

Hintergrundwerte von Vanadium im Grundwasser

Fachgespräch "Geringfügigkeitsschwellenwert für
Vanadium", 11.12.2008 Berlin

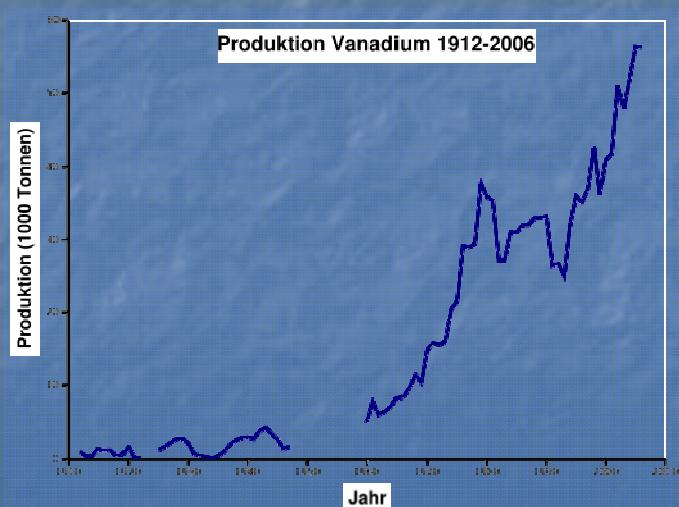
Thomas WALTER
Landesamt für Umwelt- und Arbeitsschutz
Fachbereich 2.1, Hydrogeologie
und Grundwassernutzung
Don-Bosco-Str. 1,
D-66119 Saarbrücken

Herkunft und Verwendung

Herkunft:

- Vanadiumminerale (Vanadinit....)
- **Magnetit**
- Bauxit
- Phosphatlagerstätten
- uranhaltige Sandsteine
- Kohle
- **Erdöl**
-

ubiquitäres Element (0,013%)



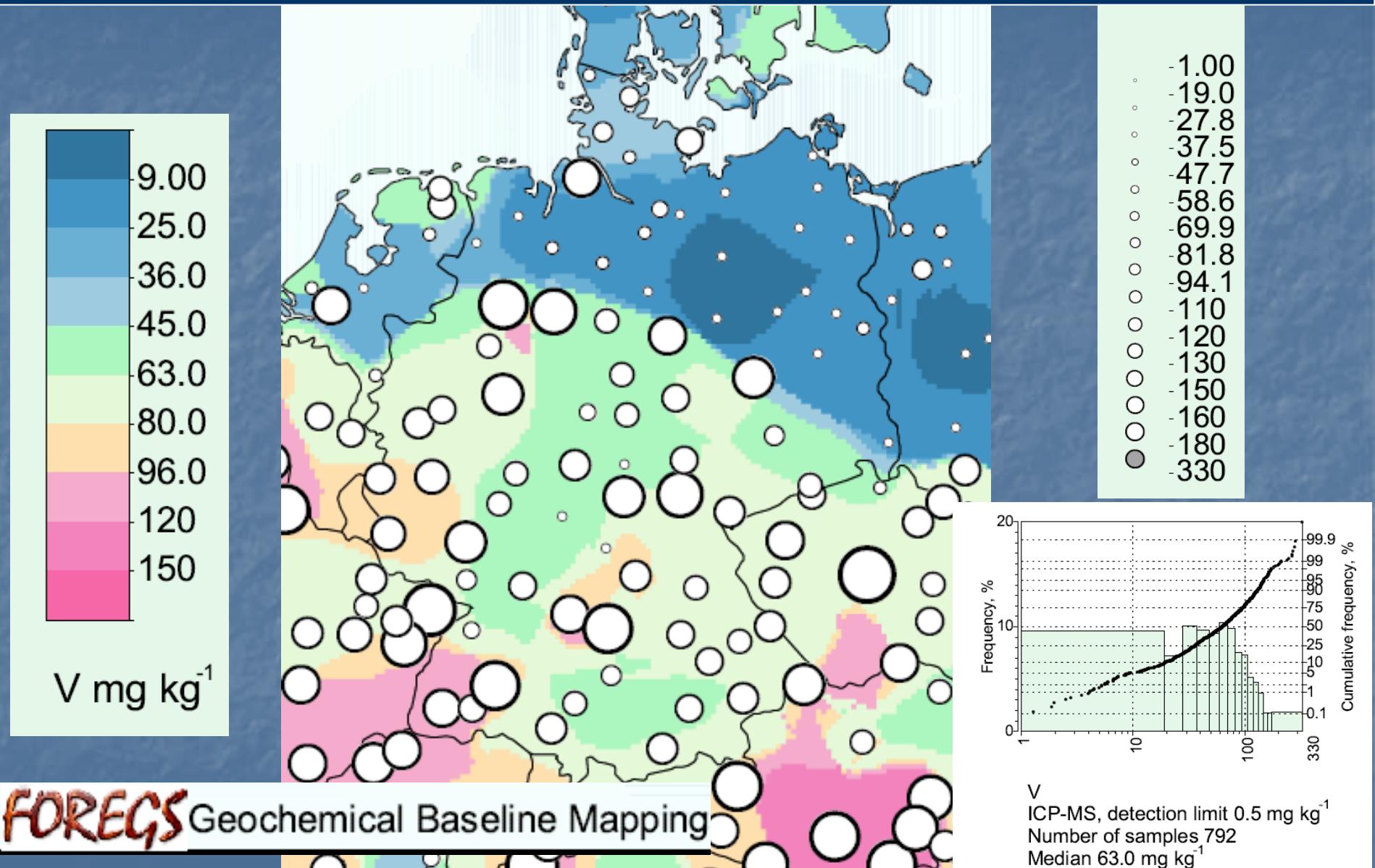
Verwendung:

- >90% in Metalllegierungen, davon 90% in der Stahlindustrie

Räumliche Verteilung von Vanadium

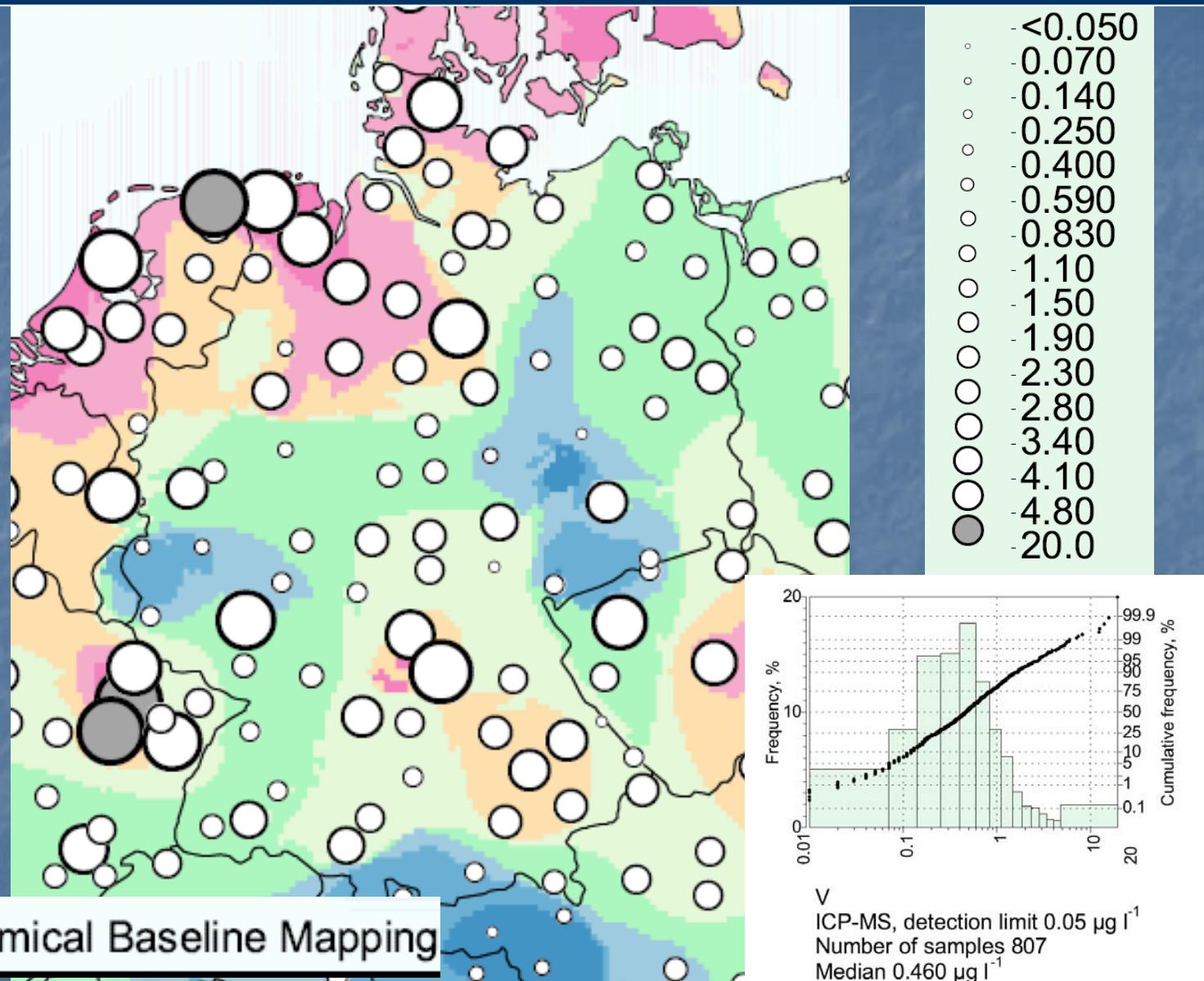
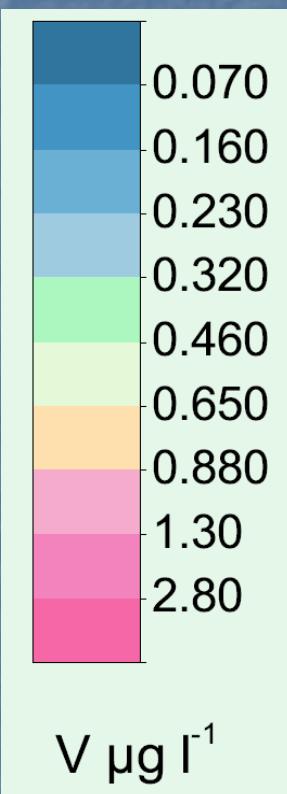
Hintergrundwerte für Vanadium im Grundwasser, 11.12.2008 Berlin

räumliche Verteilung im Unterboden



Hintergrundwerte für Vanadium im Grundwasser, 11.12.2008 Berlin

räumliche Verteilung in Oberflächengewässern



FOREGS Geochemical Baseline Mapping

Hintergrundwerte für Vanadium im Grundwasser, 11.12.2008 Berlin

Fazit

- trotz geringer Datenanzahl deutliche räumliche Struktur
- erhebliche Unterschiede zwischen Verteilung der Gehalte im Untergrund und Oberflächengewässern



- Transportprozesse
- anthropogener Einfluss

Die grundsätzliche Verteilung der Gehalte im Grundwasser sollte ähnlich sein, wie die Verteilung der Gehalte im Gestein!

Hintergrundwerte für Vanadium im Grundwasser (LAWA Entwurf 2008)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Bundesland	Zeitraum der Datenerhebung	Anzahl der untersuchten Messstellen	Anzahl der untersuchten Proben	Bestimmungsgrenze	Anzahl der Messstellen mit Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze	Anteil der Messstellen mit Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze an der Anzahl der untersuchten Messstellen	Anzahl der Messstellen mit Werten > 4 µg/l	Anteil der Messstellen mit Werten > 4 µg/l an der Anzahl der untersuchten Messstellen	Minimalwert	Maximalwert	Mittelwert	Median	90-Perzentil
		[µg/l]			[%]			[%]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
BW	2007	572	572	0,5	374	65,38	8	1,4	< 0,5	21,5	0,61	0,25	1,19
BY	2007	263	264	0,1	28	10,65	6	2,28	< 0,1	9,00	0,55	0,20	1,10
BE	2008	20	20	1,00	20	100	0	0	<1	<1	<1	<1	<1
BB	2007	266	266	0,01	9	3,4	1	0,4	< 0,01	8,2	0,361	0,140	0,695
HB	2008	19	19	1,00	11	58	0	0	<1,0	3,5	1,1	< 1,0	2,2
HH	2007	106	113	0,1	21	19,8	5	4,7	< 0,1	100	1,81	0,42	1,73
HE	2007	218	218	0,5	150	68,8	4	1,8	< 0,5	26,8	0,79	0,25	1,56
MV	2007	205	205	0,075	75	36,58	4	1,95	< 0,075	7,23	0,43	0,11	0,88
NI	2007	108	108	0,01	0	0	9	8,3	0,01	56	1,88	0,53	3,74
NW	2007	168	194	5,00	161	95,8	6	3,6	< 5,00	10,00	2,67	2,50	2,50
RP	2007	161	168	0,01 bis 2	127	78,9	12	7,5	< 0,01	17,6	1,3	1	2,7
SN	2007	293	380	0,3	205	70	4	1,05	< 0,3	17	0,46	0,15	0,84
ST	2007	262	262	10	258	98	4	2	5	27	5,16	5	5
TH	2007	194	194	0,18 bis 0,5	91	46,91	7	3,61	< 0,18	28,0	0,918	0,2	2,3

Perzentil 90 der ungefilterten Datensätze!

← hohe Nachweisgrenze

← hohe Nachweisgrenze

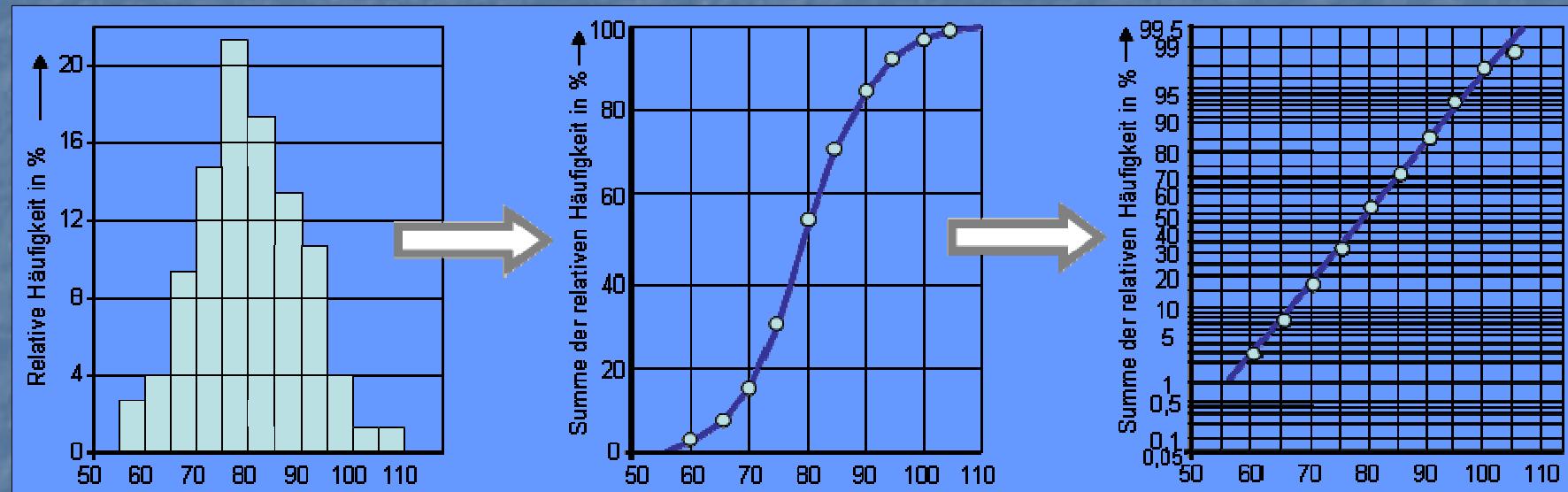
$$\text{Mittelwert} = 1,98 \mu\text{g/l} (1,70 \mu\text{g/l})$$

$$\text{Perzentil 90} = 3,53 \mu\text{g/l} (2,70 \mu\text{g/l})$$

Kunkel et al. (2004) = 1,60 µg/l (BY, BW)

Ableitung von Hintergrundwerten mit Wahrscheinlichkeitsnetzen

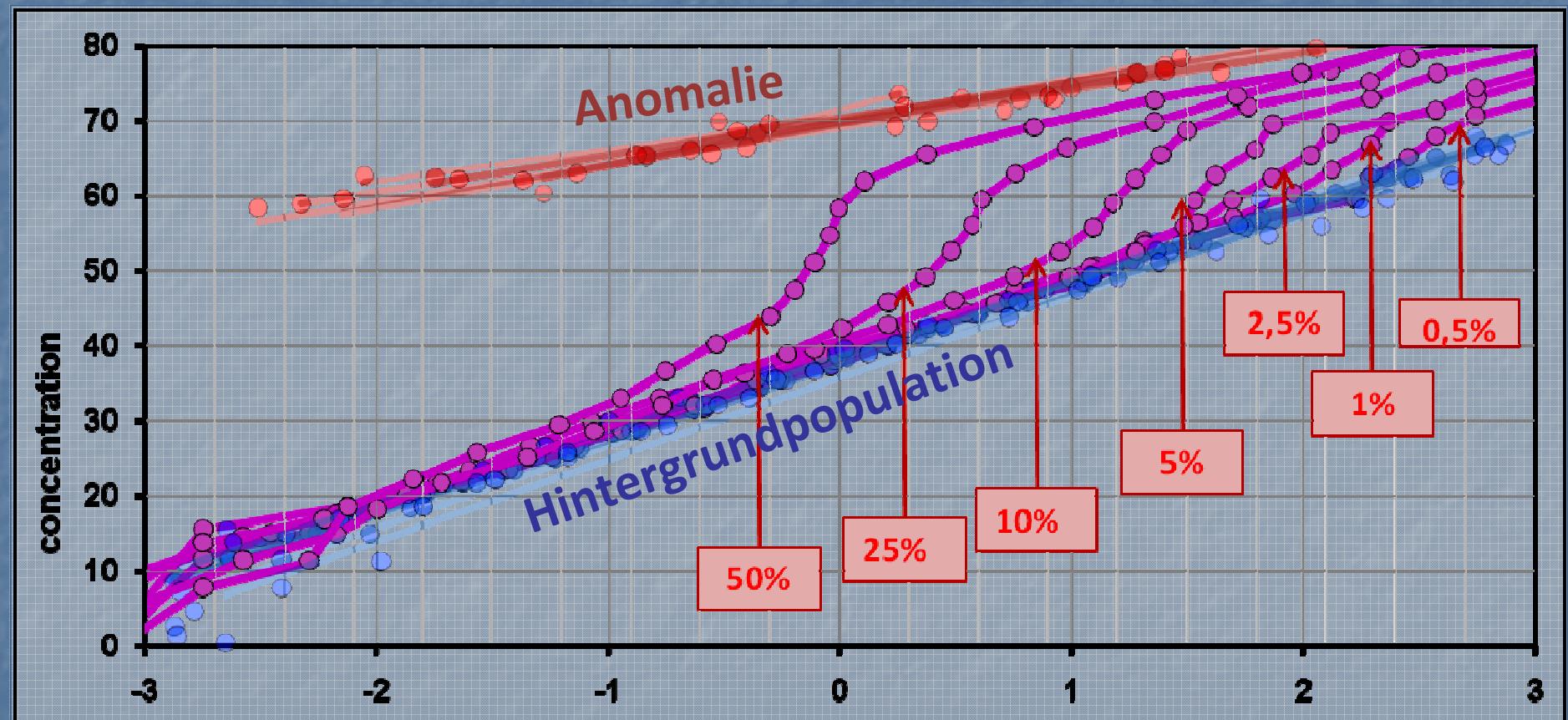
Vom Histogramm zum Wahrscheinlichkeitsnetz (nach DIN 53804-1)



Mittelwert = Achsenabschnitt (Durchgang bei 50%)

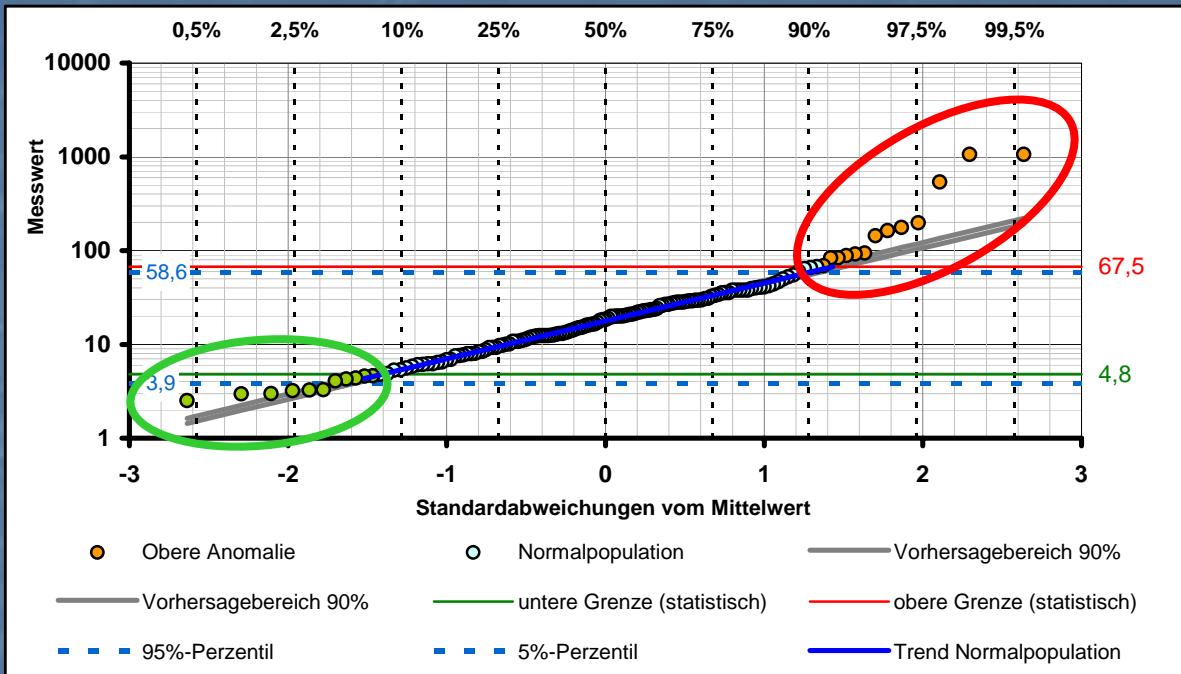
Standardabweichung = Steigung

Verhalten von Mischpopulationen im Wahrscheinlichkeitsnetz

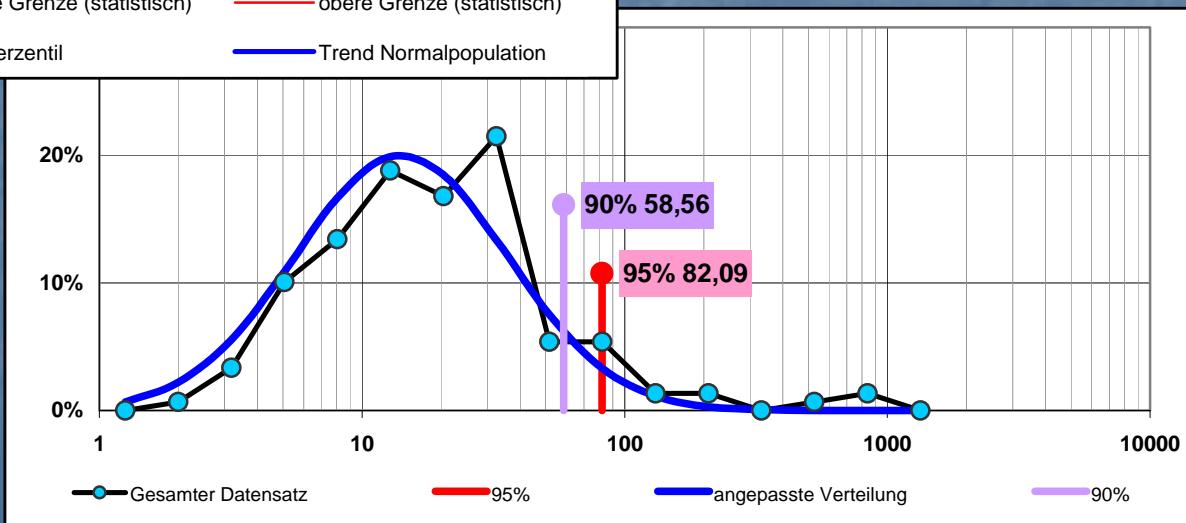


Hintergrundwerte für Vanadium im Grundwasser, 11.12.2008 Berlin

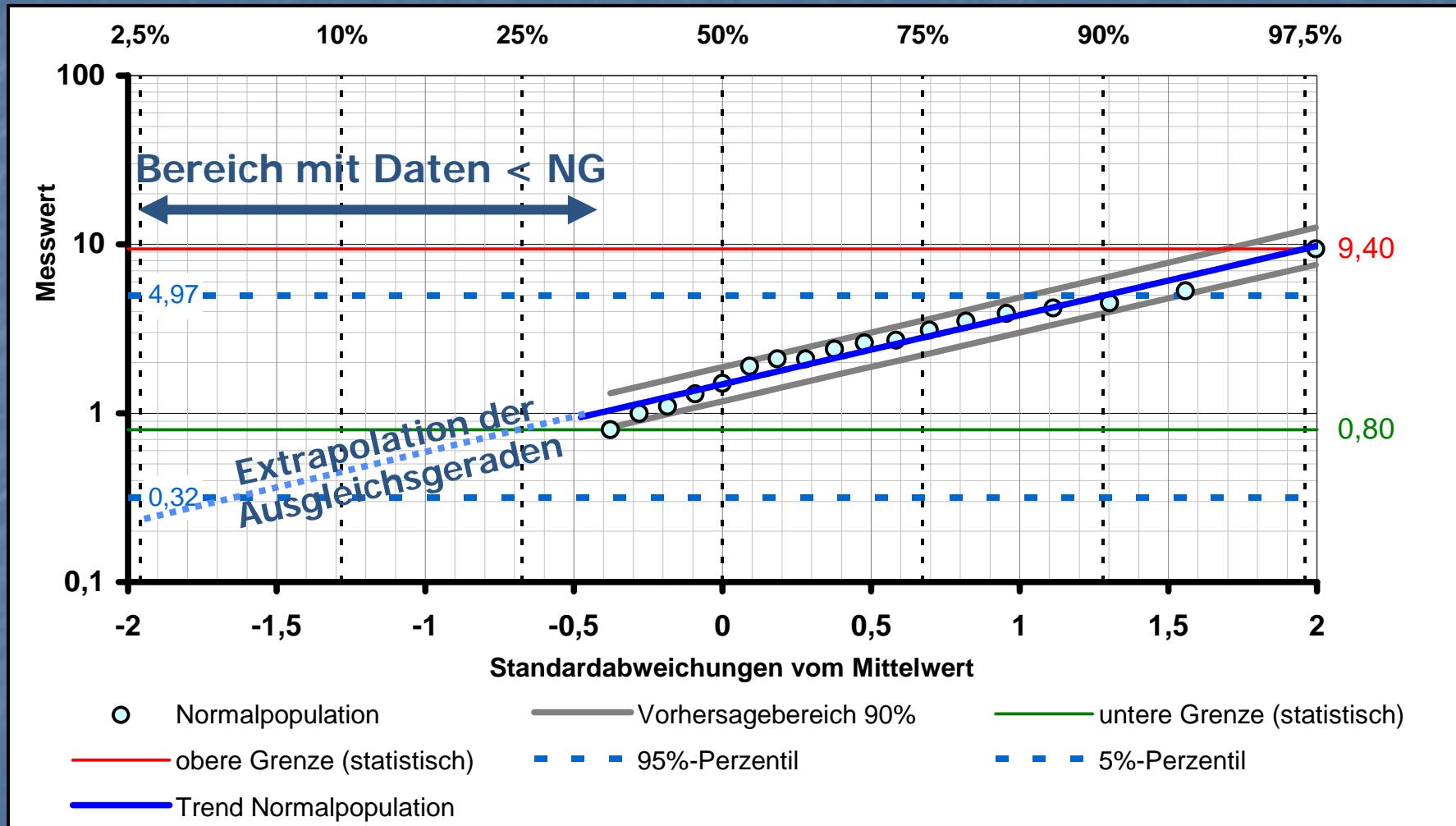
iterative Abtrennung der Anomalien



Perzentile 90 und 95 der auf die Hintergrundpopulation reduzierten Datensatze !



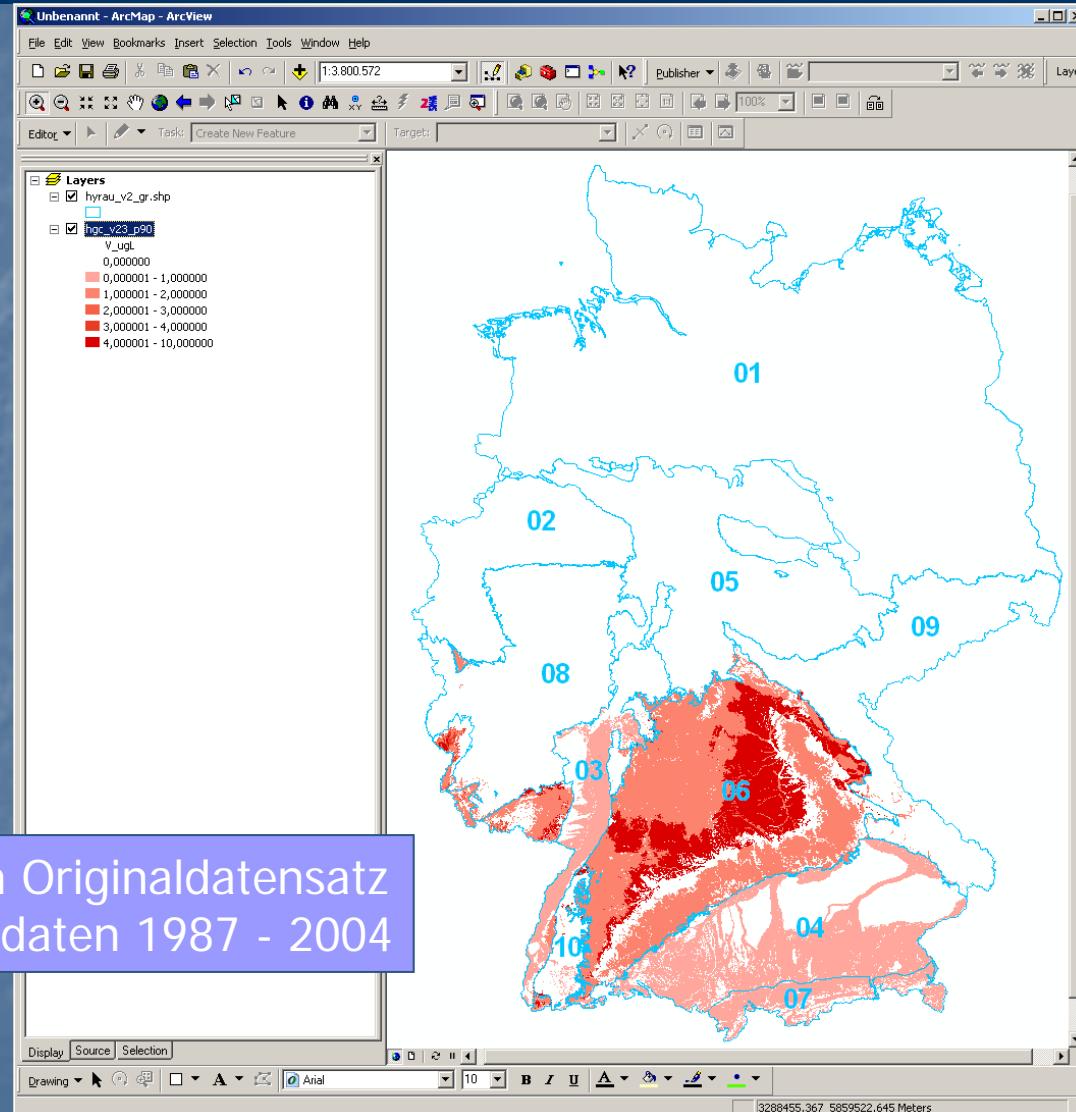
Behandlung von Daten < Nachweisgrenze



Projekt Hintergrundwerte der Staatlichen Geologischen Dienste Deutschlands

Hintergrundwerte für Vanadium im Grundwasser, 11.12.2008 Berlin

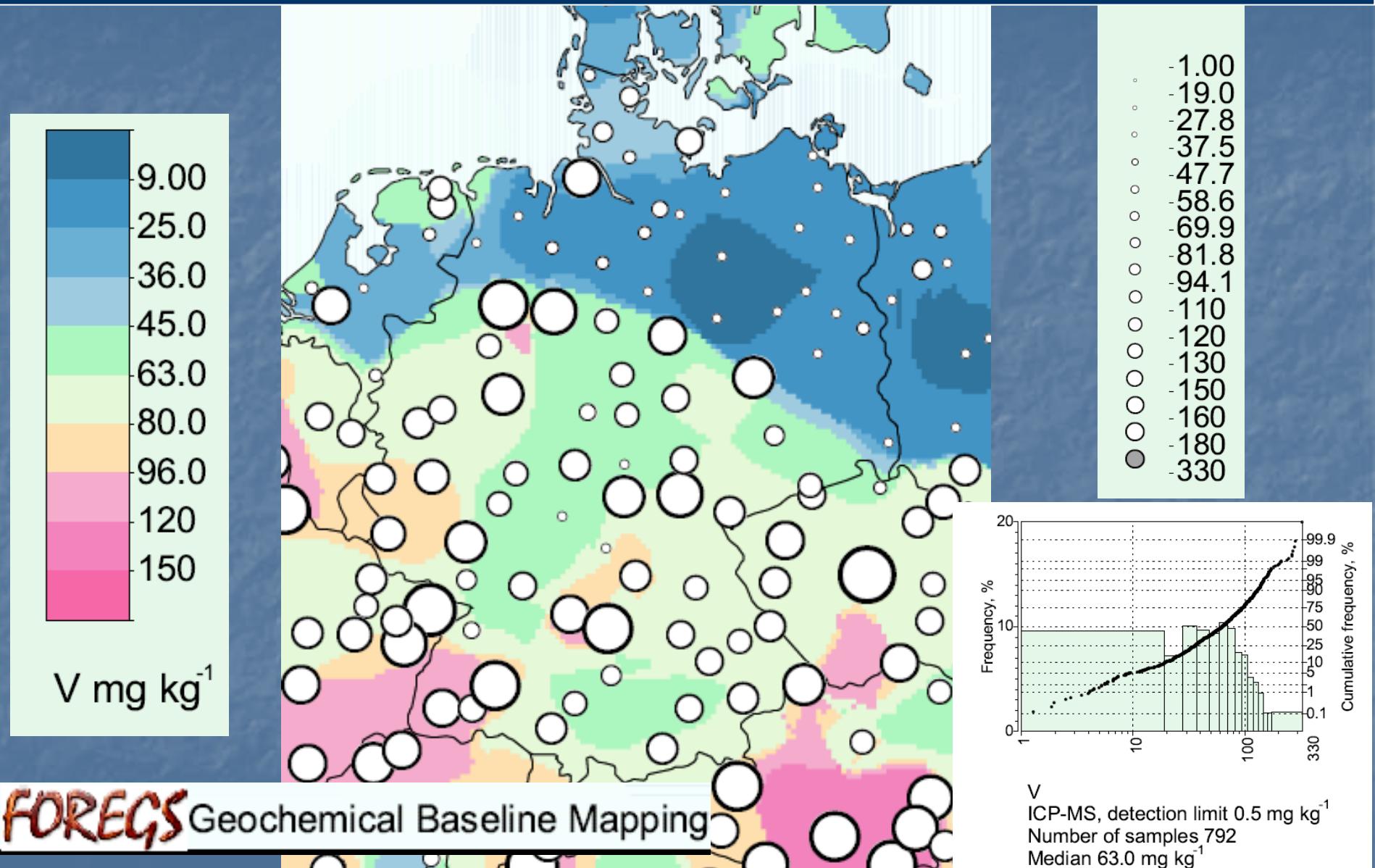
räumliche Verteilung der Vanadiumgehalte in den Hydrogeochemischen Einheiten, Zwischenstand



Auswertung im Originaldatensatz
mit Entnahmedaten 1987 - 2004

Hintergrundwerte für Vanadium im Grundwasser, 11.12.2008 Berlin

räumliche Verteilung im Unterboden

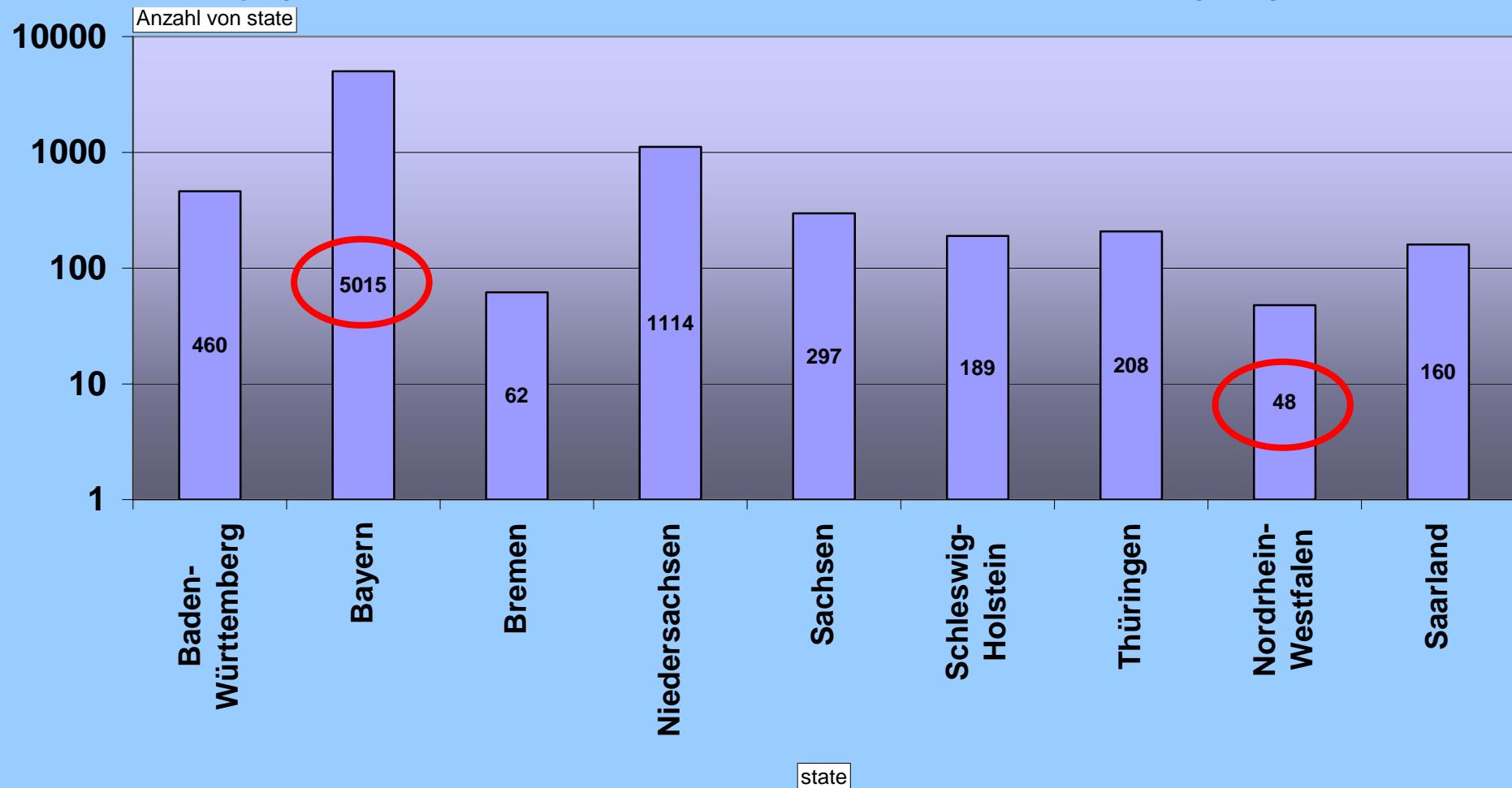


Hintergrundwerte für Vanadium im Grundwasser, 11.12.2008 Berlin

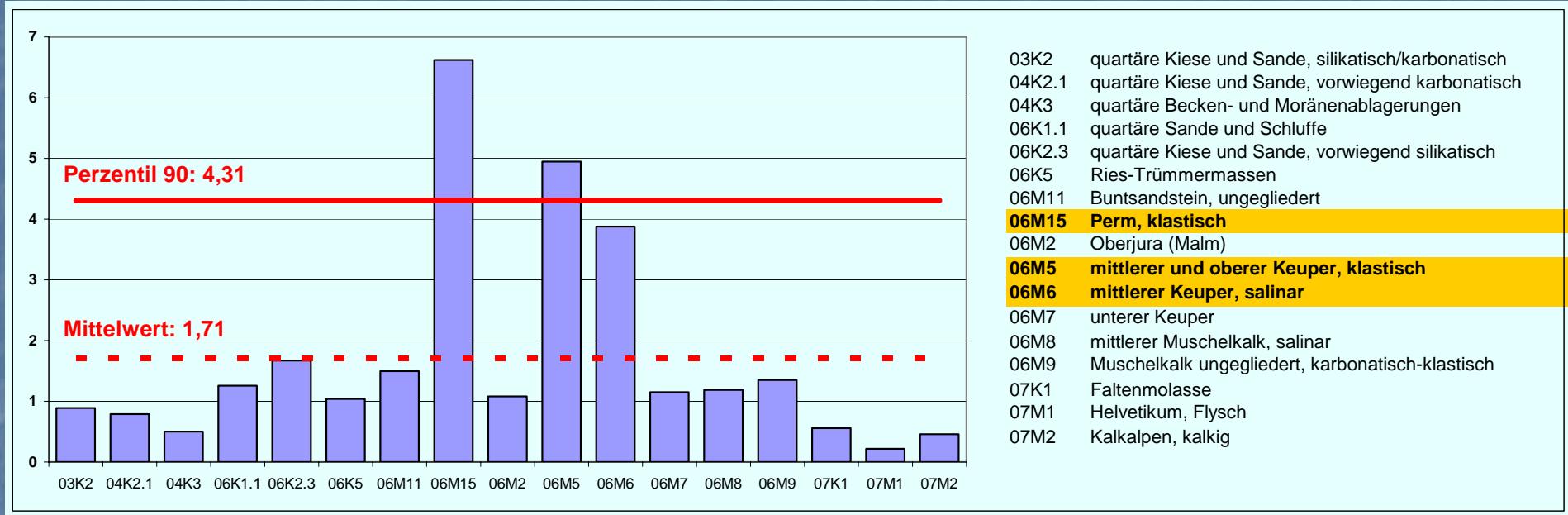
Datengrundlage Deutschland

7552 Werte aus 9 Bundesländern

(z.T. jüngere Werte aus Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, dem Saarland und Thüringen ergänzt)



90-Perzentil der 90-Perzentile

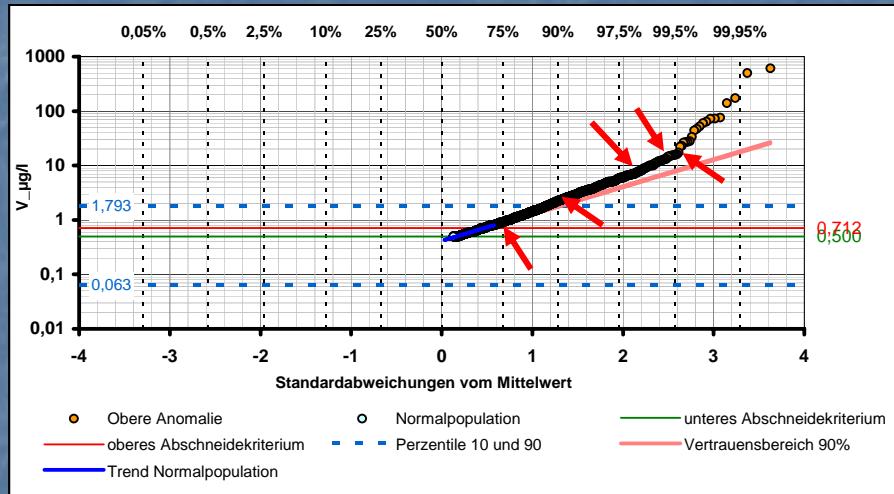


z. Z. liegen für nur 17 von ca. 200 Hydrogeochemischen Einheiten Werte vor

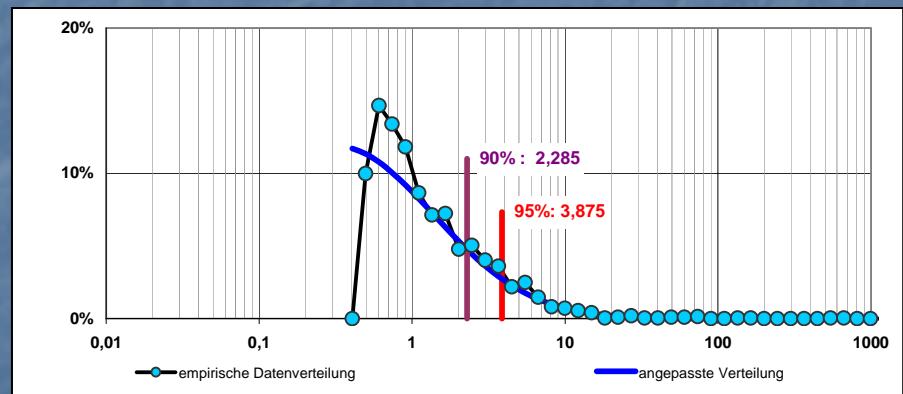
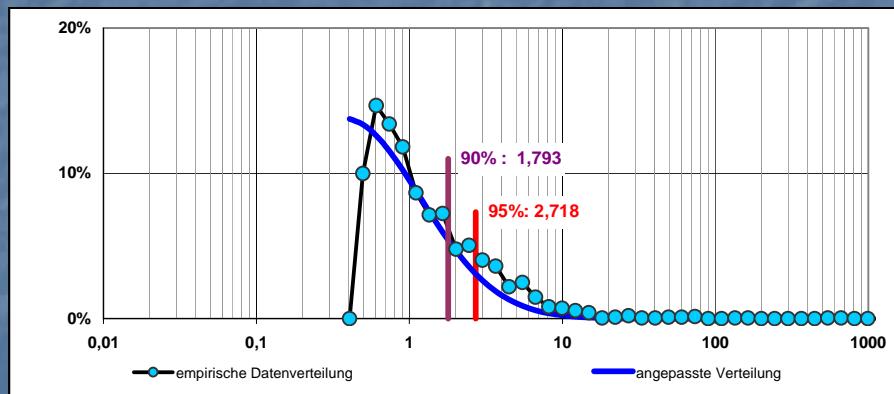
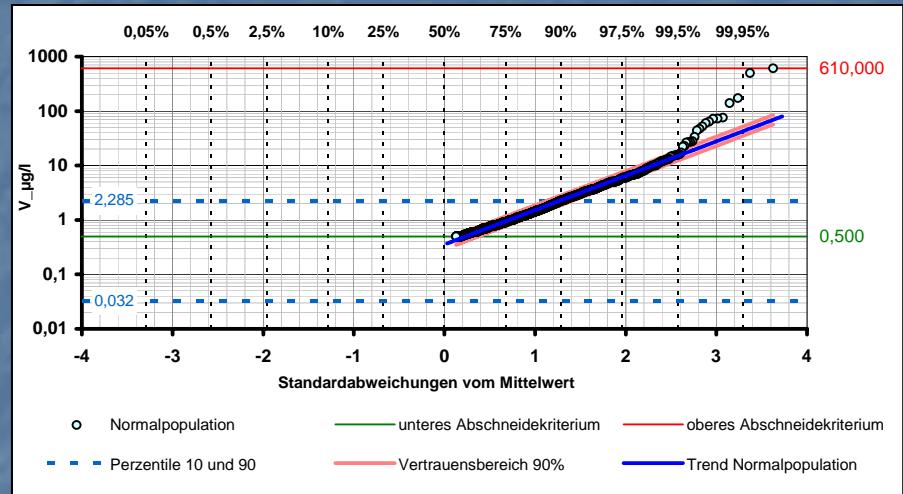
- Daten nicht repräsentativ
- Perzentil 90 daher mit Sicherheit zu hoch

Vanadium im Gesamtdatensatz

starke Filterung



ohne Filterung



2912 Werte < 0,5 $\mu\text{g/l}$ nicht berücksichtigt

Hintergrundwerte für Vanadium im Grundwasser, 11.12.2008 Berlin

Wirkung der Filterung

stark gefiltert

Fragestellung:	1 -seitig	Verteilung:	lognormal
Anzahl Werte < Bestimmungsgrenze: 2414			höchster Wert für Bestimmungsgrenze: 10
Alpha:	31,66%	Gesamter Datensatz	Normal-population
Anzahl Werte	1964	578	
Maximum	610,00	0,71	
Median	174,00	0,59	
Minimum	0,500	0,500	
-Standardabweichung	0,55	0,13	
Mittelwert	1,28	0,41	
+Standardabweichung	2,99	1,30	
d'Agostino-Pearson-K2-Test	K ² = 696,45 p = 0,0000	339,04 0,0000	
lognormale Verteilung ist		nicht anzunehmen	nicht anzunehmen
Güte der Anpassung	r = 0,9345	0,9915	
Quantile	5,0% 10,0% 25,0% 50,0% 75,0% 90,0% 95,0%	0,315 0,430 0,720 1,278 2,268 3,800 5,176	0,063 0,095 0,191 0,414 0,895 1,793 2,718
Anomalien	oben unten	508	1386
ausgeschlossen (%)		31,66%	
		ausgeschlossen (%)	

ohne Datenausschluss

Fragestellung:	1 -seitig	Verteilung:	lognormal
Anzahl Werte < Bestimmungsgrenze: 2414			höchster Wert für Bestimmungsgrenze: 10
Alpha:	31,66%	Gesamter Datensatz	Normal-population
Anzahl Werte	1964	1964	
Maximum	610,00	610,00	
Median	1,01	1,01	
Minimum	0,500	0,500	
-Standardabweichung	0,55	0,08	
Mittelwert	1,28	0,35	
+Standardabweichung	2,99	1,52	
d'Agostino-Pearson-K2-Test	K ² = 696,45 p = 0,0000	696,45 0,0000	
lognormale Verteilung ist		nicht anzunehmen	nicht anzunehmen
Güte der Anpassung	r = 0,9345	0,9901	
Quantile	5,0% 10,0% 25,0% 50,0% 75,0% 90,0% 95,0%	0,315 0,430 0,720 1,278 2,268 3,800 5,176	0,032 0,055 0,133 0,355 0,945
Anomalien	oben unten	3,800 5,176	2,285 3,875
ausgeschlossen (%)			
		ausgeschlossen (%)	

Fazit

- Datengrundlage noch sehr schmal und heterogen
- daher noch kein repräsentatives Ergebnis:

LAWA 2008,
unkorrigiert

LAWA 2008,
korrigiert

SGD

Mittelwert	2,03	1,72	1,71
Perzentil 90	3,53	2,70	4,31

Gesamtdatensatz	Perzentil 90	Perzentil 95
Starke Filterung	1,79	2,81
Ohne Filterung	2,29	3,87

Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!