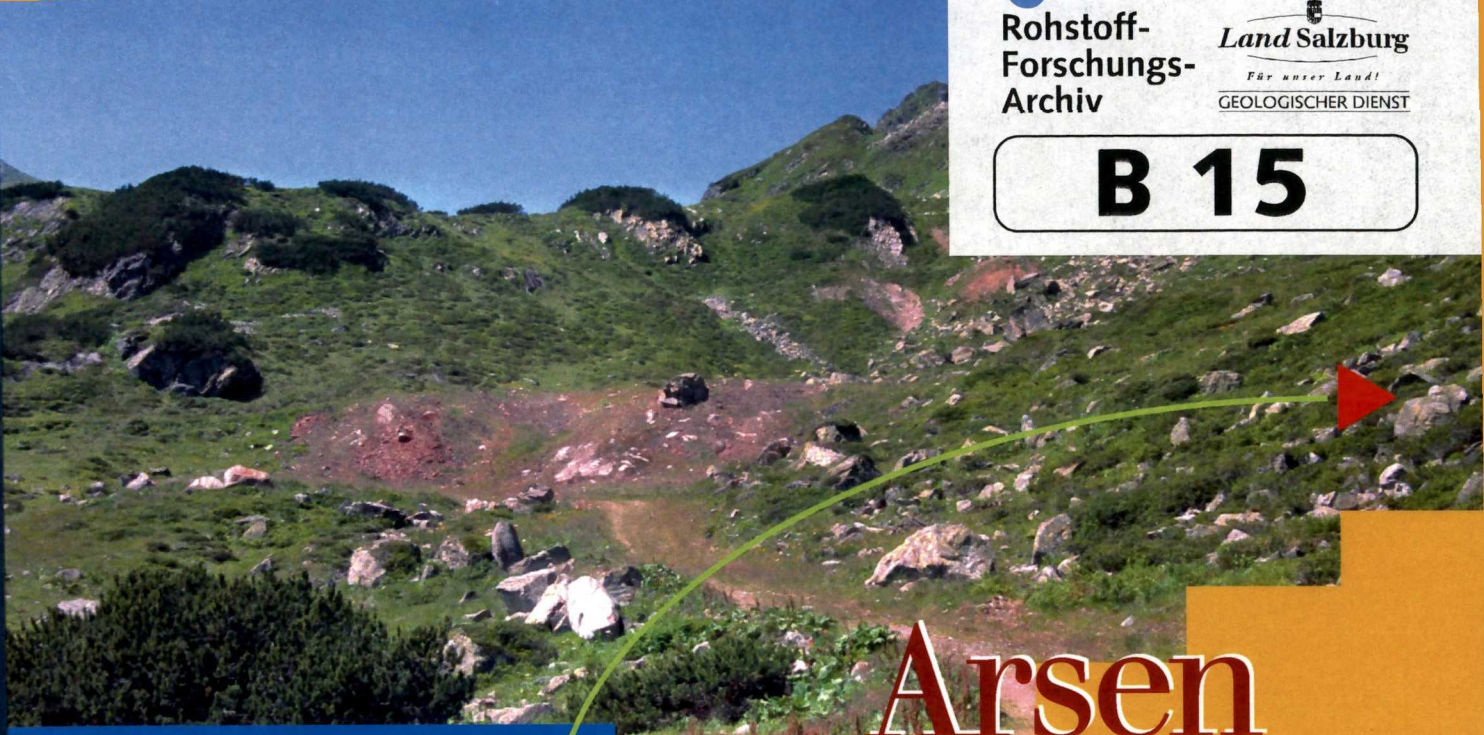




Arsen in Böden Österreichs



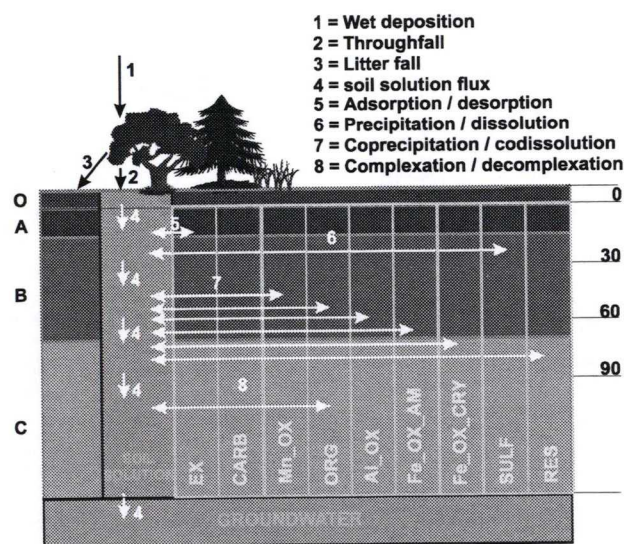
Forschungsprojekt der
Bund/Bundesländer-Kooperation

Impressum

Verleger: Land Salzburg
vertreten durch die Abteilung Land- und Forstwirtschaft
Für den Inhalt verantwortlich:
Institut für Bodenforschung der Universität für Bodenkultur
Gregor Mendelstr. 33, 1180 Wien
Gestaltung und Herstellung:
Grafik Land Salzburg und Hausdruckerei
Postfach 527, 5010 Salzburg



ENDBERICHT



WIEN, MAI 1998

Vorstand: O.Univ.Prof.Dipl.Ing.Dr.DDDr.h.c. Winfried E.H. Blum

ARBEITSGRUPPE UMWELTGEOCHEMIE

Ao.Univ.Prof. Dipl.Ing.Dr. Walter W. Wenzel (Leitung)

Dipl.Ing. Anton Brandstetter

Ing. Ewald Brauner

Friederike Jockwer

Dr. Enzo Lombi

Dipl.Ing. Ahmed Mushtaq

Natalie Kirchbaumer

Andrea Schnepf

Monika Tulipan

p.a. Hansjörg Unterfrauner

Dipl.Ing. Tanja Valersi

Helmut Wutte

unter Mitarbeit des

INSTITUT FÜR CHEMIE

DER UNIVERSITÄT FÜR BODENKULTUR

Vorstand: O.Univ.Prof. Dipl.Ing.Dr. Gerhard Stingeder

ARBEITSGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE

Univ.Prof. Dipl.Ing.Dr. Gerhard Stingeder (Leitung)

Dipl.Ing.Dr. Thomas Prohaska

und der

UNIVERSITY OF WASHINGTON, SEATTLE

QUATERNARY RESEARCH CENTER

Dr. Ronald S. Sletten

(Gastprofessor am Institut für Bodenforschung 1995 und 1996)

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	3
ZUSAMMENFASSUNG	4
1 EINLEITUNG UND PROJEKTDESIGN	6
2 GRUNDLAGENFORSCHUNG UND METHODISCHE ASPEKTE	9
2.1 Chemische Fraktionierung und Bindungsformen von Arsen in kontaminierten Böden	9
2.1.1. Sequentielle Extraktion von Arsen	9
2.1.2 Arsenverteilung und -fraktionierung in Kornfraktionen	12
2.1.3 Bindungsformen von Arsen in der Festphase kontaminierter Böden	18
2.2. Arsenreaktionen in kontaminierten Böden	23
2.2.1 Kinetik der Arsenfreisetzung	23
2.2.2 Kinetik und Reversibilität der Adsorption von As(III) und As(V)	25
2.2.3 Arsentransformationen in einem Mikrokosmenversuch	29
3 RISIKOANALYSE UND BODENMONITORING	34
3.1 Arsenverteilung und Mobilität in kontaminierten Böden Österreichs	34
3.2 Arsengehalte in Pflanzen	39
3.3 Arsenflüsse in kontaminierten Ökosystemen Österreichs	41
4 RICHTLINIEN FÜR DIE RISIKOANALYSE UND BEURTEILUNG AS-KONTAMINierter STANDORTE IN ÖSTERREICH	53
5 SCHLUßFOLGERUNGEN UND EMPFEHLUNGEN	66
6. LITERATUR	67

ZUSAMMENFASSUNG

Anomal hohe Arsenkonzentrationen in Bachsedimenten und Böden sind in den österreichischen Zentralalpen weit verbreitet. Die Arsengesamtgehalte überschreiten oft die Grenz- und Richtwerte der Klärschlammverordnungen der österreichischen Länder bzw. des Systems von Eikmann und Kloke. Nach letzterem bedürfen relativ große Gebiete der Risikoanalyse und daraus abzuleitender Sanierungsmaßnahmen.

Das vorliegende Projekt war der umfassenden Risikoanalyse arsenbelasteter Böden in den österreichischen Zentralalpen gewidmet, wobei der Schwerpunkt auf der Abschätzung des Risikos der Grundwasserbelastung über den Bodenpfad und eines Transfers von Arsen in die Vegetation lag.

In einem grundlagenorientierten Projektteil wurde die Spezierung und chemische Fraktionierung von Arsen in belasteten Böden untersucht. Wir entwickelten und optimierten eine Methode zur fünfstufigen sequentiellen Extraktion von Arsen aus Böden. Generell war Arsen hauptsächlich in den Ocalatfraktionen zu finden. Daraus ist zu schließen, daß Arsen in den untersuchten Böden vorwiegend an Eisenoxide gebunden ist. Durch Mikrosondenanalysen und ähnliche Verfahren konnte bestätigt werden, daß die bodenbürtigen Eisenoxide eine sehr effektive Senke für Arsen darstellen, unabhängig davon, ob es sich um geogene oder anthropogene Kontaminationen handelt. Selbst in Karbonatböden ist Arsen nicht mit Kalzit, sondern mit Eisenoxiden vergesellschaftet. Wie unsere Experimente zur Reaktionskinetik zeigen, nimmt die Bindung von Arsen an Eisenoxide mit zunehmender Reaktionsdauer zu, sodaß Sorptionsreaktionen in Böden zunehmend irreversibel werden. Generell werden sowohl Arsenat als auch Arsenit von Eisenoxiden stark fixiert.

Im Rahmen einer umfassenden Risikoanalyse an Standorten in Kärnten, Salzburg, Tirol und der Steiermark analysierten wir zahlreiche Böden auf ihre Arsengesamtgehalte sowie auf Arsen in Ammoniumoxalat-, Ammoniumphosphat-, Ammoniumsulfat-, und Ammoniumnitratextrakten. Unsere Ergebnisse zeigen, daß ammoniumsulfat-extrahierbares Arsen als potentiell mobile Phase erachtet werden kann. Multiple Regressions- und Korrelationsrechnungen ergaben, daß ammoniumsulfat-extrahierbares Arsen im wesentlichen vom Gesamtgehalt abhängig ist, während andere potentielle Einflußgrößen wie pH und Redoxpotential nicht oder nur von geringer Bedeutung sind.

Die Messung der Arsenflüsse an fünf ausgewählten Standorten ergab, daß Arseneinträge aus der Atmosphäre in kalkfreien, kontaminierten Böden durch Auswaschung in etwa ausgeglichen werden. Allerdings wird Arsen derzeit aus kontaminierten organischen Auflagehorizonten massiv in den Mineralboden eingewaschen, wo es jedoch sofort immobilisiert wird. Erhöhte Konzentrationen in benachbarten Oberflächengewässern sind demnach nicht auf Auswaschung aus den Böden, sondern eher auf Mobilisierungsprozesse im tieferen Untergrund bzw. in alten Bergwerksstollen zurückzuführen. Umgekehrt wird Arsen aus stark kontaminierten, karbonatführenden Böden stark ausgewaschen. Die Gewässerbelastung in deren Umgebung ist zumindest teilweise auf die Mobilisierung von Arsen in den Böden zurückzuführen.

Abgeleitet aus den Ergebnissen unserer grundlagenorientierten und angewandten Untersuchungen haben wir neue Grenzwerte für Arsen in Böden im Hinblick auf die Sicherung unserer Wasserressourcen entwickelt. Mit Hilfe einer engen Korrelation zwischen mit Lysimetern gewonnenen Lösungskonzentrationen von Arsen und Arsengesamtgehalten kann ein Grenzwert von 600 mg kg^{-1} Arsen (Gesamtgehalt) vorgeschlagen werden. Bei Arsengehalten im Unterboden, die diesen Grenzwert unterschreiten, kann davon ausgegangen werden, daß der österreichische Trinkwassergrenzwert von 30 µg L^{-1} nicht überschritten wird. Der entsprechende Grenzwert für ammoniumsulfat-extrahierbares Arsen liegt bei 1.8 mg kg^{-1} .

Eine detaillierte Bewertung des gesamten Datensatzes mit Hilfe dieser neu entwickelten Grenzwerte für den Gewässerschutz zeigt, daß diese zwar in 15 von insgesamt 38 untersuchten Böden irgendwo überschritten werden, dies aber nur in wenigen hochkontaminierten Karbonatböden auch für den jeweils untersten Horizont zutrifft. Wir folgern daraus, daß die Belastung von Gewässern mit Arsen nur an diesen wenigen, geogen belasteten Standorten über den Bodenpfad erfolgt bzw. dieser dazu beiträgt. Die Zahl von Standorten mit Risiko einer Gewässerbelastung über den Bodenpfad würde jedoch ansteigen, wenn der Trinkwassergrenzwert von derzeit 30 µg L^{-1} auf $2\text{-}10 \text{ µg L}^{-1}$

gesenkt würde. Eine derartige Absenkung wird in den U.S.A. derzeit intensiv diskutiert und wurde in Deutschland bereits vorgenommen.

Der Transfer von Arsen in die Vegetation ist normalerweise selbst an stark kontaminierten Standorten gering. Nur an wenigen Standorten wird der Futtermittelgrenzwert im Grünlandaufwuchs überschritten. Während die meisten der untersuchten Pflanzen Arsen von der Aufnahme ausschließen, verhalten sich Löwenzahn (*Taraxacum officinale*) und Wegericharten (*Plantago* sp.) als Indikatoren für Arsenbelastung, d.h. die Aufnahme steigt mit dem Arsengehalt im Boden.

Aufgrund unserer Ergebnisse empfehlen wir, lokale Trinkwasserbrunnen, bei denen der Trinkwassergrenzwert überschritten wird, aus der Nutzung zu nehmen. Darüber hinaus wäre eine Untersuchung des Transfers von Arsen in Fleisch- und Milchprodukte dort anzuraten, wo die Oberbodengehalte 1000 mg kg⁻¹ Gesamtarsen überschreiten. Aus diesen Untersuchungen wären dann eventuelle weitere Maßnahmen abzuleiten.

1 Einleitung und Projektdesign

Neue Erkenntnisse über die Toxizität von Arsen haben zuletzt zu vermehrtem Interesse an der Umweltchemie dieses Metalloids geführt (Smith et al., 1992).

Hintergrundwerte für Arsengesamtgehalte in Böden liegen üblicherweise unter 10 mg kg^{-1} (Adriano, 1986). Höhere Arsengehalte, die eine Gefährdung von Grundwasserreserven verursachen könnten, werden vor allem in Böden gefunden, die früher mit Pflanzenschutzmitteln auf Arsenbasis behandelt wurden, oder durch Arsenemissionen aus nahegelegenen Betrieben der chemischen oder metallverarbeitenden Industrie betroffen waren.

In den österreichischen Alpen ist eine Häufung von Arsenanomalien in Böden und Bachsedimenten geogener Natur sowie um historische Bergbaustandorte festzustellen (Abbildung 1.1; Thalmann et al., 1989; Sattler und Wenzel, 1993; Brandstetter et al., 1995). Die Arsengehalte in Böden und Gewässern überschreiten zum Teil die zulässigen Grenz- und Richtwerte (Abbildung 1.2), obwohl die Deposition von Arsen im vergangenen Jahrzehnt drastisch reduziert werden konnte (Schulte et al., 1995).

Für die verantwortlichen Behörden ergab sich daher die Notwendigkeit, die Risiken einer Arsenmobilisierung im Boden und des Transfers Richtung Grundwasser und Vegetation zu bewerten und gegebenenfalls Strategien zur Vermeidung von ökologischen Risiken zu entwickeln. Das Institut für Bodenforschung wurde daher im Herbst 1995 mit der Durchführung diesbezüglicher Untersuchungen beauftragt.

Das vorliegende Projekt wurde in einen Grundlagenteil und einen angewandten Teil gegliedert (Abb. 1.3).

Der Grundlagenteil war der Aufklärung von Bindungsformen durch direkte Bestimmungsmethoden und chemische Fraktionierung sowie der Kinetik der Arsenfreisetzung und -adsorption in kontaminierten Böden und Kornfraktionen gewidmet.

Weiters wurden in einem Mikrokosmenversuch Umwandlungsreaktionen von Arsen in verschiedene anorganische und organische Bindungsformen unter anaeroben und aeroben Bedingungen untersucht.

Im angewandten Teil des Projektes wurde die Arsenverteilung in Böden und Pflanzen an 38 Standorte belasteten Standorten in Kärnten, Steiermark, Salzburg und Tirol untersucht. An fünf Standorten wurde ein intensives Meßprogramm zur Erfassung und Bilanzierung der Arsenflüsse durchgeführt.

Durch die Verknüpfung der Ergebnisse von Grundlagen- und angewandter Forschung war es möglich, Richtlinien für die Risikoanalyse arsenkontaminierter Böden abzuleiten und auf die untersuchten Standorte anzuwenden.

Letztendlich wurden Empfehlungen für die weitere Vorgangsweise in den zuständigen Fachabteilungen der betroffenen Bundesländer ausgearbeitet.

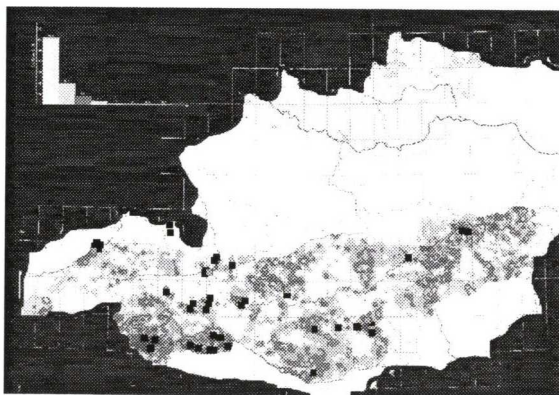


Abbildung 1.1 Arsenverteilung in den Bachsedimenten nach Thalmann et al., 1989.

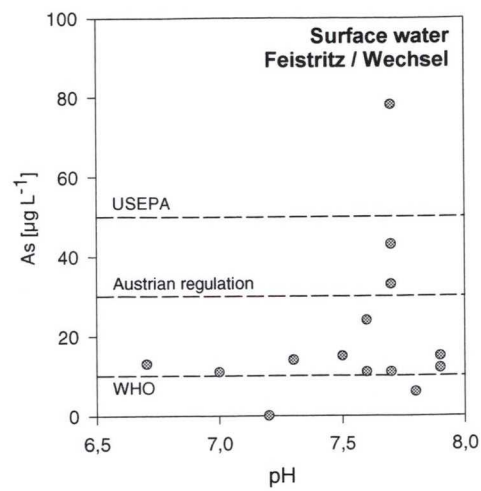


Abbildung 1.2. Arsenkonzentrationen in Bachwässern einer Arsenanomalie in Niederösterreich in Abhängigkeit des pH-Wertes (Brandstetter et al., 1995). Zum Vergleich sind die grenz- und Richtwerte der WHO, Österreichs und der USA eingezeichnet.

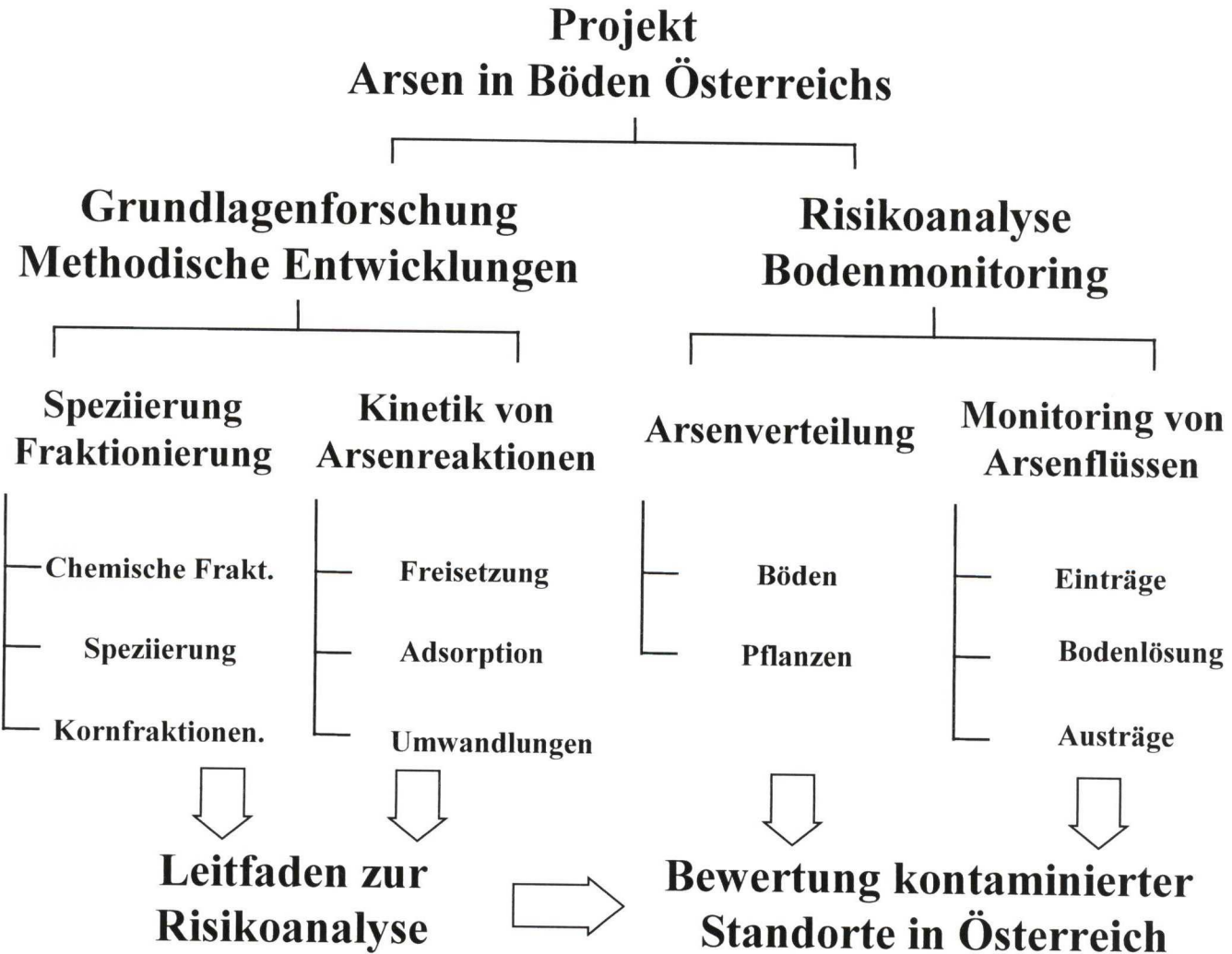


Abbildung 1.3 Projektstruktur

2 Grundlagenforschung und methodische Aspekte

2.1 Chemische Fraktionierung und Bindungsformen von Arsen in kontaminierten Böden

2.1.1. Sequentielle Extraktion von Arsen

Voruntersuchungen

In Tabelle 2.1.2.2.2 (vgl. Abschnitt 2.1.2.2) wird ein vorläufiges Schema zur chemischen Fraktionierung von Arsen (SEP) an Kornfraktionen kontaminierter Böden beschrieben. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchung zeigen, daß mit 1 M NH_4NO_3 selbst aus stark kontaminierten Böden nur geringe, meist unter der Nachweisgrenze der AAS liegende Arsenmengen extrahiert werden. NH_4NO_3 extrahiert offensichtlich nur einen Teil des mit 0.05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ löslichen Arsenpools, was auch durch Faktoranalysen statistisch belegt werden konnte (vgl. Abschnitt 2.1.2).

Die in Abschnitt 2.1.2.3 präsentierten Ergebnisse zeigen, daß NH_4F und $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ im allgemeinen nur geringe Arsenmengen zu extrahieren vermögen. Mit diesen Extraktionsmittel können Alumosilikate geringen Ordnungsgrades bzw. Manganoxide gelöst werden. Da die Böden der vorliegenden Studie nur geringe Mengen dieser Minerale enthalten, wurde in der endgültigen Version der SEP auf diese beiden Extraktionsmittel verzichtet. Für Böden, die größere Mengen an diesen Mineralen enthalten, könnte die Verwendung dieser Extraktionsschritte jedoch zusätzliche Informationen liefern.

Chang und Jackson (1957) verwendeten NaOH um Phosphor von Eisenoxiden zu desorbieren. Die chemische Verwandtschaft von P und As veranlaßte uns, die Eignung von NH_4OH und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zur Extraktion von spezifisch adsorbiertem Arsen zu vergleichen. NH_4OH wurde anstelle von NaOH verwendet, um Konsistenz mit den übrigen Extraktionsmitteln der SEP sowie bessere Vergleichbarkeit mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zu gewährleisten. Ein deutlicher Anstieg des pH bei Extraktion mit NH_4OH läßt die teilweise Lösung von Metalloxiden und Alumosilikaten geringen Ordnungsgrades erwarten (Tabelle 2.1.1.1).

Dies wurde durch hohe Konzentrationen von Fe und Al in den NH_4OH -Extrakten klar bestätigt (Abbildung 2.1.1.1). Stark basische Extraktionsmittel wie NH_4OH und NaOH lösen somit nicht nur spezifisch adsorbiertes, sondern auch in Oxiden und Allophanen gebundenes As. Daher entschieden wir uns für $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zur Extraktion von spezifisch adsorbiertem Arsen. Dieses Extraktionsmittel verursacht nur geringe Änderungen des pH im Vergleich zu pH(0.01 M CaCl_2) (Tabelle 2.1.1.1) und löst somit auch nur vernachlässigbar geringe Mengen an Al und Fe (Abbildung 2.1.1.1).

Optimierung der Konzentration von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Zur Bestimmung der optimalen Stärke der Extraktionsmittel wurden drei Böden mit fünf verschiedene Konzentrationen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zwischen 0.01 und 0.5 M 24 h extrahiert. Abbildung 2.1.1.2 macht deutlich, daß die extrahierbare Arsenmenge mit der Konzentration von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ deutlich ansteigt, während sich bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nur geringe Unterschiede in der Arsenausbeute ergeben.

Diese Ergebnisse können dahingehend interpretiert werden, daß unspezifisch adsorbiertes As unabhängig von der gewählten Konzentration des Extraktionsmittels mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weitgehend vollständig und selektiv extrahiert werden kann. Im Gegensatz dazu ist die Extraktion des spezifisch adsorbierten Arsens mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ selbst bei der höchsten untersuchten Konzentration (0.5 M) nicht vollständig.

Für beide Extraktionsschritte wurde letztlich eine Konzentration von 0.05 M gewählt. Diese Entscheidung erlaubt auch bei Verwendung von AAS die Extraktion detektierbarer Arsenmengen und vermeidet analytische Probleme wie z.B. Matrixeffekte während des Meßvorganges.

Tabelle 2.1.1.1: pH-Wert-Änderung durch die Extraktion mit NH_4OH und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (beide 0.05 M).

Soil / Boden	pH in CaCl_2	pH in NH_4OH	pH in $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
960154	4.45	10.49	5.08
960157	6.77	10.82	5.34
960159	6.48	10.93	5.36
960165	5.71	10.67	5.23
960170	4.36	10.37	4.76

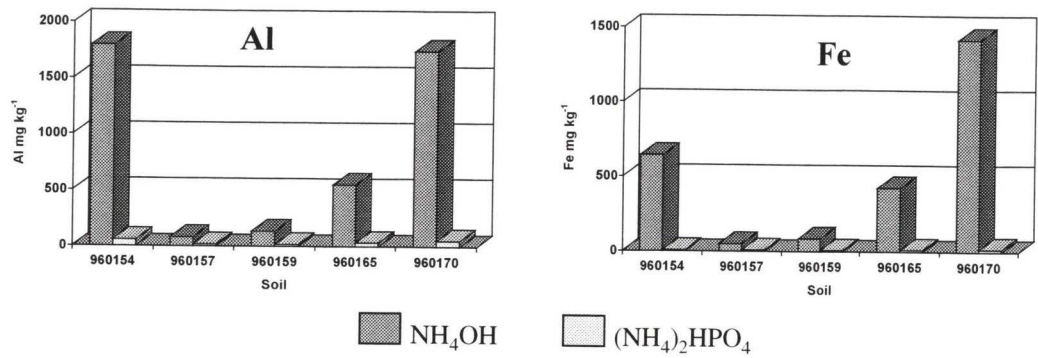


Abbildung 2.1.1.1. Al and Fe im NH_4OH - und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - Extrakt (beide 0.05 M).

Optimierung der Extraktionsdauer für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Fünf Böden wurden über 11 unterschiedlich lange Perioden (30 Minuten bis 24 Stunden) mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ extrahiert. Abbildung 2.1.1.3 zeigt, daß bei $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wesentlich rascher ein Gleichgewicht erreicht wird. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Extraktionszeiten von 4 h für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und von 16 h für $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ gewählt. Eine Periode von 16 Stunden ist optimal für eine Extraktion über Nacht.

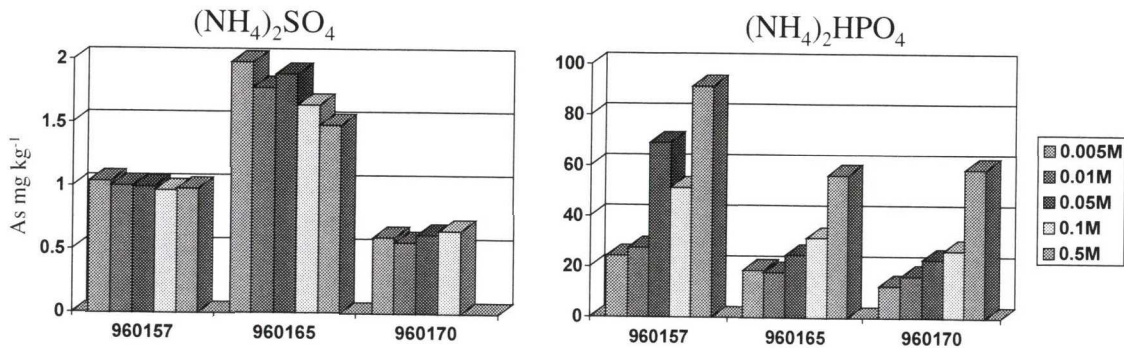


Abbildung 2.1.1.2. Einfluß der Konzentration von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ auf die Arsenfreisetzung in drei Böden.

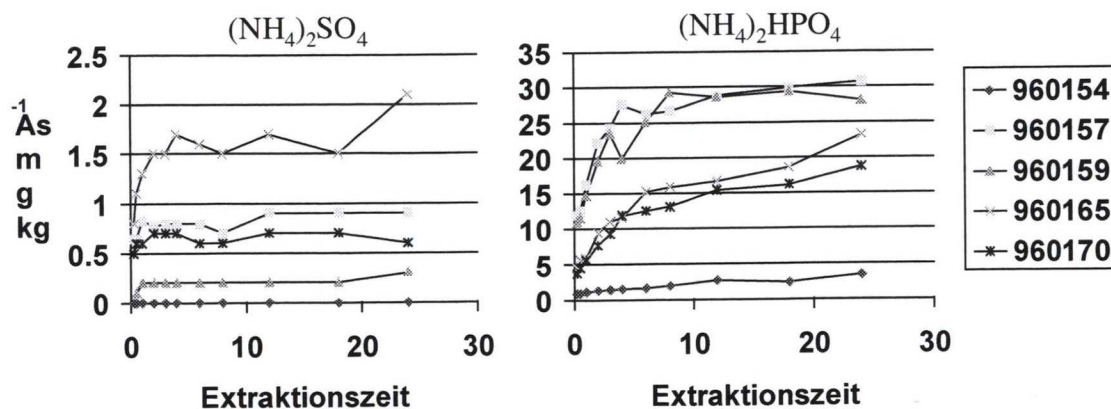


Abbildung 2.1.1.3. Einfluß der Extraktionszeit von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ auf die Arsenfreisetzung in drei Böden.

Optimierte Version der sequentiellen Extraktion für Arsen

Aufbauend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Abschnitte, präsentieren wir ein optimiertes Schema zur sequentiellen Extraktion von Arsen aus kontaminierten Böden (Tabelle 2.1.1.2). Dieses straff gehaltene, auf die wesentlichen Fraktionen abzielende Verfahren wurde an 24 österreichischen Böden, die eine große Bandbreite an Eigenschaften und im Kontaminationsgrad repräsentieren, nochmals überprüft. Jede Extraktion wurde in Doppelbestimmung durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Tabelle 2.1.1.3 zusammengefaßt, Details sind der Tabelle im Anhang zu entnehmen. Ein Großteil des Arsens ist mit den beiden Oxalatfraktionen extrahierbar und somit vor allem in amorphen und kristallinen Eisenoxiden gebunden. Mit $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sind im Mittel ca. 10% des Gesamtarsens zu extrahieren. Obwohl die Extraktion nicht vollständig ist (vgl. weiter oben), kann sie als relatives Maß für spezifisch gebundenes Arsen betrachtet werden. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ löst im allgemeinen nur geringe Arsenmengen, die jedoch von größter Relevanz in Bezug auf Umweltschutz und Risikoanalyse sind. Unsere Experimente unterstreichen, daß diese Fraktion dem austauschbar gebundenen bzw. unspezifisch adsorbierten Arsenpool im Boden entspricht. Die Arsenmengen in der Residualfraktion sind im allgemeinen gering. Vergleiche zwischen den Wiederholungen belegen, daß die Reproduzierbarkeit der einzelnen Extraktionsschritte sehr gut ist.

Tabelle 2.1.1.2 Methode zur sequentiellen Extraktion von As aus Böden

1 g Boden in einen 50 ml Zentrifugenbecher füllen	
1. <u>$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ für die austauschbare Fraktion</u>	
Extrakt: 25 ml 0.05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
Extraktionsbedingungen: 4 h bei 20°C schütteln	
(mod. Saeki and Matsumoto, 1994)	
2. <u>$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ für die spezifisch adsorbierte Fraktion</u>	
Extrakt: 0.05 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	
Extraktionsbedingungen: 16 h bei 20°C schütteln	
(mod. Saeki and Matsumoto, 1994)	
3. <u>NH_4-Oxalat für die an amorphe Fe-Oxide gebundene Fraktion:</u>	
Extrakt: 25 ml 0.2 M NH_4 -Oxalat pH 3.25	
(0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{Oxalat H}_2\text{O}$ + 0.2 M Oxalsäure 2 H_2O , pH Einstellung mit verdünnter NH_3 -Lösung)	
Extraktionsbedingungen: 4 h im Dunkeln schütteln.	
Waschschritt:	
Waschlösung: 12.5 ml 0.2 M NH_4 -Oxalat, pH 3.25	
Waschbedingungen: 10 Minuten im Dunkeln schütteln.	
(Zeien and Brümmer, 1989)	
4. <u>NH_4-Oxalat/Ascorbinsäure für an kristalline Fe-Oxide gebundene Fraktion</u>	

Extrakt: 25 ml 0.2 M NH_4 -Oxalat + 0.1 M Ascorbinsäure, pH 3.25
(0.1 M Ascorbinsäure + 0.2 M $(\text{NH}_4)_2$ Oxalat H_2O + 0.2 M Oxalsäure 2 H_2O , pH Einstellung mit verdünnter NH_3 -Lösung)

Extraktionsbedingungen: 30 Minuten bei Licht im Wasserbad (96°)

Waschschritt:

Waschlösung: 12.5 ml 0.2 M NH_4 -Oxalat, pH 3.25

Waschbedingungen: 10 Minuten im Dunklen schütteln
(Zeien and Brümmer, 1989)

5. Säureaufschluß für die Residualfraktion

Extrakt: HNO_3 + H_2O_2

Extraktionsbedingungen: Mikrowellenaufschluß in geschlossenem System

Tabelle 2.1.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der SEP an 24 Böden (Angabe in mg kg^{-1})

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Oxalat	Oxalat/Asc.s.	Residual	Summe
Mittelwert	1.81	57.5	190.2	193.0	84.9	527.4
Median	0.71	28.7	118.8	63.5	30.2	222.3
Max.	11.13	179.9	695.6	763.4	343.8	
Min.	0.02	3.1	17.7	8.7	2.3	
% d. Gesamtgehaltes	0.34	10.9	36.1	36.6	16.1	100.0

2.1.2 Arsenverteilung und -fraktionierung in Kornfraktionen

2.1.2.1 Einleitung

Die Mobilität und Toxizität von As im Hinblick auf Pflanzen wird in Böden von Sesquioxiden und Tonmineralen beeinflusst (Holm et al., 1979; Frost and Griffin, 1977; Leckie et al., 1980; Galba, 1972). Die Eisen- und Aluminiumoxide sind im Boden meist mit den Tonmineralen vergesellschaftet und somit unterschiedlich auf Korngrößen verteilt (Wauchope, 1975). Verschiedene Autoren fanden positive Korrelationen zwischen As- und Tonkonzentrationen in Böden (Yang, 1983; Shen et al., 1983). Sandige sowie Si- und Al-reiche Böden enthalten hingegen wenig Arsen (Koyama, 1975; Shen et al., 1983). In Gebieten mit gleichem Ausgangsmaterial können die As-Hintergrundwerte deshalb von der Textur des Bodens beeinflusst werden (Huang, 1994). Außerdem dürfte die As-Toxizität in Böden mit hohem Feinanteil weniger ausgeprägt sein (Jacobs and Keeny, 1970; Woolson et al., 1973).

Unterschiedliche Oxid- und Tonmineral-mengen in den Kornfraktionen lassen auch eine diesbezügliche Abhängigkeit für Arsen erwarten. Viele Eigenschaften werden von Oberflächenphänomenen an der Grenzfläche zwischen Bodenfest- und Flüssigphase kontrolliert. Die Oberfläche nimmt in der Richtung Sand < Schluff < Ton zu.

Dieser Untersuchungsteil ist der Beziehung zwischen der As-Verteilung in den Kornfraktionen und deren mineralogisch-chemischen Zusammensetzung gewidmet. Mittels einer sequentiellen Extraktion wurde die chemische Fraktionierung von As in den Kornfraktionen Sand, Schluff und Ton untersucht.

2.1.2.2 Material und Methoden

Es wurden Bodenproben aus sechs Horizonten mit As-Gesamtgehalten zwischen 214 und 1900 mg kg^{-1} (Tabelle 2.1.2.2.1) ausgewählt. Arsen ist sowohl geogenen als auch anthropogenen Ursprungs.

Die Proben wurden luftgetrocknet und auf < 2mm gesiebt.

Tabelle 2.1.2.2.1 Bodeneigenschaften

Probe	Standort und Bodentyp	Horizont	PH (CaCl ₂)	Total As (mg/kg)
951002	Mitterberg (Salzburg) Eutric Cambisol	Bw1	5.62	1520
951003	Mitterberg (Salzburg) Eutric Cambisol	Bw2	6.67	655
960057	Lungau (Salzburg) Eutric Cambisol	Bw2	3.39	214
960065	Brixlegg (Tirol) Dystric Cambisol	B1	3.98	581
960144	Kliening (Kärnten) Eutric Cambisol	Bw	4.22	335
960149	Lavantal (Kärnten) Calcaric Cambisol	Bw	7.3	1900

Auftrennung der Korngrößen

Die Korngrößenaufteilung wurde nach Genrich und Bremner (1974) durchgeführt. Die Größenklassen sind Feinsand (200-63µm), Schluff (63-2 µm) und Ton (< 2 µm).

Sedigraphanalysen zeigen einen Anteil von 3-5 % Ton in der Schluffraktion, was auf die Probenbehandlung mit Calgonlösung (0,05 %) und die Ultraschallbehandlung vor der Analyse zurückzuführen sein dürfte, da durch Ultraschall Mikroaggregate dispergiert werden können.

Mineralogische und chemische Zusammensetzung

Die Gesamtmineralzusammensetzung wurde mittels Röntgendiffraktometrie (Philips PW 1130) bestimmt. In der Tonfraktion wurden die Tonminerale bestimmt. Dabei wurde die Tonsuspension auf poröse Keramikplättchen aufgebracht. Die Tonminerale wurden nach Riedmüller (1978) identifiziert und nach der Methode von Johns et al. (1954) semiquantitativ ausgewertet.

Der Gesamtkohlenstoffgehalt in den Kornfraktionen wurde mit einem CNS-Total Analyzer (Carlo Erber) bestimmt. Der organische Kohlenstoff wurde nach Vorbehandlung mit 0,2 M HCl gemessen. Karbonat ergibt sich aus der Differenz.

Die annähernden Arsengesamtgehalte der Kornfraktionen wurden nach einem Mikro-wellenaufschluß in HNO₃/H₂O₂ bestimmt.

Sequentielle Extraktion von Arsen

Ein sequentielles Extraktionsverfahren (Tabelle 2.1.2.2.2) wurde zur Bestimmung der chemischen As-Fraktionierung in den Kornfraktionen angewandt. Das Verhältnis von Lösung zu Boden war 25 mL g⁻¹.

Analytik

In den Bodenextrakten wurden neben As (AAS-Perkin Elmer 2000 gekoppelt mit FIMS-400) die Konzentrationen von Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Si (ICP-OES, Zeiss Plasmaquant PQ 110) und DOC (UV-254 nm, Brandstetter et al., 1996) bestimmt.

Die Kornfraktionen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop, gekoppelt mit Elementaranalyse mittels Wellenlängen-dispersiver Spektroskopie untersucht.

Faktoranalysen und Klusteranalysen wurden mit dem Softwarepaket Statistica® (version 4.2 for Windows®) durchgeführt um die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für As zu beurteilen.

Tabelle 2.1.2.2.2 Sequentielles Extraktionsschema für Arsen an den Kornfraktionen

Stufe	Behandlung	Fraktion
1	1 M NH_4NO_3 - 24 Stunden schütteln	Austauschbar
2	0.001 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 24 Stunden schütteln	spezifisch adsorbiert I
3	0.05 M $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ - 24 Stunden schütteln	spezifisch adsorbiert II
4	0.5 M NH_4F pH 7.0 - 1 Stunde schütteln	an Al gebunden
5	0.1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 1M NH_4OAc - pH 6.0 - 30 min sch., 2 x waschen: 0.2 M NH_4 -oxalate - 10 min. sch.	an Mn-Oxide gebunden
6	0.2 M NH_4 -oxalate pH 3.25 - 4 Stunden im dunkeln Schütteln, waschen: 0.2 M NH_4 -oxalate - 10 min.schütteln	an amorphe Eisenoxide gebunden
7	0.2 M NH_4 -oxalate + 0.1 M Ascorbic ac. - pH 3.25 30 min. im Wasserbad bei 96°C schütteln, waschen: 0.2 M NH_4 -oxalate - 10 min. schütteln	an kristalline Eisenoxide gebunden
8	HNO_3 - H_2O_2 Mikrowellenaufschluß	Residual

2.1.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Texturale, mineralogische und chemische Zusammensetzung

Die Bodenproben enthalten beträchtliche Mengen an Sand und Schluff (Tabelle 2.1.2.3.1). Die Textur aller Proben ist sandiger bzw. schluffiger Lehm.

Schichtsilikate und Quarz sind die dominierenden Minerale der meisten Böden (Tabelle 2.1.2.3.2). Der Anteil an Quarz nimmt von der Sand- zur Schlufffraktion ab während die Schichtsilikate zunehmen. Der Boden 960065 enthält >70 % Feldspat und die Sandfraktion von 960149 wird von Kalzit (66 %) und Dolomit (12 %) dominiert.

Das verbreitetste Tonmineral ist Illit. Vermiculit, Kaolinit und Chlorit kommen in manchen Proben signifikant vor (Tabelle 2.1.2.3.2).

Die Präsenz von Illit und Vermiculit in Böden die viel Glimmer enthalten deutet darauf, daß diese Böden aus glimmerreichen Ausgangsmaterial entstanden sind.

Tabelle 2.1.2.3.1 Korngrößenverteilung

Fraktion	Korngröße	951002	951003	960057	960065	960144	960149
Sand	2mm-63 μ	69.85	37.13	52.23	17.95	67.82	44.95
Schluff	63 μ -2 μ	28.59	56.32	35.29	76.06	30.58	43.09
Ton	<2 μ	1.56	6.55	12.48	5.99	1.60	11.96

Tabelle 2.1.2.3.2 Mineraluntersuchungen

Gesamtminerale (Semiquantitative Analyse, Daten in %)							
Probe	Chlor.	Plag.	Dol.	Layer sil.	Quarz	Feld.	Calcit
951002 Sand	n.d.	n.d.	n.d.	56	41	3	n.d.
951002 Schluff	n.d.	n.d.	n.d.	67	30	3	n.d.
951003 Sand	n.d.	n.d.	n.d.	57	40	2	trace
951003 Schluff	n.d.	n.d.	n.d.	73	23	3	trace
960057 Sand	6	n.d.	n.d.	39	39	16	n.d.
960057 Schluff	trace	n.d.	n.d.	69	14	16	n.d.
960065 Sand	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	27	72	n.d.
960065 Schluff	n.d.	trace	n.d.	trace	25	74	n.d.
960144 Sand	n.d.	trace	n.d.	43	30	26	n.d.
960144 Schluff	n.d.	trace	n.d.	58	23	18	n.d.
960149 Sand	n.d.	n.d.	12	trace	16	5	66
960149 Schluff	trace	n.d.	n.d.	78	11	9	trace
Tonminerale (Semiquantitative Analyse, Daten in %)							
Probe	Kaolinit	Illit (Mica)	Chlorit	Montmorillonit	Vermiculit		
951002 Ton	n.d.	95	trace	n.d.	n.d.		
951003 Ton	n.d.	95	trace	n.d.	n.d.		
960057 Ton	14	16	24	n.d.	46		
960065 Ton*	n.d.	n.d.	90	n.d.	n.d.		
960144 Ton*	20	70	n.d.	n.d.	n.d.		
960149 Ton*	49	21	n.d.	10	10		

n.d. Nicht detektierbar

trace in Spuren

* Zwischenschichttonminerale vorhanden (5-10%)

Layer sil. .. Schichtsilikat

Die Gehalte an organischem und anorganischem Kohlenstoff sind in Tabelle 2.1.2.3.3 dargestellt und zeigen daß Karbonat nur in der Probe 960149 vorkommt.

Der Anteil an organischem Kohlenstoff und As nehmen von der Sand- über die Schluff- zur Tonfraktion stark zu (Tabelle 2.1.2.3.3). Deshalb hat die Tonfraktion, trotz ihren geringen Anteils wesentlichen Einfluß auf den Kohlenstoff- und As-Gehalt des Gesamtbodens. Der hohe Anteil an Oxiden und Tonmineralen in der Tonfraktion erklärt die As-Verteilung in den verschiedenen Kornfraktionen. Sowohl Oxidoberflächen als auch die Enden der Tonminerale sind bei pH kleiner 7 positiv geladen und können somit mit dem normalerweise in Böden anionisch geladenem Arsen Bindungen eingehen.

Tabelle 2.1.2.3.3 Gesamt-Kohlenstoff und Arsen in den Kornfraktionen

Probe	Fraktion %	Gesamt C%	Anorg. C%	Org. %	Org. C % bzgl. Gesamtboden	As mg/kg	As % bzgl. Gesamtboden	
951002	Sand	69.85	0.59	-	0.59	40.6	559	37.5
	Schluff	28.59	1.79	-	1.79	50.4	2002	55.0
	Ton	1.56	5.85	-	5.85	9.0	4935	7.5
951003	Sand	37.13	0.46	-	0.46	14.3	317	16.2
	Schluff	56.32	1.42	-	1.42	67.0	800	61.9
	Ton	6.55	3.41	-	3.41	18.7	2431	21.9
960057	Sand	52.23	0.80	-	0.80	17.0	70	14.1
	Schluff	35.29	2.18	-	2.18	31.3	170	23.4
	Ton	12.48	10.19	-	10.19	51.7	1288	62.5
960065	Sand	17.95	4.67	-	4.67	35.3	814	23.2
	Schluff	76.06	1.6	-	1.6	51.3	495	59.9
	Ton	5.99	5.64	-	5.64	13.4	1774	16.9
960144	Sand	67.82	0.65	-	0.65	33.5	250	48.3
	Schluff	30.58	2.53	-	2.53	58.8	529	46.3
	Ton	1.60	6.32	-	6.32	7.7	1196	5.4
960149	Sand	44.95	5.61	4.39	1.22	23.7	818	19.2
	Schluff	43.09	3.83	0.69	3.14	58.6	2367	53.3
	Ton	11.96	3.63	0.21	3.42	17.7	4400	27.5

Sequentielle Extraktion von Arsen in Kornfraktionen

Die sequentiell extrahierbaren Arsenmengen sind in Tabelle 2.1.2.3.4 dargestellt. Die größten Mengen konnten mit den Stufen 6 und 7, welche amorphe und kristalline Eisenoxide angreifen, extrahiert werden.

Mit den beiden ersten Extraktionen konnte aus der Sand- und Schlufffraktion mehr As gelöst werden als aus Tonfraktion. Umgekehrt wurde mit allen anderen Lösungsmitteln mehr Arsen aus der Tonfraktion extrahiert.

Nitrat- und Sulfationen können mit As um unspezifische oder schwache Austauschplätze konkurrieren. Deshalb ist ihre Austauschstärke in der oxid- und tonmineralreichen Tonfraktion vergleichsweise gering. Phosphat ist aufgrund seines dem Arsenat ähnlichen Chemismus ein effektiveres Extraktionsmittel für Arsen als Nitrat oder Sulfat (Galba and Polacek, 1973). Arsen und Phosphat können um Adsorptionsplätze an Eisenoxiden konkurrieren, wobei Phosphat, aufgrund seines Ionenradius, stärker an Fe-Oxide adsorbiert wird.

Eine Faktoranalyse mit den Daten der sequentiellen Extraktion von As zeigt, daß 74 % der Gesamtvarianz mit nur 2 Faktoren erklärt werden können. Im Faktor 1 sind die Stufen 3, 4, 5, 6 und 7 der sequentiellen Extraktion zusammengefaßt, während Faktor 2 der Extraktion mit Nitrat und Sulfat entspricht. Faktor 1 entspricht somit starken, Faktor 2 schwachen Extraktionsmitteln. Ordnet man die Ergebnisse der Faktoranalyse den verschiedenen Kornfraktionen zu, wird klar ersichtlich, daß die beiden Faktoren unterschiedlich gerichtet sind.

Tabelle 2.1.2.3.4 Mit der sequentiellen Extraktion lösbares Arsen für die Kornklassen der Böden ($\mu\text{g As} / \text{g Boden}$). Die Zahlen in () sind der relative Anteil einer Fraktion.

Probe Sample		NH ₄ NO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₄ F	NH ₂ OH-HCl + NH ₄ OAc	NH ₄ -oxalate	NH ₄ -oxalate +asc. S.	Residual Residual
951002	Sand	0.84 (<1)	7.29 (1.0)	69.60 (9.6)	15.07 (2.1)	12.81 (1.7)	483.75 (67.4)	127.87 (16.8)	3.34 (<1)
	Schluff	1.37 (<1)	6.47 (<1)	151.86 (7.6)	38.65 (1.9)	26.89 (1.3)	1368.75 (68.5)	396.25 (19.8)	7.00 (<1)
	Ton	1.60 (<1)	5.33 (<1)	438.75 (8.5)	86.25 (1.7)	82.76 (1.6)	3412.5 (66.5)	968.36 (18.9)	135.27 (2.6)
951003	Sand	4.55 (1.3)	2.77 (<1)	51.51 (14.8)	14.79 (4.2)	4.92 (1.4)	146.25 (42.1)	120.18 (34.6)	2.47 (<1)
	Schluff	1.27 (<1)	3.58 (<1)	151.52 (16.5)	35.26 (3.8)	9.31 (1.0)	419.14 (45.6)	289.34 (31.5)	8.87 (<1)
	Ton	1.12 (<1)	2.72 (<1)	472.42 (19.5)	67.82 (2.8)	27.64 (1.1)	1018.17 (42.0)	772.50 (31.9)	61.76 (2.5)
960057	Sand	≤ 0.25	0.26 (<1)	5.72 (6.2)	2.75 (2.9)	1.46 (1.6)	65.03 (70.3)	16.78 (18,1)	0.56 (<1)
	Schluff	≤ 0.25	≤ 0.25	10.17 (5.2)	10.41 (5.3)	3.79 (1.9)	122.17 (62.6)	46.71 (23.9)	1.88 (<1)
	Ton	≤ 0.25	≤ 0.25	98.82 (5.6)	73.75 (4.2)	14.76 (<1)	807.49 (45.5)	491.32 (27.7)	286.62 (16.2)
960144	Sand	≤ 0.12 -	0.13 (<1)	6.30 (1.7)	1.24 (<1)	0.99 (<1)	68.41 (18.9)	281.52 (77.8)	3.28 (<1)
	Schluff	≤ 0.12 -	≤ 0.12 -	14.80 (2.5)	3.51 (<1)	2.47 (<1)	150.94 (25.3)	416.93 (70.0)	6.30 (1.0)
	Ton	0.13 (<1)	0.13 (<1)	35.25 (3.2)	12.83 (1.1)	5.85 (<1)	337.26 (30.4)	680.95 (61.2)	35.34 (3.2)
960149	Sand	4.39 (<1)	3.90 (<1)	51.80 (5.8)	11.72 (1.3)	4.70 (<1)	399.34 (45.0)	392.46 (44.2)	19.74 (2.2)
	Schluff	4.88 (<1)	7.00 (<1)	202.04 (7.1)	73.47 (2.6)	33.83 (1.2)	1028.57 (36.0)	1368.75 (47.9)	136.00 (4.8)
	Ton	3.26 (<1)	7.81 (<1)	430.45 (10.2)	112.22 (2.7)	46.49 (1.1)	1537.50 (36.6)	1825.00 (43.4)	239.40 (5.7)
960065	Sand	1.60 (<1)	4.79 (<1)	233.00 (28.6)	96.05 (11.0)	30.41 (3.5)	368.16 (42.1)	132.72 (15.2)	7.25 (<1)
	Schluff	2.08 (<1)	3.72 (<1)	107.25 (22.2)	29.26 (6.1)	13.08 (2.7)	195.42 (40.4)	97.5 (20.2)	9.45 (1.9)
	Ton	1.39 (<1)	1.40 (<1)	470.95 (18.5)	174.87 (6.8)	50.80 (2.0)	1120.03 (44.1)	701.31 (27.6)	21.26 (1.2)

Schlußbetrachtung

Die Extraktionsmittel der sequentiellen Extraktion können in 2 Gruppen geteilt werden: Nitrat und Sulfat extrahieren schwach gebundenes As, während die übrigen Extrakte spezifisch sorbiertes $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ oder stärker gebundenes As extrahieren. Die zweite Gruppe ist signifikant mit den Gesamtarsengehalten in den Fraktionen korreliert, während dies für die schwächeren nicht zutrifft.

Die effektivsten Extraktionsmittel für As sind Phosphat und Oxalat. Da diese v.a. mit Eisenoxiden reagieren, ist es wahrscheinlich, daß die As-Verteilung und -Mobilität in Böden stark durch Fe-Oxide kontrolliert wird.

Die höchsten As-Konzentrationen wurden in der Tonfraktion gefunden. Da die untersuchten Böden nur wenig Ton und viel Schluff enthalten, befindet sich die größte As-Menge in der Schlufffraktion.

In der Sandfraktion scheint As am wenigsten stark gebunden. Deshalb könnte diese Fraktion wichtig für die kurzfristige Mobilisierbarkeit von Arsen in Böden sein.

2.1.3 Bindungsformen von Arsen in der Festphase kontaminierter Böden

Einleitung

Der Einsatz von Mikrosonden stellt einen modernen Ansatz zur in-situ-Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mikroskopisch kleiner Bodenteilchen dar. Hierbei werden elektronenmikroskopische mit röntgens-pektroskopischen Methoden kombiniert. Bei der Mikrosondenanalyse werden Bodenteilchen mit Elektronenstrahlen beschossen, wodurch Elektronen aus inneren Schalen chemischer Elemente entfernt werden. Dadurch kommt es zu einem Übergang von Elektronen höheren Energieniveaus aus äußeren in innere Schalen und somit zur Freisetzung von Röntgenphotonen mit einer Energie, die der Energiedifferenz zwischen den beiden Schalen entspricht. Die emittierte Wellenlänge ist charakteristisch für die verschiedenen chemischen Elemente (Sawhney, 1986). Üblicherweise werden zwei verschiedene Arten von Röntgenstrahlen-Detektoren verwendet: wellenlängendispersive (WDS) und energiedispersive Systeme (EDS). Jene Elektronen, die die Probe nicht durchdringen, werden gestreut und können zur Erzeugung von Bildern der betrachteten Teilchen über einen Rasterelektronendetektor (BSE) genutzt werden. Partikel, die aus Elementen mit hoher Atommasse zusammengesetzt sind, erscheinen heller, da sie eine größere Zahl von Elektronen reflektieren.

Material und Methoden

Feinboden- sowie Sand- Schluff- und Tonfraktionen verschiedener Böden wurden mittels Mikrosonden untersucht. Die Kornfraktionierung wurde nach Genrich und Bremner (1974) durchgeführt. Die Korngrößen waren wie folgt definiert: Sand (2000 - 63 µm), Schluff (63 - 2 µm) und Ton (< 2µm). Wesentliche Eigenschaften der untersuchten Böden sind in Tabelle 2.1.3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.1.3.1 Untersuchte Böden (As in mg kg⁻¹).

Probe	Standort	Bodentyp/Soil Group	As-Quelle	Ges.	pH _{CaCl2}
951001	Mitterberg - Wiese	Braunerde / Eutric cambisol (Ah)	anthropogen	755.2	5.16
951002	Mitterberg - Wiese	Braunerde / Eutric Cambisol (Bw1)	anthropogen	1520.7	5.62
951003	Mitterberg - Wiese	Braunerde / Eutric Cambisol (Bw2)	anthropogen	655.4	6.67
951004	Mitterberg - Wiese	Braunerde / Eutric Cambisol (Bw3)	anthropogen	102.1	5.62
951006	Gasteinertal - Alm	Alpiner Pseudogley / Stagni-Dystric Cambisol(C)	anthropogen	8.7	3.51
951012	Bad Hofgastein - Wald	Braunerde / Dystric Cambisol (Bw2)	anthropogen	21.7	4.17
951018	Brixlegg - Acker	Braunerde / Eutric Cambisol (Ap)	anthropogen	116.4	6.53
951019	Brixlegg - Acker	Braunerde / Eutric Cambisol (Bw)	anthropogen	40.9	6.46
951021	Brixlegg - Acker	Braunerde / Eutric Cambisol (2C)	anthropogen	25.3	6.57
951035	Brixlegg - Wald	Braunerde / Dystric Cambisol (Ahe)	anthropogen	112.2	2.92
951039	Brixlegg - Wald	Braunerde / Dystric Cambisol (Bw2Cw)	anthropogen	17.6	4.15
960075	Eisenerz - Wald	Rendzic leptosol (Of)	anthropogen		
960077	Eisenerz - Wald	Rendzina / Rendzic leptosol (Ah)	anthropogen	188.0	7.04
960079	Eisenerz - Wald	Rendzina / Rendzic leptosol (Cv)	anthropogen	103.6	7.42
960081	Rotgülden -	Schlacke aus As-Erz	anthropogen		
960082	Rotgülden - Halde	Schlacke aus As-Erz	anthropogen		

Probe	Standort & Bodentyp	As Quelle	pH _{CaCl2}	Sand		Schluff		Ton	
				%	As	%	As	%	As.
951002	Mitterberg (Bw1) Braunerde / Eutric Cambisol	anthr.	5.62	70	559	28.5	2002	1.5	4935
951003	Mitterberg (Bw2) Braunerde / Eutric Cambisol	anthr.	6.67	37	317	56.5	800	6.5	2431
960057	Lungau (Bw2) Braunerde / Dystric Cambisol	anthr.	3.39	52	70	35.5	170	12.5	1288
960065	Brixleg (B1) Braunerde / Dystric Cambisol	anthr.	3.98	18	814	76	495	6	1774
960144	Klienig (Bw) Braunerde / Eutric Cambisol	anthr.	4.2	68	250	30.5	529	1.5	1196
960149	Lavantal (Bw) Braunerde / Calcaric Cambisol	geog.	7.3	45	818	43	2367	12	4400

Aufnahmen der Bodenproben und Elementbestimmungen wurden mittels ARL SEMQ Elektronenmikrosonden / Scanning-Elektronenmikroskop mit 6 wellenlängendispersiven Röntgenspektro-photometern (WDS) und modifizierten Kevex/Oxford/ANS quantenenergie-dispersiven Röntgenspektrophotometern (EDS) durchgeführt. Die Betriebsbedingungen für das SEM/Elektronenmikrosonden-System waren 25 kV Spannung und 50 nA Stromstärke. Die gesiebten Bodenproben wurden mit Hilfe von Buehler Sample Quick Mounting Medium gegossen. Die Gußstücke wurden gemahlen und poliert, um die irregulär ausgerichteten Teilchen zu exponieren. Weitere Proben wurden mit losen Teilchen unter Verwendung von leitfähigen Klebestreifen aus Kohlenstoff erzeugt. Die Proben wurden zunächst überblicksmäßig mittels BSE-Detektor, und in der Folge im Detail mittels EDS und WDS-Detektoren auf K-a und L-a Röntgenstrahlen von As, Fe, Zn, Cu, Mg und S untersucht. Digitale Bilder der Proben wurden mit einer Auflösung von 1024 x 768 pixel aufgenommen. Im allgemeinen wurde EDS-Detektion jener mit WDS vorgezogen, da sich dadurch die Meßzeit deutlich verringerte. Die Spektren wurden mit einem Software-Paket von ANS Quantum (American Nuclear Systems, Knoxville, TN) ausgewertet.

Ergebnisse

Die Untersuchungen belegen, daß Arsen hauptsächlich mit Eisenoxiden vergesellschaftet ist. Darüberhinaus wurde Arsen auch in bzw. an Primärmineralen gefunden. Es bleibt zum Teil unklar, ob As in Verwitterungsrinden von Primärmineralen aus diesen stammt, oder ob es durch Adsorption gebunden wurde. In manchen Proben (z.B. 960075) wurden Verwitterungsprodukte von Arsenpyrit, wie z.B. Scorodit und Sarmientit identifiziert; die Arsenanreicherung in der Verwitterungsrinde kann hier auf das Vorkommen in den Primärmineralen zurückgeführt werden. Andere Proben (z.B. 960149) enthalten Arsen in der Verwitterungsrinde von arsenfreiem Pyrit. Dies deutet auf eine sekundäre Adsorption von Arsen in der Verwitterungsrinde der Pyritteilchen hin. Generell wurden nur wenige arsenhaltige Primärminerale gefunden (Abbildung 2.1.3.1). Arsenhaltige Mineralphasen in den untersuchten Bodenproben sind in Tabelle 2.1.3.2 und 2.1.3.3 aufgelistet.

Tabelle 2.1.3.2 Arsenhaltige Mineralphasen in den untersuchten Bodenproben (<2 mm) bestimmt mittels SEM-EDS

Probe	Beschreibung
951001	Fe Oxide und Hydroxide sind selten. Wenige Körner As-hältiger Fe-Hydroxide sind die einzigen gefundenen As-Phasen. Die Fe-Hydroxide enthalten bis zu 11 % As_2O_3 .
951002	As-hältige Fe-Hydroxide sind häufig und relativ grobkörnig. Wenige kleine Scoroditkörner oder stark As-hältige Fe-Hydroxide sind mit Biotit / Chlorit verwachsen (Abb. 3.1.3.2). Etwas Pyrit, ohne Ass kommt ebenfalls vor.
951003	Hauptsächlich Muskovit und Quarz. Sehr wenige Fe-Hydroxid-Körnchen mit bis zu 2-3 % Cu und As kommen vor.
951004	Körner aus echtem Arsenopyrit wurden gefunden. Einzelne Fe-Hydroxid-Körner enthalten einige Prozent As.
951006	Keine As-hältigen Phasen wurden gefunden.
951012	Wenige As-hältige Fe-Hydroxide (Goethit).
951018	Wenige Fe-Hydroxide mit geringem As-Gehalt.
951019	Wenig As-hältige Fe-Hydroxide (Goethit). Einige Pyritkörner mit ca. 1,5 % As.
951021	Wenige Fe-Hydroxid-Körner mit 1 % und weniger As.
951035	Hauptsächlich amorphe Aluminiumsilikate mit Quarz und Muskovit. Vereinzelt Fe-Hydroxid-Körner mit 1 % und weniger As.
951039	Keine As-hältigen Phasen wurden gefunden.
960075	Einige Arsenopyritkörner in verschiedenen Übergangsformen zu Scorodit und Sarmientit.
960077	Sehr viele Fe-Hydroxide, die in der Regel bis zu 3 % As enthalten.
960079	Besteht aus dichten bis zu Fallweise schwammigen Fe-Hydroxiden (bis zu 1,5 % As).
960081	Dichte und schwammige Fe-Hydroxide, die in der Regel bis 5 % As enthalten. Einige Reste von Eisen-Schwefelarsenat können im Inneren einiger schwammiger Fe-Hydroxide, welche sich vermutlich aus Arsenopyrit entwickelt haben, gefunden werden.
960082	Fallweise enthalten schwammige Fe-Hydroxide kleine Mengen As.

Tabelle 2.1.3.3 As-Verteilung in der Sand-, Schluff- und Tonfraktion von sechs Bodenproben mittels Mikrosonde.

Probe	Beschreibung
All Sand-Proben	Generell wurden mit Ausnahme einiger Körner Fe-Hydroxid (niedrige As-Konzentration) keine As-hältigen Phasen gefunden.
951002 Schluff	Einige Fe-Hydroxid-Körner mit As- und Cu-Anreicherung, vermutlich nach Kalkpyrit gebildet.
951003 Schluff	Wenige As-hältige Fe-Hydroxide (Goethit)
960149 Schluff	Fe-Hydroxid-Körner enthalten einige Prozent As. Einige Arsensiderit-Körner mit erhöhten As-Konzentrationen.
960057, 960065, & 960144 Schluff	Keine As-hältigen Phasen gefunden.
951002 and 960149 Ton	Sehr homogene Probe. Geringe As-Mengen sind in der gesamten Probe diffus verteilt.
951003, 960057, 960065, & 960144 Ton	Sehr homogene Probe. Kein As detektierbar.

Die Ergebnisse der Mikrosondenanalysen an Kornfraktionen zeigen, daß Eisenoxide die wesentlichste Senke für Arsen in allen Kornfraktionen darstellen. Die SEM-Bilder zeigen jedoch deutliche Unterschiede in der Verteilung von Arsen in Schluff- und Tonfraktionen. In letzteren ist Arsen homogen über das gesamte Material verteilt (Abbildung 2.1.3.3), während es in Sand- und Schlufffraktionen in einzelnen Partikeln konzentriert ist. Dabei ist Arsen praktisch ausschließlich mit sekundären eisenhaltigen Mineralen, vergesellschaftet, wobei die Bindung sowohl an Ausfällungen von Eisenoxiden als auch an Verwitterungsrinden erfolgt.

Im allgemeinen gibt es keine Hinweise auf eine Vergesellschaftung des Arsens mit Primärmineralen. Eine Ausnahme stellt das Vorkommen von Arsensiderit in der Schlufffraktion von Probe 960149 aus

Kärnten dar (Abb. 2.1.3.1). Dieses Gebiet ist bekannt für das Vorkommen von Arsensiderit (Dana, 1951).

Schlußfolgerungen

Die Mikrosondenuntersuchungen bestätigen die Ergebnisse der chemischen Fraktionierung von Arsen (vgl. Abschnitt 2.1.1). Arsen ist generell mit Eisenoxiden vergesellschaftet, wobei sowohl Eisenoxide als auch Verwitterungsrinden um Primärminerale Zentren der Akkumulation darstellen (Abb. 2.1.3.4). Arsenhaltige Primärminerale sind selten und auf Arsenpyrit und Arsensiderit beschränkt. Arsen ist in Tonfraktionen homogen verteilt, während es in Schluff- und Sandfraktionen auf einzelne Eisenoxidpartikel oder -hüllen konzentriert ist.

Arsen ist selbst in karbonatischen Böden fast ausschließlich an Eisenoxide gebunden (vgl. Probe 960149): Während der Gehalt an Calcit von der Sand- (66%) über die Schluff- (Spuren) zur Tonfraktion (nicht detektierbar) abnimmt, steigt die Konzentration von Arsen in der selben Richtung. Mikrosondenanalysen bestätigen, daß As nur in der Schlufffraktion (vergesellschaftet mit Eisenoxiden) und der calcitfreien Tonfraktion (homogen verteilt) detektierbar ist.

Abbildung 2.1.3.1 Arsenosideritteilchen in der Schlufffraktion von Boden 960149. Die EDS-Spektren zeigen hohe As-Gehalte.

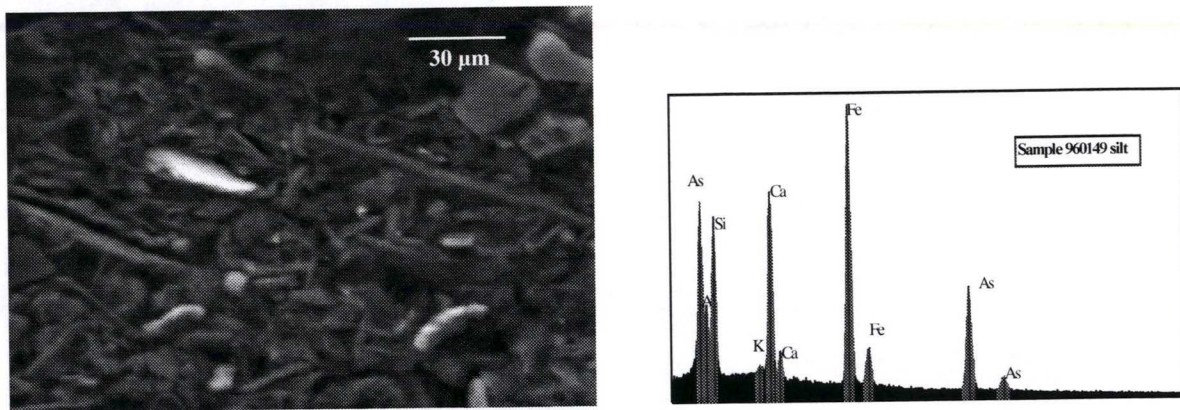


Abbildung 2.1.3.2 Rasterbild der Bodenprobe 951002 und EDS-Spektrum der Eisenoxidpartikel.

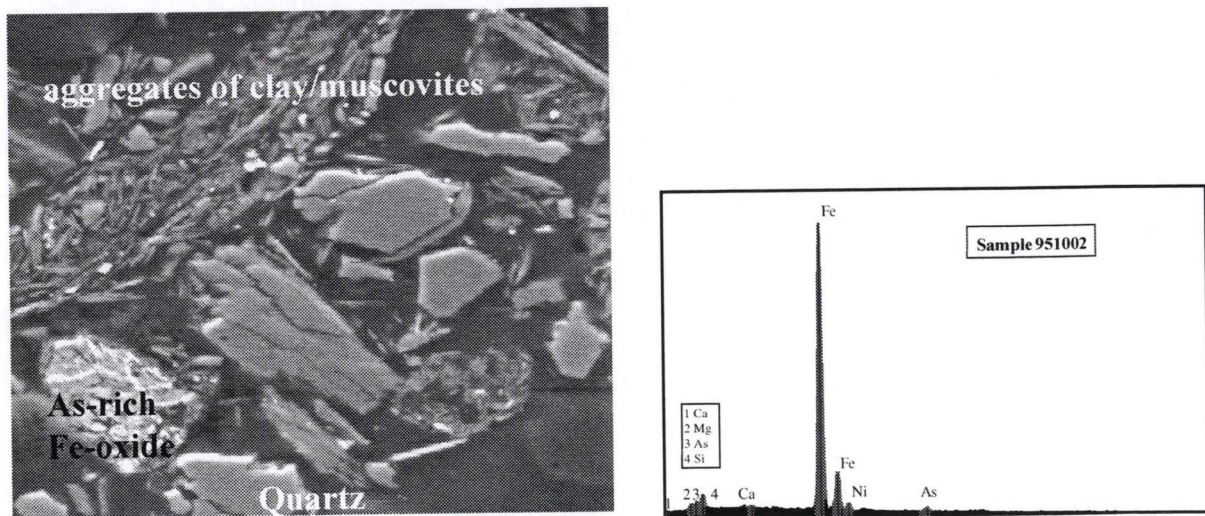


Abbildung 2.1.3.3 Das SEM-Bild zeigt eine homogene Tonfraktion. In diesem Fall ist As diffus verteilt.

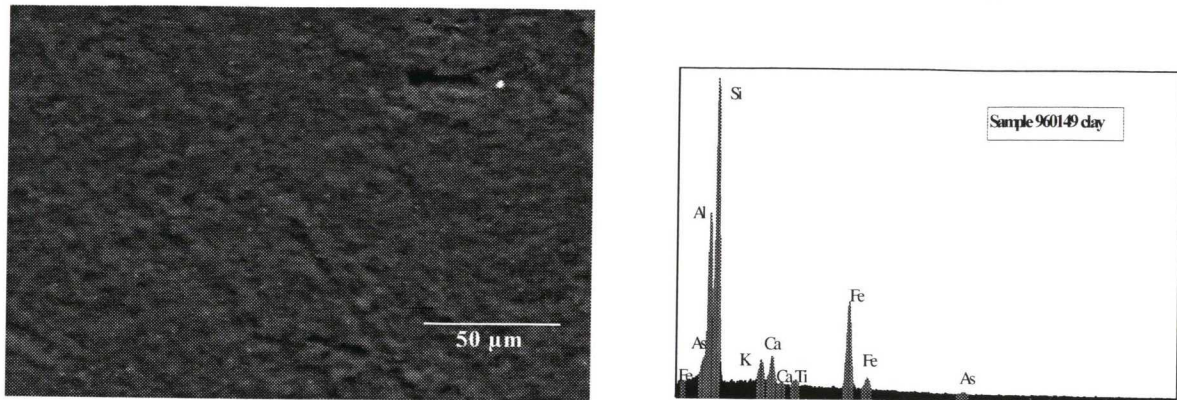
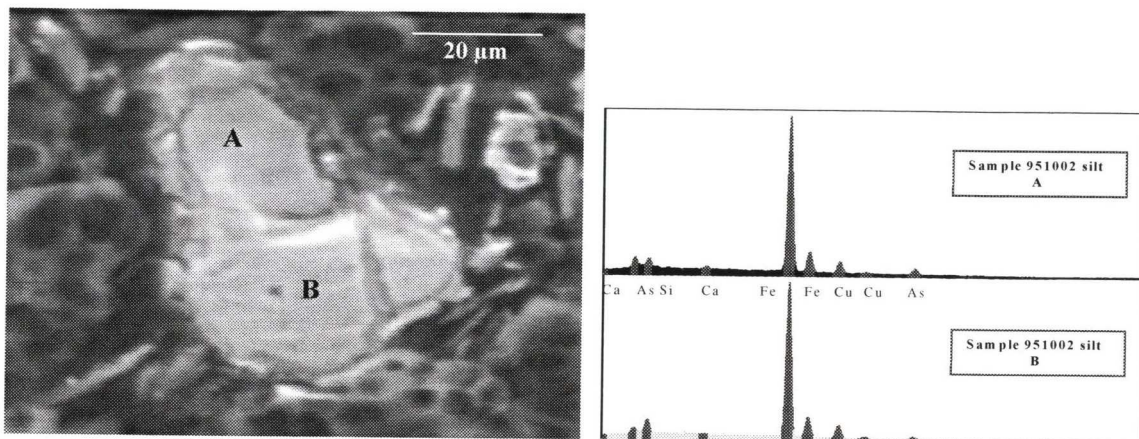


Abbildung 2.1.3.4 Eisenoxide, vermutlich aus Kalkpyrit entstanden. Die EDS-Spektren zeigen an zwei Stellen gemeinsames Vorkommen von As und Cu.



2.2. Arsenreaktionen in kontaminierten Böden

2.2.1 Kinetik der Arsenfreisetzung

Im Vergleich zur Desorptionskinetik ist das Sorptionsverhalten von As(III) um vieles schneller. Mehr als 50 % der Ausgangskonzentration von As(III) werden in der ersten halben Stunde sorbiert (Elkhatib et al., 1984). Ähnliche Resultate bezüglich dieses Sorptionsverhaltens von As(III) an amorphen Fe-Oxide fanden auch Pierce und Moore (1980).

Kolloide, Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 0.001µm und 1.0 µm, können den Transport und das Lösungsverhalten von Bestandteilen in wässrigen Systemen wesentlich beeinflussen. Dies erschwert die Interpretation von analytischen Ergebnissen, besonders die Identifizierung gelöster oder ungelöster Phasen (Mayer and Jarrell, 1995). Üblicherweise werden die Proben in kinetischen Experimenten für die Analyse durch einen 0.45µm Membranfilter filtriert.

Einen Beitrag zur Detoxifizierung leistet die bakterielle Oxidation von As(III) zu As(V) (Huysmans and Frankenberger, 1991). Auch mikrobielle Aktivitäten können das kinetische Verhalten von As beeinflussen. Daher ist die Kontrolle der mikrobiellen Aktivität vor allem in Bezug auf das Redox-Potential von Bedeutung.

Dieses Kapitel soll die Kinetik des Lösungsverhaltens von Arsen in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der mikrobiellen Aktivität und des Einflusses der kolloidalen Fraktion beschreiben.

2.2.1.1 Material und Methoden

Für die hier beschriebenen Versuche wurden zwei Böden herangezogen die bereits langjähriger As-Kontamination durch Kupferbergbau und -verarbeitung ausgesetzt waren (Tabelle 2.2.1.1.1). Die Kupfermine in Mitterberg wurde bereits 1910 geschlossen (#951003), in Brixlegg wird noch immer Erz verarbeitet (#951035).

Das Reaktionsgemisch (Boden : Wasser 1:10) wird in Polyethylenbehältern bei Raumtemperatur ($20^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$) bis zu 500 Stunden geschüttelt. Die Proben wurden in bestimmten Zeitabständen mit einer Spritze entnommen und durch Filtration (0.45µm, 0.2µm und 0.1µm) fraktioniert.

In allen Filtraten wurde Arsen mittels einer mit einem Hydridsystem gekoppelten AAS (PerkinElmer 2100 / FIAS 400) bestimmt. Die Kationen Al, Fe, Ca, Mn, Mg, Na, Si, K wurden mittels ICP-OES (Zeiss 110; Plasmaquant), die Anionen NO_3 , SO_4 und PO_4 mit einem Dionex-500 Ionenchromatographen analysiert.

Zwei verschiedene Sterilisationsverfahren wurden zur Überprüfung des mikrobiellen Einflusses auf die Kinetik der Arsenlöslichkeit miteinander verglichen: (1) Autoklavieren und (2) Behandlung durch γ -Bestrahlung.

Tabelle 2.2.1.1.1 Kennzeichnung der in den Experimenten verwendeten Böden

Name	Probe #	Horizont	pH _{CaCl2}	CaCO ₃ g kg ⁻¹
Mitterberg Hütte	951003	Bw2	6.7	3.4
Brixlegg, Wald	951035	AE	3.0	0.0

2.2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Desorptionskinetik von As ist bei beiden Böden relativ langsam (Abbildung 2.2.1.2.1); eine Gleichgewichtseinstellung findet erst nach ca. 175 Stunden statt.

Der kolloidale Anteil von Arsen liegt zwischen 28% (pH=6.7) und 11% (pH=3.0), bei Eisen ist der Anteil 49% (pH=6.7) und 11% (pH=3.0) (Tabelle 2.2.1.2.1). Die pH-Abhängigkeit des kolloidalen Anteils geht daraus deutlich hervor. Bei pH 6.7 sind die Kolloide wesentlich stabiler als unter sauren Bedingungen. Es scheint einen Einfluß von kolloidalen Fe-Oxiden auf die Verteilung von As zwischen der gelösten und der kolloidalen Fraktion zu geben.

Die herkömmliche Sterilisationsmethode mit dem Autoklaven zerstört die Struktur der organischen Bestandteile des Bodens erheblich; auffällig wird dies bei den Ionen-Chromatogrammen, welche aufgrund von störenden organischen Peaks nicht auswertbar waren. Daher ist die Sterilisation mit einem Autoklaven nicht geeignet.

Eine wesentliche Verbesserung kann erreicht werden, wenn man den Boden mit ionisierender Strahlung sterilisiert. Abbildung 2.2.1.2.1 zeigt den Effekt, den die Sterilisationsart auf die Kinetik der As-Löslichkeit hat. Boden #951035 (AE Horizont, pH 3.0) wurde kaum beeinflusst. Die Sterilisation des Bodens #951003 (Bw Horizont, pH 6.7) führte zu einer Verringerung der As-Mobilisierung. Der kolloidale As-Gehalt liegt ca. im Bereich des nicht sterilisierten Bodens. Die Daten zeigen einen, wenn auch relativ geringen Effekt der Sterilisierung auf das Lösungsverhalten von Arsen und dessen Kinetik.

Auch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt durch den deutlichen Anstieg im autoklavierten Boden eine Zerstörung in der Struktur des Bodens an (Tabelle 2.2.1.2.2).

Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl Einflüsse der mikrobiellen Aktivität als auch Wechselwirkungen mit Kolloiden bei der Untersuchung der Kinetik der Arsenlöslichkeit in Böden zu berücksichtigen sind.

Tabelle 2.2.1.2.1 As- und Fe-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Filterporengröße.

Porengröße (µm)	As [mgL ⁻¹] (pH 3.0)	As [mgL ⁻¹] (pH 6.7)	Fe [mgL ⁻¹] (pH 3.0)	Fe [mgL ⁻¹] (pH 6.7)
0.45	0.19	0.47	1.36	0.6022
0.2	0.18	0.41	1.34	0.453
0.1	0.17	0.345	1.21	0.3057

Tabelle 2.2.1.2.2 Einfluß der Sterilisationsmethode auf die elektrische Leitfähigkeit (EC) in kinetischen Experimenten.

Probe #	Zeit (Std)	LF [µS cm ⁻¹]		
		nicht sterilisiert	γ-Bestrahlung	autoklaviert
951003	1	18	26,7	-
	24	20	28,4	-
	98	21,4	25.2	30,1
	243	25,3	26	34,8
	265	27,1	27,1	35
	290	28,1	29,5	35,5
	333	28,6	26,5	39
951035	2	94,7	105,7	276
	97	118,6	115,4	230
	243	127,3	128	241

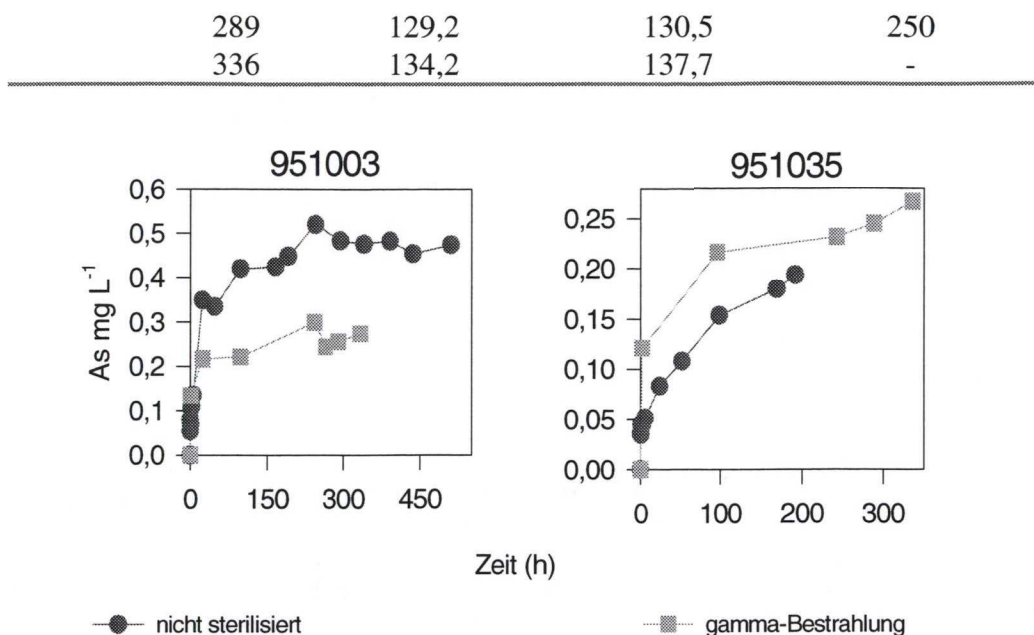


Abb. 2.2.1.2.1 Kinetik der Arsenfreisetzung in den Böden 951003 und 951035 ohne und nach vorhergehender Sterilisation.

2.2.2 Kinetik und Reversibilität der Adsorption von As(III) und As(V)

Einleitung

Die Adsorption von Arsen an Bodenteilchen wird als wesentlichster Prozeß betrachtet, der die Mobilität von Arsen bestimmt (Livesey und Huang, 1981). Ein besseres Verständnis der Arsensorption kann daher zur Lösung von Umweltproblemen an arsenkontaminierten Standorten beitragen. Wie in der vorliegenden Arbeit, aber auch von zahlreichen anderen Autoren gezeigt werden konnte, sind Eisenoxide wohl die effektivste Senke für Arsen in Böden (ElKhatib et al., 1984a, b; Fuller et al., 1993; Harrison und Berkheiser, 1982; Hsia et al., 1992; Polemio et al., 1982 a, b; Waychunas et al., 1993). Zuletzt konzentrierte sich das Interesse der Forscher auf Mechanismen der Arsenadsorption an Eisenoxiden. Mit verschiedenen Methoden wurde gezeigt, daß Arsen in Form von „inner-sphere surface complexes“ spezifisch an Oberflächen von Eisenoxiden gebunden wird (Fendorf et al., 1997; Grossl et al., 1997; Sun und Doner, 1996). Grossl et al. (1997) schlugen einen zweistufigen Adsorptionsmechanismus an Goethit vor; Onken und Adriano (1997) berichteten von einer Umwandlung des As in löslichere Formen, wenn es sauren Sandböden zugefügt wurde.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit: a) der bestimmung der Kinetik der Adsorption von As(III) und As(V) an Eisenoxid-ummanteltem Sand (IOCS) und in drei Böden mit unterschiedlichen Eigenschaften; b) mit der Überprüfung der Hypothese, daß die Stärke und Reversibilität der Arsenbindung zeitlichen Veränderungen unterworfen ist; c) mit der Ionenkonkurrenz zwischen Arsenit und Arsenat bei der Besetzung von Adsorptionsplätzen.

Material und Methoden

Für die Adsorptionsexperimente wurden Bodenproben aus Bhs und Bs-Horizonten eines Podsoles (Findlay Lake, WA) und einer Pararendzina (Deovon Island, Canada) verwendet (Tabelle 2.2.2.1). Die mineralogische Zusammensetzung wurde mittels Röntgendiffraktometrie (Philips PW 1130) bestimmt. Der Eisenoxid-ummantelte Sand wurde nach der Methode von Benjamin et al. (1996) hergestellt.

Je ein Gramm Boden bzw. IOCS wurde mit 25 mL As(III) (als NaAsO_2) oder As(V) (als NaHAsO_4) bzw. eine Mischung aus beiden in Zentrifugenröhrchen equilibriert. Die Zugabe von Arsen entsprach in allen Fällen $100 \mu\text{g As g}^{-1}$ Boden bzw. IOCS. Die Suspensionen wurden sofort durch Gammabestrahlung (2.00 e^6 Röntgen) sterilisiert. Nach 10 Stunden, 1, 5, 10 und 30 Tagen wurden die

Suspensionen zentrifugiert und durch 0.45 µm Millipore Filter filtriert. In den Filtraten wurde das Redoxpotential und mit einer Hydridsystem / ICP-Kombination (Jobin Yvonne 2000 Ultratrace) die totale Arsenkonzentrationen bestimmt. Arsen(III) und As(V) wurden spektrophotometrisch über die Bildung eines Molybdenblaukomplexes gemessen (Johnson und Pilson, 1972; Johnson, 1971). Die Arsenadsorption an Böden und IOCS wurde rechnerisch über die Differenz zwischen den Arsenkonzentrationen in Lösung vor und nach der Equilibrierung ermittelt.

Böden und IOCS, die zuvor 1, 10 bzw. 30 Tage equilibriert worden waren, wurden sequentiell extrahiert (Tabelle 2.2.2.2). Das Lösungs - Bodenverhältnis war 25 ml g⁻¹. Die Extrakte wurden auf As, Al, Fe, Mn und Si analysiert. In den Extrakten der Schritte 2 und 3 wurde zudem die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) über eine Messung der UV-Adsorption bei 254 nm abgeschätzt (Brandstetter et al., 1996).

Tabelle 2.2.2.1 Eigenschaften der untersuchten Böden.

Parameter	Pararendzina / Calc. Regosol	Podsol / Podzol Bs	Podsol / Podzol Bhs
Bodentyp / Soil Group	Pararendzina / Calc. Regosol	Podsol / Podzol	Podsol / Podzol
Horizont	-	Bs	Bhs
Standort	Devon Island (Canada)	Findlay (WA)	Findlay (WA)
pH _{CaCl2}	7.90	4.41	3.12
Sand (%)	36.04	8.61	53.98
Schluff (%)	49.79	60.32	31.92
Ton (%)	14.17	31.07	14.10
C _{org} (%)	2.4	5.3	13.1
CaCO ₃ (%)	37.2	-	-
N _{total} (%)	0.067	0.090	0.308
Fe _{total} (%)	1.20	3.88	3.20
Al _{total} (%)	2.25	3.41	4.04
Ca _{total} (%)	5.06	0.12	1.60
Mn _{total} (ppm)	189	310	292

Tabelle 2.2.2.2 Sequentielle Extraktionsmethode zur As-Fraktionierung

Schritt	Extraktionsmethode
1	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0.05 M - 1 Stunde schütteln
2	(NH ₄)H ₂ PO ₄ 0.05 M - 1 Stunde schütteln
3	NH ₄ F 0.05 M pH 7.0 - 1 Stunde schütteln
4	NH ₄ -Oxalat 0.2 M pH 3.25 - 4 Stunden im Dunklen schütteln
5	NH ₄ -Oxalat 0.2 M + Ascorbinsäure 0.1 M - pH 3.25 - 30 min bei 96 °C im Wasserbad schütteln

Ergebnisse

Das Redoxpotential und die pH-Werte veränderten sich während der Experimente kaum, sodaß von einer effektiven Sterilisation ausgegangen werden kann.

Adsorption von Arsen

Der zeitliche Verlauf der Adsorption von As(III) und As(V) an IOCS war sehr ähnlich (Tabelle 2.2.2.3). Arsen(V) wurde in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Mishra und Tiwary (1963) zu Beginn rascher adsorbiert. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß As(III) im experimentellen Bereich von pH und Eh vorwiegend als ungeladenes Molekül vorliegt, und somit rascher adsorbiert werden kann, als das negativ geladene As(V) (Korte und Fernando, 1991; Gulens et al., 1973). Nach fünf Tagen waren allerdings beide Spezies nahezu vollständig adsorbiert.

Unterschiede in der Adsorptionskinetik von As(III) und As(V) wurden zwischen dem Podsol und der Pararendzina gefunden: Während As(V) durch die Podsolproben zu Beginn rascher als As(III) adsorbiert wurde, war für die Pararendzina ein entgegengesetzter Trend festzustellen (Tabelle 2.2.2.3). Das Maximum der Adsorption von Arsenit liegt bekanntlich zwischen pH 7 und 9 (Pierce und Moore, 1980; Gupta und Chen, 1978; Manning und Goldberg, 1997), während As(V)-Anionen

vor allem im sauren Bereich bei Vorhandensein positiver variabler Ladung gebunden wird (Sadiq, 1997).

Unterschiede ergaben sich auch, wenn As nur in einer oder als Mischung beider Spezies angeboten wurde. Die unterschiedlich rasche Eliminierung von As(III) und As(V) bei gleichzeitigem Angebot beider Spezies könnte auf Oxidation von As(III) zu As(V) zurückzuführen sein. Tatsächlich zeigt ein Vergleich mit dem Stabilitätsdiagramm (Abbildung 2.2.2.1), daß As(III) in der Suspensionen der Pararendzina nicht stabil ist, sodaß eine Oxidation zu As(V) wahrscheinlich wird. Diese Annahme wird auch durch Ergebnisse von Manning und Goldberg (1997) gestützt, die bei pH 8 eine Oxidation von As(III) zu As(V) in der Anwesenheit von Kaolinit und Illit beobachteten.

Am Ende der Experimente war die Arsenadsorption unabhängig von der angebotenen Arsenspezies im Podsol immer höher als in der Pararendzina. Dies läßt sich aus den Eigenschaften der Bodenproben, insbesondere aus Unterschieden im Gehalt an Eisenoxiden und im pH-Wert erklären. Die geringere Adsorptionskapazität des Podsol-Bhs im Vergleich zum Bs ist sehr wahrscheinlich auf den höheren Gehalt an organischer Substanz im Bhs und dadurch bedingte Ionenkonkurrenz um positiv geladene Adsorptionsplätze zurückzuführen.

Einfluß der Equilibrierungsdauer auf die Reversibilität der Arsenbindung

Der Einfluß der Dauer der Equilibrierung auf die Reversibilität der Arsenbindung wurde mittels sequentieller chemischer Fraktionierung untersucht.

Bei vorangegangener Zugabe von Arsenit verringerte sich die Extrahierbarkeit von As mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit zunehmender Dauer der Equilibrierung (Abbildung 2.2.2.2), während eine Zunahme von As in den Oxalatfraktionen festzustellen war. Auch Onken und Adriano (1997) fanden eine Umwandlung des As in weniger lösliche Formen mit fortdauernder Equilibrierungszeit. Die Extraktion mit NH_4F war besonders effizient in den Podsolproben, da vermutlich Alumosilikate mit geringem Ordnungsgrad (z.B. Allophane; vgl. Beckett, 1989) und/oder organische Substanz gelöst wurden. Der höhere Gehalt von Arsen in den Oxalatfraktionen der Podsolproben erklärt sich aus deren höheren Gehalten an Eisenoxiden im Vergleich zur Pararendzina.

Wenn Arsenat anstelle von Arsenit angeboten wurde, konnten ähnliche Einflüsse unterschiedlicher Equilibrierungszeiten beobachtet werden. Allerdings war die Umwandlung von Arsen in weniger lösliche Formen ausgeprägter, die Reversibilität der Adsorption somit geringer. Die Veränderung in der chemischen Fraktionierung von As steht offensichtlich im Bezug zum Gehalt an Eisenoxiden: Nach 30 Tagen war As in den IOCS (100% Eisenoxid) und im Podsol-Bs so stark gebunden, daß es mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ praktisch nicht mehr extrahierbar war. In der Pararendzina war hingegen auch nach 30 Tagen keine Abnahme der Extrahierbarkeit des Arsen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ festzustellen (Abbildung 2.2.2.2).

Die Experimente, in denen As(V) und As(III) gemeinsam angeboten wurden, bestätigen die zuvor angesprochenen Trends (Abbildung 2.2.2.2).

Die Analyse von Al, Fe, Mn und Si in den Extrakten belegen, daß $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ diese Elemente kaum in Lösung bringen und somit vorwiegend jene Fraktionen lösen, die an Oberflächen gebunden sind. NH_4F lösete hingegen sowohl Al als auch organische Substanz. Die hohe Extrahierbarkeit von Fe in den beiden Oxalatschritten bestätigt deren Wirksamkeit für die Lösung von amorphen und kristallinen Eisenoxiden.

Schlußfolgerungen

Arsenit und Arsenat zeigen unterschiedliches Adsorptionsverhalten in unterschiedlichen Böden. Arsen(III) wurde zumindest in der Anfangsphase durch die Pararendzina rascher adsorbiert. As(V) hingegen wurde durch die Podsolproben rascher aus der Lösung entfernt.

Mit zunehmender Dauer der Equilibrierung adsorbierten die Podsolproben größere Arsenmengen im Vergleich zur Pararendzina.

Die Umwandlung von Arsen in weniger lösliche Formen bei fortschreitender Equilibrierungszeit konnte durch die Abnahme der Arsenextrahierbarkeit mit schwachen Extraktionsmitteln und die gleichzeitige Zunahme in den Oxalatfraktionen demonstriert werden. Ungeachtet der Unterschiede zwischen Arsenspezies und verschiedenen Böden wird As offensichtlich mit der Zeit immer stärker

gebunden. Diese Abnahme in der Reversibilität der Arsensorption in Böden stellt einen wesentlichen Mechanismus der Immobilisierung und somit Detoxifizierung von Arsen in belasteten Böden dar.

Tabelle 2.2.2.3 As Adsorption durch mit Eisenoxid ummantelten Sand (IOCS) und Böden (in $\mu\text{g As g}^{-1}$ Boden oder IOCS).

<i>Zeit</i>	As (III)	As (V)	As mix	
			<i>As (III)</i>	<i>As (V)</i>
IOCS				
10 h	49.4	52.3	28.5	72.3
1 d	59.1	59.1	40.3	78.2
5 d	97.1	97.1	97.9	98.8
10 d	98.2	99.8	98.4	99.4
30 d	99.4	100.0	100.0	100.0
Pararendzina / Regosol				
10 h	42.7	28.8	40.0	26.3
1 d	53.5	31.2	59.4	37.0
5 d	76.7	66.8	70.7	64.4
10 d	82.5	73.2	71.9	69.1
30 d	88.1	83.4	83.9	83.6
Podsol / Podzol Bs				
10 h	22.0	34.4	19.6	43.9
1 d	29.0	53.4	31.3	77.2
5 d	80.4	93.7	70.6	98.3
10 d	89.7	97.1	86.4	100.0
30 d	97.7	97.6	96.2	100.0
Podsol / Podzol Bhs				
10 h	24.7	84.8	30.3	88.2
1 d	39.2	95.1	36.4	98.6
5 d	86.0	100.0	74.2	100.0
10 d	94.0	100.0	98.2	100.0
30 d	98.2	100.0	98.5	100.0

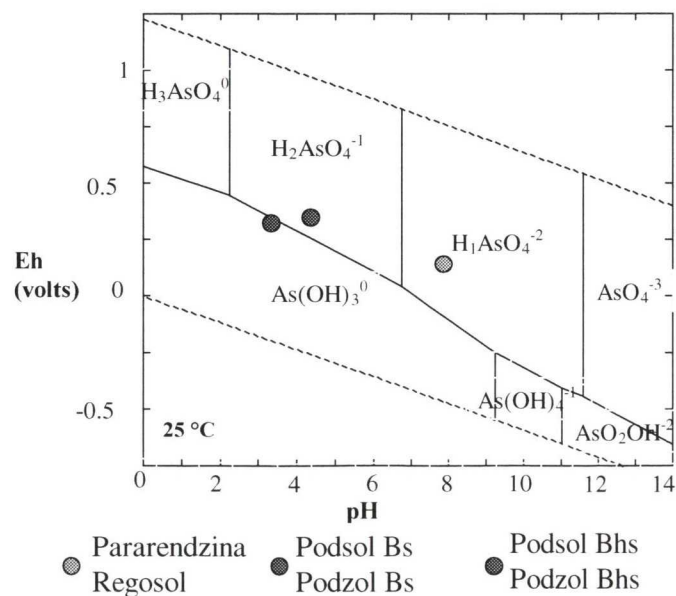


Abbildung 2.2.2.1 Stabilitätsdiagramm für Arsenspezies.

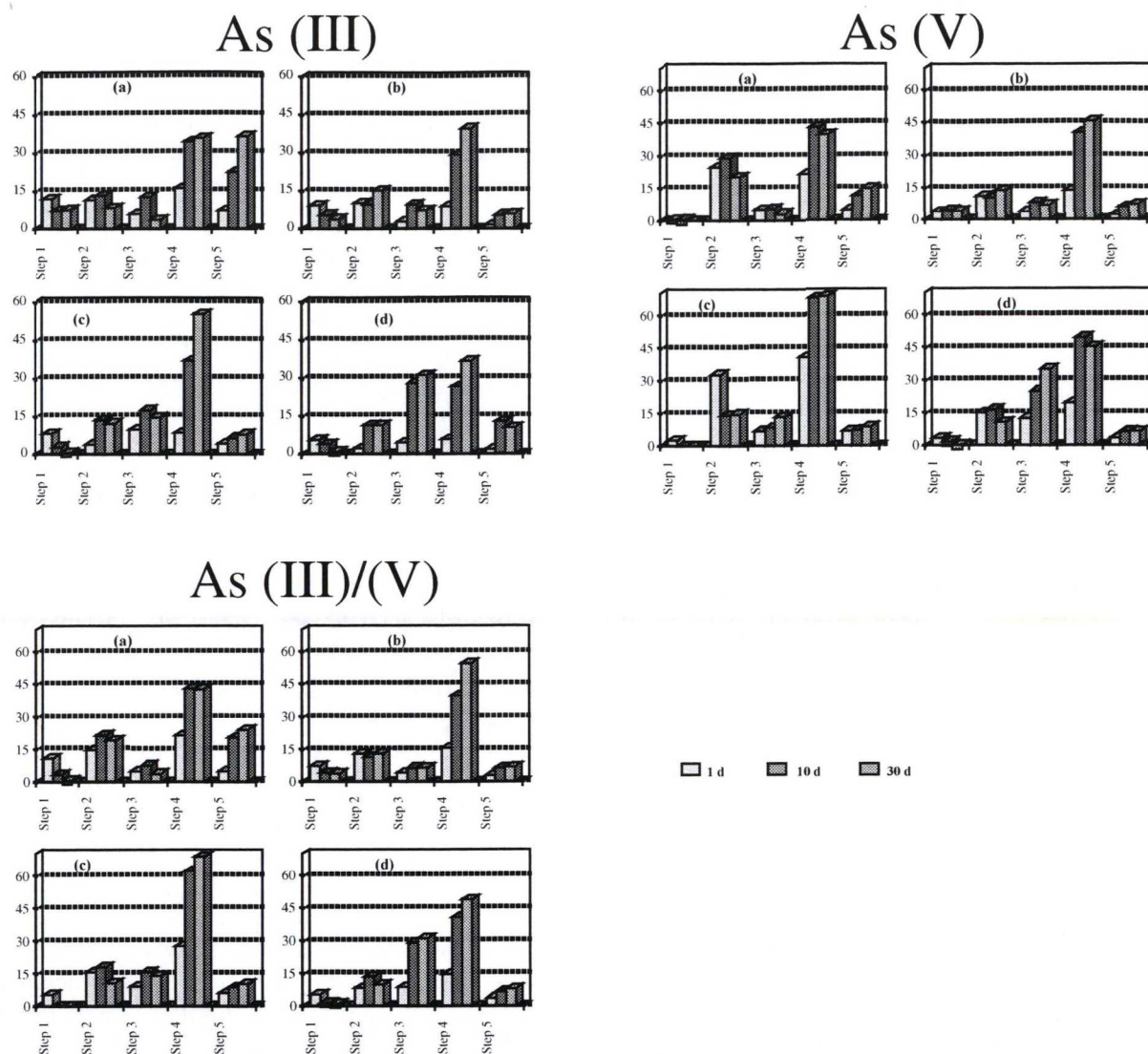


Abbildung 2.2.2.2 Sequentielle Extraktion von As aus IOCS und Böden, die mit As (III) und/oder As (V) equilibriert wurden (Angaben in $\mu\text{g g}^{-1}$): a) IOCS, b) Pararendzina, c) Podsol Bs, d) Podsol Bhs.

2.2.3 Arsentransformationen in einem Mikrokosmenversuch

Einleitung

Abiotische und biotische Arsenumsetzungen in Form von Redox- und Methylierungsreaktionen tragen zur Spezierung bei und bestimmen somit auch wesentlich die Mobilität von Arsen in Böden. Die Bildung von Organoarseniden und gasförmigen Arsinen in Böden erfolgt ausschließlich unter Beteiligung von Mikroorganismen, werden aber auch wesentlich vom pH und Redoxpotential kontrolliert.

In der vorliegenden Arbeit wurden Umsetzungen des Arsen in zwei kontaminierten Böden im Mikrokosmenversuch gemessen.

Material und Methoden

Die Böden (Tabelle 2.2.3.1) wurden in Plexiglaszylindern (Abbildung 2.2.3.1) mit definiertem Wassergehalt und Lagerungsdichte drei Wochen aerob bzw. anaerob bei Raumtemperatur inkubiert.

Während bzw. nach der Inkubation wurden der pH, das Redox-Potential, Anionen- und Kationenkonzentration sowie die As-Konzentration und -Spezies in der Bodenlösung bestimmt. Die volatilisierten Arsine wurden an Aktivkohlefilter adsorbiert und zur Analyse extrahiert.

Tabelle 2.2.3.1 Basisparameter der verwendeten Böden. Der A und B-Horizont wurden jeweils im Massenverhältnis 1:1 zusammengemischt.

Parameter	Boden 1 Braunerde (saurer Boden)		Boden 2 Felsbraunerde (karbonatischer Boden)	
Horizont	Ah (0-4 cm)	Bw (4-20 cm)	Ah (0-7 cm)	ABw (7- 29 cm)
pH _{CaCl2}	6-6,5		7-8	
As _{total} (mg kg ⁻¹)	360		2600	
C _{org} / OC (%)	5,98	1,96	7,95	5,87
N _{tot} (%)	0,51	0,22	0,48	0,28
CaCO ₃ (%)	0	0	13,19	16,49
Ausgangswassergehalt content(%)	33		31	
Wassergeh. aerober Versuch.(%)	38		37	
Wassergeh. anaerob. Vers. (%)	überstaut		überstaut	

Ergebnisse und Diskussion

Während der Inkubation konnte sowohl in der aeroben als auch in der anaeroben Variante eine Abnahme des Redoxpotentials beobachtet werden. Zugleich erfolgte in der Bodenfestphase eine Zunahme von Arsen in den leicht extrahierbaren Fraktionen (d.h. (NH₄)₂SO₄ und (NH₄)₂HPO₄). Diese wurde von einer Abnahme des As in den oxalat-extrahierbaren Fraktionen begleitet. Dies kann durch die Freisetzung von As bei der Lösung von Eisenoxiden infolge der Redoxabsenkung während der Inkubation erklärt werden. Diese Annahme wird vor allem im sauren Boden durch die Zunahme der Konzentrationen von As(V), As(III), Fe und Mn in der Lösungsphase während der Inkubation unterstützt. Im karbonatischen Boden liegen die Fe und Mn-Konzentrationen etwa um einen Faktor 10 tiefer.

Die Tendenz der Zunahme von Arsen in der Residualfraktion ist möglicherweise auf die Ausfällung von Arsensulfiden zurückzuführen. Diese Zunahme war besonders ausgeprägt in der anaeroben Variante der Inkubation des sauren Bodens. Die Möglichkeit einer Ausfällung von Arsensulfiden wird durch die Abnahme der Sulfatkonzentrationen gestützt, da diese auf eine Reduktion von Sulfat zu Sulfid zurückgeführt werden kann.

Die dominierende Arsenspezies im sauren Boden ist As(V). Die Konzentrationen beider Arsenspezies steigen mit Fortdauer der Inkubation. Im karbonatischen Boden steigt die As(III)-Konzentration unter anaeroben Bedingungen nach einer Woche auf über 70% der Gesamtkonzentration des Arsen in der Lösung. DMMA ist die dominierende organische Spezies, unter aeroben Bedingungen sogar die einzig nachweisbare organische Bindungsform. Unter aeroben Bedingungen sind auch MMAA und Arsenobetain nachweisbar, letzteres jedoch nur in Konzentrationen < 1 mg L⁻¹. Organische Bindungsformen treten generell erst nach einwöchiger Inkubation in der Bodenlösung auf.

Mit Hilfe von Aktivkohlefiltern wurde überprüft, inwieweit Arsen in volatile Formen umgewandelt und aus den Böden entgast werden kann. Da in keiner Versuchsvariante auch nach längerer Inkubationsdauer Arsen im Aktivkohlefilter nachgewiesen werden konnte, ist anzunehmen, daß Volatilisierung in den untersuchten Systemen keine nennenswerte Rolle spielt.

Schlußfolgerungen

Zusammenfassend kann folgendes Bild der Arsenumwandlungen in den Mikrokosmen-versuchen gezeichnet werden:

In Abhängigkeit von den initialen Bodeneigenschaften (Karbonatgehalt, pH, Redoxpotential) und den Versuchsbedingungen (aerob vs. anaerob) kommt es zu einer unterschiedlich starken Absenkung des Redoxpotentials. Die Absenkung ist im karbonatischen Boden deutlich ausgeprägter als im sauren Boden. Durch die Absenkung des Redoxpotentials kommt es zu einer Reduktion von Fe(III) in Eisenoxiden und somit zu deren verstärkter Lösung. Zugleich wird das in Eisenoxiden gebundene Arsen freigesetzt und z.T. zu As(III) reduziert. Die dadurch erhöhte Arsenkonzentration in der

Bodenlösung führt einerseits zu einer Zunahme unspezifisch und spezifisch adsorbierten Arsens, andererseits vermutlich auch zur Ausfällung von Arsensulfiden, wobei zunächst Sulfationen zu Sulfid reduziert werden. Das Resultat der Versuche ist eine Disproportionierung der Arsenlöslichkeit: Das in Eisenoxiden gebundene Arsen wird einerseits in die mobileren Lösungs- und adsorbierten Phasen, andererseits in die weniger lösliche Sulfidphase übergeführt.

Volatilisierung scheint unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keine Rolle zu spielen.

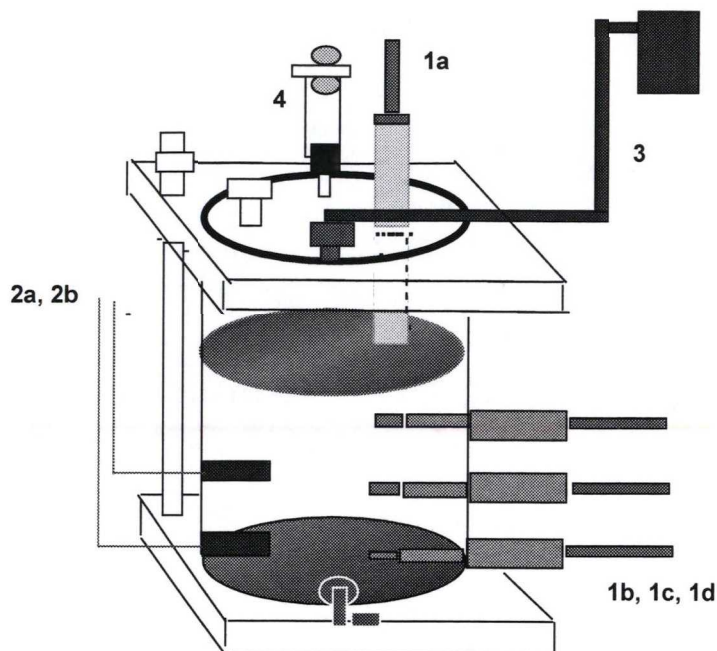


Abbildung 2.2.3.1 Reaktionsgefäß: 1a: Kalomel Bezugselektrode, 1b-d: Redox-Meßelectroden, 2: Nylonmembransaugkerzen, 3: Gasflußsystem zum Spülen des Headspace, 4: Aktivkohlefilter.

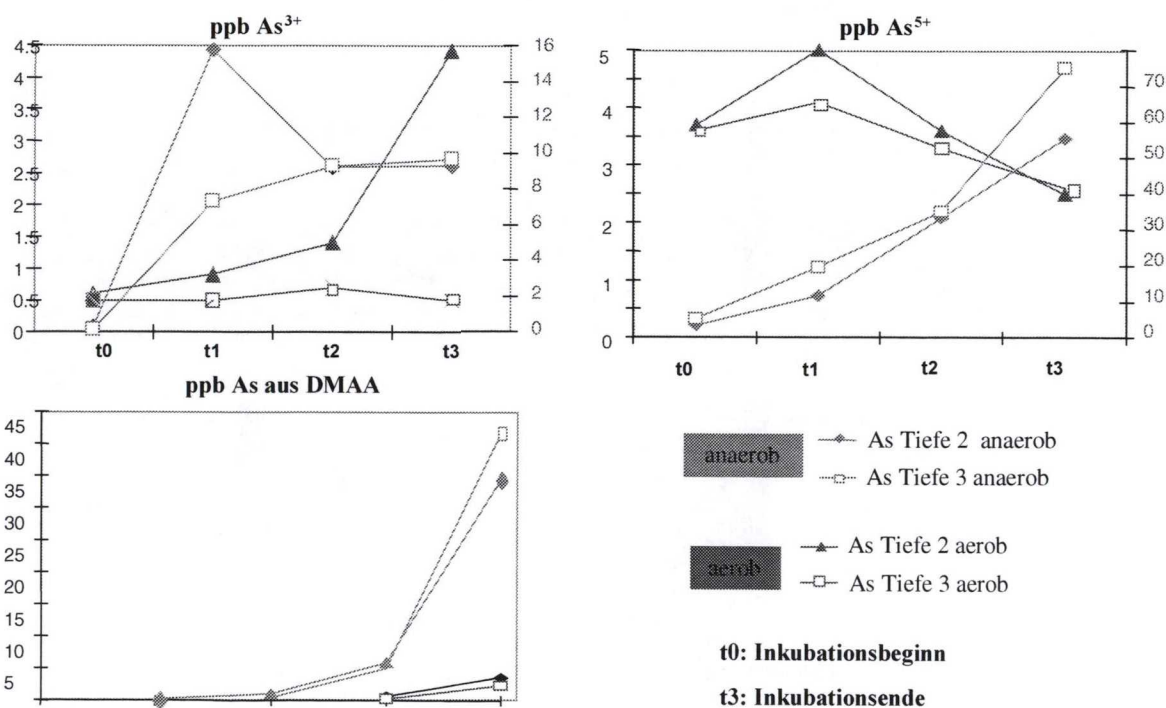


Abbildung 2.2.3.2 Veränderungen der Konzentration der einzelnen As-Spezies in der Bodenlösung des sauren Bodens (1) während 3 wöchiger Inkubation

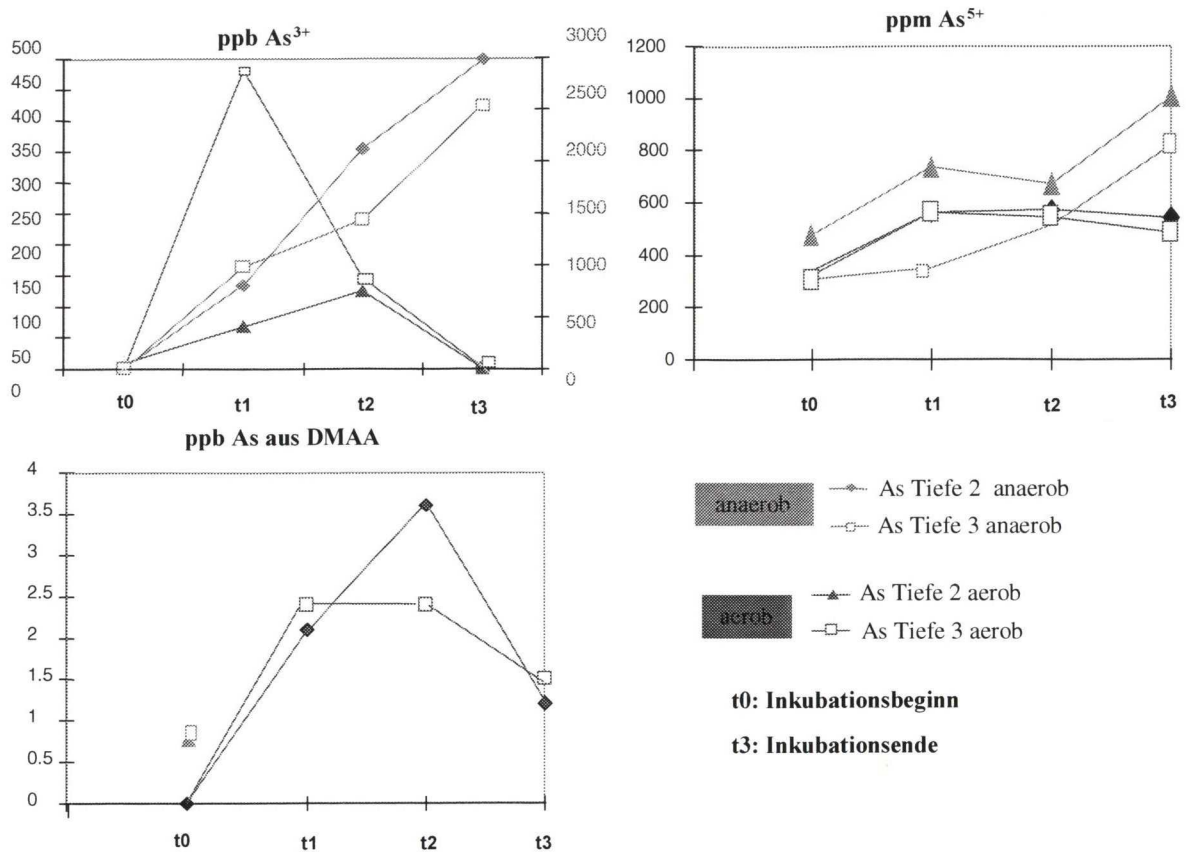


Abbildung 2.2.3.3 Veränderungen der Konzentration der einzelnen As-Spezies in der Bodenlösung des alkalischen Bodens (2) während 3 wöchiger Inkubation.

saurer Boden 1

karbonatischer Boden 2

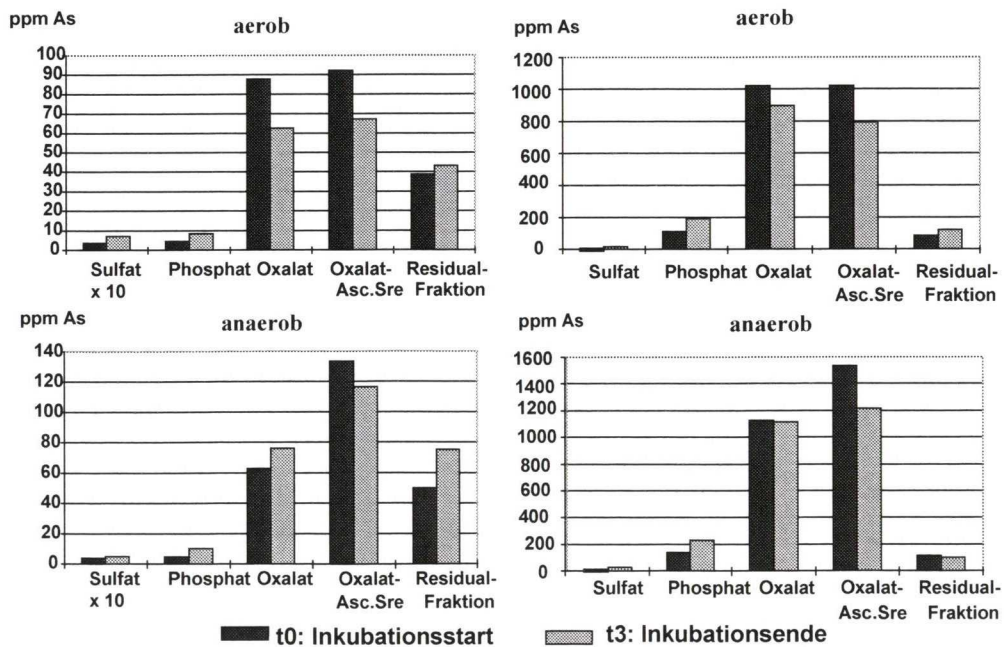


Abbildung 2.2.3.4 As-Konzentration in den Lösungen nach Sequentieller Extraktion zu Beginn und Ende der Inkubationsversuche.

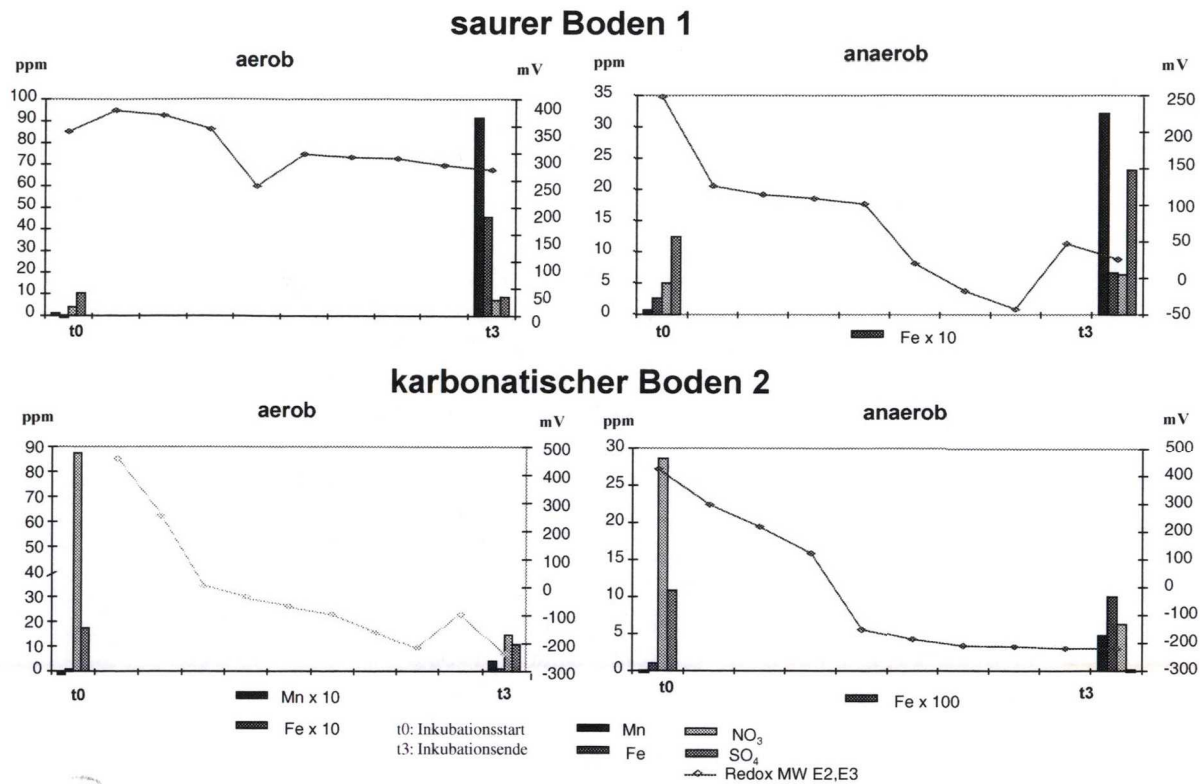


Abbildung 2.2.3.5 Veränderung der Anionen-/Kationenkonzentration in der Bodenlösung und des Redoxpotentials während 3 Wochen Inkubation.

3 Risikoanalyse und Bodenmonitoring

3.1 Arsenverteilung und Mobilität in kontaminierten Böden Österreichs

An 38 verschiedenen stark mit As belasteten Standorten in Kärnten, Salzburg, Tirol und in der Steiermark wurden Bodenproben entnommen (Abb. 3.1.1, Tabelle 3.1.1).

Die Bodenproben wurden im frischen Zustand in das Labor des Instituts für Bodenkunde transportiert. Dort wurden sie homogenisiert und anschließend geteilt. Ein Teil wurde bei max. 40°C getrocknet und anschließend auf die Fraktion < 2mm gesiebt. Diese wurde für die Bestimmung der Standardparameter herangezogen. Der andere Teil wurde frisch gesiebt und die Fraktion < 2mm bei + 4°C bis zur Analyse aufbewahrt. Alle Proben wurden auf folgende Parameter untersucht:

- pH (ÖNORM L 1083) und Redoxpotential
- Elementgehalte im Säureaufschluß ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ in der Mikrowelle) (ÖNORM L 1085)
- Karbonatgehalt (ÖNORM L 1084)
- organischer Kohlenstoff (Elementaranalysator)
- Gesamtstickstoff (Elementaranalysator)
- Austauschbare Kationen u. Kationenaustauschkapazität (KAK) (ÖNORM L 1086)
- NH_4 -Oxalat-lösliches Fe, Al, Mn, Si u. As (Schwertmann, 1964)
- Dithionit-lösliches Fe, Al, Mn u. Si (Mehra und Jackson, 1960)
- NH_4NO_3 - (DIN 19730) bzw.
- 0,05 M $-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -lösliches As (siehe SEP Tab. 2.1.1.2)
- 0.05 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -lösliches As (siehe SEP Tab. 2.1.1.2)

An ausgewählten Proben wurden zusätzlich folgende Parameter untersucht:

- Lagerungsdichten (ÖNORM L 1068)
- Korngrößen (ÖNORM L 1061)
- Tonminerale/Gesamtminerale (Röntgendiffraktometrie)
- Mikrosondenuntersuchungen
- Sequentielle Extraktion für As (vgl. Tabelle 2.1.1.2)
- Elementgehalte in der Gleichgewichts-bodenlösung (ÖNORM L 1092)

Die Boden- und Standorteigenschaften sind im einzelnen im Anhang zusammengestellt.

In den Tabellen 3.1.2 und 3.1.3 sind Mittelwerte und Schwankungsbereiche für pH-Werte, Redox, C_{org} , N, Karbonat, Kationenaustauschkapazität, Basensättigung und ammonoxalat- sowie dithionitlösliche Elemente für alle untersuchten Bodenproben angegeben. An den pH Werten ist die Bandbreite von versauerten Waldböden bis hin zu karbonathaltigen Böden zu erkennen. Die Kationenaustauschkapazität zeigt ein ähnliches Bild von Böden mit niedriger bis zu solchen mit beinahe 100 % Basensättigung.

Die Arsengesamtgehalte von 186 analysierten Bodenproben aus belasteten Standorten liegen zwischen 1 und 2995 mg As kg^{-1} (Tab. 3.1.3). Der arithmetische Mittelwert ist auf Grund einiger sehr hoch belasteter Böden im Vergleich zum Median groß. Betrachtet man die mit Ammonoxalat extrahierbare, an amorphe Hydroxide gebundene Arsenfraktion, so wird ersichtlich, daß im Mittel die Hälfte des gesamten Arsens an Oxide gebunden ist. Trotz der hohen Arsengesamtgehalte konnte mit Ammoniumnitrat nur wenig As ausgetauscht werden. Nur in 13 von 66 Proben wurden Gehalte von mehr als 25 μg As kg^{-1} gefunden. Prüß (1994) gibt in Abhängigkeit vom pH-Wert des Bodens 40-60 μg kg^{-1} als Vorsorgewert für Arsen an, der die Obergrenzen des Hintergrundbereiches darstellt. Ammoniumphosphat sowie Ammoniumsulfatlösliches As ist eng mit den Gesamtgehalten in Böden korreliert. Ammoniumsulfat extrahiert vorwiegend die austauschbare As-Phase und ist effizienter als das vorwiegend für Kationen verwendete Ammoniumnitrat.

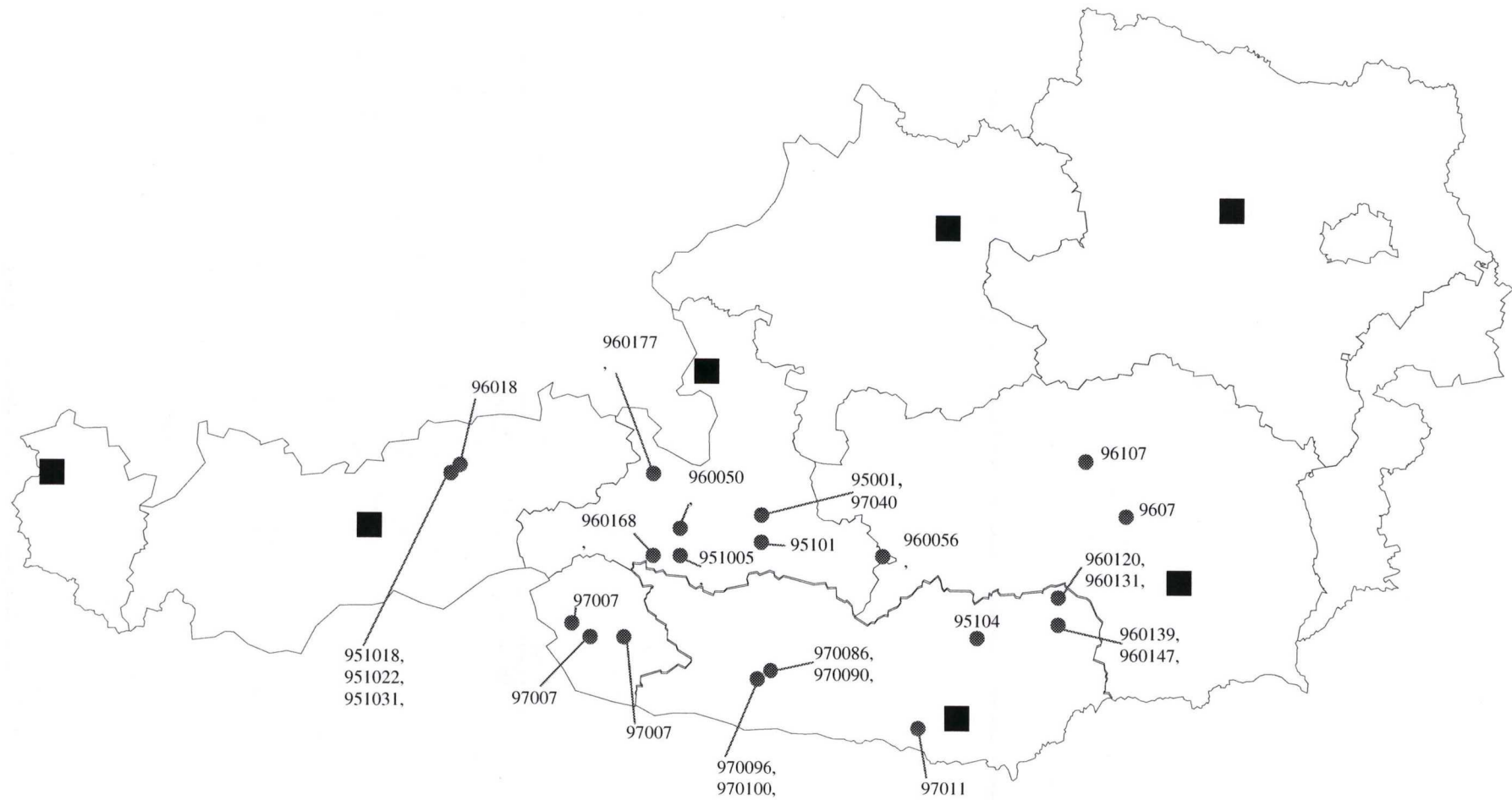


Abbildung 3.1.1 Übersicht über die Probenahmestandorte (schematisch)

Tabelle 3.1.1 Untersuchungsstandorte (¹⁾ nach Fink, 1969), ²⁾ nach FAO 1989)

Standort	Nutzung	Bodentyp ¹⁾ / Bemerkungen
Mitterberg Hütten -	Grünland	Braunerde, neben ehem. Schlot aus Cu-Verhüttung
Gasteinertal / Naßfeld -	Alm	Alpiner Pseudogley
Bad Hofgastein - BZI- # 503057	Wald	Braunerde
Wagrein, BZI # 503231	Grünland	Hangpseudovergleyte Braunerde
Brixlegg bei Gießwein-ÖBB	Acker	Brauner Auboden
Brixlegg - Grünland bei Matzenpark	Grünland	Braunerde
Brixlegg BIN-Bäume, BZI # 30752211	Wald	Braunerde
Brixlegg WBZI # 30752213	Wald	Braunerde
Krappfeld - # „829“	Wald	Felsbraunerde
Lend - BZI # 505170 Lysimeter	Grünland	Felsbraunerde
Seetal bei / near Klausnerwirt	Wald	Felsbraunerde
Brixlegg am Matzenpöpl Lysimeter	Wald	Braunerde
Donawitz (Annaberg),	Wald	Braunerde
Kliening, ca. 150m über Blechrinne im Ort	Grünland	Braunerde
Kliening - Wald über Grünland, direkt am Kamm	Grünland	Braunerde
St. Margareten, Forst 99, Wald über Haus von Fr. Traussnig, beim Kamm	Wald	Felsbraunerde
Kliening, Schafferbauer	Wiese	Felsbraunerde, vermutlich auf alter Halde
St. Margareten, Forst 99, Traussnig - Wiese beim Haus Lysimeter	Wiese	Felsbraunerde
Seetal - Dorferhüttealm	Alm	Felsbraunerde
St. Michael im Lungau, Unterweißburg, BZI # 505254	Grünland	Grauer Auboden auf Mursediment (belastet mit As- Haldenmaterial)
St. Michael im Lungau, Unterweißburg - 50 Höhenmeter über Grünlandpunkt	Grünland	Ranker
Standort	Nutzung	Bodentyp ¹⁾ / Bemerkungen

Lend - 20 Höhenmeter über Meßzelle	Wald	Pararendzina
Rauris, Hüttwinkeltal BZI # 505167	Alm	Lockersedimentbraunerde
Rauris, Seidelwinkeltal - Wald bei Busumkehrplatz	Wald	Lockersediment-Braunerde
Grießen Leogang BZI # 505109	Weide	kalkhaltige Lockersediment-Braunerde
Leogang - BZI # 505012	Wald	kalkhaltige Felsbraunerde
Inntal, Kleinsöll bei Kundl # 20750501	Grünland	Lockersediment-Braunerde
Eisenerz, Grössenberg, gegenüber Schlammteichen	Wald	Rendzina
Forst 99, Wald über Haus von Fr. Traussnig Lysimeter	Wald	Felsbraunerde
Ausservillgraten, Osttirol,	Wiese	Braunerde
Leisach, Osttirol	Wald	Braunerde
Kristental, Osttirol - beim Moor	Wiese	Gley
Kaisertalbach, Gem. Sachsenburg	Wald	Braunerde
Seebach, bei Teichl (Ktn)	Wald	Braunerde
Sifflitzgraben, N von erster Brücke nach Forststr.	Wald	Pararendzina
Lind i. Drautal, 50 m vom Zauchenbach	Acker	Gley
Lind i. Drautal, Auwald beim Zauchenbach	Wald	Gesteinsrohboden auf Flußsediment
Sachsenburg, 200 m von Drau bei Reissacher	Acker	Gley
Keutschach, zwischen Keutschacher See und Penker See	Wald	Braunerde
Mitterberg, BDF-Fläche des Landes Salzburg	Grünland	Braunerde

Tabelle 3.1.2 Übersicht über die Eigenschaften der untersuchten Böden.

Parameter	N	MW	Median	Min	Max
pH_CaCl ₂	190	5,32	5,11	2,92	7,55
Redox (mV)	186	128	130	46	199
Nt (g kg ⁻¹)	164	3,1	2,0	0	15,8
CaCO ₃ (g kg ⁻¹)	189	40,5	1,10	0	964,4
Corg (g kg ⁻¹)	181	53,0	21,0	1,0	467,1
Al_KAK (mmol _c kg ⁻¹)	171	10,23	1,91	0,23	110,56
Ca_KAK (mmol _c kg ⁻¹)	172	98,08	47,24	0,61	695,41
Fe_KAK (mmol _c kg ⁻¹)	150	0,50	0,08	0,00	9,32
K_KAK (mmol _c kg ⁻¹)	175	6,68	4,91	0,33	46,43
Mg_KAK (mmol _c kg ⁻¹)	171	14,23	8,08	0,16	167,35
Mn_KAK (mmol _c kg ⁻¹)	160	0,86	0,19	0,00	11,66
Na_KAK (mmol _c kg ⁻¹)	175	2,55	1,55	0,10	19,58
KAK (mmol _c kg ⁻¹)	175	130,82	80,32	7,88	927,09
BS (%)	174	79	97	5	99
Al_Ox (mg kg ⁻¹)	170	1870	1384	66	8855
Fe_Ox (mg kg ⁻¹)	170	5725	3852	111	77410
Mn_Ox (mg kg ⁻¹)	170	939	240	2	37442
Si_Ox (mg kg ⁻¹)	163	133,51	74,43	6,49	1944,87
Al_Di (mg kg ⁻¹)	165	2120	1717	146	8231
Fe_Di (mg kg ⁻¹)	165	18633	15909	618	89432
Mn_Di (mg kg ⁻¹)	165	1093	405	22	38252
Si_Di (mg kg ⁻¹)	165	133,92	116,86	13,23	508,44
Feo/Fed	165	0,29	0,25	0,00	1,69
Sand (g kg ⁻¹)	94	502,4	485,0	80,0	890,0
Schluff (g kg ⁻¹)	94	370,5	350,0	75,0	750,0
Ton (g kg ⁻¹)	94	127,1	115,0	10,0	335,0

Tabelle 3.1.3 Übersicht über die Arsengehalte in den verschiedenen Fraktionen.

Parameter	N	MW / mean	Median	Min	Max
As _t (mg kg ⁻¹)	186	235	77	1,00	2995
As _o (mg kg ⁻¹)	171	75,72	19,16	0,00	726,42
As _p (mg kg ⁻¹)	170	13,77	2,39	0,00	191,17
As _n (µg kg ⁻¹)	13	182,89	146,94	27,25	566,16
As _s (mg kg ⁻¹)	187	0,71	0,13	0,00	11,13

As_t ... Arsen Gesamtgehalt; As_o ... NH₄-Oxalat-lösliches As; As_p ... (NH₄)₂HPO₄-lösliches As;
 As_n ... NH₄NO₃-lösliches As; As_s ... (NH₄)₂SO₄-lösliches As.

3.2 Arsengehalte in Pflanzen

Einleitung

Arsen kommt als natürlicher Bestandteil in den meisten Pflanzen vor, wobei Konzentrationen von 1 mg kg^{-1} As im pflanzlichen Gewebe selten überschritten werden. In einigen Arten spiegeln die Arsengehalte im Pflanzengewebe erhöhte Gehalte im Boden wider. *Taraxacum officinale* kann als Monitorpflanze für Arsenbelastungen dienen (Djingova and Kuleff, 1993).

Einige Pflanzen (z.B. *Amaranthus hybridus*) werden in der Literatur als Akkumulatoren für Arsen beschrieben (Jonnalagadda, 1997). Der in Brixlegg gesammelte Amaranth wies jedoch maximal 1 mg As kg^{-1} auf.

Da mit steigenden Arsen-Gehalten in Böden das Risiko eines Transfers in die Pflanze und somit in die Nahrungskette steigen kann, wurden an ausgewählten Standorten Pflanzen beprobt und auf ihre Arsengehalte untersucht.

Die Schwerpunkte dieser Untersuchungen waren auf die Futtermittelqualität (Nahrungskette) und auf Arsenflüsse an belasteten Standorten (siehe Kapitel 3.3) ausgerichtet.

Material und Methoden

An 9 Standorten wurden insgesamt 88 Pflanzenproben entnommen. Beprobt wurden 26 verschiedene Pflanzenarten, Streu (8 Proben) und Grünlandaufwuchs (8 Mischproben). Alle Standorte wiesen Arsen-Gesamtgehalte von $> 90 \text{ mg kg}^{-1}$ im Boden auf.

Die Pflanzen wurden gewaschen, getrocknet, homogenisiert und die Arsengehalte nach Säureaufschluß ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$) bestimmt.

Ergebnisse

Für die Gesamtheit der Pflanzenproben beträgt der Mittelwert der Arsengehalte im pflanzlichen Gewebe $2,556 \text{ mg kg}^{-1}$ TG mit einem Minimum von $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ und einem Maximalwert von $34,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Abbildung 3.2.1). Der Median liegt bei 1,12. Ca. 30 % der untersuchten Pflanzen bzw. Pflanzenteile überschreiten den Grenzwert von 2 mg As kg^{-1} gemäß der Futtermittelverordnung (Bundesgesetzblatt, 1994). Weder die As-Gesamtgehalte im Boden noch die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -löslichen Anteile korrelieren signifikant mit den Arsengehalten in den Pflanzen ($R=0.445$ für Totalgehalte; $R=0.490$ für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -löslichen As-Gehalte, $N=88$).

Einzelpflanzen einer Art zeigen am selben Standort und zur selben Zeit eine große Variationsbreite. Die As-Gehalte von Grünlandmischproben ändern sich über die Zeit oft stark (Abbildung 3.2.2). Die hohen Arsengehalte im Grünlandaufwuchs aus St. Margareten (Abbildung 3.2.2) sind auf die Gesamtgehalte von mehr als $2000 \text{ mg As kg}^{-1}$ zurückzuführen. Der weitere Anstieg im Herbst könnte auch durch erhöhte Staubbelastung aufgrund von Grabungsarbeiten erklärt werden (vgl. Abschnitt 3.3).

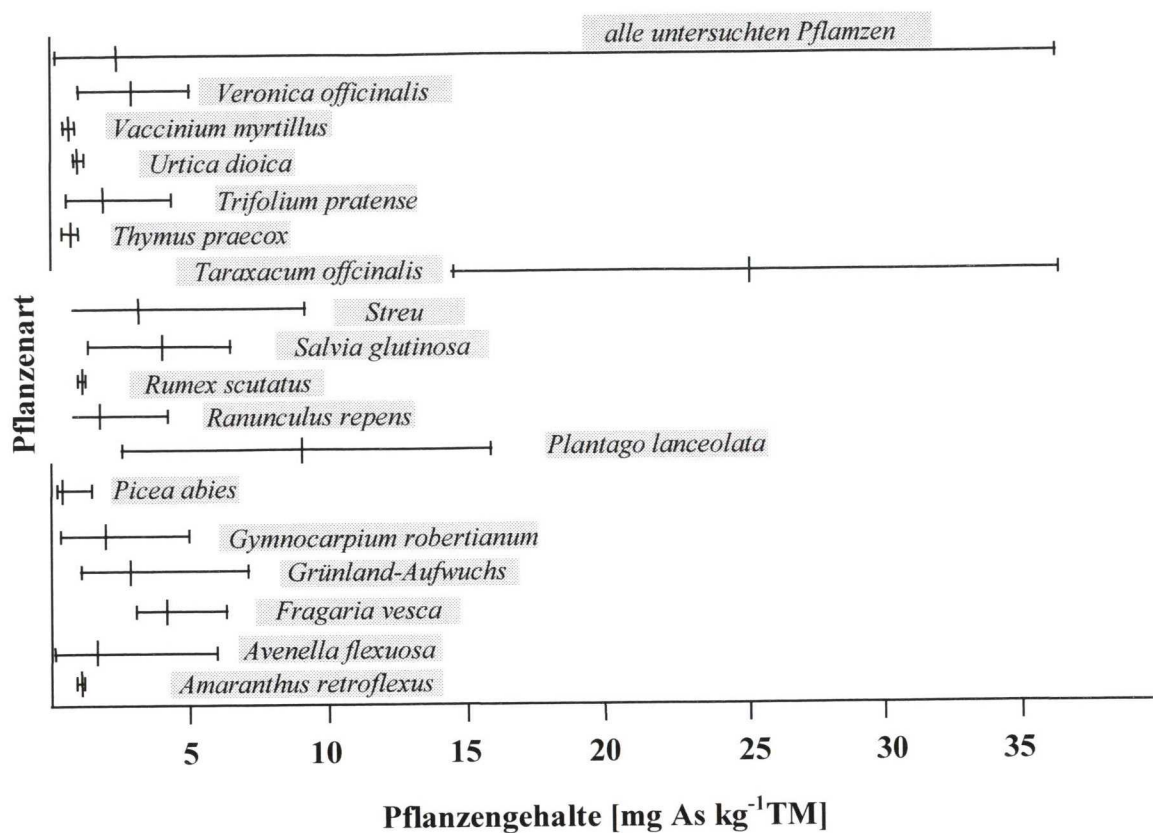


Abbildung 3.2.1 Arsengehalte (Minimum, Mittelwert und Maximum) in verschiedenen Pflanzenarten (n=88).

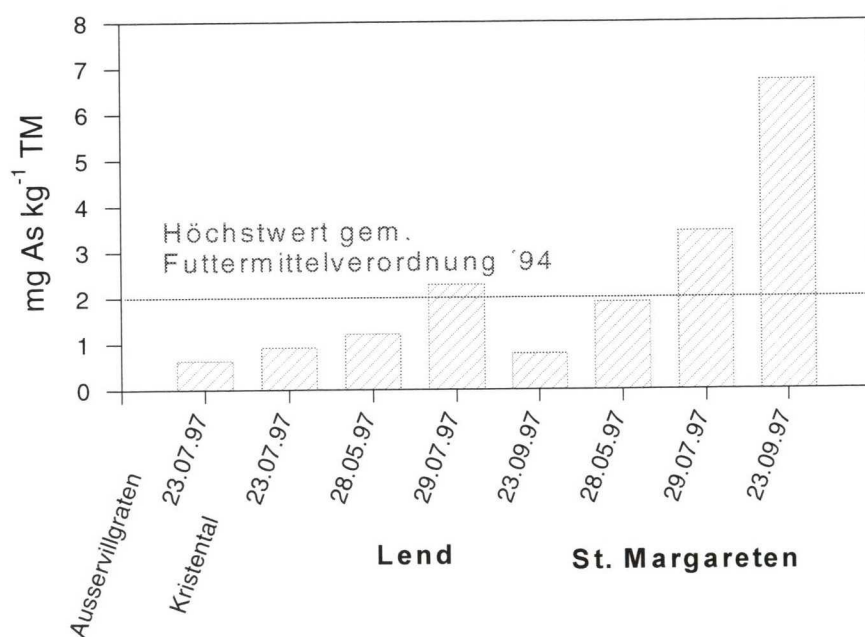


Abbildung 3.2.2 Arsengehalte im Grünlandaufwuchs.

3.3 Arsenflüsse in kontaminierten Ökosystemen Österreichs

Einleitung

Stoffflußmessungen stellen einen geeigneten Ansatz zur Identifizierung von Schlüsselprozessen der Spurenelementmobilität dar und können zur Vorhersage zukünftiger Entwicklungen beitragen. Auf diese Weise können Veränderungen in bodeninternen und externen Elementvorräten abgeschätzt und in bezug zu Einflußfaktoren (z.B. Einträge über atmosphärische Deposition) und benachbarten Ökosystemkompartimenten wie Grundwasser, Vegetation und Nahrungskette gesetzt werden. Die vorliegende Studie präsentiert Daten zum aktuellen Eintrag von As in kontaminierte Böden, zur Umverteilung von As zwischen Boden und Pflanzenbestand sowie zum Austrag mit dem Sickerwasser und dem Erntegut. Über die Stoffflußdaten war es möglich, Veränderungen in den Arsenvorräten der untersuchten Böden zu berechnen.

Material und Methoden

Aus den insgesamt 40 untersuchten arsenbelasteten Standorten in Österreich wurden 5 für die Erfassung der Arsenflüsse ausgewählt (Abbildung 3.3.1 - 3.3.6). Die fünf Standorte unterscheiden sich bezüglich Quelle und Ausmaß der Kontamination, Landnutzung und Bodeneigenschaften wie Textur und pH (Tabelle 3.3.1). Die Auswahl wurde getroffen, um ein möglichst weites Standortsspektrum für die Unterstützung der Risikoanalyse abzudecken.

Die Meßzellen (Abbildung 3.3.2) wurden mit je fünf Sammelbehältern für die nasse Deposition ausgestattet. Weiters wurden je fünf Streusammler (0.25 m^2) aufgestellt. Saugsonden, die mit Saugkerzen aus $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ Nylonmembran ausgestattet waren wurden in fünf Wiederholungen in 3 verschiedenen Tiefen des Mineralbodens installiert (Wenzel et al., 1997). Sickerwasser aus organischen Auflagehorizonten wurde in einem ähnlichen Verfahren gewonnen, die Saugelemente waren jedoch plattenförmig gebaut.

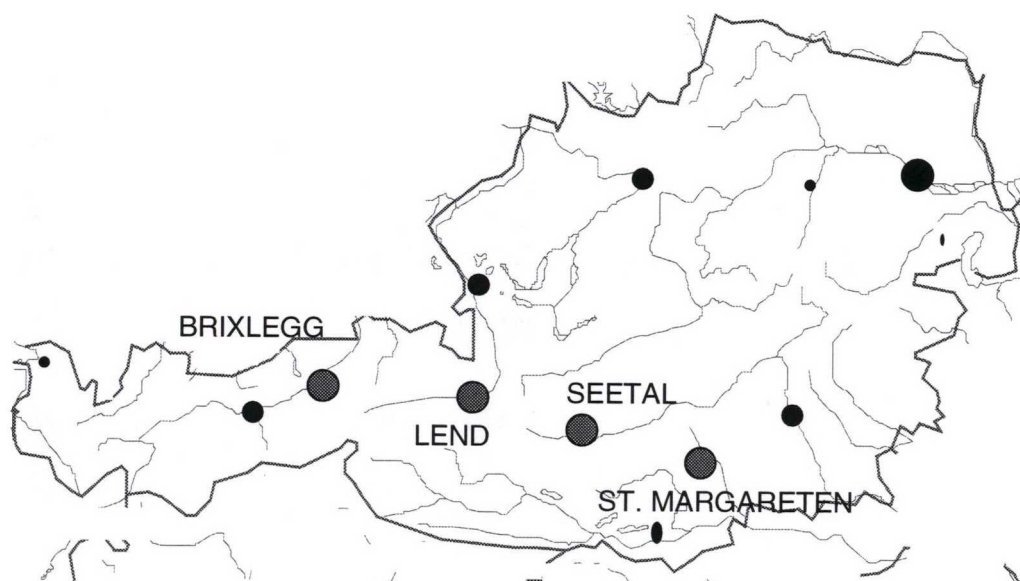


Abbildung 3.3.1 Standorte der Stoffflußmessungen. Wald: Brixlegg, Seetal und St. Margareten; Wiese: Lend and St. Margareten.

Tabelle 3.3.1 Kenndaten der Standorte für die As-Flußmessungen

Horizont	Tiefe	pH	CaCO ₃	C _{org}	KAK	Fe	As	As	As	As
	(cm)	CaCl ₂	g kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mmol _c kg ⁻¹	Oxalat	total	Oxalat	Phosphat	Sulfat
Lend										
A	0-13	5,03	0	26,2	95	5690	109	89,8	4,12	-
B	13-44	5,75	0	9,7	97	5200	97	89,3	6,91	0,155
BC	44-65	6,16	0	6,6	89	4350	37	17,9	3,46	0,066
C	65-99	6,40	0	-	91	2950	11	6,4	19,8	0,023
Seetal										
Olf	10-03	3,22	0	421	330	1730	43	12,7		1,583
Oh	3-00	3,27	0	206	-	10530	-	80,7	5,77	0,803
A	-6	3,50	0	77,9	99	11480	263	159	8,33	0,323
Bw1	6-26/38	3,93	0	28,2	38	11250	214	203	10,9	0,260
Bw2	26/38-38	4,77	0	30,1	55	20580	128	85,4	10,8	0,060
BwCw	38-50/65	5,02	0	21,2	44	16360	87	36,1	7,39	0,042
Cw	50/65-80	5,23	0	8,7	29	5400	38	17,8	25,0	0,017
Brixlegg										
OI	8-05	3,91	0	452	-	2540	46	14,3		1,663
Of	5-00	4,13	0	255	283	7170	326	258,7	32,3	2,300
Ae	0-1/3	3,90	0	66,9	102	6860	650	650	134	3,908
B1	"1/3-15	3,98	0	23,5	50	6700	581	577	108	3,218
B2	15-33	4,07	0	13,4	19	3450	38	13,2	3,19	0,135
B3	33-50	3,93	0	4,4	32	3820	37	5,9	0,54	0,052
B3	50-80	3,96	0	3,5	36	3760	16	4,8	1,10	0,006
2C	80+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
St. Margareten - Wiese										
Ah	-7	7,00	117	67,0	475	3700	2180	570	127	11,126
ABw	7-29	7,16	181	36,7	372	3030	2160	650	144	6,610
Bw	29-53	7,3	128	24,5	370	3630	2180	570	136	4,949
BwCw	53-70	7,34	114	31,8	415	3880	2070	640	164	5,915
Cw	70-100	7,47	169	42,0	450	3140	2070	650	169	6,855
St. Margareten - Wald										
Olf	4-02		-			-				
Oh	2-00		-			-				
AB	-24	5,59	1,9	72,9	335	2950	1400	74,5	27,3	1,165
Bv	24-45	6,14	3,1	22,5	323	2750	1530	69,6	35,3	0,420
BCv	45-80	7,1	66,1	7,3	316	3130	387	255	59,7	0,878

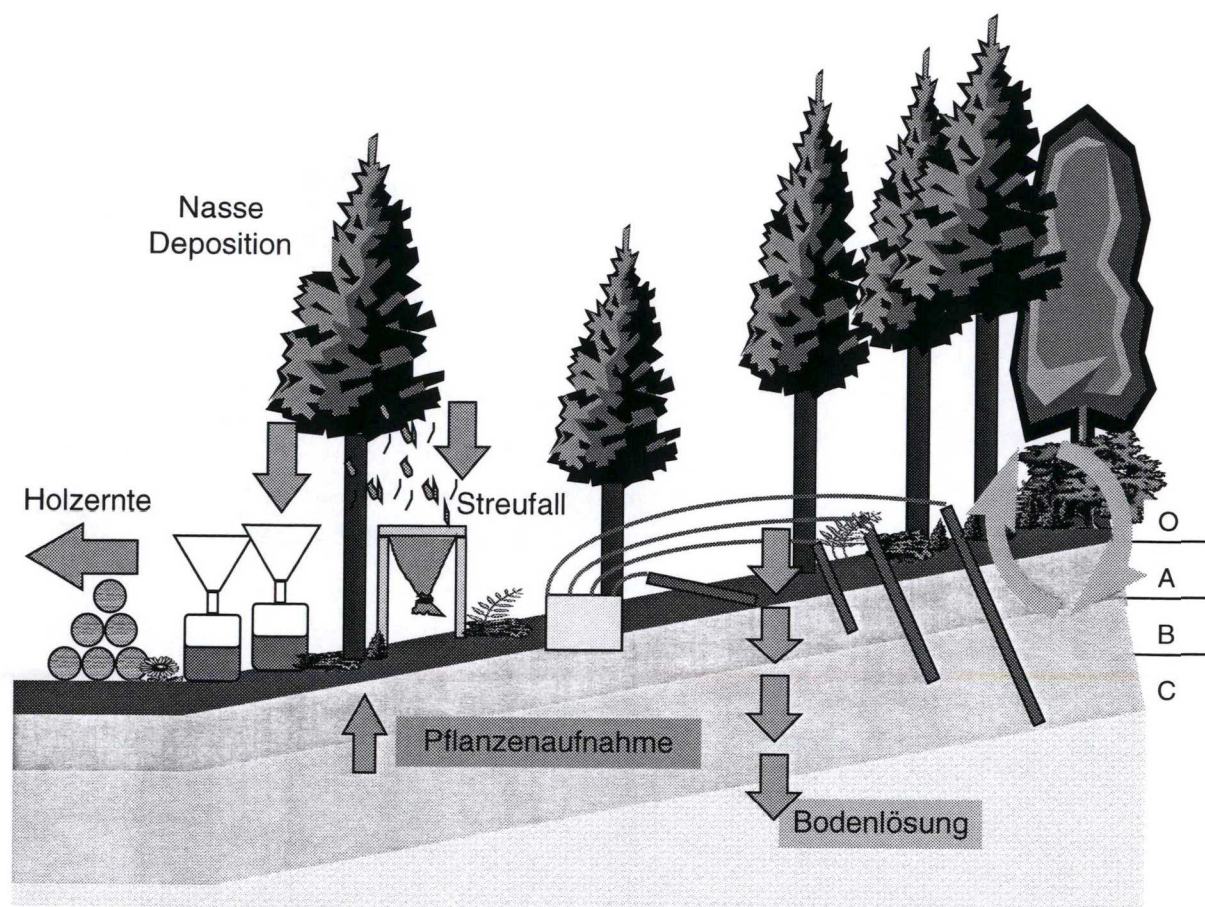


Abbildung 3.3.2 Schematische Darstellung einer Meßzelle für die As-Flußmessungen unter Wald. Die Grünlandmeßzellen sind analog dazu aufgebaut; anstelle von Streufall und Holzwurde der Grünlandaufwuchs beprobt.

Wasserproben wurden in der Umgebung der Meßzellen aus Bächen entnommen. Darüberhinaus wurden an Waldstandorten Holzproben mittels Bohrkernverfahren und unter Grünland Aufwuchsproben gewonnen, um die Aufnahme durch den Pflanzenbestand bzw. den Ernteentzug abzuschätzen.

Die Arsenkonzentrationen in Wasserproben wurden nach Filtration durch $0.2\ \mu\text{m}$ Filter mittels Hydridechnik-AAS bzw. im Falle sehr geringer Konzentrationen mittels HR-ICPMS (Finnigan MAT - Institut für Chemie - BOKU) gemessen. Pflanzenproben wurden entsprechend der Beschreibung in Abschnitt 3.2 analysiert.

Arsenflüsse in der Flüssigphase wurden über einfache Wasserbilanzen (Baumgartner, 1983) berechnet. Arsenflüsse mit der Biomasse und Ernteverluste wurden über verfügbare Informationen zum Biomasseentzug durch Ernte und über gemessene Streufallraten ermittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Arseneintrag über nasse Deposition

Die Raten der nassen Deposition von Arsen variierten zwischen 0.5 und $5.7\ \text{mg m}^{-2}\ \text{y}^{-1}$ (5 bis $57\ \text{g ha}^{-1}\ \text{y}^{-1}$; Abbildungen 3.3.7 - 3.3.12). Im Vergleich zu Daten von 6 Waldstandorten in NW-Deutschland (Schulte et al., 1995) sind die von uns an den österreichischen Standorten gemessenen Depositionsraten ungewöhnlich hoch (Abbildung 3.3.7). Die Deposition von Arsen am geogen belasteten Standort St. Margareten / Wiese ($57\ \text{mg ha}^{-1}\ \text{y}^{-1}$) beträgt ca. das Zwanzigfache der für NW-Deutschland berichteten Werte (ca. $3\ \text{g ha}^{-1}\ \text{y}^{-1}$). Die NW-deutschen Standorte wurden vorwiegend durch anthropogene Einträge belastet, welche jedoch zumindest seit 1983 kontinuierlich abnahmen. Da der Standort bei St. Margareten in einem anthropogen relativ wenig belasteten Gebiet liegt, wäre sogar eine geringere Depositionsrate von Arsen als in NW-Deutschland zu erwarten. Wir folgern daher, daß die hohen Depositionsraten an den österreichischen Standorten vor allem auf lokale

Resuspension von Bodenmaterial zurückzuführen ist. Resuspension dürfte vor allem an vegetationslosen Standorten in den Alpen eine beachtliche Rolle spielen.

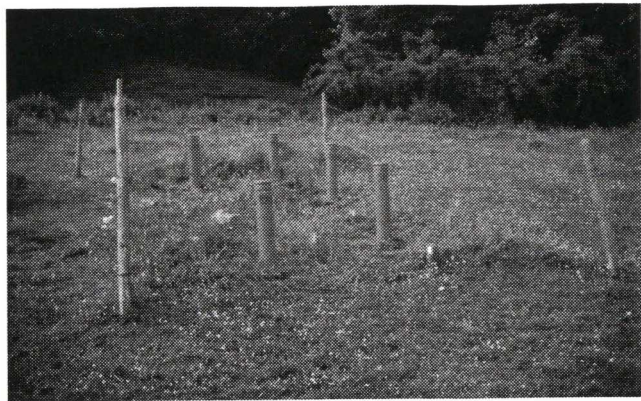
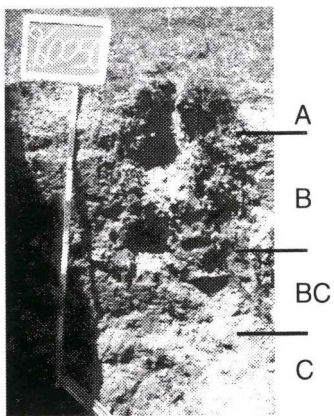


Abbildung 3.3.3 Lend / Salzburg

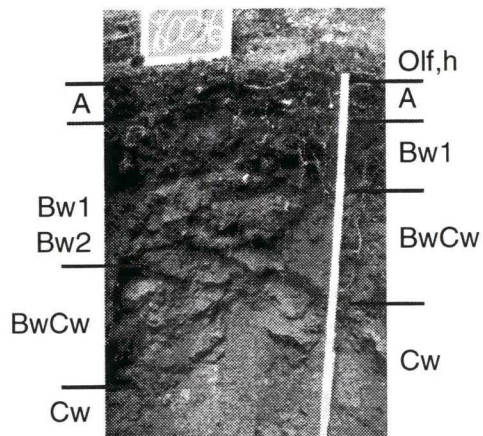


Abbildung 3.3.4 Seetal / Salzburg

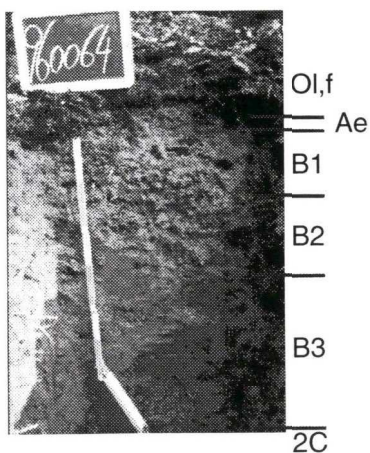


Abbildung 3.3.5 Brixlegg / Tirol

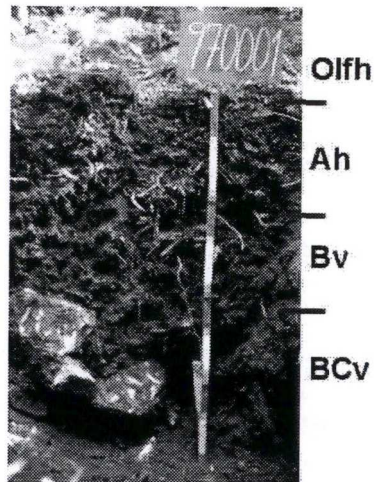


Abbildung 3.3.6 St. Margareten / Wald

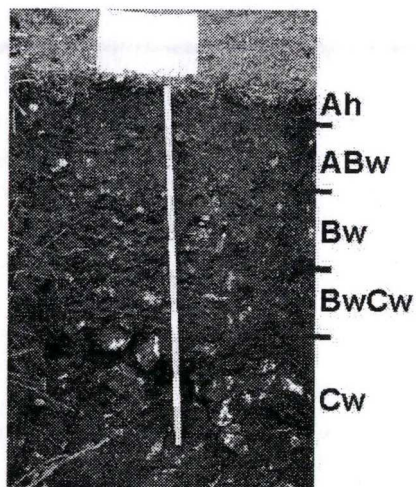


Abbildung 3.3.7 St. Margareten / Wiese

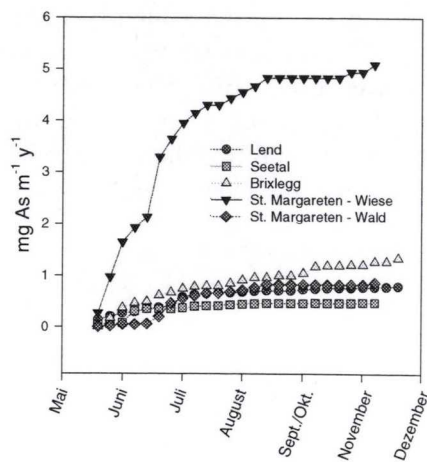


Tabelle 3.3.8 Nasse Deposition von As an den 5 Standorten im Jahr 1997 (kummulative Darstellung)

Arsenflüsse mit dem Streufall

Arsenflüsse mit dem Streufall variieren zwischen $0.2 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (Seetal) und $0.8 \text{ (Brixlegg) mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (Abbildungen 3.3.9, 3.3.10 und 3.3.12). Dies entspricht etwa 25 bis 40 % der Arsendeposition aus der Atmosphäre. Streufall dürfte in Waldökosystemen daher nicht unerheblich zur Umverteilung von Arsen beitragen.

Arsenverluste durch Ernte

Die Arsenverluste durch Holzernte sind generell gering ($0.02 - 0.09 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$; Abbildung 3.3.9, 3.3.10 und 3.3.12). Bei einem Anteil von nur 0.7 - 18% an der nassen Deposition ist nicht zu erwarten, daß die Holzernte zu einer Dekontamination der Böden beitragen kann. Dies bedeutet andererseits auch, daß das Erntegut Arsenkonzentrationen im Normalbereich aufweist und somit uneingeschränkt genutzt werden kann.

Der maximale Ernteentzug von As an Grünlandstandorten liegt etwa eine Größenordnung über jenem an Waldstandorten (ca. $1-2 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) und somit etwa im selben Bereich wie die Arsendeposition. Selbst unter der Annahme, daß As dem Boden durch Verwendung von Stallmist nicht wieder zugeführt wird, kann der Ernteentzug mit dem Grünfutter bestenfalls die Zufuhr durch atmosphärische Deposition ausgleichen.

Umverteilung und Auswaschung von Arsen mit der Bodenlösung

Die Arsenflüsse mit dem Bodenwasser variierten zwischen $0.2 \text{ (BvCv-Horizont, Seetal) und etwa } 61 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1} \text{ (A-Horizont, St. Margareten / Wiese)}$. Die Arsenflüsse weisen auf eine schwache Mobilisierung von As in den Oberböden von Lend und Seetal und eine sehr effiziente Immobilisierung in tieferen Mineralbodenhorizonten hin. Am Standort Brixlegg fanden wir beachtliche Mobilisierung von As aus organischen Auflagehorizonten, doch auch hier wurde es im Mineralboden sofort wieder immobilisiert. Ähnlich wurde As auch aus der organischen Auflage am Standort St. Margareten / Wald ausgewaschen, die Immobilisierung im Mineralboden war jedoch deutlich weniger effizient als in Brixlegg.

Der Standort St. Margareten / Wiese ist durch ungewöhnlich starke Mobilisierung von Arsen im mineralischen Oberboden und praktisch fehlende Immobilisierung im Unterboden gekennzeichnet (Abbildungen 3.3.13 - 3.3.15).

Die ausgeprägte Mobilität des As in organischen Auflagehorizonten kann sehr wahrscheinlich auf Anionenkonkurrenz zwischen Arsenat und negativ geladenen organischen Liganden in der Bodenlösung und an organischen Oberflächen zurückgeführt werden. Arsen scheint in sauren Mineralböden dieser Untersuchung kaum mobil zu sein, da es unter diesen Bedingungen (vgl. verschiedene andere Abschnitte) von Eisenoxiden sehr effizient gebunden wird. Mit steigendem pH nimmt die Adsorption von Arsen an Eisenoxiden jedoch aus zwei Gründen ab: (1) die positive variable Ladung von Eisenoxiden nimmt mit steigendem pH ab, und (2) bei geringen pH-Werten enthält die Bodenlösung nur geringe Mengen an mit dem Arsenat um Bindungsplätze konkurrierenden OH^- -Ionen. Bei hohen pH-Werten wie in den Böden der beiden Standorte bei St. Margareten sind umgekehrt Ionenkonkurrenz mit OH^- und die überwiegend negativ geladenen Oberflächen der Eisenoxide für die hohe Mobilität von As verantwortlich. Die Unterschiede zu den übrigen Standorten werden durch deutlich höhere Arsengesamtgehalte in St. Margareten sehr wahrscheinlich noch verstärkt.

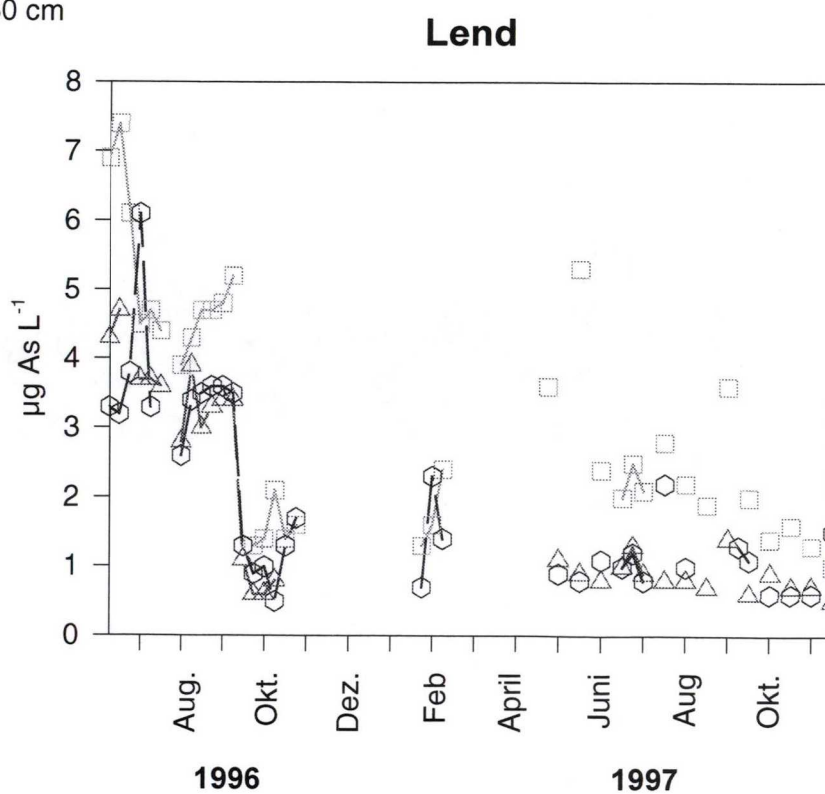
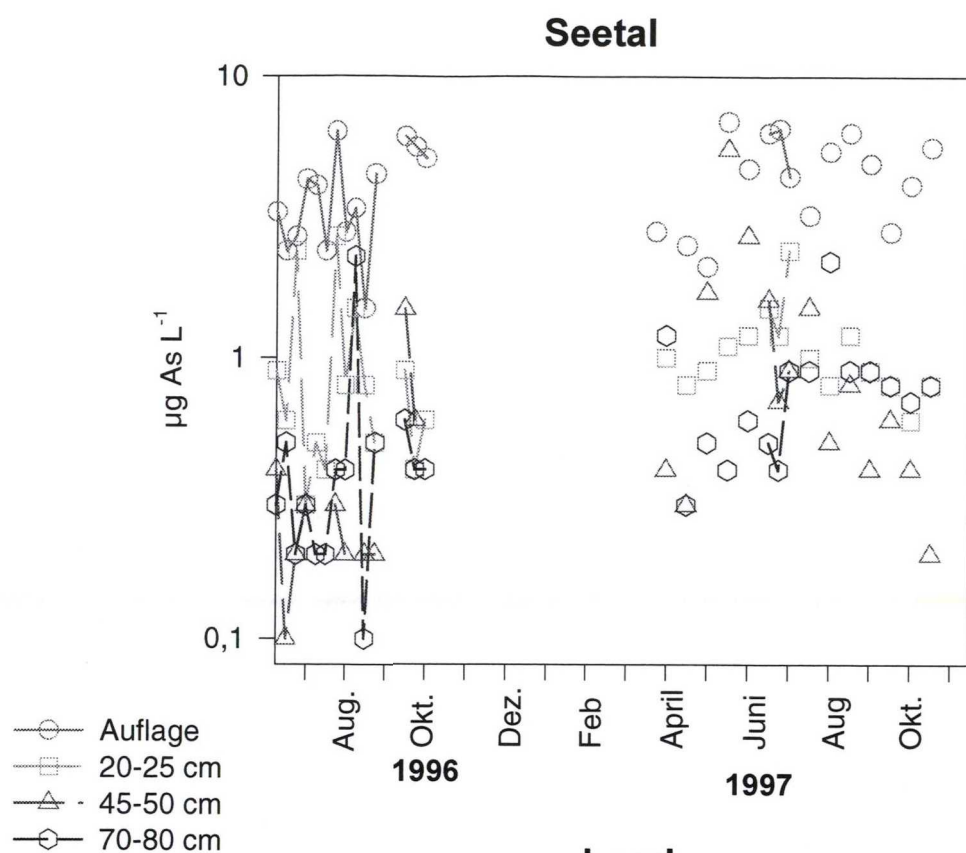


Abbildung 3.3.13 As-Konzentrationen in den Bodenlösungen von Seetal und Lend.

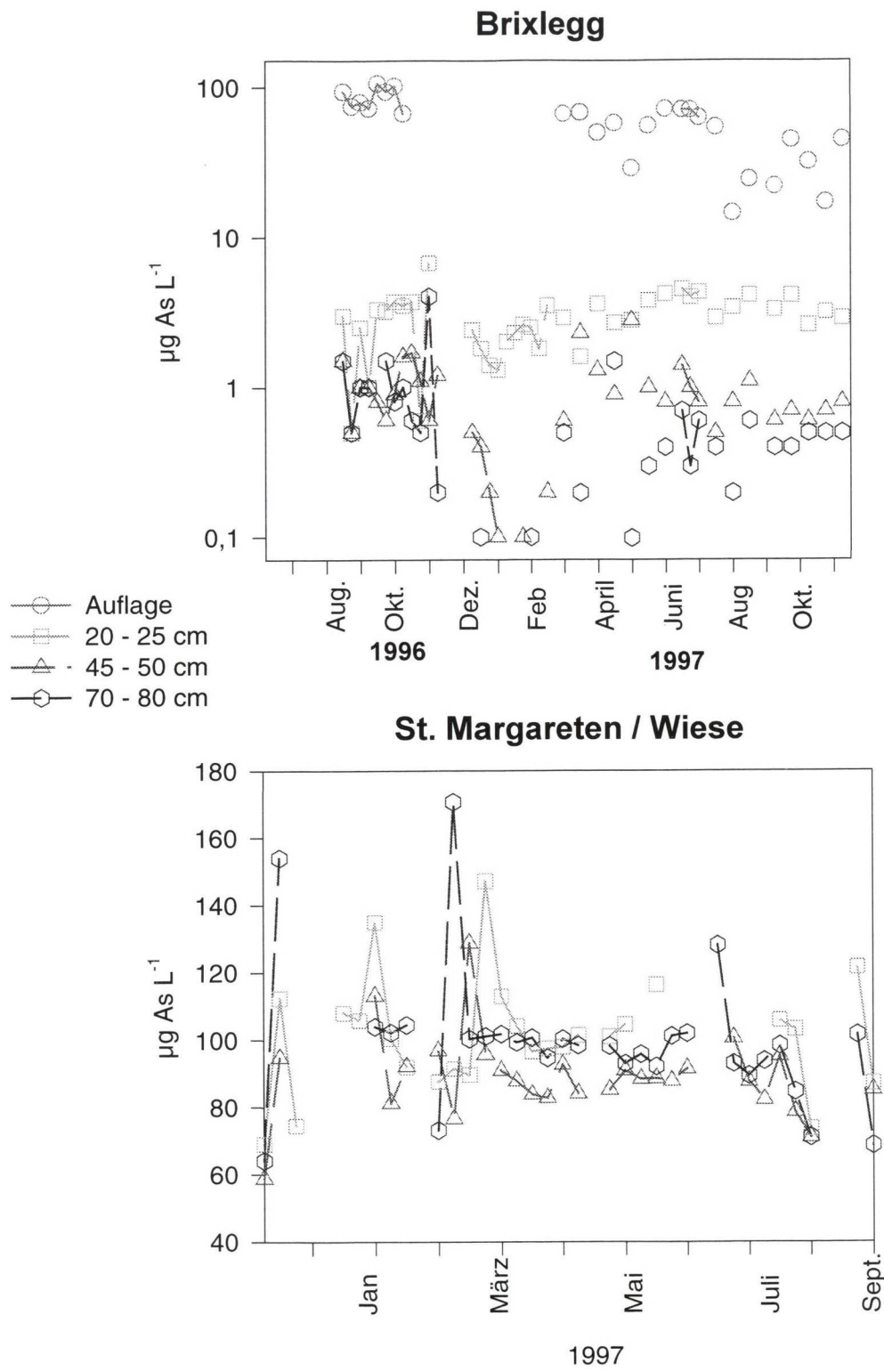


Abbildung 3.3.14 As-Konzentrationen in den Bodenlösungen von Brixlegg und St. Margareten / Wiese.

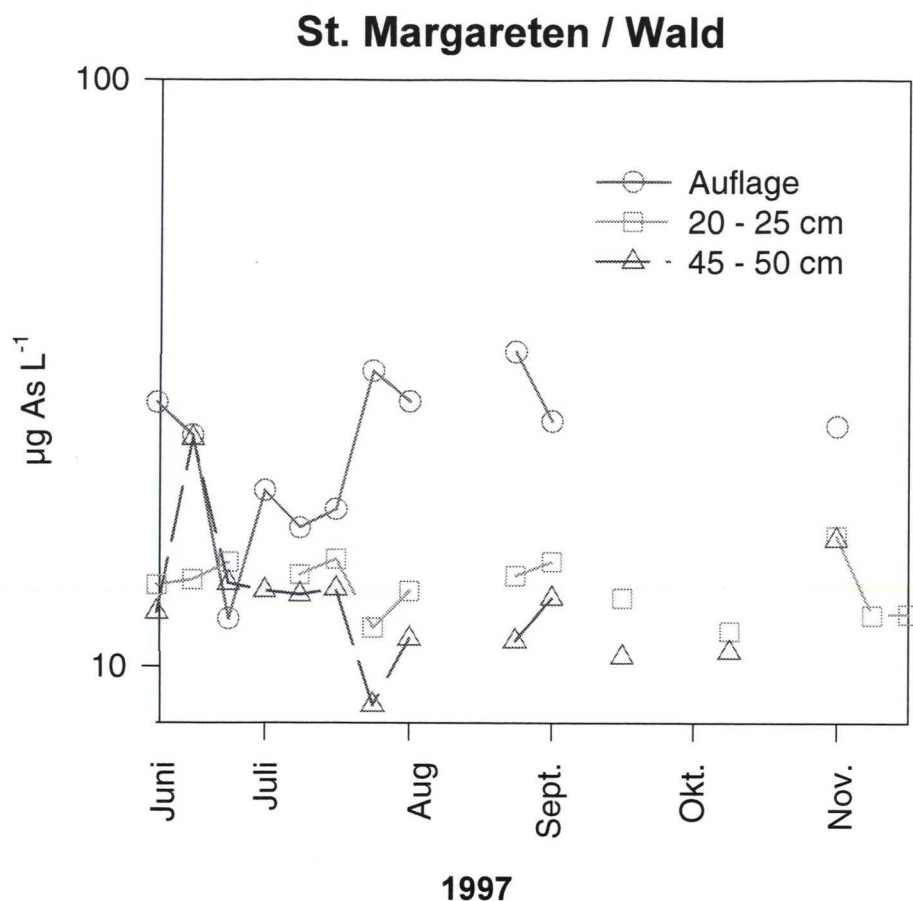


Abbildung 3.3.15 As-Konzentrationen in den Bodenlösungen von St. Margareten / Wald.

Eintrags - Austragsbilanzen des Arsen für Horizonte und Bodenprofile

Ungeachtet einer geringfügigen Umverteilung von Arsen im Bodenprofil sind die Böden der Standorte Lend und Seetal bezüglich der Arsenbilanzen nahezu im Fließgleichgewicht, da die Einträge mit der Deposition und die Austräge mit dem Sickerwasser fast ident sind. In Brixlegg wird Arsen im oberen Mineralboden angereichert, da die Auswaschung nur 12% der Einträge mit nasser Deposition erreicht. In St. Margareten übertrifft die Auswaschung bei weitem die Einträge aus der Atmosphäre (um das zehnfache unter Grünland, um das sechsfache unter Wald). Dementsprechend ist von nicht unerheblichen Arsenverlusten durch Auswaschung aus den Böden auszugehen. Zur Zeit ist davon vor allem der Oberboden betroffen, während sich die Unterböden nahe einem Fließgleichgewicht befinden.

Schlußfolgerungen

Die Auswaschung von Arsen mit dem Sickerwasser war nur an den beiden Standorten bei St. Margareten ungewöhnlich hoch. Die Arsenmobilität in diesen Böden kann durch extrem hohe Arsengesamtgehalte und chemische Bedingungen (v.a. hohe pH-Werte) erklärt werden, die limitierend auf die Rate und das Ausmaß der Adsorption von As an Eisenoxiden wirken. In diesen Böden nimmt der Arsenvorrat derzeit ab, da die Auswaschung den atmosphärischen Eintrag um das sechs- bis zehnfache übertrifft. An den anderen Standorten sind die Auswaschraten des As zur Zeit eher gering, obwohl auch diese Böden bis zu mehreren Hundert mg As kg⁻¹ enthalten. Die Deposition von As übersteigt an diesen Standorten die Auswaschung oder wird durch diese gerade ausgeglichen.

Daher ist davon auszugehen, daß die Arsengehalte in den Böden dieser Standorte sich kaum verändern bzw. nur leicht zunehmen werden.

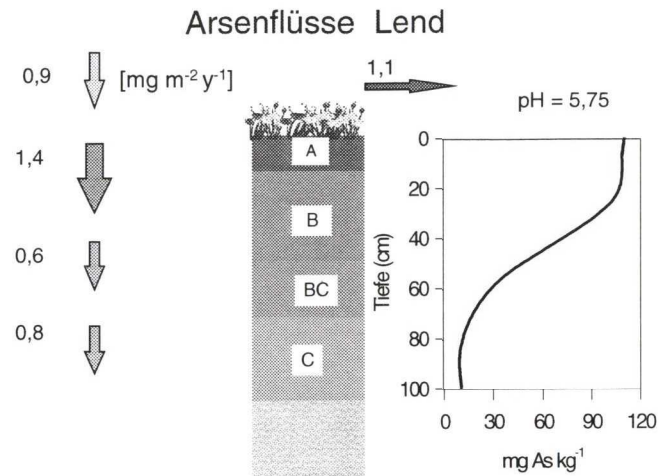


Abbildung 3.3.8 Jährliche As-Flüsse für den Wiesenstandort Lend (Salzburg).

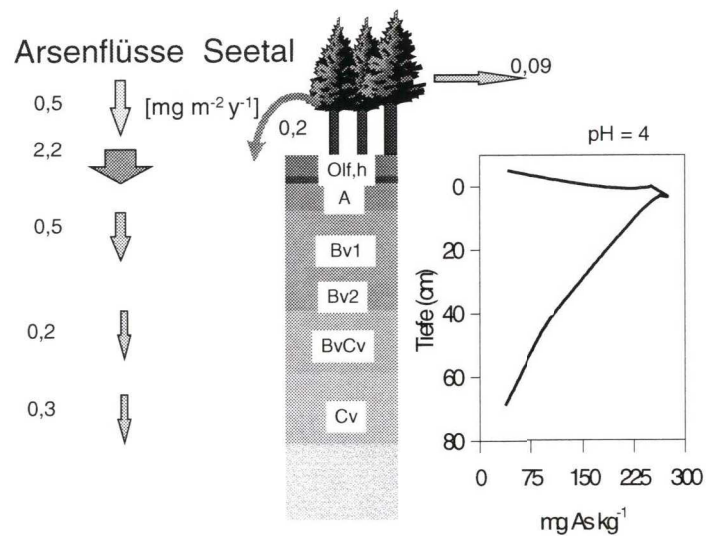


Abbildung 3.3.9 Jährliche As-Flüsse für den Waldstandort Seetal (Salzburg).

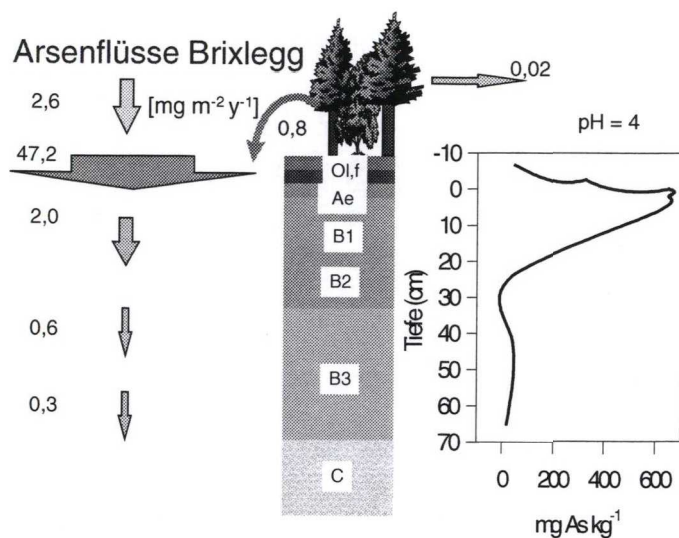


Abbildung 3.3.10 Jährliche As-Flüsse für den Waldstandort Brixlegg (Tirol).

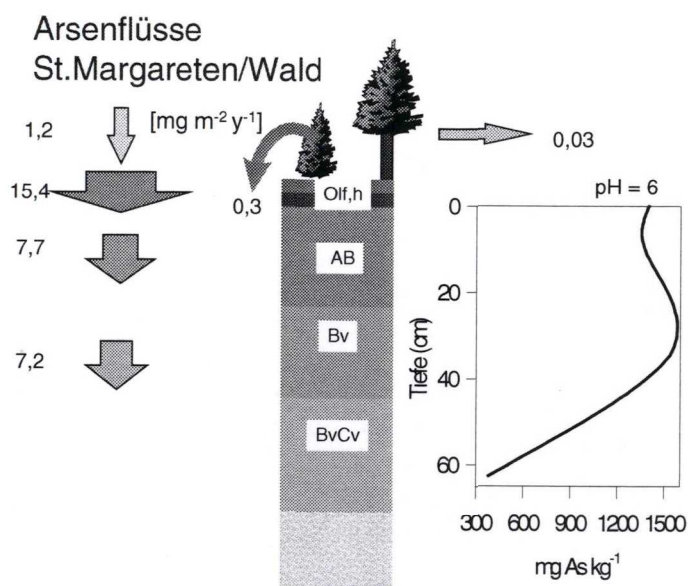


Abbildung 3.3.11 Jährliche As-Flüsse für den Waldstandort St. Margareten (Kärnten).

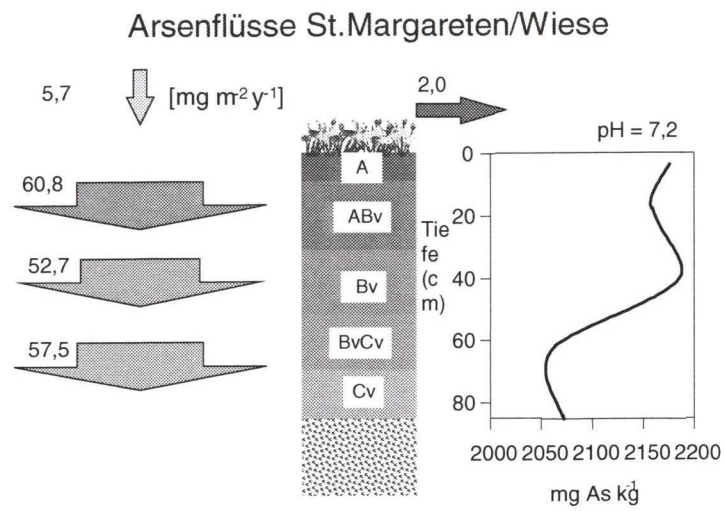


Abbildung 3.3.12 Jährliche As-Flüsse für den Wiesenstandort St. Margareten (Kärnten).

4 Richtlinien für die Risikoanalyse und Beurteilung As-kontaminierter Standorte in Österreich

Es ist bekannt, daß in Böden, Sedimenten und Gewässern der österreichischen Zentralalpen sowie vielen anderen gebirgigen Regionen auf der Welt erhöhte As-Konzentrationen auftreten. Wir untersuchten die As-Gehalte an Bodenproben von 38 Standorten der österreichischen Zentralalpen, die durch Bergbau und Verhüttung oder geogene Mineralisation mit As kontaminiert sind.

Material und Methoden

Bodeneigenschaften

Bodenproben wurden an 38 Bodenprofilen quer durch die österreichischen Zentralalpen, an sowohl geogen als auch anthropogen mit As kontaminierten Standorten gewonnen (Tabelle 3.1). Die Böden sind für einen weiten Bereich an Bodeneigenschaften repräsentativ (Tabelle 3.1.2 u. 3.1.3).

Bodenanalytik

Die Bodenanalytik wurde wie in Kapitel 3.1 beschrieben, durchgeführt. Arsen wurde in folgenden Extrakten gemessen: in 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (As_s) bei einem Lösungs : Boden-Verhältnis (ESR) von 25 mL g^{-1} nach 2 h Equilibrierung im Überkopfschüttler; 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (As_p ; ESR 25 mL g^{-1} ; 6 h); 0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0.2 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit verdünnter NH_4OH auf pH 3.25 eingestellt (As_o ; ESR 25 mL g^{-1} ; 4 h im Dunklen). Total (Gesamt) As (As_t) wurde nach einem Mikrowellenaufschluß in geschlossenen Gefäßen mit HNO_3 / H_2O_2 bestimmt.

Gewinnung und Analytik der Bodenlösung

An fünf ausgewählten Standorten wurden Saugsonden installiert (Abbildung 3.3.1): Brixlegg / Wald (07/1996 - 12/1997), Lend / Wiese (07/1996 - 12/1997), Seetal / Wald (07/1996 - 12/1997), St. Margareten / Wiese (11/1996 - 11/1997), und St. Margareten / Wald (05/1997 - 11 1997). Es wurden Saugkerzen mit einer doppelten 0,2 μm Membran (Ultipore N66-NRG, Pall Europe Ltd., Portsmouth, England) verwendet, um As Adsorption während der Gewinnung der Bodenlösung zu verhindern (Wenzel et al. 1997). Die Bodenlösung wurde als wöchentliche Mischprobe von der Unterkante der Auflage und aus drei Tiefenstufen im Mineralboden (15 cm, 45 cm 90 cm) gewonnen indem diskontinuierlich eine Saugspannung von -0,06 MPa angelegt wurde. Die Lösungen von 5 Einzelkerzen wurden vor der Analyse als 7 oder 14 tägige Mischprobe zusammengeführt.

Beprobung und Analytik von Gewässern

Wasserproben wurden aus Brunnen, Quellen und Bächen in mit As belasteten Standorten gesammelt.

Ergebnisse und Diskussion

Arsenkonzentrationen in der Bodenlösung und Gewässern

As-Konzentrationen von Bodenlösungen, welche an 5 Standorten unter der Auflage und im Mineralboden gesammelt wurden, sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die As-Konzentrationen variieren nur gering über das Jahr. In Waldböden (z.B. Seetal) wird As aus der organischen Auflage mobilisiert. Besonders stark ist dieser Trend in Brixlegg, wo der Standort enormen As-Emissionen aus einem Hüttenbetrieb ausgesetzt war, ausgeprägt. Im kalkfreien Mineralboden wurde das mobilisierte As jedoch schnell wieder adsorbiert. Im Gegensatz dazu fanden wir an kalkhaltigen Standorten (St. Margareten) noch in 90 cm Tiefe hohe As-Konzentrationen in der Bodenlösung (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1 Arsenkonzentrationen in mit Saugkerzen gewonnenen Bodenlösungen. Mediane und Bereiche für den angegebenen Zeitraum.

Standort	Beprobungszeitraum	Tiefe (cm)	Median $\mu\text{g L}^{-1}$	Bereich $\mu\text{g L}^{-1}$	n
Brixlegg (Wald)	7/96 - 12/97	0	67.5	2.6 - 110	36
		10 - 25	2.85	0.5 - 6.7	48
		45 - 50	0.8	0 - 2.8	49
		80 - 90	0.4	0 - 4.0	49
Lend (Wiese)	7/96 - 12/97	10 - 25	2.4	1 - 7.4	35
		45 - 50	1.05	0.5 - 4.7	30
		80 - 90	1.3	0.5 - 12.4	34
Seetal (Wald)	7/96 - 12/97	0	4.3	1.5 - 11.5	29
		10 - 25	0.9	0.3 - 2.7	29
		45 - 50	0.4	0 - 5.5	28
		80 - 90	0.5	0.1 - 2.3	29
St. Margareten (Wald)	11/96 - 11/97	0	25.7	12.1 - 34.4	11
		10 - 25	13.95	11.5 - 113.7	14
		45 - 50	13.1	8.6 - 24.5	13
St. Margareten (Wiese)	5/97 - 11/97	10 - 25	101.4	69.1 - 147.1	27
		45 - 50	87.8	7.3 - 204	32
		80 - 90	95.8	7.8 - 330.4	37

Chemische Fraktionierung von Arsen in der Bodenfestphase

Eine Zusammenfassung der chemischen As-Fraktionierung in der Bodenfestphase zeigt Tabelle 3.1.3. Die Einzeldaten sind im Anhang aufgelistet. Die Mediane und Bereiche der As-Konzentrationen (mg kg^{-1}) waren: 77.1 (1 - 3000) für Gesamt- (As_t), 19.2 (0 - 726) für $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -extrahierbares (As_o), 2.35 (0 - 169) für $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -extrahierbares (As_p), und 0.143 (0 - 11.1) für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -extrahierbares (As_s) Arsen. Durchschnittlich extrahierte $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 32 %, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 6 %, und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.6 % des Gesamtarsens. Der maximale aus der Gesamtfraktion extrahierbare Anteil war: 100 % mit $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 65 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, und 12 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Korrelationen zwischen chemischen Fraktionen und der Bodenlösungskonzentration von Arsen.

Die Beziehung zwischen As_{sol} als abhängige Variable und As_t oder As_s als unabhängige Variablen sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Der einfache Korrelationskoeffizient r^2 ist für As_s 0,938 und für As_t 0,833. Sowohl aus dem Korrelationskoeffizienten als auch aufgrund der Punkteverteilung in Abbildung 4.1 geht hervor, daß As_s dem As_t bei der Vorhersage von As-Bodenlösungskonzentrationen vorzuziehen ist.

Benutzt man die beiden einfachen Modelle, kann As in der Bodenlösung (As_{sol}) mit hoher Sicherheit aufgrund einfacher Extraktion mit 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder aus dem Gesamtarsengehalt im Boden vorhergesagt werden.

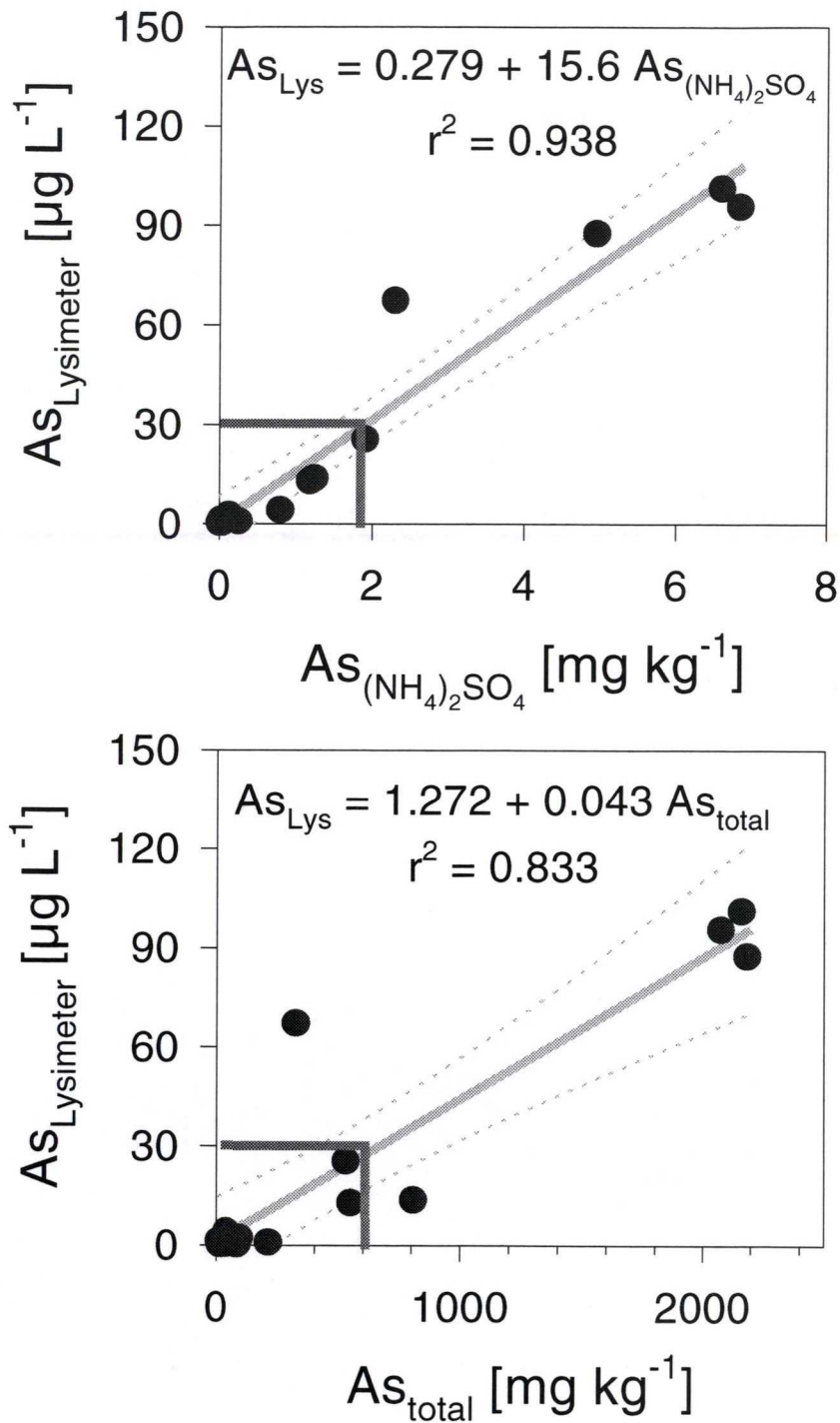


Abbildung 4.1 Beziehung zwischen As_{sol} als abhängige Variable und As_i oder As_s als unabhängige Variablen. Der österreichische Trinkwassergrenzwert ($30 \mu g L^{-1}$) ist eingezeichnet.

Vorschlag für Arsengrenzwerte in der Bodenfestphase

Verbindet man die Regressionsmodelle mit Trinkwassergrenzwerten (TGW), lassen sich As-Grenzwerte im Boden für den Wasserschutz ableiten (Abbildung 4.1). Derzeit liegen die TGW in Österreich bei $30 \mu\text{g L}^{-1}$ (Grundwasserschwellenwertverordnung, 1991) und $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (Codex). Ähnliche Grenzwerte in anderen Ländern sind: $50 \mu\text{g L}^{-1}$ in den U.S.A und $10 \mu\text{g L}^{-1}$ in Deutschland. In Anpassung an die WHO wurde der deutsche TGW vor kurzem auf $10 \mu\text{g L}^{-1}$ gesenkt. In den U.S.A. laufen derzeit Diskussionen den TGW von $50 \mu\text{g L}^{-1}$ auf $2 - 10 \mu\text{g L}^{-1}$ abzusenken.

In Abhängigkeit vom berücksichtigten TGW können folgende Grenzwerte festgelegt werden: Die Grenzwerte für As_s liegen zwischen 0,62 (für $\text{TGW} = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ WHO, Deutschland) und 3,19 (für $\text{TGW} = 50 \mu\text{g L}^{-1}$; U.S.A., Codex-Österreich). Die entsprechenden Grenzwerte für As_t liegen zwischen 203 ($\text{TGW} = 10 \mu\text{g L}^{-1}$) und 1133 ($\text{TGW} = 50 \mu\text{g L}^{-1}$). Diese Überlegungen verdeutlichen auch, daß Änderungen in den Trinkwassergesetzen auch Einfluß auf die Festsetzung von As-Grenzwerten im Boden haben müssen.

Geht man vom niedrigeren österreichischen Grenzwert (GSWV) aus, kann eine Gesamt-As-Konzentration von 600 mg kg^{-1} im Unterboden noch als sicher bezeichnet werden. Die entsprechende As_s -Konzentration liegt bei $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ (Abbildung 4.1).

Vergleicht man die 38 untersuchten Bodenprofile mit den ermittelten Grenzwerten, könnte es in 15 Profilen in zumindest einer Tiefenstufe zu Konflikten mit dem österreichischen TGW ($30 \mu\text{g L}^{-1}$) kommen. Dies entspricht 19 von 186 Bodenproben (Abbildung 4.2). Deshalb sind diese 15 Profile in den Abbildungen 4.3 - 4.7 mit ihren Arsenfraktionen dargestellt. Weitere 6 Bodenprofile überschreiten die Bodengrenzwerte an einer Stelle, wenn der TGW auf $10 \mu\text{g L}^{-1}$ herabgesetzt wird (Abbildungen 4.8, 4.9). Daraus wird ersichtlich, daß es nur bei einigen kalkhaltigen Profilen in St. Margareten/Kärnten und eventuell in einem Gley im Kristental/Osttirol zu Grenzwertüberschreitungen im untersten Horizont kommt. Im Boden im Kristental wird As vermutlich aufgrund des niedrigen Redox-Potentials im Gr-Horizont mobilisiert.

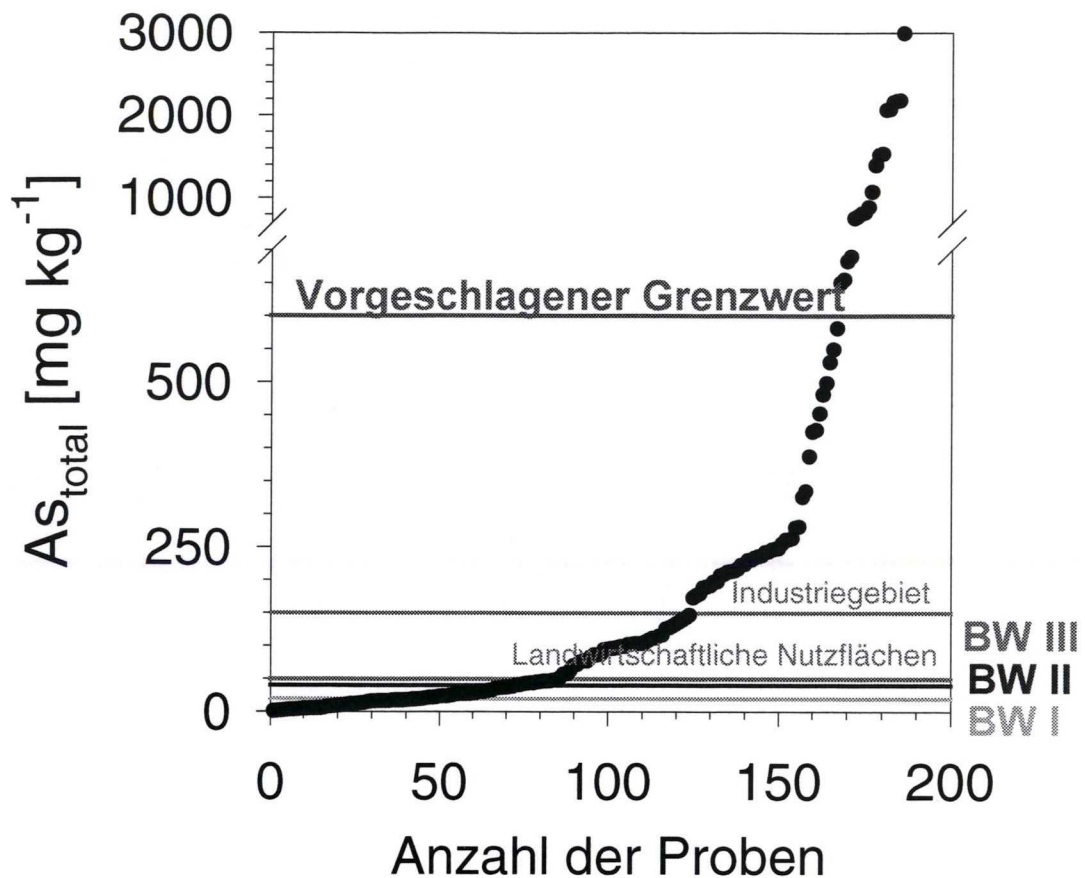


Abbildung 4.2 Anzahl der Bodenproben, die entweder den BW I, BW II und BW III nach Eikmann u. Klope (1991), oder den hier vorgeschlagenen Grenzwert für Grundwasserschutz überschreiten. Letzterer basiert auf einem DWS von $30 \mu\text{g L}^{-1}$ und sollte nur für Unterböden Anwendung finden.

Schlußfolgerungen

Die vorliegende Studie zeigt, daß die derzeit verwendeten, auf As-Gesamtgehalten basierenden Richtwerte (z.B. Eikmann u. Klope, 1991, Bodenschutzgesetze der Bundesländer) in Hinblick auf die Wasserbelastung unnötig tief angesetzt sind. Erst bei As-Gesamtgehalten von 600 mg kg^{-1} in Unterböden ist bei Anwendung des derzeit gültigen niedrigsten TGW von $30 \mu\text{g L}^{-1}$ Grundwassergefährdung über den Bodenpfad wahrscheinlich (Abbildung 4.2).

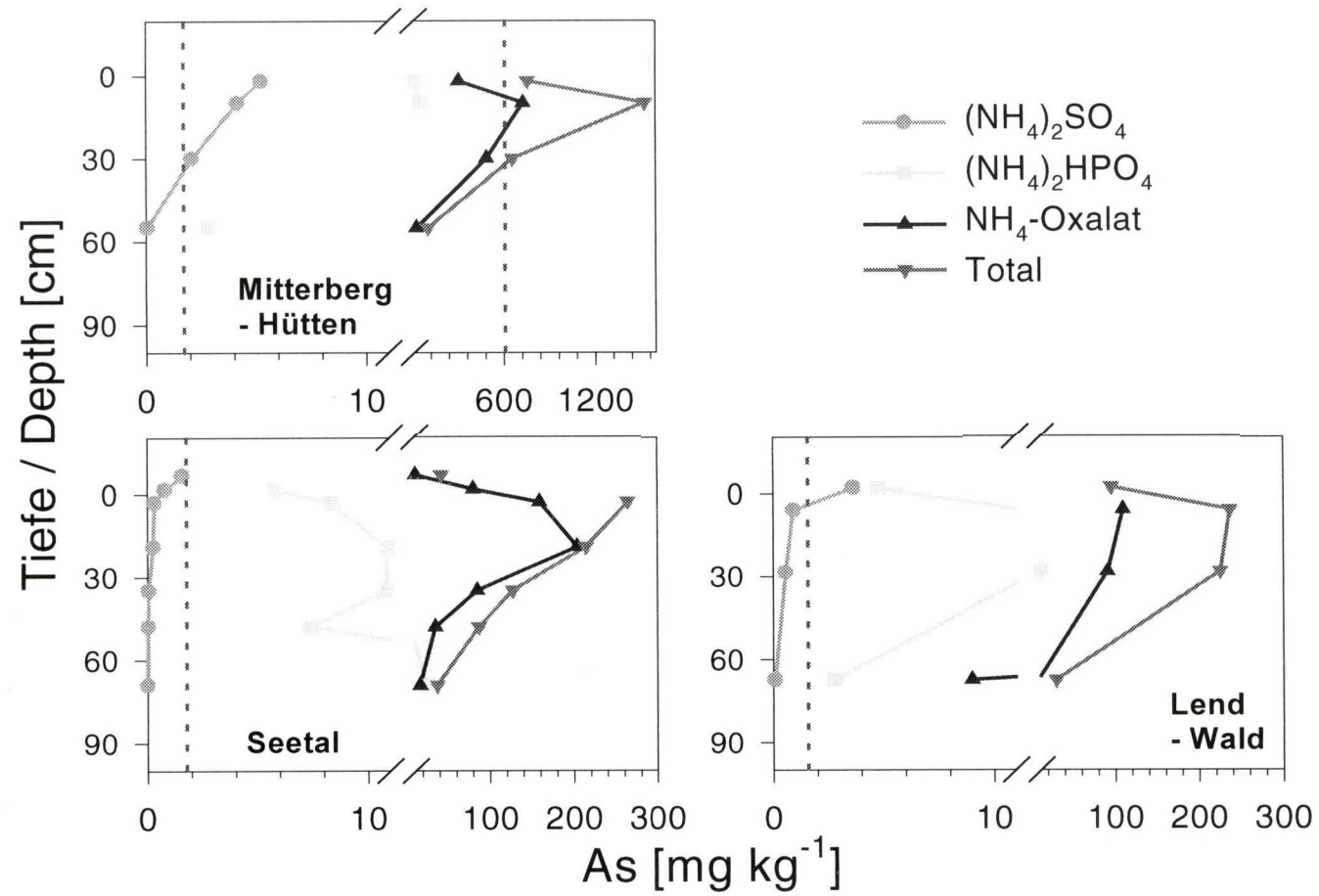


Abbildung 4.3 As_b , As_{ob} , As_p und As_s an den Standorten Mitterberg-Hütten (Wiese), Seetal (Wald) und Lend (Wald) im Vergleich zu Bodengrenzwerten bei einem TGW von $30 \mu\text{g As L}^{-1}$.

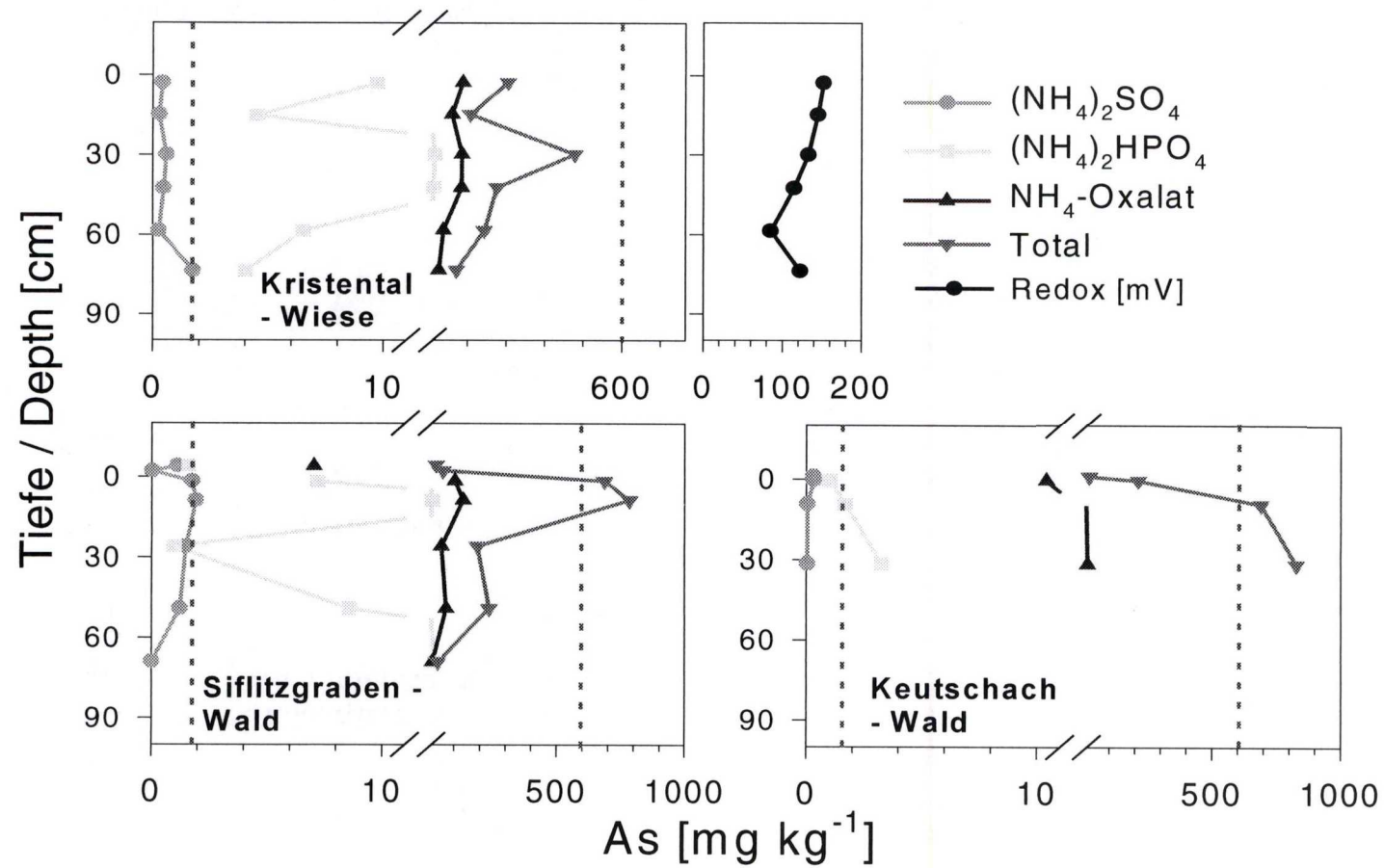


Abbildung 4.4 As_b , As_o , As_p und As_s an den Standorten Kristental (Wiese), Sifflitzgraben (Wald) und Keutschach (Wald) im Vergleich zu Bodengrenzwerten bei einem TGW von $30 \mu\text{g As L}^{-1}$.

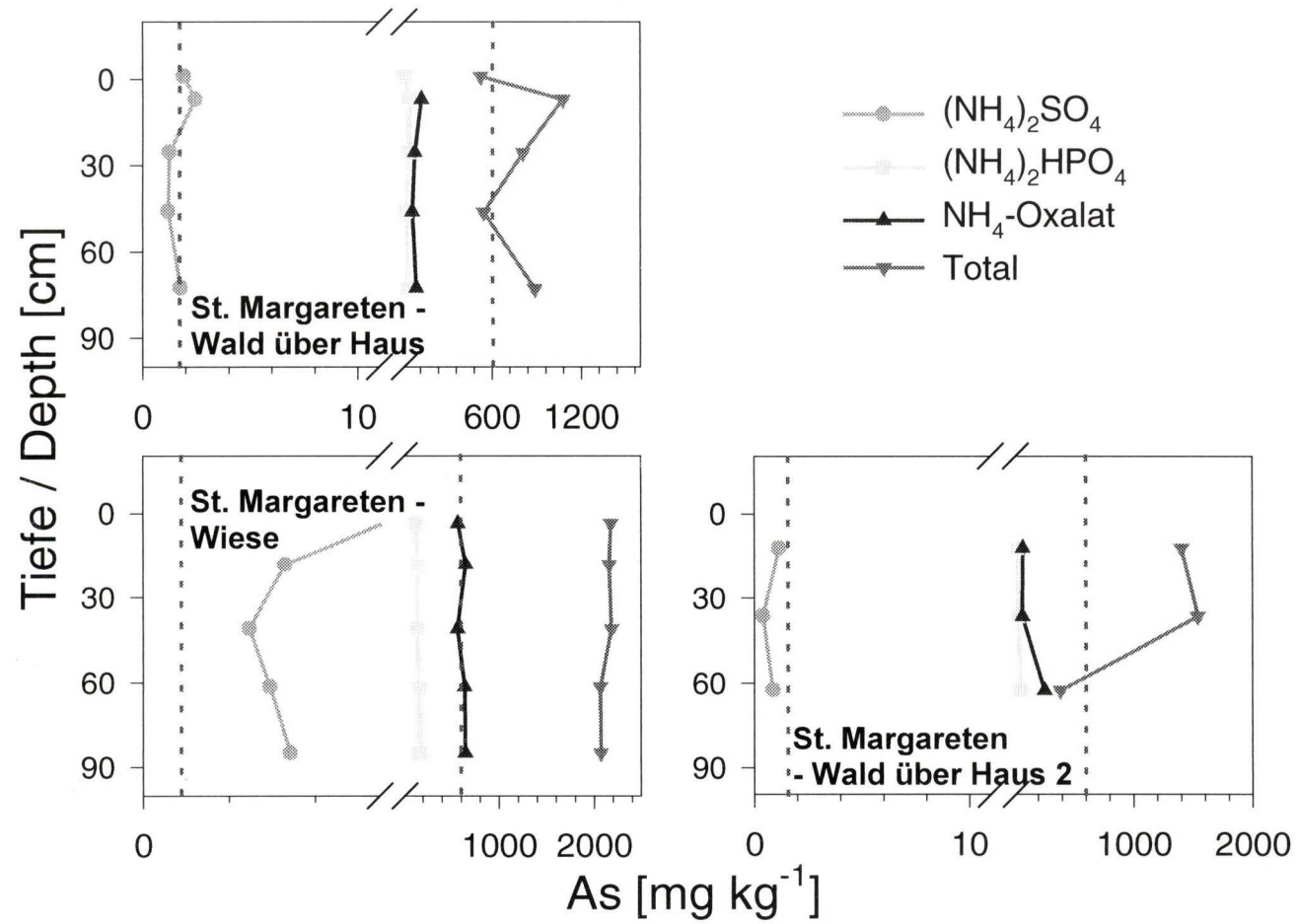


Abbildung 4.5 As_t , As_o , As_p und As_s an den Standorten St. Margareten (Wiese) und St. Margareten (Wald) im Vergleich zu Bodengrenzwerten bei einem TGW von $30 \mu\text{g As L}^{-1}$.

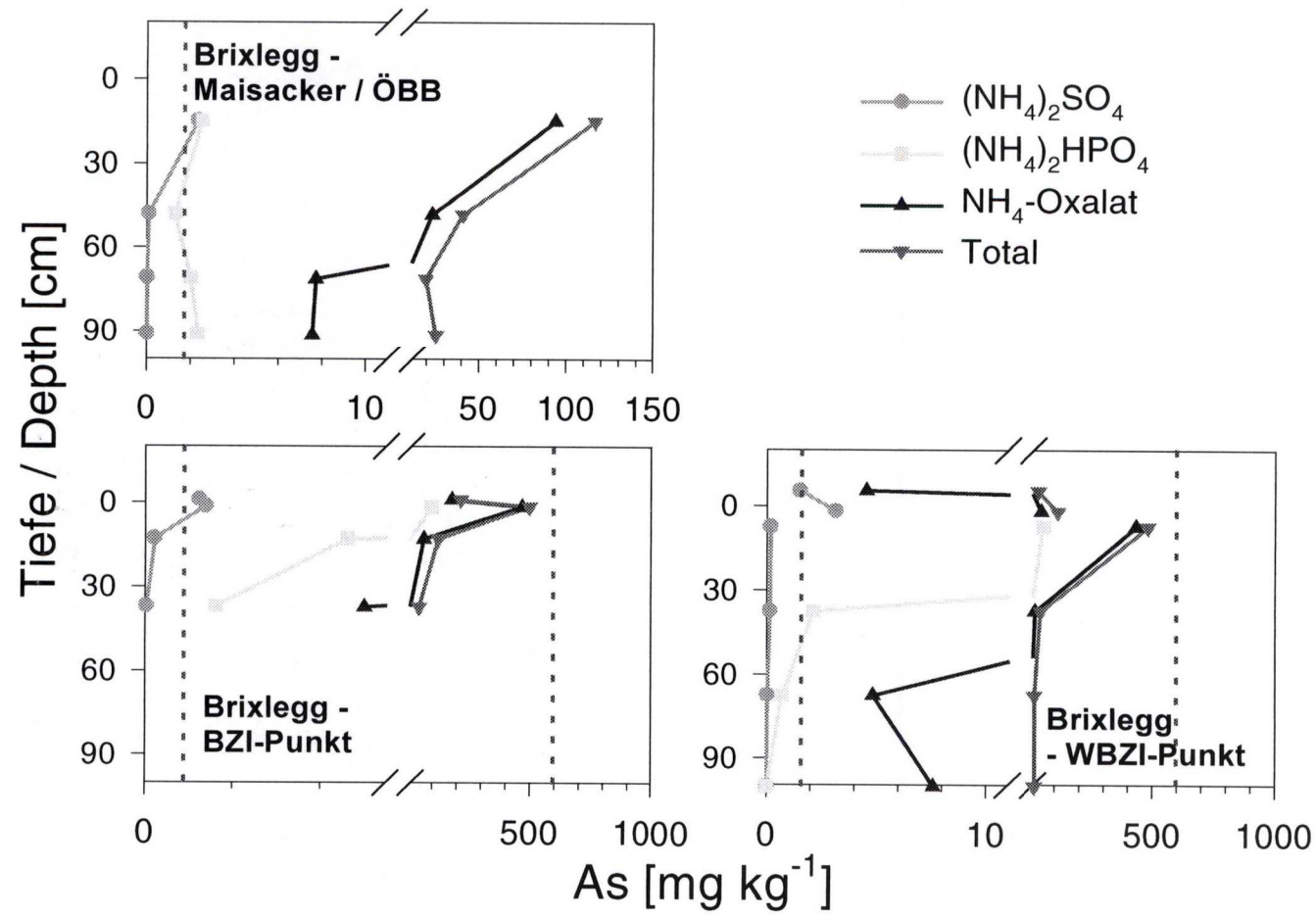


Abbildung 4.6 As_b , As_o , As_p und As_s am Standort Brixlegg (Acker) und an zwei BZI Standorten Brixlegg (Wald)) im Vergleich zu Bodengrenzwerten bei einem TGW von $30 \mu\text{g As L}^{-1}$.

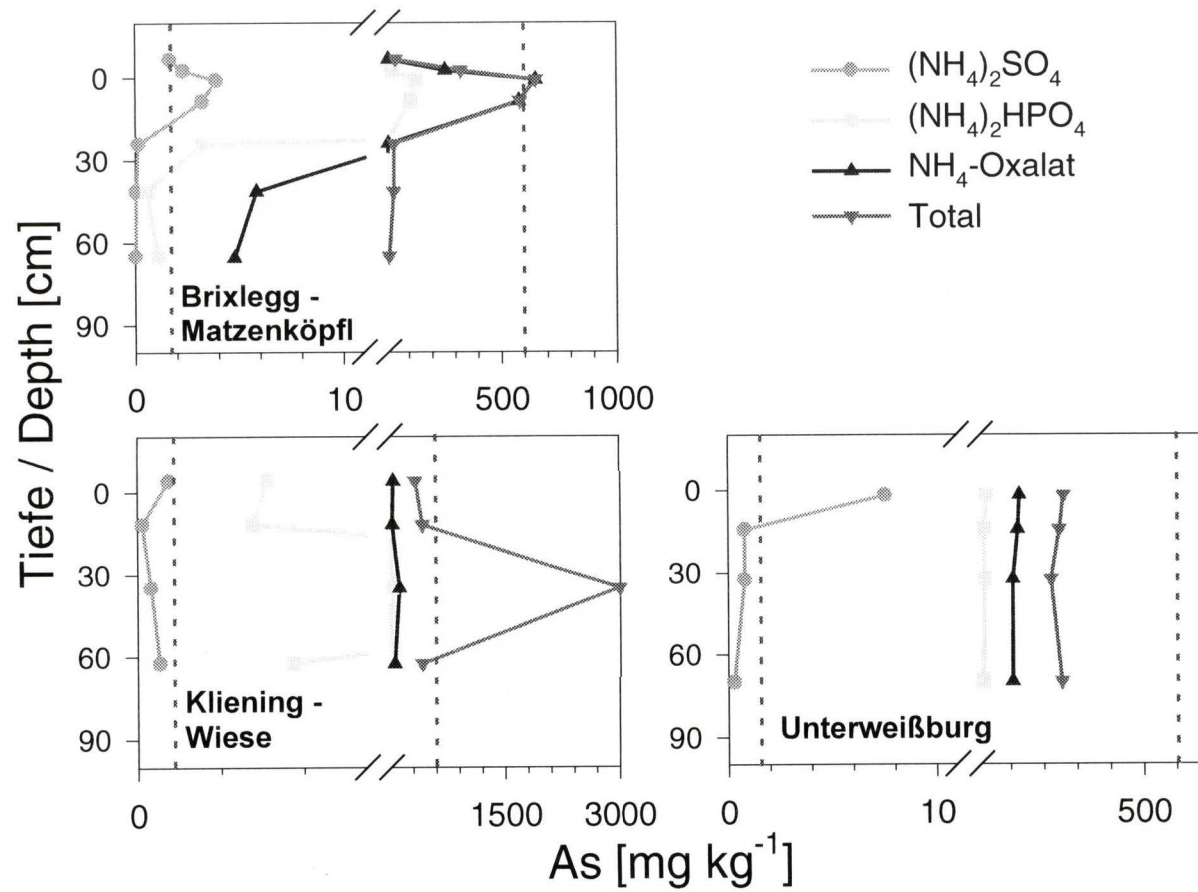


Abbildung 4.7 As_b , As_o , As_p und As_s an den Standorten Brixlegg-Matzenköpfl (Wald), Kliening (Wiese) und Unterweißburg (Wiese) im Vergleich zu Bodengrenzwerten bei einem TGW von $30 \mu\text{g As L}^{-1}$.

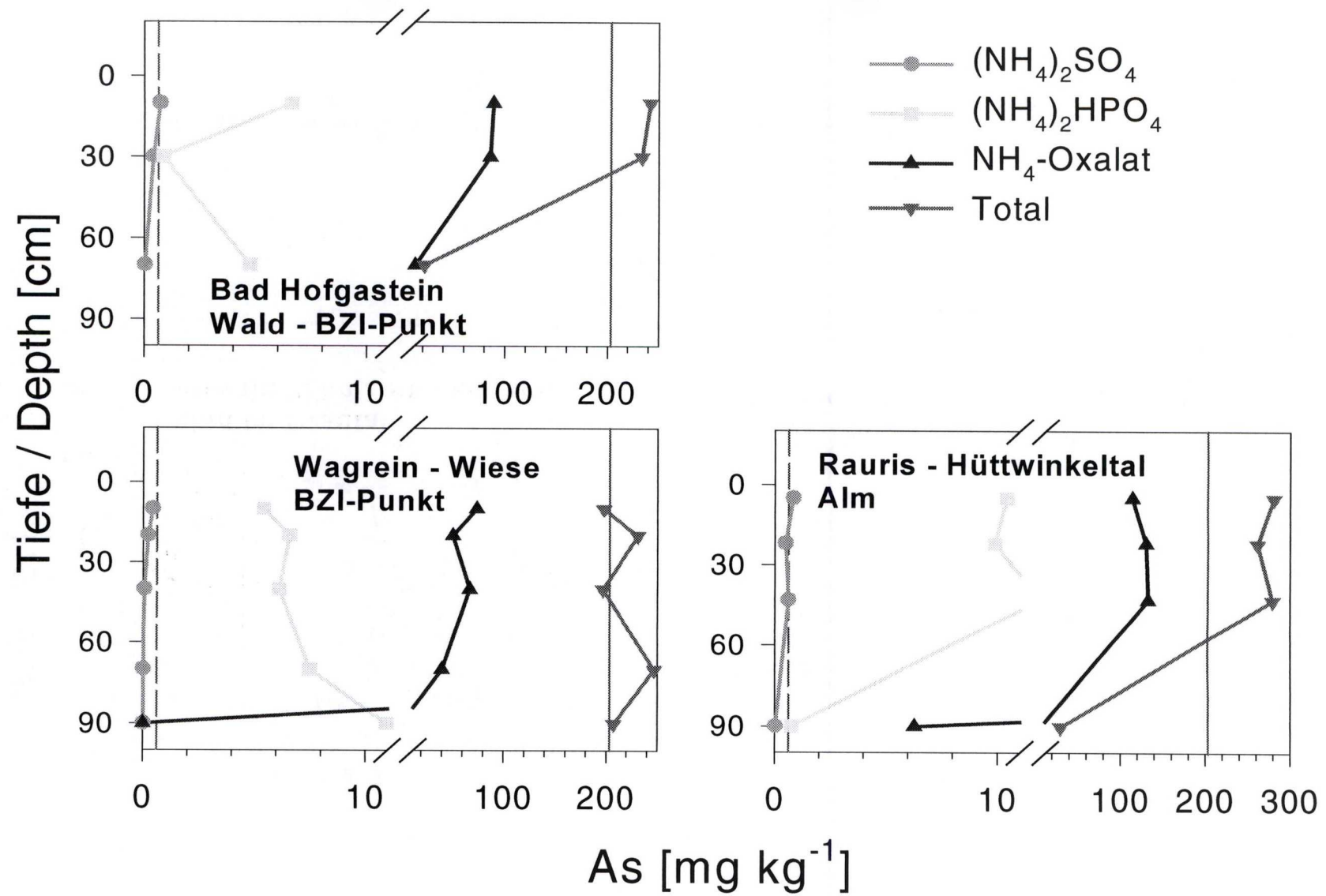


Abbildung 4.8 As_b , As_o , As_p und As_s an den Standorten Bad Hofgastein (Wald), Wagrein (Wiese) und Rauris - Hüttwinkeltal (Alm) im Vergleich zu Bodengrenzwerten bei einem TGW von $10 \mu\text{g As L}^{-1}$.

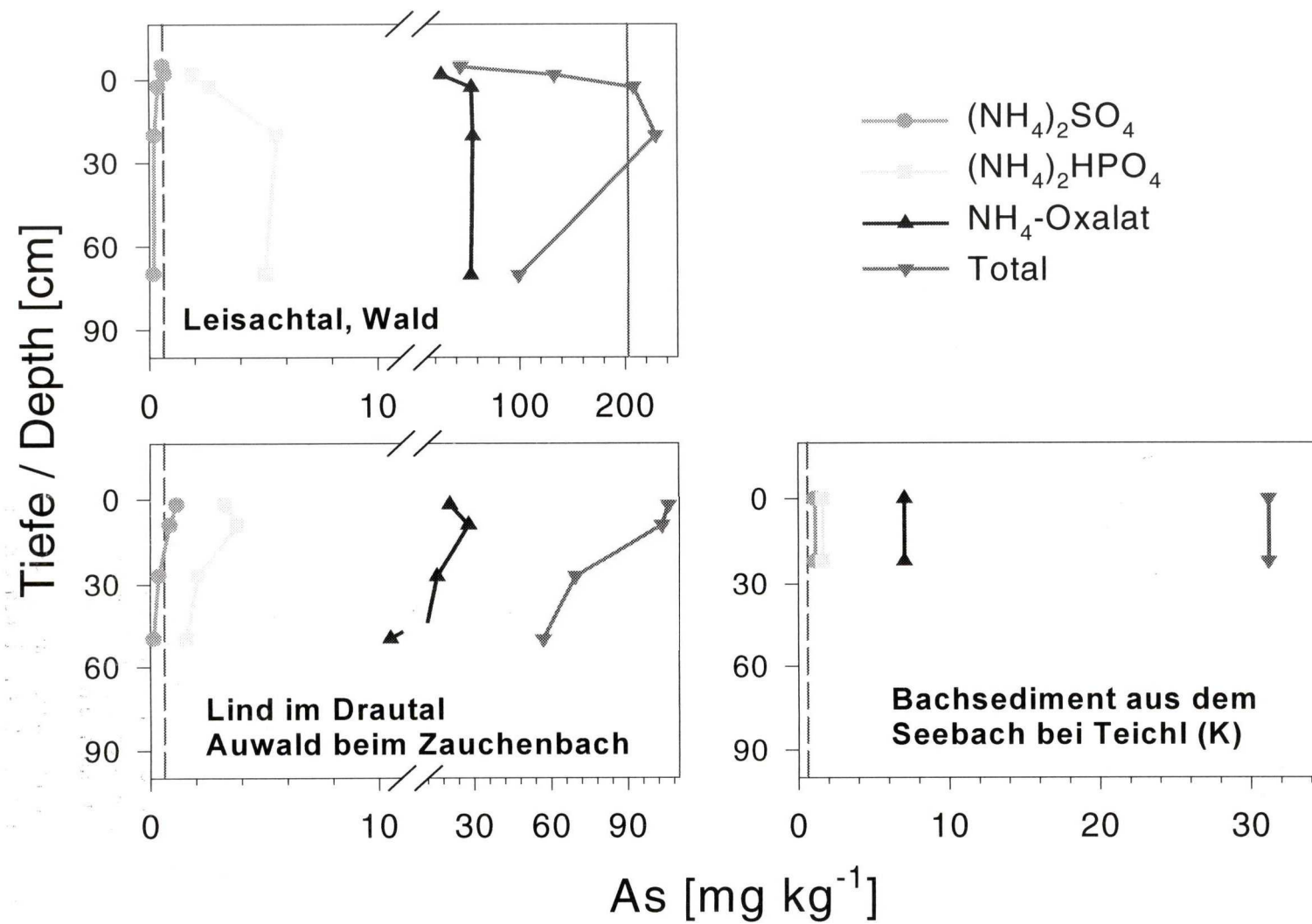


Abbildung 4.9 As_b , As_o , As_p und As_s an den Standorten Leisachtal (Wald), Lind im Drautal (Auwald) und in einem Bachsediment des Seebaches bei Teichl im Vergleich zu Bodengrenzwerten bei einem TGW von $10 \mu\text{g As L}^{-1}$.

As im Gewässer

In Tabelle 4.2 sind As-Konzentrationen in Bächen und Quellen dargestellt. Die As_t Konzentrationen aus den Böden des weiteren Einzugsgebietes wurden dazu verwendet um gemäß der Regressionsgleichung für As_t (Abbildung 4.1) die Bodenlösungs-konzentration vorherzusagen.

Tabelle 4.2 Arsenkonzentrationen in Gewässern, sowie Gesamt- (As_t) und $(NH_4)_2SO_4$ (As_s)-extrahierbare As-Fraktion des tiefsten Bodenhorizontes. Aus den As_t -Gehalten wurden die Bodenlösungskonzentrationen mittels des Regressionsmodells (Abbildung 4.1) prognostiziert.

Standort	As im Gewässer ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As_t (mg kg^{-1})	As_s (mg kg^{-1})	berechnete Lösungskonzentration von As ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
St. Margareten, Quelle	194	2073	6,86	90,41
St. Margareten, Quelle	374	2073	6,86	90,41
St. Margareten, Bach	2	1152,6	-	50,83
St. Margareten, Bach	0	10	-	1,7 - 5,6
St. Margareten, Bach	1	100	-	1,7 - 5,6
St. Margareten, Bach	0	10-100	-	1,7 - 5,6
St. Margareten, Bach	0	10-100	-	1,7 - 5,6
St. Margareten, Bach	1	10-100	-	1,7 - 5,6
St. Margareten, Bach	7	10-100	-	1,7 - 5,6
St. Margareten, Bach	4	10-100	-	1,7 - 5,6
Saualpe Quelle	7	10-100	-	1,7 - 5,6
Saualpe Quelle	4	10-100	-	1,7 - 5,6
Kliening Quelle	36	1	0,006	1,32
Kliening Bach	93	1	0,006	1,32
Seebach, Bach	0	45	-	3,21
Hautzendorf, stehendes Wasser	0	37,7	-	2,89
Dechantsbach, Bach	0	45,1	-	3,21
Seebach, Bach	0	45,1	-	3,21
Leßnig, Bach	56	22,8	-	2,25
Leppen, Quelle	0	41,6	-	3,06
Leppen, Bach	0	41,6	-	3,06
Leßnig, Bach	51	22,8	-	2,25
Zauchenbach, Bach	13	43,6	0,393	3,15
Gröfelhof, Bach	0	44,4	-	3,18
Lend Quelle	0	11	0,023	1,75
Lend Quelle	0	11	0,023	1,75
Lend Quelle	0	11	0,023	1,75
Lend Bach	2	11	0,023	1,75
Seetal Quelle	5	38,3	0,017	2,92

Normalerweise liegen die vorhergesagten As-Konzentrationen der Bodenlösung in einem ähnlichen Bereich wie in den angrenzenden Oberflächengewässer. Die weitaus höheren As-Konzentrationen im Quellwasser aus St. Margareten dürften auf verstärkte As-Mobilisierung in tieferen Schichten zurückzuführen sein.

In Kliening, Leßnig und am Zauchenbach fanden wir keine Zusammenhänge zwischen Boden- und Gewässerkontamination mit As. Unsere Daten deuten darauf hin, daß As dort hauptsächlich aus angrenzenden As-hältigen Bergwerkshalden oder aus Bergwerksstollen mobilisiert wird. In diesem Fall hat der Bodenpfad keine Bedeutung.

5 Schlußfolgerungen und Empfehlungen

Das vorliegende Projekt zeigt auf, daß der Bodenpfad auch an belasteten Standorten im österreichischen Zentralalpin in der Regel keinen signifikanten Anteil an der As-Belastung von Oberflächen- und Grundwasser hat. Ausnahmen wurden in einer Region mit kalkhaltigen Böden und extrem hohen As-Gehalten gefunden. Dort wird As aus dem gesamten Bodenprofil mobilisiert und Richtung Grundwasser transportiert. As-Konzentrationen, die den österreichischen Trinkwassergrenzwert (DWS) in den Gewässern überschreiten, sind oft auf As-Mobilisierung aus tieferen Schichten von As-Anomalien, wie Bergwerksstollen und -halden zurückzuführen. In der Regel ist der Mineralboden eine effektive Senke für As, das aus der Atmosphäre eingetragen oder aus kontaminierten organischen Auflagen freigesetzt wird.

Die Pflanzenaufnahme von As und dessen Verlagerung in oberirdische Organe ist auch auf kontaminierten Standorten gering. An einigen Standorten wurde zu bestimmten Zeitpunkten der Grenzwert der Futtermittelverordnung überschritten. As wird dort möglicherweise auch vermehrt über kontaminierte Bodenpartikel beim Weiden oder mit dem Bodenheu von Rind und Schaf aufgenommen.

Aufgrund unserer Ergebnisse schlagen wir vor, daß lokale Trinkwasserbrunnen, die mit As belastet sind, aus der Nutzung genommen werden. Zusätzlich könnten die Behörden in Gebieten mit As-Gehalten $> 1000 \text{ mg kg}^{-1}$ im Boden Maßnahmen zur Regulierung der Weidenutzung setzen, um das Risiko einer erhöhten As-Aufnahme in die Nahrungskette, insbesondere Milch- und Fleischprodukte möglichst gering zu halten. Derartige Maßnahmen könnten nach Überprüfung dort ausgesetzt werden, wo die Nutzung As-kontaminierter Futters zeitlich begrenzt ist (z.B. Sommerungen) bzw. nur einen geringen Beitrag zur Gesamtfuttermittelration ausmacht. Ein selektives Monitoring-Programm könnte auf den am stärksten kontaminierten Flächen zur Klärung der Frage beitragen, inwieweit Milch- und Fleischprodukte überhaupt betroffen sind.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß legislative Änderungen der Trinkwassergrenzwerte für As, z.B. eine Absenkung auf $2\text{--}10 \text{ µg L}^{-1}$ wie sie in den U.S.A. diskutiert wird und in Deutschland bereits beschlossen wurde, beachtliche Auswirkungen auf die entsprechenden Grenzwerte für Bodengesamtgehalte hätten. Während bei Anwendung des gültigen Trinkwassergrenzwerts von 30 µg L^{-1} in den meisten Fällen keine Nutzungsänderungen bzw. Sanierungsmaßnahmen erforderlich sind, würde eine Senkung des Grenzwertes auf $2\text{--}10 \text{ µg L}^{-1}$ zu einer Erhöhung der Anzahl jener Gebiete führen, die einer detaillierten Risikoanalyse unterzogen bzw. saniert werden müßten.

6. Literatur

- Aichberger K. and Hofer G.F. (1989). Contents of arsenic, mercury and selenium in agricultural soils of Upper Austria. *Bodenkultur* 40: 1-11.
- Anderson M.A., Ferguson J.F. and Gavis J. (1976) Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* 54: 391-399.
- Baumgartner, A. Reichel, E. und Weber G. (1983) *Der Wasserhaushalt der Alpen*. Oldenburg-Verlag, München - Wien.
- Beckett I. (1989) The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges and sludge-treated soils. *Adv. Soil Sci.* 9:143-176.
- Benjamin M.M., Sletten R.S., Bailey R.P. and Bennett T. (1996). Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Wat Res.* 30: 2609-2620.
- Bloom, P.R. & E.A. Nater (1991). Kinetics of dissolution of oxide and primary silicate minerals. In D.L. Sparks & D.L. Suarez (eds.), *Rates of soil chemical processes*. SSSA Special Publication 27:151-290.
- Brandstetter A., Sletten R.S., Mentler A. and Wenzel W.W., (1996). Estimating dissolved organic carbon in natural waters by UV absorbance (254 nm). *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 159: 605-607.
- Buat-Menard P. (1987). Group report: Arsenic. In: *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*. Ed. by T.C. Hutchinson and K.M. Meena. John Wiley & Sons Ltd. 43-48
- Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, (1994). 273. Verordnung: Futtermittelverordnung. 84.Stück, ausgegeben am 12.April 1994, 1030 Wien.
- Cantor P.C. (1996). Arsenic in drinking water: how much is too much?. *Epidemiology* 7: 113-114.
- Carey, P.L., R.G. McLaren & J.A. Adams (1996). Sorption of cupric, dichromate and arsenate ions in some New Zealand soils. *Water, Air, & Soil Pollution* 87: 189-203.
- Cloos P., Herbillon A. and Echeuerria J. (1968). Allophane-like synthetic silicon aluminas. *Transaction Ninth Int. Congress of Soil Science*. Adelaide. 2: 733-743.
- Deuel L.E. and Swoboda A.R. (1972). Arsenic solubility in a reduced environment. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36: 276-278.
- Eikmann, Th. und A. Klope (1991). Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-)stoffe in Böden. in: Rosenkranz et al.: *Handbuch des Bodenschutzes*, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Elkhatib, E. A., Bennett, O. L. and Wright, R. J. (1984). Kinetics of arsenite sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 758-762
- Elkhatib, E. A., Bennett, O. L. and Wright, R. J. (1984). Arsenite sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 1025-1030
- Fendorf S., Eick M.J., Grossl P. and Sparks D.L. (1997). Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* 31: 315-320.
- Frost R.R. and Griffin R.A., (1977). Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 53-57.
- Fuller C.C., Davis J.A., Wachunas G.A. and Rea B.A. (1993). *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57: 2271.
- Galba J. and Polacek S., (1973). Sorption of arsenates under kinetic conditions in selected soil types. *Acta Fytotech.* 28: 187-197.

- Galba J., (1972) Arsenate sorption in soil. III. Effect of soil solution pH on arsenate sorption. *Pol'nohospodarstvo*. 18: 1055-1061.
- Genrich D.A. and Bremner J.M., (1974). Isolation of soil particle-size fractions. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 38: 222-225.
- Goldberg, S. & R.A. Glaubig (1988). Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil - arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 1297-1300.
- Grossl P.R., Eick M., Sparks D.L., Goldberg S. and Ainsworth C.C. (1997). Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environ. Sci. Technol.* 31: 321-326.
- Gulens J., Champ D.R. and Jackson R.E. (1973) In: *Chemistry of water supply treatment and distribution*. Rubia A.J. ed. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.
- Gupta S.K. and Chen K.Y. (1978). Arsenic removal by adsorption. *J. Water Poll. Control Fed.* 50: 493-506.
- Harrison J.B. and Berkheiser V.E. (1982). *Clay minerals*. 30: 97.
- Holm T.R., Anderson M.A., Iverson D.A. and Stanforth R.S. (1979). Heterogenous interactions of arsenic in aquatic systems. *ACS Symp. Ser.* 710-739.
- Horvath A. and Moller F. (1980). Der Arsengehalt des Bodens. *Spurenelem. Symp. Arsen.*, 3rd. 95-102.
- Huang, P.M. (1991). Kinetics of redox reactions on manganese oxides and its impact on environmental quality. In D.L. Sparks & D.L. Suarez (eds.), *Rates of soil chemical processes*. SSSA Special Publication 27:191-230.
- Huang Y.-C., (1994). Arsenic distribution in soils. In: *Arsenic in the Environment. Part 1: Cycling and Characterization*. Ed. by Jerome O. Nriagu. John Wiley & Son. 17-49.
- Huysmans, K. D. and Frankenberger, W. T. Microbial Resistance to Arsenic. *Engineering Aspects of Metal-Waste Management*. 92-116
- Hsia T.H., Lo S.L. and Lin C.F. (1992). *Chemosphere* 25: 1825.
- Jacobs L.W. and Keeney D.R., (1970). Arsenate-phosphorus interaction on corn. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.* 1:85-94.
- Johns W.D., Grim R.E. and Bradley W.F., (1954). Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods. *J. Sed. Petr.* 24: 242-251.
- Johnson D.L. (1971). Simultaneous determination of arsenate and phosphate in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 5: 411-414.
- Johnson D.L. and Pilson M.E.Q. (1972). Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate and phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 58: 289-299.
- Korte N.E., and Fernando Q. (1991). *Q. Cri. Rev. Environ. Control.* 21: 1-39.
- Koyama T., (1975) Arsenic in soil-plant system. *Nippon Dojo Hiriyogaku Zasshi*. 46: 491-502.
- Lekie J.O., Benjamin M.M., Hayes K., Kaufman A. and Atman S. (1980). Adsorption /coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide. Electric Power Research Institute. Palo Alto, CA.
- Livesey, N.T. & P.M. Huang (1981). Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Science* 131: 88-94.
- Loeppert, R.H., A.P. Schwab and S. Goldberg (1995). *Chemical Equilibrium and Reaction Models*. SSSA Special Publication # 42, Madison, Wisconsin, USA.

- Manning, B.A. & S. Goldberg (1996). Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 121-131.
- Manning B.A. and Goldberg S. (1997). Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2005-2011.
- McLaughlin J.R., Ryden J.C. and Syers J.K. (1981). Sorption of inorganic P by iron- and aluminium-containing components. *J. Soil Sci.* 32: 365-377.
- Mayer, T. D. and Jarrell, W. M. (1995). Assessing Colloidal Forms of Phosphorus and Iron in the Tualatin River Basin. *J. Environ. Qual.* 24: 1117-1124 (1995)
- Mehra O.P. und M.L. Jackson (1960). *Proc. 7. Nat. Conf. Clays a. Clay Min.*, 317.
- Misra S.G. and Tiwari R.C. (1963). Arsenate-arsenite adsorption in soils. *Indian J. Appl. Chem.* 26: 117-126.
- Onken B.M. and Adriano D.C. (1997). Arsenic availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61: 746-752.
- Oscarson D.W., Huang P.M. and Hammer U.T. (1983a). oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminium oxides and calcium carbonates. *J. Water, Air, Soil Poll.* 20: 233-244.
- Oscarson D.W., Huang P.M., Liaw W.K. and Hammer U.T. (1983b) Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides, *Soil Sci. Am. J.* 47: 644-648.
- Peters G.R., McCurdy R.F. and Hindmarsh J.T. (1996). Environmental aspects of arsenic toxicity. *CRC Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences.* 33: 457-493.
- Pierce M.L. and Moore C.B. (1980). Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 11: 89-99.
- Polemio M., Bufo S.A. and Senesi S. (1982b). *Plant and Soil.* 69: 57.
- Polemio M., Senesi S., and Bufo S.A. (1982a). *Science of the Total Environment.* 25: 71.
- Prüß, A. (1994). Einstufung mobiler Spurenelemente in Böden. in: Rosenkranz, D., G. Einsele und M. Hares (Hrsg.). *Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser.* 15. Lieferung I/94, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Reynolds, W.D. and D.E. Eldrick (1985). Measurement of field saturated hydraulic conductivity, sorptivity and the conductivity-pressure head relationship using the „Guelp permeameter“. *Proc. National Water Well Ass. Conf.*, Denver, Colorado, Nov. 1985.
- Riedmüller G., (1978). Neoformations and transformations of clay minerals in Tectonic Shear Zones. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 25: 219-242.
- Sadiq M. (1997). Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air and Soil Pollution.* 93: 117-136.
- Schwertmann U. (1964). Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde*, 105, 194 - 202.
- Selim, H.M., M.C. Amacher & I.K. Iskandar (1990). Modeling the transport of heavy metals in soils. *CRREL Monograph 90-2*: 156 p.
- Shen B.Z., Chen L.G. and Zhao Z.D. (1983). Correlation between the content of some elements and the mechanical composition of the soils in Tianjin region. *Turang Xuebao.* 20: 440-444.
- SISS (1985) *Metodi normalizzati di analisi del suolo.* Edagricole, Bologna.
- Sletten, R.S., F. Jockwer, W.W. Wenzel, T. Prohaska and G. Stinger (1997). Sequential Chemical Extraction Optimized for Arsenic Fractionation in Soils. *Proceedings of Extended Abstracts*

from the "Fourth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, June 23-26, Berkeley, California, USA pp 243-244.

- Sposito, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, Oxford.
- Sun X and Doner H.E. (1996). An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Science* 161: 865-872.
- Thanabalasingam, P. & W.F. Pickering (1986). Arsenic sorption by humic acids. *Environmental Pollution (Series B)* 12: 233-246.
- Wauchope R.D. (1975). Fixation of arsenical herbicides, phosphate and arsenate in alluvial soils. *J. Environ. Qual.* 4: 355-358.
- Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C. and Davis J.A. (1993) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57: 2251.
- Woolson E.A., Axley J.H. and Kearney P.C. (1971). The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 938-943.
- Woolson E.A., Axley J.H. and Kearney P.C., (1973). The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soil: 2. Effects of time and phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 254-259.
- Yang G.Z., (1983) Cluster analysis of some elements in soils of Tainijin area. *Acta Sci. Circumstantiae.* 3: 207-212.