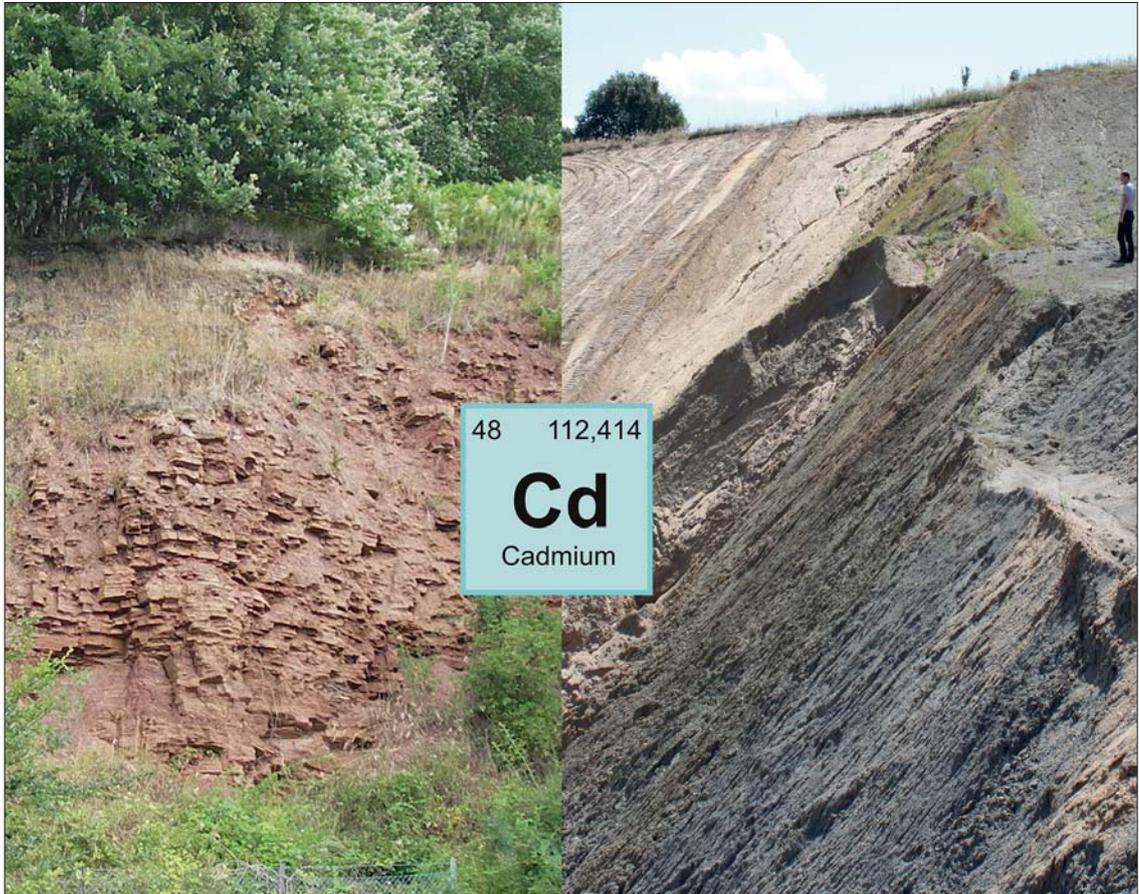


GeoBerichte 41



LANDESAMT FÜR
BERGBAU, ENERGIE UND GEOLOGIE



Cadmium im Grundwasser Niedersachsens



Niedersachsen



GeoBerichte 41

Landesamt für
Bergbau, Energie und Geologie

Cadmium im Grundwasser Niedersachsens

ANDREAS KUBIER, DÖRTE BUDZIAK,
DIETER DE VRIES, JÖRG ELBRACHT,
KAY HAMER & THOMAS PICHLER

Hannover 2021

Impressum

Herausgeber: © Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie

Stilleweg 2
30655 Hannover
Tel. (0511) 643-0
Fax (0511) 643-2304

Download unter www.lbeg.niedersachsen.de

1. Auflage.

Version: 12.10.2021

Redaktion: Ricarda Nettelmann

Mail: bodenkundlicheberatung@lbeg.niedersachsen.de

Titelbild: J. Elbracht (LBEG).

ISSN 1864–6891 (Print)

ISSN 1864–7529 (digital)

DOI 10.48476/geober_41_2021

GeoBer.	41	S. 3 – 77	37 Abb.	9 Tab.	Anh.	Hannover 2021
---------	----	-----------	---------	--------	------	---------------

Cadmium im Grundwasser Niedersachsens

ANDREAS KUBIER, DÖRTE BUDZIAK, DIETER DE VRIES, JÖRG ELBRACHT, KAY HAMER & THOMAS PICHLER

Kurzfassung

In Niedersachsen und Bremen zeigten neun Grundwasserkörper einen „schlechten“ chemischen Zustand nach Wasserrahmenrichtlinie aufgrund von Cadmiumkonzentrationen über dem Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,5 µg/L. Für die Herkunft der erhöhten Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser sowie Mechanismen der Freisetzung wurden als mögliche Szenarien ein geogener Ursprung, eine anthropogen induzierte Mobilisierung oder ein anthropogener Eintrag angenommen.

Der für das Forschungsprojekt generierte Datensatz umfasste u. a. knapp 26.000 Grundwasseranalysen von ca. 6.300 Messstellen aus dem Zeitraum 1976 bis 2016. Daran wurden Zeitreihen ausgewertet, regionale Hintergrundwerte für Cadmium abgeleitet und statistische Zusammenhänge untersucht. Zudem wurde ein Bewertungsalgorithmus entwickelt, der die Grundwässer bestimmten Beeinflussungstypen zuordnete. Außerdem wurden chemische Analysen der Deposition, des Sickerwassers und des Bodens sowie Sedimentproben untersucht.

Die Hintergrundwerte für Cadmium im Grundwasser lagen im Mittel in den Marschen und Niederungen bei 0,13 µg/L und in den Geesten bei 0,36 µg/L. Diese regional differenzierten Hintergrundwerte erlauben eine Neubewertung des chemischen Zustands der Grundwasserkörper.

Bis 2016 sanken die Cadmiumeinträge auf einen mittleren Eintrag von 0,74 g/(ha*a) durch die Ausbringung von Phosphat-Düngern und von 0,2 g/(ha*a) durch atmosphärische Deposition. In landwirtschaftlich genutzten Geestlandschaften zeigten die Grundwasserdaten signifikante Zusammenhänge zwischen Cadmium und erhöhten Nitratkonzentrationen sowie Versauerung. Hohe Grundwasserneubildungsraten begünstigten eine direkte Beeinflussung des Grundwassers durch ackerbauliche und forstwirtschaftliche Nutzung, so dass eine erhöhte Lösung von Cadmium eintrat.

Inhalt

Vorwort	5
Abkürzungsverzeichnis	6
1. Einleitung	7
1.1. Veranlassung	7
1.2. Fragestellung und Zielsetzung.....	7
1.3. Untersuchungsgebiet	8
1.4. Mobilität von Cadmium in Boden und Grundwasser.....	11
1.4.1. Überblick	11
1.4.2. Einträge, Vorkommen und Verbreitung	12
1.5. Ableitung von Szenarien für den möglichen Eintrag von Cadmium in das oberflächennahe Grundwasser in Niedersachsen.....	16
2. Methoden	17
2.1. Datenerfassung und -aufbereitung	17
2.2. Datenauswertung	20
2.2.1. Zeitreihen	20
2.2.2. Hintergrundwerte.....	20
2.2.3. Hydrochemische Typisierung.....	23
2.2.4. Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF)	26
2.3. Eigene Untersuchungen	26
3. Ergebnisse	26
3.1. Bereitgestellte Analysen	26
3.1.1. Grundwassermessstellen.....	26
3.1.2. Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF)	29
3.1.3. Zeitreihen	31
3.1.4. Hintergrundwerte.....	33
3.1.5. Hydrochemische Typisierung.....	35
3.1.6. Diskussion der Ergebnisse einiger ICP-OES-Analysen.....	43
3.2. Eigene Untersuchungen	44
4. Diskussion: Steuernde Faktoren der Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser	45
4.1. Verteilung von Cadmium im Grundwasser	45
4.1.1. Hintergrundwerte.....	45
4.1.2. Zeitreihen	47
4.2. Verlagerungsrisiko	48
4.3. Cadmiumeinträge.....	52
5. Ursachen erhöhter Cadmiumkonzentrationen und Maßnahmenfelder	52
6. Zusammenfassung	54
7. Glossar	55
8. Dank	56
9. Quellen	57
Anhänge	68
Anhang 1: Literaturrecherche	68
Anhang 2: Hydrogeologische Teilräume von Niedersachsen.....	74

Vorwort

Als Staatlicher Geologischer Dienst von Niedersachsen erarbeitet das Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) landesweit hydrogeologische Grundlagen, um Diskussionen über die Nutzung der Ressource Grundwasser zu versachlichen und dadurch die Akzeptanz von Verfahren und Entscheidungen zu erhöhen. Dazu arbeitet das LBEG themenbezogen mit Forschungseinrichtungen und anderen Institutionen zusammen. Insbesondere die Kooperation mit Universitäten ist ein wirksames Instrument, um zu gewährleisten, dass hydrogeologische Grundlagen als Planungshilfe für die Praxis dem aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik entsprechen.

Bei nahezu allen Projekten und Verfahren zur Nutzung des Untergrundes spielt der Schutz des Grundwassers vor nachteiligen Veränderungen eine maßgebliche Rolle. Dazu gibt es eine weitreichende Umweltgesetzgebung, die z. B. mit der Grundwasserverordnung regelt, dass für Stoffe oder Stoffgruppen, die im Grundwasser natürlich vorkommen, Hintergrundwerte zu berücksichtigen sind. Die Untersuchung dieser nicht oder nur unwesentlich durch menschliche Tätigkeit beeinflussten Konzentrationswerte gehört zu den Kernaufgaben des Geologischen Dienstes in Niedersachsen.

Bei den Untersuchungen zur Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL) wurden für Cadmium bei 9 von 123 Grundwasserkörpern erhöhte Konzentrationen festgestellt, für die nicht ausgeschlossen werden konnte, dass sie Folge menschlicher Tätigkeit sind. Daher initiierte das Land Niedersachsen ein Forschungsprojekt, in dem das LBEG mit der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, Fachgebiet Geochemie und Hydrogeologie und dem Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) in einem Verbundvorhaben kooperierte.

Dabei wurden detailliert umfangreiche Datenbestände des LBEG und des NLWKN ausgewertet, Stoffumsetzungs- und -transportprozesse untersucht und flächenhaft Hintergrundwerte abgeleitet. Die Ergebnisse dieses Kooperationsprojektes wurden von der Universität Bremen wissenschaftlich publiziert und werden in diesem Geobericht zusammen mit Hintergrundinformationen zum Thema „Cadmium“ umfassend dargestellt. Die flächenhafte Darstellung der Hintergrundwerte gibt es, wie viele andere Informationen zum Grundwasser in Niedersachsen, wie gewohnt auf dem Kartenserver des LBEG.

Ich wünsche Ihnen gute Erkenntnisse beim Lesen des vorliegenden Geoberichts.

Carsten Mühlenmeier

Präsident LBEG



Abkürzungsverzeichnis

BDF	Bodendauerbeobachtungsflächen
BDF-F	Forst-Bodendauerbeobachtungsflächen
BDF-I	Intensiv-BDF, umfasst neben Messungen der Bodengehalte auch Analysen von Deposition und Sickerwasser
BDF-L	landwirtschaftlich genutzte Bodendauerbeobachtungsflächen
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BID	Bohrungsschlüssel (LBEG), wird zusammen mit der Messstellen-Nummer (NLWKN: 11- bzw. 12stellig, Hannover: 5stellig) angegeben
EG-WRRL	EG-Wasserrahmenrichtlinie
GFS	Geringfügigkeitsschwelle
GOK	Geländeoberkante
GrwV	Grundwasserverordnung
GWM	Grundwassermessstelle
GWTR	Grundwasser-Tochterraichtlinie
HGC-Einheit	Hydrogeochemische Einheit
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LBEG	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie
µg/L	Mikrogramm pro Liter
mg/kg	Milligramm pro Kilogramm
mg/L	Milligramm pro Liter
MU	Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie, Bauen und Klimaschutz
NLWKN	Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
nm	Nanometer
SGD	Staatliche Geologische Dienste

1. Einleitung

1.1. Veranlassung

Die EG-Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL) verpflichtet die Mitgliedsstaaten, Maßnahmen zur Erreichung der Umweltziele umzusetzen (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN 2000: RL_2000/60/EG). Für den Bereich Grundwasser wurde dieses Ziel durch die Grundwasser-Tochtrichtlinie (GWTR) konkretisiert (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN 2006). Als Kriterien für den guten qualitativen Zustand der Grundwasserkörper gelten u. a. Konzentrationen im Grundwasser für Stoffe, die in der GWTR (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN 2014b: RL_2006/118/EG) genannt sind. In Deutschland wurden diese europäischen Vorgaben in der Grundwasserverordnung konkretisiert und dort u. a. Schwellenwerte festgeschrieben (BMJ 2017, Anlage 2). Zusammen mit den Schwellenwerten beschreibt die Grundwasserverordnung auch die Methoden, mit deren Hilfe der natürliche Hintergrund von Parametern sowie Trends bestimmt und beurteilt werden (BMJ 2017).

Der Schwellenwert für Cadmium liegt bei 0,5 µg/L (BMJ 2017). Dieser wurde zusammen mit abgeleiteten Hintergrundwerten für die Bewertung der Grundwasserkörper in Niedersachsen und Bremen herangezogen. Bei 9 von 123 Grundwasserkörpern wurde keine plausible Begründung für erhöhte Cadmiumkonzentrationen gefunden, wodurch der chemische Zustand bei der Beurteilung nach EG-WRRL in diesen Gebieten als schlecht eingestuft worden ist (MU 2015a, 2018). Die Beurteilung des chemischen Zustands der Grundwasserkörper in Bezug auf sonstige Schadstoffe ist in Abbildung 1 dargestellt. Demnach liegt der Schwerpunkt erhöhter Cadmiumkonzentrationen im zentralen Bereich von Niedersachsen zwischen Cuxhaven und der Grenze zu Nordrhein-Westfalen.

Mögliche Quellen des Cadmiums im Grundwasser und die bei der Mobilisierung beteiligten Prozesse waren Gegenstand eines Forschungsprojektes der Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften, Fachgebiet Geochemie und Hydrogeologie (KUBIER 2019), welches als Maßnahme nach EG-WRRL initiiert wurde (MU 2015b). Das Forschungsprojekt wurde in Ko-

operation mit dem LBEG durchgeführt, die Projektförderung erfolgte durch den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) mit Fördermitteln des Landes Niedersachsen aus dem Bereich Grundwasser (KUBIER 2019). Zu dem Forschungsprojekt wurde ein Abschlussbericht mit einer umfangreichen Dokumentation erstellt (KUBIER 2019), der die Grundlage für diesen Gebericht bildet.

1.2. Fragestellung und Zielsetzung

Die grundsätzliche Frage ist, ob das Cadmium geogen vorhanden ist oder ob anthropogene Einflüsse zum Eintrag bzw. zur Mobilisierung des Cadmiums im Grundwasser geführt haben. Im Falle natürlicher Ursachen kann eine Hintergrundkonzentration für Cadmium im Grundwasser abgeleitet werden, die dann anstatt des Schwellenwertes für das betroffene Gebiet als Bewertungskriterium für den chemischen Zustand herangezogen wird (BMJ 2017). Dies ist auch für Einheiten möglich, die anders zugeschnitten sind als die Grundwasserkörper, z. B. für Hydrogeologische Teilräume, welche einen einheitlichen hydrogeologischen Aufbau haben und naturräumlich abgegrenzt werden können (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2016). Bei der Ableitung von Hintergrundwerten ist es sinnvoll, die Eintragspfade auf anthropogene Beeinflussung zu untersuchen und die zeitliche Entwicklung der Cadmiumkonzentrationen zu betrachten.

Die Grundwasseranalysen aus den Landesmessnetzen Niedersachsens und Bremens sowie die Analysen von Deposition, Sickerwasser und Boden an den Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) in Niedersachsen (z. B. HÖPER & MEESENBURG 2012) bilden die Grundlage für die Beantwortung der Fragestellung. Damit sollen Gebiete identifiziert werden, die bereits erhöhte Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser aufweisen, sowie Gefährdungsgebiete mit potenziell erhöhten Cadmiumwerten im Grundwasser. Für diese Gebiete lassen sich bei Kenntnis der beteiligten Prozesse, die die Mobilität von Cadmium beeinflussen, dann Maßnahmenfelder (s. Kap. 5) benennen, die zur Reduzierung der Cadmiumkonzentrationen führen können.

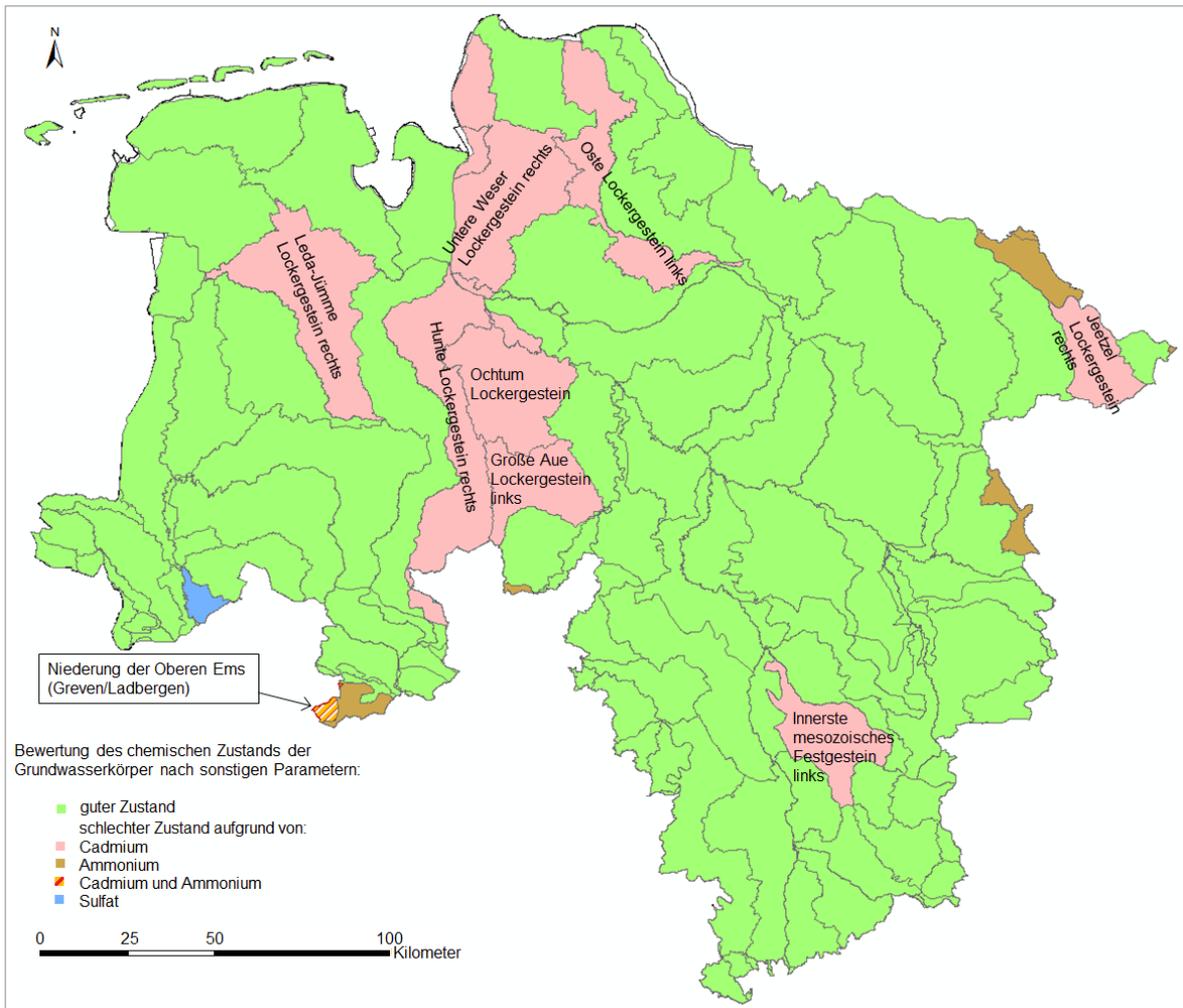


Abb. 1: Chemischer Zustand (sonstige Schadstoffe) der Grundwasserkörper zur Bewertung nach EG-Wasserrahmenrichtlinie (MU 2015a, verändert). Bei den neun rot markierten und beschrifteten Grundwasserkörpern ist der chemische Zustand aufgrund erhöhter Cadmiumkonzentrationen als schlecht eingestuft worden.

1.3. Untersuchungsgebiet

Der Großteil Niedersachsens ist geologisch durch das Pleistozän geprägt und somit dem Nord- und mitteldeutschen Lockergesteinsgebiet zugeordnet (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2016). An der Küste sind fluviatile Gezeitenablagerungen zu finden, weiter nach Süden finden sich Schmelzwasserablagerungen, Flussablagerungen oder Moore. Südlich der Linie Nordhorn – Hannover – Wolfsburg schließt sich das Mitteldeutsche Bruchschollenland an, wobei auch dort verbreitet quartäre Ablagerungen an der Geländeoberfläche auftreten. Schließlich ist im Südosten der Harz als Teil des Mitteldeutschen Grundgebirges anzutreffen (ELBRACHT,

MEYER & REUTTER 2016). Die Gliederung des Quartärs in Niedersachsen (Abb. 2) zeigt, dass sich während der Kaltzeiten teils bedeutende Ablagerungen gebildet haben (HEUNISCH et al. 2017). Diese Sedimente haben je nach Lage und Stoßrichtung der Gletscher eine unterschiedliche Herkunft und damit Zusammensetzung. Neben Einflüssen auf die Gesteinschemie wurde durch die glazialen Prozesse auch die Topografie des Untersuchungsgebietes geprägt.

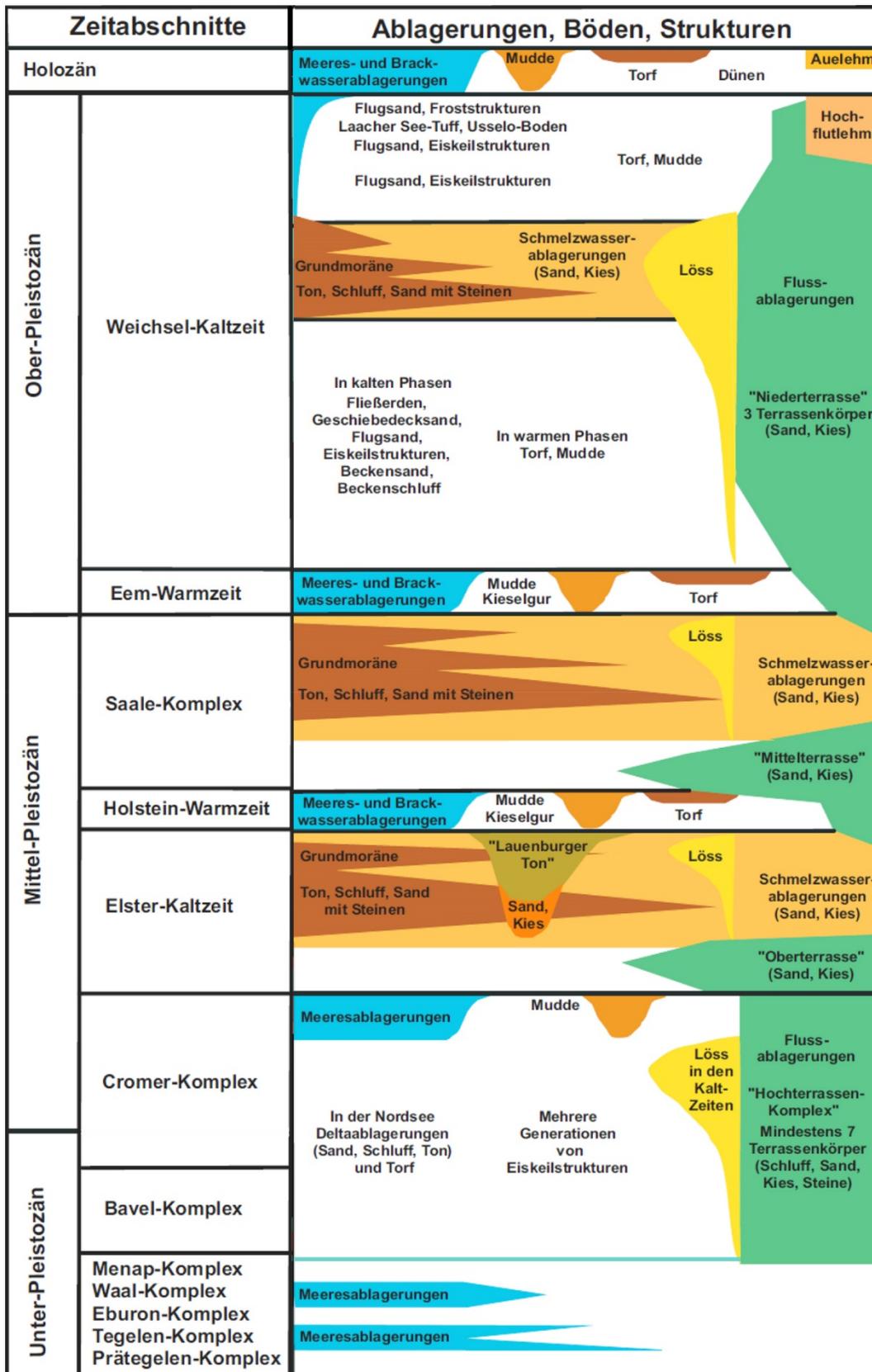


Abb. 2: Das Quartär in Niedersachsen (HEUNISCH et al. 2017, verändert).

Die maßgeblichen Bezugsflächen für die Beurteilung der Grundwasserqualität nach EG-WRRL sind die Grundwasserkörper (MU 2015a, 2018). Niedersachsen und Bremen sind in 123 Grundwasserkörper unterteilt. Diese orientieren sich vor allem an den Teileinzugsgebieten der Oberflächengewässer. Da sie hauptsächlich nach hydraulischen Kriterien zugeordnet sind und somit weder geologische noch hydrochemische Eigenheiten im Grundwasserraum abbilden können, wurde für die weitere Betrachtung im Rahmen der vorliegenden Studie die hydrogeologische Gliederung in

Großräume, Räume und Teilräume (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2016) verwendet (Abb. 3). Die Teilräume der Geesten unterscheiden sich dabei im Vergleich zu den Niederungen insbesondere durch ihr Relief, die Herkunft des Materials und ihre geologische Entstehung, sowie auch hydrogeologisch durch höhere Flurabstände, eine hohe Grundwasserneubildung und ein geringes Schutzpotenzial (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2016).

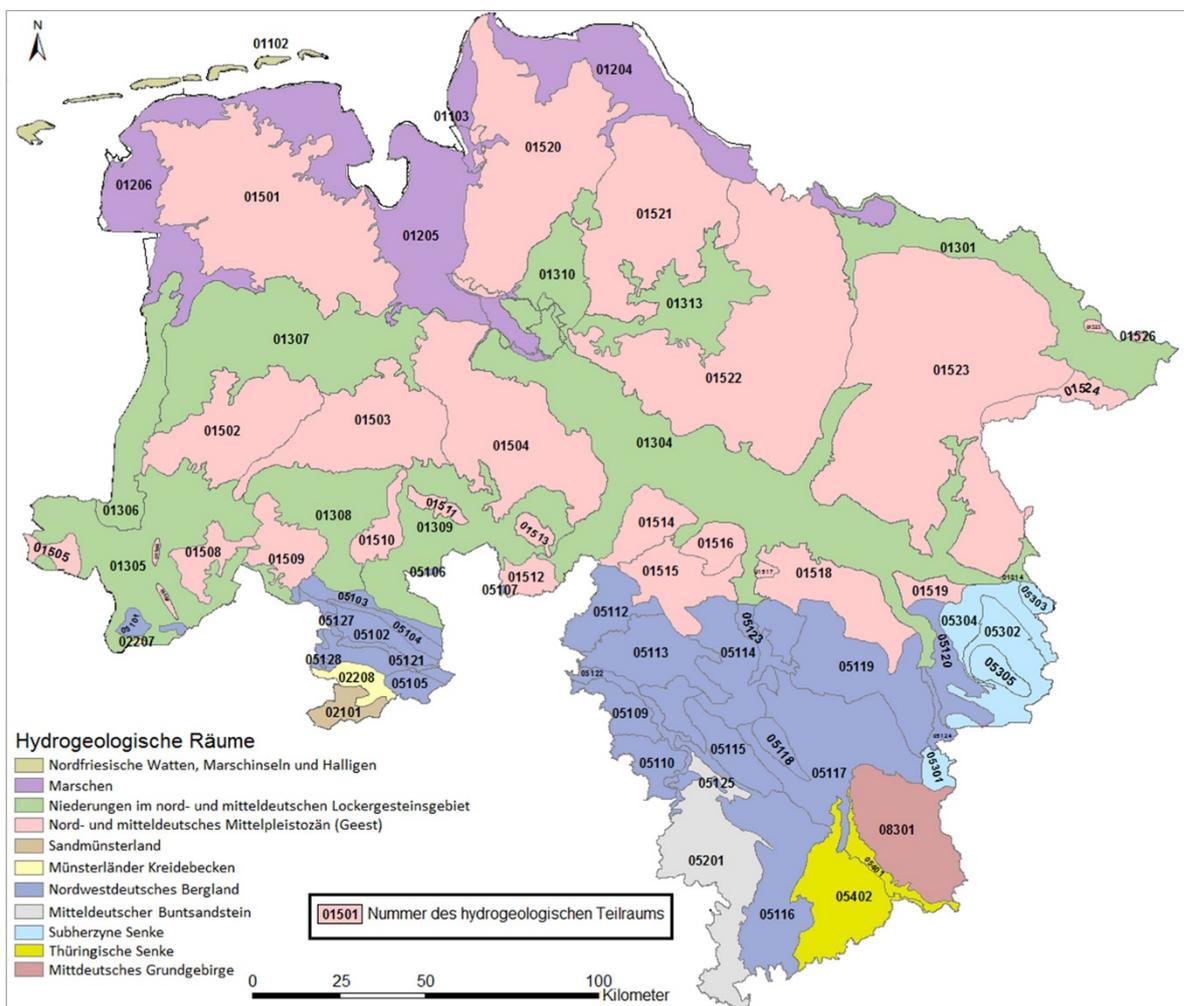


Abb. 3: Die Hydrogeologische Gliederung Niedersachsens und Bremens in Hydrogeologische Räume und Teilräume (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2016, verändert, s. Tab. 9).

Niedersachsen ist ein Flächenland, in dem die Landnutzung überwiegend durch die Landwirtschaft geprägt ist. Knapp die Hälfte der Fläche

wird als Ackerland genutzt, ein Fünftel als Grünland und ein weiteres Fünftel als Wald (BKG 2012, s. Abb. 4).

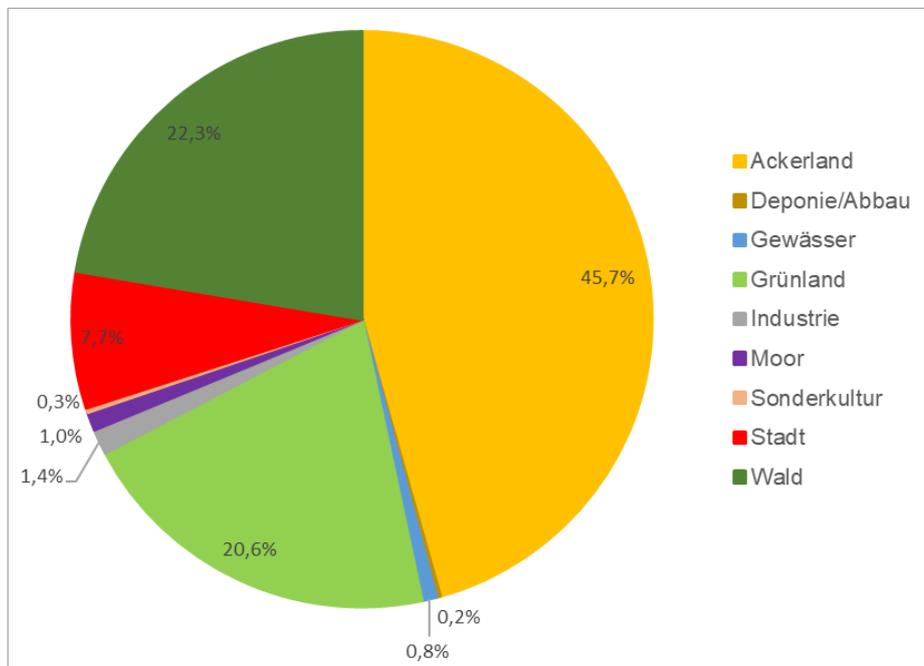


Abb. 4: Prozentualer Anteil der Landnutzung in Niedersachsen und Bremen nach CORINE (BKG 2012).

1.4. Mobilität von Cadmium in Boden und Grundwasser

1.4.1. Überblick

Cadmium ist aufgrund seiner hydrochemischen Eigenschaften eines der giftigsten und mobilsten Spurenelemente in der Umwelt (MERKEL & SPERLING 1998). Es bildet lösliche stabile Komplexe, sorbiert relativ schwach an Mineraloberflächen und kann dadurch leichter im wässrigen Milieu transportiert werden als andere Schwermetalle (LOGANATHAN et al. 2012). Cadmium kann durch seine Gleichheit, bezogen auf Ladung, Ionenradius und damit chemisches Verhalten, Calcium in vielen Verbindungen ersetzen (THORNTON 1986). Dadurch kann Cadmium statt Calcium in den menschlichen Körper gelangen und sich in verschiedenen Organen anreichern (HAJEB et al. 2014). Im Gegensatz zu anderen giftigen Elementen wie Quecksilber oder Arsen gelangt Cadmium überwiegend über den terrestrischen Weg in die Nahrungskette,

etwa durch Reis oder Gemüse. Auch in Fischen kann Cadmium durch Bioakkumulation hohe Konzentrationen erreichen (HAJEB et al. 2014). Neben der Nahrungsaufnahme wird Cadmium auch durch Inhalation aufgenommen, z. B. durch Zigaretten (ATSDR 2012).

Cadmium ist als krebserregend einzustufen (UNEP 2010), weshalb es als prioritär gefährlicher Stoff gemäß EG-WRRL geführt wird. Daher müssen Maßnahmenpläne erarbeitet werden, um eine weitere Freisetzung in die Umwelt zu vermeiden (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN 2000). Zusätzlich zur EG-WRRL wurde den Mitgliedsstaaten mit der GWTR die Vorgabe gemacht, Schwellenwerte für Cadmium im Grundwasser abzuleiten (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN 2006). Jeder Mitgliedstaat hat ein eigenes Verfahren zur Bestimmung dieser Schwellenwerte entwickelt, so dass europaweit derzeit Cadmiumwerte zwischen 0,08 µg/L und 27 µg/L gültig sind. Dänemark, Estland, Frankreich, Griechenland, Malta, Portugal, Slowenien und Ungarn vertreten hingegen die Meinung, dass

Cadmium kein Risiko darstellt und haben darum keinen Cadmium-Schwellenwert abgeleitet (EUROPÄISCHE KOMMISSION 2010). Der Schwellenwert der Weltgesundheitsorganisation (WHO) für Cadmium im Trinkwasser liegt bei 3 µg/L (WHO 2011). Die Umweltqualitätsnorm für Cadmium im Grundwasser beträgt z. B. in Dänemark 0,5 µg/L, und in Japan (UNEP 2010) bzw. in China (Li et al. 2017) jeweils 10 µg/L. Diese vergleichsweise große Bandbreite für Schwellenwerte eines Parameters ist darauf zurückzuführen, dass z. B. die europäischen Regelwerke den Mitgliedstaaten sehr viel Interpretationsspielraum bei der Umsetzung der jeweiligen Richtlinien bieten. So leitet die WHO ihren Wert nach humantoxikologischen Kriterien vor dem Hintergrund der Trinkwassernutzung ab, während Deutschland beispielsweise auch ökotoxikologische Wirkungen mit einbezieht und den sensibelsten Rezeptor für ausschlaggebend erachtet (BMJ 2017).

Bisherige Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Vorkommen und Verhalten von Cadmium mit Bezug auf toxikologische Fragestellungen (z. B. HAJEB et al. 2014), landwirtschaftliche Aspekte (z. B. BIGALKE et al. 2017, GRANT 2011, HOLMGREN et al. 1993), Pflanzenverfügbarkeit (z. B. CARRILLO-GONZALEZ et al. 2006, WANG et al. 2010) oder Sanierungsmöglichkeiten (z. B. ZWONITZER, PIERZYNSKI & HETTIARACHCHI 2003). Die meisten dieser Studien bezogen

sich dabei auf spezielle Probleme, wie etwa lokale Fragestellungen (z. B. KARAK et al. 2015, KOZYATNYK et al. 2016), Probleme mit Verunreinigungen (z. B. AKBAR et al. 2006; CHRISTENSEN, JENSEN & CHRISTENSEN 1996; KJELDEN et al. 2002) oder das Verhalten von Cadmium mit anderen Stoffen (z. B. BUERGE-WEIRICH et al. 2002, WANG & XING 2002). Bisherige Daten zum hydrochemischen Verhalten von Cadmium stammen aus der Modellierung sowie aus Laborversuchen (z. B. AHMED, CROUT & YOUNG 2008; KRISHNAMURTI & NAIDU 2003; OZVERDI & ERDEM 2006). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Verhalten von Cadmium in aquatischen Systemen komplexer Natur ist (z. B. HEM 1972, LOGANATHAN et al. 2012, SMOLDERS & MERTENS 2013).

1.4.2. Einträge, Vorkommen und Verbreitung

Einen Überblick der möglichen Quellen und Prozesse, die in der Summe gemessene Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser ergeben können, gibt Abbildung 5. Dort sind jeweils die Quellen und die Einflüsse in oberirdische und unterirdische sowie in natürliche und anthropogene Faktoren unterteilt.

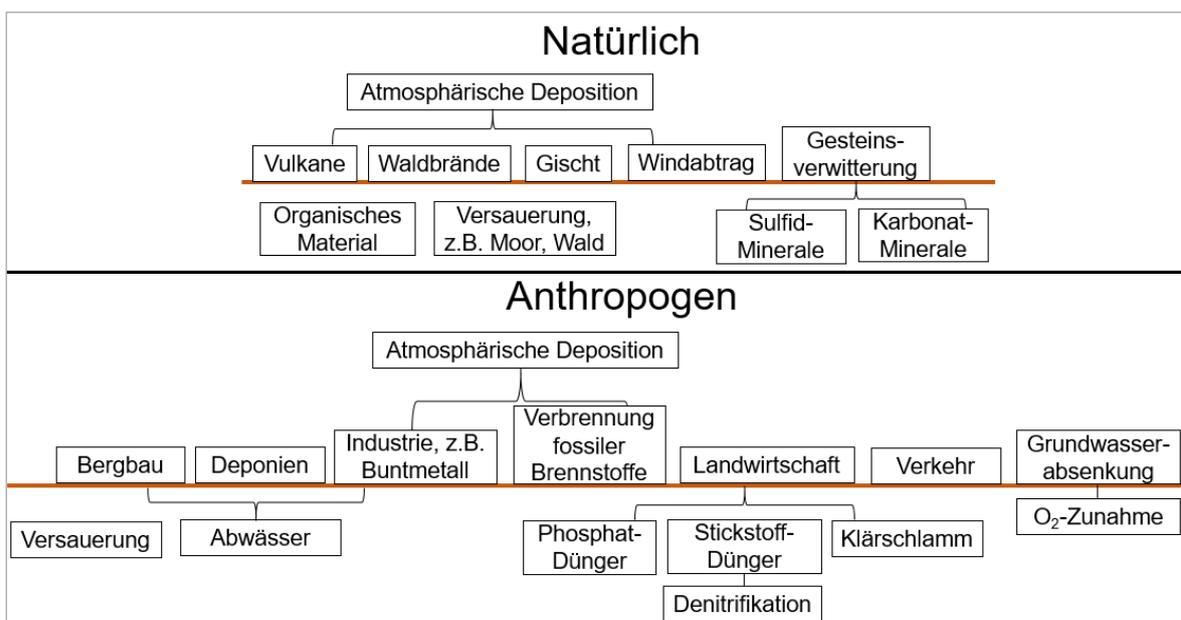


Abb. 5: Schema der natürlichen und anthropogenen Cadmiumeinträge bzw. Einflüsse auf die Cadmiummobilisierung.

Der durchschnittliche Cadmiumgehalt der Erdkruste beträgt 0,2 mg/kg (GONG, ROSE & SUHR 1977). In den Böden Europas und der USA tritt Cadmium in natürlichen Konzentrationen von 0,1 bis 1,0 mg/kg auf (SMITH et al. 2014, SMOLDERS & MERTENS 2013, TAYLOR et al. 2016). Die durchschnittlichen Cadmiumkonzentrationen im Boden betragen z. B. in Australien 0,01 mg/kg, in Brasilien 0,18 µg/kg und weltweit 0,36 mg/kg (TAYLOR et al. 2016). Für Deutschland wurden Hintergrundwerte als repräsentative Gehalte für Cadmium in Böden abgeleitet, und zwar abhängig von Bodenhorizont, Nutzung und Gesteinsart. Die Werte liegen zwischen 0,06 mg/kg in sandigen Unterböden und 1,8 mg/kg an Moorstandorten (LABO 2017). In kontaminierten Böden können Cadmiumgehalte mehr als 10 mg/kg betragen (s. Anh. 1). Durch Verwitterung cadmiumhaltiger Gesteine können ebenfalls erhöhte Konzentrationen in Boden und Grundwasser verursacht werden (LIU et al. 2017). Die Umweltqualitätsnorm für Cadmium in Böden unterscheidet sich, vergleichbar mit der Situation für Cadmium im Grundwasser (s. Kap. 1.4.1), zwischen den Staaten teils erheblich. So beträgt sie 0,15 mg/kg in Thailand, 2,0 mg/kg in Australien, 37 mg/kg in den USA und 150 mg/kg in Japan (CHEN et al. 2018).

Die Cadmiumkonzentration im Sickerwasser beträgt meist bis zu 5 µg/L (SMOLDERS & MERTENS 2013) und im Grundwasser bis zu 1 µg/L (NASEEM et al. 2014). Bei der Verwitterung sulfidhaltiger jurassischer Sedimentgesteine werden in Pakistan Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser von bis zu 27 µg/L erreicht (NASEEM et al. 2014). In Deutschland liegen die Hintergrundwerte für Cadmium im Grundwasser zwischen 0,11 µg/L an landwirtschaftlichen Standorten unter Löss und 2,7 µg/L an sandigen Waldstandorten. Es handelt sich dabei um keine direkten Cadmumeinträge, sondern um Mobilisierung durch Säureeintrag (DUIJNISVELD et al. 2008). Bezogen auf die stratigraphische Einheit wurden Hintergrundwerte für Cadmium von unter 0,1 µg/L für Grundwasserleiter der Trias und des Juras sowie über 1 µg/L in Grundwasserleitern der Kreide und des Tertiärs abgeleitet (BGR 2014). NEUMAYER & MATTHESS (1977) berichten von natürlich bedingten Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser Norddeutschlands von 2 µg/L in pleistozänen glazifluviatilen Sedimenten und bis zu 20 µg/L in holozänen Sanden unter Marschböden.

Straßenverkehr kann zu erhöhten Cadmiumkonzentrationen in der Umwelt führen. Sickerwasser, das von Standorten an Autobahnen in Norddeutschland stammt, weist Cadmiumkonzentrationen von bis zu 27,8 µg/L auf. Im angeschlossenen Grundwasser konnten Cadmiumkonzentrationen bis 2,34 µg/L gemessen werden, wobei die Konzentrationen mit zunehmenden pH-Werten und Entfernungen deutlich abnahmen (WESOLEK & KOCHER 2002). Eine Studie in Nordrhein-Westfalen hat ergeben, dass Cadmiumkonzentrationen im Dachabfluss bis zu 32 µg/L betragen können, wobei ein Schwerpunkt auf Dächern aus Kupferblech liegt (HILLER, WINZIG & DORNAUF 2001). In den USA wurden im Einflussbereich von Deponien Cadmiumkonzentrationen von bis zu 6.000 µg/L im Grundwasser nachgewiesen (ATSDR 2012). Deshalb können erhöhte Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser das Ergebnis sowohl von natürlichen als auch von anthropogenen Einflüssen sein.

Cadmium tritt natürlich in verschiedenen Mineralen in Boden und Grundwasserleitern auf, bei deren Verwitterung Cadmium freigesetzt werden kann. Auch der Einsatz von mineralischen Phosphatdüngern (P-Dünger), die Cadmium als Bestandteil aufweisen, ist als Cadmiumquelle bekannt (BIGALKE et al. 2017, GRANT 2011, TAYLOR et al. 2016). Des Weiteren wird Cadmium durch Verbrennungsprozesse, aus Deponien und durch Bergbau freigesetzt (z. B. ATSDR 2012, HAMMONS et al. 1978, KHAN et al. 2017, PACYNA & PACYNA 2001, UNEP 2010). Quellen für Cadmium können lokal oder diffus sein. Lokale Quellen wie Bergbau (z. B. MERKEL & SPERLING 1998), Industriestandorte (z. B. CLOQUET et al. 2006) oder aufgegebene Lagerstätten (z. B. MONNA et al. 2000) führen zu erhöhten Cadmiumkonzentrationen. Großflächige Ausbringung, etwa durch atmosphärische Emissionen (ATSDR 2012, KNAPPE et al. 2008, SCHÜTZE et al. 2003, SPRYNSKY et al. 2011, UNEP 2010), Verrieselung von Klärschlamm oder Düngung (MERKEL & SPERLING 1998), verursacht als diffuse Quelle eine weite Verbreitung von Cadmium in der Umwelt. Neben P-Düngern stellen Verbrennungsemissionen, Klärschlamm, Deponien, Altlasten, Verkehr, Metallindustrie, Bergbau und Leckagen bedeutende anthropogene Cadmiumquellen dar (BIGALKE et al. 2017, MERKEL & SPERLING 1998, MIRLEAN & ROISENBERG 2006, SPRYNSKY et al. 2011). Die weltweit wichtigste Cadmiumnutzung

ist die Produktion von Nickel-Cadmium-Batterien (KHAN et al. 2017, UNEP 2010). Weitere Erzeugnisse sind Pigmente, Überzüge, Kunststoffstabilisatoren (PVC) und Legierungen (ATSDR 2012). Dokumentierte Fälle anthropogener erhöhter Cadmiumkonzentrationen im Boden bzw. Grundwasser sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Der Anteil am gesamten Cadmиеintrag in die Umwelt in Westeuropa kann bis zu 58 % für P-Dünger, bis zu 41 % für atmosphärische Deposition und bis zu 5 % für Klärschlamm betragen (SIX & SMOLDERS 2014). Andere Studien benennen die Deposition anthropogener Cadmiumemissionen, etwa durch Verbrennungsprozesse, als Haupteintrag für Cadmium in das Grundwasser. Cadmium kann Calcium aufgrund des ähnlichen Ionenradius in verschiedenen Mineralen ersetzen (THORNTON 1986) oder tritt als Verunreinigung in Mineralen auf, besonders bei solchen, die erhöhte Gehalte an den Elementen Eisen, Zink, Blei, und Kobalt aufweisen (MERKEL & SPERLING 1998, WILKIN 2007). Sulfidminerale wie z. B. Pyrit (FeS_2) sind wesentliche Bestandteile reduzierter Systeme und damit wichtige Quellen und Senken für Cadmium (BOSTICK, FENDORF & FENDORF 2000). Pyrit kann demnach bis zu 52 mg/kg Cadmium aufweisen (ABRAITIS, PATTRICK & VAUGHAN 2004). Cadmium kann auch in anderen Eisenmineralen, z. B. Oxiden und Hydroxiden, angereichert werden (ANDERSON & CHRISTENSEN 1988). Da Cadmium leicht zu mobilisieren ist, etwa durch Verdrängung von Sorptionsplätzen, stellt der Boden keine permanente Senke für Cadmium dar, sondern einen temporären Speicher (CHRISTENSEN 1984), so dass das Cadmium gut in das Grundwasser verlagert werden kann.

Da Deutschland über keine eigenen Phosphatlagerstätten verfügt, wird Phosphat importiert, welches, je nach Herkunftsland, unterschiedliche Cadmiumkonzentrationen aufweist (Abb. 6). Demnach ergeben sich für in Deutschland ausgebrachte Phosphatdünger mittlere Cadmiumgehalte von 60 bis 70 mg/kg Phosphat (DITTRICH & KLOSE 2008), wobei im Mittel Mehrnährstoffdünger (NPK-Dünger) 16 bis 25 mg Cadmium/kg P_2O_5 und Superphosphate 100 mg Cadmium/kg P_2O_5 aufweisen (KRATZ, SCHICK & SCHNUG 2016). Auch andere Dünger, wie z. B. Kalkdünger (max. 12 mg/kg), Klärschlamm (3,9 mg/kg) oder Rindenumus (2,4 mg/kg) können erhöhte Cadmiumgehalte aufweisen. Im Gegensatz dazu sind die Cadmiumgehalte in Stickstoff-, Kali-, organischem Dünger und Gärückständen kleiner als 0,9 mg/kg (DITTRICH & KLOSE 2008).

Phosphatdünger haben im Durchschnitt 77 mg Cadmium/kg P_2O_5 in den östlichen Mittelmeerlandern (AZZI et al. 2017), 36 mg Cadmium/kg P_2O_5 in Europa (SIX & SMOLDERS 2014) und 60 mg Cadmium/kg P_2O_5 in Deutschland (SCHÜTZE et al. 2003). In Europa beträgt der durchschnittliche Einsatz von Phosphat 43 kg/(ha*a) (GRANT 2011). Im Gegensatz zu Böden in Osteuropa weisen landwirtschaftlich genutzte Böden in Westeuropa signifikant erhöhte Cadmiumgehalte auf (TOTH et al. 2016). Der Grund dafür ist die unterschiedliche Herkunft der für die Phosphatdünger verwendeten Rohphosphate. Während in Osteuropa überwiegend magmatisches Phosphatgestein der russischen Halbinsel Kola verwendet wird, ist Marokko der Hauptlieferant für westeuropäische Phosphatdünger, welche deutlich höhere Cadmiumgehalte weisen (Abb. 6).

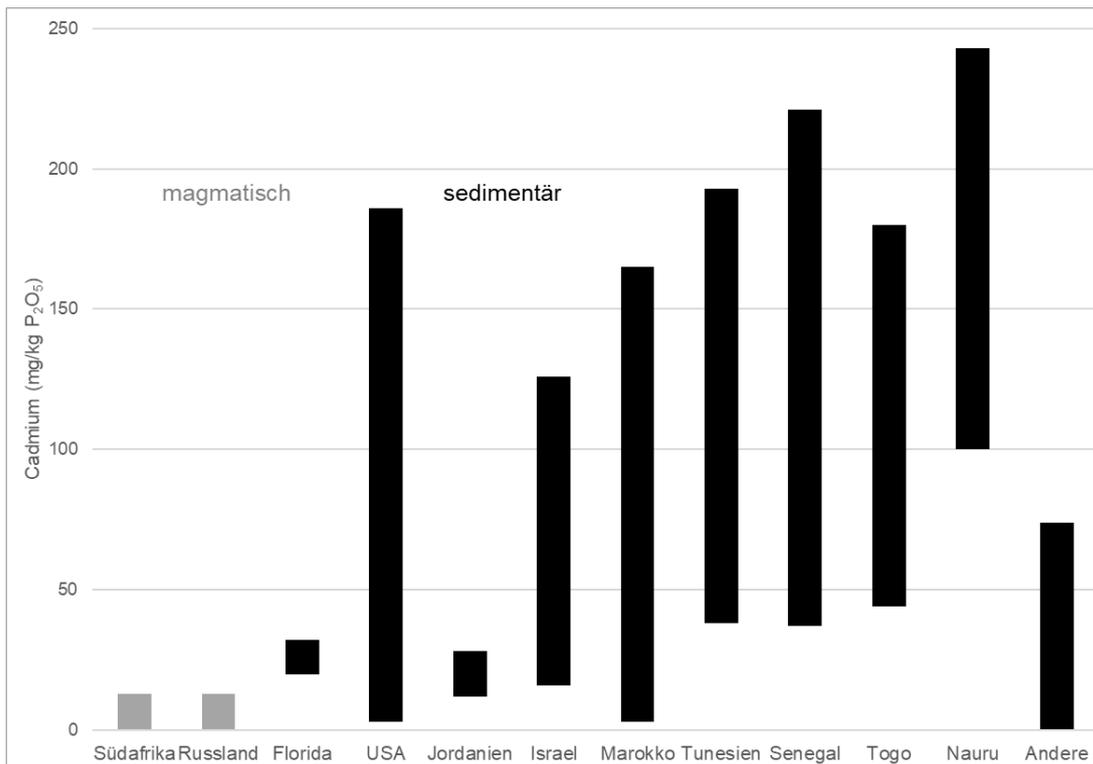


Abb. 6: Cadmiumgehalte in Rohphosphaten, unterschieden nach Herkunftsland (CARRILLO-GONZALEZ et al. 2006; DITTRICH & KLOSE 2008; KHARIKOV & SMETANA 2000; MAR & OKAZAKI 2012; OOSTERHUIS, BROUER & WIJNANTS 2000; ROBERTS 2014).

Anthropogene Cadmiumemissionen stammen aus der Buntmetallindustrie, Verbrennung fossiler Brennstoffe, Phosphatdüngerproduktion, Eisen-, Stahl und Zementherstellung, Straßenstaub, sowie aus der Verbrennung von Müll und Klärschlamm (ATSDR 2012, MERKEL & SPERLING 1998, PACYNA & PACYNA 2001, UNEP 2010). Nach SIX & SMOLDERS (2014) werden im Schnitt 1,3 g/(ha*a) an Cadmium in die Böden Europas eingetragen. Aufgrund verbesserter Abgas- und Abwasserreinigung haben sich die anthropogenen Cadmiumemissionen in den letzten 50 Jahren um 90 % verringert (ATSDR 2012, SMOLDERS & MERTENS 2013). Die europaweit durchschnittliche Cadmiumverlagerung ins Grundwasser beträgt demgegenüber 2,6 g/(ha*a). Die Differenz zwischen Eintrag und Austrag ist durch die Freisetzung von Cadmium zu erklären, das in der Vergangenheit im Boden angereichert wurde (SIX & SMOLDERS

2014). Mit zunehmender Entfernung zu anthropogenen Quellen sinkt die Depositionsrates auf unter 0,05 g/(ha*a) im arktischen Ozean (OSPAR 2008). Bedeutende Quellen natürlicher Cadmiumfreisetzung sind Gesteinsverwitterung in das Sicker- und Grundwasser, Winderosion von Bodenpartikeln, z. B. in Wüsten, Gischt, Waldbrände, Vulkanausbrüche, biogenes Material und Hydrothermalquellen (ATSDR 2012, RICHARDSON et al. 2001, UNEP 2010).

Die gesamte Cadmiumdeposition in Deutschland betrug 2014 12,8 t, wovon 39 % anthropogener Herkunft aus dem Inland waren (ILYIN et al. 2016). Im ländlich geprägten Süddeutschland betrug die atmosphärische Deposition weniger als 0,25 g/(ha*a), wohingegen im Ruhrgebiet Werte bis zu 1,4 g/(ha*a) erreicht wurden (s. Abb. 7 und ILYIN et al. 2016).

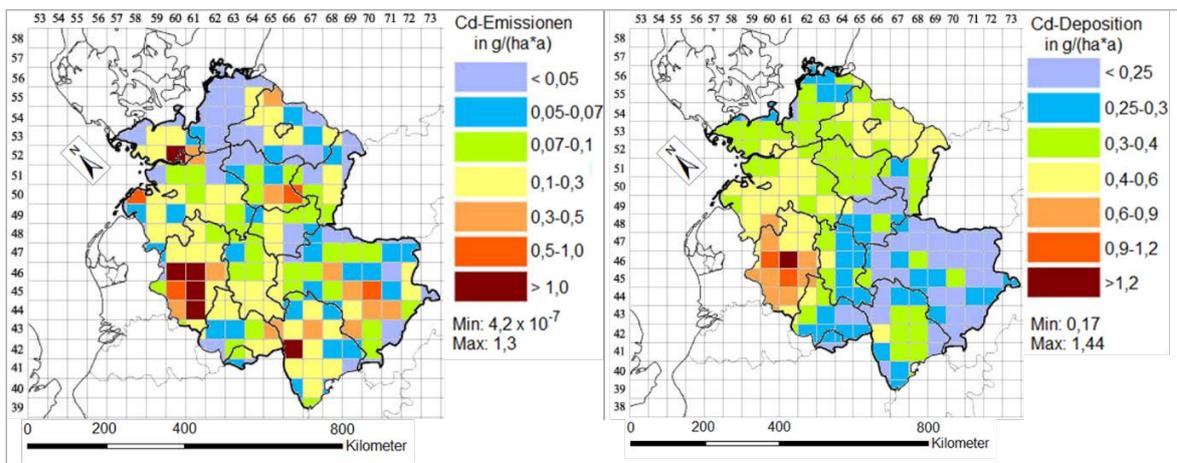


Abb. 7: Jährliche anthropogene Emissionen (links) und jährliche gesamte Deposition (rechts) für Cadmium in Deutschland im Jahr 2014 (ILYIN et al. 2016, verändert).

1.5. Ableitung von Szenarien für den möglichen Eintrag von Cadmium in das oberflächennahe Grundwasser in Niedersachsen

Ursachenforschung bei komplexen Prozessketten erfordert ein Monitoring aller beteiligten Umweltkompartimente. Daher werden in dieser Studie Analysen der Deposition, möglicher Emissionen aus Prozessen, Düngemitteln, Bodenhorizonten und Grundwasser in verschiedenen Redoxzonen betrachtet, soweit sie vorliegen. Die betrachteten Monitoringprogramme reichen teilweise Dekaden zurück, wurden für allgemeinere Fragestellungen entwickelt und betrieben und nicht explizit zur Erklärung der Konzentrationen des Spurenelements Cadmium im Grundwasser. Für die Beantwortung dieser sehr speziellen Frage wäre eine hohe räumliche und zeitliche Auflösung notwendig, die die bestehenden Datensätze nur teilweise aufweisen. Diese Studie betrachtet daher unterschiedliche Szenarien zur Erklärung der Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser, deren Haltbarkeit geprüft wird. Durch den Abgleich mit den Werten aus den Monitoringprogrammen lassen sich Plausibilitäten prüfen.

Es ergeben sich drei mögliche Szenarien, die zu erhöhten Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser Niedersachsens führen (Abb. 8):

Szenario I: Geogener Ursprung, natürliche Mobilisierung

Cadmium liegt geogen im Boden und Grundwasserleiter vor, und die gemessenen Konzentrationen im Grundwasser sind das Ergebnis natürlicher Prozesse, wie etwa Pyritverwitterung, ein wechselndes Redoxmilieu sowie der Freisetzung durch Versauerung als Folge von Säureeinträgen aus Mooren oder Wald.

Szenario II: Geogener Ursprung, anthropogen induzierte Mobilisierung

Cadmium ist geogener Herkunft, jedoch ist die Freisetzung durch anthropogene Einflüsse bedingt. Dies könnte durch den Eingriff in den Wasserhaushalt geschehen, z. B. durch Wasserförderung, was zu einer Oxidation durch das Absenken des Grundwassers führen kann oder zum Salzwasseraufstieg, wodurch die Bildung stabiler Chloridkomplexe die Mobilität des Cadmiums erhöhen kann. Ebenso können künstliche Säureeinträge zur Versauerung im Grundwasser führen und Cadmium mobilisieren. Ein weiterer bedeutender Einfluss ist die landwirtschaftliche Nutzung, bei der Nitrat ins Grundwasser gelangen kann. Bei der folgenden Denitrifikation im Grundwasserleiter werden Pyrit oder organische Substanz zersetzt. Cadmium kann in diesen gebunden sein und wird dadurch ebenfalls freigesetzt. Daneben gelangen auch andere Substanzen in den Untergrund, die als

Konkurrenten um Sorptionsplätze die Cadmiumfreisetzung fördern oder als Liganden dessen Mobilität erhöhen. Ähnliche Prozesse sind auch bei Deponiesickerwässern oder dem Einsatz von Streusalz zu erwarten.

Szenario III: Anthropogener Eintrag

Das Cadmium wird anthropogen eingetragen. Wesentliche Quellen dafür können Phosphatdünger, atmosphärische Deposition, Abwässer oder Bergbau sein (s. Kap. 1.4.2).

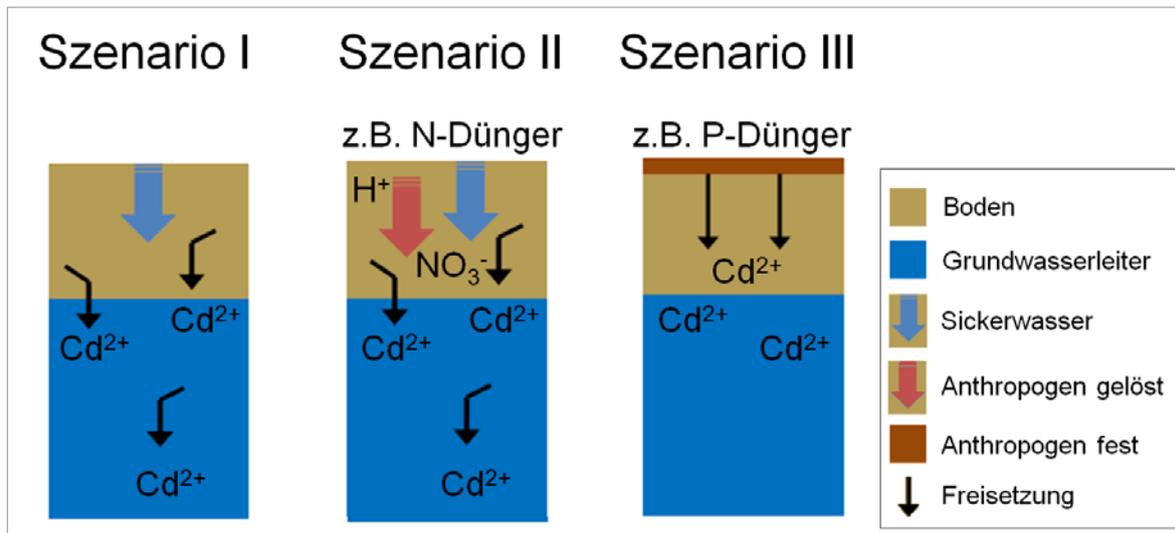


Abb. 8: Szenarien der Cadmiumfreisetzung bzw. des -eintrags.

2. Methoden

2.1. Datenerfassung und -aufbereitung

Das Schema der Datenerfassung und -aufbereitung ist Abbildung 9 zu entnehmen. Grundwasseranalysen aus Niedersachsen wurden bereitgestellt durch das LBEG, den NLWKN (NLWKN 2014) und die Landeshauptstadt Hannover sowie aus Bremen durch den Senator für Umwelt, Bau und Verkehr (SUBV). Die Analysen stammten dabei aus verschiedenen Grundwassermessnetzen und -programmen.

Die Grundwasseranalysen stammten aus verschiedenen Labordatenbanken (Abb. 9) und hatten folgende Parameter:

- Vor-Ort-Parameter: pH-Wert, Redoxpotenzial (Eh), Sauerstoff (O_2), elektrische Leitfähigkeit (LF), Temperatur,

- Hauptparameter: Na, K, Ca, Mg, SO_4 , Cl, HCO_3 , NO_3 ,
- weitere Parameter: NH_4 , Fe, Mn, NO_2 , Exzess- N_2 , PO_4 , N_2 , CO_2 , C, wenn verfügbar, gelöster anorganischer Kohlenstoff (DIC), gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), partikulärer organischer Kohlenstoff (POC), gesamter anorganischer Kohlenstoff (TIC), gesamter organischer Kohlenstoff (TOC), As, B, SiO_2 , Ba, Se, Br, F, CH_4 ,
- Spurenelemente: Ag, Al, Bi, Cadmium, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, U, V, Zn,
- Indikatoren für anthropogene Beeinflussung: AOX, Tri- und Tetrachlorethen, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), exemplarische Pestizide (Atrazin, Bentazon, 2,6-Dichlorobenzamid, Desethylatrazin und Glyphosat).

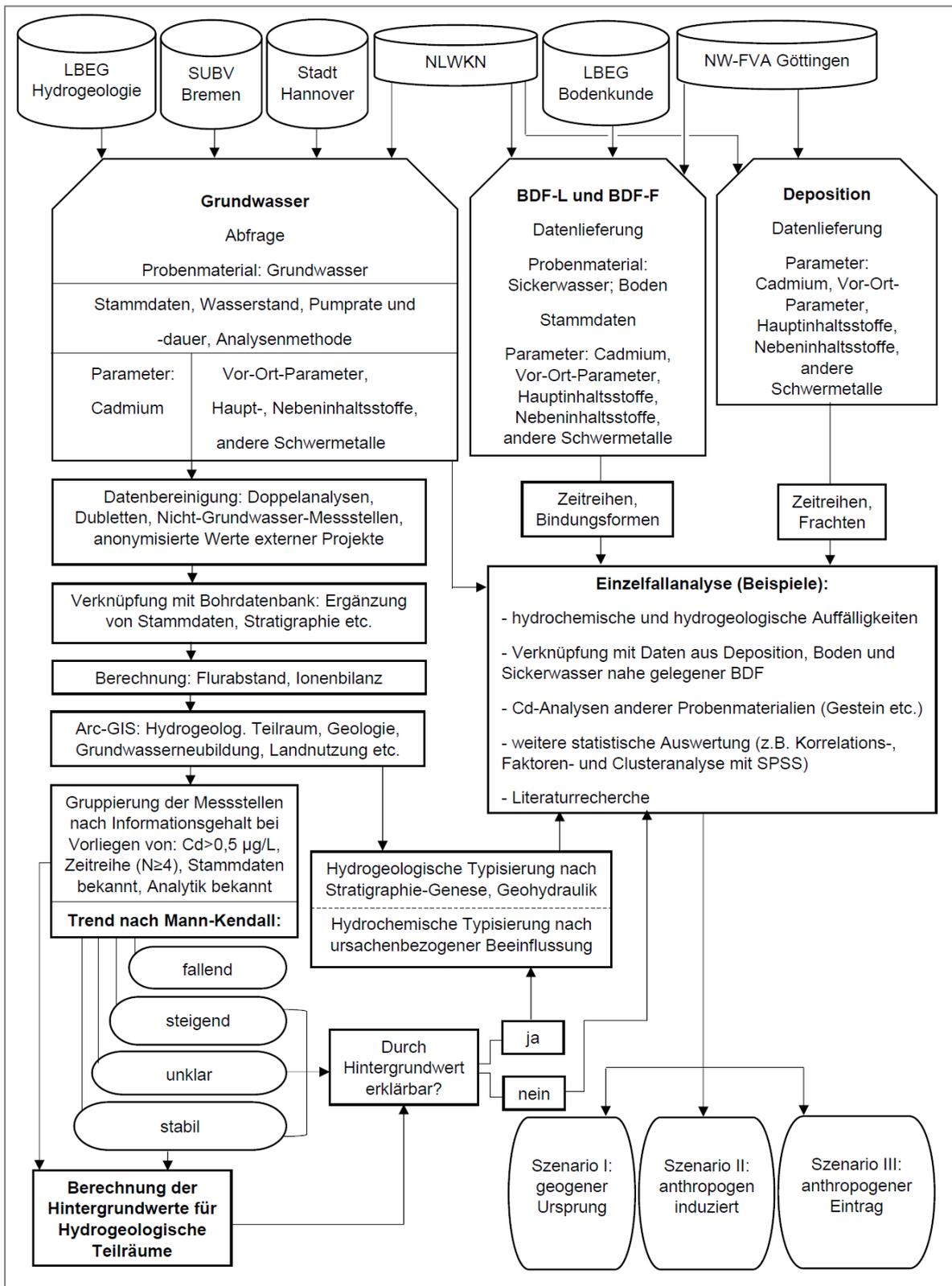


Abb. 9: Schema der Datenerfassung und -aufbereitung.

Zur Qualitätssicherung wurde für jede Grundwasseranalyse die Ionenbilanz nach DVWK (1999) berechnet. Zusätzlich zu den hydrochemischen Daten wurden auch die Stammdaten (Koordinaten, Filtertiefe usw.) und der Wasserstand der Grundwassermessstellen abgefragt.

Neben den Grundwasseranalysen wurden ebenfalls Daten verwendet, die mögliche Cadmumeinträge und Prozesse der Freisetzung erklären sollten. Daher wurden auch Daten zu Bodengehalten von Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF) in diese Studie aufgenommen. Die Analysen von landwirtschaftlich genutzten BDF (BDF-L) stammten vom LBEG sowie vom NLWKN, und Daten von Forst-BDF (BDF-F) wurden von der Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt (NW-FVA) Göttingen geliefert (Abb. 9). An so genannten Intensiv-BDF (BDF-I) werden zudem regelmäßig das Sickerwasser und teilweise auch die atmosphärische Deposition beprobt und analysiert (HÖPER & MEESENBURG 2012).

Die Grundwasseranalysen wurden vor der Auswertung so aufbereitet, dass im Datensatz keine doppelten Analysen derselben Grundwasserprobe oder dieselben Analysen mehrfach vorlagen (Dubletten). Doppelte Analysen lagen meist dann vor, wenn die Analyse einer Grundwasserprobe für die Hauptparameter mit der ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) und für die Spurenelemente mit der ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) durchgeführt wurde. In solchen Fällen wurden aufgrund der geringeren Bestimmungsgrenzen nur die Cadmiumanalysen der ICP-MS berücksichtigt. Dazu war es notwendig, die Messstellen einheitlich zu benennen, da die jeweiligen Datensätze unterschiedliche Bezeichnungen aufwiesen. Deshalb wurden als Bezeichnung, wenn möglich, der Messstellenname, der niedersachsenweit gültige Bohrungsschlüssel (BID) und, soweit vorhanden, die Messstellennummer des NLWKN bzw. der Stadt Hannover verwendet.

Analysen von Proben aus Hochbehältern, Talsperren oder Rohmischwässern aus Zapfhähnen wurden nicht berücksichtigt. Ebenso wurden anonymisierte Werte externer Projekte entfernt. Dieser Datensatz der NIBIS®-Labordatenbank wurde mit der Bohrdatenbank des LBEG verknüpft, um zu den Grundwassermessstellen weitere Informationen zu erhalten, z. B. die stratigraphische Einheit des Grundwasserleiters in der Filtertiefe unter Geländeoberkante (GOK), Auftraggeber, Baujahr, Ausbau und Wasserstand in der Messstelle. Danach wurde der Datensatz mit eigenen Berechnungen, z. B. des Flurabstandes, ergänzt.

Über das Verknüpfen mit Informationen von topografischen, geologischen und hydrogeologischen Karten wurde der Datensatz mit weiteren Attributen ergänzt, z. B. Landnutzung, geologische Einheit, Schutzpotenzial, Grundwasseroberfläche und -neubildung. Diese Informationen flossen in die Bewertung der Grundwasseranalysen ein.

Im Folgenden durchlief der Datensatz mehrere Auswertungen (Abb. 9). Mit dem Tendenztest nach Mann-Kendall (CONNOR, FARHAT & VANDERFORD 2012) wurde der Trend der zeitlichen Entwicklung an den Messstellen analysiert (Kap. 2.2.1). Dabei wurde geprüft, ob die zeitliche Entwicklung der Cadmiumkonzentrationen einen signifikanten Verlauf aufwies. Danach wurden Hintergrundwerte für Cadmium im Grundwasser berechnet (Kap. 2.2.2). Beides ging in die hydrochemische Typisierung der Grundwasseranalysen ein (Abb. 10 und Kap. 2.2.3). Zum Schluss erfolgte eine Einzelfallanalyse auffälliger Messstellen, wozu auch die Erkenntnisse aus Daten der BDF (Kap. 2.2.4) berücksichtigt wurden. Damit konnten die einzelnen Cadmiumanalysen einem der drei Szenarien (Kap. 1.5) zugeordnet werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen an den Datensatz bei der Auswertung wurden jeweils separate Teile ausgewählt und analysiert. Die Abbildung 10 stellt schematisch dar, welche Teile mit welcher Einschränkung für diese Analysen verwendet wurden. Die zuletzt gemessenen Analysen umfassen den Zeitraum 1976 bis 2015, wobei zwei Drittel der Analysen jünger als 2005 und 92 % jünger als 1990 sind.

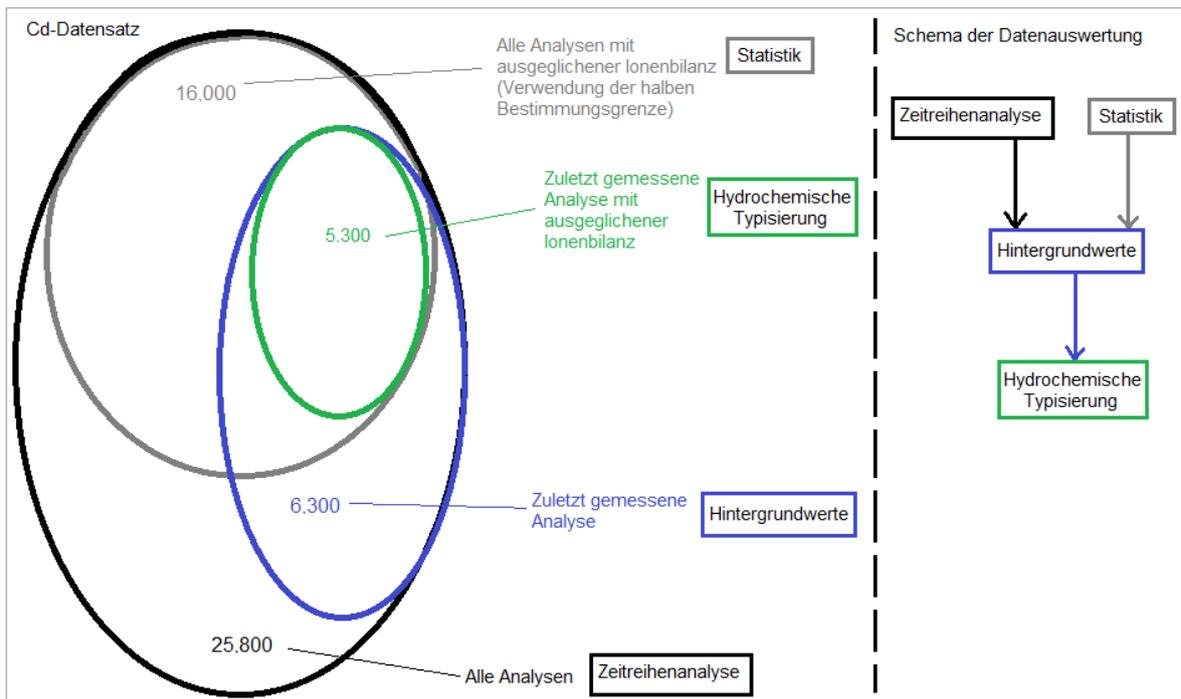


Abb. 10: Verwendung des Cadmiumdatensatzes und Schema der Datenauswertung. Links sind der Umfang und die Schnittmengen der jeweils verwendeten Teile des Datensatzes dargestellt. Rechts ist abgebildet, wie die Zeitreihenanalyse (Kap. 2.2.1) mit der Statistik (Kap. 2.2.2) in die Berechnung der Hintergrundwerte (Kap. 2.2.2) und diese in die hydrochemische Typisierung (Kap. 2.2.3) eingehen.

2.2. Datenauswertung

2.2.1. Zeitreihen

An Grundwassermessstellen mit mindestens vier Cadmiumanalysen mit wenigstens einem Cadmiumwert $>0,5 \mu\text{g/L}$ wurden diese als Zeitreihen angesehen und deren Trendverlauf untersucht. Dafür wurde der Mann-Kendall-Test nach CONNOR, FARHAT & VANDERFORD (2012) verwendet (vgl. BMJ 2017). Aus der weiteren Auswertung wurden solche Messstellen entfernt, die nur vereinzelte oder nicht plausible erhöhte Cadmiumkonzentrationen aufwiesen. Im nächsten Schritt wurden die absoluten Cadmiumkonzentrationen an den Zeitreihenmessstellen entsprechend der Lage in den Teilräumen relativ zu den jeweiligen Hintergrundwerten betrachtet, die im folgenden Kapitel erläutert werden. Damit wurden Messstellen identifiziert, deren Cadmiumkonzentrationen oberhalb des natürlicherweise zu erwartenden Niveaus lagen (Abb. 22).

2.2.2. Hintergrundwerte

Für die weitere Einschätzung der gemessenen Cadmiumkonzentrationen ist eine Trennung des geogenen vom anthropogen beeinflussten Datenanteil wichtig (Abb. 11). Dazu gab es in den vergangenen Jahren verschiedene statistische Ansätze. KUNKEL et al. (2004) unterzogen im einem deutschlandweiten Programm Messwerte einer sogenannten Komponentenseparation, so dass über deren Darstellung im Histogramm der anthropogene Anteil vom geogenen Hintergrund des Grundwassers abgetrennt wird. Für das Norddeutsche Flachland wurden mit diesem Verfahren, tiefenabhängig und bezogen auf hydrogeologische Bezugseinheiten, Hintergrundwerte für ca. 40 Parameter abgeleitet.

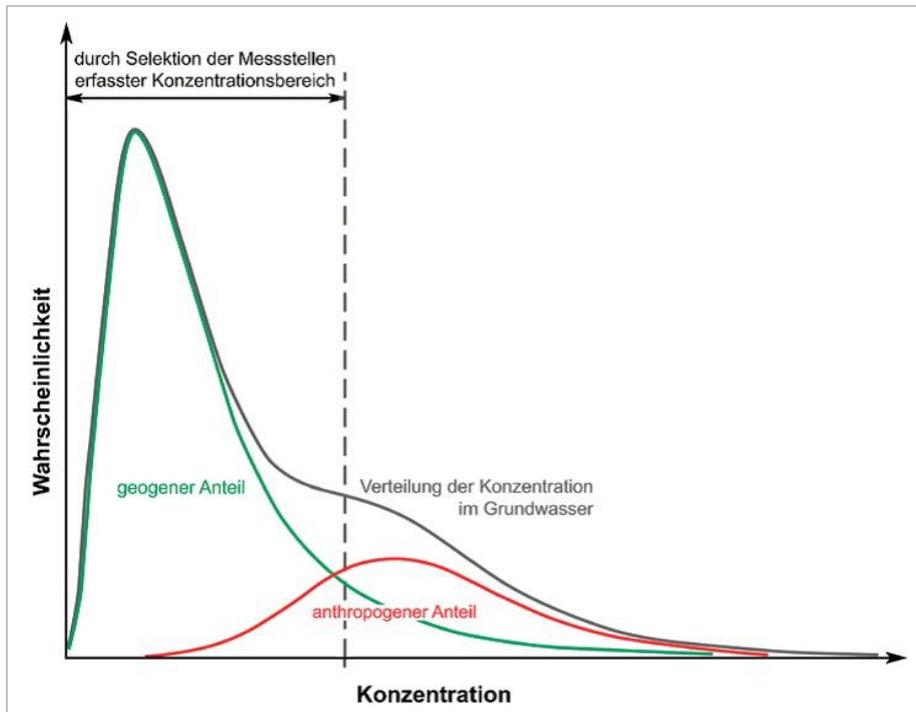


Abb. 11: Überlagerung einer geogenen und einer anthropogenen Komponente in der Konzentrationsverteilung eines Spurenelements im Grundwasser (PLUM et al. 2009).

Für die Berechnung der Hintergrundwerte für Cadmium im Grundwasser wurde das statistische Verfahren des Wahrscheinlichkeitsnetzes entsprechend WAGNER et al. (2011) verwendet. Als Grundlage wurde die jeweils zuletzt gemessene Analyse jeder Messstelle berücksichtigt. Somit war eine alternative Mittelwertbildung aller Messwerte einer Messstelle nicht nötig, und es konnte die jeweils aktuellste Analytik mit möglichst kleiner Bestimmungsgrenze vorausgesetzt werden. Diese entwickelte sich von „Cadmium < 1.000 µg/L“ im Jahr 1978 bis zu „Cadmium < 0,002 µg/L“ für Analysen seit 1995.

Neben den Messstellen mit weniger als vier Cadmiumanalysen sind nur solche Zeitreihenmessstellen in die Ableitung von Hintergrundwerten eingegangen, die als Ergebnis des Trendtests als Verlauf „gleichbleibend“ aufwiesen. Zudem wurden nur Analysen berücksichtigt, bei denen die Bestimmungsgrenze <1 µg/L Cadmium betrug.

Die Voraussetzung für die Berechnung eines Hintergrundwertes ist eine Mindestzahl von zehn Werten oberhalb der Bestimmungsgrenze

pro Datensatz. Die Daten wurden nach Möglichkeit entsprechend ihrer geographischen Lage im jeweiligen Hydrogeologischen Teilraum zu Bezugseinheiten für die Ermittlung der geogenen Hintergrundwerte zusammengefasst. Lagen nicht genug Daten vor (mindestens zehn Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze), wurden geologisch ähnliche Teilräume zusammengefasst bewertet. Das geschah über zwei verschiedene Ansätze. Im ersten Fall wurden stratigraphisch-genetische Eigenschaften der Teilräume untersucht und ähnliche Teilräume zusammengefasst, vergleichbar mit der Abgrenzung geologischer Einheiten durch die Staatlichen Geologischen Dienste (WAGNER et al. 2011), nur auf einen größeren Maßstab bezogen. Dadurch wurden z. B. die Rehburger Endmoränen, die einzeln jeweils nur wenige Analysen aufwiesen, gemeinsam ausgewertet.

Im zweiten Fall wurden Teilräume über ihre hydrochemisch-statistischen Charakteristika zusammengefasst. Dazu wurden alle plausiblen Grundwasseranalysen mit dem Statistikprogramm SPSS von IBM (2016) ausgewertet. Das bedeutet, dass Analysen mit einem Ionenbilanzfehler >10 %, entsprechend KÖLLE (2010), für

die statistische Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Als Vorbereitung wurden Analysen mit der Angabe „kleiner Bestimmungsgrenze“ als halber Wert der jeweiligen Bestimmungsgrenze betrachtet (SHAND & EDMUNDS 2008). Für die statistische Analyse wurden nur solche Fälle berücksichtigt, bei denen die Bestimmungsgrenze der Cadmiumanalysen $< 1 \mu\text{g/L}$ lag, da andernfalls durch das Umformen in den halben Wert der Bestimmungsgrenze künstliche Cadmiumkonzentrationen $> \text{GFS}$ erzeugt worden wären. Die Werte wurden anschließend logarithmiert, standardisiert (z-Transformation; REIMANN, FILZMOSER & GARRETT 2002) und entsprechend der Teilräume gruppiert. Nach Entfernen von Extremwerten (Werte \geq dreifacher Interquartilsabstand über dem 75. Perzentil, be-

schrieben in LABO 2017) innerhalb der Analysen eines Teilraumes wurde eine Diskriminanzanalyse durchgeführt. Dabei wurden die hydrochemischen Eigenschaften der Grundwasseranalysen innerhalb der Teilräume miteinander verglichen, so dass hydrochemisch ähnliche Teilräume für die Berechnung des Hintergrundwertes identifiziert werden konnten.

Mithilfe des Wahrscheinlichkeitsnetzes konnten innerhalb jedes Datensatzes die Anomalien erfasst und aus der Berechnung der Hintergrundwerte ausgeschlossen werden (s. Abb. 12). Der natürliche Hintergrundwert für Cadmium im Grundwasser ergab sich nach Entfernen der Anomalien oberhalb und unterhalb der Normalpopulation als 90. Perzentil (BMJ 2017).

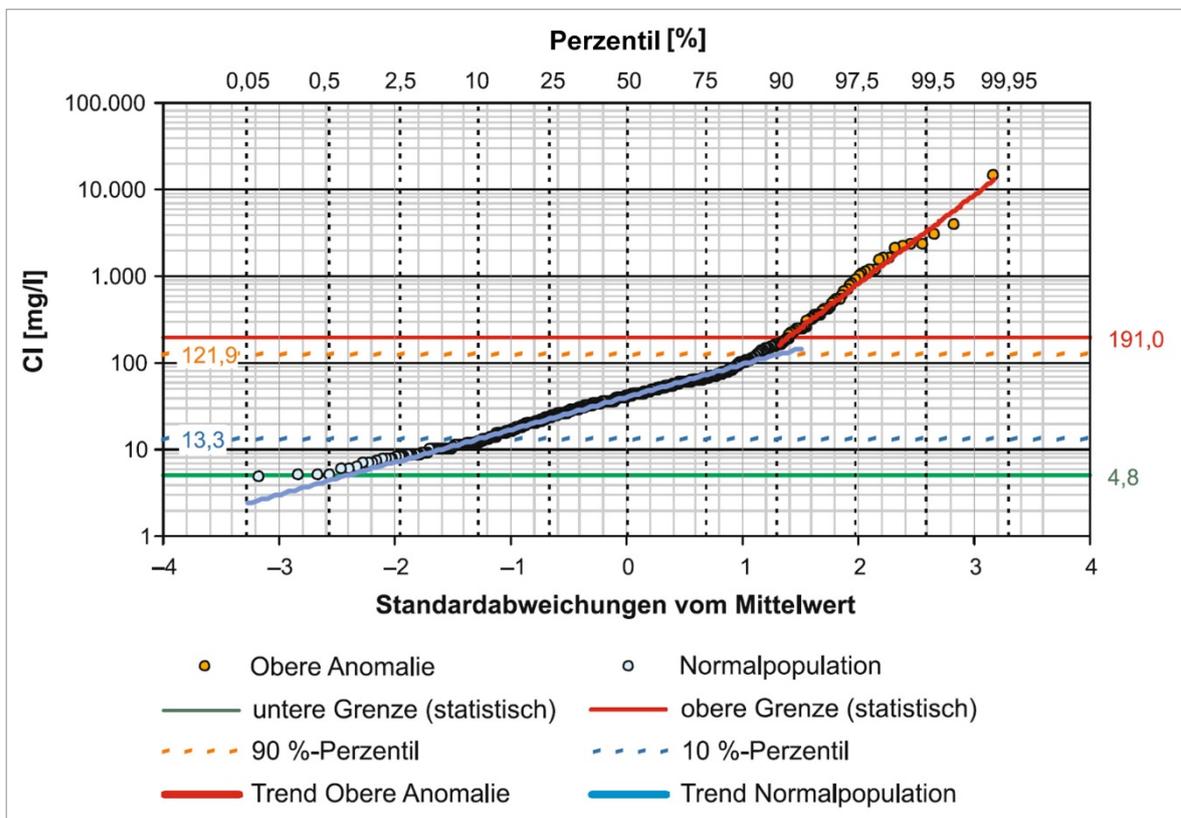


Abb. 12: Konzentrationsverteilung eines Stoffes und Bestimmung des Hintergrundwertes im Wahrscheinlichkeitsnetz (WAGNER et al. 2011).

Als Referenzwerte für die in dieser Studie abgeleiteten Hintergrundwerte dienten die von der BGR (2014) für die 23 hiesigen Hydrogeochemischen Einheiten (HGC-Einheiten) mittels Wahrscheinlichkeitsnetz bestimmten 90. Perzentile als Hintergrundwert für Cadmium. Für Teilräume des Berglandes wurde jeweils die im Teilraum dominierende HGC-Einheit bzw. bei mehreren der höhere Wert berücksichtigt. Die HGC-Einheiten wurden von den Staatlichen Geologischen Diensten deutschlandweit abgeleitet und beschreiben überregionale hydrogeologische Einheiten mit ähnlichen hydrochemischen Verhältnissen. Dementsprechend sind sie weder an spezielle hydrogeologische Verhältnisse in Niedersachsen angepasst, noch berücksichtigen sie die regional innerhalb der Teilräume auftretenden hydrochemischen Unterschiede. Daher ist zu erwarten, dass die eigenen abgeleiteten Hintergrundwerte Unterschiede zu den 90. Perzentilen der HGC-Einheiten aufweisen. Die 90. Perzentile für Cadmium der für Niedersachsen relevanten HGC-Einheiten sind im Anhang 1, vorliegende Hintergrundwerte, in Tabelle 8 aufgeführt.

2.2.3. Hydrochemische Typisierung

Analog zur Berechnung der Hintergrundwerte wurde für die Typisierung der Grundwässer nach FURTA & LANGGUTH (1967) im Piper-Diagramm die jeweils zuletzt gemessene Grundwasseranalyse genutzt (s. Abb. 13).

Um festzustellen, welche Einflüsse auf die Grundwasserbeschaffenheit wirken und ob eine Systematik hinter den erhöhten Cadmiumkonzentrationen liegt, erfolgte als nächstes eine spezifischere Typisierung der Grundwässer. Dazu wurde der Algorithmus „Hydrochemische Typisierung Niedersachsen/Bremen“ entwickelt, der in Anlehnung an die für Brandenburg durchgeführte Auswertung vom LFU (2015) die Grundwasseranalysen anhand von Indikatorparametern in fünf Typen mit verschiedenen Untertypen unterteilt und dabei auf die besonderen geografischen und geologischen Bedingungen in Niedersachsen und Bremen Bezug nimmt (s. Abb. 14).

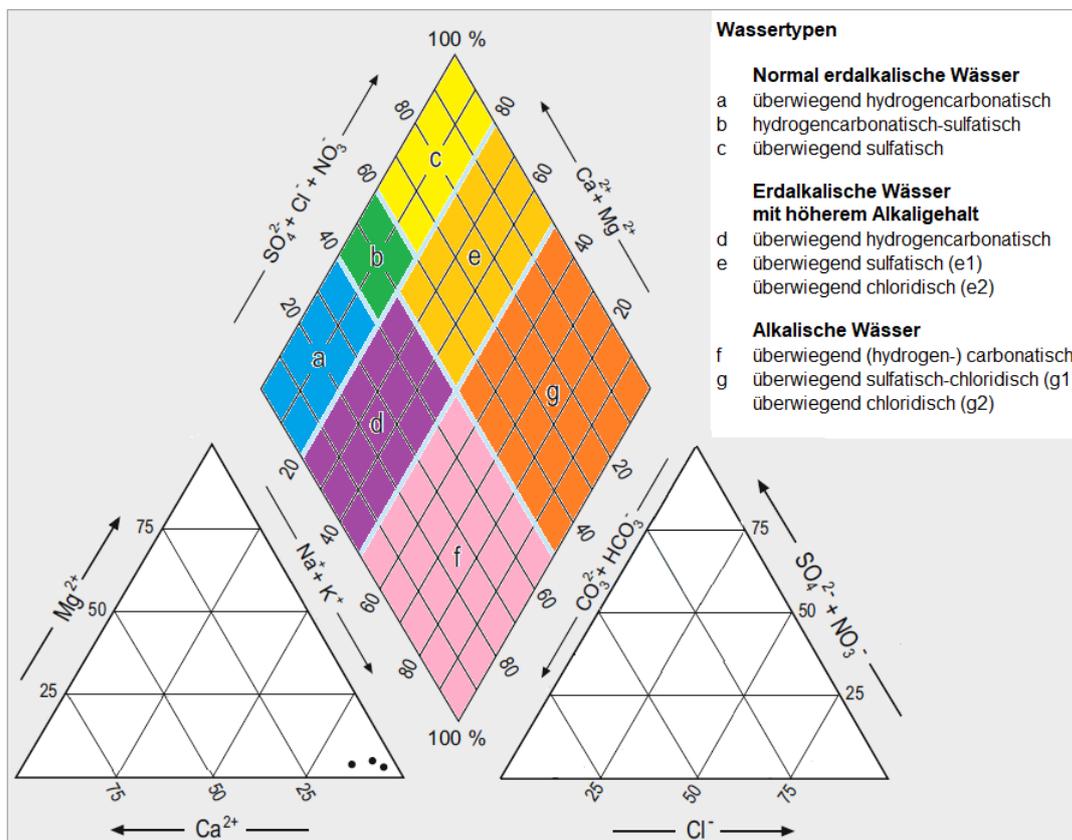


Abb. 13: Charakterisierung von Wässern nach FURTA & LANGGUTH (1967).

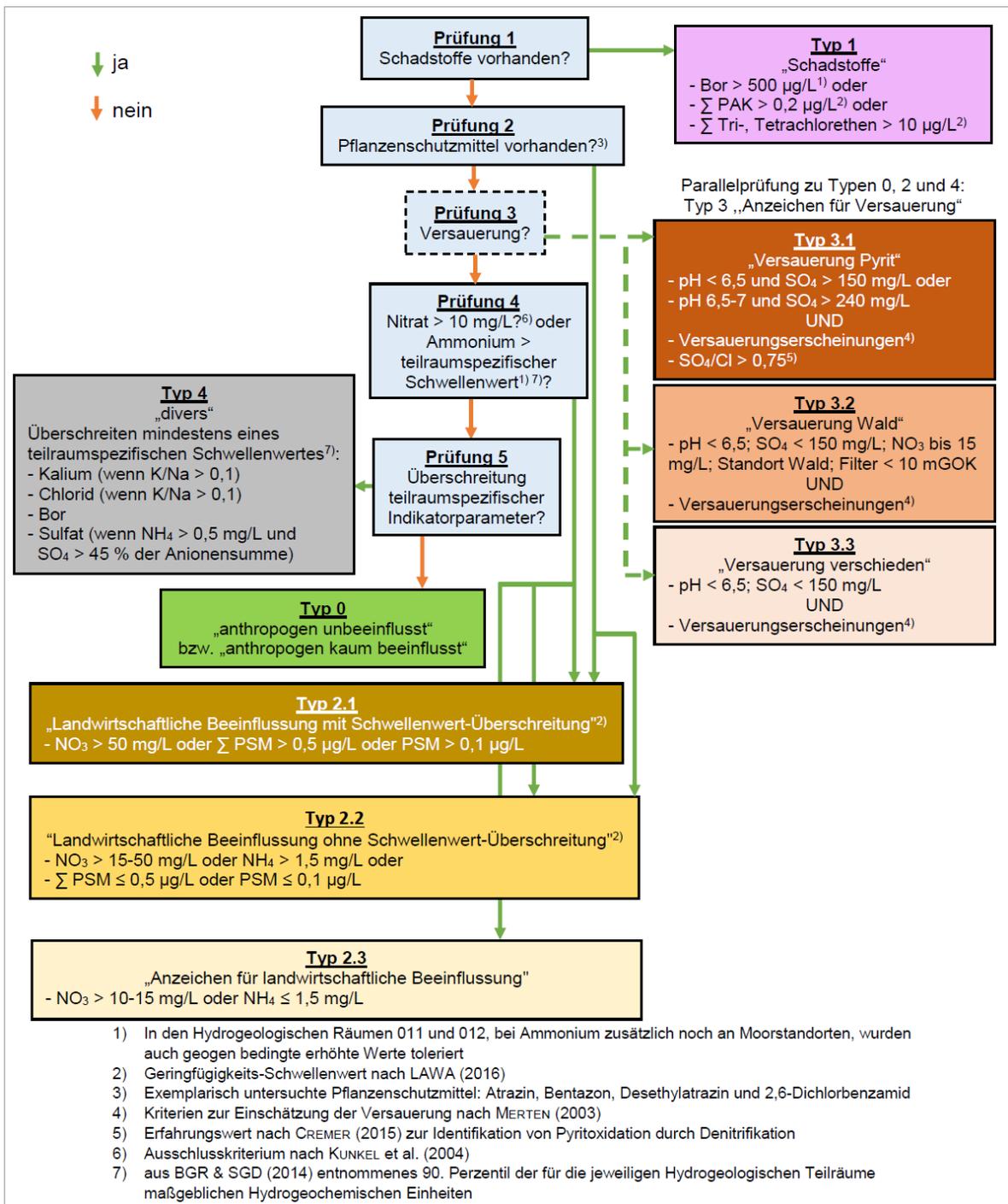


Abb. 14: Algorithmus zur „Hydrochemischen Typisierung Niedersachsen/Bremen“, in Anlehnung an LFU (2015).

Grundwässer mit den Schadstoffen Bor (>500 µg/L) oder PAK bzw. LHKW oberhalb der GFS nach LAWA (2016) wurden als „Typ 1“ angesprochen. Je nach Art der Indikatorparameter und Höhe der Überschreitung erfolgte ansonsten die Einteilung in die Typen „2.1“, „2.2“ bzw. „2.3“ mit landwirtschaftlicher Beeinflussung oder den „Typ 4“ mit diverser Beeinflussung. Zeigten Wässer Anzeichen für Versauerung und galten sonst als unbeeinflusster „Typ 0“, so wurden sie als Typen „3.1“ bis „3.3“ klassifiziert. Andernfalls erfolgte, angehängt an die Beeinflussungstypen „2“ bzw. „4“, die Kennzeichnung „versauert“.

Eine weitere Klassifikation der Grundwässer basierte auf der Einteilung in sieben Redox-Kategorien, die durch Indikatorparameter definiert sind, z. B. O₂ oder NO₃⁻ (Abb. 15). Dadurch soll es möglich sein, Zusammenhänge zwischen Cadmiumkonzentrationen und dem Redox-Milieu zu erkennen. Ergänzend dazu wurden Exzess-N₂-Analysen berücksichtigt, die Hinweise auf Denitrifikation im Grundwasser geben (NLWKN 2012).

Redox-Kategorie	O ₂	Mn ²⁺	Fe ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
1. Oxisch	>0,5	<0,05	<0,1	-	-
2. Suboxisch	<0,5	<0,05	<0,1	<2,2	-
3. Nitratreduzierend (heterotroph)	<0,5	<0,05	<0,1	>2,2	-
4. Nitratreduzierend (autotroph)	<0,5	-	>0,1	>2,2	>0,5
5. Mn(IV)reduzierend	<0,5	>0,05	<0,1	<2,2	-
6. Fe(III)- und Sulfatreduzierend	<0,5	-	>0,1	<2,2	-
7. Methanogenese	<0,5	-	<0,1	<2,2	<0,5

Abb. 15: Redox-Kategorien nach MCMAHON & CHAPELLE (2008) sowie RIEDEL & KÜBECK (2018).

Die Überschreitung des Hintergrundwertes ist ein Indiz für mögliche anthropogene Einträge in das Grundwasser oder geogene Anomalien. Durch die gemeinsame Betrachtung der natürlichen Hintergrundwerte mit den in Abbildung 14 dargestellten Beeinflussungstypen lassen sich nach dem Schema gemäß Tabelle 1 die Grundwasseranalysen den drei möglichen Szenarien zuordnen.

Tab. 1: Ableitung von Szenarien durch Kombination von Beeinflussungstypen und Hintergrundwert-Überschreitung.

Beeinflussungstyp	„Typ 0“ unbeeinflusst	„Typ 3“ versauert	Typen „1“, „2“ oder „4“ anthropogen/diffus
Cadmium >0,5 µg/L ≤ Hintergrundwert	Szenario I	Szenario I oder II	Szenario I oder II
Cadmium >0,5 µg/L > Hintergrundwert	Szenario I	Szenario I oder III	Szenario II oder III

2.2.4. Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF)

Anhand der Daten der BDF wurden die jährlichen Cadmiumfrachten in der atmosphärischen Deposition (jeweils als Freiland und Kronentraufe) berechnet. Zusätzlich wurde jeweils der Anteil des mobilisierbaren Cadmiums im Boden und im Humus berechnet. An den BDF mit Schwermetallanalysen in der wässrigen Phase (BDF-I) wurden die Zeitreihen für Cadmium in Deposition, Sickerwasser und, wenn vorhanden, von Grundwassermessstellen ausgewertet. Informationen zu Beprobungstiefe, -häufigkeit und Analytik sind HÖPER & MEESENBURG (2012) zu entnehmen.

2.3. Eigene Untersuchungen

Zur Klärung der Herkunft des Cadmiums an Messstellen mit erhöhten Konzentrationen im Grundwasser wurden an ausgewählten Stellen ergänzende Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden jeweils Proben vom Grundwasser bzw. Grundwasserleiter genommen. Im Rahmen einer Masterarbeit (LEHNER 2018) wurden die stabilen Wasserisotope $\delta^{18}\text{O}$ und δD in den eigenen Grundwasserproben, aber auch von Proben, die vom LBEG bereitgestellt wurden, analysiert und ausgewertet.

Für die Beprobung des Sediments wurden, teils im Zuge einer weiteren Masterarbeit (KOOPMANN 2018), Proben aus der ungesättigten Zone sowie aus dem Grundwasserleiter, möglichst aus der jeweiligen Filtertiefe der Grundwassermessstellen, genommen. Daran wurden Gesamtgehalte für Cadmium als Königswasser-aufschluss sowie Cadmium in den Bindungsformen durch eine sequentielle Extraktion nach RAURET et al. (2001) analysiert. Außerdem wurden die Proben in Schüttelversuchen mit Nitrat angereichert (vgl. SZECSDY et al. 2005), um dessen Einfluss auf Prozesse im Grundwasser zu simulieren. Sowohl bei der Probenahme und -verarbeitung als auch während der Experimente wurde darauf geachtet, dass das Material unter Sauerstoffabschluss verblieb. Dadurch sollten Verfälschungen der Ergebnisse durch Oxidation mit Luftsauerstoff ausgeschlossen werden (vgl. ZEHL & EINAX 2005). Eine weitere Masterarbeit (MARTENS 2016) untersuchte das Adsorptionsverhalten von Cadmium mit Sedimentproben aus Grundwasserleitern von acht Standorten in Niedersachsen und Bremen.

3. Ergebnisse

3.1. Bereitgestellte Analysen

3.1.1. Grundwassermessstellen

Niedersachsen wird flächendeckend mit Messstellen abgedeckt. Dabei gibt es Bereiche, in denen die Messstellendichte höher ist, z. B. in Ballungsgebieten wie Hannover oder Osnabrück, als in ländlichen Gebieten (s. Abb. 16).

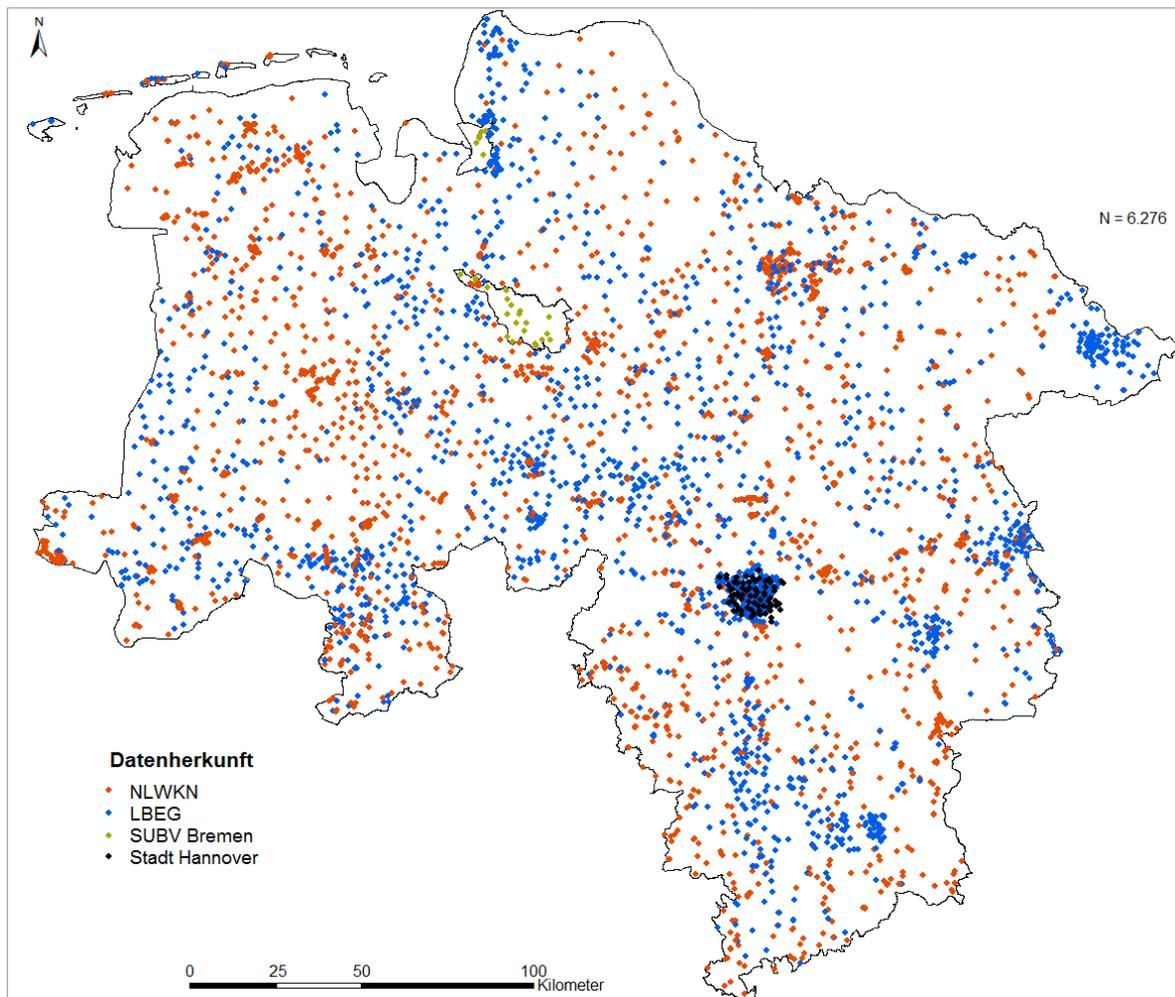


Abb. 16: Lage der Grundwassermessstellen und Herkunft der zuletzt gemessenen Analysen.

Der Datensatz umfasste 6.275 Grundwassermessstellen mit insgesamt 25.782 Analysen, bei denen die Cadmiumkonzentration gemessen wurde. Die Grundwassermessstellen sind bis in 326 m unter Geländeoberkante verfiltert, wobei die Hälfte der Messstellen in den oberen 20 m liegt.

Die Hälfte der Messstellen wurde nur einmal beprobt. Demgegenüber standen vereinzelte Messstellen mit bis zu 44 Cadmiumwerten. Bei 2.223 Messstellen lagen ≥ 4 Analysen vor, so dass hier ein Trendtest vorgenommen werden konnte.

Die Analysen stammten aus einem Zeitraum von 1976 bis 2016. Cadmiumkonzentrationen $>0,5 \mu\text{g/L}$ traten meist im flachen Grundwasser auf. Die meisten untersuchten Wässer stammten aus Tiefen bis zu 20 m (Niederungen) bzw. 60 m (Geest) unter Geländeoberkante. Bei 1.000 Messstellen war die genaue Lage der Filtertiefe unbekannt. Von den anderen Messstellen hatten die meisten (2.600) eine geringe Filterlänge von 1–2 m. Es lagen 732 Messstellen im Hydrogeologischen Teilraum der Mittelweser-Aller-Leine-Niederung, 573 in der Lüneburger Heide West, 434 in der Lüneburger Heide Ost, 376 in der Oldenburgisch-Ostfriesischen Geest bzw. 316 in der Ems-Vechte-Niederung. Die übrigen Teilräume haben bis zu 267 Messstellen, einzelne Teilräume waren nicht im Datensatz vertreten.

Von den 6.275 Messstellen waren für 5.300 die Stammdaten bekannt; hydrogeologische Interpretationen können durch fehlende Stammdaten erschwert werden. Für 3.000 Messstellen gab es zu den Cadmiumanalysen keine genauen Angaben zur Analytik der Labore. Die Vergleichbarkeit von Analysen kann zudem durch die Änderung von analytischen Bestimmungsgrenzen, aber auch durch die Art der Messmethode beeinflusst sein. Bei 2.200 Messstellen wurde Cadmium mindestens viermal analysiert, so dass dort eine Zeitreihe vorliegt. Es gab 737 Messstellen bzw. 2.147 Analysen mit Cadmiumkonzentrationen, die den GFS-Wert von 0,5 µg/L überschritten. Durch die unterschiedlichen Kombinationen des Vorliegens der jeweiligen Informationen ergaben sich 16 verschiedene Gruppen (Tab. 2). Aus dieser Klassifikation wird ersichtlich, dass an 70 Messstellen Stammdaten und Analytik bekannt waren, Cadmium >0,5 µg/L gemessen wurde und ausreichend Analysen für eine Zeitreihe vorlagen. Im Gegensatz zu dieser Gruppe 1 gab es 338 Messstellen in der Gruppe 16, zu denen zwar Cadmiumanalysen vorliegen, die anson-

ten jedoch keine Stammdaten oder Informationen zur Analytik aufwiesen, bei denen keine Zeitreihe und keine Cadmiumanalyse >0,5 µg/L vorlag. Die größte Gruppe 13 wies Kenntnis zu Stammdaten und Analytik auf, allerdings bei unauffälligen und wenigen Cadmiumanalysen.

In der NIBIS®-Labordatenbank sind 13 verschiedene Methoden der Cadmiumanalytik beschrieben, von „unbekannte Methode“ über bekannte Methodik bis zu DIN-genormter Analytik. Auch wenn jede Methodik unterschiedliche Genauigkeiten ausweist und, abhängig vom jeweiligen Stand der Messtechnik, die Bestimmungsgrenzen variieren, erfolgte die Auswertung unter der Annahme, dass die in die Datenbank überführten Analysen plausibel sind. Eine Ausnahme wird im Kapitel 3.1.6 diskutiert.

Die Verteilung der Filtertiefen unter GOK aller Messstellen bzw. der Messstellen mit Cadmium >0,5 µg/L zeigt, dass im Vergleich zum gesamten Datensatz die Spannweite der Filtertiefen bei Messstellen mit erhöhten Cadmiumkonzentrationen kleiner ist und dass Cadmium >0,5 µg/L im Durchschnitt im flacheren, oberflächennahen Grundwasser auftrat (Abb. 17).

Tab. 2: Klassifikation der Grundwassermessstellen nach Informationsgehalt.

Gruppe	Anzahl der Messstellen	Stammdaten vorhanden	Analyseverfahren bekannt	Zeitreihe (N ≥ 4) vorhanden	Cadmium >0,5 µg/L
1	70	✓	✓	✓	✓
2	319	✓		✓	✓
3	1		✓	✓	✓
4	27			✓	✓
5	206	✓	✓		✓
6	65	✓			✓
7	33		✓		✓
8	16				✓
9	363	✓	✓	✓	
10	1.202	✓		✓	
11	15		✓	✓	
12	229			✓	
13	2.312	✓	✓		
14	812	✓			
15	267		✓		
16	338				

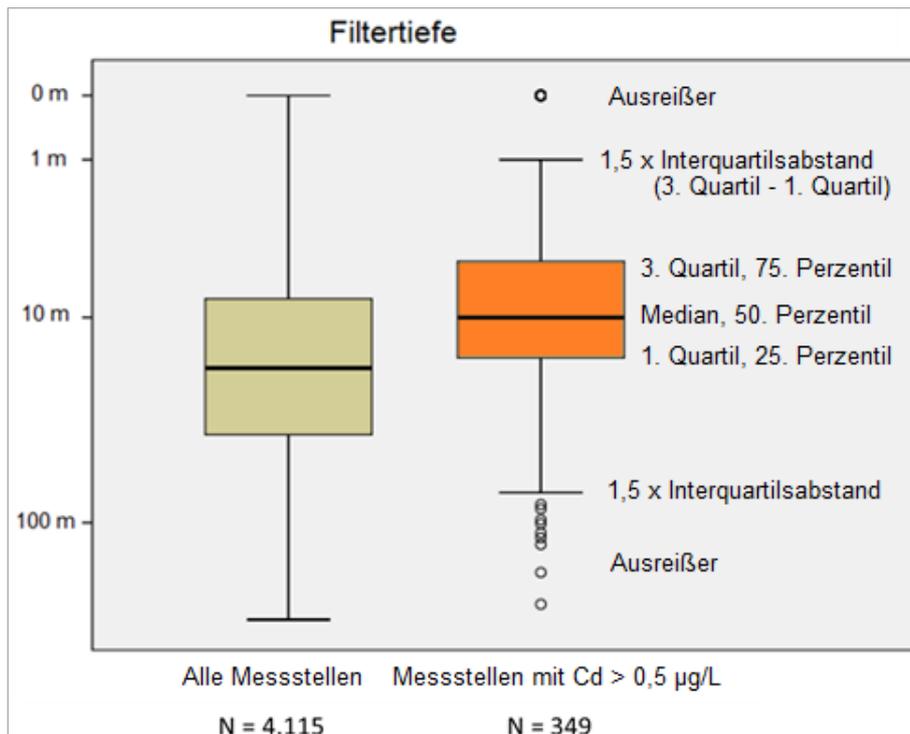


Abb. 17: Boxplots der Filtertiefe aller Messstellen (links) und der Messstellen mit Cadmium >0,5 µg/L (rechts). Die Tiefenangabe ist logarithmisch dargestellt. Am rechten Boxplot ist beschrieben, wie ein Boxplot aufgebaut ist.

3.1.2. Bodendauerbeobachtungsflächen (BDF)

Von den insgesamt 81 BDF (Abb. 18) ließen sich für 16 BDF belastbare Cadmiumfrachten aus der Deposition berechnen. Die aktuellen Cadmiumfrachten in der Deposition liegen auf geringem Niveau bzw. verringern sich mit den Jahren.

Für 14 der 32 Depositionsmessstellen waren aufgrund der Bestimmungsgrenzen keine Frachten berechenbar. Die meisten dieser Messstellen lagen im Flachland, so dass die Aussagen zur Deposition überwiegend für Ost- und Südniedersachsen zutrafen. Die meisten Zeitreihen zeigten über den Zeitraum 1982 bis 2014 eine stetige Verringerung der Cadmiumkonzentrationen von maximal 20 g/(ha*a) auf aktuell maximal 1,1 g/(ha*a). Für die BDF Ehrhorn (F002HDEI / F012HDKI) in der Lüneburger Heide und Augustendorf (F021AUKI) bei Cloppenburg wurden für die letzten Jahre jedoch an-

steigende Frachten festgestellt. Je nach Standort ergeben sich verschiedene Sickerwasserraten, so dass zwischen 20 % und 45 % der Cadmiumfrachten aus der Deposition grundwasserwirksam sind. Somit erreichen aktuell zwischen 0,01 g Cd/(ha*a) und 0,4 g Cd/(ha*a) das Grundwasser.

Die im Abstrom von Augustendorf (F021AUKI) liegende Messstelle Thülsfelde VF-335 (3013HY0467) weist mit 3 µg/L deutlich höhere Cadmiumkonzentrationen als das Sickerwasser auf. Der höchste grundwasserwirksame Eintrag durch Deposition an den BDF-F wurde 1985 an den BDF im Solling (F006SLB1 / F007SLF1) mit 1,5 g Cd/(ha*a) und bei den BDF-L im Jahr 2007 an der BDF Jühnde (L065JUEH) bei Hann. Münden mit 6,5 g Cd/(ha*a) gemessen. Wie bereits in KEUFFEL-TÜRK et al. (2012) beschrieben, lag bei den BDF-F aufgrund des Auskämmeffekts der Bäume die Cadmiumfracht in der Kronentraufe häufig über der Fracht des Freilandniederschlags.

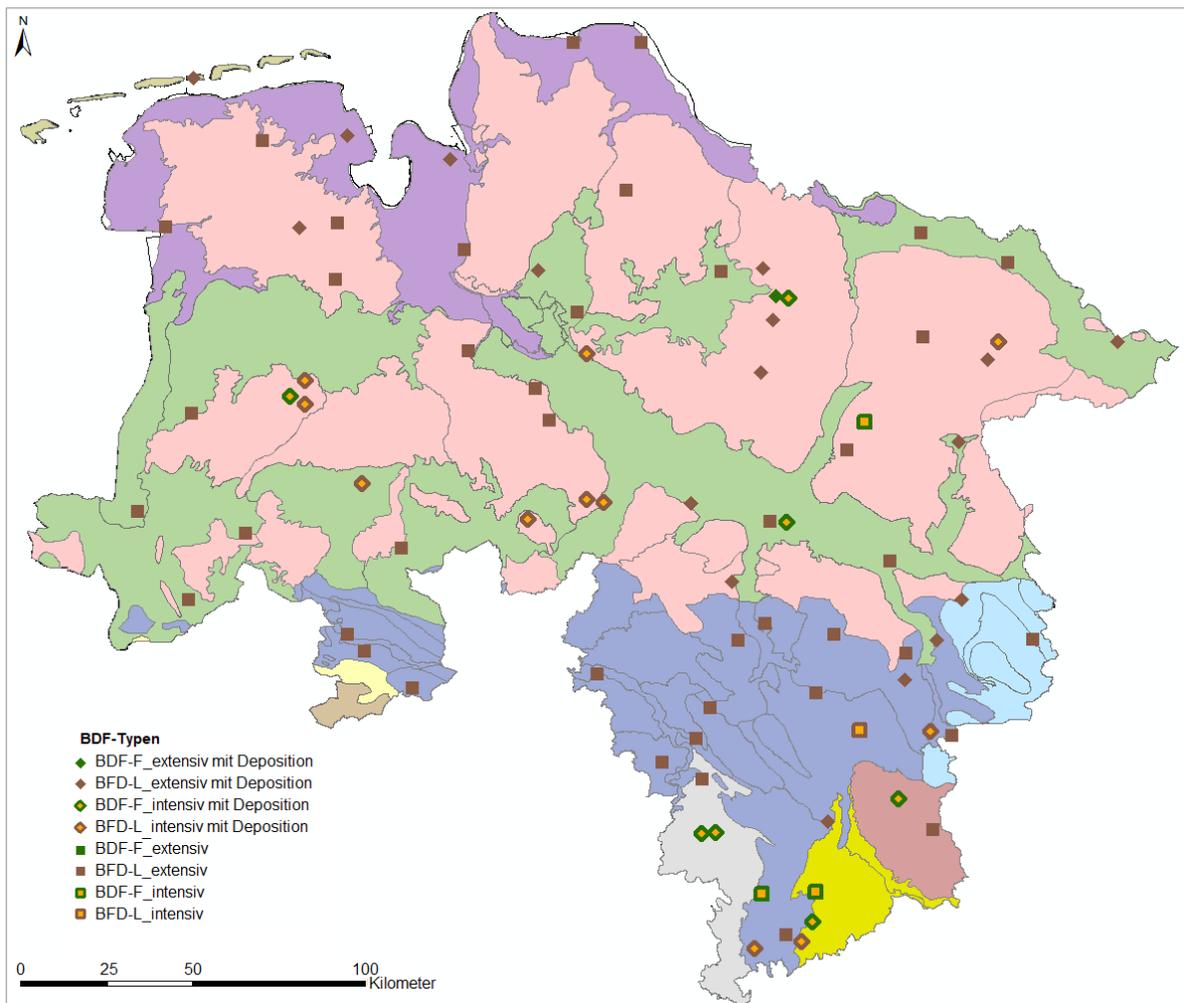


Abb. 18: Lage der Bodendauerbeobachtungsflächen in den Teilräumen und Analysenumfang. Zur Legende der Teilräume s. Abbildung 3.

Die Cadmiumkonzentrationen im Sickerwasser waren meist gering oder zeigten eine Verringerung mit der Zeit. Allerdings stiegen die Werte der BDF Ehrhorn (F002HDEI / F012HDKI) in jüngster Zeit wieder an. Die jeweils zuletzt gemessenen Werte für Cadmium liegen bei den BDF-F zwischen 0,12 µg/L und 1,1 µg/L. Die Werte liegen unterhalb des 90. Perzentils der Cadmiumkonzentrationen im oberflächennahen Grundwasser unter Wald von 1,8 µg/L im Fuhrberger Feld (ENGEL 2002). Ebenso sind sie im Rahmen des Hintergrundwertes im Sickerwasser unter Forst im Norddeutschen Tiefland als 90. Perzentil von 2,7 µg/L (DUIJNISVELD et al. 2008). Bei den BDF-L sind die zuletzt gemessenen Cadmiumkonzentrationen des Sickerwassers <0,35 µg/L, was ebenfalls im Bereich der

Hintergrundkonzentrationen für Ackerstandorte von 2,4 µg/L nach ENGEL (2002) bzw. 0,76 µg/L nach DUIJNISVELD et al. (2008) liegt.

An der Harzer BDF Lange Bramke (F005LBNH) zeigte die Auswertung, dass die Cadmiumkonzentration im Sickerwasser einen vergleichbaren abnehmenden Verlauf mit der Zeit aufwies wie die Cadmiumfrachten der Deposition. Die aktuellen Cadmiumkonzentrationen im Sickerwasser und in der abstromigen oberflächennahen Grundwassermessstelle Lange Bramke HKLF (4128HY0836; 700000523) lagen in einem ähnlichen Bereich von 0,7–1,0 µg/L. Die tiefer verfilterte Messstelle Lange Bramke HKLE (4128HY0835; 700000519), deren Filterstrecke statt in sedimentärem Quarzit in Quarzitschiefer

liegt, wies dagegen Cadmiumkonzentrationen <0,5 µg/L auf. Ansonsten konnten die vorliegenden Analysen der für die BDF geeigneten Grundwassermessstellen keine Hinweise auf ungewöhnliche Veränderungen der Cadmiumkonzentrationen oder Bezug zu den Sickerwässern liefern.

Die mittleren Cadmiumgehalte im Boden lagen, je nach Standorttyp, zwischen 0,002 mg/kg und 1,8 mg/kg an den BDF-F und zwischen 0,001 mg/kg und 1,66 mg/kg an den BDF-L (die BDF Nordenham, Schladen und Gorleben an belasteten Standorten wiesen Cadmiumgehalte bis zu 14,3 mg/kg auf). Die mittleren Cadmiumgehalte des Bodens zeigten den Zusammenhang Grünland > Acker > Forst, was auch deutschlandweit von HUSCHEK et al. (2004) festgestellt wurde. Der Zusammenhang ergibt sich aus der Kombination aus pH-Werten (Acker > Grünland > Forst), der Substratart und damit der Korngröße, wobei Standorte mit Grünland primär Ton, Moor und Lehm aufwiesen, während bei Acker und Forst eher Sand und Schluff mit deutlich geringerer Sorptionskapazität (DUJNISVELD et al. 2008) auftraten. Bereits SCHILLI et al. (2011) untersuchten diese Zusammenhänge und stellten fest, dass weitere Faktoren dafür sorgen, dass Cadmium, im Gegensatz zu den anderen untersuchten Schwermetallen, kein systematisches Verhalten zu Herkunft oder Fixierung aufwies. Neben Substrat und pH-Wert beeinflussen der Auskämmeffekt und der organische Horizont an Forststandorten, Sonderfälle wie der Bereich des Harzes mit seiner Erzgewinnungs- und -verarbeitungshistorie sowie

Einträge durch atmosphärische Deposition und Mineraldünger den Cadmiumgehalt des Bodens.

Mit der Tiefe verringerten sich die Cadmiumgehalte des Bodens. Die Bindungsformen von Cadmium waren, wie auch KRISHNAMURTI & NAIDU (2003) beschrieben, pH-abhängig. So stieg der Anteil des mobilisierbaren Cadmiums in den Bodenproben bei pH-Werten unter 4,5 deutlich an. Mit zunehmendem Zersetzungsgrad des Humus wurden neben geringer werdenden pH-Werten auch höhere Cadmiumgehalte in den Humuslagen gemessen.

3.1.3. Zeitreihen

Von den insgesamt 2.223 Zeitreihenmessstellen gab es bei 417 mindestens einen Cadmiumwert mit einer Konzentration >0,5 µg/L (Gruppen 1–4 in Tab. 2). Viele dieser erhöhten Werte waren Ausreißer (hohe Bestimmungsgrenzen, Einheitenfehler oder nicht plausible Einzelwerte). Abzüglich dieser Werte lagen an 210 Messstellen plausible Zeitreihen vor. Diese Messstellen sind entsprechend dem Zeitreihenverlauf in Tabelle 3 und Abbildung 19 dargestellt. Auffällig ist, dass Messstellen mit mindestens vier Analysen und Cadmium >0,5 µg/L überwiegend in den Teilräumen der Geest lagen. Viele Messstellen, besonders mit steigendem Verlauf der Zeitreihe, befanden sich in der Syker Geest.

Tab. 3: Ergebnisse der Auswertung der Zeitreihen.

Verlauf der Zeitreihe/ Ergebnis des Trendtests	Kürzel	Symbol in Abbildung 19	Anzahl Messstellen
steigend	3	●	30
unklar	0	●	56
fallend	2	●	71
stabil	1	●	53
unplausibel/Einzelwerte	X	●	207

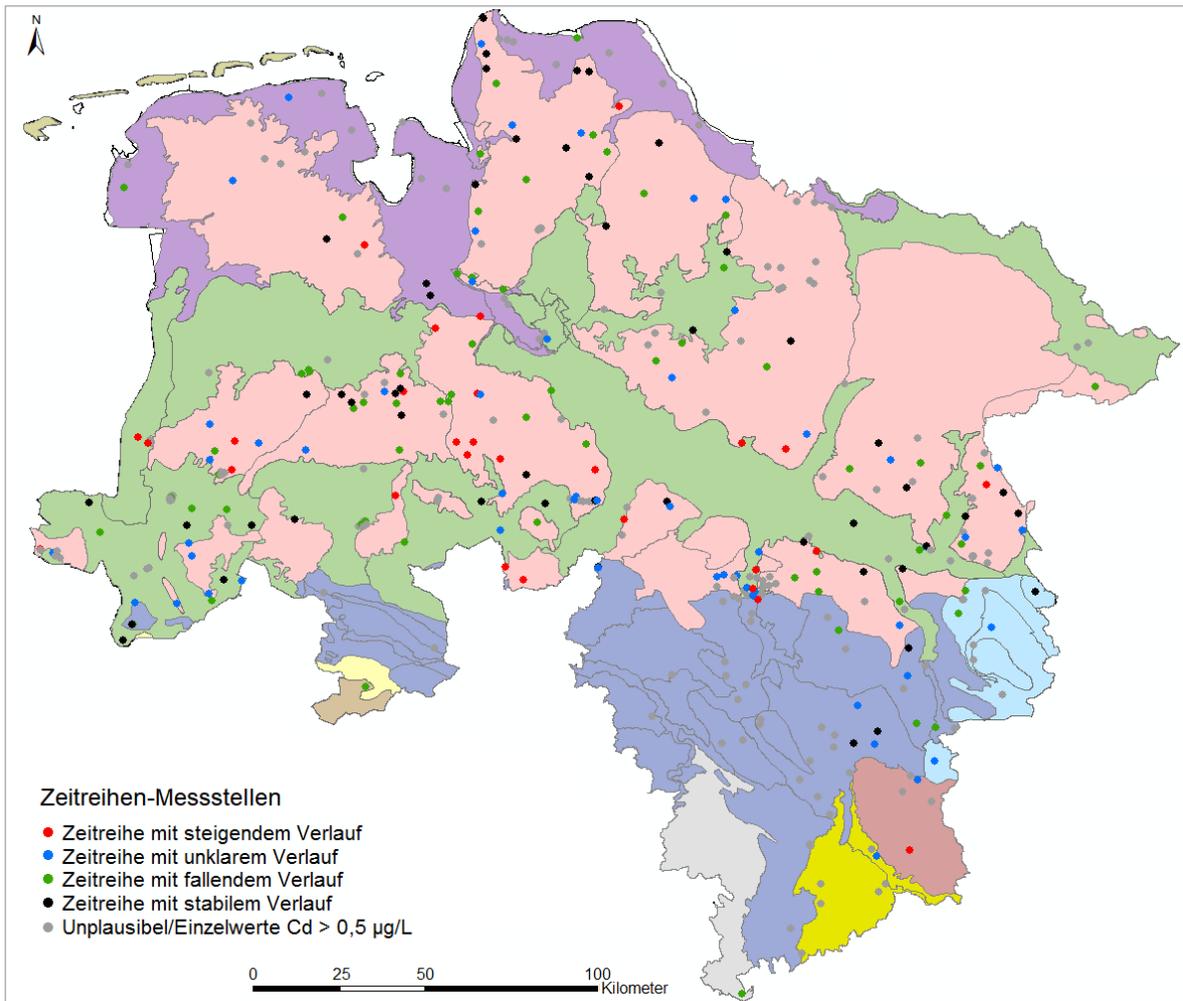


Abb. 19: Lage der Zeitreihenmessstellen in den Teilräumen und Art der Zeitreihe.

Ein exemplarischer Verlauf von Zeitreihen mit erhöhten Cadmiumkonzentrationen (Abb. 20) zeigt, wie sich die Konzentrationen von Cadmium und Nitrat an der Messstellengruppe Hüven in der Sögeler Geest von 1987 bis 2014 entwickeln. Während im Bereich des tiefen Filters weder Cadmium noch Nitrat zu beobachten sind, ist im Grundwasser des flachen Filters im Schnitt eine stetige und gleichförmige Zunahme beider Parameter zu erkennen. Weiterhin ist ersichtlich, dass Hauptparameter wie Nitrat häufiger gemessen werden, als Spurenstoffe wie Cadmium.

Von den Grundwassermessstellen mit Cadmium $< 0,5 \mu\text{g/L}$ gab es 1.809 Messstellen mit mindestens vier Cadmiumanalysen, so dass dort die Zeitreihe ausgewertet werden konnte (Gruppen 9–12 in Tab. 2). Davon wurden 22 Messstellen identifiziert, die einen steigenden Trend der Cadmiumkonzentrationen aufwiesen. Von diesen war bei fünf Messstellen erkennbar, dass sie in absehbarer Zeit den Schwellenwert für Cadmium von $0,5 \mu\text{g/L}$ erreichen könnten.

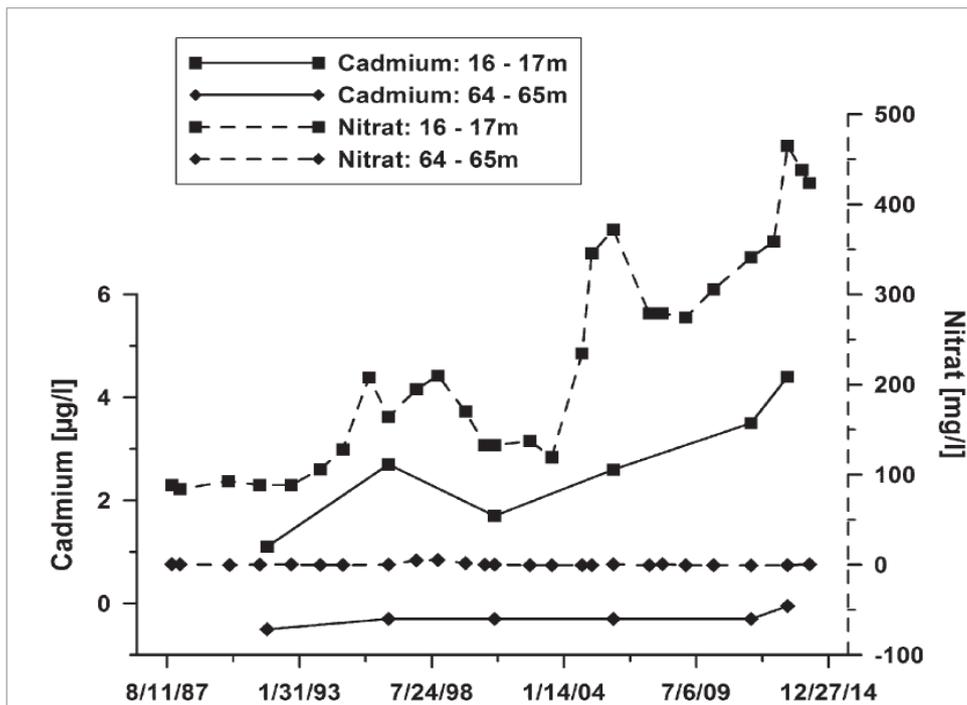


Abb. 20: Zeitreihen für Cadmium und Nitrat an der Messstellengruppe Hüven I (3211HY0047, Filtertiefe 16–17 m u. GOK) und Hüven II (3211HY0048, Filtertiefe 64–65 m u. GOK; BUDZIAK, KUBIER & ELBRACHT 2017).

3.1.4. Hintergrundwerte

Bis auf wenige kleine Teilräume, für die nicht genügend Messwerte vorlagen, konnten flächendeckend Hintergrundwerte für Cadmium abgeleitet werden. In Abbildung 21 sind diese farblich abgestuft dargestellt. Eine Übersicht der Hintergrundwerte aller Teilräume findet sich im Anhang in Tabelle 9. Viele Teilräume haben sehr geringe Hintergrundwerte, vor allem in den Niederungen betragen sie oft $<0,2 \mu\text{g/L}$. Die Hintergrundwerte in den Marschen und Niederungen lagen im Mittel bei $0,13 \mu\text{g/L}$. Im Gegensatz dazu weisen die Geesten meist erhöhte Werte auf, bei einem Mittelwert von $0,36 \mu\text{g/L}$. Die Syker Geest und die Bedakesa-Geest haben Hintergrundwerte $>0,5 \mu\text{g/L}$. Auch im Bergland sind vereinzelte Teilräume mit erhöhten Hintergrundwerten anzutreffen. Die Datenlage war zwar ausreichend, auch einen Hintergrundwert für den Harz abzuleiten, allerdings stammten die verfügbaren Analysen häufig aus den 1970er Jahren und von Wässern unbekannter Filtertiefe. Außerdem ist die Region aufgrund des historischen Bergbaus intensiv überprägt worden (MONNA et al. 2000).

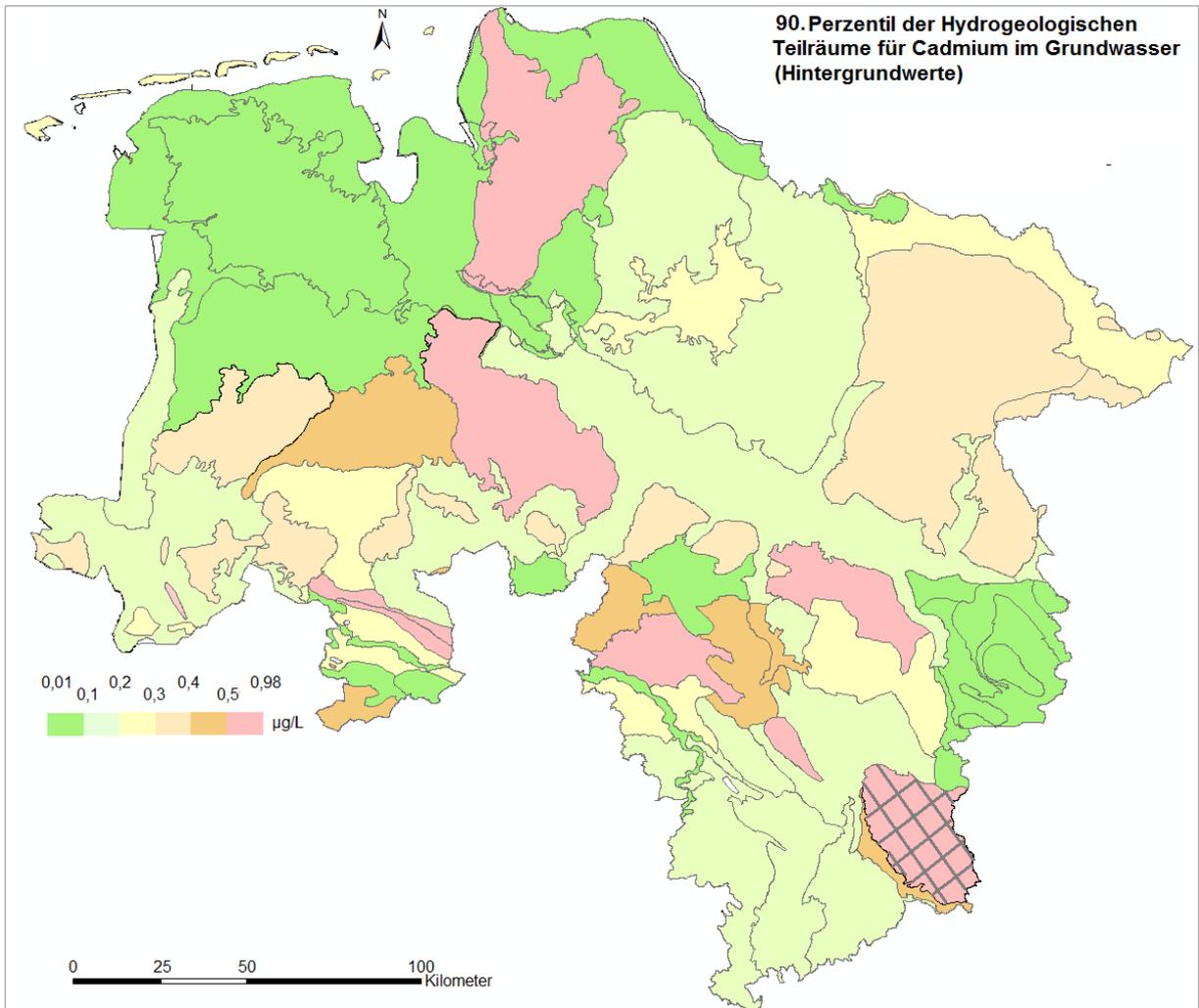


Abb. 21: Hintergrundwerte der Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser für die Hydrogeologischen Teilräume. Der Hintergrundwert für Cadmium im Teilraum 08301 „Harz“ (grau schraffiert) ist nicht belastbar.

In Abbildung 22 sind die 210 Messstellen mit plausiblen Zeitreihen dargestellt, allerdings wurden die jeweils zuletzt gemessenen Cadmiumkonzentrationen um die jeweils für die Teilräume abgeleiteten Hintergrundwerte subtrahiert (Kap. 2.2.1), so dass z. B. die grün gefärbten Messstellen als geprägt durch den natürlichen Hintergrund einzustufen sind. Das traf auf 57 Messstellen zu. Neben dieser Gruppe gab es 87 Messstellen, bei denen der regionale Hintergrundwert um maximal $0,5 \mu\text{g/L}$ Cadmium überschritten wird. Solche Messstellen liegen insbesondere im Osten Niedersachsens. Von den 66 Messstellen, bei denen die Hintergrundwertüberschreitung $>0,5 \mu\text{g/L}$ betrug, befanden sich die meisten südlich und westlich von Bremen.

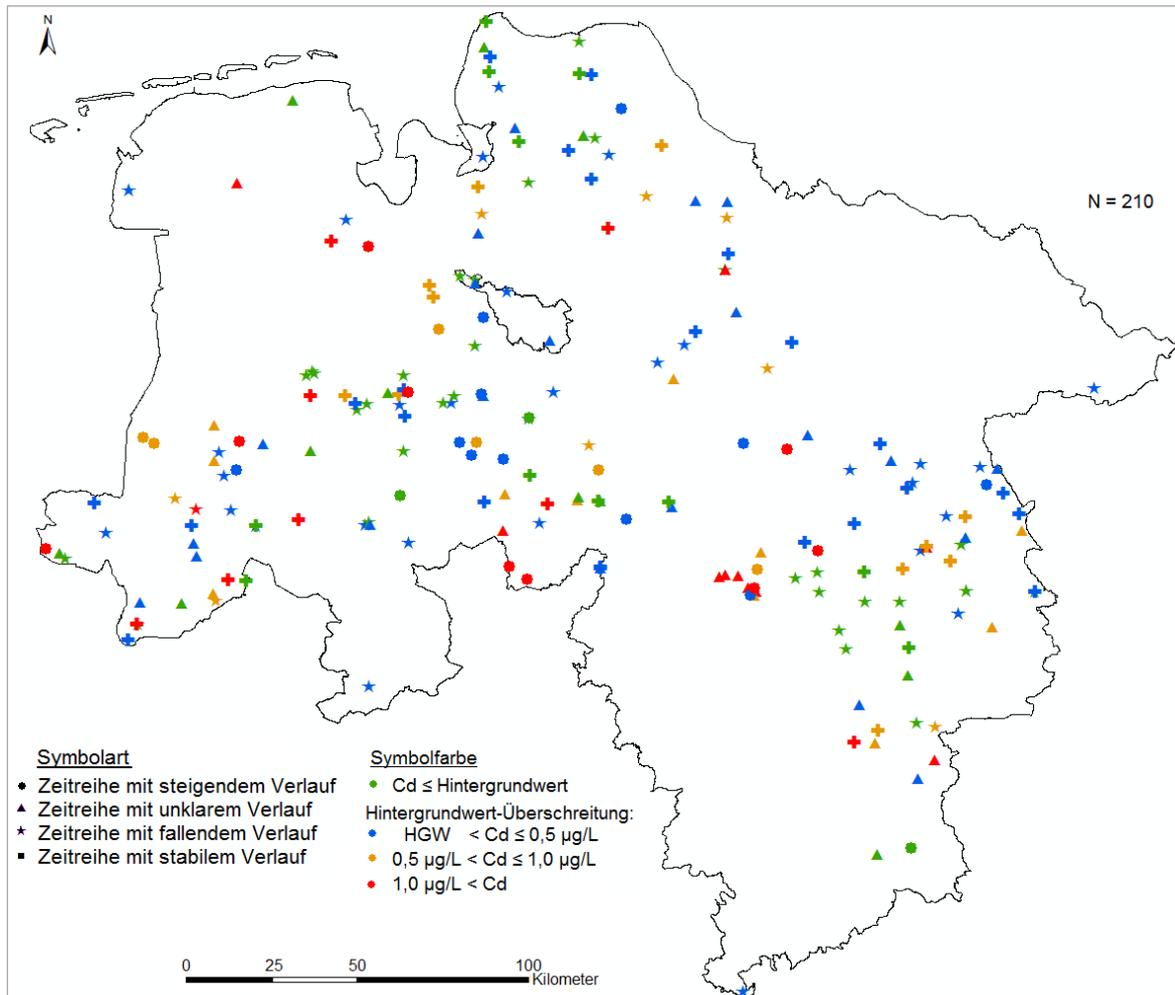


Abb. 22: Um Hintergrundwerte subtrahierte zuletzt gemessene Cadmiumkonzentrationen der Zeitreihenmessstellen.

3.1.5. Hydrochemische Typisierung

Allgemeines

Von den jeweils zuletzt gemessenen Analysen der 6.275 Messstellen wurden 5.275 für die Typisierung berücksichtigt. Es fielen 1.000 Messstellen aus dem Datensatz heraus, weil die Analysen einen Ionenbilanzfehler >10 % aufwiesen. Die Ionenbilanzfehler aller Analysen mit Cadmium über der Bestimmungsgrenze, sortiert nach dem Zeitraum der Analyse (Abb. 23), zeigen, dass die Güte der Analysen im Verhältnis zum Alter der Untersuchungen kaum Veränderungen aufweist und im Schnitt 85 % der Analysen im Toleranzbereich bis 10 % lagen.

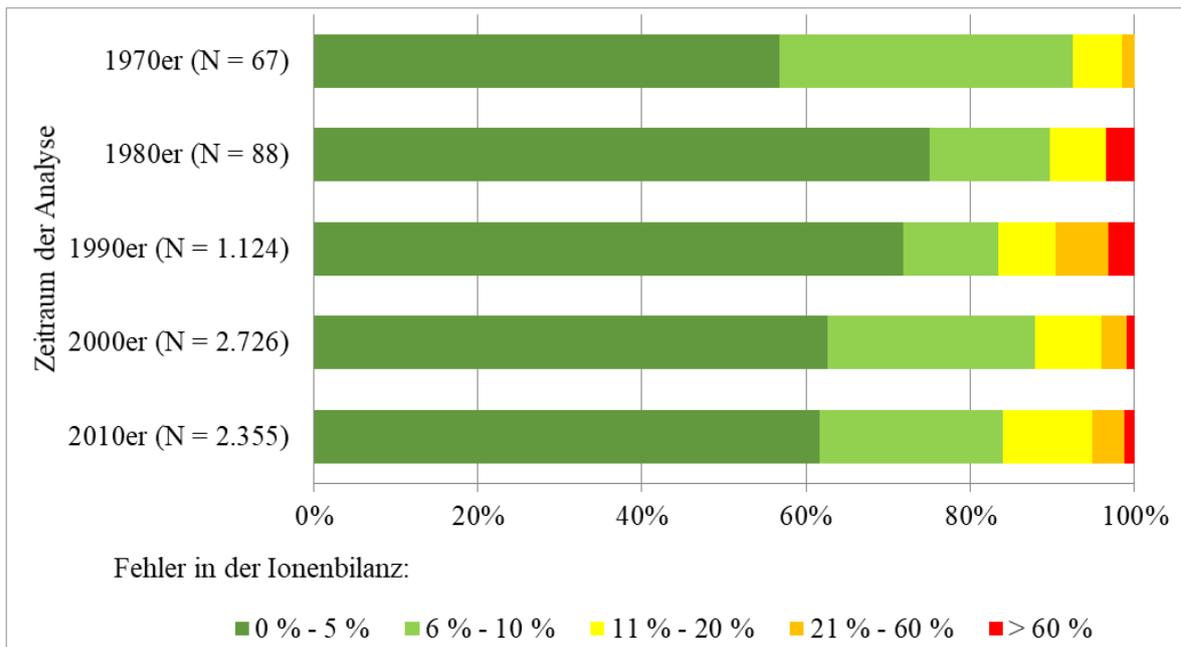


Abb. 23: Zeitliche Entwicklung der Ionenbilanz der Grundwasseranalysen mit Cadmiumwerten oberhalb der Bestimmungsgrenze.

Klassifizierung nach FURTAK & LANGGUTH

Die Klassifizierung der Grundwässer aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung nach FURTAK & LANGGUTH (1967) ergab, dass erdalkalische Wässer der Typen „a“, „b“ und „c“ aus den östlichen Geesten sowie dem Bergland stammten. Erdalkalische, überwiegend hydrogencarbonatische Wässer mit höherem Alkaligehalt, die den Typ „d“ darstellen, fanden sich häufig auf den Inseln, in den Marschen und nördlichen Geesten sowie in den südlichen Niederungen. Analysen des Typs „e“ (erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt, überwiegend sulfatisch-chloridisch) traten am häufigsten, bei 1.800 Messstellen, auf und waren flächenhaft und besonders in den Geesten verteilt. Alkalische Wässer der Typen „f“ und „g“ kamen überwiegend in den westlichen Geesten und Niederungen vor. Der chloridische Untertyp „g2“ war charakteristisch für die Marschen.

Insgesamt wurden 34 % der Analysen dem „Typ e“ zugeordnet. Weitere 18 % der Messstellen repräsentierten die erdalkalischen, überwiegend hydrogencarbonatischen Wässer des Typs „a“. Die übrigen Messstellen verteilten sich mit 3 % bis 13 % Anteil auf die anderen Typen. Betrachtete man alle Analysen mit Cadmium >0,5 µg/L, so gehörten 60 % der Wässer zum

„Typ e“. Im flachen Grundwasser waren die erdalkalischen Typen „a“, „b“ und „c“ dominierend. In Grundwassertiefen zwischen 5 m und 20 m unter GOK herrschte der Typ „e“ vor. Mit der Tiefe zunehmend wurden die hydrogencarbonatischen Typen „a“, „d“ und „f“ bedeutender.

In Abbildung 24 sind die Ergebnisse der Klassifizierung der Wassertypen nach FURTAK & LANGGUTH (1967) entsprechend der Cadmiumkonzentrationen als Boxplots dargestellt. Daraus wird deutlich, dass Grundwasseranalysen des Typs „e“, das sind Wässer mit erhöhten Anteilen an Sulfat, Chlorid und Nitrat gegenüber Hydrogencarbonat, die größte Spannweite sowie den größten Median für Cadmium im Grundwasser haben. Demgegenüber haben die hydrogencarbonatischen Wässer der Typen „a“, „d“ und „f“ die geringsten Mediane, bezogen auf die Cadmiumkonzentrationen.

Somit gab es eine deutliche Tendenz, dass, bezogen auf die Gesamtheit aller Messstellen mit Cadmiumanalysen, die Grundwässer jener Messstellen mit auffälligen Cadmiumkonzentrationen deutlich jünger und hydrochemisch durch die Bodenpassage geprägt waren. Diese Aussage traf vor allem auf die Messstellen mit gleichbleibend hohen und mit zunehmenden Cadmiumkonzentrationen zu.

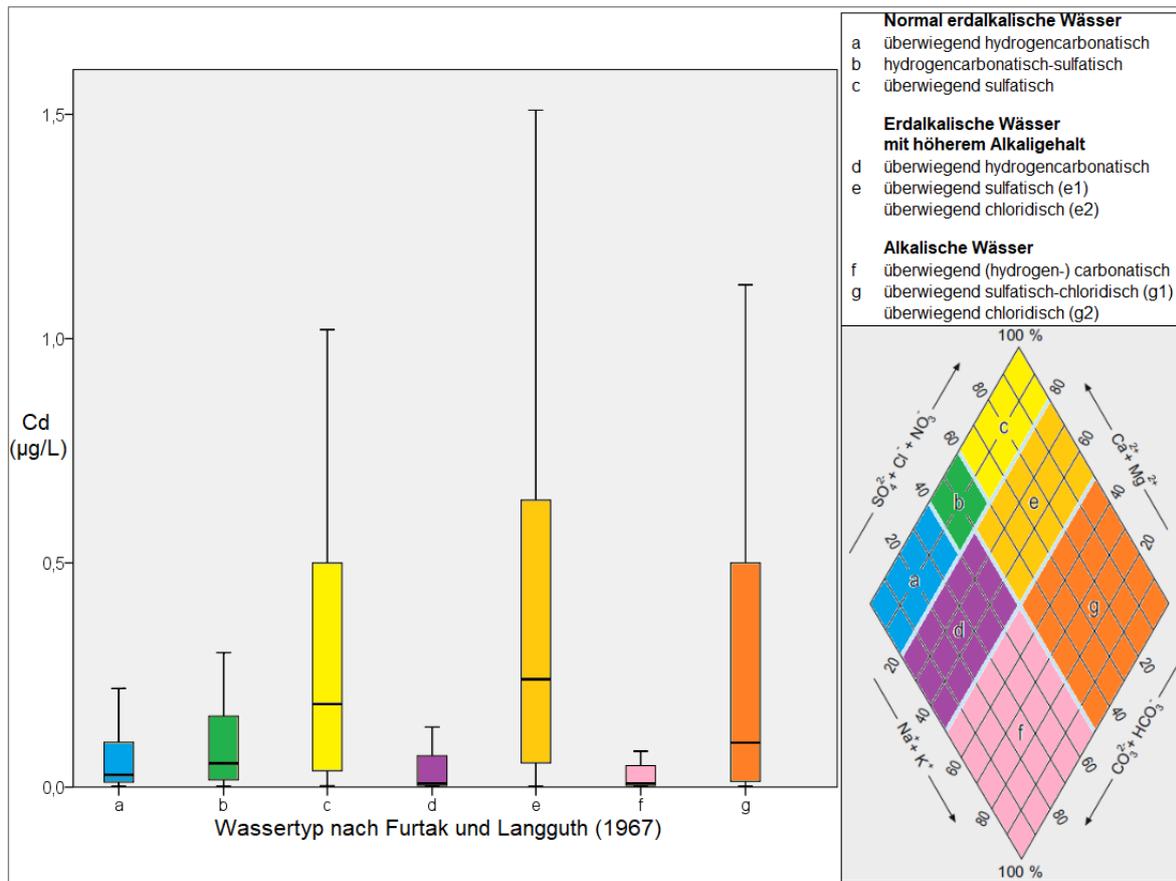


Abb. 24: Boxplots der Cadmiumkonzentrationen aller zuletzt gemessenen plausiblen Analysen mit Cadmium > Bestimmungsgrenze für die Wassertypen nach FURTAK & LANGGUTH (1967). Ausreißer wurden entfernt.

Hydrochemische Typisierung Niedersachsen/Bremen

Die Anwendung des Bewertungsalgorithmus zur ursachenbezogenen Beeinflussung (Abb. 14) zeigte, dass unbeeinflusste Grundwässer als „Typ 0“ flächenhaft auftraten und fast immer in den Hydrogeologischen Räumen der Nordseeinseln und Watten sowie in den Marschen anzutreffen waren. Messstellen, die durch das Vorkommen bestimmter Schadstoffe dem „Typ 1“ zuzuordnen waren, kamen nur vereinzelt im südlichen Niedersachsen und im Raum Hannover vor. Der „Typ 2.1“ als landwirtschaftliche Beeinflussung mit Schwellenwertüberschreitung bezog sich fast ausschließlich auf Nitratgehalte und war charakteristisch für alle Geesten, kam aber auch vereinzelt im Bergland vor. Vielfach zeigten sich zudem in den Geesten

Anzeichen für Versauerung. Die landwirtschaftlich beeinflussten Typen „2.2“ und „2.3“, bei denen die Schwellenwerte nicht überschritten werden, traten ebenfalls in den Geesten, sehr oft aber auch im Bergland und in den westlichen Niederungen auf. Die Versauerungstypen „3.1“ bis „3.3“ fanden sich meist in Geesten und einigen Niederungen. Diffus überprägte Grundwässer vom „Typ 4“ waren in den nördlichen Geesten sowie in den Niederungen, dort dann oft zusätzlich versauert, zu lokalisieren.

Die oberen 5 m aller Grundwässer waren meistens landwirtschaftlich überprägt, bis 20 m Tiefe unter GOK nahm der Anteil des Typs „2.1“ deutlich zu. Allgemein verringerte sich der Anteil landwirtschaftlich beeinflusster und versauerter Wässer mit der Tiefe zugunsten unbeeinflusster Wässer. Solche Grundwässer, die nach FURTAK & LANGGUTH (1967) als „Typ c“ angesprochen

wurden, hatten sehr oft eine hohe landwirtschaftliche Überprägung, da Nitrat Bestandteil der Anionen im Piper-Diagramm ist. Zudem ergab sich der Zusammenhang, dass Wässer mit Anzeichen für Versauerung häufig solchen Typen entsprachen, die nach FURTAK & LANGGUTH (1967) sulfatisch-chloridischen Charakter besaßen, also wenig Hydrogencarbonat im Grundwasser vorlag, was als natürlicher Puffer des pH-Wertes agiert (KÖLLE 2010).

Knapp die Hälfte aller beprobten Grundwässer waren unbeeinflusst („Typ 0“, s. Abb. 25). Wässer mit landwirtschaftlicher Überprägung der Typen „2.1“ bis „2.3“ traten zu etwa einem Drittel auf, wovon jede dritte Analyse zusätzlich Merkmale von Versauerung aufwies. Die übrigen

Proben hatten allein Versauerungstendenzen als Typen „3“ oder waren diffus überprägt als „Typ 4“. Betrachtete man von den zuletzt gemessenen Analysen nur jene 363 mit Cadmium >0,5 µg/L (s. Abb. 25), so stieg der Anteil der Wässer mit landwirtschaftlicher Überprägung und Schwellenwertüberschreitung („Typ 2.1“) zugunsten der unbeeinflussten Wässer von 10 % auf 40 %. Grundwässer, bei denen ein steigender oder gleichbleibender Verlauf der Cadmiumkonzentrationen festgestellt wurde, waren fast ausschließlich unter landwirtschaftlicher Beeinflussung und zeigten zudem häufig Anzeichen für Versauerung. Wässer von Messstellen mit sinkenden Cadmiumkonzentrationen hatten öfter den „Typ 0“ und generell eine weniger ausgeprägte Versauerung.

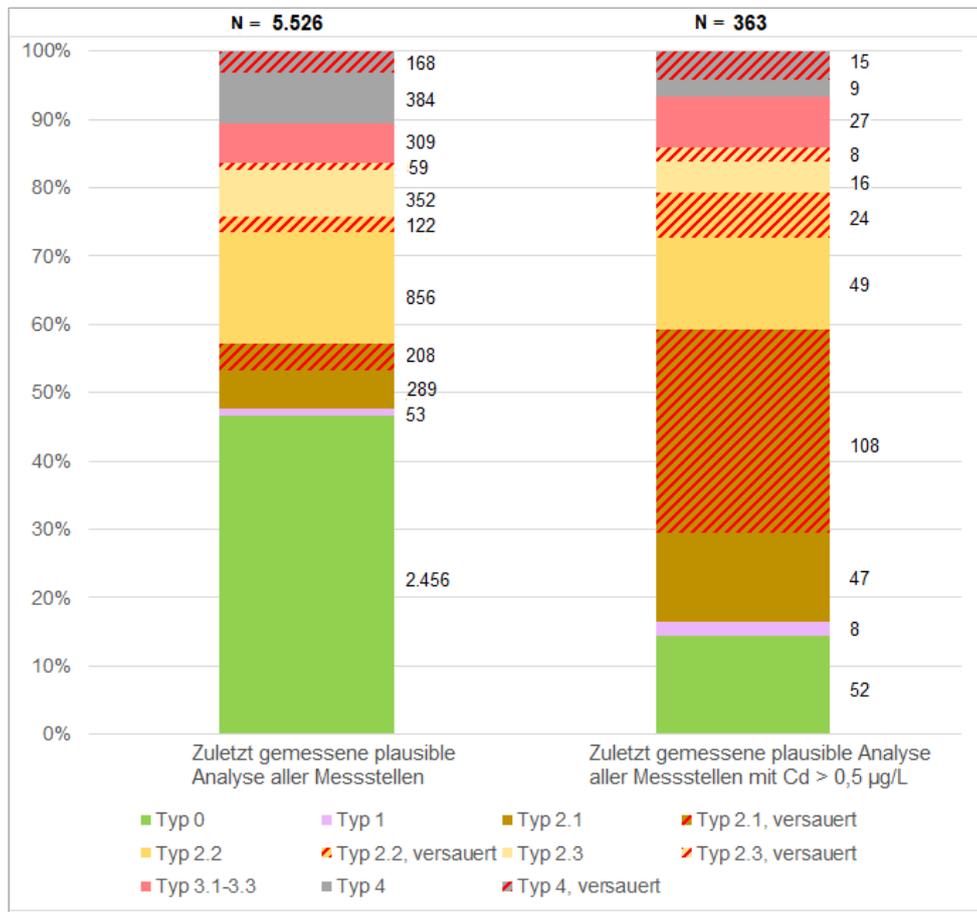


Abb. 25: Ergebnisse der „Hydrochemischen Typisierung Niedersachsen/Bremen“ für alle Analysen (links) und alle Analysen mit Cadmium >0,5 µg/L (rechts). Zur Erklärung der Kürzel s. Abbildung 14.

In Abbildung 26 sind Boxplots der Cadmiumkonzentrationen entsprechend der Beeinflussungstypen dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass mit zunehmendem Grad der landwirtschaftlichen Beeinflussung die Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser anstiegen. Das Niveau der jeweiligen Gruppe mit zusätzlichen Versauerungserscheinungen lag sogar noch darüber. So war der Median aller Analysen „Typ 2.1, versauert“ für Cadmium auf dem Niveau des Geringfügigkeitsschwellenwertes von 0,5 µg/L.

Im Falle der 57 Messstellen mit Zeitreihen für Cadmium, die den jeweiligen Hintergrundwert nicht überschritten (s. Abb. 22), zeigten 60 %

der Wässer eine landwirtschaftliche Beeinflussung (Typen „2.1“ bis „2.3“), der Großteil davon zusätzlich Anzeichen für Versauerung. Die meisten anderen Messstellen standen für unbeeinflusstes Grundwasser. Betrachtete man die Beeinflussungstypen der Zeitreihenmessstellen, an denen der Hintergrundwert für Cadmium überschritten wurde, fiel auf, dass 78 % der Analysen als landwirtschaftlich beeinflusst galten. In den meisten Fällen wurde dabei der Schwellenwert für Nitrat von 50 mg/L überschritten, und es wurden oft Anzeichen für Versauerung festgestellt („Typ 2.1“, versauert). Bei den restlichen Messstellen wurden meist Anzeichen für Versauerung ausgemacht.

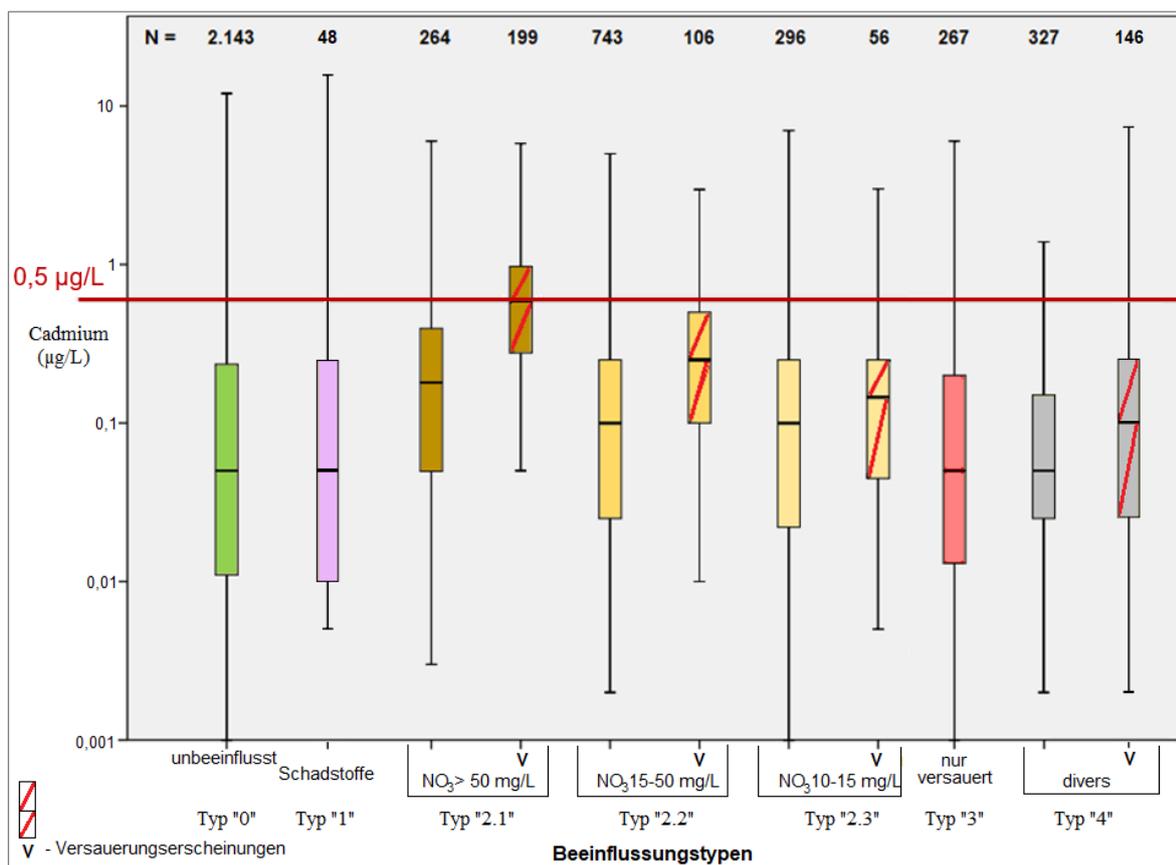


Abb. 26: Boxplots der logarithmisch aufgetragenen Cadmiumkonzentrationen für die Beeinflussungstypen der „Hydrochemischen Typisierung Niedersachsen/Bremen“. Die rote Linie markiert den Schwellenwert von 0,5 µg/L. Ausreißer wurden entfernt.

Klassifizierung nach Redox-Kategorien

Die Auswertung der Einteilung der Grundwasseranalysen in die Redox-Kategorien nach McMAHON & CHAPPELLE (2008) sowie RIEDEL & KÜBECK (2018) ist als Boxplots in Abbildung 27 dargestellt. Grundwässer im oxischen oder nitratreduzierenden Milieu wiesen demnach im Mittel erhöhte Cadmiumkonzentrationen auf. Besonders auffällig waren die Analysen im Bereich der autotrophen Denitrifikation, bei der nach HINSBY, DE MELO & DAHL (2008) Pyrit ein wesentlicher Bestandteil des Nitratabbaus im Grundwasser ist. Die Analysen, die als Mangan(IV)-reduzierend eingestuft wurden, hatten ebenfalls höhere Cadmiumkonzentrationen und

könnten einen direkten Hinweis auf ein Übermaß an autotropher Denitrifikation sein. Gemäß KÖLLE (2010) kann bei ausreichend hohen Nitratgehalten gelöstes Eisen weiter oxidiert und damit ausgefällt werden, während gelöstes Mangan, welches ebenfalls aus Oxidation von Sulfiden freigesetzt werden kann, davon unverändert bleibt. Diese Beobachtung wurde auch bei den Schüttelversuchen im Rahmen dieses Projektes (KOOPMANN 2018) gemacht. Es ist jedoch festzustellen, dass die meisten Analysen als Mischwässer keiner Redox-Kategorie zugewiesen werden konnten. Zudem gab es viele Ausreißer bei eisen(III)- und sulfatreduzierenden Wässern, allerdings hat deren Großteil sehr geringe Cadmiumkonzentrationen.

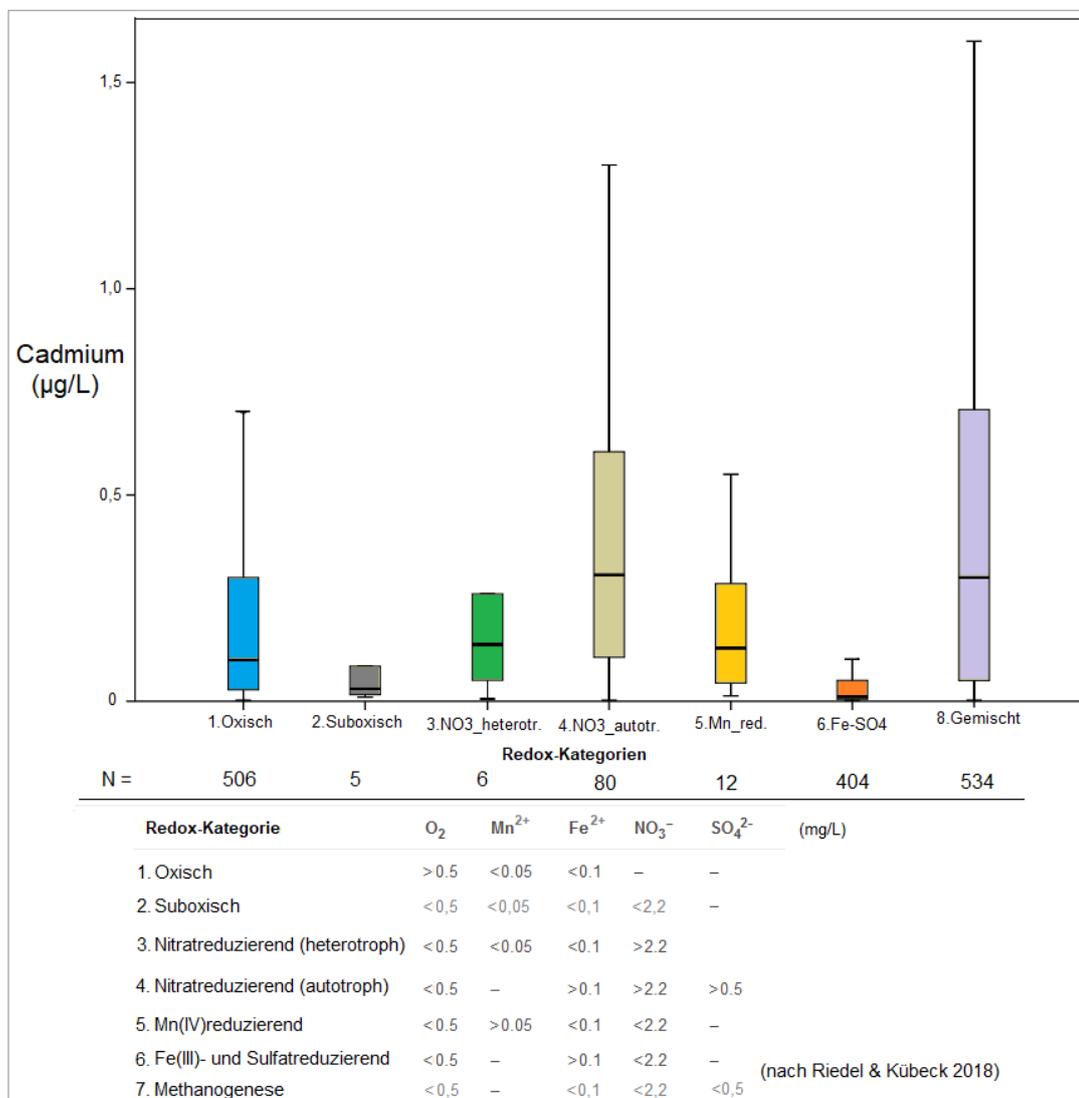


Abb. 27: Boxplots der Cadmiumkonzentrationen aller zuletzt gemessenen plausiblen Analysen mit Cadmium > Bestimmungsgrenze für die Redox-Kategorien. Ausreißer wurden entfernt.

Ergänzend dazu zeigt Abbildung 28 die Gegenüberstellung der Redox-Kategorien von Analysen mit Cadmium $\leq 0,5 \mu\text{g/L}$ und Cadmium $> 0,5 \mu\text{g/L}$. Dort sind etwa die häufig auftretenden, in Abbildung 27 nicht gezeigten Eisen(III)-

und sulfatreduzierenden Wässer mit Cadmium $> 0,5 \mu\text{g/L}$ erkennbar. Dennoch besteht ein klarer Unterschied zwischen den Milieus, in denen Cadmium nur in geringen Konzentrationen bzw. in Bereichen $> 0,5 \mu\text{g/L}$ vorkommt.

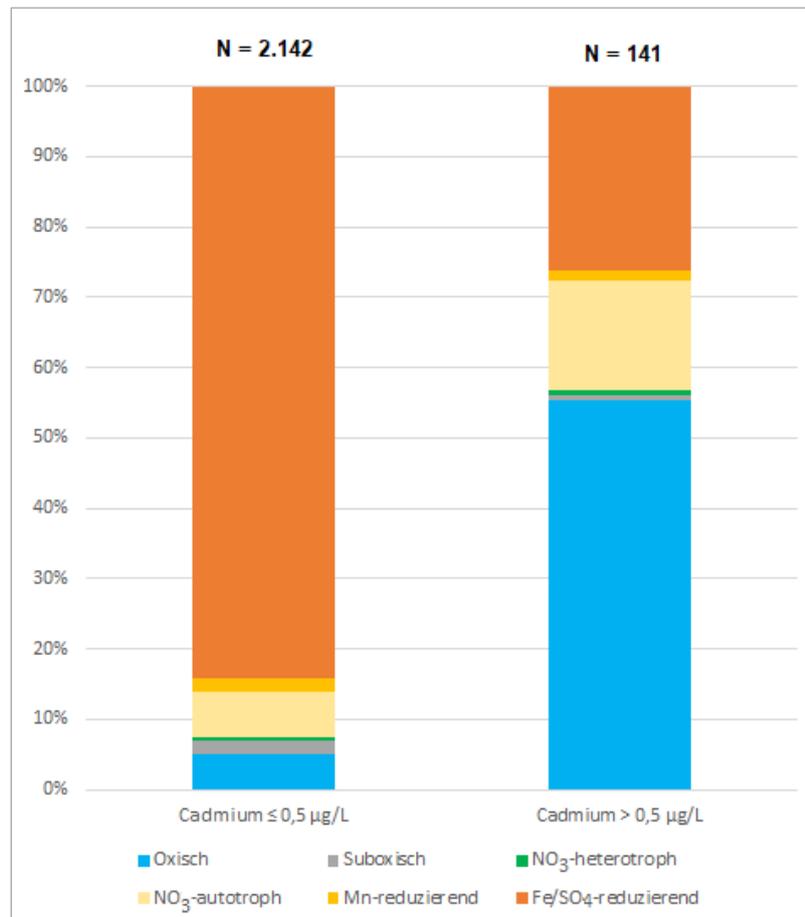


Abb. 28: Redox-Kategorien für alle plausiblen zuletzt gemessenen Analysen mit Cadmium $\leq 0,5 \mu\text{g/L}$ (links) und Cadmium $> 0,5 \mu\text{g/L}$ (rechts).

Der Zusammenhang zwischen Cadmiumkonzentrationen und dem Redox-Milieu des Grundwassers sowie die Erkenntnis über erhöhte Cadmiummobilität im sauren Milieu, wie in MERKEL & SPERLING (1998) und in Kapitel 1 dargestellt, lassen sich im so genannten Eh-pH-Diagramm veranschaulichen (s. Abb. 29). Farblich abgestuft sind dort die Häufigkeiten von Cadmiumkonzentrationen in Clustern dargestellt, die die Lage jeweils für Cadmiumkonzentrationen $> 0,5 \mu\text{g/L}$ und, in Abgrenzung dazu, für deutlich geringere Konzentrationen $\leq 0,3 \mu\text{g/L}$, bezogen

auf Redoxpotenzial (Eh) und pH-Wert, widerspiegeln. Der Bereich, in dem bevorzugt hohe Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser Niedersachsens auftreten, zeichnet sich meist durch pH-Werte von 4–6 und Redoxpotenziale $> 300 \text{ mV}$ aus. Im Gegensatz dazu haben Wässer mit deutlich geringeren Cadmiumkonzentrationen höhere pH-Werte von 6–8 sowie ein eher reduzierendes Milieu mit einem Eh $< 200 \text{ mV}$. Zwischen beiden Gruppen traten Überschneidungen im Eh-pH-Diagramm auf.

Die Auswertung ergab außerdem, dass Cadmium überwiegend als zweiwertiges Cadmium²⁺-Ion in der Lösung vorliegt. Es ist jedoch möglich, dass, je nach Anteil an DOC oder anorganischen Anionen wie Sulfat und Chlorid, Cadmium in Teilen als stabiler löslicher Komplex mit anderer Ladung vorliegt, z. B. CdSO_{4(aq)}.

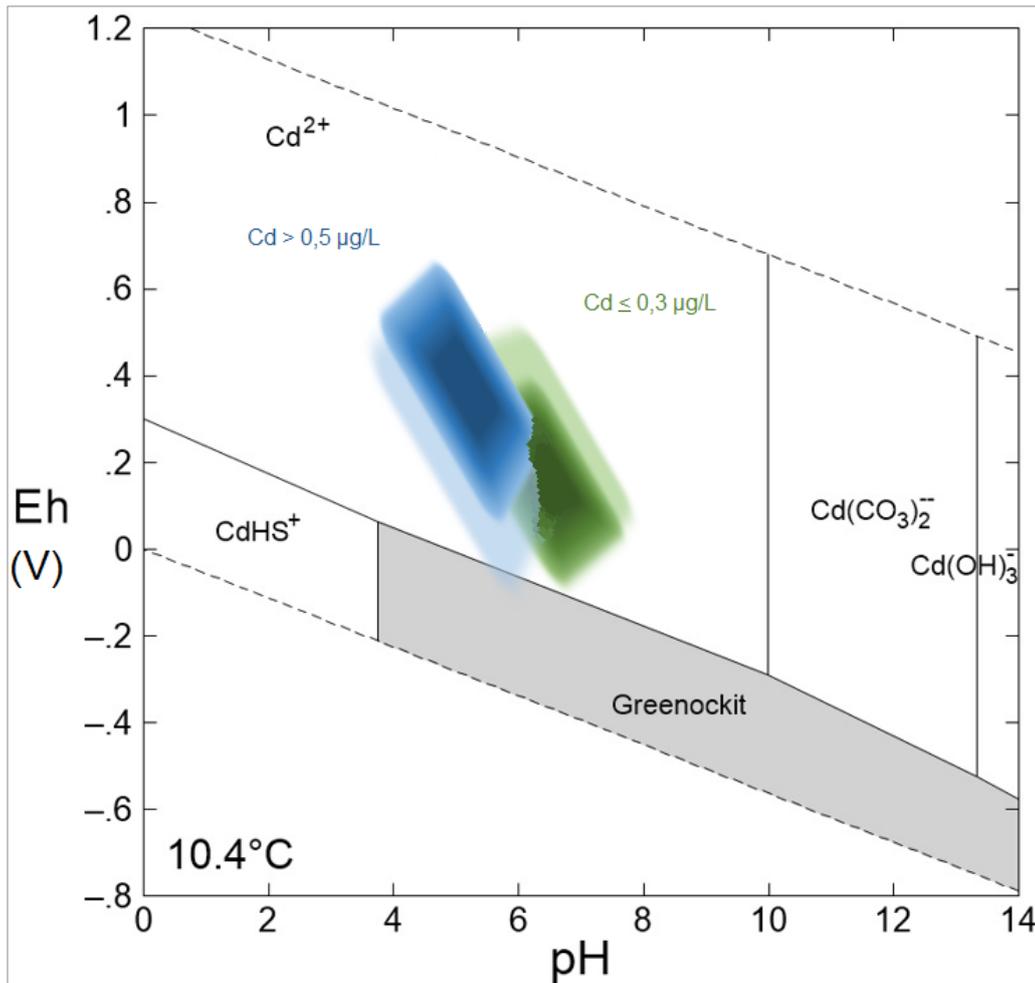


Abb. 29: Eh-pH-Diagramm mit Prädominanzfeldern erhöhter und geringer Cadmiumkonzentrationen. Das Diagramm wurde auf Grundlage des Programms „The Geochemist’s Workbench“ (GWB 2018) erstellt.

Um Hinweise auf Denitrifikation im Grundwasser zu erhalten, wurden Messstellen besonders betrachtet, für die im LBEG Exzess-N₂-Analysen vorliegen. Es gab jedoch keine Messstellen mit Zeitreihen für diesen Parameter und kaum Multilevel-Messstellen bzw. Messstellengruppen, an denen mehr als Einzelwerte zum Exzess-N₂ vorlagen. Bei der Messstelle PB 13 Flach (3307HY0097) in der Grafschaft Bentheim wurden 9 mg/L N_{2-Exzess} sowie höhere Konzentrationen an Nickel und Kobalt gemessen, was Hinweise für Pyritoxidation sind. Allerdings fehlte dafür das auffällige Sulfat/Chlorid-Verhältnis >0,75 (vgl. CREMER 2015), und Cadmium war <0,5 µg/L. Bei der Messstellengruppe Wehnsen (3527HY0513 bzw. 3527HY0512) in der Burgdorfer Geest gab es in beiden Filtertiefen hohe Cadmiumkonzentrationen von 0,8 bzw. 1,2 µg/L und ein hohes Redoxpotenzial (700 bzw. 500 mV) im Grundwasser. Im oberen Filterbereich lag viel Nitrat und Sauerstoff vor, im unteren viel N_{2-Exzess}, Kobalt, Nickel und Zink und ein entsprechendes Sulfat/Chlorid-Verhältnis >0,75. Bei der Multilevel-Messstelle WW Brackstedt M_19_20 (3530HY0440) bei Wolfsburg gab es im oberen Filterbereich hohe Konzentrationen an Cadmium, Bor, Blei und Sauerstoff, ein hohes Redoxpotenzial bei pH 6, mäßige N_{2-Exzess}- und Nitratkonzentrationen. Im tiefen Filterbereich wurde dagegen kein Cadmium gemessen, aber höhere Konzentrationen an Eisen, N_{2-Exzess} und Hydrogencarbonat, bei pH 7 sowie geringerem Redoxpotenzial. Das Sulfat/Chlorid-Verhältnis und Nickel waren in beiden Tiefen erhöht. Die Messstellengruppe P2 Eixe im Bereich des Wendesser Moors bei Peine zeigte im flachen Filterbereich (3627HY0698) hohe Gehalte an Exzess-N₂, Arsen, Bor, neben Cadmium auch weiteren Schwermetallen, bei auffälligem Sulfat/Chlorid-Verhältnis, wenig Nitrat und pH 4. Der tiefe Filterbereich (3627HY0546) hatte dagegen einen neutralen pH-Wert, hohe Hydrogencarbonatkonzentrationen und ansonsten deutlich geringere Leitfähigkeit.

3.1.6. Diskussion der Ergebnisse einiger ICP-OES-Analysen

Im Bereich der Stadt Hannover wurden an mehreren Messstellen erhöhte Cadmiumwerte im Grundwasser bis zu 1,5 µg/L gemessen. Diese Werte stammen von der Landeshauptstadt Hannover, die im eigenen Labor die Analysen mit der ICP-OES durchgeführt hat. Im Zuge der Auswertung in diesem Projekt wurde festgestellt, dass diese hohen Cadmiumwerte häufig mit hohen Eisenwerten einhergehen. In Abbildung 30 ist gezeigt, dass beim Vergleich der Analysen von Cadmium und Eisen bei der Methodik der ICP-OES (N = 168) ein auffällig linearer Zusammenhang besteht, der im übrigen Datensatz (N = 2.278) nicht zu erkennen ist.

Als Ursache wurde eine Interferenz bei der optischen Detektion ausgemacht (Wellenlänge Cadmium: 226,502 nm, Eisen: 226,505 nm). Diese sorgt dafür, dass das Messsignal für Eisen den Cadmiumwert überlagern kann und dadurch einen unechten Cadmiumwert erzeugt. Nach diesem Hinweis wurden durch die Stadt Hannover die betreffenden Wässer erneut analysiert und einem modifizierten Verfahren mit einer weniger empfindlichen Detektion unterzogen (Wellenlänge Cadmium: 214,439 nm). Dadurch konnten fünf von neun Messstellen identifiziert werden, an denen keine erhöhten Cadmiumkonzentrationen auftreten. Der korrigierte Wert betrug demnach Cadmium <0,7 µg/L. Drei der verbleibenden Messstellen mit erhöhten Cadmiumwerten in Hannover stehen im Zusammenhang mit dem Stadtwald „Eilenriede“ und dementsprechend einem Grundwassermilieu, das durch geringe pH-Werte und damit Schwermetallmobilisierung gekennzeichnet ist. Die vierte Messstelle liegt im landwirtschaftlichen bzw. anthropogen geprägten Einfluss.

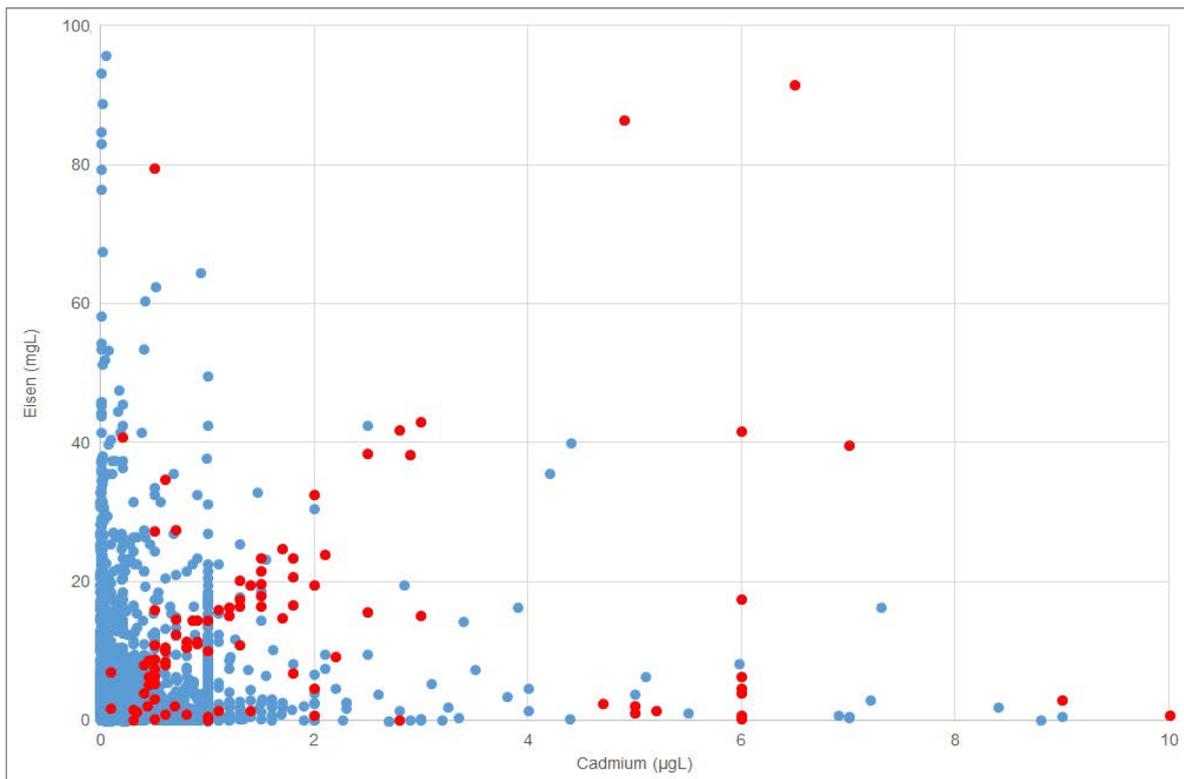


Abb. 30: Cadmium-Eisen-Diagramm aller Grundwasseranalysen. Rot markiert sind die 168 Analysen im Stadtgebiet Hannover, bei denen die Cadmiumkonzentrationen mit der Methode ICP-OES gemessen wurden. Blau markiert sind die übrigen Analysen. Zur besseren Auflösung wurden 12 Ausreißer nicht dargestellt.

3.2. Eigene Untersuchungen

Die Isotopenuntersuchung für die stabilen Wasserisotope $\delta^{18}\text{O}$ und δD zeigte, dass es eine Anreicherung im Isotopensignal des Grundwassers mit zunehmender Entfernung von der Küste in Nordwest-Südost-Richtung gibt. Es tritt demnach ein Kontinentaleffekt auf, wie er auch im größeren Maßstab von HEBERT (1997) beobachtet wurde. Es konnte ebenfalls ein Höheneffekt festgestellt werden, in den jedoch auch der Kontinentaleffekt aufgrund der großen räumlichen Distanzen einwirkt. Zudem traten in Bezug auf die Landnutzungsformen, Hydrogeologischen Teilräume sowie hydrogeologischen Einheiten Unterschiede im Isotopensignal auf. Diese werden durch die verschiedenen Evaporations- und Versickerungsraten verursacht, die je nach Bodenbeschaffenheit variieren. Es konnte kein Zusammenhang zwischen der Isotopensignatur und der Cadmiumkonzentration im Grundwasser festgestellt werden.

An drei Messstellen mit erhöhten Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser wurden Sedimentproben auf ihre Cadmiumgehalte analysiert: Schönemoor-Batt. A (2817HY0659), Butteldorf-Ort (2816HY0428), beide in der Unterweser-Marsch, und Puritzmuehle_3 (3730HY0035) bei Königslutter. Ebenso wurden Sedimentproben an drei Referenzmessstellen genommen: FLB 386 in Bremen, BDF 029/1 Worswede NSG (2719HY00745) und Saatmoor I (2819HY0100) nördlich von Bremen. Dabei ergaben sich Cadmiumkonzentrationen im Gesamtaufschluss zwischen 0,01 mg/kg und 0,17 mg/kg an den ersten drei bzw. zwischen 0,01 mg/kg und 0,04 mg/kg an den drei Referenzmessstellen. In Fällen, bei denen die ungesättigte Zone organisches Material, z. B. als Torf, enthielt, waren dort die Cadmiumgehalte bis zu 0,33 mg/kg höher als jene im Grundwasserleiter. Wenn das Sediment organikhaltig war, war der Großteil des Cadmiums an die Fraktion der Eisen- und Manganoxide/-hydroxide gebun-

den. Ansonsten konnte nicht festgestellt werden, dass an den Standorten mit erhöhten Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser auch viel Cadmium in der leicht zu mobilisierenden Fraktion im Sediment gebunden war. Die gemessenen Cadmiumgehalte lagen im Bereich der Hintergrundwerte für sandigen Untergrund nach LABO (2017) von 0,07–0,4 mg/kg. Adsorptionsversuche mit Sedimentproben aus Grundwasserleitern zeigten, dass das Sorptionsverhalten von Cadmium maßgeblich durch den pH-Wert und die chemische Zusammensetzung des Grundwassers sowie den Feinkornanteil und die mineralischen Bestandteile der Sedimente gesteuert wird. Proben mit hohen Anteilen an Mineralen, die geogen erhöhte Cadmiumgehalte aufweisen, z. B. Carbonate oder Eisenminerale (vgl. Kap. 1.4.2), wiesen ein relativ hohes Adsorptionsvermögen auf.

4. Diskussion: Steuernde Faktoren der Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser

Im folgenden Kapitel wird dargestellt, welche Schlüsse aus den Beobachtungen und Analysen gezogen werden können. Dabei geht es um die Frage, welche Prozesse hinter den Cadmiumkonzentrationen $>0,5 \mu\text{g/L}$ stehen und welche Konsequenzen sich für die Bewertung der Grundwasserkörper ergeben.

4.1. Verteilung von Cadmium im Grundwasser

4.1.1. Hintergrundwerte

Die Übersicht zu Hintergrundwerten im oberflächennahen Grundwasser (Abb. 21 im Kap. 3.1.4) zeigt, dass auffällig hohe Hintergrundwerte in den westlichen Geesten (Hydrogeologische Teilräume 01502–01504) und im Übergang zum bzw. im Bergland (Hydrogeologische Teilräume 01518, 05112–05114) auftreten. Die Geesten weisen generell höhere Hintergrundwerte für Cadmium als andere Hydrogeologische Teilräume auf, was mit hohen Grundwasserneubildungsraten in Verbindung gebracht wird. Das Grundwasser ist dadurch stärker vom

Kontakt mit der Bodenzone geprägt und hat meistens geringe pH-Werte sowie ein oxisches Milieu, alles Randbedingungen, die zu höherer Cadmiummobilität und dadurch höheren Cadmiumkonzentrationen führen (Abb. 29). Zudem ist der Ausgangspunkt des Grundwassers das meist landwirtschaftlich überprägte Sickerwasser, das z. B. Nitrat eintragen und damit ebenfalls das hydrochemische Milieu verändern kann. Nach KUNKEL et al. (2004) ist in Deutschland natürliches, von Menschen unbeeinflusstes oberflächennahes Grundwasser seit Jahrhunderten nicht mehr vorhanden, da Rodung, Ackerbau, Melioration usw. die hydrochemischen Verhältnisse massiv beeinflusst haben. Es gibt je nach Landnutzung überall auftretend punktförmige und flächenhafte Einträge in das Grundwasser. „Natürliches“ Grundwasser liegt somit dann vor, wenn die hydrochemischen Verhältnisse auf ein rein geogenes oder auf ein durch eine Jahrhunderte wirkende Kulturlandschaft ubiquitär überprägtes Grundwasser schließen lassen (SCHENK 2003). Demnach sind auch die hier abgeleiteten Hintergrundwerte kein Indikator für rein geogen bedingtes Cadmium.

Ein weiterer Grund für die erhöhten Hintergrundwerte in den Geesten kann die mögliche Herkunft des Cadmiums aus den eiszeitlich abgelagerten Gesteinen (Saale- und Weichsel-Kaltzeit) sein, welche dort als Grundwasserleiter dienen. Beim Kontakt, z. B. mit Nitrat, können Sulfidminerale gelöst werden, und Cadmium kann in das Grundwasser gelangen.

Einige Geesten (Hydrogeologische Teilräume 01501, 01512, 01515 und 01519) haben ungewöhnlich geringe Hintergrundwerte mit Cadmium $<0,1 \mu\text{g/L}$, was im Bereich der Hintergrundwerte der Marschen und vieler Niederungen liegt und zeigt, dass diese Geesten als Moorgeesten bzw. Übergang zum Bergland einen anderen hydrogeologischen und hydrochemischen Charakter als die meisten anderen Geesten haben.

Oft unterscheiden sich die hier ermittelten Hintergrundwerte von den als Hintergrundwert angenommenen 90. Perzentilen der sogenannten Hydrogeochemischen HGC-Einheiten von BGR und SGD (BGR 2014), welche für deutlich größere Bereiche, auch außerhalb Niedersachsens, berechnet wurden. Dabei ist vor allem das 90. Perzentil der HGC-Einheiten „Nordwestdeutsche Geest“ mit $0,837 \mu\text{g/L}$ bzw. „Bederkesa-Zevener Geest“ mit $0,779 \mu\text{g/L}$ deutlich

höher als die hier berechneten Hintergrundwerte. Gründe dafür sind die Datensatzgröße (Bederkesa-Zevener Geest im Datensatz von BGR und SGD (BGR 2014) mit 31 Messstellen, im eigenen Datensatz mit 356), die Datenselektion (Tiefen- und Alterskriterium, Umgang mit Analysen unterhalb der Bestimmungsgrenze), die regional selektierten Datensätze in Form der Teilräume und schließlich die Subjektivität beim Ausschluss von Ausreißern.

Die meisten berechneten Hintergrundwerte im Flachland lagen unterhalb der als Hintergrundwert verwendeten 90. Perzentile aus den HGC-Einheiten (Abb. 31). Im Bergland waren bisher kaum Kennzahlen zu Cadmium in den HGC-Einheiten verfügbar, oder die berechneten, für

die Teilräume regional besser zugeschnittenen Hintergrundwerte lagen meist oberhalb der Werte von BGR und SGD (BGR 2014).

Die Ableitung auf Hydrogeologischen Teilräumen basierender Hintergrundwerte hat gezeigt, dass es möglich und sinnvoll ist, diese kleinräumigen Einheiten anstelle der HGC-Einheiten als Bezugsflächen zu verwenden. Dadurch können geologische Heterogenitäten besser erkannt und geogen bedingte erhöhte Cadmiumkonzentrationen als Hintergrundwert räumlich besser erklärt werden. Dies hat auch den Vorteil, mögliche Maßnahmen im wasserwirtschaftlichen Handeln auf besser zugeschnittene Kulissen begrenzen zu können.

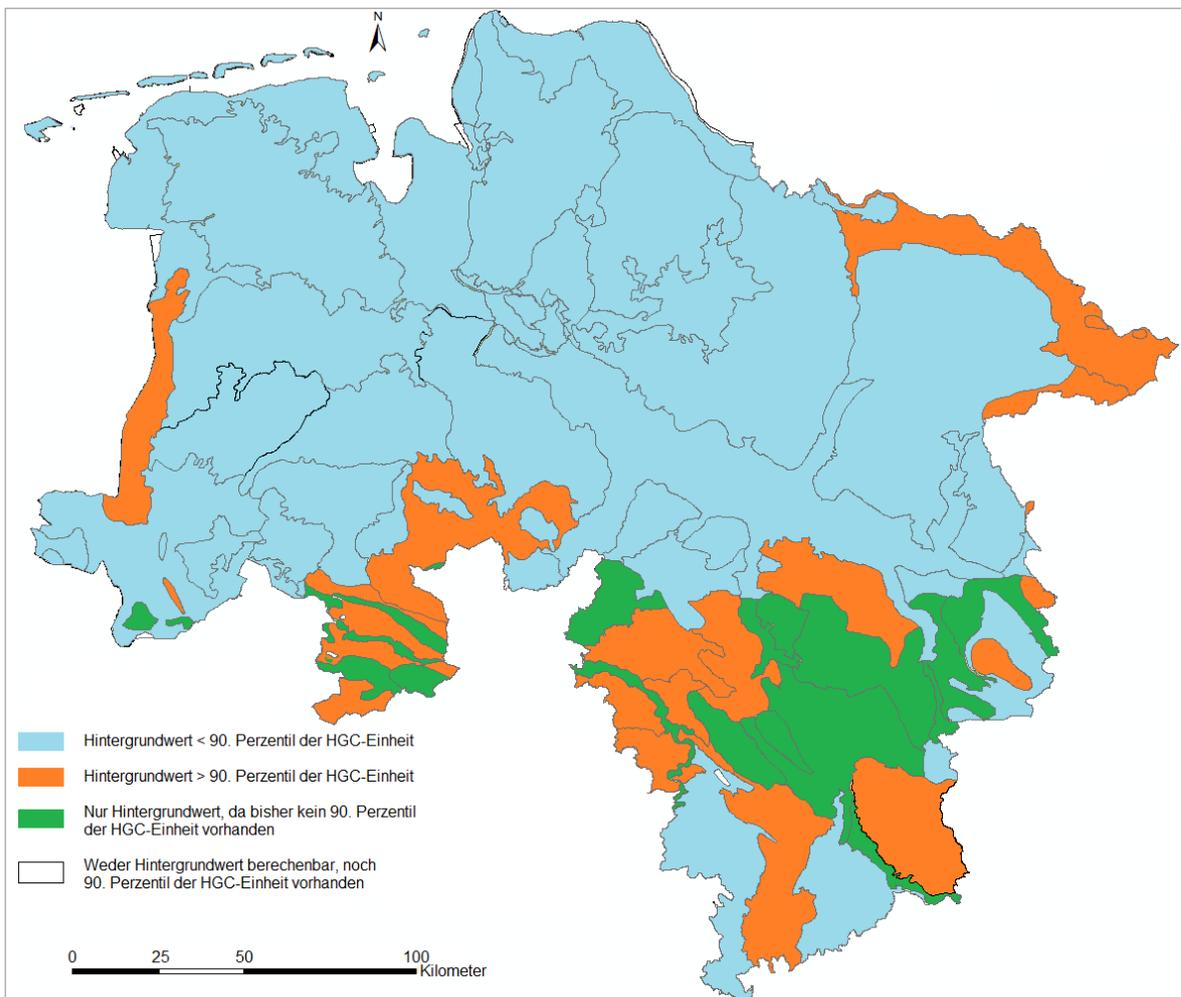


Abb. 31: Vergleich der berechneten Hintergrundwerte für Cadmium zu dem jeweiligen 90. Perzentil der HGC-Einheiten von BGR und SGD (BGR 2014).

4.1.2. Zeitreihen

Etwa 10 % aller Messstellen wiesen Cadmiumkonzentrationen $>0,5 \mu\text{g/L}$ auf. Mit Trendtests wurde geprüft, ob Trends erkennbar waren. Für diese Tests müssen die jeweiligen Datensätze bestimmte Anforderungen erfüllen, so dass von

ursprünglich 6.200 Messstellen wenige Hundert verblieben (Abb. 32). Diese waren dadurch auffällig, dass die Cadmiumkonzentrationen oberhalb des regionalen Hintergrundwertes lagen. Von diesen 153 Messstellen wiesen 30 einen steigenden Verlauf auf. An 16 Messstellen wurde der Hintergrundwert deutlich, um $>0,5 \mu\text{g/L}$ Cadmium, überschritten.

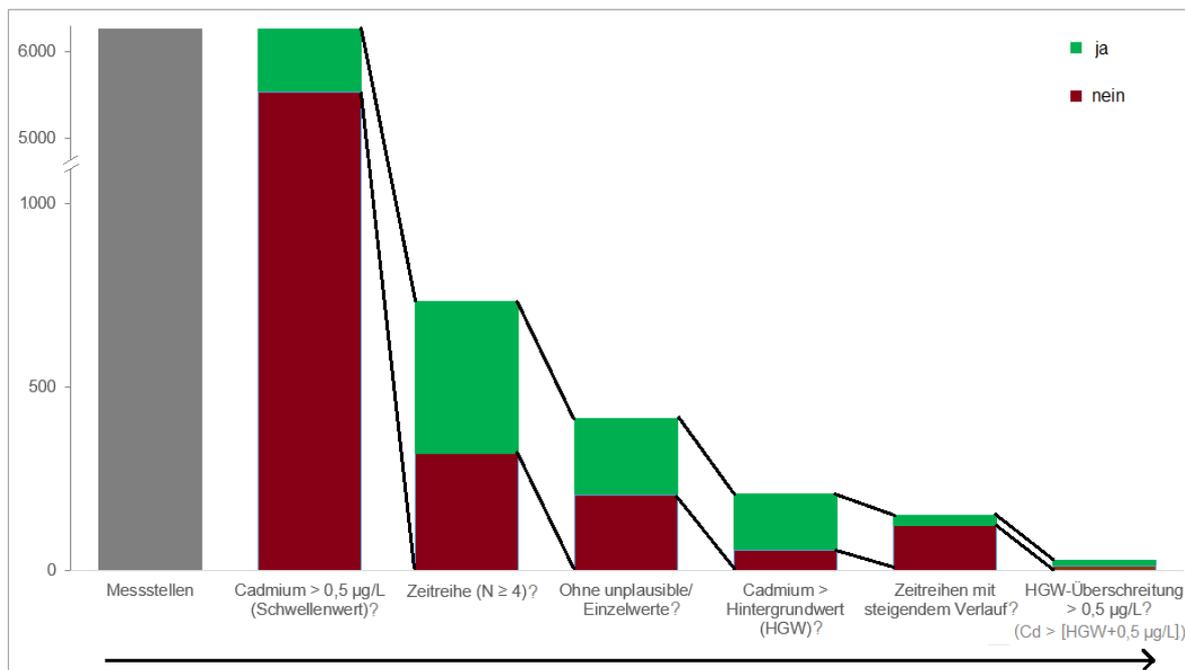


Abb. 32: Schema der Reduktion des Datensatzes für die Trendtests.

Von den 30 Messstellen mit steigendem Verlauf konnte bei den zuletzt gemessenen Analysen an 14 Messstellen eine anthropogene Beeinflussung sowie Versauerung des Grundwassers

festgestellt werden (Tab. 4). In diese Gruppe fielen auch die meisten Analysen von Messstellen mit gleichbleibend hohen Cadmiumkonzentrationen.

Tab. 4: Anzahl der Cadmiumanalysen in der Verknüpfung der Beeinflussungstypen mit den Trendtests.

Beeinflussungstyp \ Trend	„Typ 0“, unbeeinflusst	Typen „2“ oder „4“ anthropogen/diffus	Typen „2“ oder „4“ anthropogen/diffus und versauert	Σ
	oder „Typ 3“, versauert			
gleichbleibend (Kürzel „1“)	5	18	31	54
steigend (Kürzel „3“)	6	10	14	30

4.2. Verlagerungsrisiko

Von den 6.275 beprobten Grundwassermessstellen wurden an 737 Cadmiumkonzentrationen $>0,5 \mu\text{g/L}$ gemessen. Eine Betrachtung der 364 Messstellen, die Cadmium $>0,5 \mu\text{g/L}$ als zuletzt gemessenen plausiblen Wert aufwiesen,

zeigte, dass 14 % davon dem Szenario I „geogener Ursprung“ entsprachen. Drei Viertel waren dem Szenario II oder III zuzuordnen (s. Tab. 5). Daher kann davon ausgegangen werden, dass die erhöhten Cadmiumkonzentrationen häufig mit anthropogenen Aktivitäten in Verbindung stehen.

Tab. 5: Anzahl der Cadmiumanalysen in der Verknüpfung der Beeinflussungstypen mit den Hintergrundwert-Überschreitungen.

Beeinflussungstyp	„Typ 0“ unbeeinflusst	„Typ 3“ versauert	Typen „1“, „2“ oder „4“ anthropogen/diffus	Σ
Cadmium $> 0,5 \mu\text{g/L}$ \leq Hintergrundwert	Szenario I 2	Szenario I oder II 2	Szenario I oder II 20	24
Cadmium $> 0,5 \mu\text{g/L}$ $>$ Hintergrundwert	Szenario I 50	Szenario I oder III 25	Szenario II oder III 265	340

Die Abbildung 33 stellt schematisch dar, wie der Datensatz für die hydrochemische Typisierung durch die Selektion schrittweise reduziert wurde, so dass von ursprünglich 6.275 Messstellen wenige Hundert verblieben, die dadurch auffällig waren, dass die Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser oberhalb des regionalen Hintergrundwertes lagen. Von diesen wurde bei

265 Messstellen eine anthropogene Beeinflussung festgestellt. Bei 202 Messstellen war neben Anzeichen für landwirtschaftliche Beeinflussung auch eine Versauerung auszumachen. Daraus ergibt sich, dass, wenn Cadmium $>0,5 \mu\text{g/L}$ gemessen wird, meist auch der Hintergrundwert überschritten wird, und oft sind solche Grundwässer durch hohe Nitratkonzentrationen und Versauerung geprägt.

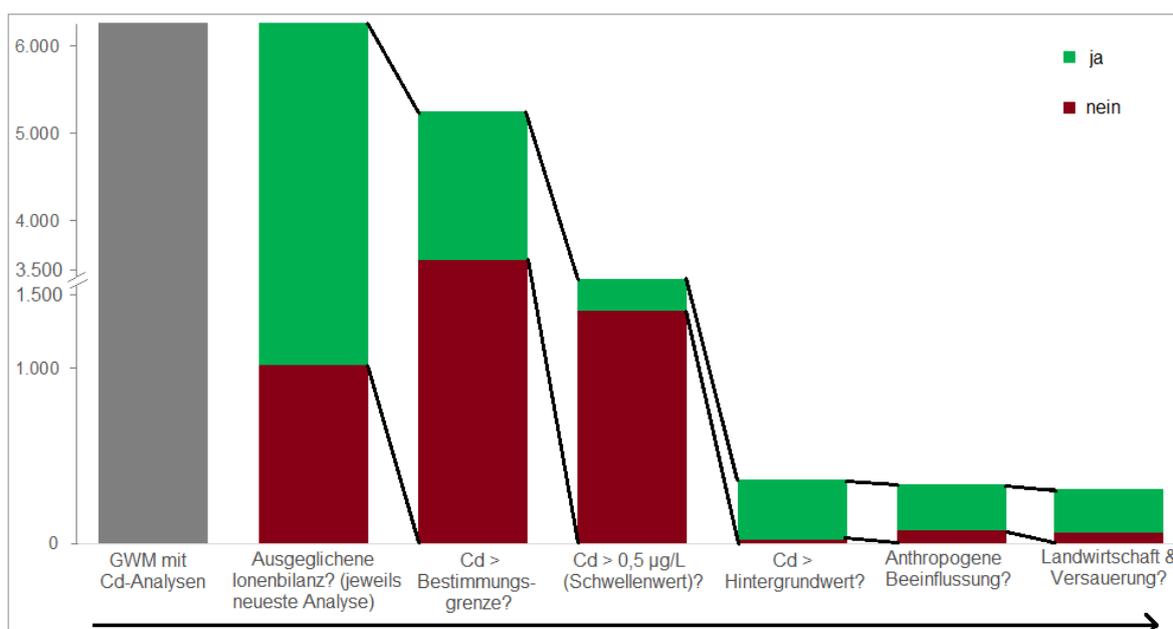


Abb. 33: Schema der Reduktion des Datensatzes für die hydrochemische Typisierung.

Die Projektion der Messstellen mit Cadmiumkonzentrationen $>0,5 \mu\text{g/L}$ (Tab. 5) zeigt, dass die 265 Analysen der größten Gruppe mit Cadmium $>0,5 \mu\text{g/L}$ $>$ Hintergrundwert bei anthropogener bzw. diffuser Beeinflussung überwiegend in den Geesten lagen (Abb. 34). Somit erscheinen diese Teilräume, mit Ausnahme der

Oldenburgisch-Ostfriesischen Geest (01501) und der Lüneburger Heide Ost (01523) als typische Gebiete erhöhter Cadmiumkonzentrationen. In den Marschen und dem Bergland dagegen unterliegen Grundwässer mit Cadmiumkonzentrationen $>0,5 \mu\text{g/L}$ $>$ Hintergrundwert meist keiner anthropogenen Beeinflussung.

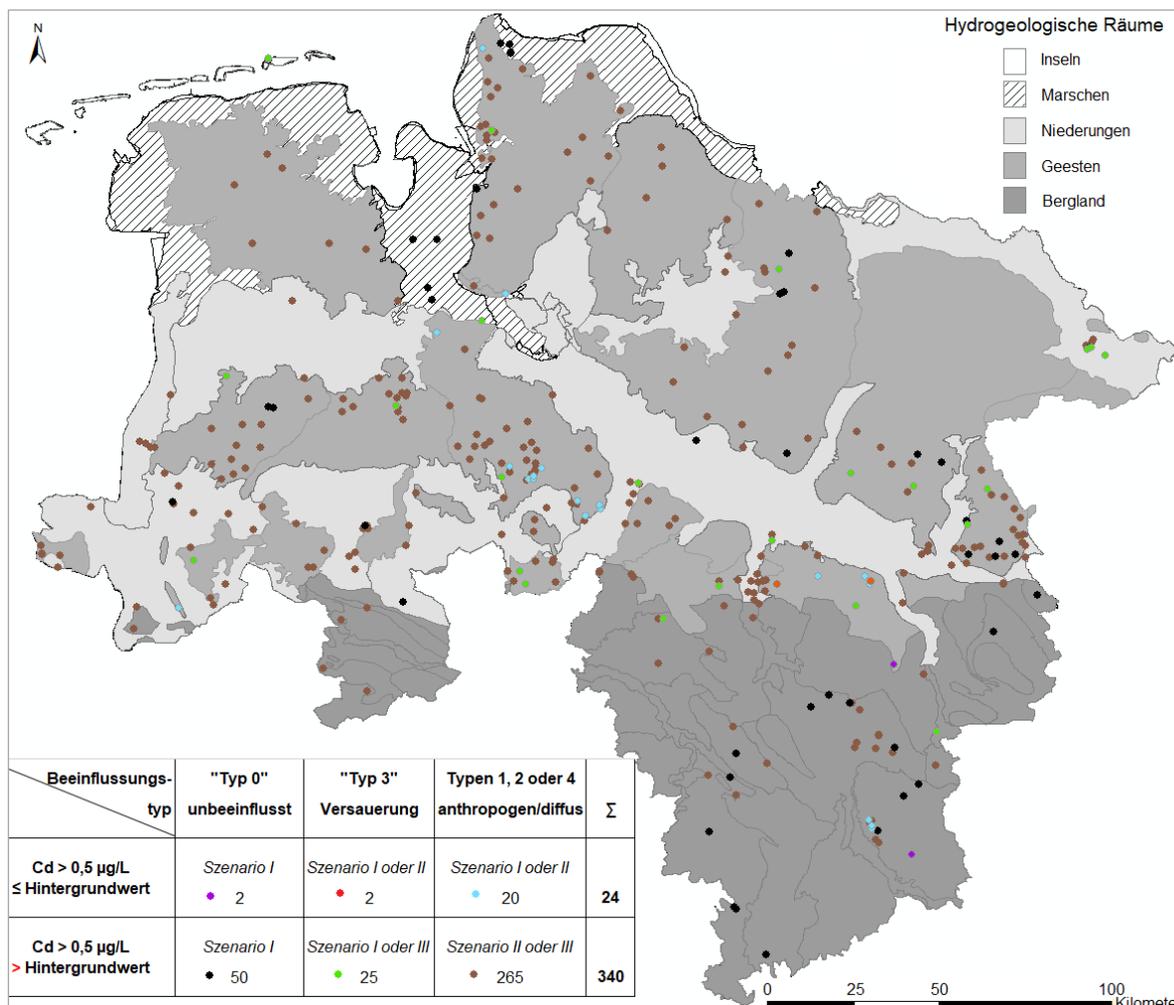


Abb. 34: Art der Beeinflussungstypen und Lage der Messstellen in den Teilräumen.

Um Aussagen über die Flächen zu treffen, in denen potenziell Cadmium $>0,5 \mu\text{g/L}$ im Grundwasser auftritt, wurden in Abbildung 35 zusätzlich auch die 389 Messstellen markiert, deren Grundwässer landwirtschaftliche Beeinflussung in Kombination mit Versauerung zeigten (Beeinflussungstypen 2.1, 2.2 und 2.3, jeweils versauert, s. Abb. 25). Davon wiesen 249 Messstellen Cadmiumkonzentrationen $<0,5 \mu\text{g/L}$ auf. Diese

lagen teilweise in den (westlichen) Niederungen, überwiegend jedoch in den Geesten und dort in den Bereichen, die durch hohe Cadmiumkonzentrationen gekennzeichnet sind. Wie aus der Verteilung der Messstellen mit Cadmiumkonzentrationen $<0,5 \mu\text{g/L}$ und oberhalb des Hintergrundwertes als braune Punkte in Abbildung 34 ersichtlich, entsprechen diese Messstellen den roten Punkten in Abbildung 35. Die

übrigen Messstellen mit Anzeichen landwirtschaftlicher Beeinflussung und Versauerung, jedoch ohne auffällige Cadmiumkonzentrationen, sind in Abbildung 35 als blaue Punkte dargestellt.

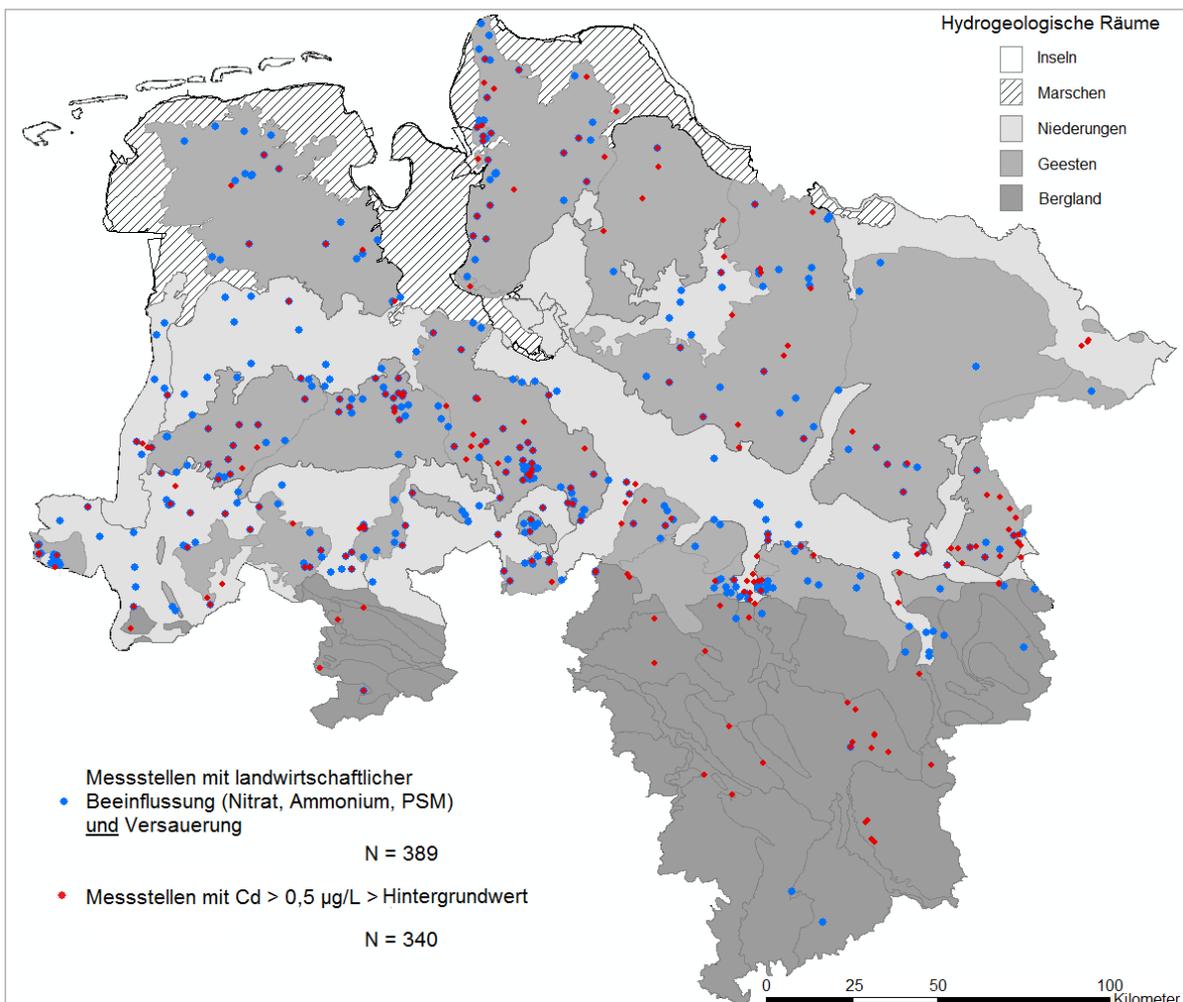


Abb. 35: Lage der Messstellen mit Überschreitungen des Cadmium-Hintergrundwertes (rot) sowie der übrigen Messstellen mit landwirtschaftlicher Beeinflussung und Versauerung, jedoch ohne auffällige Cadmiumkonzentrationen (blau).

Wie im Kapitel 3.1.2 beschrieben, sind erhöhte Cadmiumgehalte im Boden das Resultat der auf ihn wirkenden Faktoren. Im Umkehrschluss sind Standorte mit geringem pH-Wert, sandigem Substrat und gesteigerten Einträgen durch Deposition (Auskämmeffekt) oder Landwirtschaft (Phosphatdünger) besonders geeignet, eingetragenes bzw. mobilisiertes Cadmium mit dem

Sickerwasser abzugeben, so dass im Grundwasser erhöhte Cadmiumkonzentrationen zu erwarten sind. Gleiches lässt sich auch aus den eigenen Versuchen zur Cadmiumadsorption im Rahmen dieser Studie ableiten (Kap. 3.2). Demnach ist das Rückhaltevermögen der Festphase bzw. die Cadmiumfreisetzung das Ergebnis verschiedener Prozesse.

Auf Grundlage der Punktinformationen (Abb. 35), die um weitere Eigenschaften der betroffenen Standorte ergänzt wurden, konnten Kriterien und damit auch Gebiete für ein Cadmium-Verlagerungsrisiko abgeleitet werden. Neben der landwirtschaftlichen Beeinflussung und Versauerung sind Bereiche betroffen und damit als gefährdet einzustufen, die in den Teilräumen der Geesten und des Berglandes liegen. Als typische Landnutzung wurden Acker und Wald ausgemacht. Weitere Rahmenbedingungen

sind flache Filtertiefen bis zu 15 m unter GOK im Bereich von Grundwässern mit einem Flurabstand bis 10 m. Die Gebiete mit Cadmium-Verlagerungsrisiko, die sich daraus ergeben, basieren auf der Typisierung der Messstellen aus Abbildung 35 und wurden in Abbildung 36 als Flächen dargestellt. Sie sind zum Großteil deckungsgleich mit der Maßnahmenkulisse Nitratreduktion des Landes Niedersachsen (Abb. 37 im Kap. 5).

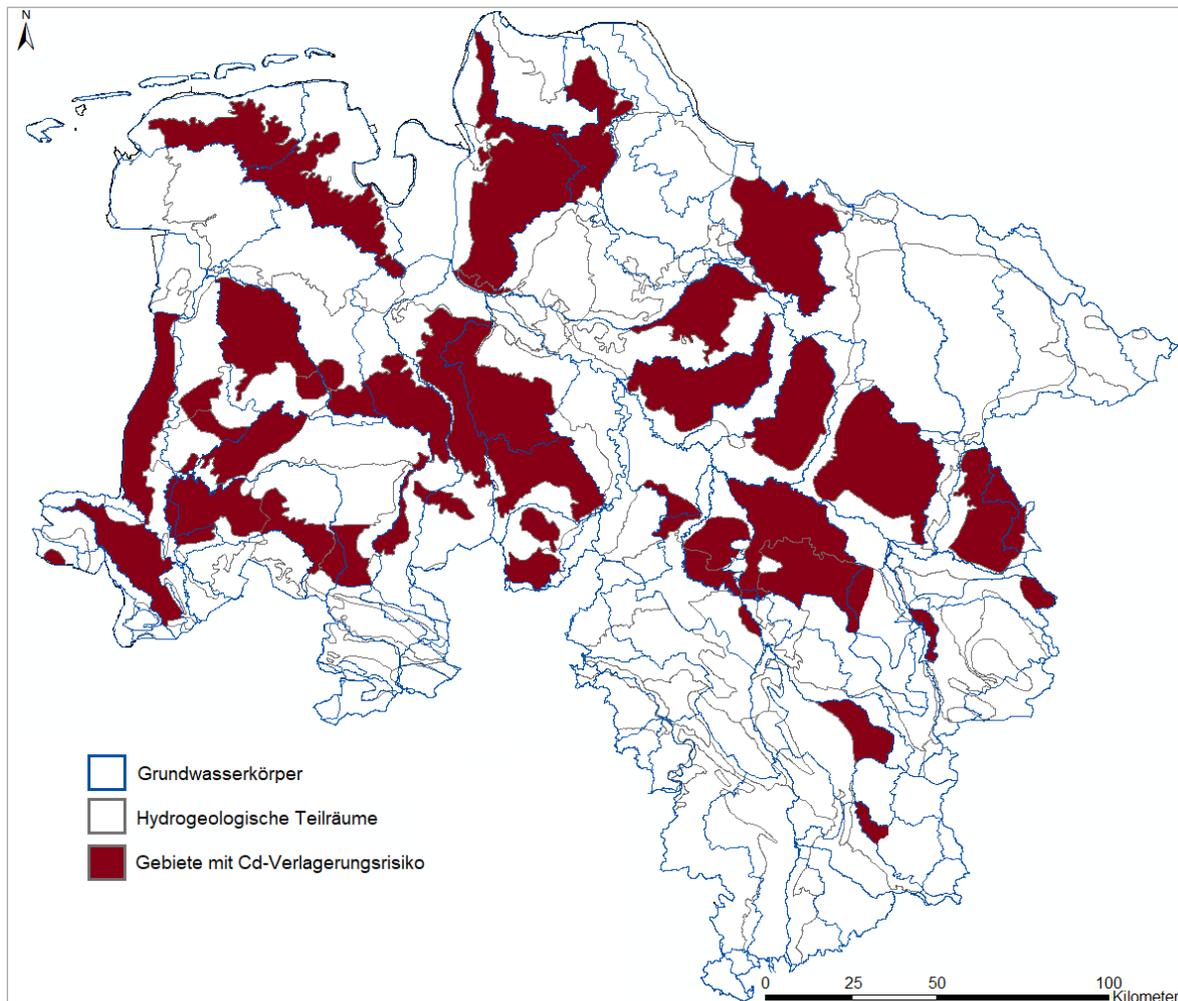


Abb. 36: Gebiete mit Cadmium-Verlagerungsrisiko.

4.3. Cadmumeinträge

Die relevanten anthropogenen Cadmumeinträge im Untersuchungsgebiet (s. Kap. 1.4.2 sowie Abb. 5), umfassen Phosphatdünger, Deposition von Industrieemissionen, die z. B. auch aus Nordrhein-Westfalen stammen können (vgl. Abb. 7), und freigesetzte Schadstoffe aus Verkehr, Altlasten oder Leckagen.

Es liegen keine ausreichenden Kenntnisse zu Art und Menge der ausgebrachten Phosphatdünger vor. Dadurch können Grundwasseranalysen mit erhöhten Cadmiumkonzentrationen, die anthropogenen beeinflusst sind, nicht eindeutig dem Szenario II oder dem Szenario III zugeordnet werden. Informationen zu Phosphatsalden, die auf Landkreisebene basieren, sind LWK (2016) und WIESLER et al. (2015) zu entnehmen.

5. Ursachen erhöhter Cadmiumkonzentrationen und Maßnahmenfelder

Schwerpunkte erhöhter Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser von Niedersachsen sind die Geesten. Diese Bereiche haben meist ein geringes Schutzpotenzial der Grundwasserüberdeckung und eine bedeutende Grundwassererneubildung. Messstellen mit erhöhten Cadmiumkonzentrationen liegen überwiegend in Bereichen mit einer Grundwassererneubildung von 150–250 mm/a. Solche Randbedingungen sind notwendige Voraussetzungen für den direkten Eintrag von Cadmium oder für den Eintrag von Stoffen zur Veränderung des pH-Wertes und/oder Redoxmilieus (z. B. Sauerstoff, Nitrat). Da die Geesten, insbesondere im Westen Niedersachsens, Regionen mit intensiver Landwirtschaft sind, lassen sich die erhöhten Cadmiumkonzentrationen mit den landwirtschaftlich geprägten, versauerten Beeinflussungstypen im Grundwasser in Verbindung bringen. Insgesamt können Kriterien abgeleitet werden, welche zu erhöhten Cadmiumkonzentrationen beitragen (Tab. 6).

Tab. 6: Kriterien erhöhter Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser.

Kriterium	Merkmale	für Cadmium relevante Prozesse
Nutzung Landwirtschaft	geringer pH, hohe Konzentrationen an Nitrat, Sauerstoff, weiteren Schwermetallen, vereinzelt Exzess-N ₂ , Beeinflussungstyp „2“	Freisetzung durch Pyrit-Oxidation, durch Säureeintrag Mobilisierung z. B. aus Eisenoxiden, ggf. direkter Eintrag aus Düngung (Phosphatdünger)
Nutzung Wald	geringer pH, hohe Konzentrationen an gelöstem organischem Kohlenstoff, weiteren Schwermetallen, Beeinflussungstyp „3“	Mobilisierung durch Säureeintrag, ggf. direkter Eintrag aus Deposition
Standort Moor/Marsch	reduzierendes Milieu: Fehlen von Nitrat, Sauerstoff, teils Sulfat, dafür Eisen, teils gelöster organischer Kohlenstoff oder Methan erhöht	Mobilisierung durch Säureeintrag, Freisetzung aus Sulfiden und organischem Material, Transport als stabile an-/organische Komplexe
Grundwasserneubildung	saisonale Schwankungen von pH, Cadmium, Nickel, Zink, Sulfat/Chlorid, Sauerstoff	wechselnde De-/Sorption durch Schwankungen im Grenz-pH-Bereich und Redoxmilieu, auch bei Nickel und Zink

Niedersachsen ist eine der Regionen Deutschlands, die landwirtschaftlich am intensivsten genutzt wird und in der es flächenhaft zum Einsatz von Stickstoff- und Phosphatdüngern kommt (WENGLAND et al. 1993). Stickstoffüberschüsse und Versickerung führen zu erhöhten Nitratgehalten, die schließlich das Grundwasser erreichen können (KÖHLER, DUIJNISVELD & BÖTTCHER

2006, WENGLAND et al. 1993). Aus diesem Grund hat das Land Niedersachsen in der Maßnahmenkulisse „Nitratreduktion“ (MU 2015b) Gebiete festgelegt (Abb. 37), um einer weiteren Verschlechterung der Grundwasserqualität entgegenzuwirken. Aus der Karte wird ersichtlich, dass die Messstellen mit Cadmium >0,5 µg/L zum Großteil in diesen Gebieten liegen.

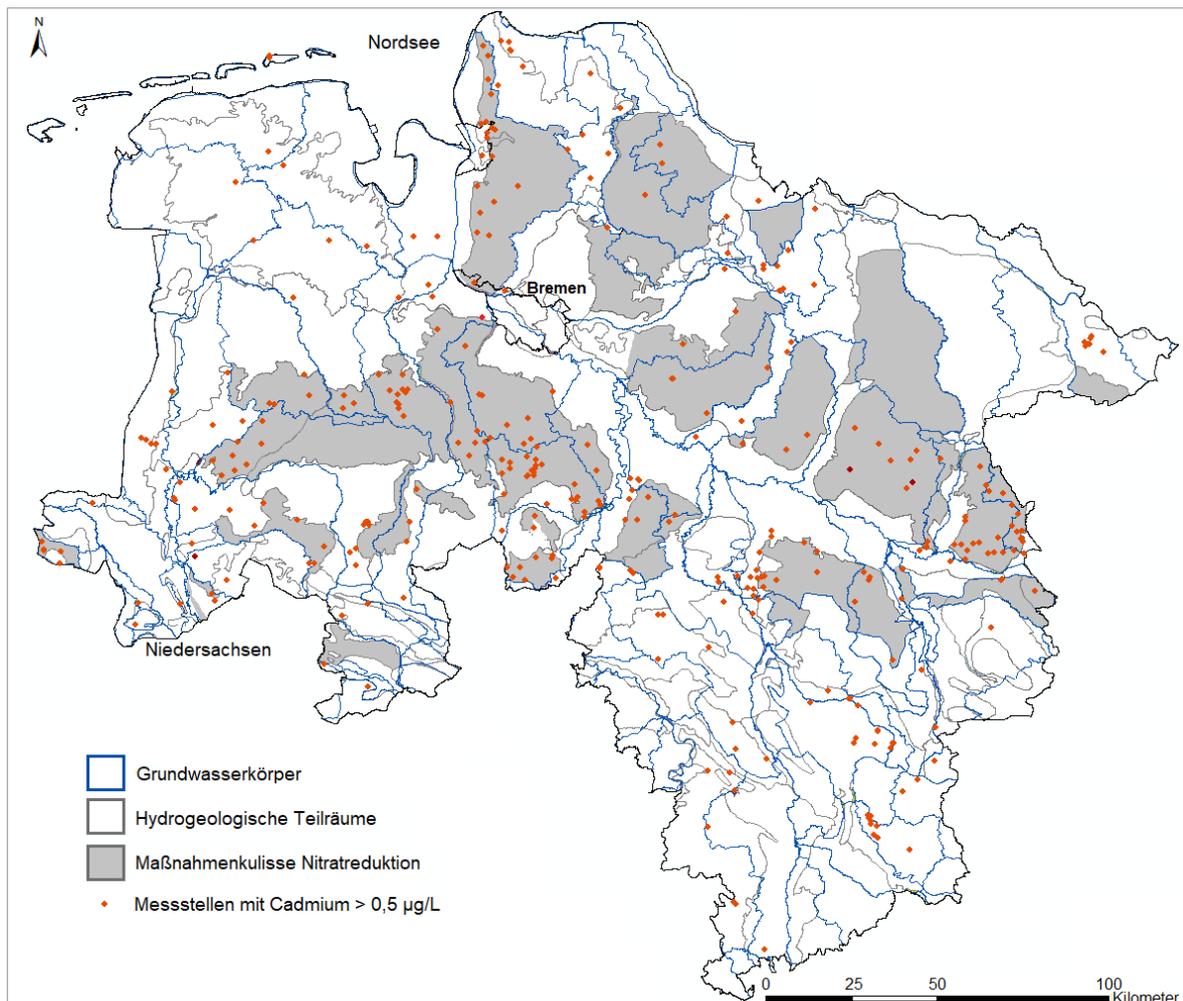


Abb. 37: Lage der Grundwassermessstellen mit Cadmium >0,5 µg/L und Gebiete mit der Maßnahmenkulisse zur Nitratreduktion (MU 2015b, verändert).

Neben organischem Material ist Pyrit ein wichtiger Elektronendonator für den Nitratabbau (Denitrifikation) im anoxischen Grundwasser (HINSBY, DE MELO & DAHL 2008; JORGENSEN et al. 2009). BERGMANN et al. (2013) erläuterten, wie hoch der Anteil an Pyrit und organischer Substanz im Grundwasserleiter ist und in welchem Umfang beide das Nitratabbauvermögen am jeweiligen Standort darstellen. Durch die fortschreitende Oxidation über die Nitratverlagerung in tiefere Schichten kommt es zur Redoxkonversion, was das hydrochemische Verhalten redoxsensitiver Stoffe verändert. Dazu zählt indirekt auch Cadmium, so dass beim wiederholten Vorrücken der Nitratabbaufront das Cadmium zunächst mobilisiert wird und dadurch lo-

kale Anreicherungen an der Redoxgrenze entstehen können. Bei der Pyritoxidation wird adsorbiertes Cadmium freigesetzt, so dass dessen Konzentration im Grundwasser an die autotrophe Denitrifikation gekoppelt ist. Im Emsland untersuchte Pyrite in reduzierten Grundwasserleitern wiesen Cadmiumgehalte im Mittel von 300 mg/kg, im Maximum von 1.600 mg/kg und, je nach Pyritgehalt im Grundwasserleiter, bis 2,6 mg/kg im Sediment auf (HOUBEN, SITNIKOVA & POST 2017). Von ähnlichen Werten kann auch in anderen Regionen in Norddeutschland ausgegangen werden, wobei die eigenen Untersuchungen, wenn auch stichpunktartig, zeigten, dass es nicht zwangsläufig erhöhter Cadmiumgehalte im Sediment bedarf, um an den gleichen Standorten Cadmiumkonzentrationen

>0,5 µg/L im Grundwasser zu haben. So führt die Kombination aus Nitratreintrag, geogenem Cadmium und Pyritoxidation zu erhöhten Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser Niedersachsens.

6. Zusammenfassung

In Niedersachsen und Bremen wurden an über 700 Grundwassermessstellen Cadmiumkonzentrationen gemessen, die über dem Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,5 µg/L liegen. Aufgrund dieser Werte wurde bei der Beurteilung gemäß EG-Wasserrahmenrichtlinie der chemische Zustand mehrerer Grundwasserkörper als schlecht eingestuft. Für die Herkunft der erhöhten Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser sowie Mechanismen der Freisetzung wurden drei Szenarien angenommen:

- I. geogener Ursprung, z. B. als Spurenelement in Carbonaten oder Pyrit,
- II. anthropogen induzierte Mobilisierung, z. B. durch den Eintrag von Nitrat und Denitrifikation durch Sulfide und
- III. anthropogener Eintrag, etwa aus Altlasten, als atmosphärische Deposition oder als Begleitelement in Phosphatdüngern.

Der Datensatz umfasste knapp 26.000 Grundwasseranalysen von ca. 6.300 Messstellen aus dem Zeitraum 1976 bis 2016. Daran wurden Zeitreihen ausgewertet, regionale Hintergrundwerte für Cadmium abgeleitet und statistische Zusammenhänge untersucht. Zudem wurde ein Bewertungsalgorithmus entwickelt, der die Grundwässer bestimmten Beeinflussungstypen zuordnete. Außerdem wurden chemische Analysen der Deposition, des Sickerwassers und des Bodens sowie Sedimentproben untersucht. Die Hintergrundwerte für Cadmium im Grundwasser lagen im Mittel in den Marschen und Niederungen bei 0,13 µg/L und in den Geesten bei 0,36 µg/L.

Bei 30 Messstellen wurde ein steigender Cadmiumtrend festgestellt. Bei 340 Messstellen lag die zuletzt gemessene Cadmiumkonzentration im Grundwasser über 0,5 µg/L und über dem regionalen Hintergrundwert. Bei diesen Messstel-

len waren 80 % der Grundwässer landwirtschaftlich beeinflusst und zusätzlich oft versauert, was eine anthropogen induzierte Freisetzung des Cadmiums als wahrscheinliches Szenario anzeigt. Daneben wiesen auch durch Wald beeinflusste Grundwässer erhöhte Cadmiumkonzentrationen auf, wobei hier die Versauerung für die Mobilisierung verantwortlich ist.

Es wurden aktuell keine Hinweise auf direkten Cadmiumeintrag festgestellt, in der Vergangenheit erhöhte Cadmiumfrachten aus der atmosphärischen Deposition haben sich mit der Zeit deutlich verringert. Stattdessen ergab die Datenauswertung der Grundwasseranalysen zusammen mit der Auswertung der Analysen von Bodendauerbeobachtungsflächen, dass die Cadmiumkonzentration im Grundwasser durch verschiedene Faktoren gesteuert wird. Der pH-Wert und das Redoxpotenzial haben wesentlichen Einfluss auf die Cadmiummobilität. Diese wird über anthropogene Einträge in Form von Nitrat oder Säuren erhöht. Die Cadmiumfestlegung und Cadmiumfreisetzung in Böden wird durch die Landnutzung, die Substratart und den pH-Wert reguliert. Außerdem hängt die Cadmiumkonzentration des Grundwassers auch von der Hydrogeologie ab, da Art und Aufbau der Grundwasserleiter und deren Deckschichten, die Menge der Grundwasserneubildung, der Flurabstand, das Schutzpotenzial des Grundwasserleiters, dessen Sorptionskapazität und schließlich auch der Anteil des im Grundwasserleiter gebundenen geogenen Cadmiums relevante Größen sind.

Mit diesen Kriterien ergaben sich Gebiete mit erhöhtem Cadmium-Verlagerungsrisiko, welche sich auf die Geesten und das Bergland erstrecken. Der räumliche Schwerpunkt der Grundwässer mit erhöhten Cadmiumkonzentrationen liegt in der Maßnahmenkulisse „Nitratreduktion“, die vom NLWKN im Zusammenhang mit der EG-WRRL abgeleitet wurde. Dieser Ansatz zur Identifizierung von Gebieten mit Bedarf für Maßnahmen zur Verbesserung der Grundwasserqualität sollte wie zur Ableitung der Maßnahmenkulisse Nitrat genutzt werden, um auch für Cadmium die Umweltziele im Grundwasser zu erreichen. Dass dies zielführend sein kann, zeigen die in diesem Projekt regional abgeleiteten Hintergrundwerte für Cadmium, welche auf den Hydrogeologischen Teilräumen basieren und damit hydro-/geologische Randbedingungen berücksichtigen. In einzelnen Teilräumen sind die Hintergrundwerte sehr unterschiedlich, und

in den Geesten und dem Bergland lagen die jeweiligen Hintergrundwerte über dem Schwellenwert für Cadmium von 0,5 µg/L.

7. Glossar

Grundwasser

Stellt das unterirdische Wasser dar, welches die Hohlräume der Lithosphäre zusammenhängend füllt und das aufgrund der Gravitation bewegt wird (HÖLTING & COLDEWEY 2013).

Grundwasserkörper

Abgegrenztes Grundwasservolumen in einem oder mehreren **Grundwasserleitern** (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN 2014a). In Niedersachsen liegen 123 Grundwasserkörper, wovon 70 grenzübergreifend sind.

Grundwasserleiter

Geologische Schicht mit hinreichender Porosität und Permeabilität, so dass ein nennenswerter Grundwasserstrom oder eine erhebliche Grundwasserförderung möglich sind (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN 2014a). Er hat einen hydraulischen Durchlässigkeitsbeiwert $>10^{-5}$ m/s (LAWA 2003).

Hintergrundwert

Der in einem **Grundwasserkörper** nicht oder nur unwesentlich durch menschliche Tätigkeit beeinflusste Konzentrationswert eines Stoffes. Er ist das 90. Perzentil der Normalpopulation eines Stoffes im Grundwasser einer **Hydrogeochemischen Einheit** (BMJ 2017).

Hydrogeochemische Einheit (HGC-Einheit)

Beschreibt eine **Hydrogeologische Einheit**, in der die hydrochemischen Verhältnisse in einem oberflächennahen **Grundwasserleiter** einer charakteristischen Verteilung entsprechen. Aufgrund der geringen räumlichen Auflösung und durch lokale geogen bedingte Ursachen können auch innerhalb der HGC-Einheit hydrochemische Unterschiede auftreten, welche zu einer größeren Varianz in der Werteverteilung führen.

Deutschlandweit wurden 186 HGC-Einheiten aufgestellt (WAGNER et al.2011).

Hydrogeologische Einheit

Gesteinskörper, der durch seine petrographischen und strukturellen Eigenschaften ähnliche hydrogeologische Bedingungen aufweist. Ist durch Grenzen in den Schichten, der Fazies, über Erosionsränder oder Störungen begrenzt und stellt damit die kleinste hydrogeologische Struktur dar (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2016). In Deutschland wurden über ca. 1.100 Hydrogeologische Einheiten festgelegt (WAGNER et al.2011).

Hydrogeologischer Großraum

Bereich der Erdkruste mit ähnlichen hydrogeologischen Eigenschaften und Grundwasserverhältnissen, bedingt durch die geologische Entstehung und damit einheitlichem tektonischen Muster. In Niedersachsen liegen vier Großräume (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2016).

Hydrogeologischer Raum

Bereich der Erdkruste mit einheitlichen hydrogeologischen und hydrochemischen Eigenschaften sowie hydraulischen Verhältnissen, welche sich im Rahmen der naturräumlichen Gliederung durch den Schichtaufbau, geologische Strukturen und morphologische Bedingungen ähneln. Elf Hydrogeologische Räume sind in Niedersachsen anzutreffen (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2016).

Hydrogeologischer Teilraum

Einzelne oder mehrere **Hydrogeologische Einheiten** mit regional einheitlichem Bau und zwar nach Möglichkeit im Rahmen der naturräumlichen Gliederung. Niedersachsen ist in 90 Hydrogeologische Teilräume aufgeteilt (ELBRACHT, MEYER & REUTTER 2016).

Schwellenwert

Die Konzentration eines Schadstoffes im Grundwasser, die zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt festgelegt ist (BMJ 2017).

Umweltqualitätsnorm

Die Konzentration eines Schadstoffs im Wasser, die aus Gründen des Gesundheits- und Umweltschutzes nicht überschritten werden darf (EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN 2014a).

8. Dank

Den Kollegen Cornelius Brombach, Henning Fröllje und der Kollegin Laura Knigge aus der Arbeitsgruppe „Geochemie und Hydrogeologie“ der Universität Bremen sei für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Gelände- und Laborarbeit gedankt. Die Studierenden Sarah Koopmann, Katharina Lehner und Franziska Martens lieferten wertvolle Beiträge mit ihren Masterarbeiten. Anna Angheben aus Italien wird für ihre Unterstützung bei der Datenauswertung im Rahmen ihres ERASMUS-Praktikums in Bremen gedankt.

Besonders zu danken ist Theodor Meyer, Peter Thorhauer und Adolf Fronius des LBEG-Referates „Hydrogeochemie“ für die Bereitstellung von Grundwasserproben sowie Roland Stumpf (LBEG) für die Durchsicht des Berichtes und die hilfreichen Anmerkungen.

Ebenso haben der NLWKN, der Bereich „Umweltschutz“ der Landeshauptstadt Hannover, der Senator für Umwelt, Bau und Verkehr (SUBV) Bremen und die Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt (NW-FVA) Göttingen durch die Bereitstellung ihrer Daten einen großen Anteil am Gelingen dieser Studie gehabt.

Karl Severin von der Landwirtschaftskammer Niedersachsen sei für die Auskunft zu ausgebrachten Düngern gedankt.

Dieses Projekt wurde ermöglicht durch die Förderung des Landes Niedersachsen im Rahmen des Maßnahmenprogramms im Bereich Grundwasser – Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie.

9. Quellen

- ABD EL-SALAM, M. M. & ABU-ZUID, G. I. (2015): Impact of landfill leachate on the groundwater quality: A case study in Egypt. – *Journal of Advanced Research* **6**: 579–586; Amsterdam (Elsevier).
- ABDELSAHEB, I., SCHWAB, A. P., BANKS, M. K. & HETRICK, B. A. (1994): Chemical Characterization of Heavy-Metal Contaminated Soil in Southeast Kansas. – *Water, Air, & Soil Pollution* **78**: 73–82; Heidelberg (Springer).
- ABDUL-WAHAB, S. A. & MARIKAR, F. A. (2012): The environmental impact of gold mines: pollution by heavy metals. – *Central European Journal of Engineering* **2**: 304–313; Heidelberg (Springer).
- ABRAITIS, P. K., PATTRICK, R. A. D. & VAUGHAN, D. J. (2004): Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. – *International Journal of Mineral Processing* **74**: 41–59; Amsterdam (Elsevier).
- AFFUM, A. O., OSAE, S. D., NYARKO, B. J. B., AFUL, S., FIANKO, J. R., AKITI, T. T., ADOMAKO, D., ACQUAAH, S. O., DORLEKU, M., ANTOH, E., BARNES, F. & AFFUM, E. A. (2015): Total coliforms, arsenic and cadmium exposure through drinking water in the Western Region of Ghana: application of multivariate statistical technique to groundwater quality. – *Environmental Monitoring and Assessment* **187**: 1–23; Heidelberg (Springer).
- AHMED, I. A. M., CROUT, N. M. J. & YOUNG, S. D. (2008): Kinetics of Cd sorption, desorption and fixation by calcite: A long-term radio-tracer study. – *Geochimica et cosmochimica acta* **72**: 1498–1512; New York (Elsevier).
- AKBAR, K. F., HALE, W. H. G., HEADLEY, A. D. & ATHAR, M. (2006): Heavy Metal Contamination of Roadside Soils of Northern England. – *Soil & Water Research* **1**: 158–163; Prag.
- AL-KHASHMAN, O. A. & SHAWABKEH, R. A. (2006): Metals distribution in soils around the cement factory in southern Jordan. – *Environmental Pollution* **140**: 387–394; Amsterdam (Elsevier).
- ANDERSON, P. R. & CHRISTENSEN, T. H. (1988): Distribution Coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in Soils. – *Journal of Soil Science* **39**: 15–22; Hoboken (Wiley).
- AOSHIMA, K. (2016): Itai-itai disease: Renal tubular osteomalacia induced by environmental exposure to cadmium - Historical review and perspectives. – *Soil Science and Plant Nutrition* **62**: 319–326; Abingdon (Taylor & Francis).
- APPEL, C. & MA, L. (2002): Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. – *Journal of Environmental Quality* **31**: 581–589; Madison.
- ARAIN, M. B., KAZI, T. G., BAIG, J. A., AFRIDI, H. I., SARAJUDDIN, BREHMAN, K. D., PANHWAR, H. & ARAIN, S. S. (2015): Co-exposure of arsenic and cadmium through drinking water and tobacco smoking: Risk assessment on kidney dysfunction. – *Environmental Science and Pollution Research* **22**: 350–357; Heidelberg (Springer).
- ASTRUC, M. (1986): Evaluation of methods for the speciation of Cadmium. – In: MISLIN, H. & RAVERA, O. (Hrsg.): *Cadmium in the Environment*: 12–24; Basel, Boston, Stuttgart (Birkhaeuser).
- ATSDR (2012): *A Toxicological Profile for Cadmium*. – Agency for Toxic Substances and Disease Registry: 430 S.; Atlanta.
- AVKOPASHVILI, G., AVKOPASHVILI, M., GONGADZE, A., TSULUKIDZE, M. & SHENGELIA, E. (2017): Determination of Cu, Zn and Cd in Soil, Water and Food Products in the Vicinity of RMG Gold and Copper Mine, Kazreti, Georgia. – *Annals of Agrarian Science* **15** (2): 269–272; Amsterdam (Elsevier).
- AZZI, V., KAZPARD, V., LARTIGES, B., KOBEISSI, A., KANSO, A. & EL SAMRANI, A. G. (2017): Trace Metals in Phosphate Fertilizers Used in Eastern Mediterranean Countries. – *Clean - Soil, Air, Water* **45**: 1–8; Hoboken (Wiley).
- BAIZE, D. & STERCKEMAN, T. (2001): Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. – *Science of the Total Environment* **264**: 127–139; Amsterdam (Elsevier).
- BANDARA, N. J. G. J. & HETTIARATCHI, J. P. A. (2010): Environmental impacts with waste disposal practices in a suburban municipality in Sri Lanka. – *International Journal of Environment and Waste Management* **6** (1/2): 107–116; Genf (Inderscience).

- BAUN, D. L. & CHRISTENSEN, T. H. (2004): Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. – *Waste Management & Research* **22**: 3–23; Thousand Oaks (Sage).
- BECH, J., POSCHENRIEDER, C., LLUGANY, M., BARCELO, J., TUME, P., TOBIAS, F. J., BARRANZUELA, J. L. & VASQUEZ, E. R. (1997): Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. – *Science of the Total Environment* **203**: 83–91; Amsterdam (Elsevier).
- BEISECKER, R., BLANKENBURG, H., BITTERSÖHL, J., EEVERS, J., GROGER, J., JAKOBSON, C., KUBAL, C., MEISSNER, R., RUPP, H., SCHRAUTZER, J., SEEGER, J. & WALTHER, W. (2012): Diffuse Stoffausträge aus Wald und naturnahen Nutzungen. – LAWA-Abschlussbericht: 132 S.; Kassel, Göttingen.
- BERGMANN, A., VAN STRAATEN, L., VAN BERK, W., DIETRICH, P., FRANKO, U. & KIEFER, J. (2013): Konsequenzen nachlassenden Nitratabbauvermögens in Grundwasserleitern. – Abschlussbericht des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e. V. (DVGW): 179 S.; Bonn.
- BEYER, W. N. & STAFFORD, C. (1993): Survey and Evaluation of Contaminants in Earthworms and in Soils Derived from Dredged Material at Confined Disposal Facilities in the Great-Lakes Region. – *Environmental Monitoring and Assessment* **24**: 151–165; Heidelberg (Springer).
- BGR – BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (2014): Hintergrundwerte (HUEK200 HGW), v2.9. – Hydrogeologische Karte von Deutschland 1 : 200.000. – <<https://geoviewer.bgr.de>>; Hannover.
- BI, X. Y., FENG, X. B., YANG, Y. G., QIU, G. L. & LIA, G. H. (2006): Quantitative assessment of cadmium emission from zinc smelting and its influences on the surface soils and mosses in Hezhang County, Southwestern China. – *Atmospheric Environment* **40**: 4228–4233; Amsterdam (Elsevier).
- BIGALKE, M., ULRICH, A., REHMUS, A. & KELLER, A. (2017): Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland. – *Environmental Pollution* **221**: 85–93; Amsterdam (Elsevier).
- BKG – BUNDESAMT FÜR KARTOGRAPHIE UND GEODÄSIE (2012): LBM-DE2012 Digitales Landbedeckungsmodell für Deutschland (CORINE Land Cover 10 ha). Referenzjahr 2012; Frankfurt am Main.
- BMJ – BUNDESMINISTERIUM FÜR JUSTIZ UND VERBRAUCHERSCHUTZ (2019): Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I: 2482), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 2. Oktober 2019 (BGBl. I: 1414) geändert worden ist – <https://www.gesetze-im-internet.de/d_mv_2012/D%C3%BCMV.pdf>.
- BMJ – BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ UND FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ (2017): Grundwasserverordnung vom 9. November 2010 (BGBl. I: 1513), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 4. Mai 2017 (BGBl. I: 1044) geändert worden ist. – BGBl. I, Bundesrepublik Deutschland: 3 S.; Bonn; <https://www.gesetze-im-internet.de/grwv_2010/GrwV.pdf>.
- BOLAN, N. S., ADRIANO, D. C. & NAIDU, R. (2003): Role of phosphorus in (im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system. – *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **177**: 1–44; Heidelberg (Springer).
- BOSTICK, B. C., FENDORF, S. & FENDORF, M. (2000): Disulfide disproportionation and CdS formation upon cadmium sorption on FeS₂. – *Geochimica et cosmochimica acta* **64**: 247–255; New York (Elsevier).
- BROOKINS, D. G. (1986): Geochemical Behavior of Antimony, Arsenic, Cadmium and Thallium - Eh-Ph Diagrams for 25-Degrees-C, 1-Bar Pressure. – *Chemical Geology* **54**: 271–278; Amsterdam (Elsevier).
- BRÜMMER, G. W., ZEIEN, H., HILLER, D. A. & HORNBERG, V. (1994): Bindungsformen und Mobilität von Cadmium und Blei in Böden. – In: KREYSA, G. & WIESNER, J. (Hrsg.): Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium: 524 S.; Frankfurt am Main (DECHEMA).
- BUDZIAK, D., KUBIER, A. & ELBRACHT, J. (2017): Spurenelemente im Grundwasser Niedersachsens. – *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie Teil I*, 2017 (1): 63–70; Stuttgart (Schweizerbart).

- BUERGE-WEIRICH, D., HARI, R., XUE, H. B., BEHRA, P. & SIGG, L. (2002): Adsorption of Cu, Cd, and Ni on goethite in the presence of natural groundwater ligands. – *Environmental Science & Technology* **36**: 328–336; Abingdon (Taylor & Francis).
- BURAGOHAIN, M., BHUYAN, B. & SARMA, H. P. (2010): Seasonal variations of lead, arsenic, cadmium and aluminium contamination of groundwater in Dhemaji district, Assam, India. – *Environmental Monitoring and Assessment* **170**: 345–351; Heidelberg (Springer).
- CAPPUYNS, V., VAN HERREWEGHE, S., SWENNEN, R., OTTENBURGS, R. & DECKERS, J. (2002): Arsenic pollution at the industrial site of Reppel-Bocholt (north Belgium). – *Science of the Total Environment* **295**: 217–240; Amsterdam (Elsevier).
- CARRILLO-GONZALEZ, R., SIMUNEK, J., SAUVE, S. & ADRIANO, D. (2006): Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils. – *Advances in Agronomy* **91**: 111–178; San Diego.
- CHAVEZ, E., HE, Z. L., STOFFELLA, P. J., MYLAVARAPU, R. S., LI, Y. C. & BALIGAR, V. C. (2016): Chemical speciation of cadmium: An approach to evaluate plant-available cadmium in Ecuadorian soils under cacao production. – *Chemosphere* **150**: 57–62; Amsterdam (Elsevier).
- CHEN, C. M. & LIU, M. C. (2006): Ecological risk assessment on a cadmium contaminated soil landfill - a preliminary evaluation based on toxicity tests on local species and site-specific information. – *Science of the Total Environment* **359**: 120–129; Amsterdam (Elsevier).
- CHEN, S. B., WANG, M., LI, S. S., ZHAO, Z. Q. & WEN-DI, E. (2018): Overview on current criteria for heavy metals and its hint for the revision of soil environmental quality standards in China. – *Journal of Integrative Agriculture* **17**: 765–774; Amsterdam (Elsevier).
- CHOFQI, A., YOUNSI, A., LHADI, E. K., MANIA, J., MUDRY, J. & VERON, A. (2004): Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). – *Journal of African Earth Sciences* **39**: 509–516; Amsterdam (Elsevier).
- CHRISTENSEN, J. B., JENSEN, D. L. & CHRISTENSEN, T. H. (1996): Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. – *Water Research* **30**: 3037–3049; Amsterdam (Elsevier).
- CHRISTENSEN, T. H. (1984): Cadmium Soil Sorption at Low Concentrations. 2. Reversibility, Effect of Changes in Solute Composition, and Effect of Soil Aging. – *Water, Air, & Soil Pollution* **21**: 115–125; Heidelberg (Springer).
- CHRISTENSEN, T. H. (1987): Cadmium Soil Sorption at Low Concentrations. 5. Evidence of Competition by Other Heavy-Metals. – *Water, Air, & Soil Pollution* **34**: 293–303; Heidelberg (Springer).
- CLOQUET, C., CARIGNAN, J., LIBOUREL, G., STERCKEMAN, T. & PERDRIX, E. (2006): Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. – *Environmental Science & Technology* **40**: 2525–2530; Abingdon (Taylor & Francis).
- CONNOR, J. A., FARHAT, S. K. & VANDERFORD, M. (2012): Software User's Manual GSI Mann-Kendall Toolkit For Constituent Trend Analysis - Version 1. – GSI Environmental Inc. (Hrsg.): 16 S.; Houston.
- CREMER, N. (2015): Nitrat im Grundwasser - Konzentrationsniveau, Abbauprozesse und Abbaupotenzial im Tätigkeitsbereich des Erftverbands. – 311 S.; Bergheim.
- DAVIS, J. A., FULLER, C. C. & COOK, A. D. (1987): A Model for Trace-Metal Sorption Processes at the Calcite Surface - Adsorption of Cd²⁺ and Subsequent Solid-Solution Formation. – *Geochimica et cosmochimica acta* **51**: 1477–1490; New York (Elsevier).
- DEEPALI, K. K. & GANGWAR, K. (2010): Metals concentration in textile and tannery effluents, associated soils and ground water. – *New York Science Journal* **3**: 82–89; New York (Marsland).
- DITORO, D. M., MAHONY, J. D., HANSEN, D. J., SCOTT, K. J., HICKS, M. B., MAYR, S. M. & REDMOND, M. S. (1990): Toxicity of Cadmium in Sediments - the Role of Acid Volatile Sulfide. – *Environmental Toxicology and Chemistry* **9**: 1487–1502; Weinheim (Wiley-VCH).
- DITTRICH, B. & KLOSE, R. (2008): Schwermetalle in Düngemitteln. – Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (Hrsg.): 41 S.; Dresden.

- DUIJNISVELD, W. H. M., GODBERSEN, L., DILLING, J., GÄBLER, H.-E., UTERMANN, J., KLUMP, G. & SCHEEDER, G. (2008): Ermittlung flächenrepräsentativer Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im Bodensickerwasser. – Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hrsg.): UBA-Forschungsvorhaben 204 72 264, Endbericht: 163 S.; Hannover.
- DVWK – DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU (1999): Methoden für die Beschreibung der Grundwasserbeschaffenheit. – DVWK Schriften **125**: 128 S.; Bonn.
- DWIVEDI, A. K. & VANKAR, P. S. (2014): Source identification study of heavy metal contamination in the industrial hub of Unnao, India. – Environmental Monitoring and Assessment **186**: 3531–3539; Heidelberg (Springer).
- EARON, R., OLOFSSON, B. & RENMAN, G. (2012): Initial Effects of a New Highway Section on Soil and Groundwater. – Water Air and Soil Pollution **223**: 5413–5432, Heidelberg (Springer).
- ELBRACHT, J., MEYER, R. & REUTTER, E. (2016): Hydrogeologische Räume und Teilräume in Niedersachsen. – GeoBerichte **3**: 3. Aufl., 118 S., 42 Abb.; Hannover (LBEG).
- ENGEL, H. J. (2002): Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen und Schwermetallen im oberflächennahen Grundwasser: Literaturüberblick und Feldstudie. – Dipl.-Arb.: 85 S.; Hannover [Unveröff.].
- EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN (2000): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. – 73 S.; Brüssel; <https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:5c835afb-2ec6-4577-bdf8-756d3d694eeb.0003.02/DOC_1&format=PDF>.
- EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN (2006): Richtlinie 2006/118/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung. – 13 S.; Brüssel; <<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0031:DE:PDF>>.
- EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN (2014a): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (EG Wasserrahmenrichtlinie). Zuletzt geändert durch die Richtlinie 2014/101/EU der Kommission vom 30. Oktober 2014. – Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, **L 327/1**: 73 S.; Brüssel; <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014L0101&from=BG>>.
- EUROPÄISCHE GEMEINSCHAFTEN (2014b): Richtlinie 2006/118/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung. Zuletzt geändert durch Richtlinie 2014/80/EU der Kommission vom 20. Juni 2014. – Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, **L 372/19**: 13 S.; Brüssel; <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014L0080>>.
- EUROPÄISCHE KOMMISSION (2010): Bericht der Kommission gemäß Artikel 3 Absatz 7 der Grundwasserrichtlinie 2006/118/EG über die Festlegung von Schwellenwerten für Grundwasser. – 43 S.; Brüssel.
- FAKAYODE, S. O. & ONIANWA, P. C. (2002): Heavy metal contamination of soil, and bioaccumulation in Guinea grass (*Panicum maximum*) around Ikeja Industrial Estate, Lagos, Nigeria. – Environmental Geology **43**: 145–150; Heidelberg (Springer).
- FURTAK, H. & LANGGUTH, H. R. (1967): Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen. – Mem. IAH-Congress **7**: 89–96; Hannover.
- GARDINER, J. (1974): Chemistry of Cadmium in Natural-Water. 1. Study of Cadmium Complex-Formation Using Cadmium Specific-Ion Electrode. – Water Research **8**: 23–30; Amsterdam (Elsevier).
- GARRETT, R. G., PORTER, A. R. D., HUNT, P. A. & LALOR, G. C. (2008): The presence of anomalous trace element levels in present day Jamaican soils and the geochemistry of Late-Miocene or Pliocene phosphorites. – Applied Geochemistry **23**: 822–834; Oxford (Elsevier).

- GNANDI, K. & TOBSCHALL, H. J. (2002): Heavy metals distribution of soils around mining sites of cadmium-rich marine sedimentary phosphorites of Kpogame and Hahotoe (southern Togo). – *Environmental Geology* **41**: 593–600; Heidelberg (Springer).
- GONG, H., ROSE, A. W. & SUHR, N. H. (1977): Geochemistry of Cadmium in Some Sedimentary-Rocks. – *Geochimica et cosmochimica acta* **41**: 1687–1692; New York (Elsevier).
- GRANT, C. A. (2011): Influence of Phosphate Fertilizer on Cadmium in Agricultural Soils and Crops. – *Pedologist* **3**: 143–155; Tokyo.
- GWB (2018): The Geochemist's Workbench 12. – Aqueous Solutions LLC (Hrsg.); Champaign (Illinois).
- HAJEB, P., SLOTH, J. J., SHAKIBAZADEH, S., MAHYUDIN, N. A. & AFSAH-HEJRI, L. (2014): Toxic Elements in Food: Occurrence, Binding, and Reduction Approaches. – *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **13**: 457–472; Hoboken (Wiley).
- HAMMONS, A. S., HUFF, E. J., BRAUNSTEIN, H. M., DRURY, J. S., SHRINER, C. R., LEWIS, E. B., WHITFIELD, B. L. & TOWILL, L. E. (1978): Reviews of the Environmental Effects of Pollutants: IV. Cadmium. – U. S. EPA: 253 S.; Cincinnati.
- HEBERT, D. (1997): Isotopenmethoden in der Hydrogeologie - Physikalische Grundlagen und Anwendungsmethodik. – Wissenschaftliche Mitteilungen, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie: 96 S.; Freiberg.
- HEM, J. D. (1972): Chemistry and Occurrence of Cadmium and Zinc in Surface Water and Groundwater. – *Water Resources Research* **8**: 661–679; Hoboken (Wiley).
- HERMS, U. & BRUMMER, G. (1984): Solubility and Retention of Heavy-Metals in Soils. – *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **147**: 400–424; Weinheim (Wiley).
- HEUNISCH, C., CASPERS, G., ELBRACHT, J., LANGER, A., RÖHLING, H.-G., SCHWARZ, C. & STREIF, H. (2017): Erdgeschichte von Niedersachsen - Geologie und Landschaftsgeschichte. – *GeoBerichte* **6**: 8. Aufl., 84 S., 57 Abb., 18 Tab.; Hannover (LBEG).
- HILLER, D. A., WINZIG, G. & DORNAUF, C. (2001): Bodenchemische Untersuchungen von Versickerungsanlagen als Grundlage für eine nachhaltige Niederschlagswasserbewirtschaftung im Sinne des Boden- und Grundwasserschutzes. – Abschlussbericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen: 94 S.; Essen.
- HINSBY, K., DE MELO, M. T. C. & DAHL, M. (2008): European case studies supporting the derivation of natural background levels and groundwater threshold values for the protection of dependent ecosystems and human health. – *Science of the Total Environment* **401**: 1–20; Amsterdam (Elsevier).
- HOLMGREN, G. G. S., MEYER, M. W., CHANEY, R. L. & DANIELS, R. B. (1993): Cadmium, Lead, Zinc, Copper, and Nickel in Agricultural Soils of the United-States-of-America. – *Journal of Environmental Quality* **22**: 335–348; Madison.
- HÖLTING, B. & COLDEWEY, W. G. (2013): Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. – 438 S.; Heidelberg (Spektrum).
- HÖPER, H. & MEESENBURG, H. (Hrsg.) (2012): Tagungsband 20 Jahre Bodendauerbeobachtung in Niedersachsen. – *GeoBerichte* **23**: 256 S., 172 Abb., 43 Tab., 4 Anh.; Hannover (LBEG).
- HOUBEN, G. J., SITNIKOVA, M. A. & POST, V. E. A. (2017): Terrestrial sedimentary pyrites as a potential source of trace metal release to groundwater - A case study from the Emsland, Germany. – *Applied Geochemistry* **76**: 99–111; Oxford (Elsevier).
- HUSCHEK, G., KRENGEL, D., KAYSER, M., BAURIEGEL, A. & BURGER, H. (2004): Länderübergreifende Auswertung von Daten der Bodendauerbeobachtung der Länder. – *UBA-Texte* **50/2004**: 104 S.; Berlin.
- IBM – INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION (2016): IBM SPSS Statistics Base 24. – 224 S.; Armonk (New York).
- ILYIN, I., GUSEV, A., ROZOVSKAYA, O. & STRIKINA, I. (2016): Transboundary Pollution by Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants in 2014 - Germany. – *EMEP/MSCE Data Note* **5/2016**: 33 S.; Oslo.

- JORDAN, M. M., MONTERO, M. A., PINA, S. & GARCIA-SANCHEZ, E. (2009): Mineralogy and Distribution of Cd, Ni, Cr, and Pb in Biosolids-Amended Soils From Castellon Province (NE, Spain). – *Soil Science* **174**: 14–20; Heidelberg (Springer).
- JORGENSEN, C. J., JACOBSEN, O. S., ELBERLING, B. & AAMAND, J. (2009): Microbial Oxidation of Pyrite Coupled to Nitrate Reduction in Anoxic Groundwater Sediment. – *Environmental Science & Technology* **43**: 4851–4857; Abingdon (Taylor & Francis).
- KALBITZ, K. & WENNRICH, R. (1998): Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. – *Science of the Total Environment* **209**: 27–39; Amsterdam (Elsevier).
- KARAK, T., PAUL, R. K., DAS, S., DAS, D. K., DUTTA, A. K. & BORUAH, R. K. (2015): Fate of cadmium at the soil-solution interface: a thermodynamic study as influenced by varying pH at South 24 Parganas, West Bengal, India. – *Environmental Monitoring and Assessment* **187** (11): 1–18; Heidelberg (Springer).
- KARLSSON, T., ELGH-DALGREN, K., BJORN, E. & SKYLLBERG, U. (2007): Complexation of cadmium to sulfur and oxygen functional groups in an organic soil. – *Geochimica et cosmochimica acta* **71**: 604–614; New York (Elsevier).
- KAYSER, A., WENGER, K., KELLER, A., ATTINGER, W., FELIX, H. R., GUPTA, S. K. & SCHULIN, R. (2000): Enhancement of phytoextraction of Zn, Cd, and Cu from calcareous soil: The use of NTA and sulfur amendments. – *Environmental Science & Technology* **34**: 1778–1783; Abingdon (Taylor & Francis).
- KEUFFEL-TÜRK, A., JANKOWSKI, A., SCHELER, B., RADEMACHER, P. & MEESENBERG, H. (2012): Stoffeinträge durch Deposition. – *GeoBerichte* **23**: 19–37, 24 Abb., 3 Tab.; Hannover (LBEG).
- KHAN, M. A., KHAN, S., KHAN, A. & ALAM, M. (2017): Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments. – *Science of the Total Environment* **601**: 1591–1605; Amsterdam (Elsevier).
- KHARIKOV, A. M. & SMETANA, V. V. (2000): Heavy Metals and Radioactivity in Phosphate Fertilizers: Short Term Detrimental Effects. – IFA Technical Conference: 10 S.; New Orleans.
- KJELDSSEN, P., BARLAZ, M. A., ROOKER, A. P., BAUN, A., LEDIN, A. & CHRISTENSEN, T. H. (2002): Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. – *Critical Reviews in Environmental Science & Technology* **32**: 297–336; Abingdon (Taylor & Francis).
- KNAPPE, F., MOHLER, S., OSTERMAYER, A., LAZAR, S. & KAUFMANN, C. (2008): Vergleichende Auswertung von Stoffeinträgen in Böden über verschiedene Eintragspfade. – Forschungsbericht des Umweltbundesamtes: 382 S.; Dessau.
- KÖHLER, K., DUIJNISVELD, W. H. M. & BÖTTCHER, J. (2006): Nitrogen fertilization and nitrate leaching into groundwater on arable sandy soils. – *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **169**: 185–195; Weinheim (WILEY-VCH).
- KÖLLE, W. (2010): Wasseranalysen - richtig beurteilt. – 489 S.; Weinheim (WILEY-VCH).
- KOOPMANN, S. (2018): Eisen- und Mangankonzentration im Grundwasser der Bremer Niederung - Analyse der beeinflussenden Prozesse. – Masterarb.: 84 S.; Bremen [Unveröff.].
- KOZYATNYK, I., BOUCHET, S., BJORN, E. & HAGLUND, P. (2016): Fractionation and size-distribution of metal and metalloid contaminants in a polluted groundwater rich in dissolved organic matter. – *Journal of Hazardous Materials* **318**: 194–202; Amsterdam (Elsevier).
- KRATZ, S., SCHICK, J. & SCHNUG, E. (2016): Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany. – *Science of the Total Environment* **542**: 1013–1019; Amsterdam (Elsevier).
- KRISHNAMURTI, G. S. R. & NAIDU, R. (2003): Solid-solution equilibria of cadmium in soils. – *Geoderma* **113**: 17–30; Amsterdam (Elsevier).
- KUBIER, A. (2019): Cadmium im Grundwasser Niedersachsens - Abschlussbericht. – Forschungsprojekt Universität Bremen 62170-11-02/CD A31: 88 S.; Bremen [Unveröff.].

- KUNKEL, R., VOIGT, H.-J., WENDLAND, F. & HANNAPPEL, S. (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. – Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt **47**: 204 S.; Jülich.
- LABO – BUND-LÄNDER-ARBEITSGEMEINSCHAFT BODENSCHUTZ (2017): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. – 4. Aufl.: 41 S.; Erfurt.
- LAWA – BUND-LÄNDER-ARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (2003): Arbeitshilfe zur Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie. – Inter- netveröffentlichung (Zugriff am 19.04.2017); Erfurt; <https://www.lawa.de/documents/arbeitshilfe_30-04-2003_1552293505.pdf>.
- LAWA – BUND-LÄNDER-ARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (2016): Ableitung von Geringfügigkeits-schwellenwerten für das Grundwasser. – 28 S.; Stuttgart.
- LEE, J. Y., CHOI, J. C. & LEE, K. K. (2005): Variations in heavy metal contamination of stream water and groundwater affected by an abandoned lead-zinc mine in Korea. – Environmental Geochemistry and Health **27**: 237–257, Heidelberg (Springer).
- LEHNER, K. (2018): Stabile Wasserisotope und Cadmium im Grundwasser Niedersachsens. – Masterarb.: 93 S.; Bremen [Unveröff.].
- LFU – LANDESAMT FÜR UMWELT BRANDENBURG (2015): Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit im Land Brandenburg 2006–2012. – 114 S.; Potsdam.
- LI, F., QIU, Z. Z., ZHANG, J. D., LIU, W. C., LIU, C. Y. & ZENG, G. M. (2017): Investigation, Pollution Mapping and Simulative Leakage Health Risk Assessment for Heavy Metals and Metalloids in Groundwater from a Typical Brownfield, Middle China. – International Journal of Environmental Research and Public Health **14**: 768; Basel.
- LI, F. Y., FAN, Z. P., XIAO, P. F., OH, K., MA, X. P. & HOU, W. (2009): Contamination, chemical speciation and vertical distribution of heavy metals in soils of an old and large industrial zone in Northeast China. – Environmental Geology **57**: 1815–1823; Heidelberg (Springer).
- LIN, L. Q., CONG, L., YUN, W. H., YANG, J., MING, H., WAN, Z. B., KAI, C. & LEI, H. (2015): Association of soil cadmium contamination with ceramic industry: A case study in a Chinese town. – Science of the Total Environment **514**: 26–32; Amsterdam (Elsevier).
- LIN, Z. B., SCHNEIDER, A., STERCKEMAN, T. & NGUYEN, C. (2016): Ranking of mechanisms governing the phytoavailability of cadmium in agricultural soils using a mechanistic model. – Plant and Soil **399**: 89–107; Heidelberg (Springer).
- LIU, Y. Z., XIAO, T. F., PERKINS, R. B., ZHU, J. M., ZHU, Z. J., XIONG, Y. & NING, Z. P. (2017): Geogenic cadmium pollution and potential health risks, with emphasis on black shale. – Journal of Geochemical Exploration **176**: 42–49; Amsterdam (Elsevier).
- LOGANATHAN, P., VIGNESWARAN, S., KANDASAMY, J. & NAIDU, R. (2012): Cadmium Sorption and Desorption in Soils: A Review. – Critical Reviews in Environmental Science & Technology **42**: 489–533; Abingdon (Taylor & Francis).
- LWK – LANDWIRTSCHAFTSKAMMER NIEDERSACHSEN (2016): Nährstoffbericht in Bezug auf Wirtschaftsdünger für Niedersachsen 2014/2015. – 207 S.; Oldenburg.
- MALARKODI, M., KRISHNASAMY, R., KUMARAPERUMAL, R. & CHITDESHWARI, T. (2007): Characterization of heavy metal contaminated soils of Coimbatore district in Tamil Nadu. – Agronomy **6**: 147–151; Basel.
- MAR, S. S. & OKAZAKI, M. (2012): Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. – Microchemical Journal **104**: 17–21; Amsterdam (Elsevier).
- MARCHIOL, L., FELLET, G., PEROSA, D. & ZERBI, G. (2007): Removal of trace metals by Sorghum bicolor and Helianthus annuus in a site polluted by industrial wastes: A field experience. – Plant Physiology and Biochemistry **45**: 379–387; Amsterdam (Elsevier).
- MARKIEWIEZ-PATKOWSKA, J., HURSTHOUSE, A. & PRZYBYLA-KIJ, H. (2005): The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit. – Environment International **31**: 513–521; Amsterdam (Elsevier).

- MARTENS, F. (2016): Adsorptionsversuche zur Abschätzung des Cadmium-Rückhaltevermögens von Grundwasserleitern in Bremen und Niedersachsen. – Masterarb.: 120 S.; Bremen [Unveröff.].
- MCMAHON, P. B. & CHAPPELLE, F. H. (2008): Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. – *Ground Water* **46**: 259–271; Malden (Wiley).
- MENCH, M., BUSSIERE, S., BOISSON, J., CASTAING, E., VANGRONVELD, J., RUTTENS, A., DE KOE, T., BLEEKER, P., ASSUNCAO, A. & MANCEAU, A. (2003): Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments. – *Plant and Soil* **249**: 187–202; Heidelberg (Springer).
- MERKEL, B. J. & SPERLING, B. (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme Teil II. – *DVWK Schriften* **117**: 397 S., Bonn.
- MIRLEAN, N. & ROISENBERG, A. (2006): The effect of emissions of fertilizer production on the environment contamination by cadmium and arsenic in southern Brazil. – *Environmental Pollution* **143**: 335–340; Amsterdam (Elsevier).
- MONNA, F., HAMER, K., LEVEQUE, J. & SAUER, M. (2000): Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany). – *Journal of Geochemical Exploration* **68**: 201–210; Amsterdam (Elsevier).
- MORAL, R., GILKES, R. J. & JORDAN, M. M. (2005): Distribution of heavy metals in calcareous and non-calcareous soils in Spain. – *Water Air and Soil Pollution* **162**: 127–142; Heidelberg (Springer).
- MU – NIEDERSÄCHSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT, ENERGIE UND KLIMASCHUTZ (2015a): Niedersächsischer Beitrag zu den Bewirtschaftungsplänen 2015 bis 2021 der Flussgebiete Elbe, Weser, Ems und Rhein. – 318 S., Hannover.
- MU – NIEDERSÄCHSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT, ENERGIE UND KLIMASCHUTZ (2015b): Niedersächsischer Beitrag zu den Maßnahmenprogrammen 2015 bis 2021 der Flussgebiete Elbe, Weser, Ems und Rhein. – 303 S., Hannover.
- MU – NIEDERSÄCHSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT, ENERGIE UND KLIMASCHUTZ (2018): WRRL Grundwasser - Chemischer Zustand gesamt Grundwasser. Umweltkartenserver des Niedersächsischen Ministeriums für Umwelt, Energie und Klimaschutz. – <https://www.umweltkarten-niedersachsen.de/Umweltkarten/?topic=Basisdatenundlang=deundbgLayer=TopographieGrauundlayers=GrundwasserkoerperWRRL> (Zugriff am 05.07.2018); Hannover.
- NASEEM, S., HAMZA, S., NAWAZ-UL-HUDA, S., BASHIR, E. & UL-HAQ, Q. (2014): Geochemistry of Cd in groundwater of Winder, Balochistan and suspected health problems. – *Environmental Earth Sciences* **71**: 1683–1690; Berlin (Springer).
- NEUMAYER, V. & MATTHESS, G. (1977): Schwermetalle in Grundwässern der Westküste Schleswig-Holsteins. – *Vom Wasser* **48**: 17–39; Weinheim (Wiley-VCH).
- NLWKN – NIEDERSÄCHSISCHER LANDESBETRIEB FÜR WASSERWIRTSCHAFT, KÜSTEN- UND NATURSCHUTZ (2012): Messung des Exzess-N₂ im Grundwasser mit der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz. – NLWKN-Veröffentlichungsreihe „Grundwasser“ **15**: 31 S.; Norden.
- NLWKN – NIEDERSÄCHSISCHER LANDESBETRIEB FÜR WASSERWIRTSCHAFT, KÜSTEN- UND NATURSCHUTZ (2014): Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) - Güte- und Standsmessnetz Grundwasser. – NLWKN-Veröffentlichungsreihe „Grundwasser“ **18**: 46 S.; Norden.
- LOLADE, I. A., ADEWUNMI, A., OLOGUNDUDU, A. & ADELEYE, A. (2009): Effects of household wastes on surface and underground waters. – *International Journal of the Physical Sciences* **4**: 22–29; Lagos (academic journals).
- ONYATTA, J. O. & HUANG, P. M. (2006): Distribution of applied cadmium in different size fractions of soils after incubation. – *Biology and Fertility of Soils* **42**: 432–436; Heidelberg (Springer).
- OOSTERHUIS, F. H., BROUER, F. M. & WIJNANTS, H. J. (2000): A possible EU wide charge on cadmium in phosphate fertilisers: Economic and environmental implications. – Final report to the European Commission: 75 S.; Amsterdam.

- OSPAR (2008): Atmospheric deposition of selected heavy metals and persistent organic pollutants to the OSPAR Maritime Area (1990–2005). – OSPAR Commission (Hrsg.): 99 S.; London.
- OZVERDI, A. & ERDEM, M. (2006): Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. – *Journal of Hazardous Materials* **137**: 626–632; Amsterdam (Elsevier).
- PACZYNA, J. M. & PACZYNA, E. G. (2001): An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. – *Environmental Research* **9**: 269–298; Amsterdam (Elsevier).
- PAGE, A. L., CHANG, A. C. & EL-AMAMY, M. (1987): Cadmium levels in soils and crops in the United States. – In: HUTCHINSON T. C. & MEEMA K. M. (Hrsg.): *Lead, mercury, cadmium and arsenic in the environment*: 119–146; Chichester, New York.
- PANWAR, R. M. & AHMED, S. (2018): Assessment of contamination of soil and groundwater due to e-waste handling. – *Current Science* **114**: 166–173; Bengaluru.
- PAULSON, A. J. (1997): The transport and fate of Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb and SO₄ in a groundwater plume and in downstream surface waters in the Coeur d'Alene Mining District, Idaho, USA. – *Applied Geochemistry* **12**: 447–464; Oxford (Elsevier).
- PLUM, H., DIETZE, G., ARMBRUSTER, V. & WIRSING, G. (2009): Natural groundwater quality in Baden-Württemberg. – *Grundwasser* **14**: 277–286; Berlin (Springer).
- RAURET, G., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F., LÜCK, D., YLI-HALLA, M., MUNTAU, H. & QUEVAUVILLER, P. (2001): The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following a sequential extraction procedure – Europäische Kommission (Hrsg.): *BCR-701*: 82 S.; Brüssel.
- REIMANN, C., FILZMOSER, P. & GARRETT, R. G. (2002): Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. – *Applied Geochemistry* **17**: 185–206; Oxford (Elsevier).
- RICHARDSON, M. G., GARRETT, R., MITCHELL, I., MAH-PAULSON, M. & HACKBARTH, T. (2001): Critical review on natural global and regional emissions of six trace metals to the atmosphere. – International Lead Zinc Research Organisation, the International Copper Association, and the Nickel Producers Environmental Research Association (Hrsg.): *Final Report*: 52 S.; Ottawa.
- RIEDEL, T. & KÜBECK, C. (2018): Uranium in groundwater - A synopsis based on a large hydrogeochemical data set. – *Water Research* **129**: 29–38; Oxford (Pergamon).
- RIEUWERTS, J. & FARAGO, M. (1996): Heavy metal pollution in the vicinity of a secondary lead smelter in the Czech Republic. – *Applied Geochemistry* **11**: 17–23; Oxford (Elsevier).
- ROBERTS, T. L. (2014): Cadmium and Phosphorous Fertilizers: The Issues and the Science. – *Symphos 2013 - 2nd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry* **83**: 52–59; Amsterdam (Elsevier).
- ROSNER, U. (1998): Effects of historical mining activities on surface water and groundwater - an example from northwest Arizona. – *Environmental Geology* **33**: 224–230; Heidelberg (Springer).
- ROY, M. & McDONALD, L. M. (2015): Metal Uptake in Plants and Health Risk Assessments in Metal-Contaminated Smelter Soils. – *Land Degradation & Development* **26**: 785–792; Weinheim (Wiley VCH).
- SAUVE, S., NORVELL, W. A., MCBRIDE, M. & HENDERSHOT, W. (2000): Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. – *Environmental Science & Technology* **34**: 291–296; Washington (ACS Publ.).
- SCHENK, V. (2003): Natürliche Grundwasserbeschaffenheit. Definition und Abgrenzung gegen verwandte Begriffe. – *Grundwasser* **8** (2): 122–124; Hannover.
- SCHILLI, C., RINKLEBE, J., LISCHIED, G., KAUFMANN-BOLL, C. & LAZAR, S. (2011): Auswertung der Veränderungen des Bodenzustands für Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) und Validierung räumlicher Trends unter Einbeziehung anderer Messnetze. Teil B: Datenauswertung und Weiterentwicklung des Monitorings. – *UBA-Texte* **90/2011**: 131 S.; Dessau-Roßlau.

- SCHÜTZE, G., BECKER, R., DÄMMGEN, U., NAGEL, H.-D., SCHLUTOW, A. & WEIGEL, H.-J. (2003): Risikoabschätzung der Cadmium-Belastung für Mensch und Umwelt infolge der Anwendung von cadmiumhaltigen Düngemitteln. – *Landbauforschung Völkenrode* **2/3**: 63–170; Braunschweig.
- SHALLARI, S., SCHWARTZ, C., HASKO, A. & MOREL, J. L. (1998): Heavy metals in soils and plants of serpentine and industrial sites of Albania. – *Science of the Total Environment* **209**: 133–142; Amsterdam (Elsevier).
- SHAND, P. & EDMUNDS, W. M. (2008): The Baseline Inorganic Chemistry of European Groundwaters. – In: EDMUNDS, W. M. & SHAND, P. (Hrsg.): *Natural Groundwater Quality*: 22–58; Malden, Oxford, Carlton (Blackwell).
- SIX, L. & SMOLDERS, E. (2014): Future trends in soil cadmium concentration under current cadmium fluxes to European agricultural soils. – *Science of the Total Environment* **485**: 319–328; Amsterdam (Elsevier).
- SMITH, D. B., CANNON, W. F., WOODRUFF, L. G., SOLANO, F. & ELLEFSEN, K. J. (2014): Geochemical and mineralogical maps for soils of the conterminous United States. – *Open-File Report 2014–1082*: 386 S.; Reston.
- SMOLDERS, E. & MERTENS, J. (2013): Cadmium. – In: ALLOWAY, J. B. (Hrsg.): *Heavy Metals in Soils - Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. – 3. Aufl.: 283–299; Dordrecht (Springer).
- SPRYNSKY, M., KOWALKOWSKI, T., TUTU, H., COZMUTA, L. M., CUKROWSKA, E. M. & BUSZEWSKI, B. (2011): The Adsorption Properties of Agricultural and Forest Soils Towards Heavy Metal Ions (Ni, Cu, Zn, and Cd). – *Soil & Sediment Contamination* **20**: 12–29; Philadelphia (Taylor & Francis).
- STROBEL, B. W., BORGGAARD, O. K., HANSEN, H. C. B., ANDERSEN, M. K. & RAULUND-RASMUSSEN, K. (2005): Dissolved organic carbon and decreasing pH mobilize cadmium and copper in soil. – *European Journal of Soil Science* **56**: 189–196; Hoboken (Wiley).
- SZECZODY, J. E., PHILLIPS, J. L., VERMEUL, V. R., FRUCHTER, J. S. & WILLIAMS, M. D. (2005): Influence of Nitrate on the Hanford 100D Area In Situ Redox Manipulation Barrier Longevity. – 22 S.; Richland (Washington).
- TAYLOR, M., KIM, N., SMIDT, G., BUSBY, C., MCNALLY, S., ROBINSON, B., KRATZ, S. & SCHNUG, E. (2016): Trace Element Contaminants and Radioactivity from Phosphate Fertiliser. – In: SCHNUG, E. & DE KOK, L. J. (Hrsg.): *Phosphorus in Agriculture: 100 % Zero*: 231–261; Dordrecht (Springer).
- THORNTON, I. (1986): Geochemistry of cadmium. – In: MISLIN, H. & RAVERA, O. (Hrsg.): *Cadmium in the Environment*: 7–12; Basel (Birkhaeuser).
- TOTH, G., HERMANN, T., DA SILVA, M. R. & MONTANARELLA, L. (2016): Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. – *Environment International* **88**: 299–309; Amsterdam (Elsevier).
- UNEP (2010): Final review of scientific information on cadmium. – *United Nations Environment Programme*: 201 S.; Nairobi.
- VANGRONSVELD, J., HERZIG, R., WEYENS, N., BOULET, J., ADRIAENSEN, K., RUTTENS, A., THEWYS, T., VASSILEV, A., MEERS, E., NEHNEVAJOVA, E., VAN DER LELIE, D. & MENCH, M. (2009): Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. – *Environmental Science and Pollution Research* **16**: 765–794; Heidelberg (Springer).
- VETRIMURUGAN, E., BRINDHA, K., ELANGO, L. & NDWANDWE, O. M. (2017): Human exposure risk to heavy metals through groundwater used for drinking in an intensively irrigated river delta. – *Applied Water Science* **7**: 3267–3280; Amsterdam (Elsevier).
- VOGLAR, G. E. & LESTAN, D. (2010): Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder. – *Journal of Hazardous Materials* **178**: 926–933; Amsterdam (Elsevier).
- WAGNER, B., WALTER, T., HIMMELSBACH, T., CLOS, P., BEER, A., BUDZIAK, D., DREHER, T., FRITSCHKE, H. G., HUBSCHMANN, M., MARCZINEK, S., PETERS, A., POESER, H., SCHUSTER, H., STEINEL, A., WAGNER, F. & WIRSING, G. (2011): A web map service for background groundwater chemistry in Germany. – *Grundwasser* **16**: 155–162; Berlin (Springer).
- WANG, K. J. & XING, B. S. (2002): Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. – *Chemosphere* **48**: 665–670; Amsterdam (Elsevier).

- WANG, Z., ZENG, X., YU, X., ZHANG, H., LI, Z. & JIN, D. (2010): Adsorption behaviors of Cd²⁺ on Fe₂O₃/MnO₂ and the effects of coexisting ions under alkaline conditions. – *Chinese Journal of Geochemistry* **29**: 197–203; Beijing.
- WEN, H. J., ZHANG, Y. X., CLOQUET, C., ZHU, C. W., FAN, H. F. & LUO, C. G. (2015): Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes. – *Applied Geochemistry* **52**: 147–154; Oxford (Elsevier).
- WENDLAND, F., ALBERT, H., BACH, M. & SCHMIDT, R. (1993): Atlas zum Nitratstrom in der Bundesrepublik Deutschland. – 75 S.; Berlin (Springer).
- WESSOLEK, G. & KOCHER, B. (2002): Verlagerung straßenverkehrsbedingter Stoffe mit dem Sickerwasser. – Techn. Univ. Berlin (Hrsg.): F+E-Projekt 05.118/1997/GRB, Endbericht: 147 S.; Berlin.
- WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION (2011): Guidelines for drinking water quality. – 4 Aufl.: 541 S.; Geneva.
- WIESLER, F., HUND-RINKE, K., GÄTH, S., GEORGE, E., GREEF, J. M., HÖLZLE, L. E., HOLZ, F., HÜLSBERGEN, K.-J., PFEIL, R., SEVERIN, K., FREDE, H.-G., BLUM, B., SCHENKEL, H., HORST, W., DITTERT, K., EBERTSEDER, T., OSTERBURG, B., PHILIPP, W. & PIETSCH, M. (2015): Anwendung von organischen Düngern und organischen Reststoffen in der Landwirtschaft. – Wissenschaftlicher Beirat für Düngungsfragen beim Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (Hrsg.): 34 S.; Bonn.
- WILKIN, R. T. (2007): Cadmium. – In: FORD, R. G. (Hrsg.): Monitored Natural Attenuation of Inorganic Contaminants in Ground Water **2**: 1–9; Oklahoma (EPA).
- WU, C. F., LUO, Y. M., DENG, S. P., TENG, Y. & SONG, J. (2014): Spatial characteristics of cadmium in topsoils in a typical e-waste recycling area in southeast China and its potential threat to shallow groundwater. – *Science of the Total Environment* **472**: 556–561; Amsterdam (Elsevier).
- WU, G. H. & CAO, S. S. (2010): Mercury and Cadmium Contamination of Irrigation Water, Sediment, Soil and Shallow Groundwater in a Wastewater-Irrigated Field in Tianjin, China. – *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **84**: 336–341; Heidelberg (Springer).
- XIONG, L. M. (1995): Influence of Phosphate on Cadmium Adsorption by Soils. – *Fertilizer Research* **40**: 31–40; Heidelberg (Springer).
- ZAMANI, A. A., YAFTIAN, M. R. & PARIZANGANEH, A. (2012): Multivariate statistical assessment of heavy metal pollution sources of groundwater around a lead and zinc plant. – *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* **9**: 29; Heidelberg (Springer).
- ZEHL, K. & EINAX, J. W. (2005): Influence of atmospheric oxygen on heavy metal mobility in sediment and soil. – *Journal of Soils and Sediments* **5**: 164–170; Heidelberg (Springer).
- ZOUMIS, T., SCHMIDT, A., GRIGOROVA, L. & CALMANO, W. (2001): Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. – *Science of the Total Environment* **266**: 195–202; Amsterdam (Elsevier).
- ZWONITZER, J. C., PIERZYNSKI, G. M. & HETTIARACHCHI, G. M. (2003): Effects of Phosphorus Additions on Lead, Cadmium, and Zinc Bioavailabilities in a Metal-Contaminated Soil. – *Water, Air, & Soil Pollution* **143**: 193–209; Heidelberg (Springer).

Anhänge

Anhang 1: Literaturrecherche

Allgemeines zu Cadmium

Substanzname	Cadmium
Summenformel	Cd
Atomgewicht M	112,41 g/mol
Ordnungszahl	48
Ionenradius	95 pm / 0,95 Å
Radius des hydratisierten Ions	426 pm
Elektronegativität λ	1,5

Cadmium steht im Periodensystem der Elemente in der 2. Nebengruppe mit Zink und Quecksilber (MERKEL & SPERLING 1998). Es tritt fast ausschließlich zweiwertig als Cd^{2+} auf (NA-SEEM et al. 2014, WILKIN 2007). In wässriger Lösung ist Cadmium als Hexaquo-Ion $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ hydratisiert. Je nach Zusammensetzung des Wassers liegt Cadmium überwiegend als divalentes Cd^{2+} vor, ansonsten als an-/organischer Komplex. Das umfasst kationisch: CdCl^+ , CdHCO_3^+ , CdOH^+ , CdNO_3^+ , neutral: CdCl_2^0 , CdSO_4^0 , CdCO_3^0 , $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$, anionisch: CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, oder als Cd-DOC (BAUN & CHRISTENSEN 2004, KRISHNAMURTI & NAIDU 2003, MERKEL & SPERLING 1998, SAUVE et al. 2000, WILKIN 2007) bzw. unter reduzierenden Bedingungen als CdHS^+ , $\text{Cd}(\text{HS})_2^0$, $\text{Cd}(\text{HS})_3^-$, $\text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$ (ASTRUC 1986). Die Speziesverteilung ist oft nur aus der Modellierung abgeleitet, in diversen Laborversuchen ergaben sich teils sehr verschiedene Rahmenbedingungen (z. B. waren 98 % des gelösten Cadmiums als Cd-DOC komplexiert).

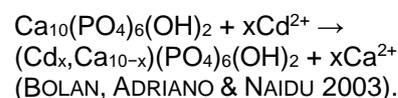
Mit steigendem pH-Wert erhöht sich die Metallbindung durch Adsorption und Fällung (APPEL & MA 2002). Neben dem pH-Wert sind die Cadmiumkonzentration und der Anteil an organischer Substanz, Ton und Sesquioxiden die Steuergrößen für die Cadmiummobilität (ANDERSON & CHRISTENSEN 1988, APPEL & MA 2002, GARDINER 1974, KRISHNAMURTI & NAIDU 2003, LIN et al. 2016, ONYATTA & HUANG 2006). Die Sorption an Ton ist pH-unabhängig, die Sorption an DOC erhöht sich mit Zunahme des pH-Wertes und beginnt bereits bei pH 4 aufwärts (HAMMONS et al. 1978).

Cadmium ist mobil bei $\text{pH} < 6,5$ im oxidierenden Milieu, dabei gibt es Verschiebungen der Übergänge zu den Mineralphasen, abhängig von der Cadmiumkonzentration (BRÜMMER et al. 1994, MERKEL & SPERLING 1998). Cadmium selbst ist nicht redoxsensitiv, allerdings ist es bei der Fällung und der Komplexbildung mit redoxsensitiven Elementen indirekt betroffen (DITORO et al. 1990). Daraus ergeben sich bedeutende Unterschiede im prozentualen Anteil der Bindungsformen zwischen oxidierendem und reduzierendem Milieu (ZOOMIS et al. 2001). Bei der Oxidation von Sedimenten wechselt Cadmium von der stärker gebundenen oxidierbaren Fraktion in die schwächer gebundene Carbonat-Fraktion.

Die Cadmium-Löslichkeit wird primär durch Sorption und Mitfällung gesteuert und weniger durch das potenzielle chemische Gleichgewicht von Fällungsreaktionen (CARRILLO-GONZALEZ et al. 2006). Begrenzende Phasen sind: CdS , CdCO_3 , CdO , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (AHMED, CROUT & YOUNG 2008; BROOKINS 1986; MERKEL & SPERLING 1998; WILKIN 2007). Der durchschnittliche Anteil Cadmium bindender Gruppen in der organischen Substanz ist hoch genug, um den Anteil von freiem Cd^{2+} stark zu reduzieren (KARLSSON et al. 2007). Aufgrund der Komplexbildung mit organischem Material oder mit Chlorid und anderen Anionen verbleibt Cadmium länger in Lösung als andere Metalle bzw. wird Cadmium dabei auch aus Phosphaten und Sulfiden herausgelöst (BOLAN, ADRIANO & NAIDU 2003; CARRILLO-GONZALEZ et al. 2006; GARDINER 1974; LOGANATHAN et al. 2012).

An Calcit wird Calcium durch Cadmium ersetzt, welches neue Kristalle an der Mineraloberfläche bildet. Dadurch entstehen Otavit-Calcit-Mischminerale. Anfangs findet eine schnelle Anlagerung von Cadmium statt. Dieser folgt eine langsame zweite Phase der Diffusion von Cadmium ins Calcit. In der hydratisierten Oberflächenschicht wird Ca^{2+} durch Mg^{2+} und Cd^{2+} verdrängt (DAVIS, FULLER & COOK 1987).

Cadmium und Hydrogencarbonat bilden einen CdCO_3 -Komplex oder Otavit und senken damit den pH-Wert ab: $\text{Cd}^{2+} + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CdCO}_3^0 + \text{H}^+$ (AHMED, CROUT & YOUNG 2008). Cadmium wird durch Oberflächenkomplexierung bzw. Mitfällung in Apatit eingebaut:



Bei wenig Cadmium in der Lösung kann dessen Konzentration auch durch eine phosphatinduzierte Oberflächenkomplexbildung über eine Veränderung der Partikeloberflächen oder durch eine Co-Adsorption des Ionenpaares Cadmium und Phosphat in der Lösung verringert werden (GRANT 2011, WANG & XING 2002). Bei geringen Phosphatgehalten wird der Anteil des löslichen Cadmiums durch Absenkung des pH-Wertes und Erhöhung der Ionenstärke erhöht (GRANT 2011). Bei viel Cadmium in der Lösung wird es durch Mit-/Ausfällung, z. B. als $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ immobilisiert (GRANT 2011, XIONG 1995).

Anthropogen eingetragenes Cadmium ist nur schwach gebunden und wird daher als erstes desorbiert, während natürliches Cadmium durch Ionenaustausch nur langsam, z. B. aus Apatit, gelöst werden kann (STROBEL et al. 2005). In Gegenwart anderer Kationen, z. B. Schwermetallen wie Eisen, findet eine Sorption nur an permanenten Ladungsplätzen statt (LOGANATHAN et al. 2012). Zink ist ein wirksamer Konkurrent um Sorptionsplätze, aber auch Nickel, Cobalt, Chrom, Kupfer und Blei, gemäß der Irving-Williams-Reihe: $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ (CHRISTENSEN 1987, LOGANATHAN et al. 2012, OZVERDI & ERDEM 2006). Die Mobilität von Spurenelementen verändert sich bei Veränderungen von pH oder Salzgehalt in der Reihenfolge: $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ (EARON, OLOFSSON & RENMAN 2012, HERMS & BRUMMER 1984, HILLER, WINZIG & DORNAUF 2001).

Cadmium und Zink haben ein ähnliches geochemisches Verhalten, allerdings ist der pH-Wert, bis zu dem noch überwiegend in Wasser gelöste Spezies vorliegen, bei Cadmium mit 6,5 höher als der bei Zink mit 5,5–6,0 oder anderen Schwermetallen (Nickel 5,5, Cobalt 5,5, Kupfer 4,5, Chrom 4,0–4,5) (BEISECKER et al. 2012, KNAPPE et al. 2008). Die Konkurrenten wie Blei sorbieren besser als Cadmium wegen des geringeren hydratisierten Radius, der höheren Affinität für die meisten funktionellen Gruppen organischer Substanz bzw. der höheren Elektronegativität (APPEL & MA 2002).

Vorkommen

Cadmium ist ein häufiger Begleiter der Zink-, Blei und Kupfererze, dabei wird es z. B. als Austausch für Zink in Sphalerit (ZnS) oder Smithonit (ZnCO_3) eingebaut (MERKEL & SPERLING 1998). Aufgrund des ähnlichen Ionenradius findet sich Cadmium auch im Austausch für Natrium und Calcium in deren Mineralen (THORNTON 1986). Die wichtigsten Verbindungen für Cadmium sind: Cadmiumcarbonat (Otavit), Cadmiumchlorid, Cadmiumoxid, Cadmiumhydroxid, Cadmiumsulfat und Cadmiumsulfid (Greenockit) (MERKEL & SPERLING 1998, WILKIN 2007). Die Cadmiumkonzentration ist aufgrund von Calciumaustausch und Mitfällung in Carbonaten und Phosphoriten in den Sedimentgesteinen (0,01–2,6 mg/kg) höher als in Magmatiten (0,07–0,25 mg/kg) und Metamorphiten (0,11–1,0 mg/kg) (HAMMONS et al. 1978, MAR & OKAZAKI 2012, PAGE, CHANG & EL-AMAMY 1987, SMOLDERS & MERTENS 2013).

In britischen Böden wurden im Mittel Hintergrundkonzentrationen für Cadmium von 1,05 mg/kg festgestellt. Diese unterscheiden sich zwischen 1,04 mg/kg im ländlichen Bereich und 2,44 mg/kg im urbanen (AKBAR et al. 2006). Lokal treten Cadmiumkonzentrationen über 3 mg/kg im Boden ohne Anzeichen anthropogener Beeinflussung auf. An Waldstandorten können etwa Cadmiumgehalte bis zu 10 mg/kg aufgrund des pedo-geochemischen Hintergrunds der Böden auf jurazeitlichen Kalksteinen erreicht werden (BAIZE & STERCKEMAN 2001). Durch die Verwitterung von Phosphoriten aus Guano weisen Böden in Jamaika bis zu 400 mg Cadmium/kg auf (GARRETT et al. 2008). In Korea und Kalifornien zeigen Böden, die aus Schiefer entstanden sind, Cadmiumgehalte bis zu 22 mg/kg (LIU et al. 2017). In China, Finnland und Schweden weisen Schwarzschiefer und die daraus entwickelten Böden ebenfalls höhere Cadmiumgehalte auf (LIU et al. 2017).

Mittlere Cadmiumeinträge über Deposition betragen je nach Studie 2,5–4 g/(ha*a). Bei Waldböden und emittentennahen (Nähe zu Ballungsgebieten) sonstigen Böden beträgt der Eintrag bis zu 5 g/(ha*a), bei emittentenerfernen, landwirtschaftlich genutzten Flächen 1,7 g/(ha*a) (GRANT 2011, SCHÜTZE et al. 2003).

Tab. 7: Standorte mit anthropogen erhöhten Cadmiumkonzentrationen in Boden bzw. Grundwasser.

Lage des Standortes	Art des Standortes	Cadmium-Herkunft	Cadmium-konzentration		Referenz
			Boden [mg/kg]	Grundwasser [µg/L]	
<i>Europa</i>					
Lommel, Belgien	Zink-Hütte	atmosphärische Deposition	Mittel 5		VANGRONSVELD et al. (2009)
Reppel, Belgien	Arsen-Raffinerie	Abfallstoffe	bis zu 79		CAPPUYNS et al. (2002)
Northampton, GB	Landwirtschaft	Klärschlamm	Mittel 47		VANGRONSVELD et al. (2009)
Staffordshire, GB	Pigment-Produktion	atmosphärische Deposition	Mittel 16		VANGRONSVELD et al. (2009)
Paisley, GB	Altlast	Abfallstoffe	Mittel 2,24		MARKIEWIEZ-PATKOWSKA, HURSTHAUSE & PRZYBYLA-KIJ (2005)
Bitterfeld-Wolfen, Deutschland	chemische Industrie und Bergbau	Abwasser	bis zu 20		KALBITZ & WENRICH (1998)
verschiedene Stellen in Spanien	Bergbau	Abwasser	13–205		MORAL, GILKES & JORDAN (2005)
verschiedene Stellen in Spanien	Landwirtschaft	Klärschlamm	4–190		MORAL, GILKES & JORDAN (2005)
Castellon, Spanien	Keramik-Industrie	Klärschlamm	bis zu 72		JORDAN et al. (2009)
Torviscosa, Italien	Pyritröstung	Abfallstoffe	bis zu 4,3		MARCHIOL et al. (2007)
Jales, Portugal	Gold-Bergbau	Abfallstoffe	bis zu 3,8		MENCH et al. (2003)
Celje, Slowenien	Zink-Hütte	Abfallstoffe	bis zu 344		VOGLAR & LESTAN (2010)
Příbram, Tschechische Republik	Blei-Bergbau und Raffinerie	atmosphärische Deposition	bis zu 48		RIEUWERTS & FARAGO (1996)
Bolnisi, Georgien	Gold-Kupfer-Bergbau	Abwasser	bis zu 121,5		AVKOPASHVILI et al. (2017)
Noyelles-Godault, Frankreich	Blei-Zink-Raffinerie	atmosphärische Deposition	2–21		CLOQUET et al. (2006)
verschiedene Stellen in Albanien	Eisen-Nickel-Cobalt-Bergbau	Abfallstoffe	bis zu 14		SHALLARI et al. (1998)
Dornach, Schweiz	Messing-Hütte	atmosphärische Deposition	bis zu 2,7		KAYSER et al. (2000)
<i>Asien</i>					
Unnao, Indien	Metallindustrie	atmosphärische Deposition		bis zu 74, Mittel 37	DWIVEDI & VANKAR (2014)
Xiangjiang-Fluss, China	Chrom-Altlast	Abwasser		bis zu 474	LI et al. (2017)
Yixing, China	Keramik-Industrie	atmosphärische Deposition	bis zu 5,9		LIN et al. (2015)
Jinding, China	Blei-Zink-Bergbau und -Raffinerie	atmosphärische Deposition und Abwasser	bis zu 531		WEN et al. (2015)
Haridwar, Indien	Textil-Industrie	Abwasser	83,6	40	DEEPALI & GANGWAR (2010)

Tab. 7: Standorte mit anthropogen erhöhten Cadmiumkonzentrationen in Boden bzw. Grundwasser (Fortsetzung).

Lage des Standortes	Art des Standortes	Cadmium-Herkunft	Cadmium-konzentration		Referenz
			Boden [mg/kg]	Grundwasser [µg/L]	
<i>Asien</i>					
Coimbatore, Indien	verschiedene Industrien	Abwasser	bis zu 12,8		MALARKODI et al. (2007)
Sehwen Sindh, Pakistan	Landwirtschaft und Industrie	Dränage und Abwasser		Mittel 6,25	ARAIN et al. (2015)
Goro-myeon, Südkorea	Blei-Zink-Bergbau	Abwasser		bis zu 21	LEE, CHOI & LEE (2005)
Dhemaji, Indien	Landwirtschaft und Industrie	Dünger, Klärschlamm, atmosphärische Deposition		bis zu 120	BURAGOHAIN, BHUYAN & SARMA (2010)
Jinzu-Flussgebiet, Japan	Blei-Zink-Bergbau	Abwasser	bis zu 9,5		AOSHIMA (2016)
Krishna Vihar, Indien	Elektronikmüll-Recycling	Abwasser	Mittel 47,7	Mittel 280	PANWAR & AHMED (2018)
Taizhou, Zhejiang, China	Elektronikmüll-Recycling	Abwasser	bis zu 11,4	bis zu 39,1	WU et al. (2014)
Tianjin, China	Landwirtschaft und Industrie	Abwasser	bis zu 3,6		WU & CAO (2010)
Shenyang City, China	verschiedene Industrien	atmosphärische Deposition und Abwasser	Mittel 8,6, bis zu 81,2		Li et al. (2009)
Hezhang County, China	Zink-Hütte	atmosphärische Deposition	bis zu 74		Bi et al. (2006)
Taoyuan, Taiwan	Deponie	Sickerwasser	4,7–378	Mittel 2,72	CHEN & LIU (2006)
Cauvery-Flussgebiet, Indien	verschiedene Industrien	Abwasser		bis zu 60	VETIMURUGAN et al. (2017)
Zanjan, Iran	Blei-Zink-Bergbau und -Hütte	atmosphärische Deposition und Abwasser		Mittel 2,4, bis zu 14,9	ZAMANI, YAFTIAN & PARIZANGANEH (2012)
Qadissiya, Jordanien	Zement-Produktion	atmosphärische Deposition	Mittel 5, bis zu 13		AL-KHASHMAN & SHAWABKEH (2006)
Yanqul, Oman	Gold-Bergbau	Sickerwasser	10,8		ABDUL-WAHAB & MARIKAR (2012)
Moratuwa, Sri Lanka	Deponie	Sickerwasser		25–38	BANDARA & HETTIARATCHI (2010)
<i>Afrika</i>					
Kpogamé, Hahotoé, Togo	Phosphorit-Bergbau	Bergbau-Abfälle, Transport	bis zu 43, Mittel 13		GNANDI & TOBSCHALL (2002)
Sekondi-Takoradi Metropolis, Ghana	Abwasser- und Müllentsorgung	Abwasser		bis zu 90, Mittel 25	AFFUM et al. (2015)
Ikare, Nigeria	Haushaltsabfälle	Abwasser		bis zu 580	OLOLADE et al. (2009)
Lagos, Nigeria	verschiedene Industrien	atmosphärische Deposition und Abwasser	bis zu 5,3		FAKAYODE & ONIANWA (2001)
El Jadida, Marokko	Deponie	Sickerwasser		15–25	CHOFQI et al. (2004)
Alexandria, Ägypten	Deponie	Sickerwasser		bis zu 51	ABD EL-SALAM & ABU-ZUID (2015)

Tab. 7: Standorte mit anthropogen erhöhten Cadmiumkonzentrationen in Boden bzw. Grundwasser (Fortsetzung).

Lage des Standortes	Art des Standortes	Cadmium-Herkunft	Cadmium-konzentration		Referenz
			Boden [mg/kg]	Grundwasser [µg/L]	
<i>Amerika</i>					
Chloride, Arizona USA	Bergbau	Abwasser		bis zu 19	ROSNER (1998)
Cherokee County, Kansas, USA	Blei-Zink-Bergbau	Abwasser		bis zu 89,5	ABDELSAHEB et al. (1994)
Coeur d'Alene Basin, Idaho, USA	Blei-Zink-Bergbau	Abwasser		bis zu 77	PAULSON (1997)
verschiedene Stellen in der Great Lakes Region, USA	Entsorgungsanlagen	Sickerwasser		Mittel 4,8, bis zu 32	BEYER & STAFFORD (1993)
Harrison County, West Virginia, USA	Zink-Hütte	Abfallstoffe	96		ROY & MC DONALD (2015)
Canchaque, Peru	Kupfer-Bergbau	Abwasser	bis zu 499		BECH et al. (1997)
Rio Grande, Brasilien	Phosphatdünger-Produktion	atmosphärische Deposition	bis zu 9,3	bis zu 3	MIRLEAN & ROISENBERG (2006)
Guayas, El Oro, Ecuador	Landwirtschaft und Bergbau	Abwasser	bis zu 2,5		CHAVEZ et al. (2016)

Vorliegende Hintergrundwerte

Die Länderarbeitsgemeinschaft Boden (LABO) hat Hintergrundwerte für Cadmiumgehalte im Boden als 90. Perzentil, abhängig von Ausgangsgestein und Nutzungsart, für jedes Bundesland veröffentlicht (LABO 2017).

Bremen

- Sedimente im Gezeitenbereich:
Grünland Oberboden 2,0 mg/kg,
- Moor: Grünland Oberboden 1,6 mg/kg,
- Sand: Acker Oberboden 0,2 mg/kg,
Grünland Oberboden 0,4 mg/kg,
Unterboden 0,2 mg/kg.

Niedersachsen

- Sedimente im Gezeitenbereich:
Acker Oberboden 0,5 mg/kg,
Grünland Oberboden 1,5 mg/kg,
- Moor: Grünland Oberboden 1,8 mg/kg,
- Sand: Acker Oberboden 0,3 mg/kg,
Grünland Oberboden 0,4 mg/kg,
Forst Oberboden 0,5 mg/kg,
Unterboden/Untergrund 0,2 mg/kg,
- Sandlöss: Acker Oberboden 0,3 mg/kg,
- Löss: Acker Oberboden 0,31 mg/kg,
Grünland Oberboden 0,32 mg/kg,
- Geschiebelehm:
Acker Oberboden 0,2 mg/kg,
- Sandstein: Acker Oberboden 0,3 mg/kg,
Grünland Oberboden 0,3 mg/kg,
- Kalkstein: Forst Oberboden 1,2 mg/kg,
- Tonstein: Forst Oberboden 0,6 mg/kg,
Unterboden lössreich 0,4 mg/kg,
Untergrund 0,3 mg/kg,
- basische Magmatite und Metamorphite:
Forst Oberboden 1,0 mg/kg,
- saure Magmatite und Metamorphite:
Forst Oberboden 1,0 mg/kg.

Der Hintergrundwert für Cadmium im Grundwasser als 90. Perzentil beträgt nach KUNKEL et al. (2004):

Norddeutsches Flachland

- 0,3 µg/L in Filtertiefen 0–10 m u. Geländeoberkante (GOK),
- 0,5 µg/L in Filtertiefen 10–25 m u. GOK,
- 0,4 µg/L in Filtertiefen 25–50 m u. GOK.

Festgestein

- Kalksteine Muschelkalk: 0,18 µg/L,
- carbonatische Wechselfolgen: 0,2 µg/L,
- Sandsteine und silikatische Wechselfolgen: 0,22 µg/L,
- Sandsteinfolgen des Buntsandsteins: 0,41 µg/L,
- paläozoische Sedimentgesteine: 0,14 µg/L.

Das 90. Perzentil der für Niedersachsen relevanten HGC-Einheiten der Staatlichen Geologischen Dienste (BGR 2014) für Cadmium ist in Tabelle 8 aufgelistet.

Tab. 8: 90. Perzentil für Cadmium der HGC-Einheiten.

HGC-Einheit Nummer	HGC-Einheit Name	90. Perzentil Cadmium [µg/L]
01R11	Nordseeinseln und Watten	0,39
01R12	Marschen	0,026
01R13b	Mitteldeutsche Urstrom- und Nebentäler	0,22
01R13c	Nordwestdeutsche Flussniederung	0,445
01R13d	Nordwestdeutsche Moorniederungen	0,08
01R15a	Oldenburgisch-Ostfriesische Geest	0,103
01R15b	Bederkesa-Zevener Geest	0,78
01R15c	Nordwestdeutsche Geest	0,84
02M5	Oberkreide, carbonatisch	0,191
05K1.3	quartäre Kiese und Sande, silikatisch	0,174
05K2.2	tertiäre Sande und Tone	2,44
05M4.2	Malm, vorwiegend silikatisch/carbonatisch	0,457
05M5.2	Keuper, klastisch	0,0753
05M5.4	Muschelkalk, carbonatisch-klastisch	0,02
05M5.6	Buntsandstein	0,149
08P5	karbonische Ton- bis Sandsteine	0,316
08P11	paläozoische Schiefer und Sandsteine	0,06

Anhang 2: Hydrogeologische Teilräume von Niedersachsen

Tab. 9: Steckbriefe der Hydrogeologischen Teilräume. Die Farbgebung der Cadmium-Hintergrundwerte entspricht, analog zu der Darstellung in Abbildung 21, folgenden Konzentrationswerten:

0,01-0,1 µg/L,	0,1-0,2 µg/L,	0,2-0,3 µg/L,	0,3-0,4 µg/L,
0,4-0,5 µg/L	und	> 0,5 µg/L.	

Teilraumnummer	Teilraumname	Anzahl Messstellen	Anzahl Messstellen Cadmium >0,5 µg/L	Hintergrundwert Cadmium [µg/L]
01102	Ostfriesische Inseln	87	3	0,23
01103	Ostfriesische Watten	0		X
01204	Elbmarsch	55	15	0,02
01205	Unterweser-Marsch	119	8	0,02
01206	Ostfriesische Marsch	115	6	0,01
01301	Elbe-Niederung	140	15	0,23
01304	Mittelweser-Aller-Leine-Niederung	732	60	0,13
01305	Ems-Vechte-Niederung	316	42	0,18
01306	Bourtanger Moorniederung	63	4	0,10
01307	Hunte-Leda-Moorniederung	143	6	0,03
01308	Quakenbrücker Becken	119	14	0,27
01309	Diepholzer Moorniederung und Rinne von Hille	106	12	0,13
01310	Hamme-Moorniederung	25		0,03
01313	Wümme-Niederung	64	7	0,27
01314	Drömling und Ohre-Niederung	24	1	0,13
01501	Oldenburgisch-Ostfriesische Geest	376	15	0,03
01502	Sögeler Geest	126	41	0,35
01503	Cloppenburger Geest	123	29	0,48
01504	Syker Geest	193	61	0,78
01505	Itterbecker Geest	24	10	0,36
01506	Lohner Geest	1		0,36
01507	Emsbürener Geest	9	1	0,98
01508	Lingener Höhe	25	5	0,36
01509	Ankumer Höhe	55	5	0,36
01510	Dammer Berge	20	1	0,36
01511	Kellenberg-Geest	16	4	0,36
01512	Diepenauer Geest	18	9	0,03
01513	Böhrde-Geest	30	3	0,36
01514	Nienburg-Neustädter Geest	50	8	0,36
01515	Hannoversche Moorgeest	80	5	0,03
01516	Wedemark-Geest	16		0,36
01517	Isernhagener Rücken	1		0,36
01518	Burgdorfer Geest	109	24	0,98
01519	Papenteich-Geest	15	2	0,06

Tab. 9: Steckbriefe der Hydrogeologischen Teilräume (Fortsetzung, Farbgebung der Cadmium-Hintergrundwerte s. o.).

Teilraumnummer	Teilraumname	Anzahl Messstellen	Anzahl Messstellen Cadmium >0,5 µg/L	Hintergrundwert Cadmium [µg/L]
01520	Bederkesa-Geest	267	43	0,54
01521	Zevener Geest	89	9	0,12
01522	Lüneburger Heide West	573	45	0,18
01523	Lüneburger Heide Ost	434	70	0,31
01524	Altmark mit Cölbitz-Letzlinger Heide	6	1	0,31
01525	Langendorfer Geest	1		0,31
01526	Höhbeck	7		0,31
02101	Niederung der Ems und der oberen Lippe	23	1	0,42
02207	Ochtruper Sattel	0		X
02208	Osning und Thieberg	14	1	0,07
05101	Bentheimer Berge	8	3	0,24
05102	Ibbenbüren-Osnabrücker Bergland	89	1	0,26
05103	Wiehengebirge	31	1	0,54
05104	Südliches Vorland des Wiehengebirges	7	2	0,54
05105	Herforder Mulde	3		0,07
05106	Stemweder Berg	3		0,42
05107	Kreidemergel des nördlichen Wiehengebirgs-vorlandes	0		X
05109	Herford-Hamelner Bergland	40	2	0,26
05110	Steinheim-Ottensteiner Hochfläche	33		0,18
05112	Bückebergvorland	13	6	0,42
05113	Calenberger Bergland	63	5	0,54
05114	Calenberger Lössbörde	89	8	0,42
05115	Hilsmulde	60	5	0,18
05116	Leinetalgraben	103	5	0,18
05117	Innerste-Bergland und nördliches Harzvorland	164	24	0,18
05118	Sackmulde	20	3	0,54
05119	Braunschweig-Hildesheimer Lössbörde	34	11	0,24
05120	Wolfenbütteler Hügelland	15		0,07
05121	Hase-Else-Werre-Talaue	25		0,06
05122	Oberweser-Talaue	41		0,06
05123	Leine-Innnerste-Talaue	213	3	0,42
05124	Oker-Talaue	32	3	0,06
05125	Homburger Zechsteingebiet	0		X
05127	Karbon im Osnabrücker Bergland	0		X
05128	Karbon im Teutoburger Wald	0		X
05129	Zechstein im Teutoburger Wald	2		0,41
05201	Fulda-Werra-Bergland und Solling	121	7	0,12

Tab. 9: Steckbriefe der Hydrogeologischen Teilräume (Fortsetzung, Farbgebung der Cadmium-Hintergrundwerte s. o.).

Teilraumnummer	Teilraumname	Anzahl Messstellen	Anzahl Messstellen Cadmium >0,5 µg/L	Hintergrundwert Cadmium [µg/L]
05301	Subherzyne Mulde	9	1	0,09
05302	Oschersleben-Bernburger Scholle	16	4	0,07
05303	Schönebeck-Weferlinger Triasplatte	10	4	0,09
05304	Wolfsburger Hügelland und Lappwald	35	10	0,09
05305	Elm	15	1	0,07
05401	Zechsteinrand der Thüringischen Senke	19	2	0,41
05402	Buntsandsteinumrandung der Thüringischen Senke	82	9	0,14
08301	Harz	72	17	(0,73)
08302	Magdeburg-Flechtinger Hochlage	0		X

Autorenschaft

- Dr. Andreas Kubier
Universität Bremen,
Fachbereich Geowissenschaften,
Klagenfurter Straße 2–4,
28359 Bremen.
- Dr. Dörte Budziak
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie,
Referat L 2.5 Hydrogeologische Grundlagen,
Stilleweg 2,
30655 Hannover.
- Dieter de Vries
NLWKN Aurich,
Oldersumer Straße 48,
26603 Aurich.
- Dr. Jörg Elbracht
<https://orcid.org/0000-0002-2045-9180>
Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie,
Referat L 2.5 Hydrogeologische Grundlagen,
Stilleweg 2,
30655 Hannover.
- Dr. Kay Hamer
Universität Bremen,
Fachbereich Geowissenschaften,
Klagenfurter Straße 2–4,
28359 Bremen.
- Prof. Dr. Thomas Pichler
Universität Bremen,
Fachbereich Geowissenschaften,
Klagenfurter Straße 2–4,
28359 Bremen.

ISSN 1864 – 7529