

Vorkommen und Verteilung von Arsen in Mittelgebirgsböden des Erzgebirges und Vogtlandes

Ines Metzner², Bernd Voland² und Gisela Bombach¹

¹ Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, Geochemie und Lagerstättenlehre

² HPC HARRESS PICKEL CONSULT GmbH, Niederlassung Chemnitz

Bereits aus dem Mittelalter ist die hochtoxische Wirkung des Elementes Arsen bekannt.

Seit dem erfolgten Nachweis seiner Essentialität für landwirtschaftliche Nutztiere und Wild gehört Arsen im Sinne seiner biologischen Relevanz außerdem zu den "neuen Spurenelementen" (ANKE; In: FIEDLER u.a., 1987).

Auf der Grundlage der Untersuchung ausgewählter, flächenrepräsentativer, weitverbreiteter und charakteristisch entwickelter Bodenformen auf Hauptgesteinen im Erzgebirge und Vogtland soll eine regionale pedogeochemische Charakterisierung der Arsenverteilung vorgenommen werden.

Aus der Vertikalverteilung von Arsen in den Bodenprofilen werden allgemeine Aussagen zum Elementverhalten im Prozeß der Verwitterung und Bodenbildung abgeleitet.

Auswahl der Probenahmepunkte

Die Auswahl der Probenahmepunkte erfolgte unter den Gesichtspunkten der Gewährleistung von flächenmäßiger und bodenkundlicher Repräsentanz der Böden. Durch die Konzentrierung auf Kuppenbereiche mit geringer Schutdeckenmächtigkeit und geringer seitlicher Verlagerung innerhalb lithologisch homogener Areale konnten direkte Beziehungen zum Substrat der Bodenbildung erreicht werden. Zur Untersuchung des Einflusses der Bodennutzung wurden an jedem Standort Parallelprofile unterschiedlicher Bodennutzung entnommen.

Probenahme und Probevorbereitung

Nach Aufgraben und Aufnahme der Bodenschürfe wurde eine horizontgebundene Beprobung mit 1 kg Probematerial/ Horizont durchgeführt. Das Verfahren der Probevorbereitung und Abtrennung der untersuchten Kornfraktion < 63 µm ist detailliert bei VOLAND u.a. (1987) beschrieben.

Aufschlußverfahren und Analytik

0.1 bis 0.5 g Probe wurden nach DIN 38414 mit einem HCl/ HNO₃-Gemisch aufgeschlossen, wobei ein höherer HNO₃-Anteil als angegeben von Vorteil ist. Nach Auffüllen auf ein definiertes Volumen und Filtration wurde das Filtrat der Arsen-Bestimmung zugeführt.

Die Arsenbestimmung erfolgte mit Atomabsorptionsspektrometrie-Hydridtechnik an einem Eigenbau-Hydridsystem (Bombach u.a., 1984; VOLAND u.a.; 1987).

Tabelle 1: Richtigkeit des Verfahrens der Arsen-Bestimmung

Standardprobe	attestierter Wert in ppm	Vertrauensintervall P = 95	gefundener Wert in ppm
Granit GM, ZGI	4,1	+/- 0,68	5,5
Basalt BM, ZGI	13,0	+/- 1,2	13,6
Braunkohlenasche, BS-1, BAF	41,5	+/- 16,5	43,0
Boden Soil 7, IAEA	13,4	12,5 - 14,2	11,9
*)Boden BHA 1, BAF	163/105/171/120/155		158

(*) Standard nicht attestiert

Bei Proben mit hohen Anteilen an organischer Substanz sollte die Messung möglichst unmittelbar nach dem Aufschluß erfolgen, da Arsen Komplexierungsreaktionen mit unvollständig zersetzter organischer Substanz eingeht. So konnten bei Versuchen an einem humosen Oberbodenhorizont eines Waldbodens bereits nach 24 h Minderbefunde nachgewiesen werden, die nach 1 Woche ca. 50 % erreichten. Bei mineralischen Bodenhorizonten traten während dieser Zeit keine Verluste auf. Durch nochmaliges Kochen der Lösung vor der Analyse oder Behandlung mit UV-Strahlung können diese Störungen weitestgehend beseitigt werden.

Die Nachweisgrenze der Methode beträgt ≥ 0.1 ppm; die relative Standardabweichung wurde zu 6 % berechnet. Angaben zur Richtigkeit des Verfahrens zeigt Tabelle 1.

Regionale Verteilung von Arsen im Untersuchungsgebiet

Auf der Grundlage der prozentualen flächenmäßigen Anteile der lithologischen bzw. lithologisch-stratigraphischen Einheiten am Untersuchungsgebiet (PÄLCHEN u.a., 1982), die durch Bodenprofile repräsentiert werden, wurden für die Böden des Erzgebirges gewichtete Arsen-Mittelwerte von 26.8 ppm bzw. 25.4 ppm berechnet.

Demnach stellt das Erzgebirge eine Region mit gegenüber dem Bodenclarkwert von 1.5 ppm (LEVINSON; In: THORNTON, 1983) generell erhöhten Arsen-Konzentrationen im Boden dar und trägt den Charakter einer pedogeochemischen Arsen-Provinz. Die vergleichsweise erhöhten Gehalte von Arsen konnten in allen Bodenprofilen gefunden werden (Tab. 2).

Der regionalgeochemisch-provinzielle Charakter des Erzgebirges wird durch vergleichende Untersuchungen an zwei Bodenprofilen auf quartären Substraten (würmglaziale Geschiebemergel) aus Mecklenburg-Vorpommern bestätigt, in denen deutlich geringere, im Bereich des Bodenclarkwertes befindliche Arsen-Konzentrationen nachgewiesen wurden (Durchschnittsgehalte der Profile - Fahlerde 1-Q: 2.54 ppm; Staugley 2-Q: 1.32 ppm).

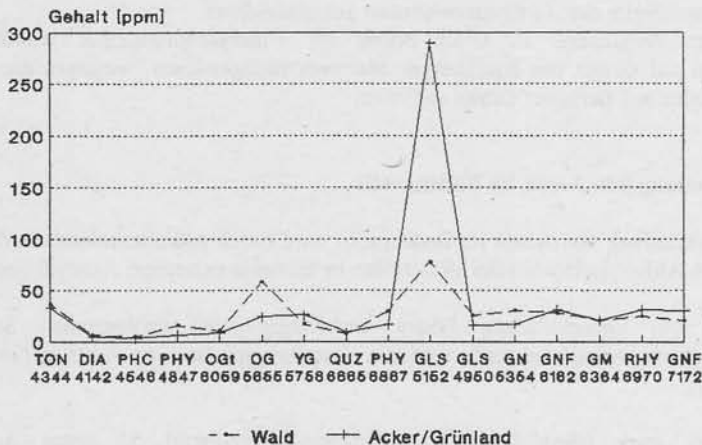


Abb. 1.: Verteilung von Arsen in Böden des Untersuchungsgebietes (Gesamt-Profile - W-E-Schnitt)

Das regionale Bild der Verteilung von Arsen wird von den extremen Akkumulationen in den beiden Bodenprofilen auf Gneisglimmerschiefer 51 und 52 vom Standort Rothes Haus/Heintzbank (Blatt Marienberg) (77.9 bzw. 289 ppm) bestimmt. Im C-Horizont (80 - 100 cm) des Ackerprofils 52 wurden mit 841 ppm die höchsten Arsen-Gehalte im gesamten Untersuchungsgebiet nachgewiesen. Die Arsen-Akkumulationen im Unterbodenbereich verweisen auf eine primäre, geogene Arsen-Quelle. Als Ursachen der Arsen-Akkumulationen kommen sowohl mineralisations- als auch minerogenetische bedingte Faktoren in Betracht. Einerseits befindet sich die Nordgrenze des Bergbaufeldes Marienberg mit Mineralisationen der Quarz-Arsenid-Assoziation (Bi, Co, Ni, As) etwa 5 km südlich des Probenahmeortes. Auf der anderen Seite wurde die Eignung von As zur Indikation von sogenannten "Hochlagen" in den Untergrund intrudierter Granite bereits mehrfach nachgewiesen (ZERNKE, 1990).

Abgesehen von diesen durch zusätzliche Einflüsse geprägten Bodenformen zeigt Arsen im gesamten Bereich des Erzgebirges erhöhte Gehalte gegenüber den vogtländischen Böden (Abb. 1 und Tab. 2). Diese Relationen resultieren in einer tendenziellen Konzentrationszunahme der Arsen-Gehalte im Boden innerhalb des synthetischen West-Ost-Schnittes durch das Untersuchungsgebiet in Richtung Ost.

Diese Tendenz bleibt auch bei getrennter Betrachtung von Ober- und Unterbodenbereichen in beiden Fällen erhalten.

Erhöhte Arsen-Gehalte prägen den Chemismus aller Böden auf Gneisen sowie auf Muskovitglimmerschiefer und Teplitzer Quarzporphyr (Tab. 2.). Im Gegensatz dazu traten Minimalgehalte in den vogtländischen Böden auf Phycodenschiefer und Diabas auf.

Die Böden auf verschiedenen ordovizischen Tonschiefern, Phylliten und Quarziten sind durch

eine weite Spannbreite der As-Konzentrationen gekennzeichnet.

Die höchsten As-Gehalte in Granit-Böden im Untersuchungsgebiet wurden in den Bodenprofilen auf Granit des Kirchberger Massives nachgewiesen, wogegen die niedrigsten Gehalte in Böden auf Bergener Granit auftreten.

Vertikalverteilung von Arsen im Bodenprofil

Die Vertikalverteilung von Arsen im Bodenprofil wird durch Akkumulationen in den Ah- und besonders den AhEs-Horizonten der Waldböden in teilweise extremem Ausmaß bestimmt.

So konnten bei unbeeinflussten Böden unabhängig vom geologischen Substrat der Bodenbildung immerwiederkehrende vertikale Verteilungsmuster von Arsen gefunden werden (Abb. 2 bis 6).

Lediglich im stark beeinflussten Gneisglimmerschiefer-Profil 52 unter Acker traten Maximalgehalte im Unterbodenbereich auf.

Diese vertikale Verteilung ist eine Folge des stark redoxabhängigen Löslichkeitsverhaltens von As. Unter reduzierenden Bedingungen (Humushorizonte der Waldböden) liegt As als leichtlösliches As^{3+} vor und erfährt eine Verlagerung mit dem deszendenten Niederschlagswasserstrom.

An der Grenze von reduzierenden zu oxydierenden Verhältnissen (Redoxschwelle), dem geringmächtigen AhEs- bzw. Ah-Horizont, kommt es infolge der mit der Aufoxydation von As^{3+} zu As^{5+} verbundenen Verringerung der Löslichkeit zur Ausfällung. Zusätzlich erfolgt eine As-Akkumulation an Fe-Oxide (ROSE u.a., 1979).

Ein anderer möglicher Mechanismus der Ausfällung resultiert aus einer Kombination o.g. Zusammenhänge mit Beobachtungen von WILKE (1987):

Nach SADIG u.a. (1983) wird As bei hohen Konzentrationen in Form von Metall-Arsenaten ausgefällt; wogegen bei geringeren Konzentrationen, die nicht zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes definierter Arsenate ausreichen, ausschließlich eine Adsorption an Al- und Fe-Oxide erfolgt (LIVESEY u.a., 1981).

Sorptionsversuche mit Huminsäuren (THAVABALAUNGAM u.a., 1986) zeigen, daß As vermutlich an Aminogruppen von Huminsäuren bzw. Hydroxid- und Tonmineralverunreinigungen der Huminsäuren gebunden wird.

Demnach ist es denkbar, daß die Komplexierung von Al und Fe durch die organische Substanz im Oberboden (KÖNIG u.a., 1986) zu einer Anreicherung von As führt, die wiederum in der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes und der Bildung stabiler definierter Arsenate resultiert.

Tabelle 2: Arsengehalte ausgewählter Bodenformen des Erzgebirges und Vogtlandes

Bodenform	Substrat	Probenahmeort	Profil/Bodennutzg.	As[ppm]	
				Gesamt-Profil	Oberboden
Bergsandlehmbraunerde	Biotit-Gneis	Mönchenfrei	61-PR3Oa Wald	28.2	43.9
Bergsandlehmbraunerde		/Lichtenberg	62-PR3Oa Acker	31.6	17.1
Bergsalm-Braunerde	Biotit-Gneis	Börnchen	71-PR3Pr Wald	20.8	28.6
Bergsalm-Braunerde		/Dippoldiswalde	72-PR3Pr Acker	30.0	27.3
Berglehm-Braunerde	"Flammengneis"	Rauenstein	53-PR3Pr Wald	30.6	54.7
Berglehm-Braunerde		/Lengefeld	54-PR3Pr Grünland	17.0	23.9
Bergsandlehmbraunerde	Gm-Gneis	Dörnthal	63-Pr3Pm Wald	20.8	25.1
Bergsandlehmbraunerde		/Sayda	64-PR3Pm Acker	21.1	23.7
Berglehm-Braunerde	Muskovitglimmerschiefer /Zschopau	Waldkirchen	49-εRa Wald	25.9	52.6
Berglehm-Braunerde		50-εRa Acker		16.2	32.4
Berglehm-Braunerde	Gneisglimmerschiefer /Marienberg	Heintzbank	51-εOm Wald	77.9	81.1
Berglehm-Braunerde			52-εOm Acker	289.0	124.5
Bergsalm-Podsol	Quarzit	Galgenholz	66-OFr1 Wald	8.0	12.6
Berglehm-Rosterde bis -Podsol		/Zwönitz	65-OFr1 Acker	9.1	14.8
Bergschlufflehm-Parabraunerde	Phyllit	Stollberg	68-OFr2 Wald	30.1	45.3
Bergschlufflehm-Braunerde		/Stollberg	67-OFr2 Acker	16.8	14.9
Bergschlufflehm-Braunerde	Phyllit	Rebersreuth	48-OFr2 Wald	16.3	26.2
Bergschlufflehm-Braunerde		/Adorf	47-OFr2 Acker	7.0	11.5
Lehmschutt-Braunerde	Tonschiefer	Reusa	43-OFr2 Wald	36.3	38.3
Berglehm-Braunerde		/Plauen	44-OFr2 Grünland	32.7	25.0
Bergschlufflehm-Braunerde	Phycodenschiefer	Stöckigt	45-OPh2 Wald	5.0	9.0
Bergschlufflehm-Braunerde		/Oelsnitz	46-OPh2 Acker	3.6	6.3
Berglehm-Braunerde	Diabas	Tauschwitz	41-D Wald	6.4	15.7
Berglehm-Braunerde		/Oelsnitz	42-D Grünland	4.8	6.3
Bergsalm-Braunerde	Kirchberger Granit	Pechtelsgrün	56-OG2 Wald	58.3	89.2
Bergsalm-Braunerde		/Auerbach	55-OG2 Acker	24.2	29.9
Bergsalm-Rosterde	Bergener Granit	Bergen	60-OGt Wald	10.5	9.6
Bergsalm-Braunerde		/Oelsnitz	59-OGt Grünland	8.8	10.9
Bergsalm-Rosterde	Eibenstocker Granit	Hundshübel	57-YG1 Wald	17.4	21.4
Bergsalm-Rosterde		/Schneeberg	58-YG1 Acker	26.3	16.2
Bergsalm-Podsol	Teplitzer Quarzporphyr	Dönschten	69-C Wald	25.1	37.7
Salmschutt-Podsol		/Dippoldiswalde	70-C Acker	31.4	20.2

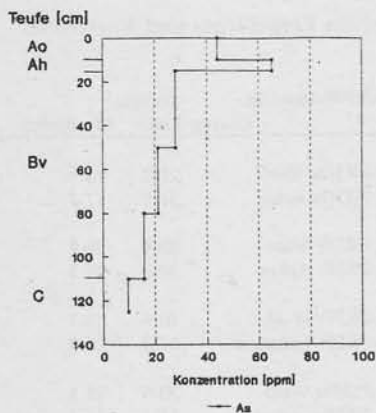


Abb. 2:
Vertikalverteilung von Arsen
im Profil 53 auf "Flammengneis"
(Berglehm-Braunerde; Wald)

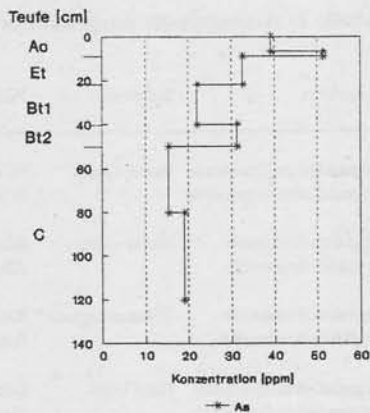


Abb. 3:
Vertikalverteilung von Arsen
im Profil 68 auf Phyllit
(Bergschlufflehm-Braunerde; Wald)

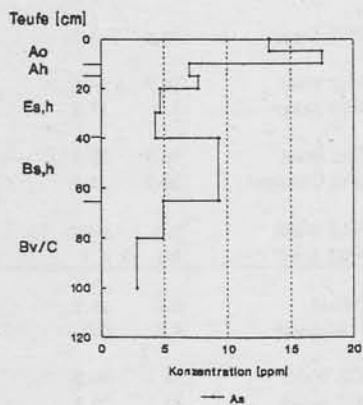


Abb. 4:
Vertikalverteilung von Arsen
im Profil auf Quarzit
(Bergsalm-Podsol; Wald)

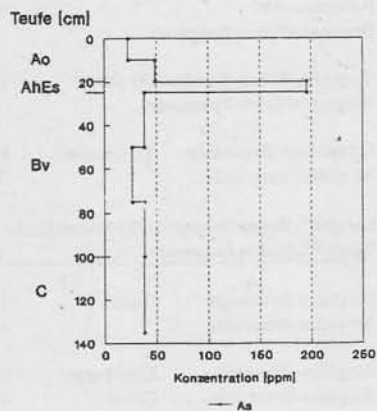


Abb. 5:
Vertikalverteilung von Arsen
im Profil 56 auf Granit
(Bergsalm-Braunerde; Wald)

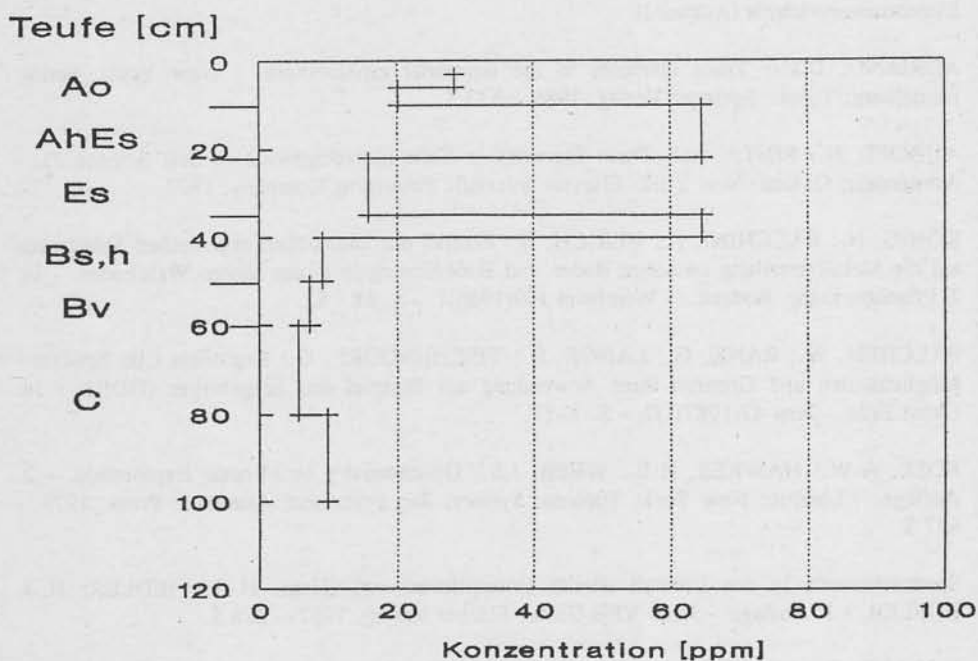


Abb. 6: Vertikalverteilung von Arsen im Profil 69 auf Teplitzter Quarzporphyr (Bergsalm-Podsol; Wald)

Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Region des Erzgebirges besitzt mit einem mittleren Arsen-Gehalt der Böden von ca. 26 ppm den Charakter einer pedogeochemischen Arsen-Provinz. In allen Böden des Untersuchungsgebietes wurden im Vergleich zum Bodenclarkewert erhöhte Gehalte nachgewiesen. Zusätzlich besteht ein deutliches Konzentrationsgefälle zwischen den Böden des Erzgebirges und Vogtlandes.

Aus der Kenntnis der regionalen pedogeochemischen Situation erscheint die Übertragung von in der Praxis gebräuchlichen globalen Grenzwerten wie z.B. der Holland-Liste (B- und C-Werte: 30 und 50 ppm) als problematisch. In Regionen mit dem Charakter geochemischer Provinzen wäre hingegen die Anwendung regionalgültiger Grenzwerte zu empfehlen.

Die vertikale Verteilung von Arsen in den Böden ist das Ergebnis des spezifischen Elementverhaltens im Prozeß der Verwitterung und Bodenbildung.

Da der Arsen-Metabolismus in entscheidendem Maße von der Bindungsform des Elementes bestimmt wird, sollten weiterführende Untersuchungen auf die Arsen-Speciation im Boden konzentriert werden.

Literaturverzeichnis (Auswahl)

ADRIANO, D.C.: Trace elements in the terrestrial environment. - New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer Verlag, 1986. - 533 S.

AUBERT, H.; PINTA, M.: Trace Elements in Soils (Developments in Soil Science 7). - Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.

KÖNIG, N.; BACCHINI, P.; ULRICH, B.: Einfluß der natürlichen organischen Substanzen auf die Metallverteilung zwischen Boden und Bodenlösung in einem sauren Waldboden. - In: Z.Pflanzenernähr. Bodenk.. - Weinheim 149(1986)1. - S. 68 - 82.

PÄLCHEN, W.; RANK, G.; LANGE, H.; TISCHENDORF, G.: Regionale Clar-kewerte - Möglichkeiten und Grenzen ihrer Anwendung am Beispiel des Erzgebirges (DDR). - In: Chem.Erde. - Jena 47(1987)1/2. - S. 1 -17.

ROSE, A.W.; HAWKES, H.E.; WEBB, J.S.: Geochemistry in Mineral Exploration. - 2. Auflage. - London; New York; Toronto; Sydney; San Francisco: Academic Press, 1979. - 657 S.

Spurenelemente in der Umwelt (Reihe Umweltforschung) /Hrsg. H.-J. FIEDLER; H.-J. RÖSLER. - 1. Auflage. - Jena: VEB Gustav Fischer Verlag, 1987. - 278 S.

VOLAND, B.; METZNER, I.; BOMBACH, G.: Zur Selenverteilung in Böden der DDR. - In: Mengen- und Spurenelemente (Teil 1) / Hrsg. M. ANKE; C. BRÜCKNER; H. GÜRTLER; M. GRÜN. - Leipzig: Karl-Marx-Universität, 1987. - S. 1 - 10.

ZERNKE, B.: Geochemische und mineralogische Kriterien zur Prognose verdeckter Zinnlagerstätten. - Dissertation A Bergakademie Frei-berg. - Freiberg: 1990. - 116 S.