

## **Pflanzenverfügbarkeit und Mobilität von Schwermetallen in Blei-Zink-Bergwerkshalden des Grazer Paläozoikums**

Andreas KUDJELKA, Helmut H. WEINKE, Leopold WEBER & Wolfgang PUNZ

1 Karte, 14 Abbildungen, 4 Tabellen

### **1. Einleitung**

Schwermetalle sind natürliche Bestandteile der Ausgangsgesteine und deshalb in unterschiedlichen Konzentrationen sowie Elementverteilungen in allen Böden vorhanden. Lokal und regional können die durchschnittlichen Schwermetallgehalte in Böden und Gesteinen deutlich überschritten werden. In diesen Fällen spricht man von Schwermetallanreicherung. Diese Anreicherungen in Böden können durch geochemische Anomalien entstehen oder anthropogenen Ursprungs sein (Immissionen). Die bodenbildenden Prozesse (Verwitterung, Verlehmung, vertikaler oder lateraler Transport) führen schließlich zu einer Ab- und Anreicherung von Schwermetallen in den einzelnen Bodenhorizonten.

In der vorliegenden Arbeit werden anthropogene Schwermetallanreicherungen betrachtet, die durch die Bergwerkstätigkeit vergangener Jahrhunderte in der Steiermark entstanden sind. In den Arzberg-Schichten des Grazer Paläozoikums existieren Pb-Zn-Vererzungen (u. a. Bergbaureviere Rabenstein und Arzwaldgraben, Gemeinde Frohnleiten; siehe Karte 1), die teilweise bergmännisch abgebaut wurden. Hierbei kam es zur Aufschüttung von Bergbauhalden, die erhöhte Schwermetallgehalte in ihren Böden und im Haldenmaterial aufweisen.

Entscheidend für die Umweltrelevanz dieser lokalen Anreicherungen sind außer hydrogeologischer und geotechnischer Parameter (Haldenform, Schüttdichte) die Art der Bindung der Schwermetalle und somit ihre Pflanzenverfügbarkeit bzw. Mobilität in den Böden der Halden.

## 2. Geologie

Eine umfassende Beschreibung der Blei-Zink-Vererzungen im Grazer Paläozoikum, ihres geologischen Rahmens sowie der ehemaligen Bergbaue findet sich in einer im Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt publizierten Arbeit (WEBER 1990).

Von besonderer Bedeutung für die Position der Erzvorkommen ist die tektonische Struktur der Schöckeldecke mit einer flach lagernden, nordwestvergent überschlagenen Falte. Die stratigrafisch unter den Schöckelkalken liegenden erzführenden Schiefer gelangten durch die Isoklinalverfaltung auch über diese. Die stratiformen Blei-Zink-Vererzungen sind faziell innerhalb der Schöckeldecke an die unterdevonischen Arzberg-Schichten gebunden. Dabei handelt es sich um Sedimente einer Beckenfazies, die durch die Eintiefung des Beckens als Folge von Rifting-Prozessen gebildet wurden. Die Vererzungen entstanden submarin-sedimentär durch hydrothermale Aktivität über einem stark gegliederten Relief.

## 3. Schwermetallbindung und -mobilität in Böden

Geochemisch gesehen können natürlich oder anthropogen eingetragene Schwermetalle in folgender Form vorliegen (ADRIANO D.C. 1986):

- gelöst in der Bodenlösung
- adsorbiert an organische und anorganische Bodenaustauscher
- eingeschlossen in mineralischen Bestandteilen
- gefällt in Verbindung mit anderen Bodenbestandteilen
- eingebunden in lebende Bodenorganismen

Zu den Mechanismen, die die Verteilung des Schwermetallgehaltes zwischen Bodenlösung und Festphase und damit die Mobilität im Ökosystem bestimmen, zählt ALLOWAY (1999):

- Kationenaustausch (unspezifische Adsorption)
- spezifische Adsorption
- Fällungs- und Lösungsreaktionen (schwerlöslicher Verbindungen wie Phosphate, Sulfate)
- Bildung organischer und anorganischer Komplexe
- Einbau und Okklusion

Abbildung 1 zeigt die Schwermetallbindungsformen und ihre Reaktionen im Boden. Außer den vorgenannten Bodenfaktoren sind auch die Pflanzen imstande, die Schwer-



metallverfügbarkeit in der Rhizosphäre zu beeinflussen, so zum Beispiel durch Abscheidung von Wurzelexsudaten, insbesondere organischen Säuren, welche die Bildung von Metallchelaten wie auch den Umtausch adsorbierter Metallkationen fördern, durch Bildung und Abscheidung von Phytosiderophoren, die Metalle komplexieren, durch Abgabe von  $H^+$ - und  $HCO_3^-$ -Ionen, die gegen an Bodenkolloiden adsorbierten Schwermetallionen eingetauscht werden.

Obwohl die elementaren Abläufe bei der Schwermetallaufnahme für alle Wild- und Kulturpflanzen identisch sind, lassen sich signifikante Unterschiede bezüglich ihrer Intensität nachweisen. Grund dafür ist zum einen das arten- und sortenabhängige Aneignungs- und Translokationsvermögen, das auf einen genetisch bedingt divergierenden Wurzelhabitus, einen individuellen Wurzelstoffwechsel sowie auf eine differente Wurzelabsorptionskapazität zurückgeführt wird (KABATA-PENDIAS & PENDIAS 1985). Weiterhin zu berücksichtigen sind die vorherrschenden pedogenen Faktoren die das Wurzelwachstum, die Wurzelmorphologie und damit verbunden die Aufnahmeleistung der Wurzel durch Schaffung eines spezifischen Bodenmilieus entscheidend prägen (MARSCHNER 1985).

Ausgehend von den Schwermetallgesamtgehalten in Boden und Pflanze können Faktoren errechnet werden, die, wenngleich umstritten, den unterschiedlichen Transfer der einzelnen Schwermetalle zumindest tendenziell verdeutlichen (siehe Tabelle 1).

	Zink	Cadmium	Blei	Kupfer	Nickel
Transferkoeffizient					
Boden-Pflanze	1-10	1-10	0,01-0,1	0,1-1	0,1-1

Tab. 1: Transferkoeffizient (nach KLOKE 1984)

Die Analyse der einzelnen Pflanzenorgane verdeutlicht im allgemeinen einen abnehmenden Schwermetallgehaltsgradienten in der Folge Wurzel > Blatt > Sprossachse. Hinsichtlich der Konzentrationsverminderung von den vegetativen zu den generativen und reproduktiven Organen spricht SAUERBECK (1989) von einer „Plazentasperre“, welche dem Eindringen von Schwermetallen in Körner und Samen entgegenwirkt. Als Ausnahme seien verschiedene Sorten des Öllein und Reiskörner erwähnt, in denen gegenüber Sprossachse und Blatt deutlich höhere Cadmiumwerte ermittelt werden können.

Bezugnehmend auf die Dauer von Wachstum und Entwicklung reflektieren schnellwüchsige Arten geringere Schwermetallgehalte als Arten mit längerer Vegetationszeit. Innerhalb ein und derselben Generation reduzieren sich die Konzentrationen zahlreicher Schwermetalle mit zunehmendem Pflanzenalter. Eine kontinuierliche Biomasseproduktion einerseits, sowie eine aus abnehmender Wurzelaktivität resultierende Minderung der Mineralstoffaufnahme andererseits werden hierfür verantwortlich gemacht (SAUERBECK 1989).

Im Gesamtüberblick zeigen Pflanzen verschiedenartige Verhaltensweisen bei einem Überangebot an Schwermetallen, die zu ihrer Einstufung als Indikator, Akkumulator, Hyperakkumulator oder Exkluder führen.

#### 4. Methodik

Folgende Parameter und Methoden wurden zur Charakterisierung der Böden und Bestimmung der Schwermetallgehalte in Boden- und Pflanzenproben herangezogen (siehe Tabelle 2).

Profil	Bodenprobe		Pflanzenprobe	Halde
0	A-9	A <sub>h</sub>	A-3 <sub>[FI]</sub> , A-4	unvererzt
	A-10	B		
1	R-1	Halde	keine Proben	12
2	R-2	A <sub>h</sub>	R-1 <sub>[FI]</sub> , R-2	
	R-3	B		
3	R-4	O <sub>h</sub> +A <sub>h</sub>	R-3	
	R-5	B		
4	R-6	B	R-4 <sub>[FI]</sub> , R-5	
5	R-7	O <sub>h</sub> +A <sub>h</sub>	R-6, R-7	8
	R-8	B		
6	R-9	O <sub>h</sub> +A <sub>h</sub>	R-8 <sub>[FI]</sub>	
	R-10	B		
7	A-1	A <sub>h</sub>	A-6 <sub>[FI]</sub>	21
	A-2	B		
8	A-3	A <sub>h</sub>	A-1 <sub>[FI]</sub> , A-2, A-5 <sub>[FI]</sub>	14
	A-4	B		
9	A-5	B	A-7	20
10	A-6	A <sub>h</sub>	A-8 <sub>[FI]</sub>	5
	A-7	B		
11	A-8	Halde	keine Proben	18

Tab. 2: Bezüge zwischen Profil-, Bodenprobe-, Pflanzenprobe- und Haldennummern der Bergbaureviere Arzwaldgraben (A) und Rabenstein (R). Die Nummerierung der Halden erfolgte nach PROSKE (1999). Das Profil 0 ist ein Referenzprofil, das auf einem unkontaminierten Standort genommen wurde.

### **Aktueller pH-Wert**

Der aktuelle pH-Wert zeigt die gegenwärtige  $H^+$ -Ionenkonzentration in der Lösung der jeweiligen Bodenprobe. Dieser Wert kommt der Acidität der Bodenlösung nahe. Er ist stets höher als der potentielle pH-Wert.

### **Potentieller pH-Wert**

Die geringmolare Calciumchlorid-Lösung löst alle adhäsiv, an Bodenpartikel gebundenen  $H^+$ -Ionen und bringt diese in Lösung. So zeigt der potentielle pH-Wert deutlicher als der aktuelle pH-Wert den Versauerungsgrad von Böden. Er ist zudem weniger variabel als der von Witterung und Vegetationsentwicklung stärker kurzfristig beeinflussbare Wasser-pH-Wert und daher mit einer einmaligen Messung sicherer fassbar.

### **Karbonatgehalt**

Der anorganische Kohlenstoffgehalt (in %) wurde zunächst durch die Subtraktion des organischen Kohlenstoffgehaltes (in %) vom Gesamtkohlenstoffgehalt berechnet ( $C_{\text{Karbonat}} = C_{\text{total}} - C_{\text{organisch}}$ ). Der so erhaltene Wert muss nun mit dem Faktor 8,333 multipliziert werden ( $C \rightarrow CaCO_3$ ). Man erhält den Karbonatgehalt der Probe in Prozent.

### **Kohlenstoffgehalt**

Der Kohlenstoffgehalt erfolgte mittels eines Multiphasen-Carbondeterminators (LECO RC-412). In einem Quarzrohr (Heizrohrfen) wurde die Probe im Sauerstoffstrom verbrannt und das entstehende  $CO_2$  in einer Infrarotmesszelle bestimmt. Die Verbrennungstemperatur zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes der Probe beträgt  $1000^\circ C$ . Bei der Verbrennung bei  $600^\circ C$  wird nur der organische Kohlenstoff oxidiert und gemessen. Das Gerät berechnet durch Eingabe des Einwaagegewichtes automatisch die Werte in % Kohlenstoff.

### **Säureaufschluss (Mikrowellenaufschluss)**

Der Säure-Gesamtaufschluss wurde in einem Mikrowellengerät (mls 1200 mega) durchgeführt. Die feinvermahlene Proben wurden in Teflonbomben eingewogen, danach die Säure zugesetzt und durch Mikrowellen-Erhitzung aufgeschlossen.

### **Extraktionen (Schüttelungen)**

- 1 M Ammoniumnitrat-Lösung [ $NH_4NO_3$ ]
- 1 M Ammoniumacetat-Lösung [ $CH_3COONH_4$ ]
- 0,05 M Ethylendiamintetraessigsäure (Titriplex III) [EDTA]
- Triethylenamin/Diethylentripentaessigsäure [TEA/DTPA]

Die Bestimmung der Hauptnährelemente Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen wurde nur in den Aufschlüssen der Bodenproben durchgeführt. Die Messung erfolgte mittels eines Flammen-Atomabsorptionsspektrometers (F-AAS).

Die Bestimmung der eluierten Schwermetallgehalte und der Schwermetalle in den Säureaufschlüssen (Pb, Zn, Cd) erfolgte für Blei und Cadmium mittels eines Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer (GF-AAS), für Zink mittels einer F-AAS.

## 5. Analyseergebnisse

### pH-Wert/Karbonatgehalt

Die Messung des potentiellen pH-Wertes ergab  $H^+$ -Konzentrationen zwischen 3,9 und 6,8 im Oberboden und 4,3 und 7,3 im Unterboden (Haldenmaterial). Die aktuellen pH-Werte liegen zwischen 4,3 und 6,7 im  $A_h$ -Horizont und 4,9 und 7,5 im B-Horizont.

In Abbildung 2 erkennt man, dass die pH-Werte des Reviers Rabenstein (Profile 2–6) um ca. 1,5 Einheiten höher liegen (Ausnahme Profil 6) als die Profile des Arzwaldgrabens (Profile 7–11). Die geringeren  $H^+$ -Konzentrationen in den Rabensteiner-Profilen sind auf die höheren Karbonatgehalte (Pufferung) des Haldenmaterials zurückzuführen. Im Vergleich zu Ackerböden sind die Waldböden meist wesentlich saurer (besonders im Oberboden), wenn säurebildender Bestandesabfall (Koniferennadeln) überwiegt. Dies deshalb, weil hier keine laufende Durchmischung und Aufdüngung wie im Ackerboden stattfindet (KILIAN et al. 1992). Eine differenzierter Einfluss des pH-Wertes auf die Mobilität (Pflanzenverfügbarkeit) der Schwermetalle konnte, auch wegen des zu geringen Probenumfanges, nicht erkannt werden.

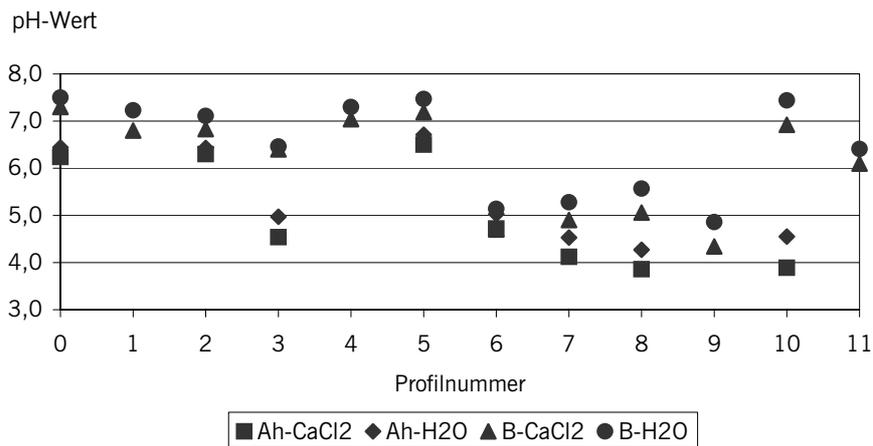


Abb. 2: pH-Werte der Bodenproben

### **Kohlenstoffgehalt**

Die organische Substanz ist Lebensgrundlage der heterotrophen Bodenorganismen, deren Leistungen, wie Mineralisierung und Gefügestabilisierung, wesentlich von Menge und Zusammensetzung der organischen Substanz abhängen. Damit prägt sie direkt oder indirekt wesentliche Bodeneigenschaften. Die Menge der organischen Substanz wird über den organischen Kohlenstoffgehalt ermittelt. Es wird ein genereller Umrechnungsfaktor von 1,72 zugrunde gelegt, der jedoch tatsächlich, abhängig von der Qualität der organischen Substanz, zwischen 1,5 und 2,0 schwankt.

Die Gehalte des organischen Kohlenstoffgehaltes der Proben bewegen sich zwischen 10,5 und 40,5 Gew.-% im Oberboden ( $A_n$ -Horizont) und 0,3 und 5,9 Gew.-% im Unterboden (B-Horizont). Die Gehalte des anorganischen Kohlenstoffgehaltes bewegen sich von 0 bis 0,4 Gew.-% im Oberboden und zwischen 0 und 3,7 Gew.-% im Unterboden.

Mit zunehmendem Gehalt an organischer Substanz nimmt in der Regel der Gehalt an puffernd wirkenden Huminstoffen zu und damit auch die Belastbarkeit der Pedosphäre mit Schadstoffen [HERMS & BRÜMMER, 1980]. Insbesondere bei sauren Reaktionsverhältnissen besitzen organische Substanzen im Vergleich zu mineralischen Bodenkomponenten eine deutlich höhere Bindungskapazität für Schwermetalle. Wie die Ergebnisse von Modellversuchen zeigen, sind von den Wechselwirkungen zwischen der Schwermetalllöslichkeit und den Gehalten der Bodenproben an organischer Substanz die Elemente Blei (und Kupfer) deutlich stärker als Cadmium und Zink betroffen [HERMS & BRÜMMER, 1984].

Die in dieser Arbeit gemachten Analysen bestätigen diese Befunde nicht uneingeschränkt. Die erhöhten Pb-Gehalte in den Waldbodenproben gehen nicht in allen Proben mit erhöhten Gehalten an organischem Kohlenstoff einher. HORNBURG [1991] gibt eine Affinitätsreihe für die Beziehungen zwischen den Schwermetallgesamt- und Humusgehalten der Waldbodenproben in der Reihe  $Pb > Cu > Cd > Zn > Mn$  wieder. Diese Reihenfolge kann somit auch als für die Bindung der Schwermetalle an die organische Substanz gedeutet werden.

### **Nährelemente in den Bodenproben**

Höhere Pflanzen benötigen für ihr Gedeihen eine Reihe lithogener und atmogener Nährstoffe. Das atmogene Element Kohlenstoff wird vorwiegend gasförmig, Sauerstoff teils gasförmig teils gemeinsam mit Wasserstoff als Wasser aufgenommen. Der Luftstickstoff gelangt im Wege des Stickstoffkreislaufes als Nitrat- oder Ammonium-Ion oder auch als organisches Molekül aus dem Boden in die Pflanze.

Die gesteinsbürtigen Nährstoffe werden in Haupt- und Spurenelemente unterteilt. Die Hauptnährelemente (K, Ca, Mg, Fe, P, S) werden von Pflanzen in relativ großen Mengen benötigt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Nährelementaufnahme nicht allein vom Nährelementangebot im Boden, sondern auch von der Durchwurzelungstiefe, von der Feinwurzelentwicklung und Mykorrhizierung, der Wasserversorgung und Durchlüftung des Bodens, dem physikalischen, chemischen und biologischen Boden-

zustand, der Transpirationsrate der Bäume und andern Faktoren abhängt.

In dieser Arbeit werden alle Analysenwerte in der Reinelementform der Nährelemente angegeben. Umrechnungen auf die Oxidform werden durch Multiplikation mit Faktoren ermittelt. Die Schwermetallgehalte werden in ppm, die Wasserproben in ppb angegeben.

Kalium kommt in den Pflanzen nicht in organischer Verbindung vor, sondern als Ion. Seine Bedeutung liegt vor allem in seiner quellungsfördernden Wirkung (Osmoregulation) und damit zum Teil in der Aktivierung von Enzymen. Die Kaliumgehalte aller Proben liegen zwischen 0,2 und 0,3 %.

In den kaliumreichsten Tonmineralen liegen die Gehalte um rund 10 %. In der Regel enthält ein Boden um so mehr Gesamtkalium, je höher seine Ton- und Schlufffraktionen sind. Diese hohen Kaliumgehalte können deshalb nicht nachgewiesen werden, weil Kalium zu jenen Elementen gehört, die von der hier verwendeten Aufschlussmethode nur zum Teil erfasst werden. Der verwitterbare Vorrat macht meist etwa 10–20 % des Totalgehaltes aus. Berücksichtigt man diesen Faktor, so sind die Kaliumgehalte der Bodenproben mit den mittleren Gehalte der Boden-Ausgangsgesteine recht gut zu vergleichen [KILIAN et al. 1992].

Die Bedeutung des Calciums für die Pflanzenernährung liegt vor allem in seiner antagonistischen Wechselwirkung gegenüber Kalium: Es wirkt entquellend auf die Plasmakolloide der Pflanzen. Außerdem besitzt es spezifische Bedeutung für die Struktur und Funktion aller Zellmembranen. Die Calcium-Gesamtgehalte zeigen Werte zwischen 0,22 und 1,87 % für den A<sub>n</sub>-Horizont und zwischen 0,21 und 3,6 % im B-Horizont. Die durch Karbonat stärker beeinflussten Böden des Reviers Rabenstein (Profil 2–6) zeigen auch deutlich höhere Calciumgehalte als die Profile des Arzwaldgrabens (Ausnahme: Referenzprofil 0).

Mit dem Überschuss (bzw. Mangel) an Calcium (Karbonat) müssen die Pflanzen zurechtkommen. Dieses Faktum beeinflusst noch eine Reihe anderer Parameter (z. B. Wärme- und Wasserhaushalt) und hat zur Ausbildung speziell angepasster Pflanzen geführt (calciphile bzw. calcifuge Pflanzen). Diese Besonderheit stellt ein wesentliches ökologisches Differenzierungsmerkmal dar.

Magnesium stellt einen wichtigen Baustein für die pflanzliche Zelle dar. Es liegt im Zentrum des Chlorophyllmoleküls und ist damit wesentlich für die Photosynthese. Weiters spielt Magnesium eine gewisse Rolle als Aktivator von Enzymen des Energiestoffwechsels. Seine Verteilung im Boden kann mit der von Kalium verglichen werden.

Die Magnesiumgehalte bewegen sich zwischen 0,4 und 2,0 % im Oberboden und 1,0 und 11,5 % (Mittelwert bei 2,0 %) im Unterboden.

Für Pflanzen, Tiere und Menschen ist Eisen ein unentbehrliches Element, welches jedoch in relativ geringen Mengen benötigt wird. Den Pflanzen dient Eisen vor allem zur

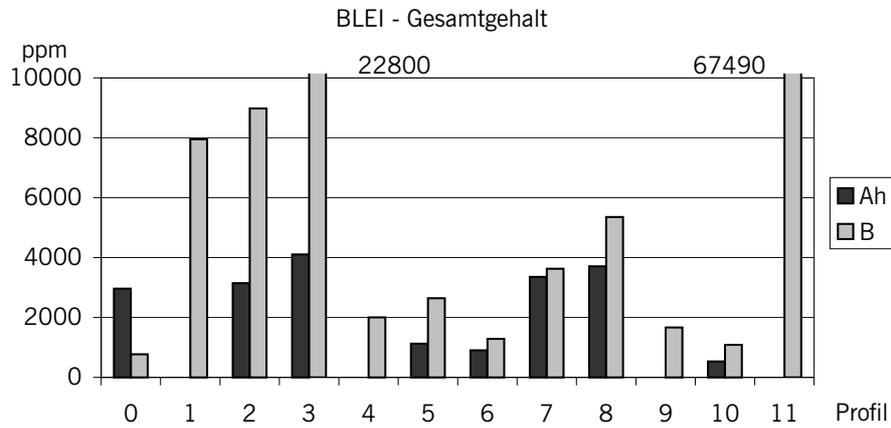


Abb. 3: Pb-Gesamtgehalte der Bodenproben

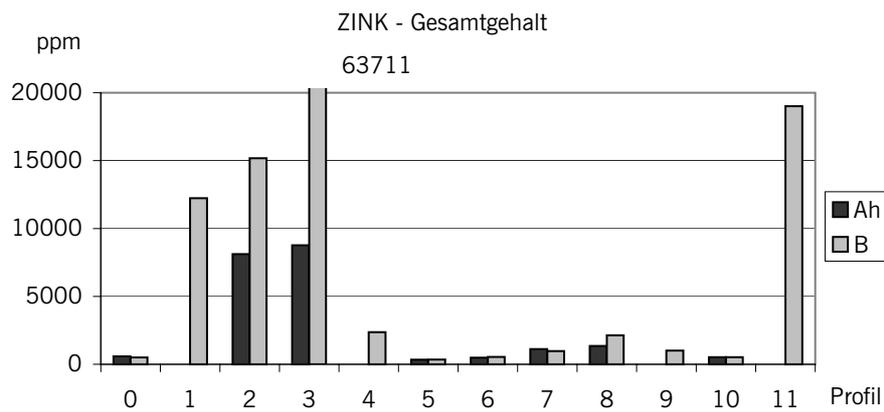


Abb. 4: Zn-Gesamtgehalte der Bodenproben

Synthese des Chlorophylls und für den photosynthetischen Elektronentransport. Eisenmangel kann trotz hoher Gehalte an Eisenoxiden auf karbonathaltigen Böden auftreten. Der Eisengesamtgehalt im Boden gibt nur bedingt Auskunft über den pflanzenverfügbaren Eisenanteil. Die Gehalte an Eisen liegen zwischen 1,3 und 9,8% im Oberboden und 9,6 und 15,2% im Unterboden.

Die Gehalte an den Nährelementen Kalium, Calcium, Magnesium und Eisen liegen in allen Bodenproben im Normalbereich für forstwirtschaftliche Böden [KILIAN et al. 1992].

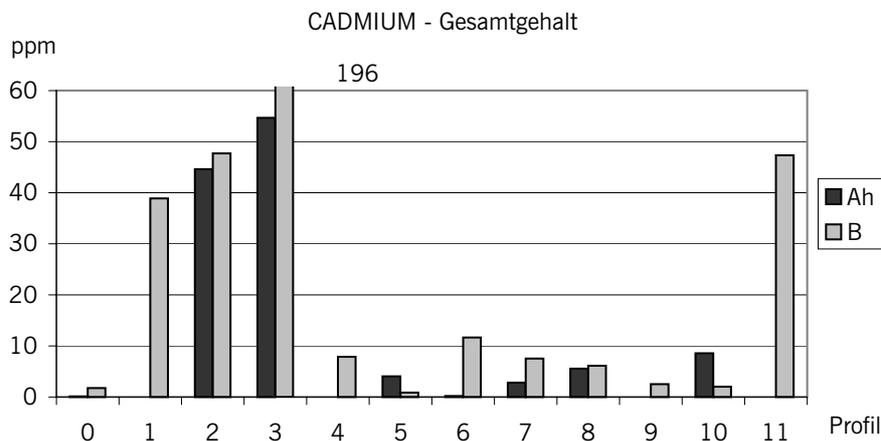


Abb. 5: Cd-Gesamtgehalte der Bodenproben

#### Schwermetalle in den Bodenproben (siehe Abbildungen 3–5)

Die Pb-Gesamtgehalte der Bodenproben zeigen ein sehr uneinheitliches Bild. Die höchsten Analysenwerte findet man in den Profilen 1–3 (Halde 12 – Rabenstein) und im Profil 11 (Halde 18 – Arzwaldgraben). Die Gehalte des Oberbodens bewegen sich zwischen 531 und 4104 ppm, die des Unterbodens zwischen 773 und 67490 ppm Pb.

Auffallend ist der höhere Pb-Wert im  $A_n$ -Horizont gegenüber dem B-Horizont im Profil 0 (Referenzprofil). Das Profil liegt nur einige Meter hangaufwärts von einer Schotterstraße entfernt. Daher können Schwermetall-Einträge über den Staub der Straße, die teilweise mit Haldenmaterial geschüttet wurde, angenommen werden, da eine geogene Anreicherung über den Boden ausgeschlossen werden kann.

Vergleicht man die Schwermetallgehalte von Blei, Zink und Cadmium, so erkennt man folgenden Trend: Flächen mit hohen Pb-Gesamtgehalten haben auch hohe Zn- und Cd-Gehalte; Profile mit niedrigeren Pb-Werten zeigen auch niedrige Zn- und Cd-Werte.

Extrem hohe Schwermetallgehalte zeigen die Profile 1, 2, 3 und 11. Die Horizonte dieser 4 Profile zeigen Zink-Gesamtgehalte über 8000 ppm Zn mit dem Extremwert von 63711 ppm Zn im B-Horizont des Profils 3. Alle anderen Profile haben Zinkgehalte zwischen 337 ppm und 1352 ppm im Ah-Horizont und 347 ppm und 2365 ppm im B-Horizont.

Die Cadmium-Gesamtgehalte der Horizonte der Profile 1, 2, 3 und 11 liegen über 38 ppm mit dem Extremwert von 196 ppm Cd. Die anderen Flächen besitzen Cd-Gehalte zwischen 0,1 ppm und 8,6 ppm im Oberboden und zwischen 0,9 ppm und 11,7 ppm Cd im Unterboden.

## Mobilisierbarkeit



Abb. 6: Einteilung der Schwermetallfraktionen in Böden (nach Prüss 1994)

Außer der Ermittlung der Schwermetall-Gesamtgehalte wurden auch vier verschiedene Extraktionen durchgeführt, um eine Abschätzung der Mobilität (und damit der Pflanzenverfügbarkeit) von Pb, Zn und Cd vornehmen zu können. Daraus lassen sich auch die Bindungsformen der Schwermetalle im Boden ableiten. In der Literatur findet man diverse Methoden, die sich vor allem durch die Stärke der Extraktion unterscheiden. Aber auch durch die unterschiedliche Ausführung der Elutionen sind Vergleichbarkeiten nur bedingt gegeben.

Der mobile Anteil an Schwermetallen im Boden lässt sich durch eine Ammoniumnitrat-Elution ermitteln. Auch die Ammoniumacetat-Extraktion erfasst den mobilen Anteil, ist aber als etwas stärker einzustufen. Die EDTA- und DTPA-Auszüge (DTPA stärker als EDTA) geben Informationen über die austauschbaren und organisch komplex gebundenen (potentiell mobilisierbaren) Schwermetallen im Boden. Der Rest der Schwermetalle liegt im Boden als immobile Phasen vor (siehe Abbildung 6).

Um eine bessere Darstellung der Schwermetallgehalte der einzelnen Extraktionen zu geben wurden die Extraktionsgehalte in Prozent des jeweiligen Schwermetall-Gesamtgehaltes angegeben (siehe Abbildungen 7–9). Die Blei- und Zink-Extraktionsge-

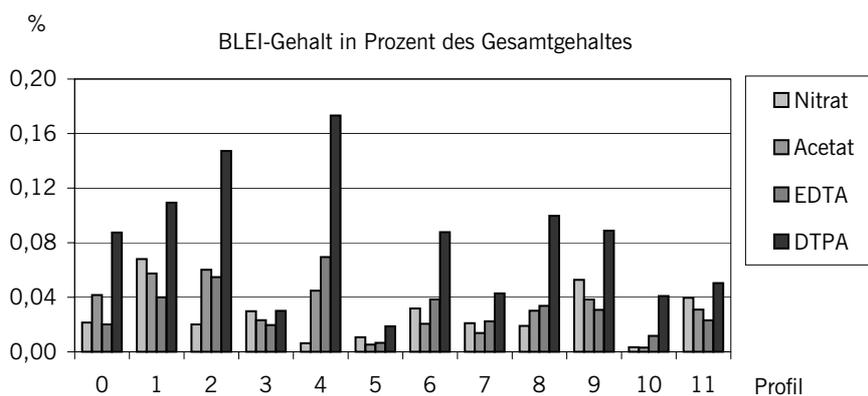


Abb. 7: Pb-Gehalte der Schüttelungen in % des Gesamtgehaltes (Bodenproben)

halte liegen jeweils nur bei maximal 0,2% für Pb und bei maximal 0,3% für Zn. Die Cadmium-Gehalte der Extraktionen zeigen Werte bis zu 87% vom Cd-Gesamtgehalt.

Diese Prozentanteile bestätigen die erwartete geringe Mobilität von Blei und Zink und eine relativ hohe Mobilität von Cadmium in den Böden. Allerdings müssen die hohen Schwermetall-Gesamtgehalte der einzelnen Proben berücksichtigt werden, sodass es doch auch zu hohen Pflanzenverfügbarkeiten für Blei und Zink kommt.

Durch die Berechnung von Korrelationen zwischen den Schwermetall-Gesamtgehalten und der Extraktionsgehalten an Pb, Zn und Cd können Bindungsverhältnisse im

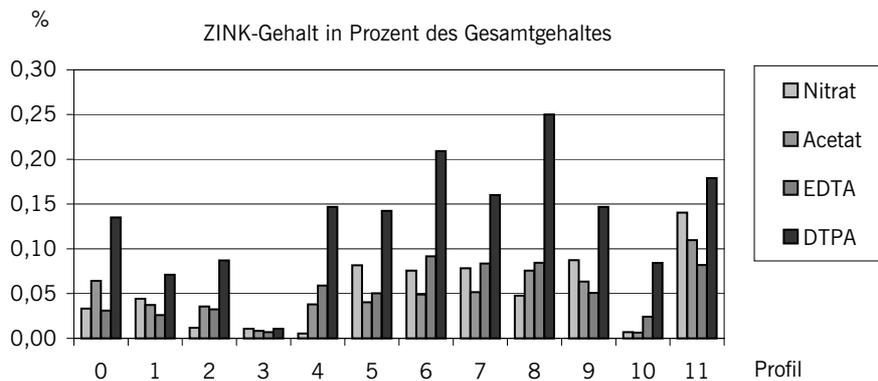


Abb. 8: Zn-Gehalte der Schüttelungen in % des Gesamtgehaltes (Bodenproben)

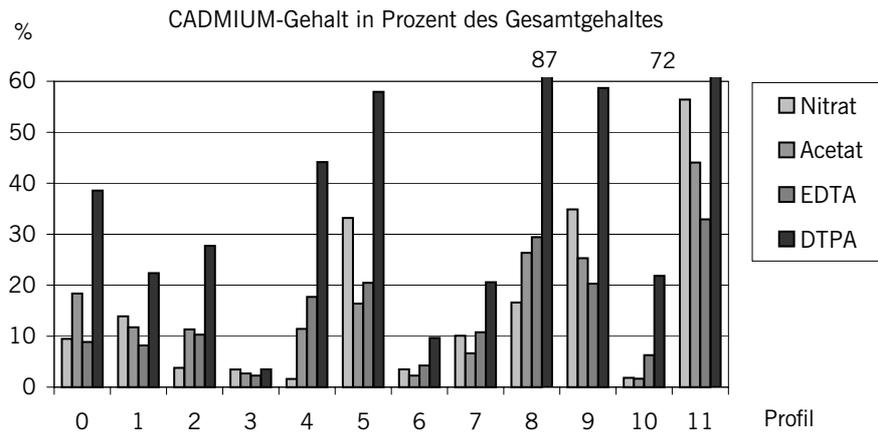


Abb. 9: Cd-Gehalte der Schüttelungen in % des Gesamtgehaltes (Bodenproben)

Boden erkannt werden. Tabelle 3 zeigt die linearen Korrelationskoeffizienten ( $R^2$ ) zwischen Gesamtgehalten und den Gehalten in den Extraktionen (ohne Ausreißer).

Auszug	Pb-Gesamt	Zn-Gesamt	Cd-Gesamt
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0,920	0,719	0,551
$\text{NH}_4\text{Ac}$	0,991	0,953	0,932
EDTA	0,995	0,970	0,882
DTPA	0,932*	0,902	0,871

Tab. 3: Lineare Korrelationskoeffizienten Gesamtgehalte/Extraktionen [\* = logarithmisch]

Besonders gute Korrelationen ergeben sich für die Extraktionen des Bleis. Für Cadmium sind die Korrelationskoeffizienten zwischen den Gesamtgehalten und den Extraktionen deutlich geringer. Erklärbar ist dies durch die um zwei Zehnerpotenzen größere Mobilität von Cadmium. Diese hohe Mobilität verursacht komplexere Austauschvorgänge im Boden als bei den immobilerelementen Blei und Zink, sodass hohe (niedrige) Gesamtgehalte von Cadmium nicht automatisch hohe (niedrige) Cd-Extraktionsgehalte bedingen.

Auffällig ist die große Uneinheitlichkeit der Extraktionsgehalte der einzelnen Bodenproben. Der mobile Anteil der Schwermetalle Blei, Zink und Cadmium beträgt im Durchschnitt über alle Bodenproben 50 % vom mobilisierbaren Anteil. Weitere strukturierte Trends (Einflüsse von pH-Wert oder organischem Kohlenstoff) konnten nicht erkannt werden.

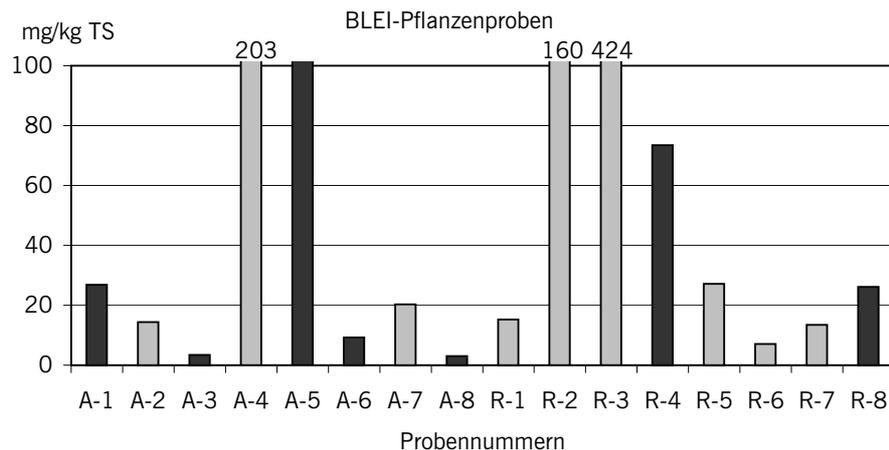


Abb. 10: Pb-Gesamtgehalte der Pflanzenproben

**Schwermetalle in den Pflanzenproben** (siehe Abbildung 10–12)

Die 16 Pflanzenproben lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 8 Proben sind Fichtennadeln, die anderen 8 Proben wurden von krautigen Pflanzen genommen. Probennummern mit "A" beginnend bezeichnen Proben aus dem Revier Arzwaldgraben, jene mit "R" beginnend aus dem Revier Rabenstein. Dunkle Diagrammsäulen zeigen Fichtennadelproben.

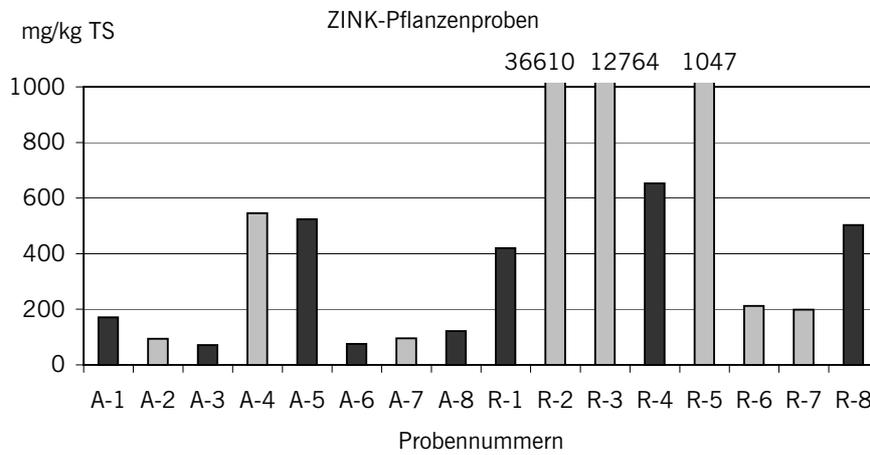


Abb. 11: Zn-Gesamtgehalte der Pflanzenproben

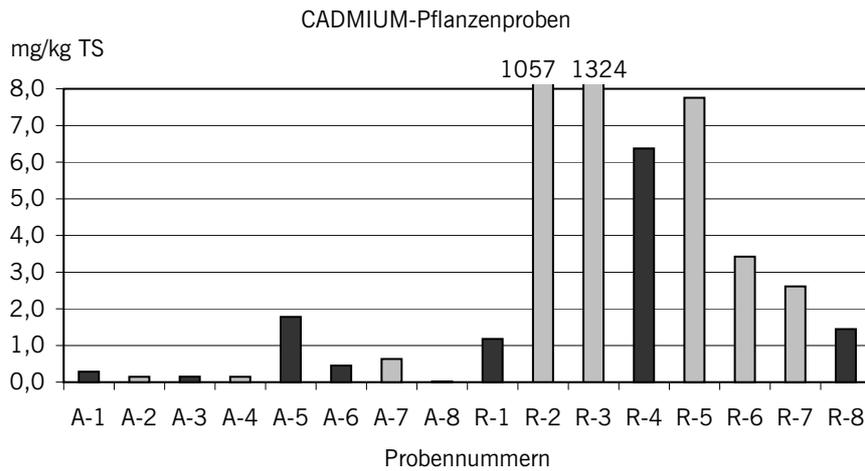


Abb. 12: Cd-Gesamtgehalte der Pflanzenproben

Die Schwermetallgehalte (in mg/kg Trockensubstanz) zeigen sehr uneinheitliche Werte. Die Blei-Werte der Fichtennadeln bewegen sich zwischen 3 ppm und 266 ppm Blei. Die Pb-Werte der krautigen Pflanzenproben liegen zwischen 7 und 424 ppm Pb.

Die Zink-Gehalte bewegen sich zwischen 71 ppm und 653 ppm Zn in den Fichtennadelproben. Die krautigen Pflanzenproben haben Werte zwischen 94 ppm und 1047 ppm Zn. Zwei Extremwerte zeigen Gehalte von über 12000 und 36000 ppm Zink. Beide Proben (R-Pfl-2 und R-Pfl-3) sind Blattproben von *Cardaminopsis halleri*. Dieses Kreuzblütengewächs ist als starker Schwermetall-Akkumulatort bekannt.

Die Cadmium-Gehalte bewegen sich zwischen 0,02 ppm und 6,4 ppm Cd in den Fichtennadelproben. Die anderen Pflanzenproben zeigen Werte zwischen 0,15 ppm und 7,8 ppm Cd. Auch hier haben die beiden *Cardaminopsis halleri*-Proben Extremwerte von über 1000 ppm Cadmium.

Die Gehalte von Schwermetallen in Fichtennadeln variieren je nach Autor sehr stark. Eine Übersicht gibt HERMAN [1994]. Normalwerte für Blei sind wohl 1–3 ppm und 0,01–1,0 ppm für Cadmium. Wie Untersuchungen der Forstlichen Bundesversuchsanstalt Wien zeigen, sind aber Pb-Gehalte von bis zu 63 ppm und Cd-Gehalte bis zu 9 ppm in Fichtennadeln stark immissionsbelasteter Gebiete möglich. Die Maximalgehalte der Proben in dieser Arbeit bewegen sich in diesem Rahmen. Wichtig ist aber die Unterscheidung zwischen immissionsbedingten Schwermetallgehalten und über den Boden aufgenommene Schwermetallen. Leider konnten trotz statistischer Analyse keine signifikanten Korrelationen zwischen hohen mobilen Schwermetallgehalten in den Bodenproben und hohen Schwermetallgehalten in den Pflanzenproben erkannt werden.

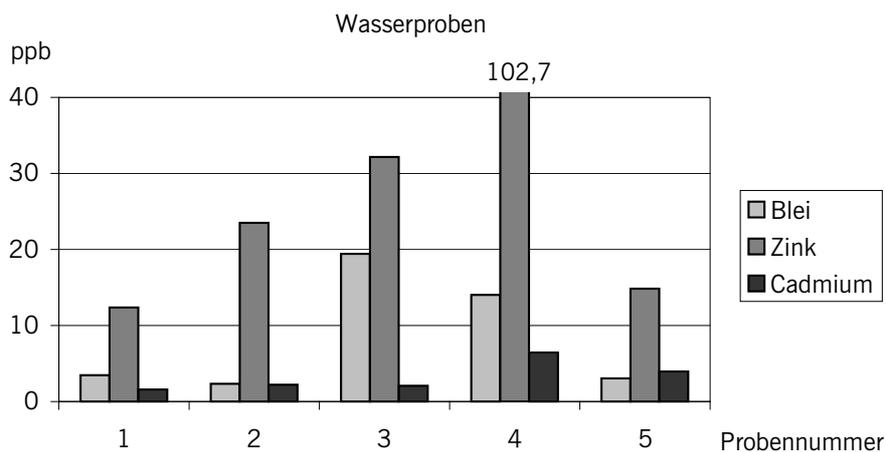


Abb. 13: Schwermetallgehalte der Wasserproben

### Wasserproben (siehe Abbildung 13)

Im Revier Arzwaldgraben wurden auch fünf Wasserproben von zwei Bächen gewonnen. Die Grenzwerte der EU-Trinkwasserverordnung (Pb = 20 µg/l, Zn = 5000 µg/l, Cd = 5 µg/l) werden dreimal überschritten. Der Cadmium-Wert der Probe A-Was-4 liegt mit 6,45 µg/l knapp über dem geforderten Höchstwert von 5 µg/l. Auch die Blei-Werte der Proben A-Was-3 und A-Was-4 überschreiten den EU-Grenzwert. Die Zinkwerte liegen insgesamt sehr deutlich unter den Grenzwerten. (Der Zn-Wert ist ein Richtwert.)

Die Probe A-Was-4, die direkt unterhalb im Einzugsgebiet der Halden 12–15 genommen wurde, ist durch die Schwermetalle am höchsten belastet. Die höchst gemessenen Zink- und Cadmium-Werte und der zweithöchste Blei-Wert bestätigen einen geringen Austrag der Schwermetalle. Aber bereits 150 m bachabwärts bei Probepunkt A-Was-2 sind die Werte bereits wieder deutlich gesunken, sodass eine Verfrachtung größerer Mengen an Schwermetallen durch Wasser auszuschließen ist.

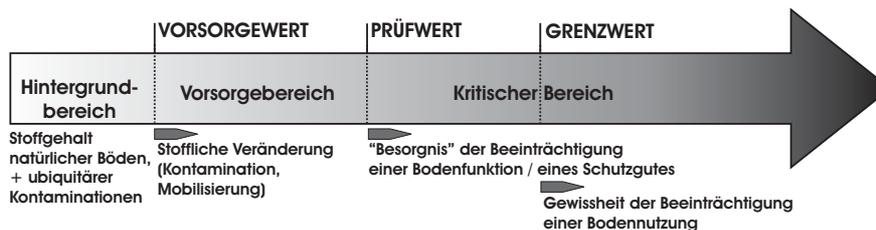


Abb. 14: Kategorisierung von (mobilen) Schwermetallgehalten nach PRÜSS (1994)

## 6. Diskussion

Ein differenziertes System zur Beurteilung von Schadstoffgehalten in Böden stellen die nutzungs- und schutzbezogenen Orientierungswerte nach EIKMANN & KLOKE (1994) dar. Bei dieser Bewertung wurde ein „Drei-Bereiche“-System geschaffen, das die unterschiedlichen Toleranz- und Toxizitätsbereiche für verschiedene Pflanzen und Schutzgüter berücksichtigt. Der erste Bereich (*Unbedenklichkeitsbereich*) wird nach oben hin durch den Bodenwert I (BW I = Unbedenklichkeitswert) begrenzt. Der nächste Bereich (*Toleranzbereich*) wird nach unten vom BW I und nach oben vom Bodenwert III (BW III = Toxizitätswert) begrenzt. Innerhalb dieses Bereiches liegt der Bodenwert II (BW II = Toleranzwert), der mit einem nutzungs- und schutzgutbezogenem Sicherheitsabstand unter BW III liegt. Der dritte Bereich (*Toxizitätsbereich*) liegt über dem BW III. Bei Überschreitung dieses Wertes ist eine gesundheitliche Gefährdung des Menschen innerhalb der angegebenen Nutzungsart auf Dauer nicht mehr auszuschließen.

Eine andere Möglichkeit einer Kategorisierung von (mobilen) Schwermetallgehalten zeigt Abbildung 14. Prüfwerte nach DIN V 19730 (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Auszug) zeigt die Tabelle 4.

Element	in µg/kg Boden nach DIN V 19730 (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -Auszug)		
	Nahrungspflanzenqualität	Futterpflanzenqualität	Pflanzenwachstum
Pb	300 ± 120	300 ± 120	—
Zn	—	5000 ± 500	1000 ± 1000
Cd	20 ± 6	20 ± 6	—

Tab. 4: Prüfwerte (mobiler Schwermetalle) nach DIN V 1973

Neben den Schwermetallkonzentrationen wurden auch andere bodenchemische Parameter wie pH-Wert und organischer Kohlenstoffanteil bestimmt. Die gemessenen pH-Werte liegen im basischen oder schwach bis mäßig saurem Bereich, der organische Anteil ist im allgemeinen hoch. Die Böden des Rabensteiner Bergbaureviers sind durchwegs karbonatbeeinflusst. Diese Daten deuten eher auf eine starke Bindung der Elemente im Boden als auf hohe Bioverfügbarkeit hin, trotzdem erkennt man an den Pflanzenproben, dass es teilweise (sehr uneinheitlich) zur starken Aufnahme von Schwermetallen in Pflanzen kommt. Einerseits zeigt der Schwermetallakkumulator *Cardaminopsis halleri* Extremwerte, andererseits sind einige Fichtennadelproben als sehr stark belastet anzusehen.

Obwohl auf den Halden vorwiegend Taubmaterial vorhanden ist, spiegeln sich in den gemessenen Schwermetallkonzentrationen die Hauptparagenesen der Vererzung wider. Die im Haldenbereich ermittelten Gesamtgehalte und die Mobilitätsverhältnisse von Blei, Zink und Cadmium stellen eine potentielle Belastung für den sich bildenden Boden dar. Die Emissionsgefahr der Schwermetalle Pb, Zn und Cd über den Pfad Boden muss mit hoch bis sehr hoch bezeichnet werden.

Die Gehalte im Boden überschreiten die Toxizitätswerte nach EIKMANN & KLOKE (1994) für nichtagrarische Ökosysteme zum Großteil deutlich. Da die Probeflächen durchwegs forstwirtschaftlich genutzt werden ist ein Eintrag der Schwermetalle in die Nahrungskette über landwirtschaftliche Produkte auszuschliessen (siehe Tabelle 4).

Es kann außerdem davon ausgegangen werden, dass der Stoffaustrag von Schwermetallen aus den Bergwerkshalden in das Grundwasser als gering einzustufen ist.

## Literatur

- Adriano, D. C. (1986): Trace elements in the terrestrial environment. – 533 S., Berlin.
- ALLOWAY, B. J. [Hrsg.] (1999): Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. - Berlin.
- EIKMANN, T. & KLOKE A. (1994): Ableitungskriterien für die EIKMANN-KLOKE-Werte, In: KREYSA, G. & J. WIESNER. [Hrsg.]: Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium. - Resümee der DECHEMA-Arbeitsgruppe „Bewertung von Gefährdungspotentialen im Bodenschutz“, 469-500, Frankfurt/Main.
- HERMAN, F. (1994): Schwermetallgehalte von Fichtennadeln als Kriterium zur Beschreibung der Umweltsituation. – Diss., 113 S., Wien.
- HERMS, U. & BRÜMMER G. (1980): Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten Siedlungsabfällen. - Landwirtschaftliche Forschung **33**, 408-423, Frankfurt am Main.
- HERMS, U. & BRÜMMER G. (1984): Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. - Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, **147**, 400-424, Weinheim.
- HORNBERG, V. (1991): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. - Bonner bodenkundliche Abhandlungen 2, Bonn.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS H. (1985): Trace elements in soils and plants. – 413 S., Boca Raton.
- KILIAN W. et al. (1992): Österreichische Waldboden-Zustandsinventur. - Mitteilungen der Forstlichen Bundesversuchsanstalt **168**/I+II, 250 S., Wien.
- KLOKE, A. (1984): Problematik von Orientierungs-, Richt- und Grenzwerten für Schwermetalle in biologischen Substanzen. - Schutz des Umweltmediums Boden, Loccumer Protokolle **27**, 61-119, Rehburg-Loccum.
- KUDJELKA, A. (2002): Pflanzenverfügbarkeit und Mobilität von Schwermetallen in Blei-Zink-Bergwerkshalden des Grazer Paläozoikums. - Dipl.-Arb., 119 S., Wien.
- MARSCHNER, H. (1985): Nährstoffdynamik in der Rhizosphäre. - Berichte der deutschen Botanischen Gesellschaft **98**, 291-309, Berlin.
- PROSKE, H. (1999): Umweltgeologische Aspekte historischer Bergbau- und Hüttenstandorte in der Steiermark. - Joanneum Research, 210 S., Graz.
- PRÜESS, A. (1994): Einstufung mobiler Spurenelemente in Böden. - In: ROSENKRANZ, D., G. EINSELE & H. M. HARRESS, [Hrsg.]: Bodenschutz. - Ergänzbare Handbuch, Abschnitt 3600. E., E., Berlin.
- SAUERBECK, D. (1989): Der Transfer von Schwermetallen in die Pflanze. - In: BEHRENS, D. & J. WIESNER [Hrsg.]: Beurteilung von Schwermetallkontaminationen im Boden. - Schriftenreihe der Dechema-Arbeitsgruppe, 281-316, Frankfurt.
- WEBER, L. (1990): Die Blei-Zinkerzlagerstätten des Grazer Paläozoikums und ihr geologischer Rahmen. - Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt **12**, 289 S., Wien.

Anschrift der Verfasser:

Ing. Mag. Andreas KUDJELKA  
Montanuniversität Leoben  
Institut für Angewandte Geowissenschaften  
Abteilung Technische Ökosystemanalyse  
Peter Tunner-Strasse 5  
A-8700 Leoben

a.o.Univ.-Prof. Mag. Dr. Helmut H. WEINKE, Univ.-Doz. Dr. Leopold WEBER  
Institut für Geologische Wissenschaften  
Universität Wien  
Althanstraße 14  
A-1090 Wien

Prof. Mag. Dr. Wolfgang PUNZ  
Institut für Ökologie und Naturschutz  
Universität Wien  
Althanstraße 14  
A-1090 Wien