg*kg^{-1} im Ahk-Horizont zurück. In derselben Reihenfolge nehmen die Cd-Gesamtgehalte von $3,45 \text{ mg*kg}^{-1}$ über $1,05 \text{ mg*kg}^{-1}$ auf $0,53 \text{ mg*kg}^{-1}$ ab. Die Gesamtgehalte der bestimmten Elemente liegen in P8 deutlich höher als in den entsprechenden Tiefenbereichen der zu den anderen Kategorien zählenden Böden.

6.6 BINDUNGSFORMEN UND ÖKOLOGISCHE RELEVANZ DER SCHWERMETALLE

Die Betrachtung der Gesamtgehalte ist für die Einschätzung eines Standortes bezüglich der geogenen Hintergrundbelastung und der Akkumulation von Schwermetallen wichtig. Zur Beurteilung der potentiellen Gefahr und der ökologischen Relevanz müssen die Mobilität und die Bindungsformen der Schwermetalle untersucht werden.

Aus vielen Untersuchungen wird deutlich, dass eine Abschätzung des Gefährdungspotentials der SM nicht ohne Berücksichtigung bodeninterner, standortökologischer, ökologischer und physiologischer Gegebenheiten möglich ist.

Bezogen auf das System Boden - Pflanze bedeutet dies z. B., dass

- hohe Schwermetallkonzentrationen in Böden insgesamt zu höheren Gehalten in Pflanzen führen (*Foroughi et al.*, 1980; *Rosopulo & Diez*, 1982; *Sauerbeck*, 1989),

- die pflanzenverfügbaren Anteile in den Böden entscheidend für Schwermetallgehalte in Pflanzen sind (*Birke & Werner, 1991; Brümmer & Herms, 1985; Brüne, 1982; Prüeß, 1992; Prüeß & Hauffe, 1993*).

Diese wiederum hängen u. a. von bodenphysikalischen und -chemischen Randbedingungen ab. Eine wichtige Rolle unter diesen spielen:

- Bindungsformen (*Dües, 1987; Förstner, 1983; Lichtfuss, 1977; Zeien & Brümmer, 1989, 1991*),
- pH-Werte (*Brümmer, 1981; Brümmer & Herms, 1983; 1980; Sanders, 1982*),
- Humusmaterialien und Huminstoffe (*Bar-Tal et al., 1988; Bergseth & Stuanes, 1976; Fischer, 1984, 1986a, 1986b; König et al., 1986*),
- Gehalte an Ton und pedogenen Oxiden (*Bittell & Miller, 1974; Brümmer et al., 1988; Gerth, 1985; Gerth & Brümmer, 1983; Gerth et al., 1993; de Haan et al., 1985; Pluquet, 1983; Tiller et al., 1984a, 1984b*) und
- Redoxbedingungen (*Herms, 1982; Herms & Brümmer, 1979; Recke, 1987*).

Mit Hilfe des Rangkorrelationskoeffizienten werden im Folgenden die Beziehungen der unterschiedlichen Cu-, Zn- und Cd-Fractionen zu verschiedenen, die Elementmobilität und –verfügbarkeit beeinflussenden Parametern dargestellt. In der Korrelationsmatrix werden nur die Korrelationen aufgenommen, die zum einen von ökologischer Relevanz und zum anderen zumindest auf einem Niveau von 95 % signifikant sind (Tab. 8).

Tab. 8: Nichtparametrische Korrelation (Spearman-Rho) der einzelnen Cu-Fractionen mit verschiedenen Bodenparametern (Koeffizienten).

	<i>Cu_KW</i>	<i>Cu_EDTA</i>	<i>Cu_NH₄NO₃</i>
Cu_EDTA	0,952**	1,000	
Cu_NH ₄ NO ₃	0,821**	0,754**	1,000
pH-Wert (CaCl ₂)		-0,256**	
Carbonatgehalt	-0,261**	-0,381**	
Org. Substanz	0,508**	0,579**	0,383**
Oxalatlösliches Fe	0,652**	0,631**	0,452**
Dithionitlösliches Fe	0,278**	0,329**	
Oxalatlösliches Mn	0,509**	0,568**	
Dithionitlösliches Mn	0,478**	0,535**	

** Die Korrelation ist auf dem 0,01 Niveau signifikant (zweiseitig).

Die Beziehung der in der mobilen und insgesamt nachlieferbaren Fraktion vorliegenden Cu-Gehalte zu den Gesamtgehalten sowie einzelnen Bodenparametern sind alle auf einem Niveau von 99 % hochsignifikant.

Aus den Intraelementkorrelationen lässt sich ersehen, dass die Anteile der EDTA- und NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalte in den untersuchten Böden am stärksten durch die Gesamtgehalten beeinflusst werden. Hohe Cu-Gesamtgehalten korrelieren sehr stark mit hohen EDTA-extrahierbaren ($r = 0,95$) und NH_4NO_3 -extrahierbaren ($r = 0,82$) Cu-Gehalten.

Zu den pH-Werten zeigt nur die EDTA-extrahierbaren Gehalte einen signifikanten Bezug, bei insgesamt schwacher Korrelation ($r = -0,26$). Hierbei zeigt sich mit schwach ausgeprägter Tendenz eine Abnahme der EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalte bei höheren pH-Werten. Eine, auf dem 99 %-Niveau ebenfalls nur schwach ausgebildete, negative Korrelation besteht zwischen den Carbonatgehalten der Böden und den Gesamtgehalten ($r = -0,26$) sowie Vorräten ($r = -0,38$). Eine signifikante Beziehung zu den NH_4NO_3 -extrahierbaren Gehalten ist nicht nachweisbar.

Hochsignifikante Korrelationen bestehen ebenfalls zu der in den Oberböden vorhandenen organischen Substanz. Im Falle der Gesamtgehalten (KW) ($r = 0,51$) sowie EDTA-extrahierbaren Gehalte ($r = 0,58$) sind mittelstark positive Korrelationen nachweisbar. Eine weniger stark ausgeprägte Beziehung besteht zu den NH_4NO_3 -extrahierbaren Gehalten. Hier können nur schwach positiv ausgebildete Korrelationen ($r = 0,38$) attestiert werden.

Die zu den Fe- und Mn-Gehalten vorliegenden Beziehungen sind alle auf dem 99 %-Niveau hoch signifikant. Vor allem das aktive, oxalatlösliche Fe korreliert stark mit dem Gesamtgehalt ($r = 0,65$) und den EDTA-extrahierbaren Cu-Gehalten ($r = 0,63$). Zu den NH_4NO_3 -extrahierbaren Cu-Gehalten ($r = 0,45$) besteht hingegen kein starker Zusammenhang.

Für Zn ist eine Reihe signifikanter bis hochsignifikante Korrelationen zu verschiedenen Bodenparametern erkennbar. Wie auch im Falle von Cu, liegt auch hier die engste Abhängigkeitsbeziehung zwischen den im Boden gemessenen Gesamtgehalten und den EDTA-extrahierbaren ($r = 0,85$) und NH_4NO_3 -extrahierbaren ($r = 0,82$) Zn-Vorkommen vor (Tab. 9).

Tab. 9: Nichtparametrische Korrelation (Spearman-Rho) der einzelnen Zn-Fractionen mit verschiedenen Bodenparametern (Koeffizienten).

	<i>Zn_KW</i>	<i>Zn_EDTA</i>	<i>Zn_NH₄NO₃</i>
Zn_EDTA	0,850**	1,000	
Zn_ NH ₄ NO ₃	0,815**	0,823**	1,000
pH-Wert (CaCl ₂)	-0,198*	-0,212*	-0,425**
Carbonatgehalt	-0,272**	-0,295**	-0,525**
Org. Substanz	0,456**	0,559**	0,519**
Tongehalt ^a		-0,720*	
Oxalatlösliches Fe	0,664**	0,641**	0,633**
Dithionitlösliches Fe	0,296**	0,285**	0,395**
Oxalatlösliches Mn	0,526**	0,403**	0,568**
Dithionitlösliches Mn	0,508**	0,359**	0,503**

**Die Korrelation ist auf dem 0,01 Niveau signifikant (zweiseitig).

*Die Korrelation ist auf dem 0,05 Niveau signifikant (zweiseitig).

^areduzierter Probenumfang mit n=8

Zwischen dem pH-Wert und den Gesamtgehalten ($r = -0,20$) und EDTA-extrahierbaren Gehalten ($r = -0,21$) besteht eine schwach negativ korrelierte Beziehung auf dem 95 %-Niveau. Die NH₄NO₃-extrahierbaren Zn-Gehalte zeigen hingegen auf einem Niveau von 99 % eine mittlere negative Korrelation zur Bodenreaktion ($r = -0,43$).

Die ermittelten Abhängigkeiten der Zn-Gehalte in den einzelnen Fraktionen von den Carbonatgehalten können alle als hoch signifikant betrachtet werden. Das eigentliche Ausmaß der Korrelation ist für die Zn-Gehalte ($r = -0,27$) und in den EDTA-extrahierbaren Gehalte ($r = -0,30$) als schwach negativ einzustufen. Lediglich die in der NH₄NO₃-extrahierbaren Zn-Gehalte ($r = -0,53$) zeigen eine höhere, im mittel starken Bereich angesiedelte, ebenfalls negativ angelegte Korrelation zu den Bodencarbonaten. Für alle Fraktionen zeigen sich hoch signifikante, mittel stark korrelierte Bezüge zu der in den Oberböden enthaltenen organischen Substanz (Gesamtgehalt: $r = 0,46$; EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalte: $r = 0,56$; NH₄NO₃-extrahierbare Zn-Gehalte $r = 0,52$).

Die EDTA-extrahierbaren Zn-Gehalte zeigen als einzige aller untersuchten Fraktionen einen, zumindest auf dem 95 %-Niveau signifikanten, linearen Bezug zum Tongehalt. Die Zusammenhänge sind dabei als stark negativ korrelierend ($r = -0,72$) zu bezeichnen. Bei allen anderen Elementen zeigt keine der Fraktionen eine angemessen ausgeprägte Signifikanz, die es erlauben würde, die Nullhypothese zurückzuweisen, ohne dass hierbei ein Irrtum mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden könnte.

Für die im Boden enthaltenen Fe- und Mn-Vorkommen sowie den verschiedenen Zn-Fractionen können jeweils hochsignifikante Zusammenhänge nachgewiesen werden.

Am stärksten korrelieren die einzelnen Zn-Fractionen mit dem oxalatlöslichen Fe. Es handelt sich hierbei um durchweg starke Zusammenhänge (Gesamtgehalt $r = 0,66$; EDTA-extrahierbare Gehalte: $r = 0,64$; NH_4NO_3 -extrahierbare Gehalte: $r = 0,63$), während für die dithionitlöslichen Fe-Anteile nur schwach ausgebildete Abhängigkeiten konstatiert werden können (Gesamtgehalt $r = 0,30$; EDTA-extrahierbare Gehalte: $r = 0,29$; NH_4NO_3 -extrahierbare Gehalte: $r = 0,40$).

Die durchgeführte Rangkorrelationsanalyse für Cd legt, wie bereits schon bei Cu und Zn, den Schluss nahe, dass die Höhe der mobilen und insgesamt nachlieferbaren Fraktion, im Vergleich zu den übrigen Parametern, am stärksten durch die Gesamtgehalte bestimmt wird (Tab. 10). Sowohl zu den EDTA-extrahierbare Gehalten ($r = 0,97$) als auch zu der mobilen Fraktion ($r = 0,84$) besteht eine sehr starke Korrelation.

Tab. 10: Nichtparametrische Korrelation (Spearman-Rho) der einzelnen Cd-Fractionen mit verschiedenen Bodenparametern (Koeffizienten).

	<i>Cd_KW</i>	<i>Cd_EDTA</i>	<i>Cd_NH₄NO₃</i>
Cd_EDTA	0,973**	1,000	
Cd_NH ₄ NO ₃	0,839**	0,863**	1,000
pH-Wert (CaCl ₂)		-0,221*	-0,306**
Carbonatgehalt	-0,232*	-0,277**	-0,445**
Org. Substanz	0,446**	0,430**	0,452**
Oxalatlösliches Fe	0,669**	0,668**	0,732**
Dithionitlösliches Fe	0,303**	0,312**	0,387**
Oxalatlösliches Mn	0,492**	0,531**	0,534**
Dithionitlösliches Mn	0,463**	0,513**	0,494**

**Die Korrelation ist auf dem 0,01 Niveau signifikant (zweiseitig).

*Die Korrelation ist auf dem 0,05 Niveau signifikant (zweiseitig).

Der Zusammenhang zwischen der Bodenreaktion und den einzelnen Cd-Fractionen ist vergleichsweise schwach entwickelt. Der pH-Wert und die EDTA-extrahierbaren Cd-Gehalte korrelieren schwach negativ auf dem 95 %-Niveau ($r = -0,22$). Ein schwacher negativer Zusammenhang besteht auch zwischen den mobilen Cd-Gehalten und der Bodenreaktion ($r = -0,31$).

Ein ähnliches Bild zeigt sich auch für den Zusammenhang zwischen Carbonatgehalt der Böden und den Cd-Gehalten in den einzelnen Fractionen. Die Gesamtgehalte ($r = -$

0,23) korrelieren auf dem 95 %-Niveau und die EDTA-extrahierbaren Gehalte ($r = -0,28$) auf dem 99 %-Niveau schwach negativ mit dem Gehalt der Bodencarbonate. Ein deutlicherer Zusammenhang liegt für die Beziehung der Carbonate zu den mobilen Cd-Gehalten ($r = -0,45$) vor, die auf einem Niveau von 99 % mittel stark negativ miteinander korrelieren.

Für sämtliche Cd-Fractionen besteht zu den Gehalten an im Boden enthaltener organischer Substanz, mit einer Sicherheitswahrscheinlichkeit von 99 %, ein mittlerer Zusammenhang (Gesamtgehalt $r = 0,45$; EDTA-extrahierbaren Gehalte: $r = 0,43$; mobile Fraktion $r = 0,45$) (Tab. 10).

Auch für Cd zeigt sich innerhalb der einzelnen Fe- und Mn-Fractionen die engste Korrelation zu der aktiven, oxalatlöslichen Fe-Fraktion. Gesamtgehalte ($r = 0,67$), EDTA-extrahierbare ($r = 0,67$) und mobile Cd-Gehalte ($r = 0,73$) weisen eine starke Korrelation mit den jungen, oxalatlöslichen Fe-Vorkommen auf.

6.7 ERGEBNISSE DER GEFÄSSVERSUCHE UND DES FELDVERSUCHS

An vier unterschiedlich belasteten Standorten der Untersuchungsregion wurde in Feld- und Gefäßversuchen die Bedeutung von Schwermetallen in Ökosystemen hinsichtlich ihrer Verfügbarkeit in Böden sowie ihrer Aufnahme durch Pflanzen untersucht. Die Gefäßversuche wurden unter kontrollierten Bedingungen mit Sommerweizen (*Triticum aestivum*, L. cv. Thassos) und Spinat (*Spinacia oleracea* L. cv. Calata), sowie als Feldversuche unter ortsüblichen Bedingungen mit Spinat durchgeführt. Die wichtigsten physikochemischen Kenndaten der Versuchsböden sind in der Tab. 11 dargestellt.

Tab. 11: Kenndaten (pH-Wert, Karbonat-, Ton-Gehalt) der Versuchsböden.

Standort (Feld)	pH (CaCl₂)	Karbonat	Ton
		g*kg ⁻¹	g*kg ⁻¹
1	7,57	13	492
2	7,39	2	502
3	7,52	4	428
4	6,80	0	540

Die im Königswasser gemessenen Konzentrationen von Cu und Zn in den Versuchstandorten zeigen zum Teil deutliche Überschreitungen der Grenzkonzentrationen der deutschen Klärschlammverordnung. Im Falle des Cd überschreiten nur zwei Standorte (2 und 4) der Grenzkonzentrationen der deutschen Klärschlammverordnung von 2 mg*kg⁻¹ (Tab. 12).

Tab. 12: Gesamtgehalte (KW) und mobile Anteile (NH₄NO₃- und CaCl₂-Extrakt) von Cd, Cu und Zn der Böden des Feld- bzw. Gefäßversuchs.

	<i>Königswasser</i>	<i>1 M NH₄NO₃</i>	<i>0,01 M CaCl₂</i>
	mg*kg ⁻¹	mg*kg ⁻¹	mg*kg ⁻¹
Standort (Feld)	Cd		
1	1,63	0,01	0,08
2	4,00	0,04	0,20
3	0,94	0,05	0,03
4	3,58	0,12	0,76
Maßnahmewert <i>BBodSchV</i> (1999)		0,04	
Grenzwert <i>AbfKlärV</i> (1999)	2,00		
Standort (Feld)	Cu		
1	527	1,23	0,68
2	761	1,43	0,75
3	242	0,56	0,53
4	933	1,99	1,43
Prüfwert <i>BBodSchV</i> (1999)		1,0	
Grenzwert <i>AbfKlärV</i> (1999)	100		
Standort (Feld)	Zn		
1	352	0,23	0,33
2	658	0,66	1,22
3	269	0,10	0,26
4	782	14,0	17,8
Prüfwert <i>BBodSchV</i> (1999)		2,0	
Grenzwert <i>AbfKlärV</i> (1999)	300		

In Tab. 13 sind die Schwermetallkonzentrationen des unter Feldbedingungen angebauten **Spinats** dargestellt. Durch das Waschen der Spinatsprosse wird relativ viel Cu von den Blättern und den Stengeln desorbiert. Dennoch ist die Cu-Konzentration auf dem Boden 4 noch relativ hoch, so dass die Toleranzschwelle für Pflanzen überschritten wird. Überschreitungen der Toleranzschwellenwerte für Pflanzen liegen für Zn beim Boden 4 und 2 vor. Die relativ hohen Standardabweichungen der Mittelwerte verdeutlichen eine sehr starke Streuung der Schwermetallbelastungen der Böden.

Die für tierische Organismen (also auch Menschen) geltende Toleranzschwelle für Cd wird bei allen Versuchsböden deutlich überschritten (Tab. 13). Die Untersuchungsergebnisse der Gefäß- und Feldversuche zeigen, dass auf allen Versuchsstandorten das Toleranzintervall des menschlichen Organismus für Cadmium beim angebauten Spinat deutlich überschritten wird (Abb. 28). Dabei lagen die im NH₄NO₃-Extrakt ge-

messenen Cd-Konzentrationen nur an Standort 1 wesentlich unter dem relevanten Maßnahmenwert von $0,04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Boden (Abb. 29, Tab. 12).

Tab. 13: Cd-, Cu- und Zn-Konzentrationen in ungewaschenem und gewaschenem Spinat auf drei belasteten Böden im Untersuchungsgebiet.

Versuchsfeld		Cd		Cu		Zn	
		A ¹	B ²	A ¹	B ²	A ¹	B ²
$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \text{ TM}$							
Nr. 4	MW ³⁾	2,93	2,65	37,2	19,5	253,2	237,7
	s ⁴⁾	0,45	0,51	10,4	8,0	36,7	35,5
Nr. 2	MW ³⁾	3,04	2,21	22,0	10,3	206,7	182,3
	s ⁴⁾	0,74	1,17	15,3	5,6	31,0	59,9
Nr. 3	MW ³⁾	1,23	1,29	13,0	5,8	123,3	124,1
	s ⁴⁾	0,18	0,54	5,1	2,5	9,5	29,5
Toleranzschwelle ⁵⁾							
Pflanze		5-10		15-20		150-200	
Tier, Mensch		0,5-1		30-100		500	

¹ungewaschen, ²gewaschen,

³MW = Mittelwert, ⁴s = Standardabweichung

⁵nach Sauerbeck (1982b)

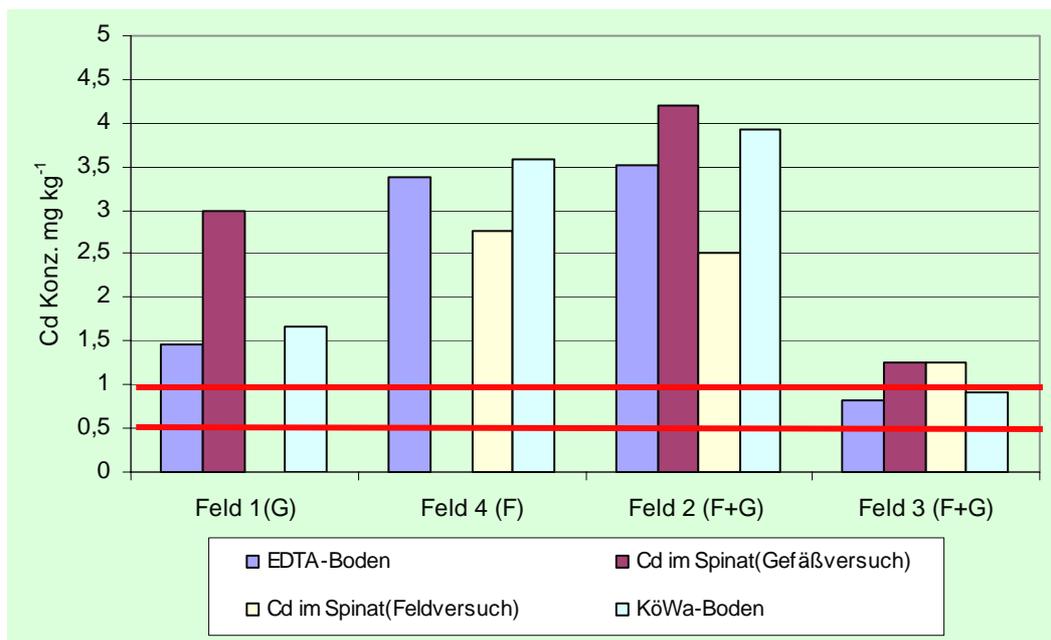


Abb. 28: Cd-Konzentration in Versuchsböden und Spinatpflanzen (G = Gefäßversuch, F = Feldversuch; F+G = Feld- und Gefäßversuch; rote Linien: Toleranzintervall des menschlichen Organismus in Bezug auf Cd; nach Sauerbeck, 1982b).

Die Standorte, deren in NH_4NO_3 -Extrakt gemessene Cd-Konzentrationen unter dem relevanten Maßnahmenwert von $0,04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Boden liegen (*BBodSchV*, 1999), wiesen Cd-Transferfaktoren (Cd-Gesamtgehalt Pflanze / Cd-Gesamtgehalt Boden) > 1 auf. Die NH_4NO_3 -Extraktmethode scheint auf alkalischen Böden nicht für die Kennzeichnung der Bioverfügbarkeit von Cd geeignet zu sein, da NH_3 volatil bei der Extraktion entweicht.

Nach *Merkel* (1996) und *Schubert* (1998) hat sich bisher der 0,1 M CaCl_2 -Extrakt für die Bestimmung der Cd-Verfügbarkeit im Boden am besten bewährt. Die von uns im 0,1 M CaCl_2 -Extrakt gemessenen Cd-Konzentrationen im Versuchsboden liegen höher als im NH_4NO_3 -Extrakt gemessene Cd-Konzentrationen und weisen eine bessere Kennzeichnung der Cd-Bioverfügbarkeit auf (Abb. 29).

Bei dem im Feldversuch angebauten Spinat wurden auch phytotoxische Schäden beobachtet, die durch Cu und Zn verursacht werden können. Durch das Waschen der Spinatsprosse wird relativ viel Cu von den Blättern und den Stengeln desorbiert. Dennoch ist die Cu-Konzentration auf dem in Feld 4 angebauten Spinat noch relativ hoch, so dass die Toleranzschwelle für Pflanzen überschritten wird.

Der im Vergleich zu den Feldern 2 und 3 geringe Spinatertrag auf dem Feld 4 dürfte auf die Überschreitung der Pflanzentoleranzschwellen für Cu und Zn zurückzuführen sein (Abb. 30).

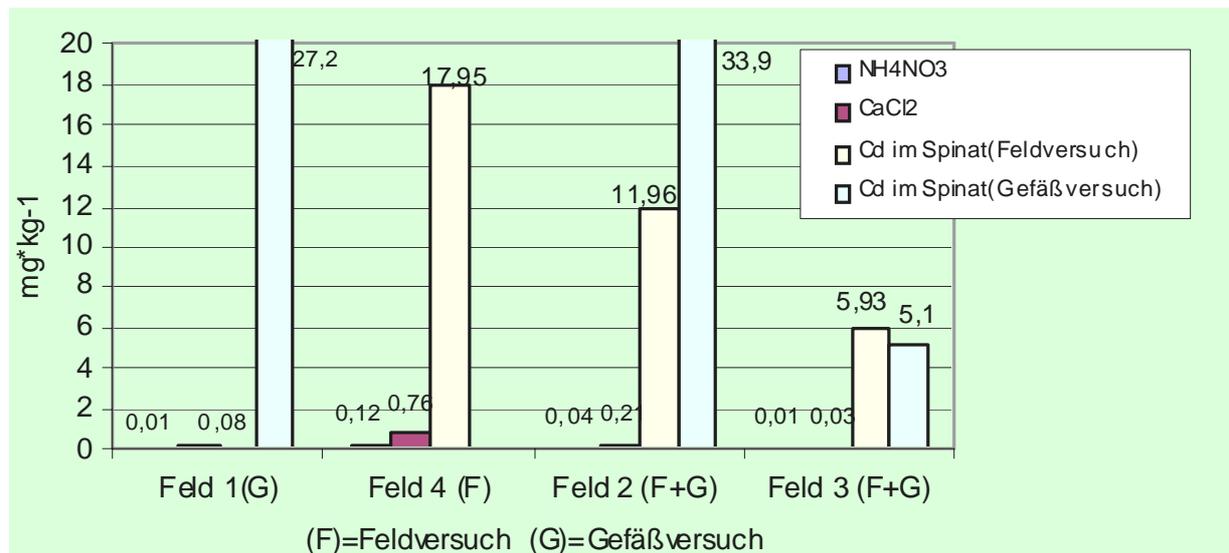


Abb. 29: Kennzeichnung der Cd-Bioverfügbarkeit durch NH_4NO_3 - und CaCl_2 -Extrakt sowie Cd-Konzentration von in Feld- und Gefäßversuchen angebautem Spinat.



Feld 2



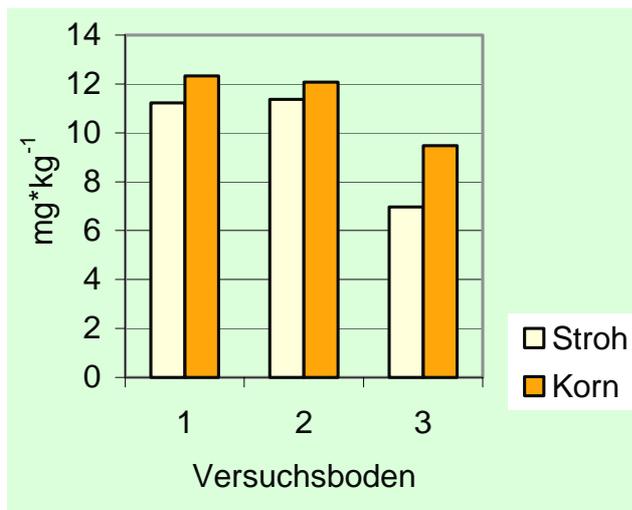
Feld 3



Feld 4

Abb. 30: Spinatwachstum am 09.06.2002 auf den Feldern 2, 3 und 4.

Da der **Sommerweizen** eher zu den Schwermetallexkludern zählt sind bei dieser Pflanze keine Überschreitungen der Toleranzschwellen bis auf die Cd-Anreicherung im Stroh auf Versuchsboden 2 aufgetreten (Abb. 31 bis 33).



Auch wurden nur geringe Unterschiede im Kornertrag bei den drei Versuchsböden ermittelt.

Abb. 31: Die im Gefäßversuch ermittelten Cu-Konzentrationen in Korn und Stroh von Weizen.

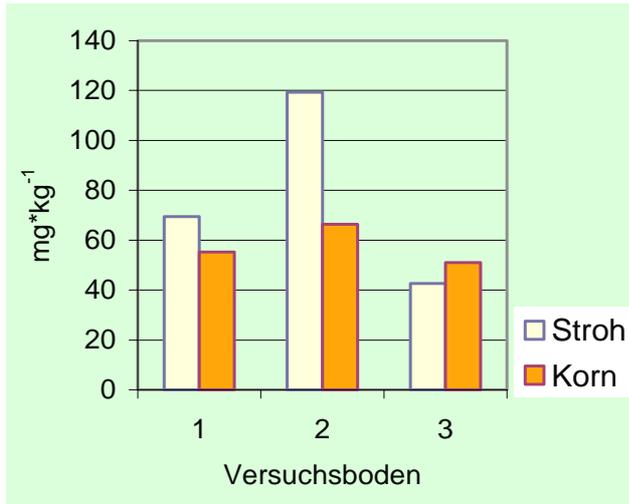


Abb. 32: Die im Gefäßversuch ermittelten Zn-Konzentrationen in Korn und Stroh von Weizen.

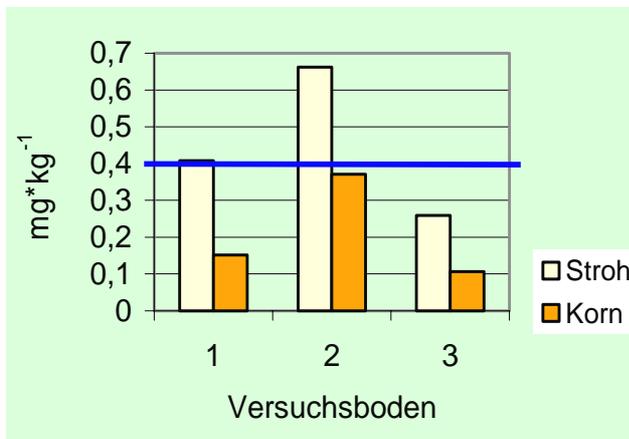


Abb. 33: Die im Gefäßversuch ermittelten Cd-Konzentrationen in Korn und Stroh von Weizen (blaue Linie: Maßnahmenwert für nicht SM-akkumulierende Pflanzen; *BBodSchV*, 1999).

In den Jahren 2001 und 2003 wurden **zusätzliche Pflanzenproben** von kleinbäuerlich bewirtschafteten Flächen entnommen und analysiert.

Tab. 14 gibt einen Überblick der Cd-, Cu- und Zn-Konzentrationen von Pflanzenproben aus der belasteten Region.

Durch das Waschen der Spinatsprosse sowie des Basilikums und der Petersilie wird relativ viel Cu von den Blättern und den Stengeln desorbiert. Die Konzentration an Schwermetallen von der menschlichen Ernährung dienenden Pflanzen können zudem in erheblichem Umfang durch trockene (Stäube) und nasse (Bewässerung) Immissionen hervorgerufen werden, wenn die betreffenden Pflanzenteile besonders exponiert sind.

Tab. 14: Cd-, Cu- und Zn-Konzentrationen von Pflanzenproben aus der belasteten Region.

<i>Pflanze</i>	<i>Organ</i>	<i>Cu</i>	<i>Cd</i>	<i>Zn</i>
		mg*kg ⁻¹ TM	mg*kg ⁻¹ TM	mg*kg ⁻¹ TM
Peperoni	Blatt	50,1	4,1	268,4
	Fruchtstiel	16,3	1,46	80,1
	Frucht	20,3	1,29	52,6
Tomate	Frucht	6,5	0,4	23,9
Weißkohl	Blatt, außen	9,15	1,19	68,7
	Kopf, ohne Strunk	19,9	0,32	47,9
Gras, gewaschen		20,3	0,73	96,4
Gras, ungewaschen		23,05	0,72	93,5
Basilikum, gewaschen	Blatt	5,65	-	17,2
Basilikum, ungewaschen	Blatt	56,72	0,72	78,5
Petersilie, gewaschen	Blatt	4,31	0,09	14,6
Petersilie, ungewaschen	Blatt	6,67	0,13	96,4
Algen aus dem Mashavera bei Bolnisi		3.208	5,94	1166
Toleranzschwelle Pflanze ¹		15-20	5-10	150-200
Toleranzschwelle Tier (Mensch) ¹		30-100	0,5-1,0	500

¹nach Sauerbeck (1982b)

7 DISKUSSION

Die in der vorliegenden Arbeit für die Böden des Mashavera-Tales ermittelten Gesamtgehalte der Elemente Cu, Zn und Cd deuten auf eine starke Kontamination der landwirtschaftlich genutzten Böden in weiten Teilen des Untersuchungsgebietes hin. Aus den Intraelementkorrelationen lässt sich ersehen, dass die Belastung der untersuchten Böden anthropogenen Ursprungs ist und die Anteile der in der EDTA-extrahierbaren und in der NH_4NO_3 -extrahierbaren Fraktion vorliegenden Cu-, Zn- und Cd-Gehalte am stärksten von den Gesamtgehalten abhängen. Insbesondere *Herms & Brümmer* (1984) haben auf die Bedeutung der nichtsilikatisch gebundenen Schwermetallgesamtgehalte für die mobilen Schwermetallfraktionen hingewiesen. Die mobilen und leicht mobilisierbaren Fraktionen umfassen dabei weitestgehend die für Pflanzen verfügbaren und mit dem Sickerwasser verlagerbaren Schwermetalle (*Brümmer et al.*, 1986; *Hornburg & Brümmer*, 1993; *Allen et al.*, 1995).

Eine Aussage bezüglich einer durch Schwermetalle hervorgerufenen schädlichen Bodenbelastung, ist jedoch nur vor dem Hintergrund valider Grenzwerte möglich. Während in den meisten EU-Staaten (EU-Staaten vor dem 01.05.2004) innerhalb der letzten 20 Jahre Richtwert- und rechtskräftige Grenzwert-Systeme entwickelt wurden liegen vergleichbare nationale Bezugssysteme in Georgien nicht vor.

Um dennoch eine verlässliche Stellungnahme zu der Belastungssituation der Böden im Untersuchungsgebiet abgeben zu können, werden die Grenzwerte der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (*BBodSchV*) vom 12. Juli 1999 zu Rate gezogen.

Die EDTA-extrahierbaren Gehalte sind folglich als zukunftsorientierte ökologische Wirkgröße zu verstehen (*Smith et al.*, 1996) und es werden neben den mobilen und austauschbaren Schwermetalle, zusätzlich spezifisch adsorbierte und in organischen Komplexen sowie an Carbonate gebundene Schwermetalle berücksichtigt (*Zeien & Brümmer*, 1989, 1991).

Die Untersuchungsergebnisse zeigen deutlich, dass die über das Bewässerungswasser anthropogen in die Böden eingebrachten Schwermetalle zu einem erheblichen Teil in den insgesamt nachlieferbaren (EDTA-löslich) und den mobilen (NH_4NO_3 -löslich) Fraktionen gebunden vorliegen. Die hohe Cu-Gesamtgehalte korrelieren sehr stark mit hohen EDTA-extrahierbaren ($r = 0,95$) und NH_4NO_3 -extrahierbaren ($r = 0,82$) Cu-Gehalten. Für Zn lassen die Korrelationskoeffizienten eine Reihe signifikanter bis hochsignifikanter Korrelationen zwischen den im Boden gemessenen Gesamtgehalten und den EDTA-extrahierbaren ($r = 0,85$) und NH_4NO_3 -extrahierbaren ($r = 0,82$) Zn-Vorkommen erkennen. Für Cd besteht sowohl zu der EDTA-extrahierbaren ($r = 0,97$) als auch zu der mobilen Fraktion – also den NH_4NO_3 -extrahierbaren ($r = 0,84$) Cd-Gehalten - eine sehr starke Korrelation. Die quantitative Bedeutung der EDTA-extrahierbaren Fraktion nimmt mit zunehmender Gesamtbelastung der Böden deutlich

zu. Die Vergesellschaftung der untersuchten Elemente mit der Vorratsfraktion steigt hierbei in der Reihenfolge Cd > Cu > Zn an.

Die starke Zunahme der Cu-, Zn- und Cd-Vorräte in den bewässerten Böden ist ein deutlicher Beleg für den anthropogenen Eintrag der Schwermetalle über das Bewässerungswasser. Wären die in den Böden des Mashavera-Tal gemessenen hohen Schwermetallgehalte rein lithogener bzw. geogener Natur, würden die Anteile der EDTA-extrahierbaren Schwermetalle nicht in dem vorhandenen Ausmaß zunehmen (*Filipinski & Gruppe*, 1990; *Filipinski et al.*, 1991). Die analysierten Böden zeigen für die EDTA-extrahierbaren Schwermetalle hochsignifikante Beziehungen zu den verschiedenen Bodenparametern. Die statistischen Auswertungen lassen insbesondere auf einen großen Einfluss von aktiven Fe-Oxiden und organischer Substanz auf die Vorratsbildung schließen.

Die Bedeutung der organischen Substanz für die EDTA-extrahierbaren Anteile der einzelnen Schwermetalle nimmt dabei ab in der Reihenfolge

$$\text{Cu (r = 0,58) > Zn (r = 0,56) > Cd (r = 0,43)}.$$

Während die hohe Affinität von Cu zu verschiedenen Fraktionen der organischen Substanz aus der Literatur bekannt ist (*Adediran & Kramer*, 1987; *Atanassova*, 1995, 1999), lässt sich die verhältnismäßig starke Korrelation der EDTA-extrahierbaren Zn-Fraktion nicht ohne weiteres nachvollziehen.

Bei *McGrath & Cegarra* (1992) finden sich jedoch Hinweise, wonach die in den Böden des Mashavera-Tal beobachtete starke Affinität des Zn zur organischen Substanz als Beleg für eine aktuell aktive Belastungssituation zu verstehen ist. Demnach wird das mit Schlämmen in Böden eingebrachte Zn zunächst mittelfristig an die organische Substanz gebunden und führt zur Aufstockung der Vorräte. Mit der Zeit findet ein Übergang von den organisch gebundenen Anteilen zu residualen Bindungsformen statt. Ähnliche Beobachtungen konnten auch *Sposito* (1985), *Soon* (1994) sowie *Han & Banin* (2001) machen.

Trotz hoher Gesamt- und insgesamt nachlieferbarer (EDTA-löslicher) Gehalte liegen nur geringe Anteile der SM der untersuchten Böden in der mobilen (NH₄NO₃-extrahierbaren) Fraktion vor. Diese betragen für Cu und Zn weniger als 1 % der Gesamtgehalte und erreichen im Falle von Cd maximal 1,5 %. Wobei bei den hohen Gesamtgehalten die NH₄NO₃-extrahierbaren mobilen Cd-Gehalte die ökotoxikologisch relevanten Größen erreichen und um ein Mehrfaches überschreiten.

Die trotz sehr hoher Gesamtgehalte relativ geringen mobilen Anteile lassen sich durch das meist neutrale bis schwach alkalische Milieu der Bodenreaktion erklären (*Andersen*, 2002). Die Mehrzahl der untersuchten Böden weisen pH-Werte auf, die zwischen 7 und 7,6 liegen. *Herms & Brümmer* (1984) ermittelten in dem entsprechenden pH-Wert-Spektrum mobile Anteile von etwa 1 % für Cd und deutlich unter 1 % für Zn. Im selben

pH-Wert-Bereich wird für Cu eine zunehmende Mobilisierung beschrieben, die auf die Bildung leicht löslicher metallorganischer Komplexe zurückgeführt wird. An Hand der vorliegenden Daten kann nur indirekt auf eine relative Zunahme der Cu-Löslichkeit geschlossen werden. Während die mobilen Zn-Gehalte ($r = -0,43$) und Cd-Gehalte ($r = -0,31$) schwache bis mittlere negative Korrelationen zu den pH-Werten aufweisen, konnte für Cu nur ein sehr schwach positiver Korrelationskoeffizient ermittelt werden. Die Korrelationsanalysen der mobilen Schwermetallfraktionen mit dem Gehalt an organischer Substanz deuten auf einen durchweg hochsignifikanten positiven Zusammenhang hin. Die vorliegende Zunahme der Korrelationsstärke in der Reihenfolge

$$\text{Cu } (r = 0,38) < \text{Cd } (r = 0,45) < \text{Zn } (r = 0,52)$$

war dabei nicht zu erwarten. Eine Zunahme der mobilen Cu-, Zn- und Cd-Anteile in Böden mit hohen Gehalten an organischer Substanz und pH-Werten von > 6 bis 7 werden in der Arbeit von *Brümmer et al.* (1986) sowie *Welp & Brümmer* (1998) eingehend beschrieben. Als Ursache nennen die Autoren eine mit steigendem pH-Wert und Humusgehalt zunehmende Bildung löslicher metallorganischer Komplexe der Elemente Cu, Zn und Cd. Eine Mobilisierung der SM durch lösliche organische Komplexbildner nimmt hierbei in folgender Reihenfolge ab: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ (*Herms & Brümmer*, 1984). Demnach liegen bei pH-Werten > 7 mehr als 99 % des mobilen Cu in Form löslicher metallorganischer Komplexe vor. Entsprechende Sachverhalte finden sich auch in den Arbeiten von *Bloomfield et al.* (1976).

Durch die Bewässerungsmaßnahmen steht das Redoxpotential im untersuchten Boden in engem Zusammenhang mit dessen pH-Wert und bewirkt die Mobilität der Schwermetalle. Während reduzierende Bedingungen in schwach bis mäßig sauren Böden zunehmend einen pH-Anstieg bis hin zu neutralen pH-Werten verursachen, zeigt sich ein gegenläufiges Verhalten in alkalischen Böden. Unter reduzierenden Bedingungen führt hier die mikrobielle Produktion von CO_2 und organischen Säuren zu einem Absinken des pH-Wertes bis hin zu neutralen Bereichen (*Scheffer & Schachtschabel*, 1998).

Charlatchka & Cambier (2000) fanden im Laborversuch heraus, dass bei konstantem pH-Wert die Schwermetallmobilität unter zunehmend reduzierenden Verhältnissen zunimmt. Der zugrunde liegende Mechanismus ist die reduktive Auflösung von Mn- und Fe-Oxiden. Gerade in neutralen bis schwach alkalischen Böden konnte mehrfach der mobilitätsmindernde Einfluss von Mn- und Fe-Oxiden auf Schwermetalle festgestellt werden (*McKenzie*, 1980; *Kinniburgh & Jackson*, 1982; *Mech et al.*, 1994). Die starke Zunahme der Bindungskapazität von Fe-Oxiden gegenüber verschiedenen SM bei pH-Werten von > 7 wird insbesondere auch bei *Müller* (2000) betont.

Die beobachteten positiven Korrelationen zwischen den einzelnen SM und Metalloxiden sind vor dem Hintergrund einer insgesamt geringen Schwermetallmobilität in den untersuchten Böden zu verstehen. Im Falle des Untersuchungsgebietes ist davon auszugehen, dass ein großer Anteil der Schwermetalle an Schwebstoffe adsorbiert ist und über

Schlämme in die Böden gelangt. Sowohl bei den Sedimenten als auch bei den Schwebstoffen handelt es sich in hohem Masse um wenig kristalline junge Eisenoxide. Diese können auf Grund einer großen spezifischen Oberfläche und einer Vielzahl an reaktiven Oberflächenaustauschern Schwermetalle in hohem Umfang adsorbieren. Bei *Kinniburgh & Jackson* (1982) und in einer Vielzahl anderer Arbeiten (*Barrow*, 1986;) wird darauf verwiesen, dass Schwermetalle v.a. bei hohen pH-Werten, hauptsächlich in Form von Schwermetall-Hydroxo-Komplexen, spezifisch adsorbiert werden. Diese spezifisch adsorbierten SM sind nach den Vorstellungen von *Zeien & Brümmer* (1989, 1991) mittels NH_4NO_3 nicht extrahierbar. Bei den nachgewiesenen hohen SM-Gehalten in den Böden des Mashavera-Tales ist jedoch davon auszugehen, dass ein Teil der Schwermetalle auch unspezifisch gebunden vorliegt. Auf diese Art gebundene Schwermetalle sind mittels NH_4NO_3 -Extrakt austauschbar und werden der mobilen Schwermetallfraktion zugerechnet. Ein anderer Teil wird unter Redoxbedingungen kurzfristig mobilisierbar.

Die über NH_4NO_3 -Extrakt erfassbaren SM-Gehalte werden von *Hornburg & Brümmer* (1993) so wie von *Welp & Brümmer* (1998) als erweiterte Intensitätsgröße betrachtet, die für ökotoxikologische Fragestellungen von besonderer Relevanz ist.

Es muss weiterhin in Betracht gezogen werden, dass auch bei niedrigen NH_4NO_3 -extrahierbaren Schwermetallgehalten eine erhebliche Schwermetallaufnahme durch die Pflanze erfolgen kann. In Gewächshaus- und Feldversuchen wurde in ausgewählten Böden des Untersuchungsgebietes der Schwermetalltransfer in Nutzpflanzen untersucht und auch bei niedrigen NH_4NO_3 -extrahierbaren Schwermetallgehalten eine deutliche Überschreitung von Cd für die Toleranzschwelle des menschlichen Organismus festgestellt. Hierbei ist zum einen zu bedenken, dass vor allem organische Säuren über Wurzelexsudate in die Rhizosphäre gelangen und dort durch Chelatisierung und pH-Wert-Absenkung eine Mobilisierung von Schwermetallen bewirken können. Zum anderen können die Redoxbedingungen eine kurzfristige Mobilisierung der Schwermetalle bewirken.

Wir gehen davon aus, dass die Schwermetallanreicherung in den Pflanzen (insbesondere der Cd-Transfer in die Nahrungskette) im Untersuchungsgebiet wesentlich höher sein muss, als dies auf Grund der vorliegenden bodenanalytischen Daten zu erwarten wäre. Die NH_4NO_3 -Methode scheint daher auf alkalischen Böden nicht für die Kennzeichnung der Bioverfügbarkeit von Cd geeignet zu sein.

8 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, dass für die Böden des Untersuchungsgebietes eine großräumige gravierende Belastungssituation mit SM besteht. Die im KW-Aufschluss gemessenen Elementkonzentrationen der Bewässerungsflächen überschreiten im Falle von Cu, Zn und Cd den Vorsorgewert nach *BBodSchV* (1999) zum Teil erheblich. Die Betrachtung der Gesamtgehalte ist für die Einschätzung eines Standortes bezüglich der Akkumulation von Schwermetallen wichtig. Zur Beurteilung der potentiellen Gefahr und der ökologischen Relevanz müssen die Mobilität und die Bindungsformen der SM untersucht werden. Unsere Untersuchungsergebnisse zeigen deutlich, dass die über das Bewässerungswasser anthropogen in die Böden eingebrachten SM zu einem erheblichen Teil in den Vorräten (EDTA-Fraktion) gebunden vorliegen. Die Bedeutung der EDTA-extrahierbaren Vorratsfraktion nimmt für die untersuchten Elemente in der Reihenfolge $Cd > Cu > Zn$ ab. Für Cd erreichen die in den Vorräten gebundenen Anteile bis zu 74 % der Gesamtgehalte. Für Cu betragen die Vorratsanteile 44 % und erreichen für Zn, das vornehmlich in residualen Bindungsformen vorliegt, noch 22 %. Hierbei deuten die Ergebnisse der durchgeführten Korrelationsanalyse darauf hin, dass alle drei Elemente an organische Substanz und schlecht kristalline junge Fe-Oxide gebunden vorliegen. Vor allem die hohen potentiell mobilisierbaren Vorratsanteile von Cd sind vor dem Szenario einer nachlassenden Adsorptionskapazität der Böden als sehr bedenklich einzustufen.

Die im neutralen bis schwach alkalischen Bereich liegenden pH-Werte der Oberböden bewirken zusammen mit hohen Gehalten an Carbonaten, organischer Substanz, Ton und Metalloxiden jedoch eine weitestgehende Immobilisierung der Schwermetalle. Trotz hoher Gesamtgehalte liegen nur geringe Anteile der Schwermetalle in der mobilen, NH_4NO_3 -extrahierbaren, Fraktion vor. Diese betragen für Cu und Zn weniger als ein Prozent der Gesamtgehalte und erreichen im Falle von Cd maximal 1,5 % der Gesamtgehalte. Wobei bei der hohen Gesamtgehalten, führen auch die geringen NH_4NO_3 -extrahierbaren Anteile zu mobilen Cd-Gehalten, die zu einer ökotoxikologisch relevanten Größe werden. In Gewächshaus- und Feldversuchen in ausgewählten Böden des Untersuchungsgebietes wurde bei niedrigen NH_4NO_3 -extrahierbaren SM-Gehalten eine deutliche Überschreitung der Toleranzschwelle des menschlichen Organismus von Cd festgestellt.

Wir gehen davon aus, dass die Schwermetallanreicherungen in den Pflanzen im Untersuchungsgebiet wesentlich höher liegen muss, als dies auf Grund der vorliegenden bodenanalytischen Daten zu erwarten wären. Insbesondere für die Kennzeichnung der Bioverfügbarkeit von Cd scheint die NH_4NO_3 - Methode auf alkalischen Böden nicht geeignet zu sein.

Demzufolge müssen die Böden im Untersuchungsgebiet dringend mit noch zu erstellenden Methoden (Fe-Oxidzugabe, Tiefpflügen, u.a.) saniert werden, um einen weiteren Cd-Transfer in die Nahrungskette zu vermeiden. Allerdings ist für die Sanierung die Bewässerung der Böden aus zwei Gründen erschwerend:

- Es muss eine weitere Aufstockung der Schwermetallgehalte der Böden über diffuse Einträge gestoppt werden.
- es muss während Sanierungsmassnahmen untersucht werden, wie die reduzierenden Bedingungen, was kurzfristig das Redoxpotential erniedrigt, die Löslichkeit der SM erhöhen kann.

Weitere, eventuell noch zu erörternde Aspekte bezüglich der Sanierungsstrategien:

- Haldensicherung durch mechanische Maßnahmen (höhenlinienparallele Mikrobermen, etc.),
- Haldensicherung durch vegetationstechnische Maßnahmen,
- Behandlung des Haldensickerwassers bzw. des Oberflächenwassers (Absetzbecken, o.Ä.),
- Behandlung des Bewässerungswassers,
- Änderung der Bewässerungsmethode (=> Reduzierung der SM-Einträge),
- Entnahme des Bewässerungswassers (nur oberhalb der SM-Einträge),
- Medizinische Untersuchung der Bevölkerung (=> Untersuchung der Auswirkung der SM-Gehalte in den Pflanzen auf die Bevölkerung),
- Änderung der Fruchtfolge (=> Schwermetallexkluder),
- Vorschläge für Öffentlichkeitsarbeit,
- Sanierung der Ackerflächen, etc., mit SM-Akkumulationspflanzen => Kompostierung des Materials => Verwendung des Komposts zur Haldensicherung?

9 DANKESWORT

Das vorliegende Paper wurde im Rahmen des Forschungsprojektes „*Bergbaubedingte Schwermetallbelastungen von Böden und Nutzpflanzen in einem Bewässerungsgebiet südlich von Tiflis/Georgien - Ausmaß, ökologische Bedeutung, Sanierungsstrategien*“ (Az: I/76 908) am Zentrum für internationale Entwicklungs- und Umweltforschung (ZEU) sowie am Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung und am Institut für Pflanzenernährung der Justus-Liebig-Universität Giessen erstellt.

Die Durchführung dieses Projekts wäre ohne die Mithilfe einer Vielzahl von Personen nicht möglich gewesen. Einen entscheidenden Beitrag zum Gelingen des Forschungsprojektes leistete meine Projektmitarbeiterin, Frau Dr. Eliso Narimanidze, die über die gesamte dreijährige Projektdauer hinweg sowohl die Vorbereitung und Durchführung der Geländeuntersuchungen in Georgien als auch Laboruntersuchungen und deren Auswertung in Gießen mit Begeisterung vorangebracht hat. Nur dank ihrer wertvollen Kontakte in Georgien waren die oft sehr großen logistischen Schwierigkeiten zumeist problemlos zu bewältigen und die vorliegenden Ergebnisse in dieser Qualität erst möglich.

Am Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung war Prof. Hans-Richard Wegener ein wertvoller fachlicher Berater in allen bodenkundlichen Fragen, oft half er mit praktischen Tipps bei der Laborarbeit weiter. Eine helfende Hand gewährte bei den umfangreichen und oft mühseligen Laborarbeiten Herr Lars Wichmann, Diplomand im vorliegenden Projekt. Herr Hugo Althen hat alle AAS-Messungen der Schwermetallanalytik durchgeführt. Frau Hiltrud Engels, Frau Elke Schneidewind, Frau Elke Müller sowie Frau Roya Bornhütter führten die laboranalytischen Untersuchungen durch. Herr Günter Weber stand uns in zahlreichen bodenphysikalischen Fragestellungen hilfreich zur Seite.

Prof. Dr. Sven Schubert und Prof. Dietrich Steffens haben die Pflanzenuntersuchungen im Feld und im Gefäßversuch durchgeführt.

Zum Erfolg der oft körperlich anstrengenden Feldkampagnen trugen unsere georgischen Freunde und Projektmitarbeiter Wacho Narimanidze und Dr. Beso Kalandadze bei. Wissenschaftlich und logistisch unverzichtbare Dienste erwiesen uns Prof. Urushadze und Prof. Mishweladze.

Bereichert wurde die Arbeit durch das bereitwillige zur Verfügung stellen von wertvollen Orthophotos des Untersuchungsgebiets von dem KfW-Projekt "Bodenkataster und Grundbuchprojekt für Georgien" (Dr. Klaus Buschhof und Dr. Wolfram D. Kneib). Eine breite hydrologische und klimatologische Datenbasis und Kartenmaterial wurde am Hydrometeorologischen Institut der Georgischen Akademie der Wissenschaften (Prof. N. Begalishvili und Dr. T. Tsintsadze) sowie dem GIS & RS Consulting Center „Geographic“ (Leiter George Gidziridze) in Tbilisi angeschafft.

Der regelmäßige wissenschaftliche Austausch insbesondere mit den Kollegen des Instituts für Geographie (Arbeitskreis Klima und Naturgefahren - AKN von Prof. L. King) und die Nutzung der dort vorhandenen technischen Möglichkeiten kam dem Projekt sehr zugute. So wurden dort eine multitemporale Landnutzungsklassifikation (Dipl.-Geogr. Ursula Schöner), sowie die Auswertung von klimatologischen und hydrologischen Daten (Michael Schäfer) im Rahmen einer Staatsexamensarbeit durchgeführt. Die Projektmitarbeiter konnten auf die stets vorhandene technische Hilfe bei kartographischen Fragen (Dr. Thomas Christiansen, Dipl.-Ing. Lisett Ritter, Dipl.-Ing. Goecke) vertrauen.

Der Deutsche Akademische Austauschdienst DAAD unterstützte finanziell einen zwei-monatigen Forschungsaufenthalt unseres georgischen Mitarbeiters Dr. Beso Kalandadze im Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung und ein einmonatiges Stipendium in Georgien für den Studenten Michael Schäfer zur Durchführung seiner Staatsexamensarbeit.

Ein besonderer Dank gilt der Volkswagenstiftung für die großzügige Finanzierung des Projektes.

10 LITERATURVERZEICHNIS

- AbfKlärV (1992): Klärschlammverordnung. BGBl. I, 1992.
- AbwV (1997): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer. BGBl. I, 1997, 566.
- Adediran, S.A., and J.R. Kramer. 1987. Copper adsorption on clay, iron-manganese oxide and organic fractions along a salinity gradient. *Appl. Geochem.* 2:213–216.
- AG Boden (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung; 4. Auflage, Hannover.
- Allen, H.E., Huang, C.P., Bailey, G.W. & Bowers, A.R. (1995): Metal speciation and contamination of soil. Lewis Publ., Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo.
- Alloway, B.J. (1999): Schwermetalle in Böden. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Alloway, B.J. und Ayres, D.C. (1996): Schadstoffe in der Umwelt - chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg.
- Alpers, C.N. & Blowes, D.W. (1994): Environmental geochemistry of sulfide oxidation. American Chemical Society Series.
- Andersen, M.K., Refsgaard, A., Raulund-Rasmussen, K., Strobel, B.W. & Hansen, H.C.B. (2002): Content, distribution, and solubility of Cadmium in arable and forest soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 66, 1829-1835.
- Andrews, E.D. (1987): Longitudinal dispersion of trace metals in the Clark Fork River, Montana. In: Averett, R.C., McKnight, D.M. (Eds.), *Chemical Quality of Water and the Hydrologic Cycle*. Lewis Publishers, Chelsea, MI, S. 179-191.
- Atanassova, I. (1995): Adsorption and Desorption of Cu at high equilibrium concentrations by soil and clay samples from Bulgaria. *Environmental Pollution*, 87, 17-21.
- Atanassova, I. (1999): Competitive effect of Copper, Zinc, Cadmium and Nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. *Water, Air, and Soil Pollution*, 113, 115-125.
- Baacke, D. (2001): Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfidgruben am Beispiel der Grube „Himmelfahrt“ in Freiberg/Sachsen. Dissertation. Technische Universität Freiberg.
- Baker, A. J. M. (1981): Accumulators and excluders – strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutr.* 3: 643-654
- Balkenhol, R.K. (2000): Experimentelle Untersuchungen und Modellierungen von Folgereaktionen der Pyritverwitterung in Braunkohletagebau-Haldensedimenten. Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen.

- Barrow, N.J. (1986): Testing a mechanistic model. II. The effect of time and temperature on the reaction of zinc with a soil. *Journal of Soil Science*, 37, 277-286.
- Bar-Tal, A., Bar-Yosef, B. & Chen, Y. (1988): Effects of fulvic acid and pH on zinc sorption on Montmorillonite. In: *Soil Sci.*, 146, 5: 367 - 373; The Williams & Wilkins Co.
- BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. BGBl. I, 1999; S.1554.
- Beare, M. H., Cabrera, M. L., Hendrix, P. F. & Coleman, D. C. (1994): Aggregate-protected and unprotected organic matter pools in conventional- and no-tillage soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 787–795.
- Becher, M., U. Mathias und S. Schubert (1995): Einfluß der Schwefelernährung auf Aufnahme und Verlagerung von Cadmium in Winterraps (*Brassica napus* L.) und Buschbohne (*Phaseolus vulgaris* L.). VDLUFA-Schriftenreihe 40: Kongressband (1995), S. 525-528
- Bergmann, W. (1993): Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. – 3. Aufl Bergseth, H. & Stuanes A. (1976): Selektivität von Humusmaterial gegenüber einigen Schwermetallionen. In: *Acta Agric. Scand.*, 26, 52 – 58.
- Birke, C. & Werner, W. (1991): Eignung chemischer Bodenextraktionsverfahren zur Prognose der Schwermetallgehalte in Pflanzen. In: Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. Forschungszentrum Jülich, Berichte aus der ökologischen Forsch., 6, 224 – 288; Jülich.
- Bittell, J.E. & Miller, R.J. (1974): Lead, cadmium and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite and kaolinite. In: *J. Environ. Qual.*, 3/3, 250 – 253.
- Bloomfield, C., Kelso, W.J. & Pruden, G. (1976): Reaction between metals and humified organic matter. *J. Soil Sci.*, 27, 16-33.
- Blume, H.P. & Brümmer, G. (1987): Prognose des Verhaltens der Schwermetalle in Böden mit einfachen Feldmethoden. *Mittlg. Dtsch. Bodenkdl. Ges.*, 53, 111-117.
- Blume, H. P. (1992): Handbuch des Bodenschutzes, 2. Aufl., 794 S., Ecomed, Landsberg.
- Bolnisi Gold NL (2001): Annual report 2001.
- Bot, A. J., Nachtergaele, F. O., Young, A. (2000): Land resource potential and constraints at regional and country levels. World Soil Resources Report 90. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Brady, B. & Pagenkopf, G.K. (1978): Cadmium complexation by soil fluvic acid. *Can. J. Chem.*, 56, 2331-2336.
- Brady, N.C. (1984): The nature and properties of soils. 9. Aufl., Longman, London.

- Breburda, J. (1989): Quartärgeologie und Böden in Mittel- und Osteuropa. Kompendium für Studenten der Agrar- und Geowissenschaften. Zentrum für kontinentale Agrar- und Wirtschaftsforschung der Justus-Liebig-Universität Giessen.
- Brown, P. H., Dunemann, L., Schulz, R. & Marschner, H. (1989) Influence of redox potential and plant species on the uptake of Nickel and Cadmium from soils. *PuB*, 152, 85-91. VCH, Weinheim.
- Brümmer G.W. (1981): Ad- und Desorption oder Ausfällung und Auflösung als Lösungskonzentration bestimmende Vorgänge in Böden, In: *Mittlg. Dtsch. Bodenkdl. Ges.*, 30, 7 - 18; Göttingen.
- Brümmer, G.W. (1986): Heavy metal species, mobility and availability in soils. In: The importance of chemical speciation in environmental processes. Dahlem Workshop Reports (Berlin), *Life Sci. Res. Rep.*, 33, 169 – 192.
- Brümmer, G.W., Gerth, J. & Herms, U. (1986): Heavy metal species, mobility and availability in soils. In: *PuB*, 149, 382 -398.
- Brümmer, G.W., Gerth, J. & Tiller, K.G. (1988): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. In: *J. Soil Sci.*, 39, 37-52.
- Brümmer, G.W. & Herms, U. (1983): Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils. In: Ulrich, B. & Pankrath, J. (eds.): Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. 233 – 243.
- Brümmer, G.W. & Herms, U. (1985): Einflußgrößen der Schwermetalle - Löslichkeit, - Bindung und -Verfügbarkeit im Boden. In: Breckle, S.W. & Kahle, H. (Hrsg.) *Bielefelder Ökologische Beiträge*, 1, 117 - 142, Bielefeld.
- Brümmer, G.W., Tiller, K.G., Herms, U. & Clayton, P.M. (1983): Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils. In: *Geoderma*, 31, 337-354; Amsterdam.
- Brümmer, G.W., Zeien, H., Hiller, D.A. & Hornburg, V. (1994): Bindungsformen und Mobilität von Cadmium und Blei in Böden.- In: *Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium*. DECHEMA: 197 - 218, Frankfurt a.M.
- Brüne, H. (1982): Zur Aufnahme von Schwermetallen durch Pflanzen und Möglichkeiten der Reduzierung In: HESS. LANDESAMT F. ERNÄHR., LANDWIRT. u. LANDESENTW. (Hrsg.): 125 Jahre Hess. Landwirtschl. Versuchsanstalt Kassel-Harleshausen: 57 - 82; Kassel.
- Burnod-Requia, K. (2003): Mining, industry and environment. *Environmental Performance Reviews*, Georgia, UNECE; 107-118.

- Buschiazzo, D.E., Quiroga, A.R. & Stahr, K. (1991): Patterns of organic matter accumulation in soils of the semiarid Argentinian Pampas. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 154. S. 437-441.
- CEO (2002): *Caucasus Environment Outlook*. UNEP/GRID-Tbilisi, New Media, Tbilisi.
- Chaignon, V., Bedin, F. & Hinsinger, P. (2002): Copper bioavailability and rhizosphere pH changes as affected by nitrogen supply for tomato and oilseed rape cropped on an acidic and a calcareous soil. *Plant and Soil* 243, 219-228.
- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B. & Hinsinger, P. (2003): Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environmental Pollution*, 123; S. 229-238.
- Charlatchka, R. & Cambier, P. (2000): Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 118, 143-167.
- Cornell, R. M. & Schwertmann, U. (1996): *The iron oxides*. VCH.
- Didebulidze, A. (1997): *Problems and prospects of agriculture and rural development in Georgia*. UNDP Discussion Paper Series 5, Tbilisi.
- DIN ISO 10390 (1997): *Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Wertes*. Beuth Verlag.
- DIN ISO 11466 (1997): *Bodenbeschaffenheit - Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente*. Beuth Verlag.
- DIN ISO 18129 (1996): *Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Kalkgehaltsbestimmung*. Beuth Verlag
- DIN 19730 (1997): *Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung*, Beuth Verlag.
- Dobler, H.L. (1999): *Der Einfluß der Bergbaugeschichte im Ostharz auf die Schwermetalltiefengradienten in historischen Sedimenten und die fluviale Schwermetalldispersion in den Einzugsgebieten von Bode und Selke im Harz*. Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- Dües, G. (1987): *Untersuchungen zu den Bindungsformen und ökologisch wirksamen Fraktionen ausgewählter toxischer Schwermetalle in ihrer Tiefenverteilung in Hamburger Böden*. *Hamburger Bodenkundl. Arb.*, 9, 266 S., Hamburg.
- Dzidziguri, A. (1991): *Naturschätze Georgiens und Probleme ihrer rationellen Ausnutzung*. – S. 1 – 702, Mezniereba Verlag, Tbilisi (auf russisch).
- E DIN ISO 11277 (1994): *Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Mineralböden - Verfahren durch Sieben und Sedimentation nach Entfernen der löslichen Salze, der organischen Substanz und der Carbonate*. Beuth Verlag.

- Eikmann, T. (1994): Aufnahme von Arsen, Blei und Cadmium durch den Menschen in Ballungsräumen mit direkter und indirekter Beteiligung des Bodens. In: G. Kreysa und J. Wiesner: Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium. DECHEMA-Fachgespräche Umweltschutz, Frankfurt, 277-292.
- Eisenbrand, G.; Metzler, M. (1994): Toxikologie für Chemiker, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.
- FAO (2001): Lecture notes on the major soils of the world. World Soil Resources Report, 94. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Farah, H.; Hatton, D. & Pickering, W.F. (1980): The affinity of metal ions for clay surfaces. – Chem. Geol. 28: 55 – 68.
- Ferguson, J.E. (1990): The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, Oxford.
- Ferguson, C. C. (1999): Assessing risks from contaminated sites: policy and practice in 16 European countries. Land Contamination & Reclamation, 7 (2).
- Filipinski, M. & Grupe, M. (1990): Verteilungsmuster lithogener, pedogener und anthropogener Schwermetalle in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 153, 69-73.
- Filipinski, M., Grupe, M. & Pluquet, E. (1991): Mobilität geogener und anthropogener Schwermetalle. In: Rosenkranz, D., Einsele, G. & Harres, H.-M. (Hrsg.): Bodenschutz – ergänzbares Handbuch, 8. Lfg. VI/91, 1530, 37-56.
- Fischer, W.R. (1984): Die Komplexierung von Cu, Pb und Cd durch wasserlösliche Huminstoffe, Teil 1: Der polarographische Nachweis der Komplexierung von Schwermetallen mit wasserlöslichen Huminstoffen. In: PuB, 147/4, 449 – 455.
- Fischer, W.R. (1986 a): Properties of and heavy metal complexation by aqueous humic extracts. In: PuB, 149, 399 – 410.
- Fischer, W.R. (1986 b): Die Komplexierung von Cu, Pb und Cd durch heißwasserlösliche Huminstoffe, Teil 2: Die Stabilität der gebildeten Komplexe. In: PuB, 149, 120 – 129.
- Flores , L., Blas, G., Hernández, G. & Alcalá, R. (1997): Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soils irrigated with wastewater from Mexico City. Water, Air, and Soil Pollution, 98, 105-117.
- Foroughi, M., Venter, F. & Teicher, K. (1980): Der Schwermetallgehalt einiger Blattgemüse in Abhängigkeit von steigenden Müll-Klärschlamm-Gaben im Gefäßversuch. In: LF, 33, 426 – 437.
- Förstner, U. (1980): Trace metal analysis of polluted sediments, Part 1. Assessment of sources and intensities. Environ. Technol. Lett., 1, 494-505.

- Förstner, U. (1983): Bindungsformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schläm-
men: Sorption/Mobilisierung, chemische Extraktion u. Bioverfügbarkeit. In: Fresenius
Z. anal. Chemie, 316, 604 – 611.
- Förstner, U. (1991): Soil pollution phenomena – mobility of heavy metals in contami-
nated soils. In: Bolt, G.H. et al. (eds.): Interactions at the soil colloid – soil solution
interface. Kluwer Academic Publ., 543-582.
- Förstner, U. (1995): Land Contamination by Metals – Global Scope and Magnitude of
Problem. In: Allen, H.E (Editor): Metal speciation and contamination of soil. CRC
Press, 1-24.
- Franz, H.-J. (1973): Physische Geographie der Sowjetunion. VEB Hermann Haack, Go-
tha/Leipzig.
- Gabunia, L. & Lordkipanidze, D. (2000): The environmental contexts of early human
occupation of Georgia (Transcaucasia). Journal of Human Evolution (2000), 38, 785-
802.
- Gärtel, W. (1985): Belastung der Weinbergböden durch Kupfer. Ber. Landwirtsch.
Sonderh., 198, 123-133; Parey Verlag, Hamburg/Berlin.
- Gerth, J. (1985): Untersuchungen zur Adsorption von Nickel, Zink und Cadmium durch
Bodentonfraktionen unterschiedlichen Stoffbestandes und verschiedene Bodenkom-
ponenten. Dissertation, Uni Kiel, 267 S., Kiel.
- Gerth, J. & Brümmer, G. (1983): Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cad-
mium durch Goethit. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 316, 616-620.
- Gerth, J., Brümmer, G.W. & Tiller, K.G. (1993): Retention of Ni, Zn and Cd by Si-
associated goethit. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 156, 123-129.
- Grupe, M. & Kuntze, H. (1988): Zur Ermittlung der Schwermetallverfügbarkeit lithogen
und anthropogen belasteter Standorte. 1. Cd und Cu. Z. Pflanzenernähr. Bodenk.,
151, 319-324.
- Guo, Y. und H. Marschner (1995): Uptake, distribution, and binding of cadmium and ni-
ckel in different plant species. J. Plant Nutr. 18: 2691-2706
- Hammarstrom, J.M. & Smith, K.S. (2002): Geochemical and Mineralogic Characteriza-
tion of solids and their effects on waters in metal-mining environments. In: Seal II, R.
R. & Foley, N. K. (Editors): Progress on geoenvironmental models for selected min-
eral deposit types, U.S. Geological Survey, Open File Report, 02-195, 8-49.
- Han, F.X., Banin, A. & Triplett, G.B. (2001): Redistribution of heavy metals in arid-zone
soils under a wetting-drying cycle soil moisture regime. Soil Science, Vol. 166, 18-
28.

- Harres, H.-P. (1998): Schwermetallgehalte in Böden, Pflanzen, Fließgewässern und Sedimenten unterschiedlich belasteter Regionen Südsardiniens. Untersuchungen zur regionalen Differenzierung und zeitlichen Veränderung sowie zur geoökologischen Relevanz von Schwermetallverlagerungen. Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- Harres, H.-P., Höllwarth, M. & Seuffert, O. (1987): Altlasten besonderer Art. Erzgewinnung in Sardinien und Schwermetallbelastung. Eine Untersuchung am Beispiel des Riu sa Duchessa. In: *Geoökodynamik*, 8/1, 1 – 48.
- Heintz, A.; Reinhardt, G. (1991): *Chemie und Umwelt*, 2. Auflage Vieweg Verlag. Braunschweig.
- Helal, M., E. Baibagyshev und S. Saber (1998): Uptake of Cd and Ni by spinach, *Spinacea oleracea* (L.), from polluted soil under field conditions as affected by salt water irrigation. *Agronomie* 18: 443-448
- Hermes, U. (1982): Untersuchungen zur Schwermetalllöslichkeit in kontaminierten Böden und kompostierten Siedlungsabfällen in Abhängigkeit von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und Stoffbestand. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 269 S., Kiel.
- Hermes, U. & Brümmer, G. (1977): Der Einfluß des pH-Wertes auf die Löslichkeit von Schwermetallen in Böden und Komposten. *LF 33/4*, 408-423.
- Hermes, U. & Brümmer, G. (1978): Einfluß organischer Substanzen auf die Löslichkeit von Schwermetallen. *Mittlg. Dtsch. Bodenkdl. Ges.*, 27. 181-192, Göttingen
- Hermes, U. & Brümmer, G. (1979): Einfluß der Redoxbedingungen auf die Löslichkeit von Schwermetallen in Böden und Sedimenten. In: *Mittlg. Dtsch. Bodenkdl. Ges.*, 29, 533-544. Göttingen.
- Hermes, U. & Brümmer, G. (1980): Einfluss der Bodenreaktion auf die Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierbaren Siedlungsabfällen. – *Landw. Forsch.* 33: 408 – 423.
- Hermes, U. & Brümmer, G. (1984): Einflussgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkdl.*, 147, 400-424.
- Hiller, D. A. (1991): Elektronenmikrostrahlanalysen zur Erfassung der Schwermetallbindungsformen in Böden unterschiedlicher Schwermetallbelastung. – *Bonner Bodenkundliche Abh.*, 4. Hiller, D.A. & Brümmer, G.W. (1995): Mikrosondenuntersuchungen an unterschiedlich stark mit Schwermetallen belasteten Böden. 1. Methodische Grundlagen und Elementanalysen an pedogenen Oxiden. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 158, 147-156.
- Hornburg, V. (1991): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. – *Bonner Bodenkundl. Abh.*, 2.

- Hornburg, V. & Brümmer, G.W (1986): Cadmium availability in soils and content of wheat grain. Contributions Fith International Symposium on Jodine and other Trace Elements, Jena 1986, New Trace Elements 5, 916-922.
- Hornburg, V. & Brümmer, G. (1989): Untersuchung zur Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden. Mitt. Dt. Bodenkd. Ges., 59, 727-732.
- Hornburg, V. & Brümmer, G.W. (1993): Verhalten von Schwermetallen in Böden. I. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd., 156, 467-477.
- Horvath, B. & Gruiz, K. (1996): Impact of metalliferous ore mining activity on the environment in Gyongyosoroszi, Hungary. The Science of the Total Environment, 184 (1996), 215-227.
- INCO Kopernikus (2003): Final Report (Georgia). Work package 1. Current status of knowledge (unveröffentlicht).
- ISSS-ISRIC-FAO (1998): World Reference Base for Soil Resources. FAO, World Soil Resources Report No. 84, Rome.
- Javakhishvili, A. & Gvelesiani, G. (1962): Soviet Georgia. Its Geography, History and Economy. Academy of Sciences of the Georgian S.S.R. Vakhushti Institute of Geography. Progress Publishers, Moscow.
- Jenne, E.A. (1968): Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soil and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. – Adv. Chem. Ser. 73: 337 – 387.
- Kekelya, S. A. & Ambikadze, A. N. (1993): Geodynamic environment and ore formation. National Geology, N° 2, 12-20 (in Russia).
- Kekelya, S. (2002): Volcanogenic non-ferrous deposits of the Bolnisi Mining District, Georgia, and some problems of their genesis. Caucasian Institute for Mineral Resources.
- Khokholova, O. S., Kovalevskaya, I. S. & Oleynik, S. A. (2001): Records of climatic changes in the carbonate profiles of Russian Chernozems. Catena 43, 203-215.
- King, L. (2003): Machbarkeitsstudie zum „Wasserhaushalt und Bewässerungsbedarf ausgewählter Flusseinzugsgebiete Georgiens“ im Rahmen des Gemeinschaftsprojektes „Bergbaubedingte Schwermetallbelastungen von Böden und Nutzpflanzen in einem Bewässerungsgebiet südlich von Tbilisi/Georgien“. Abschlussbericht an die Volkswagen-Stiftung zu Projekt I / 76 908-1. Zentrum für internationale Entwicklungs- und Umweltforschung der Justus-Liebig-Universität Giessen (ZEU).

- Kinniburgh, D.G. & Jackson, M.L. (1981): Cation adsorption by hydrous metal oxides and clays. In: Anderson, M.A. & Rubin, A.S.: Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
- Kinniburgh, D.G. & Jackson, M.L. (1982): Concentration and pH dependence of calcium and zinc adsorption by iron hydrous oxide gels. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 56-61.
- König, N., Baccini, P. & Ulrich, B. (1986): Der Einfluß der natürlichen organischen Substanzen auf die Metallverteilung zwischen Boden und Bodenlösung in einem sauren Waldboden. In: *PuB*, 149, 68 – 82.
- Kovaleva, E. & Dergacheva, M. (2001): Effects of prolonged irrigation on the humus of steppe soils in southwest Suberia. *Catena*, 43, 191-202.
- Kuboi, T., A. Noguchi und J. Yazaki (1986): Family-dependent cadmium accumulation characteristics in higher plants. *Plant Soil* 92, 405-415
- Kuntze, H. (1986): Behavior of heavy metals in soils. In: Bender, F. (Hrsg.): *Geo-resources and environment. – Proc. 4. Intern. Symp., BGR Hannover, Oktober 1985.*
- Kuntze, H. & Herms, U. (1986): Bedeutung geogener und pedogener Faktoren für die weitere Belastung der Böden mit Schwermetallen. *Naturwissenschaften*, 73, 195-204.
- Kuntze, H., Herms, U. & Pluquet, E. (1984): Schwermetalle in Böden – Bewertung und Gegenmaßnahmen. *Geol. Jb., Reihe A*, 75, 715-736.
- Kuntze et al. (1991): Empfindlichkeit der Böden gegenüber geogenen und anthropogenen Gehalten an Schwermetallen. – Empfehlungen für die Praxis. – In: Rosenkranz, D. (Hrsg.): *Bodenschutz*, Nr. 1530, 1 – 86.
- Kuntze, H., Roeschmann, G. und Schwerdtfeger, G. (1994): *Bodenkunde*; 5. Auflage; Verlag Eugen Ulmer Stuttgart.
- Kutelia, Z. (2002): Overview of main mines. Head, Department of Entrails Protection & Mining, Ministry of Environment of Georgia.
- Kuzyakov, Y. & Kozlovsky, F. (1999): *Bodenkundlich-Ökologische Exkursion. Moskau-Volgograd-Moskau. Exkursionsführer (Sommer 19999). Moskau, Hohenheim.*
- Libert, B. (2003): Agriculture and environment. *Environmental Performance Reviews, Georgia, UNECE*; 129-137.
- Lichtfuss, R. (1977): Schwermetalle in den Sedimenten schleswig-holsteinischer Fließgewässer - Untersuchungen zu Gesamtgehalten und Bindungsformen. Dissertation, Universität Kiel, Kiel.

- Lordkipanidze, L. (2001): Georgien - Land und Raum. In: Gambaschidze, I, Hauptmann, A., Slotta, R. & Yalcin, Ü. (Eds.): Georgien - Schätze aus dem Land des Goldenen Vlies. Bochum.
- Lübben, S. (1991): Sortenbedingte Unterschiede bei der Aufnahme von Schwermetallen durch verschiedene Gemüsepflanzen. – VDLUFA-Schriftenreihe, Kongressband 33: 605- 612.
- Lübben, S. & Sauerbeck, D. (1991): Transferfaktoren und Transferkoeffizienten für den Schwermetallübergang Boden-Pflanze. In: Forschungszentrum Jülich (Hrsg.): Auswirkung von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. Berichte aus der ökologischen Forschung, 6, 180-223. Jülich.
- Lydolph, P.E. (1977): World Survey of Climatology, Vol. 7. Climates of the Soviet Union. Elsevier Scientific Publishing, Comp.
- MacNicol, R.D. & Beckett, P.H.T. (1985): Critical tissue concentrations of potentially toxic elements. – Plant and Soil 85: 107 – 129.
- Magalashvili, A. G. (1991): Hydrothermal-sedimentary ores of the Madneuli deposit. Bull Acad Sci Georgian SSR. 142 (2), 353-356 (in Russian).
- Marcus, W.A. (1987): Copper distribution in stream sediments. Earth Surface Processes and Landforms 12, S. 217-228.
- Marron, D.C. (1987): Floodplain storage of metal contaminated sediments downstream of a gold mine at Lead, South Dakota. In: Averett, R.C., McKnight, D.M. (Eds.), Chemical Quality of Water in the Hydrological Cycle. Lewis, Chelsea, MI, USA, S. 193-209.
- McBride, M.B. & Blasiak, J.J. (1979): Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 866-870.
- McBride, M. B. & Bouldin, D. R. (1984): Long-term reactions of copper(II) in a contaminated calcareous soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 48, 56-59.
- McBride, M.B. (1980): Chemisorption of Cd²⁺ on calcite surfaces. Soil Sci. Soc. Am. J., 43, 26-28.
- McBride, M.B., Sauve, S. & Hendershot, W. (1997): Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. European Journal of Soil Science, 48, 337-346.
- McGrath, S.P. & Cegarra, J. (1992): Chemical extractability of heavy metals during and after longterm application of sewage sludge to soil. J. Soil Sci., 43, 313-321.
- McKenzie, R.M. (1980): The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. – Austr. J. Soil Res. 18: 61 – 73.
- Mehra, O.P. & Jackson, M.L. (1960): Proc. 7 Nat. Conf. Clays a Clay Min. 317.

- Meinel, H. T. (2002): Die geoökologischen Folgewirkungen der Steppenumbrüche in den 50er Jahren in Westsibirien. Ein Beitrag für zukünftige Nutzungskonzepte unter besonderer Berücksichtigung der Winderosion. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Didier, V. & Clijsters, H. (1994): Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilization by chemical agents in a limed-silty soil. *Environ. Poll.*, 86, 279-286.
- Mengel, K. (1991): Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze. 7. Aufl., Gustav Fischer
- Merian, E. (Hrsg.) (1984): Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. VCH Verlag, Weinheim.
- Merkel, D. 1996: Vergleichende Untersuchungen von Cd, Cu, Ni, Pb und Zn in Weizenkörnern und Böden nach Extraktion mit $\text{CaCl}_2/\text{DTPA}$ (CAD), CaCl_2 und NH_4NO_3 *Agribiol. Res.* 49 1, 30-37.
- Migineishvili, R. (2000): Formation of a volcanic-hosted massive sulfide deposit in a shallow water setting: the Madneuli Cu-Au deposit, Georgia. In: Gemmell, J.B. & Pongratz, J. (eds.) *Volcanic environments and massive sulfide deposits*. CODES Special Publication 3; Intern. Conf. Tasmania, Australia, 123-125.
- Migineishvili, R. (2001a): Contemporaneous factors controlling formation of the Madneuli copper-gold deposit, Georgia. 4th International Symposium on Eastern Mediterranean Geology, Sparta, Turkey, 21-25 May 2001. *Proceedings*, 229-233.
- Migineishvili, R. (2001b): Penecontemporaneous deformation of the Madneuli Cu-Au volcanogenic massive sulfide deposit, Georgia. *Mineral deposits at the beginning of the 21st Century*, 301-304.
- Migineishvili, R. (2002): A possible model of formation for the Madneuli Copper-Gold deposit. *Proceedings, dedicated to the 90th birthday anniversary G. Dzotsenidze's*.
- Mikhailova, E. A., Bryant, R. B., Vassenev, I. I. Schwager, S. J. & Post, C. J. (2000): Cultivation effects on soil carbon and nitrogen contents at depth in the Russian Chernozem. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 738-745.
- Moon, C.J., Gotsiridze, G., Gugushvili, V., Kekelia, M., Kekelia, S., Migineishvili, R., Otkhmezuri, Z. & Özgür, N. (2001): Comparison of mineral deposits between Georgian and Turkish sectors of the Tethyan Metallogenic Belt. *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*, 309-312.
- Moreira, J.C. (1996): Threats by heavy metals: Human and environmental contamination in Brazil. *The Science of the Total Environment, Suppl. 1*, 188, 61-71.

- Morrell, W.J., Stewart, R.B., Gregg, P.E.H., Bolan, N.S. & Horne, D. (1996): An assessment of sulphide oxidation in abandoned base-metal tailings, Te Aroha, New Zealand. *Environmental Pollution*, 94 (1996), 217-225.
- Müller, J. (1991): Bodentemperatur und Cadmiummobilität. Modellversuch mit Spinat. – Dipl.Arb. FB Agrarwiss., Univ. Göttingen.
- Müller, I. (2000): Einfluss eisenoxidhaltiger Bodenzusätze auf die Mobilität von Schwermetallen in kontaminierten Böden. In: *Boden und Landschaft – Schriftenreihe zur Bodenkunde, Landeskultur und Landschaftsökologie*, Band 27. Justus-Liebig-Universität, Giessen.
- Narimanidze, E. & Brückner, H. (1999): Survey on the metal contamination of agricultural soils in Georgia. *Land Degrad. Develop.*, 10, 467-488.
- Narkevitch, I (2003): Waste chemicals and contaminated sites. *Environmental Performance Reviews*, Georgia, UNECE; 107-118.
- Norton, D. & Cathles, L. M. (1982): Thermal aspects of ore deposition. In: Barnes, H. L. (ed.) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Moscow, Mir Publ., 481-496 (in Russia).
- Parat, C., Chaussod, R., Leveque, J. Dousset, S. & Andreux, F. (2002): The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. *European Journal of Soil Science*, 53. S. 663-669.
- Pare, T., Dinel, H., Moulin, A.P. & Townley-Smith, L. (1999): Organic matter quality and structural stability of a Black Chernozemic soil under different manure and tillage practices. *Geoderma*, 91. S. 311-326.
- Payne, G. G., Martens, D. C., Kornegay, E. T. & Lindermann, M. D. (1988): Availability and form of copper in three soils following eight annual applications of copper-enriched swine manure. *J. Environ. Qual.* 17, 740-746.
- Pfeiffer, S. (1997): Die Oxidation von Eisensulfiden und ihre Auswirkung auf die Umwelt. In: *Fachgruppe Wasserchemie: Biologie und Chemie der Altlasten*, VCH, Weinheim, Kap. 3.4.
- Pluquet, E. (1983): Die Bedeutung des Tongehaltes und des pH-Wertes für die Schwermetallaufnahme einiger Kulturpflanzen aus kontaminierten Böden. *Forschungsbericht 103 01 210*, UBA FB 82-035; UBA Texte 40/83.
- Prüß, A. (1992): Vorsorgewerte und Prüfwerte für mobile und mobilisierbare, potentiell ökotoxische Spurenelemente in Böden. U.Grauer-Verlag, Wendlingen.
- Prüß, A. & Hauffe, H.-K. (1993): Mobile (NH_4NO_3 -extrahierbare) Gehalte anorganischer Schadstoffe in Böden als Grundlage für die Prognose des Schadstofftransfers in Kulturpflanzen. In: *VDLUFA-Schriftenreihe*, 37, 517 – 520.

- Purnell, M.F. (2000): World Reference Base for Soils. Correlation tour in Georgia, 20. July to 1. August, 2000.
- Recke, M. (1987): Untersuchungen über den Einfluß von Oxidationsprozessen auf die phasenspezifischen Bindungsformen und die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in anoxischen Sedimenten. In: Heidelberger Geowiss. Abhandl., 11, 201 S., Heidelberg.
- Robert, M. (2001): Soil carbon sequestration for improved land management. World Soil Resources Reports, 96. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Rosopulo, A. & Diez, T. (1982): Die Anreicherung von Schwermetallen verschiedener auf kontaminierten Böden angebauter Pflanzen. In: LF, 35/SH 38, 751 - 767, Frankfurt.
- Rozanov, A.N. (1951): Serozemy srednej Azii (Seroseme Mittelasiens), Moskva.
- Sanders, J.R. (1982): The effect of pH upon the copper and cupric ion concentrations in soil solutions. In: J. Soil Sci., 33, 679-689.
- Sauerbeck, D. (1982): Zur Bedeutung des Cadmiums in Phosphatdüngemitteln. In: Landbauforsch. Völkenrode, 32, 192-197.
- Sauerbeck, D. (1982b) Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft 39, 108-129.
- Sauerbeck, D. (1985): Funktionen, Güte und Belastbarkeit aus agrikulturchemischer Sicht. Materialien zur Umweltforschung 10. Kohlhammer, Stuttgart.
- Sauerbeck, D. (1989): Der Transfer von Schwermetallen in die Pflanze. In: Behrens, D. & Wiesner, J. (Hrsg.): Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden. Dechema, 281-316. Frankfurt.
- Sauerbeck, D. & Lübben, S. (1991): BMFT-Verbundvorhaben "Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen", Teil I - Gesamtüberblick. In: Forschungszentrum Jülich (Hrsg.), 1991: Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. Berichte aus der ökologischen Forschung, 6, 1 – 32. Jülich.
- Scheffer, F. & Schachtschabel, B. (1998): Lehrbuch der Bodenkunde. 14., neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Enke-Verlag, Stuttgart.
- Schlichting, E. & Elgala, A.M. (1975): Schwermetallverteilung und Tongehalte in Böden. In: PuB, 6, 563-571.
- Schlichting, E., Blume, H.-P. & Stahr, K. (1995): Bodenkundliches Praktikum. Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte und für Geowissenschaftler. 2., neubearbeitete Auflage. Pareys Studententexte, 81. Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin.

- Schubert, S.(1998): Strategien zur Vermeidung hoher Cadmium-Konzentrationen in Pflanzen. In: Forschung als Grundlage der Düngerberatung. (Bundesarbeitskreis Düngung, hrsg.) Kongreßband zur Tagung des Verbandes der Landwirtschaftskammern e.V. und des Arbeitskreises Düngung (BAD), 21. und 22. April, Würzburg. S.57-65
- Schwertmann, U. 1964: Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat Lösung. Zeitschr. Pflanzenernähr. Bodenk., 105, 194-202.
- Smith, S. R. (1994): Effect of soil pH on availability of metals to crops in sewage sludge treated soils. II. Cadmium uptake by crops and implications for human dietary intake. – Environmental Poll. 86: 5 – 13.
- Smith, C.J., Hopmans, P. & Cook, F.J. (1996): Accumulation of Cr, Pb, Cu, Ni, Zn, and Cd in soil following irrigation with treated urban effluent in Australia. Environmental Pollution, 94, 317-323.
- Soon, Y.K.(1994): Changes in forms of soil zinc after 23 years of cropping following clearing of a boreal forest. Can. J. Soil Sci. 74,179-183.
- Sposito, G. (1985): The distribution of potentially hazardous trace metals. In: Siegal, H. (ed.): Concepts in metal toxicology: Metal ions in biological systems. Dekker, New York.
- Stadelbauer, J. (1983): Studien zur Agrargeographie Transkaukasiens: Subtropische Landwirtschaft im gesamtsovetischen Rahmen. Osteuropastudien der Hochschulen des Landes Hessen. Reihe 1, Giessener Abhandlungen zur Agrar- und Wirtschaftsforschung des europäischen Ostens, 121.
- Stadelbauer, J. (1996): Die Nachfolgestaaten der Sowjetunion: Großraum zwischen Dauer und Wandel. Wissenschaftliche Länderkunde, Darmstadt.
- Stoeppler, M. (1984): Cadmium. In: Merian, E. (ed.): Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Kap. II. 7, 375 – 408.
- Stoeppler, M. (1991): Cadmium. In: Merian, E. (Ed.): Metals and Their Compounds in the Environment. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Stolbovoi, V. (1998): Soils of Russia. Correlated with the revised legend of the FAO soil map of the world. Interim report, IR-98-037/December. IIASA, International Institute for Applied Systems Analysis. Laxenburg, Austria.
- Stumm, W. & Keller, L. (1984): Chemische Prozesse in der Umwelt - Die Bedeutung der Spezierung für die chemische Dynamik der Metalle in Gewässern, Böden und Atmosphäre. In: Merian, E. (ed.): Metalle in der Umwelt - Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. Kap. I.3a, 21 – 34.

- Styperek, P. (1985): Die Cd-Aufnahme von Pflanzen aus verschiedenen Böden und Bindungsformen und ihre Prognose durch chemische Extraktionsverfahren. – Diss. Univ. Göttingen.
- Taylor, M.P. & Kesterton, R.G.H. (2002): Heavy metal contamination of an arid river environment: Gruben River, Namibia. *Geomorphology* 42 (2002), S. 311-327.
- Tiller, K.G. (1963): Weathering and soil formation on dolerite in Tsmainia with particular reference to several trace elements. *Aust. J. Soil Res.*, 1, 74-90.
- Tiller, K.G. (1989): Heavy Metals in Soils and Their Environmental Significance. In: Stewart, B.A.: *Advances in Soil Science*. 113-137, Springer Verlag, New York.
- Tiller, K. G., Gerth, J. & Brümmer, G. (1984 a): The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: procedures for partition of bound forms and their interpretations. In: *Geoderma*, 34, 1 - 16.
- Tiller, K. G., Gerth, J. & Brümmer, G. (1984 b): The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma*, 34, 17 – 36.
- TrinkwV (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch; BGBl I 2001, 959.
- Twaltschrelidze, A.G. (2002): Erzlagerstätten in Georgien. In: Gambaschidze, I, Hauptmann, A., Slotta, R. & Yalcin, Ü. (Eds.) *Georgien - Schätze aus dem Land des Goldenen Vlies*. Bochum.
- Uribe Osses, L. (1989): Lößböden der VR China und Sowjet-Zentralasiens und ihre Genese. *Osteuropastudien der Hochschulen des Landes Hessen Reihe I. Giessener Abhandlungen zur Agrar- und Wirtschaftsforschung des Europäischen Ostens*, Band 164. Zentrum für kontinentale Agrar- und Wirtschaftsforschung der Justus-Liebig-Universität, Gießen.
- Urushadze, T. (1977): *Georgian Mountain Forests Soils*, Tbilisi. "Sokartvelo". 160 p.
- von Wedel, H. & Krömke, B. (1944): *Kaukasien (Der Kaukasus) – Bearbeitete Übersetzung aus Band 30 der Grossen Sowjetenzyklopädie*. Mitteilungen der Dienststelle Gohdes, Heft 11 (Sonderheft); Hrsg. Hauptdienstleiter Otto Gohdes M.d.R.
- Wallnöfer, P.R.; Engelhardt, G. (1988): Schadstoffe, die aus dem Boden genommen werden. In: *Schadwirkungen auf Pflanzen (Lehrbuch der Pflanzentoxikologie)*.
- Walter, H. (1968): *Die Vegetation der Erde*, Band II. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- Walter, H. (1974): *Die Vegetation Osteuropas, Nord- und Zentralasiens*. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- Walter, H. & Lieth, H. (1960-1967): *Klimadiagramm-Weltatlas*. Jena.

- Wegener, H.-R. (1996): Übungen zur Umweltanalytik: Anleitung zur Untersuchung von Boden, Luft, Wasser und Siedlungsabfällen. Inst. f. Bodenk. u. Bodenerhaltung, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen.
- Weigel, H.J. (1990): Zur Ökotoxikologie des Schwermetalls Cadmium: Untersuchungen zur Aufnahme, Verteilung und Wirkung des Metalls bei Pflanze und Tier. Habilitationsschrift, Technische Universität Braunschweig.
- Welp, G. & Brümmer, G.W. (1998): Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* (1999), 155-161.
- World Bank (1996): A World Bank country study.
- ISSS-ISRIC-FAO (1998): World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resources Report, 84. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome
- Wu, T., Schoenau, J.J., Li, F. Qian, P., Malhi, S.S. & Shi, Y. (2003): Effect of tillage and rotation on organic carbon forms of chernozemic soils in Saskatchewan. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 166. S. 328-335.
- Zeien, H. & Brümmer, G.W. (1989): Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. In: *Mittlg. Dtsch. Bodenkdl. Ges.*, 59/1, 505 – 510. Göttingen.
- Zeien, H. & Brümmer, G.W. (1991): Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen in Böden mittels sequentieller Extraktionen. In: *Mittlg. Dtsch. Bodenkdl. Ges.*, 66/1, 439 – 442. Göttingen.
- Zeien, H. & Brümmer, G.W. (1991a): Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. In: Sauerbeck, D. & Lübben, S. (Hrsg.): Auswirkungen von Siedlungsabfällen auf Böden, Bodenorganismen und Pflanzen. *Ber. ökol. Forsch. (Jülich)*, 6, 62 – 91.
- Ziechmann, W. & Müller-Wegener, U. (1990): *Bodenchemie*, 326 S., Mannheim.