

Hintergrund und Schwellenwerte: Unbestimmbare Größen?

CLEMENS REIMANN*)

6 Abbildungen, 1 Tabelle

*Norwegen
Kartierung
Geochemie
Geostatistik
Hintergrund
Schwellenwert
Grenzwert*

Inhalt

Zusammenfassung	243
Abstract	243
1. Einleitung	244
1.1. Beispieldaten	244
2. Rechenmethoden zur Bestimmung von Hintergrund und Schwellenwert	245
3. Die Summenhäufigkeit	247
4. Einbeziehung der räumlichen Datenverteilung in die Definition von Hintergrund und Schwellenwert	248
4.1. Geochemische Kartierung	248
4.2. Einsatz geochemischer Profile zur Unterscheidung zwischen Hintergrund und „anthropogen beeinflusst“	250
5. TOP/BOT Ratio, Element Enrichment Factors	251
6. Mineralogische Untersuchungen	251
4. Abschließende Bemerkungen	251
Literatur	252

Zusammenfassung

Definition und Gebrauch der Begriffe Hintergrund, Schwellenwert und davon abgeleiteter Grenzwerte in der Umweltgeochemie werden hinterfragt. Es wird gezeigt, dass Hintergrund und Schwellenwerte wegen der Ortsabhängigkeit von geochemischen Daten nicht allgemeingültig berechnet werden können. Zur Bestimmung sinnvoller Werte muss der Ortsbezug der Daten, das heißt eine geochemische Karte oder ein geochemisches Profil, benutzt werden. Wegen des Ortsbezuges von geochemischen Daten liefern viele der derzeit vorgeschlagenen Berechnungsmethoden für einen Schwellenwert unterschiedliche Werte. Statistisch bestimmte Werte sollten daher keinen Eingang in Gesetzeswerke finden. Alle derzeit angewandten statistischen Methoden zur Unterscheidung von natürlichen (geogenen) und anthropogenen Elementgehalten in Umweltproben beruhen auf der Berechnung von Extremwerten; in der Geochemie werden jedoch nicht Extremwerte, sondern Datenausreißer gesucht. Diese sind nicht notwendigerweise durch hohe Konzentrationen gekennzeichnet.

Background and Threshold Value: Indeterminable Magnitudes?

Abstract

Definition and use of the terms background and threshold and of action levels or maximum acceptable concentrations are discussed. Geochemical data are spatial data and it is demonstrated that because of this aspect background and action levels should not be calculated based on statistics alone. To arrive at useful values the spatial properties of the data need to be considered. This means that geochemical maps or geochemical profiles must be drawn when determining "background". Statistical methods will always deliver values; however, due to the spatial nature of geochemical data these values can be quite different from area to area and even within the same area when using different techniques. Statistically determined values should thus not be used in legislation. All presently used methods to determine background and threshold for regional geochemical data are based on the assumption of the (log)normal data distribution. The methods define the extreme values of such a (log)normal distribution. However, in geochemistry, these extreme values of a (log)normal distribution are not really relevant. Data outliers, that originate from another, contaminating distribution, are the required information. Data outliers do not necessarily need to be high values.

*) CLEMENS REIMANN, Norwegischer Geologischer Dienst (NGU), Leiv Ericssons vei 39, N 7491 Trondheim, Norwegen.
clemens.reimann@ngu.no

1. Einleitung

Die Begriffe „geochemischer Hintergrund“ und „Schwellenwert“ – der den Hintergrund von einer „Anomalie“ trennt – sind von zentraler Bedeutung in der Explorations- wie auch der Umweltgeochemie. Hinterfragt man diese Begriffe, so ist es erstaunlich, wie unscharf sie definiert sind (J. MATSCHULLAT et al., 2000; C. REIMANN & R.G. GARRET, 2005; C. REIMANN et al., 2005) und wie unterschiedlich sie benutzt werden. In den Umweltwissenschaften werden sie oft angewandt, um anthropogene Belastungen von natürlichen Elementgehalten zu trennen oder um in Gesetzeswerken Grenzwerte festzulegen. Grenzwerte haben in der Regel ökonomische Folgen. Eine unscharfe Definition und eine unsichere Berechnung des Schwellen- oder Grenzwertes sind daher politisch unakzeptabel.

Die Begriffe selbst stammen aus der Explorationsgeochemie, eine der ersten Definitionen des Hintergrundes wurde von H.E. HAWKES (1958) gegeben:

„Die Häufigkeit eines Elementes, oder irgendeiner chemischen Eigenschaft eines natürlich vorkommenden Materials, in einem Gebiet in dem die Konzentration nicht anomal ist“.

Diese und zahllose spätere Definitionen des „Hintergrundes“, von denen nicht weniger als 11 in einer vor kurzem erschienenen Publikation diskutiert werden (C. REIMANN & R.G. GARRET, 2005), sowie die Verwendung der Begriffe in der einschlägigen Literatur zeigen, dass man davon ausgehen muss, dass die Fachwelt sich bis heute weder über die Bedeutung der Begriffe selbst noch über die Methode zur Bestimmung eines Hintergrundes oder Schwellenwertes (C. REIMANN et al., 2005) einig ist. Interessanterweise bekommt man einen ähnlichen Eindruck, wenn man anhand verschiedener Nachschlagewerke einmal der umgangssprachlichen Definition des Begriffes „Hintergrund“ nachgeht – es scheint kein einheitliches und eindeutiges Verständnis zu geben, was der „Hintergrund“ eigentlich ist – er bleibt auf eigentümliche Art „verschwommen“. Im Unterschied zum geochemischen Hintergrund, der eine Datenverteilung beinhaltet, kennzeichnet der Schwellenwert jene Elementkonzentration, die die Hintergrundverteilung von einer Anomalie trennt. Alle Messwerte oberhalb des Schwellenwertes sind „ungewöhnlich“ und bedürfen einer näheren Untersuchung.

Zur weiteren Verwirrung wird der Begriff „Hintergrund“ in der umweltwissenschaftlichen Literatur noch auf einige recht unterschiedliche Arten verwendet. Manche Autoren benutzen zum Beispiel die mittlere Konzentration des untersuchten Elements in der Erdkruste als eine Art „Hintergrundwert“ für die natürliche Konzentration dieses Elementes in der Umwelt. Diese Verwendung geht wohl auf die Definition des globalen Tongesteinsstandards nach K.K. TUREKIAN & K.H. WEDEPOHL (1961) zurück. Andere schlagen vor, die in tieferen Boden- oder Sedimentschichten gemessenen Elementgehalte als den „natürlichen Hintergrund“ für die davon abweichenden Elementgehalte von an der Oberfläche gemessenen Werten zu verwenden. Wieder andere benutzen Elementverhältnisse für diesen Zweck (z.B. zur Berechnung von „Enrichment Factors – EFs“ ausgehend von W.H. ZOLLER et al. [1974]; R.A. DUCE et al. [1975]).

Die mit dem Begriff des „Hintergrundes“ verbundene Aufgabenstellung in der Umweltgeochemie liegt in der Regel in der Trennung von „natürlichen“ Elementkonzentrationen von menschlichen „Verunreinigungen“. Dabei wird davon ausgegangen, dass menschliche Aktivitäten zu ungewöhnlich hohen Elementkonzentrationen (oder „EFs, s. oben) führen, die dann von den natürlichen Gehalten unterschieden werden könnten.

In weiterer Folge könnte man dann auch noch die Frage stellen, warum es so wichtig ist, einen solchen Grenzwert statistisch festzulegen. Ist die Frage nicht vielmehr, ob eine bestimmte Elementkonzentration toxisch für einen zu definierenden Organismus in einem bestimmten Kompartiment des Ökosystems ist oder nicht? Es treten durchaus auch in der Natur und ohne jeden menschlichen Einfluss Elementgehalte auf, die ausreichen, um auf ihre Umgebung ausgesprochen giftig zu wirken (siehe z.B. natürliche Bleivergiftung der Vegetation in Norwegen, beschrieben in B. BØLVIKEN & J. LÅG, 1977). Auf Ultramafiten entwickeln sich gerade wegen der extrem hohen Ni-Konzentrationen speziell adaptierte Pflanzengesellschaften (R.R. BROOKS et al., 1995). Mit einem „vernünftigen“ Ni-Grenzwert für Böden, ob statistisch oder nach toxikologischen Gesichtspunkten in anderen Gebieten bestimmt, würde man bei gesetzgetreuer „Sanierung“ hier genau die eigentlich zu schützende Natur vernichten.

Die genaue Unterscheidung zwischen anthropogenen und geogenen Elementanteilen in einer Probe kann natürlich von Bedeutung sein, wenn z.B. bei Schließung eines Industriebetriebes oder Bergwerkes festgelegt werden soll, auf welches Elementniveau die Umgebung „gereinigt“ werden muss, bevor der Betreiber aus seiner Verantwortung entlassen wird. Dann aber existiert eine genau bekannte Quelle, und die Ausbreitung der Schadstoffe von dieser Quelle kann mit hoher Genauigkeit erhoben werden. Wenn die Quelle bekannt ist, ist es einfach, das von den Emissionen betroffene Gebiet abzugrenzen. Die Entscheidung, inwieweit Aufräumarbeiten notwendig sind, sollte aber sicherlich unter toxikologischen Gesichtspunkten getroffen werden, um unnötige volkswirtschaftliche Ausgaben zu vermeiden.

In dieser Publikation wird anhand von Beispieldaten dem grundsätzlichen Problem der statistischen Bestimmung des Hintergrundes und eines Schwellen- oder Grenzwertes nachgegangen. Es wird gezeigt, dass ein sinnvoller allgemeingültiger Hintergrund- oder Schwellenwert mit den derzeit verfügbaren statistischen Methoden, die den Ortsbezug von geochemischen Daten nicht berücksichtigen können, überhaupt nicht berechenbar ist. Wie sich im wirklichen Leben der Hintergrund mit jedem Schritt verändert, ist auch der geochemische Hintergrund extrem gebiets- und maßstabsabhängig. Das Problem für den Bearbeiter (und noch mehr für den Gesetzgeber) ist, dass alle in der Literatur vorgeschlagenen Methoden zur statistischen Berechnung von Hintergrund- und Schwellenwerten immer irgendwelche mehr oder weniger vernünftig erscheinende Zahlen liefern. Wie aber soll man die Qualität und Verlässlichkeit und gar die Übertragbarkeit dieser Werte auf andere Gebiete beurteilen und was kann man mit ihnen anfangen, wenn alle Methoden unterschiedliche Werte liefern? Es ist an der Zeit, die Gültigkeit der statistischen Berechnung dieser Werte grundlegend zu hinterfragen.

1.1. Beispieldaten

Als Beispieldatensatz werden die Daten des „Kola Eco-geochemistry Projects“ (KEP) verwendet. Diese Daten sind im Internet verfügbar und alle angewandten Methoden der Probenahme, Analytik sowie Resultate der Qualitätskontrolle sind in einem geochemischen Atlas (C. REIMANN et al., 1998) sowie mehr als 50 Publikationen in internationalen Zeitschriften dokumentiert (für eine Übersicht siehe <http://www.ngu.no/Kola/publist.html>). Für das KEP wurden in einem fast 200 000 km² großen Gebiet in der europäischen Arktis an insgesamt rund 600 Probenahmestellen 4 verschiedene Materialien genommen: Moos sowie der 0-, B- und C-Horizont von Bodenprofilen (Podzol).

Das Gebiet umfasst Nordfinnland, Nordnorwegen und Nordwestrussland. Im russischen Projektgebiet finden sich

einige der größten Metalle mittlen der Welt, die Nickelrafinerie in Monchegorsk, die Nickelhütte in Nickel und ein Cu-Ni-Erzröster in Zapolyarnij (Abb. 1). Gleichzeitig sind Teile von Nordnorwegen und Nordfinland im europäischen Maßstab von menschlichen Aktivitäten nur minimal berührt. Die Geologie im Projektgebiet ist sehr variabel (siehe geologische Karten im Kola-Atlas [C. REIMANN et al., 1998]) und umfasst mit Ausnahme von Kalk und Dolomit praktisch das gesamte Spektrum der gewöhnlichsten sowie einige außergewöhnliche (z.B. alkaline Intrusionen) Gesteinstypen. Das Gebiet ist daher ausgesprochen gut geeignet, um zu testen, wie die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von „Hintergrund“ und „Schwellenwert“ im großregionalen Maßstab funktionieren.

2. Rechenmethoden zur Bestimmung von Hintergrund und Schwellenwert

Eine der klassischen Methoden, den Schwellenwert zu bestimmen, ist jene, einen ausreichend großen Datensatz zu erheben – zum Beispiel einige hundert Bodenproben in einem ausgewählten Bereich zu nehmen und auf die für die Fragestellung wichtigen Elemente zu analysieren – und dann für diesen Datensatz die Extremwerte zu berechnen.

In der Statistik berechnet man die Extremwerte einer Normalverteilung mittels der Kenngrößen Mittelwert (MW) und Standardabweichung (SD) mit der einfachen Formel

$$MW \pm 2 SD$$

Für eine Normalverteilung findet man mit dieser Formel 4,6 % „extreme Werte“, 2,3 % am unteren Ende der Verteilung

und 2,3 % am oberen Ende der Verteilung. Die „inneren“ 95,4 % der Daten repräsentieren den „Hintergrund“ oder besser die „Hintergrundvariation“. Die Werte $MW+2SD$ und $MW-2SD$ definieren den oberen und unteren Schwellenwert. Diese Schwellenwerte trennen den Hintergrund von den Extremwerten. Die Tatsache, dass diese Methode natürlich nur für eine Normalverteilung vernünftige Werte liefern kann, führte dazu, dass in den Geowissenschaften schon früh eine heftige Debatte über die Normalverteilung von geochemischen Daten geführt wurde (C. REIMANN & P. FILZMOSER [2000] und Zitate in dieser Arbeit).

Obige Methode wurde schon früh in der Explorationsgeochemie eingesetzt, um eine gewisse Anzahl „ungewöhnlich hoher“ Werte zu identifizieren, denen man dann in der Hoffnung, ein Mineralvorkommen zu finden, nachging (H.E. HAWKES & J.S. WEBB, 1962). Im Prinzip war es ganz einfach eine Methode, um eine „vernünftige“ Menge von hohen Werten aus einem Datensatz herauszufiltern, die man mit vertretbarem finanziellem Aufwand weiter verfolgen konnte.

In den Umweltwissenschaften wurde diese Methode bald angewandt, um Grenzwerte zu bestimmen oder „natürliche“ von „anthropogenen“ Elementkonzentrationen zu trennen. Die grundlegende Frage, ob es wirklich die extremen Werte einer Normalverteilung sind, die die „Ausreißer“ definieren, welche die Geochemie sucht, wurde vergessen zu stellen. Noch heute findet man in der Literatur immer wieder die Annahme, dass eine „natürliche“ Elementverteilung eine Normalverteilung ist und dass anthropogene Einflüsse zu hohen Elementgehalten führen, die als „extreme Werte“ mittels obiger Methode (oder hiervon abgeleiteten

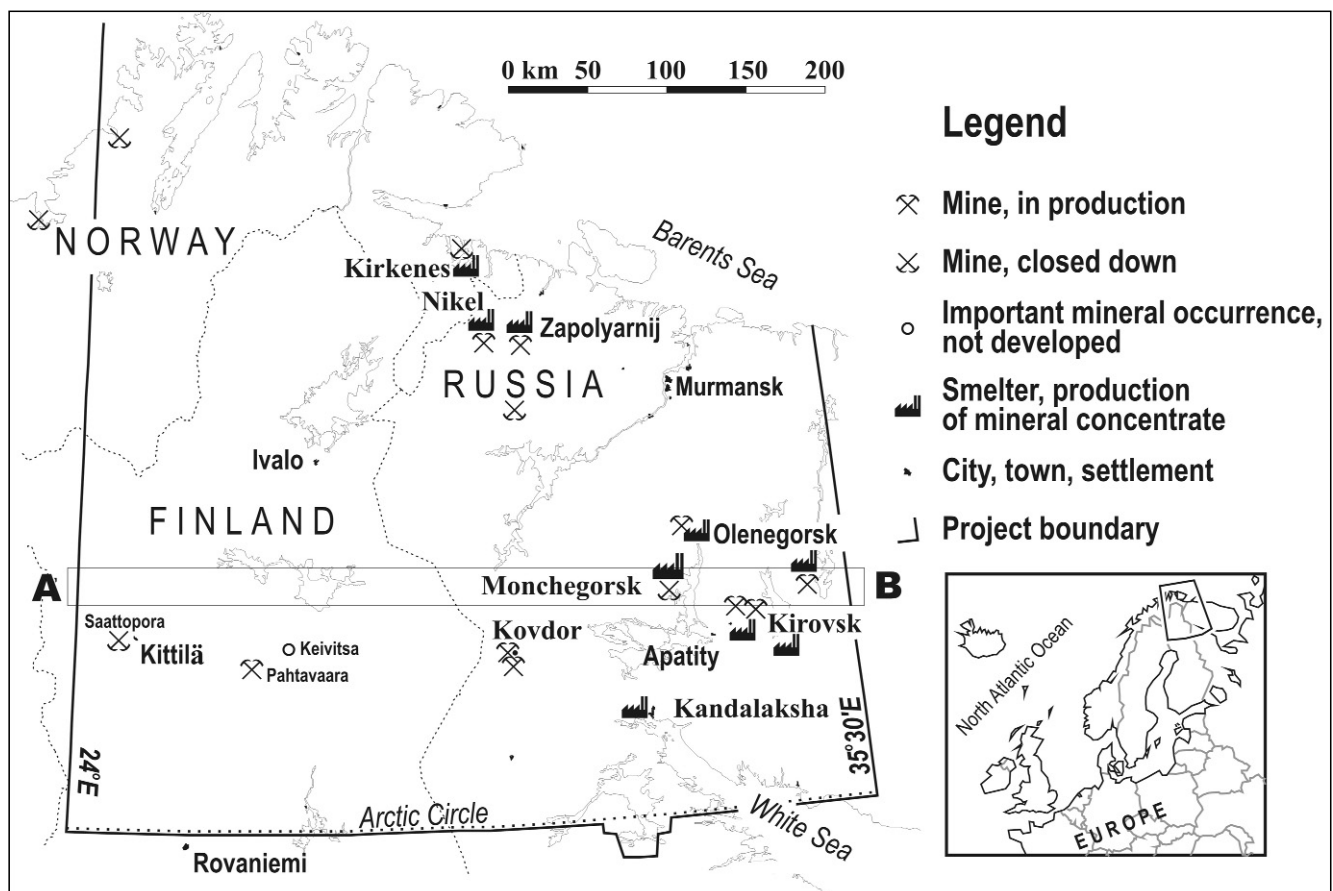


Abb. 1. Das Projektgebiet des Kola-Ecogeochemistry-Projektes. Nickel, Zapolyarnij und Monchegorsk sind die Standorte der in dieser Publikation diskutierten Nickelindustrie im russischen Projektgebiet. A-B markiert den Bereich, aus dem Proben zur Konstruktion eines geochemischen Profils durch Monchegorsk (s. Abb. 6) verwendet wurden.

modernerer Methoden, siehe unten) erkannt werden können.

Extreme Werte einer Normalverteilung sind bei statistischen Untersuchungen, für die Daten unter kontrollierten Bedingungen gesammelt werden können, von Interesse. Ein Beispiel sind Fragestellungen wie „was ist der typische Wertebereich für das Gewicht neugeborener Jungen; was ist der typische Wertebereich für die Körpergröße 10-jähriger Mädchen?“ In diesem Fall sind extreme Werte als die „Werte an den Rändern einer Normalverteilung“ definiert und können mit obiger Formel berechnet werden, sobald eine gewisse Mindestanzahl (in der Regel >30 Beobachtungen als Minimum) an Werten erhoben wurden. Die erhaltenen Werte für die „Hintergrundpopulation“ und die oberen und unteren Extremwerte werden immer zuverlässiger, je mehr Daten erhoben werden.

Sind es diese Extremwerte einer Normalverteilung, die in der Explorations- oder Umweltgeochemie tatsächlich gesucht werden? Sind Geochemiker nicht eher an Datenausreißern als Folge eines ungewöhnlichen Prozesses, sei es eine Verzerzung oder sei es ein anthropogener Eintrag, interessiert? In diesem Falle sind die Ausreißer nicht Teil derselben Datenverteilung. Statistisch sind Ausreißer als

„ ... Werte, die zu einer anderen Verteilung gehören, weil sie von einem anderen Prozess oder einer anderen Quelle stammen ... “

definiert (F.R. HAMPEL et al., 1986). In einem solchen Fall sollte obige Regel für die Normalverteilung natürlich gar nicht erst angewandt werden, sie kann Extremwerte einer Normalverteilung bestimmen, nicht aber „Ausreißer“ finden. Ausreißer können über den ganzen Wertebereich innerhalb einer gegebenen Datenverteilung auftreten und nicht nur an ihren extremen Enden; sie können als solche mittels statistischer Verfahren sehr schwierig zu erkennen sein. Der Grund, dass die Regel zur Bestimmung von Extremwerten in der Praxis gut zu funktionieren schien, ist darin zu suchen, dass man in der Regel nur an hohen Werten interessiert war. Die Werte der „Ausreißerverteilung“ waren oft im Wesentlichen hoch und konnten daher auch mit der falschen Formel gefunden werden, die statistische

Belastbarkeit des Schwellenwertes war für die Praxis von untergeordneter Bedeutung.

Das Problem lässt sich an Hand der KEP-Daten leicht visualisieren. Die C-Horizontproben hängen in ihrer chemischen Zusammensetzung stark davon ab, auf welchem Gesteinstyp sich der Boden entwickelt hat. Wenn man sich die Verteilung der Ba-Konzentrationen im Gesamtgebiet anschaut, erhält man annähernd eine log-Normalverteilung (Abb. 2 links). Unter dieser scheinbaren log-Normalverteilung liegt aber eine große Anzahl von sehr verschiedenen Datenverteilungen, zumindest eine für jeden der Hauptgesteinstypen im Untersuchungsgebiet – in der Abbildung werden der Übersichtlichkeit halber für beide Dichteverteilungen nur die 8 häufigsten Gesteinseinheiten verwendet (Abb. 2 rechts). Viele verschiedene annähernd (log)normal verteilte Datenverteilungen übereinandergelegt werden für die Gesamtheit der Proben in der Regel zu einer (log)Normalverteilung führen. Das ist in der Statistik unter dem Begriff „central limit theorem“ wohlbekannt und der Grund warum geochemische Daten oft (log)normalverteilt erscheinen.

Es ist offensichtlich, dass aus dem Gesamtdatensatz berechnete Hintergrund- oder Schwellenwerte zum Erkennen der unterliegenden Verteilungen wenig beitragen werden. In der Umwelt gezogene Proben werden in der Regel von einer Vielzahl von Prozessen beeinflusst sein, die alle einer anderen Verteilung folgen. Die Gesamtheit mag als Mischung zu einer (log)Normalverteilung führen, nur ist man eigentlich nicht so sehr an den Extremwerten dieser Gesamtverteilung interessiert als vielmehr an den verschiedenen unterliegenden Prozessen.

Die Modalanalyse (U. GRAF & H.J. HENNING, 1952) hat zum Ziel, eine multimodale Verteilung in mehrere Normalverteilungen zu zerlegen, deren jeweiliger Mittelwert den Modalwerten der ursprünglichen Verteilungsfunktionen entspricht (E. CARRAL et al., 1995). Auf den ersten Blick müsste diese Methode die Lösung der obigen Problematik mit überlagerten Datenverteilungen sein. Es wird dabei allerdings außer Acht gelassen, dass es keinerlei Begründung gibt, warum irgendeine in der Natur gemessene Datenverteilung einer Normalverteilung folgen sollte. Es ist

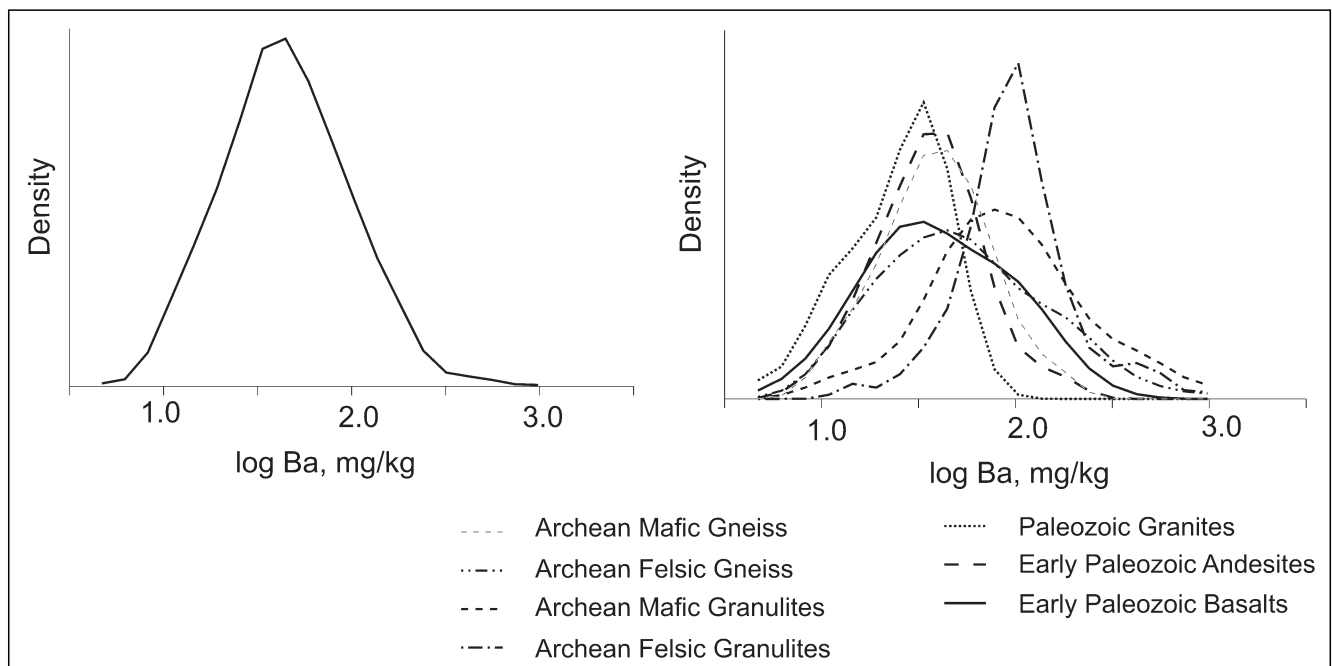


Abb. 2. Eine (log)Normalverteilung vortäuschende Dichteverteilung der Analysenwerte der Variablen Ba für die 8 die Hauptlithologien im Arbeitsgebiet charakterisierenden Teildatensätze des KEP-C-Horizont-Datensatzes (links). Das rechte Bild zeigt die Dichteverteilungen der Variablen Ba für jede der unterliegenden Lithologien.

viel wahrscheinlicher, dass sich hinter jeder dieser errechneten Normalverteilungen wiederum eine Multimodalverteilung aufgrund verschiedenster weiterer Prozesse verbirgt. Bei Bodenproben ist zum Beispiel nach dem Ausgangsgestein an die Korngrößenverteilung zu denken, weiterhin spielt die Menge an organischer Substanz in der Probe eine wesentliche Rolle, dann kommen pH, Fe/Mn-oxy/hydroxide und eine Unzahl weiterer Faktoren zum Tragen, die alle den gemessenen Elementgehalt beeinflussen. Die Daten so lange zu verrechnen, bis eine Reihe von scheinbaren Normalverteilungen erreicht wird, ist also ein zweifelhaftes Unterfangen und stellt keinerlei Garantie für sinnvolle Werte dar.

Weil Mittelwert und Standardabweichung extrem von Datenausreißern beeinflusst werden, wurden in der Folge noch andere, von der tatsächlichen Datenverteilung unabhängige Methoden zur Erkennung von Datenausreißern vorgeschlagen. Dazu gehören der Einsatz des Boxplot (J.W. TUKEY, 1977) sowie der Einsatz von robusten statistischen Verteilungsmassen wie dem Median statt dem Mittelwert und der „Median absolute deviation“ (MAD) statt der Standardabweichung (s. Diskussion in C. REIMANN et al., 2005). Völlig unabhängig von der Datenverteilung ist die Verwendung von Perzentilen. Hier werden die Daten ganz einfach vom niedrigsten bis zum höchsten Wert sortiert und die obersten 2, 2,5 oder 5 % der Daten zu den gesuchten „Ausreißern“ erklärt (z.B. R. HINDEL & H. FLEIGE, 1991). In manchen Ländern wurden auch Grenzwerte, die auf Perzentilen beruhen, definiert (z.B. Kanada – ONTARIO MINISTRY OF ENVIRONMENT AND ENERGY, 1993).

Tabelle 1 fasst die Schwellenwerte, die sich mit den verschiedenen Methoden ergeben, für das Element Cu im O-

Tabelle 1.

Obere Schwellenwerte für Cu im O-Horizont des KEP-Datensatzes, wie sie sich aus verschiedenen in der Literatur vorgeschlagenen Methoden ergeben, berechnet für den Gesamtdatensatz und für die drei Länder (FIN = Finnland, NOR = Norwegen, RUS = Russland) getrennt.

Die Logtransformation wurde durchgeführt, damit die Daten annähernd symmetrisch sind, eine Grundvoraussetzung für die Anwendung fast aller Methoden (außer den Perzentilen, die von einer Log-Transformation nicht beeinflusst werden).

Methode	Originaldaten				log-transformierte und nach Berechnung rücktransformierte Daten			
	Alle Proben	FIN	NOR	RUS	Alle Proben	FIN	NOR	RUS
MW + 2 SD	540	12	56	790	98	13	32	213
Boxplot whiskers	35	12	17	72	76	13	24	185
Median + 2 MAD	20	10	13	40	33	11	15	79
98th Perzentile	248	13	62	478	248	13	62	478

Horizont der KEP-Proben zusammen. Um den Einfluss des Untersuchungsgebietes zu demonstrieren, werden jene, aus dem Gesamtdatensatz errechneten Werte ebenso gezeigt wie die Werte für die Datensätze der drei beteiligten Länder gesondert. Die klare Botschaft von Tabelle 1 ist, dass jede Methode zu Werten führt, die zunächst einmal durchaus vernünftig aussehen mögen, dass aber alle Methoden oft zu sehr unterschiedlichen Schwellenwerten führen (s. aber den Unterdatensatz Finnland, wo alle Werte gut übereinstimmen). Dies ist eine für den Gesetzgeber nicht akzeptable Situation. Welches ist nun der richtige oder beste Schwellenwert für Cu im O-Horizont des Untersuchungsgebietes? Diese Fragestellung muss offensichtlich anders angegangen werden als mit Methoden zur statistischen Bestimmung der Extremwerte einer gegebenen Datenverteilung.

3. Die Summenhäufigkeit

Eine der besten graphischen Darstellungen der geochemischen Datenverteilung ist das Summenhäufigkeitsdiagramm, der ECDF- (empirical cumulative density function) oder der CP-Plot (cumulative probability), wie er ursprünglich von C.B. TENNANT & M.L. WHITE (1959), C. LEPELTIER

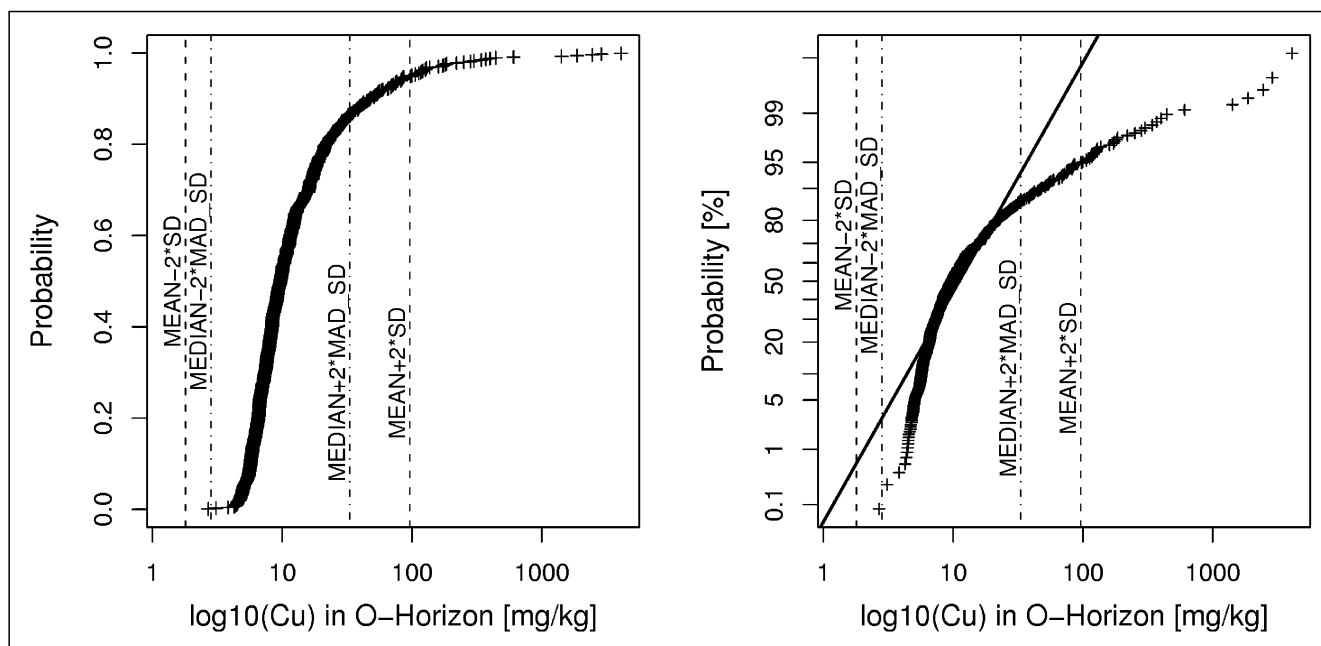


Abb. 3. ECDF- (links) und CP-Diagramm der Datenverteilung von Cu in den KEP-O-Horizontproben. Die sich mittels „klassischer“ Berechnungsmethoden ergebenden Schwellenwerte für den Gesamtdatensatz (Tabelle 1) sind ebenfalls gezeigt.

(1969) und A.J. SINCLAIR (1974, 1976) in der Geochemie eingeführt wurde.

Abbildung 3 zeigt die Summenhäufigkeitsverteilung für Cu im O-Horizont der KEP-Proben. Während das ECDF-Diagramm noch ohne Verteilungsannahme auskommt, liegt auch dem CP-Diagramm die Annahme einer Normalverteilung zu Grunde, man trägt die Werte mit doppelt-logarithmischer Skala auf, wobei sich im Falle einer Normalverteilung im CP-Plot eine gerade Linie ergeben würde (Fig. 3, rechts). In diesem Diagramm sucht der Geochemiker nach einer Abweichung von der geraden Linie, dieser Knickpunkt ist dann der Schwellenwert.

Abbildung 3 zeigt deutlich, dass es eine Reihe von extremen Datenausreißern jenseits der 1000-mg/kg-Grenze gibt, die sich vom Rest des Datensatzes eindeutig absetzen. Ein derart hoher Wert ist jedoch, wie der erfahrene Bearbeiter aus seiner Kenntnis anderer Datensätze beurteilen kann, ein nicht sehr wahrscheinlicher Schwellenwert für Cu im O-Horizont. C. REIMANN & P. DE CARITAT (1998) haben zahlreiche Datensätze aus verschiedenen Teilen der Welt in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt. Aus einer solchen Datensammlung kann man entnehmen, dass ein mittlerer Wert für Cu in Böden mit hoher Wahrscheinlichkeit bei weit unter 20 mg/kg liegen wird. Für eine solche Beurteilung sind mittlere Werte (und die Streubereiche) verschiedenster Datensätze und auch ein Wert für die obere Kruste oder verschiedenste Gesteinstypen also durchaus eine wertvolle Hilfe – sie sind nur nicht geeignet, um Schwellen- oder Grenzwerte festzulegen, die dann eventuell große ökonomische Konsequenzen haben. Sie sagen auch nichts über die Toxizitätsschwelle (für welchen Organismus?) dieses Elementes in Böden aus.

Es zeigen sich noch einige weitere „Knickpunkte“ im Diagramm (Abb. 3) und es ist keine leichte Aufgabe zu bestimmen, welcher dieser Knickpunkte nun die obere Grenze der Hintergrundverteilung der KEP-Daten ist. Auffällig ist der leichte Knick bei etwa 13 mg/kg. Akzeptiert man diesen Wert als Schwellenwert, heißt das, dass 34% aller Messwerte Datenausreißer sind oder zu einer zweiten, die natürliche Verteilung verunreinigenden, Datenverteilung gehören. Das erscheint zunächst unwahrscheinlich und viele

Geochemiker würden wohl zögern, diesen Wert als Schwellenwert zu akzeptieren. Es fehlt also immer noch eine wichtige Information und die Subjektivität der Auswahl des „richtigen“ Knickpunktes ist wohl der Grund, warum dieses Diagramm nicht die verdiente viel weitere Verbreitung fand. Die meisten Geochemiker rechnen lieber mit ungeeigneten statistischen Methoden weiter – da machen die Resultate dann zumindest einen „wissenschaftlichen“ Eindruck.

In Abbildung 3 sind auch die mit den klassischen Methoden errechneten Schwellenwerte eingetragen (Mittelwert $\pm 2SD$ und Median $\pm 2MAD$) und man erkennt sofort, dass sie mit der empirischen Datenverteilung und den sichtbaren Knickpunkten in der Verteilung wenig zu tun haben. Auch die Perzentile lassen sich unmittelbar ablesen, und man erkennt, dass man im Falle der KEP-Daten mit den üblichen Perzentilen 95, 97,5 oder 98% als Schwellenwert, der die anthropogene Verunreinigung von den natürlichen Cu-Gehalten in den Böden trennen soll, wohl sehr weit daneben liegt und nur einige extreme Ausreißer zu fassen bekommen hat.

Die fehlende Information, um den ECDF- oder den CP-Plot richtig anwenden zu können, ist die räumliche Datenverteilung.

4. Einbeziehung der räumlichen Datenverteilung in die Definition von Hintergrund und Schwellenwert

4.1. Geochemische Kartierung

Obige Probleme mit der sinnvollen Definition von Hintergrund und Schwellenwert für die KEP-Daten zeigen die Notwendigkeit, die räumliche Struktur der Daten in ihre statistische Analyse mit einzubeziehen. Abbildung 4 (links) zeigt die räumliche Verteilung der Cu-Messwerte im O-Horizont des Untersuchungsgebietes.

Ein Vergleich mit Abbildung 1 zeigt den großen Einfluss, den die Emissionen der russischen Nickelindustrie auf die Verteilung von Cu in den Bodenproben haben. Die Karte scheint auch anzuzeigen, dass die Emissionen nur einen

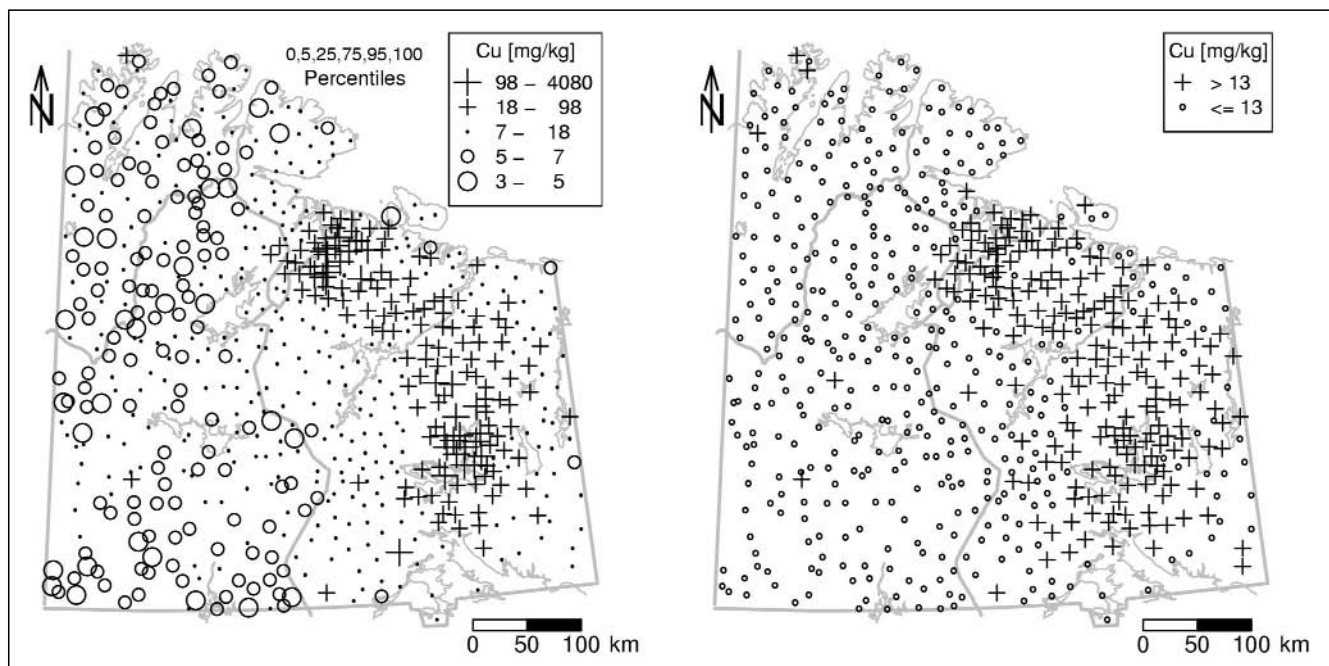


Abb. 4. Räumliche Verteilung der Cu-Konzentration im O-Horizont des KEP-Gebietes (links – zur Kartiertechnik siehe REIMANN [2005] oder REIMANN et al. [1998]). Die rechte Karte zeigt die räumliche Verteilung aller Proben mit einem Cu-Gehalt größer als 13 mg/kg. Die zwei Proben am Nordkap markieren ein Ophiolitvorkommen, sind also natürlichen Ursprungs.

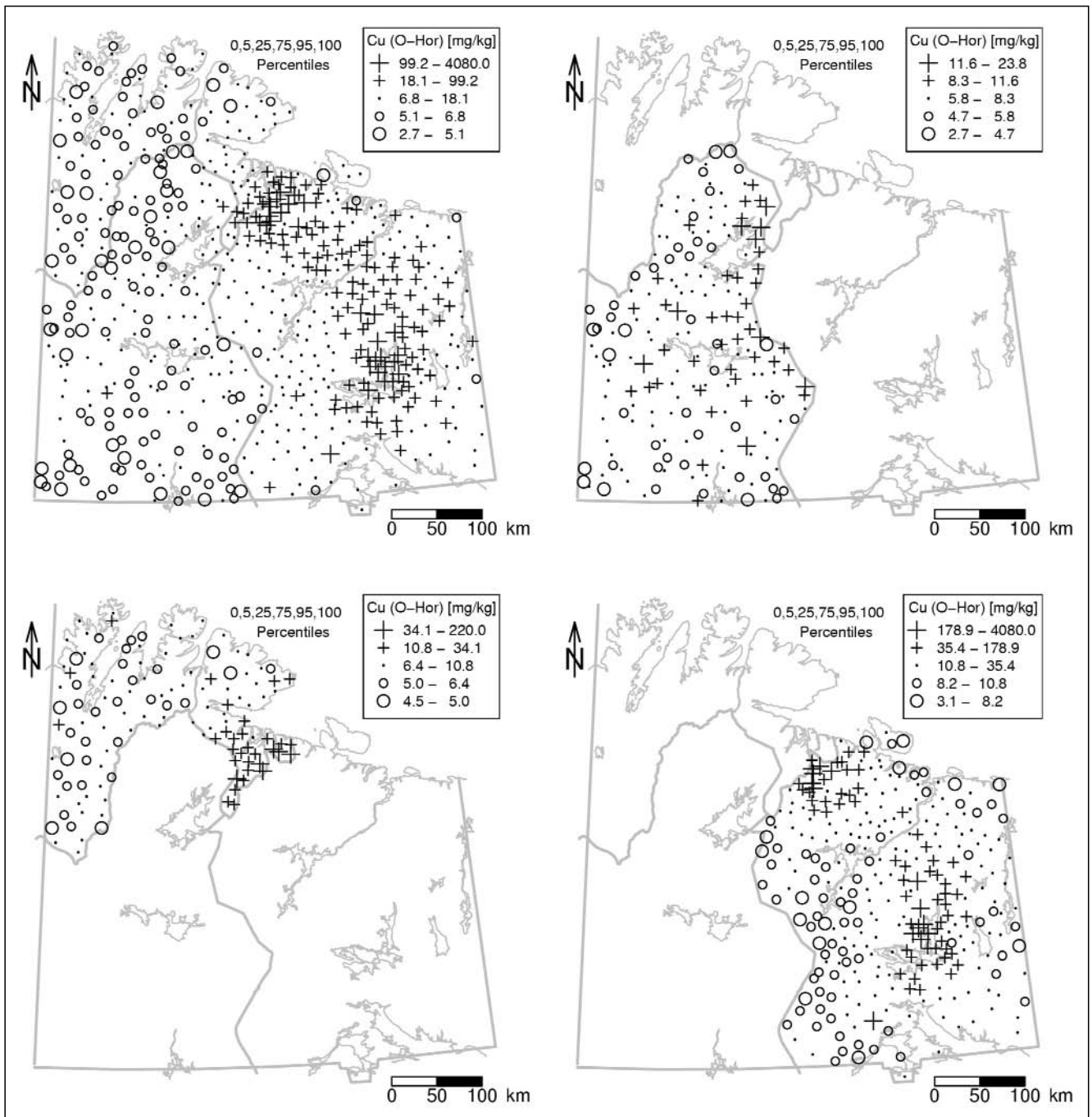


Abb. 5. Räumliche Verteilung der Cu-Konzentration im O-Horizont des KEP-Gebietes. Oben links: Gesamtgebiet; oben rechts: nur die Proben aus Finnland wurden zur Berechnung der Klassengrenzen verwendet; unten links: nur Norwegen; unten rechts: nur Russland.

kleinen Teil des norwegischen Projektgebietes beeinflussen, während Finnland gar nicht berührt ist.

Kombiniert man die Karte und das Summenhäufigkeitsdiagramm und zeichnet alle Proben über 13 mg/kg mit einem Kreuz und alle anderen Proben mit einem kleinen Kreis (Abb. 4), so sieht man, dass der aus dem Summenhäufigkeitsdiagramm abgelesene Schwellenwert von 13 mg/kg möglicherweise ein guter Kompromiss ist, um die von den Emissionen betroffenen Gebiete von den nicht betroffenen Gebieten zu trennen, obwohl eindeutig einzelne höhere Werte im Gebiet auftreten, die natürlichen Ursprungs sind.

Es sind noch weit genauere Unterscheidungen möglich, wenn man die Datensätze jedes Landes einzeln betrachtet und kartiert, was natürlich zu völlig unterschiedlichen

Schwellenwerten und Klassengrenzen in jedem Land führt (s. Tab. 1). Hier zeigt sich dann, dass der östliche Rand des finnischen Projektgebietes von den Emissionen erreicht und deutlich sichtbar beeinflusst wird – Werte bis hinab zu 8 mg/kg Cu indizieren immer noch „verunreinigte“ Gebiete, wobei die Trennung von den im finnischen Projektgebiet natürlich auftretenden Cu-Gehalten nur noch auf Grund des Kartenbildes und nicht mittels eines Schwellenwertes möglich ist. Auch in Norwegen zeigt sich, dass ein größeres Gebiet von den Emissionen beeinflusst ist, als die Karte des Gesamtgebietes vorschlagen würde, hier sind es Werte bis hinab zu 10 mg/kg, die noch eine eindeutige Emissionsbeeinflussung zeigen. Ob diese geringen Kupferverunreinigungen irgendeinen negativen Effekt auf die Umwelt haben, ist eine völlig andere Frage.

4.2. Einsatz geochemischer Profile zur Unterscheidung zwischen Hintergrund und „anthropogen beeinflusst“

Eine andere Möglichkeit, den geochemischen Hintergrund visuell zu erfassen, besteht in der Konstruktion von geochemischen Profilen durch eine bekannte Emissionsquelle. Dies kann am Beispiel der Nickelraffinerie in Monchegorsk gezeigt werden. Hier wurde entlang des mit A und B markierten Streifens in Abbildung 1 ein Profil aus dem Gesamtdatensatz geschnitten. Entlang eines solchen geographischen Profils kann dann die räumliche Verteilung verschiedener Elemente im Detail studiert werden (Abb. 6).

In Abbildung 6 ist der große Einfluss der Nickelraffinerie in Monchegorsk auf die im O-Horizont gemessenen Cu-Konzentrationen sofort sichtbar. Besser erkennbar als selbst in der Karte ist der schnelle Rückgang dieser Konzentrationen mit Abstand von der Punktquelle Monche-

gorsk. Die Hintergrundvariation der Variable Cu im Untersuchungsgebiet wird bereits nach weniger als 200 km von Monchegorsk erreicht – hier ist es nicht mehr möglich, zusätzliche industrielle Einträge von der Hintergrundvariation zu unterscheiden.

Besonders interessant ist das Profil für Bi. Auch hier ist ein klarer Einfluss von Monchegorsk erkennbar. Es ist aber auch eine hohe Hintergrundvariation sichtbar, wobei der Hintergrund von Ost nach West kontinuierlich ansteigt. Die natürlichen Hintergrundwerte in Finnland erreichen durch dieselben Bi-Konzentrationen wie die eindeutig von der Nickelraffinerie kontaminierten Proben nahe Monchegorsk. Dieses Profil zeigt damit deutlich, wie fehlgeleitet es wäre, einen Hintergrund und einen Schwellenwert aus der Gesamtheit des Datensatzes ohne Berücksichtigung der geographischen Verteilung der Proben berechnen zu wollen. Auch das Profil für Pb zeigt einen gewissen Einfluss von Monchegorsk – dieser ist graphisch gerade noch

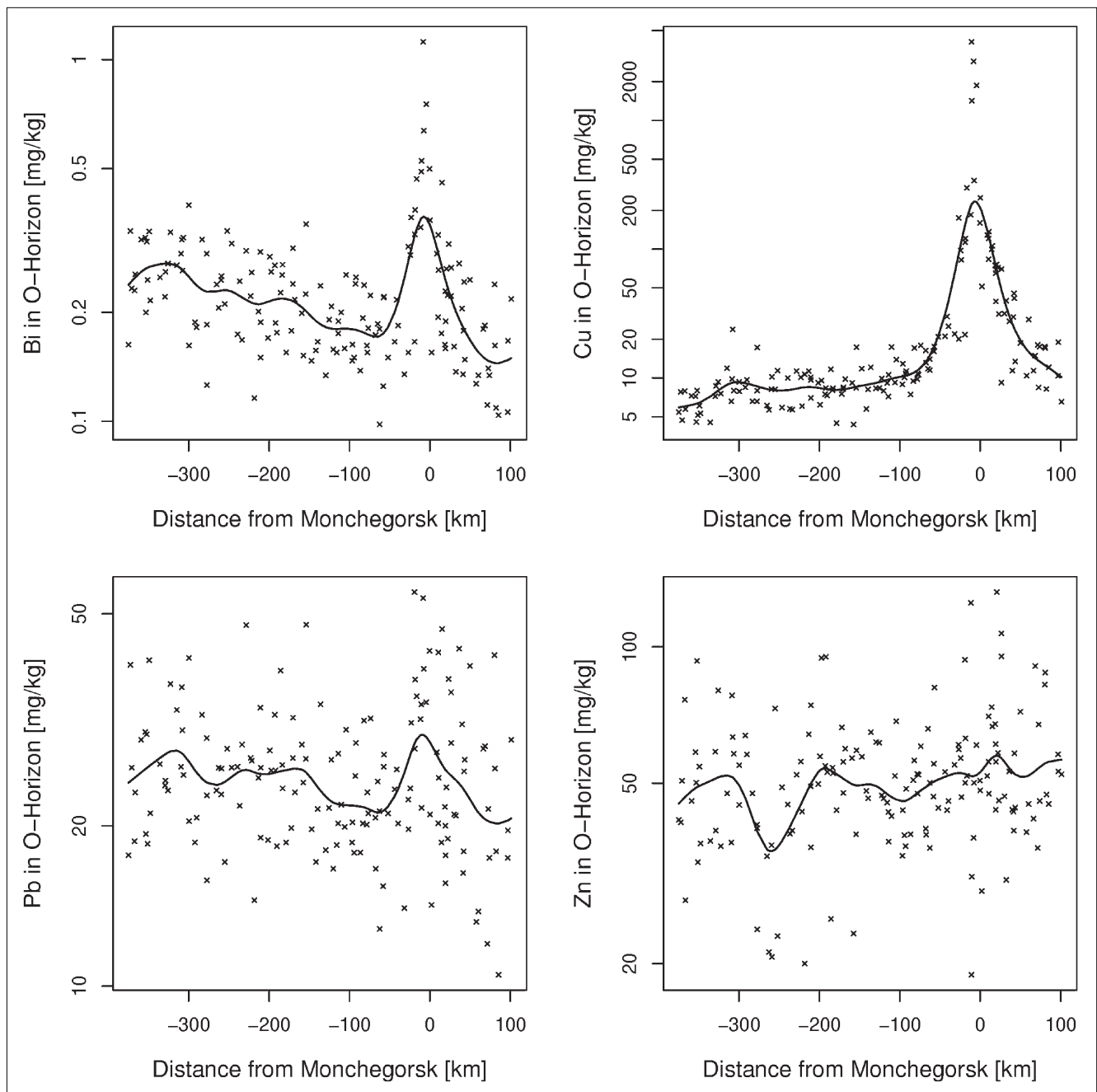


Abb. 6. Geochemische Ost-West-Profile durch Monchegorsk (= Ursprung „0“ entlang der X-Achse).

erkennbar –, berechenbar wäre er nicht mehr. Es zeigt sich auch, dass eine Reihe der hohen Werte etwas östlich von Monchegorsk beobachtet werden, dort wo das Profil Apatity kreuzt. Das Kohlekraftwerk in Apatity ist also ein weiterer wahrscheinlicher Bleiemittent im Gebiet. Bei Zn zeigt sich, dass erwartungsgemäß in Monchegorsk so gut wie kein Zn emittiert wird.

5. TOP/BOT-Ratio, Element Enrichment Factors

Viele Autoren versuchen dem Problem der verlässlichen Bestimmung eines Hintergrundwertes, hier vor allem eines „prä-industriellen“ natürlichen Hintergrundes, durch die Verwendung von Sediment- (oder Boden-)Profilen beizukommen. Eine Anreicherung eines Elementes in den oberen, jungen Teilen eines Sedimentprofils wird als „anthropogen“ angesehen, niedrigere Elementgehalte in tieferen Sedimentschichten sollen die prä-industriellen oder besser prä-anthropogenen, natürlichen Hintergrundgehalte des untersuchten Elementes am selben Ort charakterisieren. Dabei werden oft die natürlichen Elementzyklen übersehen, die zu einer beachtlichen Anreicherung einer Reihe von Elementen, oft gerade der typischen „Schwermetalle“ in umweltgeochemischen Untersuchungen, an der Erd- (oder Sediment-)oberfläche führen (e.g. P.E. RASMUSSEN et al., 1998; C. REIMANN et al., 2001). C. REIMANN & R.G. GARRETT (2005) haben anhand der KEP-Daten demonstriert, dass die Verwendung eines TOP/BOT-Ratios (O-/C-Horizont) eher zu Informationsverlusten als zu einer verlässlichen Trennung von anthropogenen und geogenen Elementquellen führt.

Wegen der Unzuverlässigkeit dieses direkten Vergleiches benutzen viele Autoren sogenannte „Enrichment Factors“ (EFs), um einen menschlichen Eintrag von Metallen, zum Beispiel in die Atmosphäre, zu quantifizieren. Dabei wird die Anreicherung von Metallen im Verhältnis zu ihrer durchschnittlichen Konzentration in der Kruste, dividiert durch ein zweites Element, das als typisch geogen angesehen wird, betrachtet. Die Formel (z.B. W.H. ZOLLER et al., 1974) zur Berechnung sieht folgendermaßen aus:

$$[EF]_{(E)_{crust}} = \frac{[E]_{sample} / [X]_{sample}}{[E]_{crust} / [X]_{crust}}$$

wobei der Term $[E]_{crust} / [X]_{crust}$ manchmal durch einen lokalen Wert, z.B. dem Verhältnis im C-Horizont einer Bodenprobe vom gleichen Ort, ersetzt wird. Diese Formel liefert häufig eindrucksvolle EFs, die, vor allem beim Pb, einen erheblichen anthropogenen Einfluss auf in verschiedenen Umweltmedien gemessene Elementkonzentrationen vortäuschen. Dies war aufgrund des Einsatzes von Pb in Benzin das erwartete Resultat. Es wurde deshalb auch nicht weiter hinterfragt. Allerdings sind einige der grundsätzlichen Annahmen, die dieser Formel zu Grunde liegen, nicht haltbar (P.E. RASMUSSEN, 1998; REIMANN & P. DE CARITAT, 2000, 2005). Dazu gehören:

- Die variable Zusammensetzung der tatsächlich an der Erdoberfläche vorkommenden Gesteine im Vergleich zur theoretisch berechneten „durchschnittlichen Erdkruste“.
- Die natürliche Fraktionierung der Elemente aufgrund an der Erdoberfläche ständig ablaufender Prozesse (z.B. Verwitterung, Bodenbildung, Erosion, Transport, Eintrag und Auswirkung von natürlichen Elementquellen wie z.B. marinen Aerosolen).
- Die unterschiedliche Löslichkeit der verschiedenen Elemente in den chemischen Aufschlüssen, die für umwelt-

geochemische Untersuchungen in der Regel angewandt werden (z.B. Königswasserauszug statt wirklicher Totalgehalte, auf denen alle in der Literatur zitierten Krustenwerte beruhen).

- Vor allem aber die Vernachlässigung der Bedeutung biogeochemischer Prozesse für die an der Erdoberfläche gemessenen Elementgehalte.

C. REIMANN & P. DE CARITAT (2005) zeigen anhand der KEP-Daten, wie sich für Elemente, die im Untersuchungsgebiet nicht emittiert werden, hohe EFs ergeben, während die Elemente, die in großen Mengen emittiert werden, EFs um und unter 1 liefern. Außerdem demonstrieren diese Autoren, wie die Ergebnisse durch „geschickte“ Wahl des Referenzelementes manipuliert werden können.

Beide Methoden können zum besseren Vergleich von Datensätzen oder Probenmaterialien herangezogen werden. Sie können durchaus dem besseren Verständnis von Elementzyklen in den verschiedenen Kompartimenten des Ökosystems dienen. Sie sind aber grundsätzlich nicht geeignet, um eindeutig geogene von anthropogenen Elementkonzentrationen in Umweltmedien zu trennen.

6. Mineralogische Untersuchungen

Die Unterscheidung zwischen geogenen und anthropogenen Elementbeiträgen in verschiedenen Probenmaterialien kann auch völlig anders als mit chemischen Analysen gelöst werden. Gerade in Österreich wurden hier Pionierarbeiten geleistet. Anstelle einer geochemischen Analyse wird die Mineralogie der Partikel in der Probe untersucht (z.B. H. NEINAVAI & H. PIRKL, 1996). Verschiedene anthropogene Quellen emittieren ein charakteristisches Mineralspektrum (H. NEINAVAI & H. PIRKL, 1996; C. TRIMBACHER & H. NEINAVAI, 2002). Durch die mikroskopische und mineralanalytische Untersuchung der partikulären Phasen einer Bodenprobe kann damit oft sogar in verwickelten Situationen mit mehreren sich überlagernden anthropogenen Emissionsquellen der relative Beitrag von jeder dieser Quellen voneinander abgegrenzt und bestimmt und in Bezug zum geogenen Hintergrund gesetzt werden. Im Bereich des KEP war es zum Beispiel möglich, anhand der Partikel in Schneeproben nicht nur die Emissionen der drei unterschiedlichen Industriewerke (Nikel: Schmelzhütte, Zapoljanij: Erzaufbereitung und Röstung, Monchegorsk: Nickelraffinerie) zu erkennen und voneinander zu trennen, sondern auch noch festzustellen, in welchem Prozessabschnitt diese Phasen verloren gehen (D. GREGUREK et al., 1999). Diese Methoden werden viel zu selten eingesetzt, weil sie im Vergleich zu einer chemischen Analyse sehr arbeitsaufwendig sind.

7. Abschließende Bemerkungen

Am Schluss dieses Artikels mag der Leser das Gefühl haben, mit leeren Händen dazustehen: Der Hintergrund ist und bleibt diffus, und sinnvolle Schwellenwerte, die z.B. als Grenzwerte in Gesetzestexten Eingang finden könnten, sind zumindest mit statistischen Methoden, aufbauend auf geochemischen Verteilungsdaten, offenbar nicht berechenbar.

Zum Teil liegt dies an einem missverständlichen und unpräzisen Gebrauch der Begriffe. Der Hintergrund ist kein Einzelwert, sondern kennzeichnet immer eine ganze Datenverteilung, Menschen sind aber eher gewohnt, Werte 1:1 direkt zu vergleichen, als in Datenverteilungen zu denken. Daher wird oft ein Einzelwert (z.B. „average crust“) als Hintergrund bezeichnet. Der Schwellenwert ist der gesuchte Einzelwert, der die Hintergrundverteilung von Ausreißern trennt. Der Schwellenwert ist aber sicherlich nicht der Mittelwert (z.B. „average crust“) einer gegebenen Verteilung.

lung. Der exakte Gebrauch von Begriffen in der wissenschaftlichen Literatur lässt leider allgemein mehr und mehr zu wünschen übrig (P.M. CHAPMAN, 2001).

In der regionalen Geochemie und vor allem in der Umweltgeochemie werden eigentlich gar nicht die Extremwerte einer Normalverteilung gesucht, sondern Werte, die einem anderen Prozess zuzuordnen sind, sei dieser Prozess natürlich (z.B. eine Vererzung) oder anthropogen (z.B. Elementeinträge einer Nickelhütte), also statt Extremwerten Ausreißer, die zu einer zweiten Datenverteilung gehören. Sowohl die Hintergrundvariation als auch anthropogene Verunreinigungen in der Umwelt können in geeigneten Graphiken eindeutig sichtbar gemacht, wenn auch nicht im klassischen Sinne berechnet, werden. Allerdings sind für jeden Einzelfall eigene Untersuchungen erforderlich.

Großräumige geochemische Kartenwerke, wie z.B. die geochemische Basisaufnahme Österreichs (F. THALMANN et al., 1989) oder der Kola Atlas (C. REIMANN et al., 1998) können eine erste Idee zum geochemischen Hintergrund eines Untersuchungsgebietes liefern und Bereiche identifizieren, die genauer untersucht werden sollten. Aufbauend auf den Daten von solchen großräumigen Untersuchungen ist es grundsätzlich möglich, für jedes Element wahrscheinliche Wertebereiche (siehe z.B. C. REIMANN & P. DE CARITAT, 1998) oder einen Wert anzugeben, ab welchem nähere Untersuchungen anzuraten sind. China ist das Land, wo die landesdeckende geochemische Kartierung in verschiedenen Maßstäben am weitesten entwickelt ist (z.B. LI JIAXI & WU GONGJIAN, 1999; NATIONAL ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA, 1994; TAN JIANAN, 1989). Hier zeigt sich, dass in der Regel im großräumigen, landesweiten oder gar kontinentalen Maßstab für viele chemische Elemente zu geringe Gehalte anstelle von zu hohen, toxischen Konzentrationen ein für die Gesundheit der Bevölkerung wichtiges Problem sind. Anthropogene Beiträge, die heutzutage die gesamte politische Aufmerksamkeit erhalten, betreffen in der Regel weitaus kleinere Bereiche. Die Definition von Mindestgehalten der Elemente in beispielsweise Ackerböden könnte daher viel weitergehende Auswirkungen auf das Wohl der Menschheit haben als die derzeitige Fokussierung auf obere Grenzwerte.

Genau jene Aufgabe, die sich die Umweltgeochemie gesetzt hat, nämlich Elementgehalte zu berechnen, die natürliche Werte von menschlichen Einträgen trennen, ist grundsätzlich nicht lösbar. Eine (oder mehrere) geochemische Karte(n), geochemische Profile und Expertenwissen (z.B. zur Geologie aber auch zur Geschichte des Untersuchungsgebietes) sind der richtige Lösungsansatz. Klassische mineralogische Arbeitsmethoden geben bei dieser Fragestellung oft weitergehende Antworten als die chemische Analyse.

Die Unterscheidung „anthropogen“ (von Menschen verursacht) gegen „geogen“ (natürlich) ist nicht einmal unbedingt die richtige Fragestellung. Die Frage müsste „zu wenig“, „toxisch“ oder „harmlos bzw. genau richtig“ lauten, unabhängig von der Herkunft der Elemente. Der optimale Wertebereich wäre dann „der Hintergrund“.

Geochemische Daten sind grundsätzlich ortsabhängig, dies trifft demgemäß ebenso für jede Art von wie auch immer definierten Schwellen- oder Grenzwerten zu. Damit verbietet sich die Festlegung von fixen, landes- oder gar kontinentweiten (EU!) Grenzwerten in sämtlichen Umweltproben, außer die Grenzwerte sind toxikologisch wohlbegründet. Die Geochemie ist jedoch in der Lage, „Aufmerksamkeitswerte“ zu definieren, ab denen nähere Untersuchungen zur Herkunft eines hohen Wertes anzuraten sind. Auch bei der Festlegung von toxikologisch begründeten Grenzwerten spielt die räumliche Struktur eine nicht zu unterschätzende Rolle. Für große Gebiete werden sie nur

in wenigen Einzelfällen wirklich eindeutig definierbar sein, zum Beispiel im Falle von Trinkwasser oder auch für Böden mit bestimmter Nutzung (z.B. Kinderspielplätze), wo sowohl der Rezipient als auch der Aufnahmepfad klar definiert sind.

Literatur

- BØLVIKEN, B. & LÅG, J.: Natural heavy-metal poisoning of soils and vegetation: an exploration tool in glaciated terrain. – *Applied Earth Science*, **86**, B173–180, London 1977.
- BROOKS, R.R., DUNN, C.E. & HALL, G.E.M. (Eds.): Biological systems in mineral exploration and processing. – 538 p., New York (Ellis Horwood) 1995.
- CARRAL, E., PUENTE, X., VILLARES, R. & CARBALLEIRA, A.: Background heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (NW Spain) as determined by modal analysis. – *Sci. Tot. Env.*, **172**, 175–188, Amsterdam 1995.
- CHAPMAN, P.M.: How toxic is toxic? – *Mar. Poll. Bull.*, **42**, 1279–1280, Amsterdam 2001.
- DUCE, R.A., HOFFMANN, G.L. & ZOLLER, W.H.: Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? – *Science*, **187**, 59–61, Washington D.C. 1975.
- GRAF, U. & HENNING, H.J.: Zum Ausreißerproblem. – *Mitt. Bl. math. Statistik*, **4**, 1–10, München 1952.
- GREGUREK, D., MELCHER, F., PAVLOV, V., REIMANN, C. & STUMPFL, E.F.: Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia. – *Min. Pet.*, **65**, 87–111, Wien 1999.
- HAMPEL, F.R., RONCHETTI, E.M., ROUSSEUW, P.J. & STAEHL, W.: Robust Statistics. The Approach Based on Influence Functions. – 502 p., New York (John Wiley & Sons) 1986.
- HAWKES, H.E.: Principles of geochemical prospecting. – *U.S. Geological Survey Bulletin*, **1000**, 225–353, Washington D.C. 1958.
- HAWKES, H.E. & WEBB, J.S.: Geochemistry in Mineral Exploration. – 415 p., New York (Harper) 1962.
- HINDEL, R. & FLEIGE, H.: Schwermetalle in Böden der Bundesrepublik Deutschland – geogene und anthropogene Anteile. – 137 S., Texte 10, Berlin (Umweltbundesamt) 1991.
- LEPELTIER, C.: A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. – *Econ. Geol.*, **64**, 538–550, New Haven, Connecticut 1969.
- LI JIAXI & WU GONGJIAN: Atlas of the ecological environmental geochemistry of China. – 209 p., Beijing (Geological Publishing House) 1999.
- MATSCULLAT, J., OTTENSTEIN, R. & REIMANN, C.: Geochemischer Hintergrund – berechenbar? – In: WIPPERMANN T. (Hrsg.): Bergbau und Umwelt. Langfristige geochemische Einflüsse, 1–23, Berlin (Springer) 2000.
- NATIONAL ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA: The Atlas of the soil environmental background value in the People's Republic of China. – 196 p., Beijing (China Environmental Science Press) 1994.
- NEINAWAIE, H. & PIRKL, H.: Bewertung von Schwermetallverteilungen in Böden und Flusssedimenten mit Hilfe angewandter mineralogischer und geostatistischer Werkzeuge. – *Ber. Geol. B.-A.*, **34**, 67 S., Wien 1996.
- ONTARIO MINISTRY OF ENVIRONMENT AND ENERGY: Ontario Typical Range of Chemical parameters in Soil, Vegetation, Moss Bags and Snow. – 212 p., Toronto (Ontario Ministry of Environment and Energy) 1993.
- RASMUSSEN, P.E.: Long-range atmospheric transport of trace metals: the need for geoscience perspectives. – *Env. Geol.*, **33**, 96–108, Berlin 1998.
- REIMANN, C. & DE CARITAT, P.: Chemical Elements in the Environment. – Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. – 398 p., Berlin (Springer) 1998.
- REIMANN, C. & DE CARITAT, P.: Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. – *Environ. Sci. & Technol.*, **34**, 5084–5091, Washington, D.C. 2000.
- REIMANN, C. & DE CARITAT, P.: Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. – *Sci. Tot. Env.*, **337**, 91–107, Amsterdam 2005.

- REIMANN, C. & FILZMOSE, P.: Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. – *Env. Geol.*, **39**, 1001–1014, Berlin 2000.
- REIMANN, C. & GARRETT, R.G.: Geochemical background – concept and reality. – *Sci. Tot. Env.*, **350**, 12–27, Amsterdam 2005.
- REIMANN, C., ÄYRAS, M., CHEKUSHIN, V., BOGATYREV, I., BOYD, R., DE CARITAT, P., DUTTER, R., FINNE, T.E., HALLERAKER, J.H., JÆGER, Ø., KASHULINA, G., LEHTO, O., NISKAVAARA, H., PAVLOV, V., RÄISÄNEN, M.L., STRAND, T. & VOLDEN, T.: Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region. – 745 p., Trondheim (Geological Survey of Norway) 1998.
- REIMANN, C., KASHULINA, G., DE CARITAT, P. & NISKAVAARA, H.: Multi-element, multi-medium regional geochemistry in the European arctic: element concentration, variation and correlation. – *Appl. Geochem.*, **16**, 759–780, Amsterdam 2001.
- REIMANN, C., FILZMOSE, P. & GARRETT, R.G.: Background and threshold: the need for visualisation. – *Sci. Tot. Env.*, **346**, 1–16, Amsterdam 2005.
- SINCLAIR, A.J.: Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. – *J. Geochem. Explor.*, **3**, 129–149, Amsterdam 1974.
- SINCLAIR, A.J.: Applications of probability graphs in mineral exploration. – 95 p., Association of Exploration Geochemists, Special Volume **4**, Toronto, Canada 1976.
- TAN JIANAN (Chief Editor): The Atlas of endemic diseases and their environments in the People's Republic of China. – 193 p., Beijing (Science Press) 1989.
- TENNANT, C.B. & WHITE, M.L.: Study of the distribution of some geochemical data. – *Econ. Geol.*, **54**, 1281–1290, New Haven, Connecticut 1959.
- THALMANN, F., SCHERMANN, O., SCHROLL, E. & HAUSBERGER, G.: Geochemischer Atlas der Republik Österreich 1 : 1,000,000. – 47 Abb., 5 Tab., 6 Taf., Wien (Geol. B.-A.) 1989.
- TRIMBACHER, C. & NEINAVAI, H.: Studie zur Ermittlung der Herkunft von Stäuben an sechs ausgewählten Messpunkten in Graz. – 92 S., BE-210, Wien (Umweltbundesamt) 2002.
- TUKEY, J.W.: *Exploratory Data Analysis*. – 506 p., Reading (Addison-Wesley) 1977.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H.: Distribution of elements in some major units of the earth's crust. – *Bull. Geol. Soc. Am.*, **72**, 175–192, New York 1961.
- ZOLLER, W.H., GLADNEY, E.S. & DUCE, R.A.: Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. – *Science*, **183**, 199–201, Washington, D.C. 1974.

Manuskript bei der Schriftleitung eingelangt am 10. Juli 2006