

Mitt. österr. geol. Ges.	83 (1990) Themenband Umweltgeologie	S. 243-265 4 Abb., 5 Tab.	Wien, Februar 1991
--------------------------	---	------------------------------	--------------------

Natürliche Spurenmetallgehalte im Boden und ihre anthropogene Überprägung

Von H. RUPPERT^{*)}

Mit 4 Abbildungen und 5 Tabellen

Inhalt

Zusammenfassung	243
Summary	243
1. Vorbemerkung	244
2. Gehalte in den Ausgangsmaterialien der Bodenbildung	244
3. Einfluß bodenbildender Prozesse auf die natürlichen Metallgehalte im Bodenprofil	251
4. Abschätzung anthropogener Spurenmetallgehalte	255
5. Bindung und Mobilisierung von Spurenmetallen	257
6. Ausgewählte Schwermetallbelastungen in bayerischen Böden	258
7. Untersuchungsmethodik	260
8. Forschungsbedarf	263
9. Literatur	264

Zusammenfassung

Die Bedeutung von Ausgangsgesteinen und bodengenetischen Prozessen für die natürlichen Metallgehalte in mitteleuropäischen Böden wird erläutert. Die Überprägung der natürlichen Gehalte durch anthropogene Einträge in bayerischen Böden wird an Beispielen vorgestellt und die Vorgehensweise bei der Elementbilanzierung zusammengefaßt. Fixierungseigenschaften der Böden für Schwermetalle in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften werden umrissen. Die generelle Bedeutung unterschiedlicher Aufschluß- und Extraktionstechniken wird diskutiert und zukünftiger Forschungsbedarf dargestellt.

Abstract

Background concentrations of trace metals in soils and man-made modifications

The influences of source rock composition and pedogenic processes on natural metal concentrations in soils of middle Europe are compiled. Some examples of metal enrichments by human activity in Bavarian (F.R.G.) soils are given. A model for balancing man-made input and concentrations of heavy metals in soil profiles is summarized. The relative

^{*)} Adresse des Verfassers: Dr. H. RUPPERT, Bayerisches Geologisches Landesamt, Heßstraße 128, D-8000 München 40, BRD.

importance of single parameters determining the fixation/mobilization properties of heavy metals within soils is evaluated. Different aspects of total and extractable contents of trace metals in soils are discussed: the quantification of total contents for as many as possible elements in combination with the determination of some selectively extracted elements seems to be the best compromise. Examples for future research are represented.

1. Vorbemerkung

Die natürlichen Metallgehalte in Böden werden geprägt von der Zusammensetzung des Gesteins, aus dem die Böden entstanden sind, und den bodenbildenden Prozessen. Die Grundgehalte im Bodenhorizont sind eine Funktion der Konzentrationen im Ausgangsgestein und Konzentrationsänderungen durch bodenbildende Prozesse:

$[Me]_{\text{geogen}}$ = natürlicher (geogener) Gehalt

$[Me]_{\text{lithogen}}$ = gesteinsbürtiger (lithogener) Gehalt

$[Me]_{\text{pedogen}}$ = Gehaltsänderung durch Bodenbildung (Pedogenese)

$[Me]_{\text{geogen}} = f\{[Me]_{\text{lithogen}}, [Me]_{\text{pedogen}}\}$.

Die Worte „geogen“ oder „natürlich“ stellen einen Überbegriff dar und sollten nicht verwendet werden, wenn die „lithogenen“ Gehalte charakterisiert werden sollen.

2. Gehalte in den Ausgangsmaterialien der Bodenbildung

In welchen Mineralien die Elemente normalerweise eingebaut oder fixiert sind, ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. In der Regel steigen die Schwermetallgehalte mit dem Anteil an Tonmineralien und Oxidhydroxiden von Fe und Mn; hohe Kalifeldspatanteile können zu erhöhten Tl- und Pb-Gehalten, hohe Plagioklasanteile zu erhöhten Be-, Cu- und Co-Gehalten führen; Schwermineralanreicherungen (inklusive Beryll) können die Gehalte z. B. von Cr, Ni, Sn und Be steigern. Quarz und Karbonate (Ausnahme Mn, Cd) und die organische Substanz verdünnen die natürlichen Metallgehalte. Zur Tabelle ist zu bemerken, daß die beschriebenen Assoziationen zwischen den Elementen und den jeweiligen Mineralien nur den generellen Trend wiedergeben. Z. B. können die Pb-Gehalte in Kalifeldspäten verschiedener Herkünfte um mehr als zwei Größenordnungen differieren. Eine Zunahme an Kalifeldspat kann, muß aber nicht, eine Zunahme an Blei bedeuten. Art, Anteil und Zusammensetzung der Phasen bestimmen die Konzentrationen. Z. B. können bei erhöhten Kalifeldspatanteilen zwar die Pb-Werte erhöht, die Ni- und Cr-Werte jedoch relativ niedrig sein, da die Ni- und Cr-führenden Phasen durch den Kalifeldspat verdünnt werden.

In der Regel ist die Zusammensetzung der Ausgangsgesteine für die Gehalte in den Böden wesentlich bedeutsamer als die Überprägung der Gehalte durch bodenbildende Prozesse. Auf Ausnahmen wie Karbonatgesteinsböden wird noch eingegangen. Typische Metallkonzentrationen in verschiedenen Gesteinen sind, gegliedert nach Regionen, in Tabelle 2 aufgelistet. In Abbildung 1 sind die Gehalte nach Gesteinstypen geordnet dargestellt und den Bodengrenzwerten der Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1982), bei deren Überschreitung kein Klärschlamm mehr aufgebracht werden darf, bzw. den Orientierungswerten für tolerierbare Gesamtgehalte in Kulturböden nach KLOKE (1980) gegenübergestellt. Auffällig ausgeprägt sind natürliche Orientierungs- bzw. Grenzwertüberschreitungen von V in sehr vielen Gesteinsarten, von Tl in granitischen Gesteinen sowie von Cr und Ni in basischen Gesteinen. Ursache für die Überschreitungen bei V und Tl dürfte sein, daß die Gesteinsda-

Tabelle 1: Übersicht zur Bindung ausgewählter Elemente an die wichtigsten gesteins- bzw. bodenbildenden Mineralien

Zunahme an:	I	Anstieg der Gehalte von:
-----	I	-----
Tonmineralien, Glimmer, Chlorit	I	Be, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, Tl, (Ag, Cd, Pb)
Oxihydroxide von Mn, Fe	I	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, (Pb)
Kalifeldspäte	I	Tl, Pb, (Be)
Na/Ca-Feldspäte (Plagioklase)	I	Be, Cu, Co, Tl, (Ni, Zn, Pb)
Schwermineralien (incl. Beryll)	I	Be, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, (V, Mo)
Olivin, Serpentin	I	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, (Mo)
Pyroxene, Amphibole	I	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, (Be, As, Ag, Sb)
sulfidische Mineralisationen und ihre Oxidationszone	I	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sb, Hg, Pb, Bi, (Tl)
Granate	I	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, (Sn)

Quarz und Karbonate (Ausnahme: Mn, Cd) und die organische Substanz verdünnen die natürlichen Elementgehalte.

Anmerkung:

Zuordnungen nach Zusammenstellungen von Elementgehalten in Mineralien von RÖSLER & LANGE (1975) und RUPPERT & SCHMIDT (1987)

ten Gesamtgehalte repräsentieren, während die Bodengrenz- und -orientierungswerte auf den Königswasseraufschluß ausgerichtet sind.

Böden aus basischen, ultrabasischen und tonreichen Gesteinen haben durchwegs hohe Gehalte an V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn und Mo, wobei Cr und Ni die Bodengrenzwerte (100 ppm Cr, 50 ppm Ni) erheblich überschreiten können. Bei hohen Glimmeranteilen gilt dies auch für Böden aus Gneisen und Glimmerschiefern.

Umgekehrt haben Böden mit hohem Quarzanteil (z. B. Sandböden) sehr niedrige Grundgehalte bei allen Metallen. In diesen Böden prägen vor allem Art und Anteile an Schwermineralien, Fe-Oxidhydroxiden und Feldspäten die Metallgehalte. Die Blei- und Thalliumgehalte in Böden aus Sandsteinen und Graniten sind weitgehend durch den Anteil an Alkalifeldspäten und deren Gehalte bestimmt.

Schluffreiche Böden (z. B. aus Löss bzw. Lößlehm) und Böden aus Grauwacken, Mergelsteinen, Geschiebelehmen und granitischen Gesteinen haben Gehalte, die zwischen Tongesteins- und Sandböden liegen.

Böden mit extremen Werten wie z. B. über Erzmineralisationen sind zumeist auf kleine Areale beschränkt. Als Beispiel sind Werte für die stark verzerrten Bereiche des Kupferschiefers angegeben. In Auenböden von Bächen, in deren Einzugsgebiet Vererzungen sind, können ebenfalls erhebliche Gehalte auftreten.

Sehr häufig sind die Böden nicht aus den Gesteinen des unmittelbaren Untergrundes entstanden, sondern aus den sogenannten Decklagen. Decklagen sind ebenfalls als Ausgangsgesteine der Bodenbildung anzusehen. Bei entsprechenden Hangneigungen bestehen diese Decklagen aus Verwitterungsmaterial von hangaufwärts befindlichen Gesteinen, das vor allem unter Einfluß kryoturbater Vorgänge während der Eiszeit hangabwärts verlagert wurde. In diese Decklagen können variable Mengen an durch Windtransport verlagerten, zumeist schluffreichen Komponenten eingemischt sein. Als Endglied letzteren Vorganges

Tabelle 2: Mittlere Gehalte ausgewählter Elemente in wichtigen Ausgangsgesteinen (bzw. C-Horizonten) der Böden (in ppm)

Ausgangsgesteine	Be	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Hg	Tl	Pb	Bi	Lit.
weltweit:																					
Tonsteine	3	130	90	850	48000	19	68	45	95	10	0.5	1.3	0.07	0.13	2.5	1	0.45	0.68	22	0.13	1
Sandsteine	0.X	20	20	X00	X0000	0.X	2	X	25	1	0.05	0.2	0.0X	0.06	0.X	0.0X	0.0X	0.2	8	0.04	2,3,4
Grauwacken	3	67	50	750	38000	20	40	45	105	8	0.1	0.7	(0.1)	0.09	(3)	(0.X)	0.11	0.20	14	0.07	1
Löß	2	65	44	550	24000	10	21	17	54						5			0.4	12		5
Karbonatgesteine	(0.5)	20	11	700	15000	2	15	4	23	2.5	0.19	0.4	0.0X	0.16	0.X	(0.1)	0.03	0.05	5	0.02	1
Gneise, Glim- merschiefer	3.8	60	76	600	33000	13	26	23	65	4.3	0.08	(1.5)	0.08	0.10	2.5	(0.X)	0.02	0.65	16	0.10	1
granitische Gest. basaltisch-	5.5	94	12	325	20000	4	7	13	50	1.5	0.04	1.8	0.12	0.09	3.5	(0.X)	0.03	1.1	32	0.19	1
gabbroide Gest.	0.6	251	168	1390	86000	48	134	90	100	1.5	0.09	1	0.11	0.10	1.5	(0.X)	0.02	0.08	3.5	0.04	1
ultrabasische Gest.	0.X	40	1600	1620	94300	150	2000	10	50	1	0.05	0.3	0.06	0.1	0.5	0.1	0.0X	0.02	2	0.02	2,3
Deutschland:																					
Tonstein (n=57)	112	103	600	44000	18	60	22	98	8.9					1.3	<0.3	2.4	0.7	0.044			6
" (n=166; C-Horizont)			370	37700	17	50	26	99	8.7						<0.3		0.7	0.040			6
Mergelstein (n=13)	78	55	700	25000	17	49	23	71	6.7					1	<0.3	2.1	<0.3	0.032			6
" (n=37; C-Horizont)			670	25900	14	40	28	66	6.8						<0.3		0.5	0.023			6
Sand (n=43)	3.3	1.5	80	3400	<3	5	<3	11	1.3					1	<0.3	3.0	<0.3	<0.01			6
" (n=154; C-Horizont)			46	2730	<3	5	<3	10	1.2						<0.3	<0.3	<0.01				6
Sandstein (n=33)	27	17	200	12000	5	14	8	30	4.7					1.0	<0.3	3.6	0.6	0.021			6
" (n=128; C-Horizont)			120	11100	4	13	7	43	4.1						<0.3		0.4	0.019			6
Lößlehm, Löß (n=37)	64	67	500	23000	9	28	15	53	6.5					1.2	<0.3	1.8	0.4	0.022			6
" (n=90; C-Horizont)			460	22000	11	31	14	50	6.1						<0.3		0.4	0.024			6
Geschiebelehm (n=11)	29	20	300	15000	6	15	9	36	3.4					1	<0.3	3.4	<0.3	0.016			6
" (n=50; C-Horizont)			300	12200	6	16	10	44	4.3						<0.3	<0.3	0.024				6
Kalkstein (n=25)	36	5	300	5000	5	16	9	35	3.6					1.1	<0.3	1.1	<0.3	0.018			6
" (n=40; C-Horizont)			470	12500	5	20	15	65	4.2						0.3		0.4	0.025			6
Hochmoortorf (n=42)			16	1000	<3	4	<3	14	1.0						<0.3	<0.3	0.023				6
Niedermoortorf (n=77)			160	10000	4	12	10	29	6.0						0.4		0.5	0.056			6
Glimmerschiefer (n=11)	136	65	800	47000	25	39	28	124	5.9					1.4	<0.3	1.3	<0.3	0.015			6
" (n=38; C-Horizont)			725	56000	23	32	28	129	8.8						<0.3	<0.3	0.027				6
Granit (n=6)	4.5	2	200	7700	4	8	4	31	1.8					1.2	<0.3	1	0.4	0.019			6
" (n=28; C-Horizont)			194	12600	3	5	3	43	2.6						0.3		0.7	0.019			6
Bimstuff (n=6)	62	41	1900	28000	7	19	9	133	5.1					1.3	<0.3	1.8	0.7	<0.01			6
" (n=50; C-Horizont)			1350	25000	7	20	10	94	3.7						0.3		0.5	<0.01			6
Basalt (n=23)	198	317	1500	78000	49	207	50	103	2.6					1.7	<0.3	1.5	<0.3	0.027			6
" (n=56; C-Horizont)			1260	84000	52	205	56	140	2.1						<0.3	0.3	0.025				6

Tab. 2 (Fs.)

Ausgangsgesteine	Be	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Hg	Tl	Pb	Bi	Lit.
regional:																					
Löß (Südbayern)			75	600	38000		27	18	60					0.20			0.1		20		7
Löß (bei Göttingen)			70	560	23000	15	22	35	75					0.063					13		8
Wettersteinkalk (Nordalpen)			5	86	2000	<2	<2	<2	7					0.20					<3		7
Dachsteinkalk (Nordalpen)			<5	23	<1000		<2	<2	4					0.30					<3		7
Hauptdolomit (Nordalpen)			6	45	2000	<2	2	2	5					0.05					<3		7
Kalk (Frankenalb)			<5	280	4000	<2	8	3	42					0.38					9		7
Dolomit (Frankenalb)			<5	136	1000		3	2	8					0.06					4		7
Residualtone (Frankenalb)			119	840	58000	21	106	38	164					0.72					28		7
Residualtone (Nordalpen)			97	386	48000	16	44	19	120					0.83					27		7
lehmnige Tone (OS-Molasse)			86	286	36000	16	43	36	88					0.14					23		7
Kupferschiefer (Mittel- europa; Höchstwerte)	X00	X000	X0000	X0000	X00	X00	-X0000-	X00	X00	X00	X000	X000	X000	X00		X00	X0	X0	X0000	X0	7
Bachsedimente (Österreich)																					
Böhmische Masse	4	50	33	740	25000	12	23	13	94	2		0.6	0.1		4	2			32		9
Zentralzone E-Alpen	4	112	73	880	37000	16	32	21	77	4		0.8	0.07		3	2			25		9

Anmerkung:

n = Anzahl der Proben. Die Werte in Klammern sind geschätzt. Werte mit "X" geben die Größenordnung an.

Literatur:

1. WEDEPOHL (1984)
2. TUREKIAN & WEDEPOHL (1981)
3. HEINRICHS et al. (1989)
4. PETTIJOHN (1963)
5. TAYLOR et al. (1983)
6. HINDEL & FLEIGE (1988) (eventuell anthropogene Beeinflussung der Torfe; Bezug der C-Horizont-Daten auf die Fraktion < 2mm)
7. RUPPERT & SCHMIDT (1987)
8. MAYER (1981)
9. THALMANN et al. (1989) (Fraktion < 0.18 mm).

Abbildung 1: Mittlere Gehalte umweltbedeutsamer Elemente (ppm)* in den wichtigsten Ausgangsgesteinen der Böden im Vergleich mit Bodengrenz- und -richtwerten (kräftige Linie); Daten aus Tabelle 2

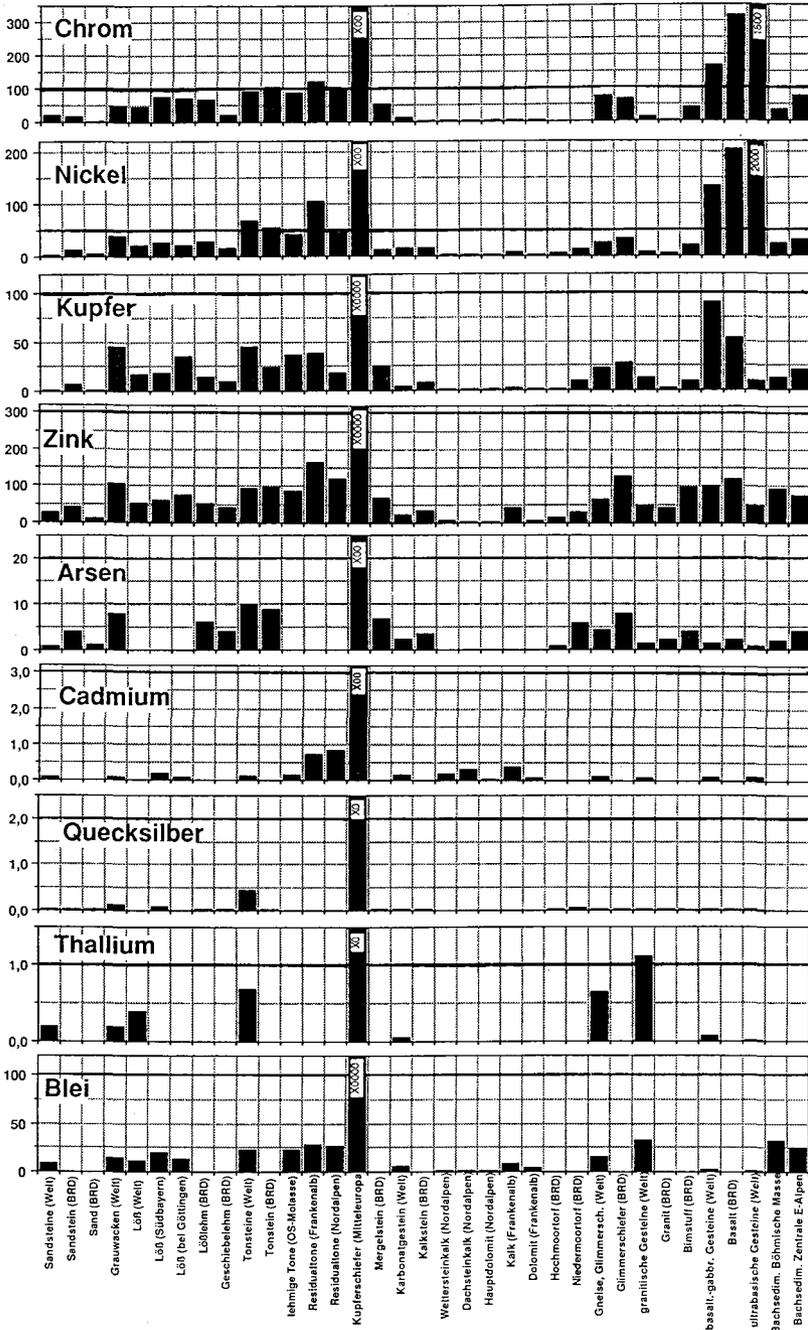
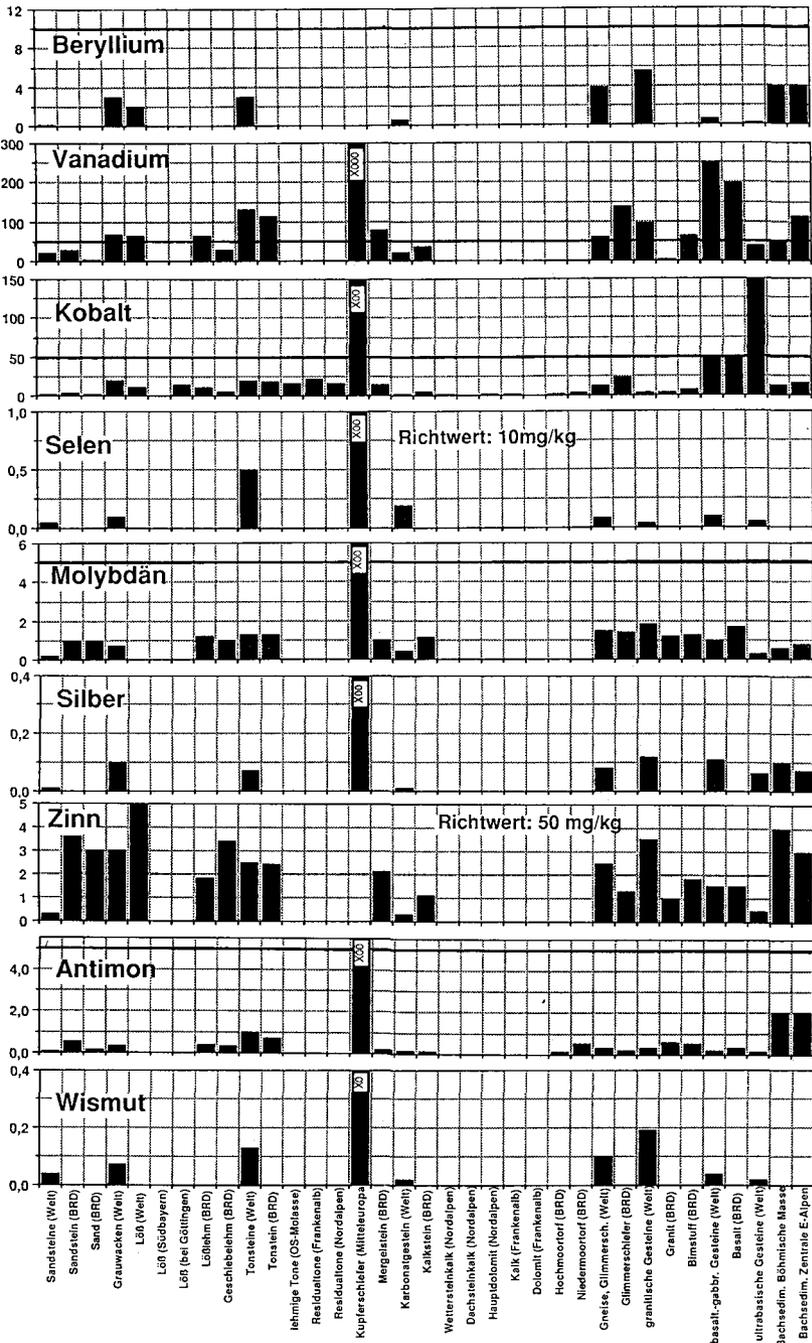


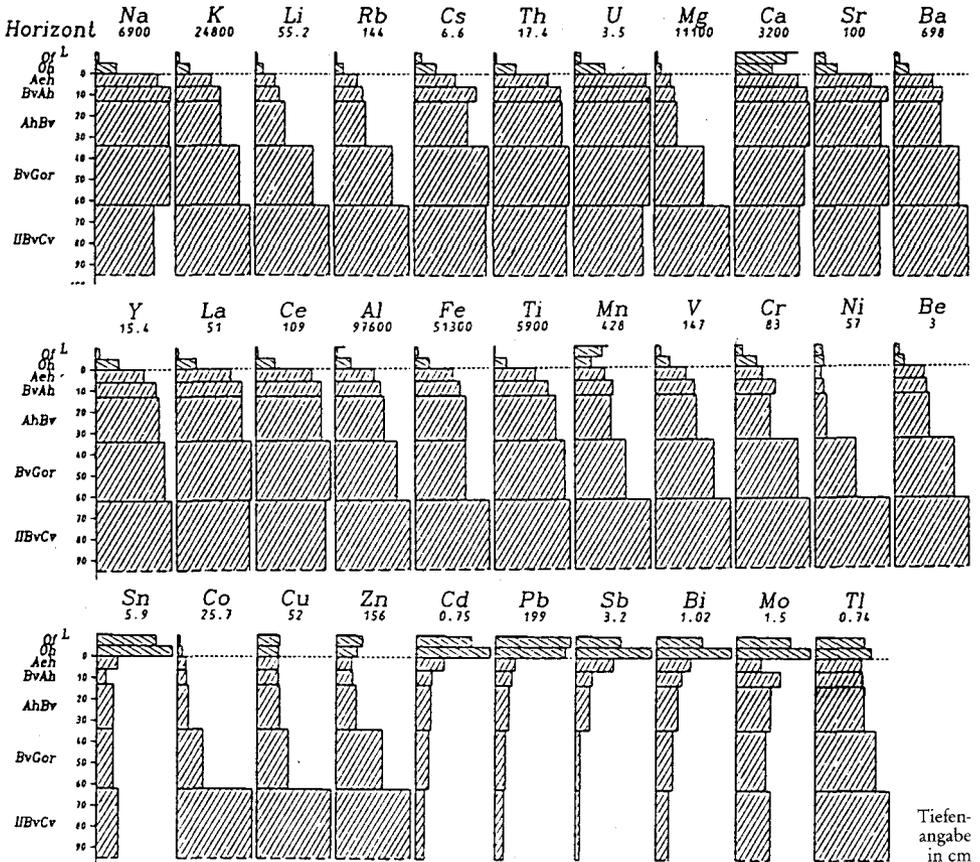
Abbildung 1 (Ps.)



ist die Ablagerung von Löß zu sehen, also eines rein äolischen Sedimentes. Durch die Gegenwart von Decklagen ist es häufig nicht möglich, aus den im Untergrund anstehenden Gesteinen die natürlichen Metallgehalte in den Böden unmittelbar abzuleiten.

Zur Erläuterung des Deckschichteneinflusses auf die Elementgehalte in einem Boden ist in Abbildung 2 die Tiefenverteilung von Elementen in einem Profil auf Gneis aus dem Nationalpark Bayerischer Wald dargestellt (aus RUPPERT & JONECK, 1988; Beschreibung des Profils von FÖRSTNER, 1988). Die Zahl unter dem Elementsymbol gibt die Konzentration für das jeweilige Element an, die maximal im Profil gemessen wurde. Das Profil ist zweigegliedert mit einem Übergangshorizont: unter der Humusauflage (L, Of, Oh) befindet sich eine schluffreiche äolische Deckschicht (BvAh, AhBv); der Liegendhorizont (II BvCv) besteht aus verwittertem Gneismaterial; dazwischen befindet sich ein Übergangshorizont (BvGor), in dem beide Ausgangsmaterialien etwa im Verhältnis 1:1 vermischt sind. Dieses Verhältnis kann abgelesen werden an fast allen Elementen, die im Unterboden höher als im Oberboden konzentriert sind und im Übergangshorizont intermediäre

Abbildung 2: Vertikale Verteilung der Elementgehalte (ppm) in einer podsollierten Hanggley-Braunerde auf Gneis (Steinschichten E; Nationalpark Bayerischer Wald)



Gehalte aufweisen. In der Humusaufgabe werden die typischen Anreicherungen immittierter Elemente (Pb, Cd, Sb, Sn, Bi, Zn, Cu usw.) bzw. an pflanzenphysiologischen Prozessen beteiligter, essentieller Metalle (Mn, Zn, Cu, Mo) und nichtessentieller Metalle (Tl, Cd, Ni, W) sichtbar. Das hier vorgestellte Profil zeigt, wie durch die Gegenwart von Decklagen metallreichere Substrate maskiert und die Metallgehalte verdünnt werden können.

Die bisherigen Ausführungen legen nahe, daß die Einschätzung der Metallgehalte der Ausgangsgesteine der Böden nicht nach der geologisch-stratigraphischen, sondern nach der lithofaziellen Ansprache erfolgen muß, da geologische Einheiten normalerweise nicht homogen aufgebaut sind. Beispielsweise besagt der Begriff „Obere Süßwassermolasse (OSM)“ nichts über eventuell zu erwartende Metallgehalte von Böden, die diesen Gesteinen aufliegen. Wesentlich genauere Vorhersagen sind zu treffen, wenn bekannt ist, ob es sich um Böden aus Schotter, Mergel, Sanden oder Tonen der OSM bzw. um äolische Deckschichten handelt.

3. Einfluß bodenbildender Prozesse auf die natürlichen Metallgehalte im Bodenprofil

Die wichtigsten bodenbildenden Prozesse, die die vertikale Verteilung der natürlichen Metallgehalte modifizieren, sind (s. auch RUPPERT, 1990):

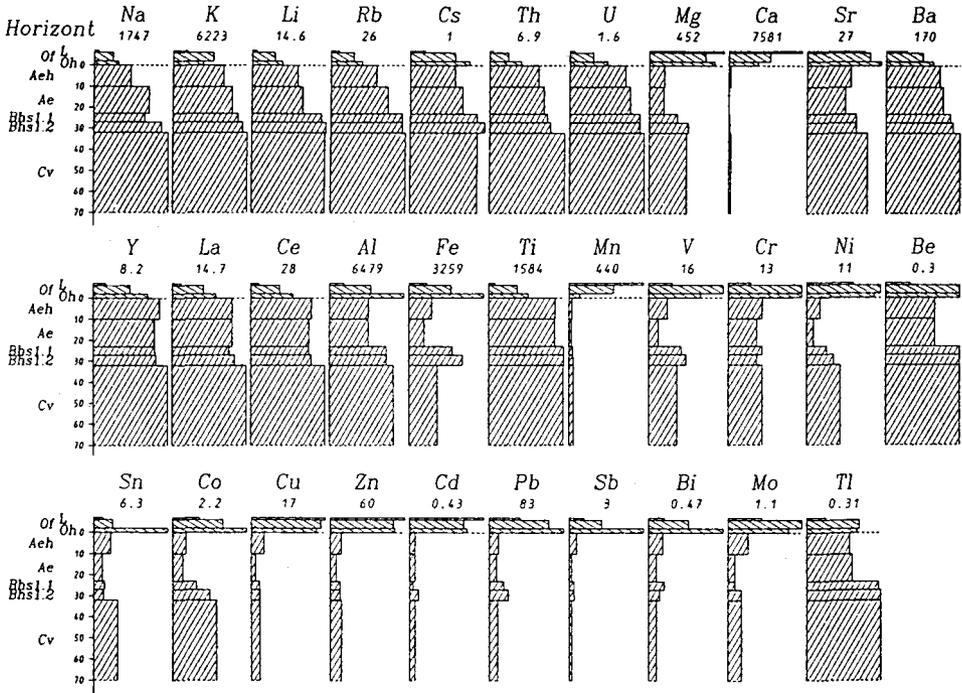
- Tonverlagerung (Lessivierung)
- Humus- und Sesquioxidverlagerung (Podsolierung)
- Karbonatauflösung
- Humusbildung
- Bioturbation
- laterale Verfrachtung.

Tonverlagerung: Da in den Tonmineralien die meisten der betrachteten Elemente angereichert sind, führt eine Verlagerung dieser Phasen aus dem Oberboden in den Unterboden zu einem analogen Verhalten der eingebauten Metalle, also einer Verarmung im Oberboden und einer Anreicherung im Unterboden. Beispielsweise sind bei einem Tongehaltsunterschied von zehn Prozent zwischen Ober- und Unterboden und einem typischen Gehalt von 80 ppm Ni in der Tonfraktion im Unterboden 8 ppm mehr Nickel zu erwarten als im Oberboden. Tonverlagerungen treten insbesondere bei Parabraunerden auf. Es muß hier jedoch deutlich unterschieden werden, ob der erhöhte Tongehalt im Unterboden eventuell durch primäre Materialunterschiede bedingt ist (z. B. sandige Decklage auf tonreichem Substrat; Deckschichtenproblematik!). Kann dies ausgeschlossen werden, ist durch separate Untersuchung der Tonfraktion im Unterboden eine Ermittlung der natürlichen Gehalte in den Tonen und eine entsprechende Korrektur möglich.

Podsolierung: Podsolige Böden bilden sich auf sandigen Böden mit erheblicher Wasserdurchlässigkeit. Sie zeichnen sich durch eine Verlagerung von Humus und Sesquioxiden aus den oberen humusreichen Horizonten in den Unterboden aus. Die Verlagerung findet wahrscheinlich weitgehend im gelösten, eventuell organisch komplexierten bzw. kolloidalen Zustand bei relativ niedrigem pH-Wert (etwa 3 bis 4.5) statt. Im Unterboden dürften viele der mitmobilisierten Elemente mit den Oxidhydroxiden gefällt bzw. von ihnen sorbiert werden. Die Sorption wird noch verstärkt durch die parallel stattfindende Anreicherung von Humussubstanzen. An podsoligen Böden kann die Verlagerung von z. B. Fe, Mn, Al, Ti, Be, Cr, Ni, V, Co, Sb, Bi, Tl, Cd, Zn und Pb beobachtet werden, verbunden mit

einer entsprechenden Anreicherung z. B. in den Bhs-, Bsh-, Bvs-Horizonten des Unterbodens, wo meist etwas höhere pH-Werte vorliegen. Häufig werden neben Humus und Oxidhydroxiden in diesen Horizonten auch Tone angereichert, sodaß die Prozesse Elementanreicherung durch Tonverlagerung bzw. Podsolierung nicht immer getrennt werden können.

Abbildung 3: Vertikale Verteilung der Elementgehalte (ppm) in einem Podsol aus sandiger Deckschicht über Sandsteinzersatz von Rhätoliaschichten (Keuper-Lias-Land, Franken)



In Abbildung 3 ist die Vertikalverteilung der Elemente in einem Podsol aus sandiger Deckschicht über Sandsteinzersatz von Rhätoliaschichten (Keuper-Lias-Land in Franken) dargestellt (Beschreibung des Profils von SCHILLING, 1990). Quarz macht mehr als 95 Prozent des Mineralbestandes aus. Erwartungsgemäß sind in diesem Boden die Elementgehalte sehr niedrig. Auch in diesem Profil kann auf der Grundlage der Vertikalverteilung der Haupt- und Spurenelemente, aber auch der Mineralbestandsanalyse die Decklage von den darunter befindlichen Schichten abgegrenzt werden. Die Verteilungsmuster der Alkalimetalle, Sr, Ba und teilweise von Al gehorchen einer Mischung von Kalifeldspat (mit geringen Na-Gehalten) und Tonmineralen (vorwiegend Illit mit Kaolinit in Quarzsand), wobei im Unterboden Kaliumsilikate etwas stärker vertreten sind. Die Verlagerung von Fe und Al aus den A-Horizonten ist bei diesem Profil nicht sehr stark ausgeprägt. Die Summe an oxalatlöslichem Fe und Al, die ein Maß für reaktive, schlechtkristalline Fe-Al-Oxidhydroxide mit hohem Sorptionvermögen ist, beträgt im Bhs-Horizont nur 0,18 Prozent, der Humus-

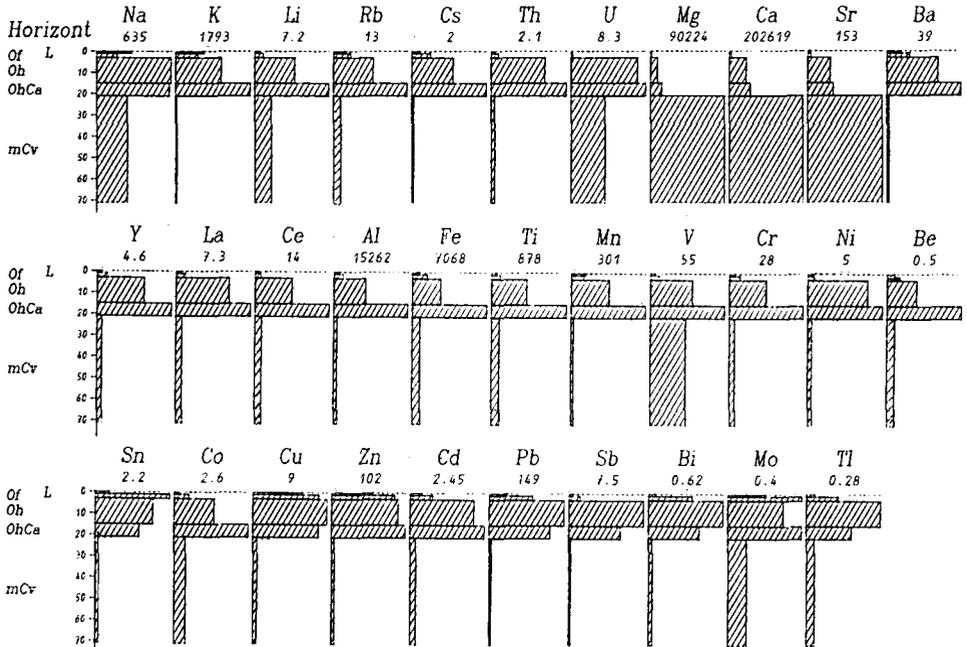
gehalt 1,3 Prozent. Die Elementgehalte von Na, K, Rb, Th, U, Sr, Ba, Al, Fe, Cr, Ni, Sn, Co, Zn und Mo im Bhs-Horizont liegen zwischen den Gehalten im A- und C-Horizont, ein Hinweis auf einen eventuellen Mischbereich zwischen Decklage und den Rhätoliaschichten. Eindeutige Indikatoren für eine Verlagerung durch Podsolierung sind die Elemente Fe, V, Ti, Cd, Pb, Sb, Bi und Cs, die im Bhs-Horizont gegenüber den A- und C-Horizonten angereichert sind. Wegen der insgesamt niedrigen Elementgehalte werden in der Humusauflage (insbesondere Oh-Lage) Elementanreicherungen relativ zum Aeh-Horizont sichtbar bei Cs, Mg, Ca, Sr, Al, Fe, Mn, V, Cr, Ni, Be, Sn, Co, Cu, Zn, Cd, Pb, Sb, Bi, Mo und Tl. Bei den meisten Elementen sind wahrscheinlich pflanzenphysiologische Prozesse die Ursache für die Anreicherungen in der Auflage; bei den Elementen Pb, Cd, Zn, Cu, Sb, Bi usw. ist zusätzlich von anthropogenen Zusatzbelastungen via Atmosphäre auszugehen. Erstaunlich sind die erheblichen Anreicherungen von Al und Fe, die auf eine erhebliche Pflanzenaufnahme dieser Elemente bei den niedrigen pH-Werten ≤ 4 der Podsole schließen läßt.

Karbonatlösung: Karbonatgesteine selbst haben i. d. R. sehr niedrige Gehalte der in Tabelle 2 aufgeführten Elemente (Ausnahme Cd, Mn). Jedoch reichern sich bei der Auflösung dieser Gesteine die in ihnen befindlichen Residualtone an, also Ton- und Fe-Oxidhydroxid-reiche Rückstände. Diese haben ungefähr die Zusammensetzung von Tonsteinen, enthalten aber auch Elemente, die aus dem Karbonatgitter selbst stammen, insbesondere Cd, Fe, Mn, z. T. auch Zn, Cu und Pb (Tab. 2). Solche Anreicherungen finden sich beispielsweise als sogenannte „Terra“-Horizonte in den heutigen Böden auf den Karbonatgesteinen der Fränkischen und Schwäbischen Alb, z. T. auch der Kalkalpen.

Ebenfalls bedingt durch die Lösungsverwitterung sind die bei einigen Elementen erheblichen Schwermetallanreicherungen in Humusauflagen, die direkt den Karbonatgesteinen aufliegen (z. B. bei Felshumusböden). In Abbildung 4 ist die vertikale Elementverteilung in einem 21 cm mächtigen Felshumusboden auf massivem Hauptdolomit (Nor-Trias) aus dem Alpenpark Berchtesgaden beispielhaft dargestellt. Vor allem im Kontaktbereich der Auflage zum Karbonatgestein (OhCa) werden teilweise erhebliche Schwermetallgehalte gemessen, die zum Teil durch eine Anreicherung von Residualtonen in diesem Horizont erklärbar sind. Als markantes Element für diese Anreicherung kann Al herangezogen werden. Al ist mit 15300 ppm im OhCa-Horizont gegenüber den Gehalten im Dolomit (mCv, 720 ppm) um etwa Faktor 21 angereichert. Nimmt man mittlere Tonsteinanalysen nach HEINRICHS et al. (1984) bzw. Kaolinit als repräsentativ für den Residualtonanteil her (s. auch Tab. 2), so lassen sich aus deren Al-Gehalte von 88000 (bzw. 209000) ppm etwa 0,9 (0,3) Prozent Tonanteile in den Karbonaten und etwa 17 (7) Prozent im OhCa-Horizont berechnen. Aufgrund der niedrigen K/Al-Verhältnisse in beiden Horizonten ist die Gegenwart von Kaolinit wahrscheinlicher als das Vorhandensein durchschnittlicher Tonsteine, die mehr durch K-reichere Tonminerale charakterisiert sind. Ca, Mg, aber auch Li, Sr, Cd, Zn, Co, Be, Fe, Mn, (Sb?, U?, V?) stammen zum großen Teil aus dem Karbonatgitter, da ihre Verhältnisse zu Al um mehr als Faktor 2 über entsprechende Gehalte in normalen Tonsteinen (vermutlich auch in Kaoliniten) hinausgehen (bei Fe und Mn Verhältnisse < 2).

Beispiel: Angenommen, die Residualfraktion enthält 0,2 ppm Cd und in der OhCa-Lage sind 17 (7) Prozent dieser Fraktion vorhanden, so sind nur 0,03 (0,014) ppm Cd in dieser Fraktion gebunden. Nahezu alles Cd im OhCa-Horizont muß also aus dem Karbonatgitter bzw. aus atmosphärischem Eintrag stammen. In diesem Horizont ist gleichzeitig eine

Abbildung 4: Vertikale Verteilung der Elementgehalte (ppm) in einem Felshumusboden auf Hauptdolomit (Alpenpark Berchtesgaden)



21fache Aufkonzentrierung von Residualtonen erfolgt, die wahrscheinlich mit einer Auflö- sung einer äquivalenten Menge an Karbonaten verbunden war. Da im Ausgangsgestein 0,19 ppm Cd vorhanden sind, könnten im OhCa-Horizont alleine durch die Bodengese- 4,0 ppm Cd angereichert sein. Gefunden wurden allerdings „nur“ 2,45 ppm. Eventuell steckt ein Teil des freigesetzten Cd im darüber befindlichen Oh-Horizont; bedeutsamer ist wahr- scheinlich eine Verdünnung der Gehalte durch Staub aus der Atmosphäre (im OhCa-Hori- zont sind Glimmerplättchen aus dem inneralpinen Kristallin sichtbar). Eine Auswaschung von Cd ist bei den hohen pH-Werten diese Horizonte (< 7) nicht zu erwarten. Diese Berechnungen zeigen die Schwierigkeit, eine Unterscheidung zwischen Anreicherungen durch Bodengese- bzw. durch anthropogene Einträge vorzunehmen. Eine exaktere Bilan- zierung muß zusätzlich die in jedem Horizont gespeicherten Cd-Mengen einbeziehen (s. unten); auch eine getrennte Untersuchung der Menge und Zusammensetzung der Residual- tonanteile wäre sehr hilfreich.

Abbildung 4 zeigt weiterhin einen vergleichbaren Trend der an Silikate gebundenen Ele- mente: Typische, nur unerheblich durch anthropogene Einträge beeinflusste Elemente wie Al, Ti, Fe, Mn, K, Li, Rb, Cs, Th, Ba, Y, La, Ce, Cr, Be und Co haben einen etwa parallelen Verlauf innerhalb des Profils. Die Werte steigen vom L- über Of-, Oh- zum OhCa-Hori- zont, wo sie ihr Maximum erreichen; im mCv-Horizont werden die für Karbonatgesteine typisch niedrigen Werte erreicht.

Bedeutsame Einträge über die Atmosphäre sind bei Na (Meerwasserkomponente), Ni, Sn, Cu, Zn, Cd, Pb, Sb, Bi und Tl zu erwarten. Die Pb-, Bi-, Sb-, Sn-, Tl-Gehalte sind fast ausschließlich anthropogen bedingt, da sie entsprechend niedrige Werte im Karbonatge-

stein haben. Die Cu-, Zn-, Cd-, Tl-Werte dürften trotz hoher pH-Werte auch pflanzenphysiologisch beeinflusst sein.

Humusbildung: Die organische Substanz der Böden verdünnt i. d. R. die Metallgehalte. Dies muß vor allem bei Humusaufgaben in Wäldern beachtet werden. Die Metalle in den Auflagen stammen aus drei Quellen: Aus eingemischtem mineralischem Material, das mit dem des darunter liegenden Ah-Horizontes verwandt sein dürfte; aus den Pflanzen selbst durch Aufnahme aus dem Untergrund (pflanzenphysiologische Prozesse); aus der Atmosphäre (Luftstaub, Aerosole, Niederschläge).

Bioturbation: Die Bioturbation läuft vor allem in den humusreichen Oberbodenhorizonten ab und bewirkt insgesamt eine Homogenisierung der Gehalte. Bei anthropogenen Einträgen finden Einmischung und Verdünnung statt.

4. Abschätzung anthropogener Spurenmetallgehalte in Böden

Die Vorgangsweise und Schwierigkeiten bei der Abschätzung der natürlichen Grundgehalte und anthropogener Anreicherungen werden ausführlich an anderer Stelle beschrieben (RUPPERT, 1990). Die Ermittlung der Grundgehalte setzt voraus, daß über den Stoffbestand des Bodens (z. B. geochemische und mineralogische Zusammensetzung, Körnung usw.) möglichst viele Informationen vorliegen. Aus diesem Grund sollten in den Böden nicht nur die sog. umweltbedeutsamen Elemente, sondern auch Haupt- und Nebengemengteile mitbestimmt werden (s. auch Kap. 7). Auf dieser Grundlage können zunächst Erwartungswerte für die Gehalte des betrachteten Metalls ermittelt werden. Auch die vertikale Verteilung der Metallgehalte ist von großem Interesse, da bei einem homogenen Bodenprofil in vielen Fällen aus den Gehalten im Unterboden die natürlichen Gehalte des Oberbodens abgelesen werden können. Dies ist vor allem möglich, wenn eine mehrere Dezimeter mächtige, homogene Decklage im Bodenprofil enthalten ist. Mit Ausnahme podsoliger Böden sind die Unterbodenhorizonte meist nicht oder deutlich weniger belastet als die Oberbodenhorizonte. Eventuell ist eine Korrektur auf bodenbildende Prozesse anzubringen.

Ein Rezept für ein pauschales Schema, wie die natürlichen Schwermetallgehalte zu ermitteln sind, kann hier nicht gegeben werden. Jedes Bodenprofil muß individuell betrachtet werden und eventuell mit Informationen von Horizonten bzw. Profilen aus ähnlichem Ausgangsmaterial (gleiche lithofazielle Situation) verglichen werden. Bei hohen anthropogenen Anreicherungen eines Schadstoffes spielt i. d. R. die Exaktheit der Ermittlung des natürlichen Grundwertes, relativ gesehen, nur eine geringe Rolle.

Für eine Abschätzung der anthropogenen Metallkonzentrationen bzw. -mengen müssen folgende horizontbezogene Größen bekannt sein (s. Tabelle 3): Metallgehalt (gemessen und natürlich), Mächtigkeit, Trockenraumgewicht (oder Horizontgewicht), Anteil an organischer Substanz und an Grobboden (Anteil < 2 mm). Die gemessene Konzentration im Horizont wird auf den rein mineralischen Anteil des Horizontes umgerechnet und der natürliche Elementgehalt abgezogen. Aus den Differenzgehalten ($\text{ppm} = \text{mg}/\text{kg} = \text{g}/\text{t}$) kann über das Horizontgewicht (t/ha) der im Horizont steckende anthropogene Eintrag (g/ha) des jeweiligen Metalls ermittelt werden. Wenn alle anthropogen beeinflussten Horizonte bei dieser Berechnung einbezogen werden, entspricht die Summe der anthropogenen Elementmengen dem insgesamt im Boden befindlichen Elementeintrag. Die Berechnungen

Tabelle 3: Bilanzierung der Schwermetalle in einer Podsol-Braunerde unter Wald in Nachbarschaft buntmetallverarbeitender Industrien; Ausgangsmaterial: pleistozäner Decksand mit Flugsand; Herkunft: Schwaig östlich Nürnberg

Meßdaten:

Horizont (cm)	Mächtigkeit (cm)	pH-Wert (CaCl ₂)	Cu	Zn	Cd	Pb	Raumdichte (g/cm ³)	org. Subst. (%)	Skelett (%)	Gewichte (t/ha)				
										Gesamtboden	Skelett	Feinboden	org. Subst.	mineral. Feinb.
L	1	4.0	184	461	1.86	70	0.07	90	0	7	0	7	6.3	0.7
Of	4	5.7	5170	1050	3.00	498	0.15	75	0	60	0	60	45	15
Ahe	3	4.7	185	61	0.30	37	1.00	10	30	300	90	210	21	189
Bsv	4	4.1	8	35	0.14	11	1.50	2	30	600	180	420	8.4	411.6
Bv	43	4.6	4	17	0.14	6	1.50	0.5	30					
Summe:										967	270	697	81	616

Berechnung der anthropogenen Konzentrationen und Einträge
(natürliche Gehalte aus Bv-Horizont):

Horizont	gemessene Konzentration im Feinboden (ppm)	Konzentration bezogen auf den mineral. Feinboden (ppm)	Elementmengen			anthropogene Konzentration im Feinboden (ppm)
			gesamt	natürlich	anthropogen	

Kupfer:						
L	184	1840	1288	3	1285	184
Of	5170	20680	310200	60	310140	5169
Ahe	185	206	38850	756	38094	181
Bsv	8	8	3360	1646	1714	4
Summe:			353698	2465	351233	
Zink:						
L	461	4610	3277	12	3215	459
Of	1050	4200	63000	255	62745	1046
Ahe	61	68	12810	3213	9597	46
Bsv	35	36	14700	6997	7703	18
Summe:			93737	10477	83260	
Cadmium:						
L	1.86	18.60	13.0	0.1	12.9	1.85
Of	3.00	12.00	180.0	2.1	177.9	2.97
Ahe	0.30	0.33	63.0	26.5	36.5	0.17
Bsv	0.14	0.14	58.8	57.6	1.2	0
Summe:			314.8	86.3	228.5	
Blei:						
L	70	700	490	4	486	69
Of	498	1992	29880	90	29790	497
Ahe	37	41	7770	1134	6636	32
Bsv	11	11	4620	2470	2150	5
Summe:			42760	3698	39062	

Umrechnung der anthropogenen Metallmengen in Konzentrationen (ppm) typischer Acker- und Grünlandböden in gleicher Immissionsituation:

Element	Konzentration im Ap-Horizont			Konzentration im Ah-Horizont		
	natürlich	anthropogen	gesamt	natürlich	anthropogen	gesamt
Cu	4	143	147	4	358	362
Zn	16	34	50	16	85	101
Cd	0.14	0.09	0.23	0.13	0.23	0.37
Pb	6	16	22	6	40	46

Annahmen:

Ap-Horizont: 25 cm mächtig, Raumdichte 1.4 g/cm³, Skelett 30 %, Feinbodengewicht 2450 t/ha;
Ah-Horizont: 10 cm mächtig, Raumdichte 1.4 g/cm³, Skelett 30 %, Feinbodengewicht 980 t/ha.

werden i. d. R. mit dem Feinboden (> 2 mm) durchgeführt, da Schadstoffe weitestgehend an die feinen Fraktionen gebunden sind.

Eine exakte Trockenraumdichtebestimmung bzw. der Gewichte der einzelnen Horizonte ist vor allem für Waldböden schwierig. Vereinfacht für die Ermittlung der anthropogenen Stoffinhalte eines Waldstandortes können als integrale Größe jedoch z. B. volumengerecht entnommene Gesamtproben von Humusauflage mit A-Horizont(en) verwendet und als Mischprobe analysiert und verrechnet werden.

Bei Podsolen sind zusätzlich für die Bestimmung des anthropogenen Elementinhaltes die humus- und sesquioxidreichen Unterbodenhorizonte zu berücksichtigen. Generell muß bei durchwegs sauren Standorten (saure Wald- und Grünlandböden) damit gerechnet werden, daß die anthropogen eingetragenen Schwermetalle nicht quantitativ in den Oberbodenhorizonten fixiert werden und in den Unterboden bzw. bis in das Grundwasser verlagert werden. Bei Ackerböden ist anzunehmen, daß wegen der in der Regel erhöhten pH-Werte (> 5.5) im Bearbeitungshorizont zumindest die 2- und 3-wertigen Schwermetalle quantitativ fixiert werden, so daß der errechnete Gesamteintrag aus diesem Horizont hergeleitet werden kann. Dies gilt auch für Grünlandschaften mit entsprechenden pH-Werten.

In Tabelle 3 wird ein Beispiel für eine Abschätzung der anthropogenen Metallkonzentrationen bzw. -mengen in einem belasteten Waldbodenprofil nahe buntmetallverarbeitender Industrien im Großraum Nürnberg gegeben (vereinfacht aus RUPPERT, 1990). Der Standort ist in der Of-Lage mit 5170 ppm Cu, 1050 ppm Zn und 498 ppm Pb belastet. Es ist interessant, daß ein Bearbeitungshorizont eines Ackers bei vergleichbarer Immissionsituation wegen des Verdünnungseffektes durch das höhere Horizontgewicht „nur“ 147 ppm Cu enthalten würde, ein Ah-Horizont von Grünland entsprechend 360 ppm.

5. Bindung und Mobilisierung von Spurenmetallen in Böden

Generell ist das Filtervermögen der Böden für eingetragene Schwermetalle positiv korreliert mit dem pH-Wert und der Austauschkapazität. Es ist zu erwarten, daß auch anionische Metallspezies, die bei neutralen bis leicht basischen pH-Werten in Böden gut löslich sein sollten (z. B. Antimonat, Molybdat, Vanadat, Arsenat, Chromat, Selenat), bei Anwesenheit von Fe-Al-Oxidhydroxiden sorbiert werden.

Pauschal gesehen nimmt die Bedeutung der Bodenparameter für die Fixierung von 2- und 3-wertigen Schwermetallen in folgender Reihe ab:

pH-Wert \geq Austauschkapazität $>$ Humusgehalt (bei Podsolen auch an Fe-Al-Oxidhydroxiden) $>$ Tongehalt $>$ Wasserdurchlässigkeit $>$ Hangneigung.

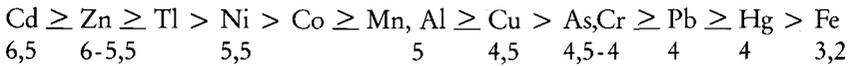
Die Sorptionskapazität für Schwermetalle in Abhängigkeit der Phasen im Boden fällt pauschal in der Reihenfolge (ohne Berücksichtigung ihrer Mengen):

Oxidhydroxide von Fe, Al, Mn \geq organische Substanz $>$ Tonminerale (ohne Kaolinit) $>$ Kaolinitminerale $>$ gutkristalline Minerale.

Die Sorptionskapazität insgesamt ist abhängig von Art und Anteil dieser Bestandteile sowie der Belegung der Austauscherflächen. Die Verlagerung von Metallen in das Grundwasser hängt zusätzlich von der Wasserdurchlässigkeit des Bodens und des Untergrundes sowie der Grundwassertiefe ab. Bei Böden mit Stau-, Grundwassereinfluß bzw. semi- und subhydrischen Böden (z. B. Gleye, Pseudogleye, Marschböden, Moore) beein-

flußt das Redoxpotential erheblich die Metallmobilisierung: Durch Reduktion von Mn- und Fe-Oxidhydroxiden bzw. durch oxidative Auflösung von sulfidischen Phasen können die Metalle freigesetzt werden; umgekehrt können bei Reduktion durch Sulfidfällung (wenn Schwefel vorhanden ist) bzw. bei Oxidation durch Oxidhydroxidfällung die Metalle fixiert werden. pH-Eh-Werte und Sorptionseigenschaften bestimmen auch einen möglichen Übergang der Elemente in die Pflanze (negative Korrelation).

Die Mobilität der Metalle im Boden fällt in der Reihe:



Diese Reihe beruht auf Angaben von BRÜMMER (1989) und wurde geringfügig erweitert und modifiziert. Sie gilt für nicht reduzierte Böden in Anwesenheit von Sulfid. Für As, Cr und Fe wurde die 3wertige Oxidationsform zugrunde gelegt. Bei Al, Fe und Mn wurden die Angaben der Pufferbereiche des Bodens gegenüber Säurebelastung nach ULRICH (1986) herangezogen. Unter den Elementen stehen die Grenz-pH-Werte für eine potentielle Mobilisierung. Die Angaben mit Ausnahme von Al, Fe und Mn beruhen auf Versuchsergebnissen, die bei hohen Metallkonzentrationen in Lösung erhalten wurden, und häufig nicht auf die normalerweise um Größenordnungen tieferen Konzentrationen in der Bodenlösung anwendbar sind. Die Reihenfolge zeigt also nur einen Trend und kann bei niedrigeren Werten anders ausfallen. Sie kann zusätzlich in Abhängigkeit von Bodenparametern variieren.

Die Anfälligkeit der Böden gegenüber einer lateralen Verlagerung wird neben den oben beschriebenen Parametern noch von der Erosionsgefährdung des Standortes und den Hangwasserverhältnissen bestimmt. Insbesondere bei Wald- und Grünlandstandorten muß auch der Einfluß des Bodengefüges für den vertikalen Metalltransport berücksichtigt werden, der im Freiraum zwischen den Aggregaten entlang Leitungsbahnen stattfindet (z. B. HANTSCH, 1987). Die Lösungen treten entlang dieser Bahnen nur mit einem kleinen Teil der Minerale in Wechselwirkung. Hier baut sich ein Milieu auf, das sich sehr stark vom übrigen Boden unterscheiden und mit den obigen pauschalen Kenngrößen nur unzureichend charakterisiert werden kann.

Die Humusaufgaben in Wäldern spiegeln sehr gut die relative Immissionsituation einer Region wider. Durch ihre hohe Sorptionskapazität, ihre geringe Dichte (etwa 0,1-0,3 g/cm³) und ihre geringe Mächtigkeit zeichnen sich hier anthropogene Schwermetalleinträge i. d. R. etwa 5-15mal stärker ab als in Ackerböden. Die Auflagen eignen sich besonders zum Auffinden von Bereichen mit anomal hohen Metalleinträgen. Trotz hoher Konzentrationen sitzt in den Auflagen zumeist nicht die Hauptmasse der eingetragenen Schwermetalle sondern im darunter befindlichen Ah-Horizont (humusreicher Oberbodenhorizont), ein Hinweis darauf, daß die Auflage die Schwermetalle nicht vollständig ausfiltert und es zu einer Verlagerung in den Mineralboden zusammen mit den Humusstoffen kommt.

6. Zusammenfassung ausgewählter Befunde zur Schwermetallbelastung in bayerischen Böden

Die folgende Zusammenfassung beruht auf früheren Publikationen (RUPPERT & SCHMIDT, 1987; RUPPERT & JONECK, 1988; RUPPERT et al., 1988; RUPPERT, 1990; RUPPERT, in Vorb.), wenn nicht anders angegeben:

- In Waldböden des ländlichen Tertiärhügellandes südlich der Donau stecken durch anthropogenen Eintrag verursacht etwa 80 g Cd/ha und 14 000 g Pb/ha, in Ackerböden 510 g Cd/ha bzw. 22 000 g Pb/ha (Resultat einer Bilanzierung mit erheblichen Unschärfen).
- In den Humusauflagen (Of-Horizont) in Wäldern des Alpenvorlandes bis zur Donau sind im Durchschnitt etwa 0,3 ppm Hg, 0,6 ppm Cd, 10 ppm Cr und Ni, 15 ppm Cu und 70 ppm Pb (n=750) enthalten. Diese Gehalte können eventuell als typisch für Wälder mit ländlicher Immissionssituation in Mitteleuropa abseits der direkten Einwirkung von Industrie- und Ballungsräumen sowie Straßen angesehen werden. Um München liegt Pb in der Auflage bei 150 ppm, östlich von München steigt Cd auf durchschnittlich 1,5 ppm. Die Pb- und Cd-Werte steigen geringfügig von Nord nach Süd an, wahrscheinlich bedingt durch die höheren Einträge bei höherer Niederschlagsrate im Süden. In der Hallertau sind wegen des Einsatzes von Bioziden im Hopfenbau durch Windverdriftung im Of-Horizont Hg auf etwa 0,6 ppm und Cu auf mehr als 40 ppm angereichert. Bei Burgkirchen (Chemiedreieck Burghausen-Burgkirchen-Mühldorf am Inn) liegen die Hg-Werte etwa bei 1,5 ppm. Anders ist die Situation im Großraum Nürnberg nahe bei Buntmetall verarbeitenden Betrieben. Ein typisches belastetes Profil mit 5170 ppm Cu in der Of-Lage wurde bereits in Tabelle 3 vorgestellt.
- Vor allem in Landschaften mit podsoligen Böden ist eine potentielle Gefährdung von Grundwasser gegeben. Insbesondere bei starker Versauerung des Bodens (Mangel an pufferenden Erdalkali- und Alkali-Ionen) und/oder hohen Schadstoffeinträgen ist das Filtervermögen für Schwermetalle bereits erschöpft. In einigen Regionen (vor allem mit Kristallingesteinen bzw. Sandsteinen) gehen die Versauerungsfronten durch den Unterboden und erreichen vereinzelt schon das Grundwasser. Gewässer in Immissionslagen mit kaum pufferungsfähigen sauren Böden und Gesteinen im Einzugsgebiet (z. B. im Ostbayerischen Kristallin sowie Sösegebiet im Harz) zeigen parallel zu niedrigen pH-Werten (< 5-4) bereits erheblich erhöhte gelöste Gehalte an Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Ni, Cr, Co und Cu (HEINRICHS et al., 1986; BAUER et al., 1988). Hier kommt dem Aluminium als extrem phyto- und zootoxisches Element eine herausragende Rolle zu (eine der Ursachen für Waldsterben und Fischermut der Gewässer).
- Bei Autobahnen nehmen die Pb-Gehalte innerhalb der ersten zehn Meter, also beim Verlassen des Spritzwasserbereiches, um etwa Faktor 2-4 ab. Allerdings werden feinere Aerosole wesentlich weiter transportiert und sind selbst in > 100 m Entfernung als deutliche Anreicherung in der Humusaufgabe von Wäldern erkennbar.
- Im rezenten Überflutungsbereich vorwiegend nordbayerischer Flüsse (Main, Regnitz, Pegnitz, Naab, Vils) sind die Böden örtlich kontaminiert, teilweise bis in den Unterbodenbereich. Gelegentlich werden die Bodengrenzwerte der Klärschlammverordnung überschritten. Als Hauptbelastungsursachen sind vorwiegend schwermetallreiche Einleitungen in die Flüsse z. B. durch metallverarbeitende Betriebe, Bleiglasfabriken usw. anzunehmen. In Marktredwitz führte die Einleitung Hg-haltiger Abwässer durch eine chemische Fabrik zu Kontaminationen in den Auenböden der Kösseine im Bereich zwischen 50-200 ppm Hg. Durch Immissionen und direkten Auftrag von kontaminiertem Material im Zuge „bodenverbessernder“ Maßnahmen sind auch die Gartenböden bis zu mehreren 10er ppm mit Hg belastet, wobei im Trend die Hg-Werte mit zunehmender Entfernung zur Fabrik fallen.

- Generell liegen die Schwermetallgehalte der Donautalböden deutlich unter den Bodengrenzwerten. Die beim Donauhochwasser im Frühjahr 1988 auf die Auenböden abgelagerte Schlammschicht hatte Gehalte, die nur geringfügig über den natürlich zu erwartenden Gehalten lagen, ein Hinweis auf Verringerung von Einleitungen oder auf starke Verdünnung durch unkontaminiertes Material, das beim Hochwasser umgelagert wurde.

7. Anmerkungen zur Untersuchungsmethodik

Die Vorgehensweise bei der Probenvorbereitung und dem Aufschluß wird in einer früheren Arbeit beschrieben (RUPPERT, 1987). Die Gesamtprobe wird bei an der Luft oder bei 40 °C getrocknet und der Feinboden < 2 mm abgeseibt. Bei Analysenverfahren, die auf die Gesamtgehalte in der Bodenprobe abzielen, sollte ein repräsentatives Probenaliquot des Feinbodens (z. B. 100 ml) möglichst fein mit Achat- oder Sinterkorundgefäßen gemahlen werden, um ein homogenes Pulver zu erhalten (Mahlgut feiner als 40 µm). Das Mahlgut wird in luftdichten Behältnissen aufbewahrt. An einigen Gramm des Mahlgutes wird eine Gewichtsverlustbestimmung bei 105 °C vorgenommen. Die Werte aller Analysen (auch der Korngröße) sollten auf diese Temperatur bezogen werden. Auf diese Weise sind die Meßergebnisse unabhängig vom gewählten Trocknungsverfahren.

Die hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse zeigen, wie wichtig die Erfassung möglichst vieler Elemente im Boden ist, um auf die Herkunft der Bodenmaterialien, auf bodengenetische Prozesse, Grundgehalte, Anreicherungen usw. rückschließen zu können. Einsetzbare Multielementmethoden sind z. B. Plasma-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES, DCP-AES usw.), und Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS), instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) und Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF). Die letzten beiden Verfahren erfassen die Gesamtgehalte der Elemente, bei den ersteren Verfahren hängt es davon ab, ob die Meßlösungen z. B. aus einem Aufschluß mit einem Gemisch z. B. aus Flußsäure-Perchlorsäure-Salpetersäure (Totalgehalte) oder mittels selektiver Extraktionen (einzeln oder als Sequenz) hergestellt werden. Bei Belastungen eines Standortes ist es sicherlich sinnvoll, zunächst möglichst viele Elemente total zu quantifizieren und dann mit selektiveren Verfahren den Bindungsformen bzw. Mobilitäten einzelner Elemente auf die Spur zu kommen.

Sollen Veränderungen des Elementgehaltes im Boden erfaßt (Beispiel: Dauerbeobachtungsflächen), sollen Elementbilanzierungen innerhalb der Böden oder ökosystemare Berechnungen durchgeführt werden, so kann auf den ausgezeichnet reproduzierbaren Totalaufschluß mit Flußsäure-Perchlorsäure-Salpetersäure nicht verzichtet werden. Mit diesem Aufschluß kann weitgehend der gesamte Stoffbestand (Haupt- und Spurenbestandteile) der einzelnen Horizonte quantifiziert werden. Der Aufschluß selbst ist beispielsweise weniger aufwendig als das Königswasserverfahren. Trotz des Einsatzes eines Gemisches z. B. aus konzentrierter Flußsäure, Perchlor- oder Chlorsäure und Salpetersäure ist der Totalaufschluß von der Labor- und Umwelthygiene her leichter als das Königswasserverfahren durchzuführen, wenn die Säuren beim Abrauchen direkt am Ort ihrer Entstehung abgesaugt und neutralisiert werden. Dieses Verfahren ist als Druckaufschluß schon seit 1983 im Labor des Autors routinemäßig in einer Serienapparatur im Einsatz und wurde bereits an Tausenden von Boden- und Gesteinsproben angewandt (RUPPERT, 1987).

Das Königswasserverfahren, wie es z. B. in der deutschen Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 1982) vorgeschrieben ist, liefert weder Gesamtgehalte noch erlaubt es Aus-

Tabelle 4: Vergleich der Elementgehalte nach Total- bzw. Königswasseraufschluß (KW) in Bodenreferenzproben der EG (in ppm, wenn nicht anders vermerkt)

	BCR-CRM 142 (leichter Sandboden)			BCR-CRM 141 (karbonat. Lehm Boden)			BCR-CRM 143 (Boden mit Klärschlamm auftrag)		
	Total- gehalt	KW- gehalt	KW Total	Total- gehalt	KW- gehalt	KW Total	Total- gehalt	KW- gehalt	KW Total
Al (%)	5.02	(1.68)	(0.33)	5.59	(3.03)	(0.54)	5.36	(3.26)	(0.61)
Ti (%)	0.37	(0.0441)	(0.12)	0.28	(0.0206)	(0.07)	0.40	(0.0441)	(0.11)
Fe (%)	1.96	(1.75)	(0.89)	2.62	(2.37)	(0.90)	2.62	(2.58)	(0.98)
Cr	74.9	44.4	0.59	75	53	0.71	228	208	0.91
Mn	569	527	0.93	547	512	0.94	999	935	0.94
Ni	29.2	28.9	0.99	30.9	28	0.91	99.5	92.7	0.93
Cu	27.5	25.3	0.92	32.6	31.2	0.96	236.5	236	1.00
Zn	92.4	80	0.87	81.3	70	0.86	1272	1301	1.02
As (14.0-18.1)	(8.2)	(~0.5)	(6.0-8.9)	(5.4)	(~0.7)	(15.0-19.6)	(6.6)	(~0.4)	
Cd	0.25	0.22	0.88	0.36	0.30	0.83	31.1	31.5	1.01
Tl	0.62	(0.13)	(0.21)						
Pb	37.8	30.9	0.82	29.4	26.3	0.89	1333	1301	0.98

Anmerkung:

Daten aus (COMMISSION OF EUROPEAN COMMUNITIES, 1983); Tl-Wert von GÖTZ & HEUMANN (1986)

sagen über die Art der Metallfixierung. In Tabelle 4 sind die teilweise zertifizierten Gesamt- und Königswassergehalte unterschiedlicher Elemente in internationalen Bodenreferenzproben zusammengestellt. In Tabelle 5 sind für eine Vielzahl von Elementen die Ergebnisse beider Aufschlußverfahren, die an einer Ringprobe des Deutschen Institutes für Normung gewonnen wurden, gegenübergestellt. Ergebnis: Bei niedrigen Gehalten liegen bei fast allen untersuchten Elementen die Ausbeuten des Königswasserverfahrens unter den Gesamtgehalten. Bei höheren Gehalten vermindert sich zumindest bei den Schwermetallen diese Diskrepanz. Die für die Stoffbestandscharakterisierung wichtigen Elemente Al, Na, K, Ti und zahlreiche Spurenelemente sind mit dem Königswasserverfahren nicht oder nur ungenügend quantifizierbar. Bei den umweltbedeutsamen Spurenelementen werden die Gehalte an Be, V, Cr, Mo, As, Sn, Sb, Tl und Bi erheblich unterschätzt; die Gehalte von Co, Ni, Cu, Zn, Cd und Pb werden dagegen i. d. R. zu mehr als 80 Prozent erfaßt; in quarzreichen sandigen Böden können auch bei diesen Elementen die Minderbefunde größer als Faktor 2 werden. Zusammenfassend gesehen kann das Königswasserverfahren sicher als eine brauchbare Methode im Rahmen der Untersuchungen nach der Klärschlammverordnung verwendet werden. Es ist aber für die Bearbeitung bodenkundlicher und geochemischer Fragestellungen nur begrenzt geeignet.

Der Auszug mit verdünnter Salpetersäure liefert trotz seiner schlechten Reproduzierbarkeit Anhaltswerte bei der Prospektion (insbesondere bei sulfidischen Mineralisationen) bzw. anthropogener Anreicherungen und gibt Hinweise, ob überhaupt erhöhte Gehalte zu erwarten sind. Er liefert aber nur bei relativ hohen Konzentrationen an Schwermetallen gute Korrelationen zu den beiden anderen Verfahren. Bei „normalen“ bis niedrigen Gehalten können die Abweichungen sehr groß sein.

Extraktionsverfahren mit Komplexbildnern, Salzlösungen und Wasser (Bodengleichgewichtslösung) sind zwar experimentell leicht durchzuführen. Wegen der geringen Schwermetallausbeute dieser Verfahren ist jedoch bei der Analyse der Elementgehalte (mit Ausnahme von Zink) ein erheblicher Mehraufwand zu betreiben wie

Tabelle 5: Vergleich der Totalaufschluß- und Königswasser-
gehalte in Ringprobe 1 (Soil 1/1988) der DIN-
Gruppe AA VI 1/UA 3/AK 1 (Angaben in ppm, wenn
nicht anders vermerkt)

Element	Königswasser- auszug (KW)	Total- aufschluß	<u>KW-Gehalt</u> <u>Totalgehalt</u>
Na (%)	0.010	0.530	0.02
Mg (%)	0.48	0.595	0.81
Al (%)	1.14	4.12	0.28
K (%)	0.234	1.60	0.15
Ca (%)	1.65	1.75	0.94
Ti (%)	0.0213	0.320	0.07
Fe (%)	1.91	2.17	0.88
Li	18	30	0.60
Be	0.79	1.25	0.64
Sc	2.5	6.8	0.37
V	31	62	0.50
Cr*	25	50	(<) 0.50
Mn	450	486	0.93
Co	6.3	7.0	0.90
Ni	17	19	0.89
Cu	9.8	11	0.89
Zn	88	89	0.99
Rb	21	84	0.25
Sr	47	106	0.44
Y	9	19.5	0.46
Mo	0.30	0.55	0.55
Cd	0.26	0.27	0.96
Sn*	<1	3	< 0.33
Sb	0.74	2.3	0.32
Cs	1.83	4.7	0.39
Ba	36	280	0.13
La	15	23	0.65
Ce	30	46	0.65
Tl	0.15	0.44	0.34
Pb	47	46	1.02
Bi	0.15	0.21	0.71
Th	3.8	7.4	0.51
U	0.6	1.8	0.33

Anmerkungen:

* Auch mit dem Totalaufschluß sind Minderbefunde bei Cr und Sn möglich, allerdings relativ selten.

Die Proben wurden mit einem Gemisch aus Fluß-, Perchlor- und Salpetersäure in seriellen Druckbomben total aufgeschlossen (0.2 g Probe auf 100 ml). Der Königswasser-auszug (5g Probe auf 100 ml) wurde gemäß der Klärschlammverordnung durchgeführt und 1 : 10 vor der Messung verdünnt.

Die Lösungen wurden mit der ICP-AES (Hauptelemente) und ICP-MS (Spurenelemente) unter Routinebedingungen gemessen.

z. B. der Einsatz der Graphitrohrföfen-AAS, von Anreicherungsverfahren usw., so daß insgesamt ein zeitlicher und apparativer Mehraufwand entsteht. Weiterhin ist fraglich, wie die Ergebnisse dieser Untersuchungen interpretiert werden können. Austauschfraktionen mit Neutralsalzlösungen liefern sicherlich Hinweise auf Schwermetallanteile, die an Ionenaustausch-Plätzen sitzen. Bei der Anwendung z. B. von Calcium-Chlorid werden jedoch die Metalle nicht entsprechend ihrer Konzentration an den Austauscheroberflächen extrahiert sondern entsprechend ihrer spezifischen Desorptionseigenschaft beim Einfluß genau dieses Elektrolyts. Die Desorption verläuft entsprechend der Affinität des verdrängenden Kations (Ca-Ionen) zur Sorptionsstelle bzw. der Affinität der desorbierten Metalle zu den angebotenen Liganden (Chlor-Ionen), wird also in diesem Fall auch von der Stabilität der jeweiligen Metall-Chloro-Komplexe bestimmt. Letztere sind besonders bei Blei und Cadmium sehr stark, bei Cu und Zn dagegen schwach ausgeprägt. Pb und Cd werden vermutlich also bei diesem Extraktionsmittel bevorzugt desorbiert. Auch bei den DTPA- und EDTA-Extraktionen spielen die einzelnen Stabilitätskonstanten eine herausragende Rolle (hohe Affinitäten zu Cu und Fe). Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit den Extraktionsverfahren bei hohem analytischen Aufwand lediglich Hinweise (aber keine Sicherheit) in bezug auf den Schwermetalltransfer in die Pflanzen oder in das Grundwasser zu erhalten sind. Gerade aus Gefäßversuchen ist bekannt, daß häufig schlechte Korrelationen zwischen extrahierten Schwermetallgehalten im Boden und der Pflanze existieren. Sicherheiten entstehen erst durch Anwendung verschiedener Verfahren, die im Extremfall je nach Element, nach Bodenart, pH-Wert, Pflanzenart und Elementkonzentration differenziert eingesetzt werden müßten. Ein pauschaler Einsatz dieser Extraktionsverfahren ist abzulehnen.

Ein störender Faktor bei allen selektiven Extraktionsverfahren wie auch beim Salpetersäure- und Königswasserauszug ist, daß die Ausbeute von den Versuchsbedingungen abhängt. (z. B. Temperatur, Interaktionszeiten). Dies wirkt sich negativ auf die Reproduzierbarkeit der Verfahren aus. Zusätzlich kann wegen Mangel an Referenzproben bei diesen Verfahren i. d. R. nicht unmittelbar die Richtigkeit der Analysendaten überprüft werden. Für die Überprüfung der Gesamtgehalte dagegen gibt es bisher etwa 300, mit verschiedensten Methoden untersuchte geowissenschaftliche Referenzproben (GOVINDARAJU, 1989).

8. Forschungsbedarf

- Reaktionsmechanismen der Metalle an Bodenaggregaten, wobei die Experimente im „low level“-Bereich, also in Nähe der natürlich vorkommenden Konzentrationen durchgeführt werden sollten (Orientierungswerte für die einzusetzenden Konzentrationen liefern auch die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung); Beachtung des Bodengefüges und des Porenraumes in und zwischen den einzelnen Horizonten (Versuche mit ungestörten Säulen).
- Wechselwirkung bei der Sorption in Gegenwart konkurrierender Metalle.
- Test selektiver Extraktionsmittel, mit denen Aussagen über die Fixierung bzw. Mobilität der Metalle im Boden im Hinblick auf Gefährdung von Pflanze oder Grundwasser möglich sind. Die Schwierigkeit besteht darin, daß die Ergebnisse dieser Extraktionen von den jeweiligen Eigenschaften der Böden, den jeweiligen Pflanzen und dem jeweiligen Element bzw. von konkurrierenden Elementen abhängen.

- Ausdehnung der Stoffbilanzen auf weitere versauerungsgefährdete Gebiete mit Messung von Eintrag über Niederschläge aus Abfluß aus dem Gebiet; diese Untersuchungen sind in bodenkundlich und hydrogeologisch gut abgrenzbaren Gebieten durchzuführen; sie geben Hinweise auf den Zustand des Filtervermögens von Böden und Untergrund ohne Einbau von Saugkerzen, die eine Milieuveränderung bewirken.
- Ausdehnung der Ermittlung von Transferfaktoren Boden – Pflanze auf weitere Elemente (z. B. Hg, Sb, Tl usw.) in Abhängigkeit von Bodenparametern; Einbezug auch von Waldpflanzen unter besonderer Beachtung des Al-Kreislaufes (Waldsterben!).
- Ermittlung von Schadstoffkonzentrationen, bei den Schädigungen der Pflanzen bzw. des Bodenlebens (z. B. mikrobielle Aktivität) eintreten, unter Berücksichtigung von Bodeneigenschaften.
- Erstellung von Bodengrenzwerten unter Berücksichtigung der Fixierungseigenschaften der Böden (ebenfalls unter Ausdehnung des Elementspektrums).
- Harmonisierung der Bodengrenzwerte mit denen von Nahrungs- und Futtermitteln.
- Entwicklung von Extraktions- und Bestimmungsmethoden für organische Schadstoffe; regionale Erfassung dieser Schadstoffe in Böden (auch Wälder); Metabolismus der Organika.

9. Literatur

- AbfKIV (1982) – Klärschlammverordnung vom 25. Juni 1982. BGBl, Jg. 1982, Tl. I, 734-739, Bonn.
- BAUER, J. LEHMANN, R., HAMM, A., AUERSWALD K., BÖHM, A., FISCHER-SCHERL, Th., HOFFMANN, R. W., KÜGEL, B., MERK, G., MILLER H. & HOFFMANN, H. J. (1988): Gewässerversauerung im nord- und nordostbayerischen Grundgebirge. Bericht der Bayerischen Landesanstalt für Wasserforschung, 395 S., München.
- BRÜMMER, G. (1989): Schadstoffe. [In:] „Scheffer/Schachtschabel – Lehrbuch für Bodenkunde“, bearbeitet von SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., BRÜMMER, G. HARTGE, K.-H. & SCHWERTMANN, U., S. 304-348, Stuttgart.
- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (1983): BCR information. BCR No. 141, Report EUR 8833; BCR No. 142, Report EUR 8834; BCR No. 143, Report EUR 8835; Brüssel.
- FÖRSTNER, H. (1988): Bodenkundliche und hydrologisch-hydrochemische Untersuchungen in ausgewählten Hochlagengebieten des Inneren Bayerischen Waldes. Dissertation, Ludwig Maximilian-Universität, 265 S., München.
- GÖTZ, A. & HEUMANN, K. G. (1986): Schwermetall-Spurenbestimmung mit einem kompakten Thermoionen-Quadrupol-Massenspektrometer – Teil 1. Analyse von Klärschlämmen, Böden und verwandten Materialien. – Fresenius Z. Anal. Chem., 325, 24-31, Berlin, Heidelberg usw.
- GOVINDARAJU, K. (1989): 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards. – Geostand. Newsl., 13 (spec. issue), 113 S., Vandoeuvre-les-Nancy (Frankreich).
- HANTSCHERL, R. (1987): Wasser- und Elementbilanzen von geschädigten, gedüngten Fichtenökosystemen im Fichtelgebirge unter Berücksichtigung von physikalischer und chemischer Bodenheterogenität. – Bayreuther bodenkundl. Ber., 3, Bayreuth.
- HEINRICHS, H., SCHULZ-DOBRICK, B. & WEDEPOHL, K. H. (1980): Terrestrial geochemistry of Cd, Bi, Tl, Pb, Zn and Rb. – Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1519-1533, New York usw.
- HEINRICHS, H., BRUMSACK, H. J. & LANGE, H. (1984): Emission von Stein- und Braunkohlekraftwerken der Bundesrepublik Deutschland. – Fortschr. Mineral., 62 (1), 79-105, Stuttgart.
- HEINRICHS, H., WACHTENDORF, B., WEDEPOHL, K. H., RÖSSNER, B. & SCHWEDT G. (1986): Hydrogeochemie der Quellen und kleineren Zuflüsse der Sösetalsperre (Harz). – Jb. Miner. Abh., 156 (1), 23-62, Stuttgart.
- HINDEL, R. & FLEIGE, H. (1988): Schwermetallverteilung in Bodenprofilen aus verschiedenen Ausgangsgesteinen und Unterscheidungskriterien zur Abgrenzung lithogener, pedogener und anthropogener Anteile. Im Forschungsbericht 10701001 an das Umweltbundesamt „Kennzei-

- chen der Empfindlichkeit der Böden gegenüber Schwermetallen unter Berücksichtigung geogener und pedogener Grundgehalte sowie anthropogener Zusatzbelastung“. 137 S., Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover.
- KLOKE, A. (1980): Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte. — Mitt. VDLUFA, 1-3, 9-11.
- MAYER, R. (1981): Natürliche und anthropogene Komponenten des Schwermetallhaushaltes von Waldökosystemen. — Göttinger bodenkundl. Ber., 70, 192 S., Göttingen.
- PETTIJOHN, F. J. (1963): Chemical composition of sandstones — excluding carbonate and volcanic sands. In "Data of Geochemistry — Sixth Edition". — U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 440 — S, 21 S., Washington (U.S.A.).
- RÖSLER, H. J. & LANGE, H. (1975): Geochemische Tabellen. 675 S., Leipzig.
- RUPPERT, H. (1987): Bestimmung von Schwermetallen im Boden sowie die ihr Verhalten beeinflussenden Bodeneigenschaften. — Beilage zum GLA-Fachbericht, 2; 11 S., Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- (1990): Zur Problematik der Abschätzung anthropogener Stoffgehalte in Böden am Beispiel von Schwermetallen. GLA-Fachberichte, im Druck, Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- (in Vorb.): Die Waldhumusaufgabe als Anzeiger der relativen Immissionsbelastung im Alpenvorland. GLA-Fachberichte (in Vorb.), Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- RUPPERT, H. & SCHMIDT, F. (1987): Natürliche Grundgehalte und anthropogene Anreicherungen von Schwermetallen in Böden Bayerns. — GLA-Fachberichte, 2, 97 S., Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- RUPPERT, H., SCHMIDT, F., JONECK, M., JERZ H. & DREXLER, O. (1988): Schwermetallgehalte in Böden des Donautales. — GLA-Fachberichte, 4, 51 S., Bayerisches Geologisches Landesamt, München.
- RUPPERT, H. & JONECK, M. (1988): Anthropogene Schwermetallanreicherungen in bayerischen Böden vor dem Hintergrund der natürlichen Grundgehalte. — Materialien, 54, 60 S., Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen, München.
- SCHILLING, B. (1990): Die Böden im Keuper-Lias-Land Frankens, ihr Aufbau, ihre Deckschichten und ihre Umwelteigenschaften. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.
- TAYLOR, S. R., MCLENNAN, S. M. & MCCULLOCH, M. T. (1983): Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. — Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1897-1905, New York usw.
- THALMANN, F., SCHERMANN, O., SCHROLL, E. & HAUSBERGER, G. (1989): Geochemischer Atlas der Republik Österreich (Textteil). 141 S., Wien.
- TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. — Geol. Soc. America Bull., 72, 175-192.
- ULRICH, B. (1986): Natural and anthropogenic components of soil acidification. — Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 149, 702-717, Weinheim.
- WEDEPOHL, K. H. (1984): Die Zusammensetzung der oberen Erdkruste und der natürliche Kreislauf ausgewählter Metalle. [In:] „Metalle in der Umwelt — Verteilung, Analytik und biologische Relevanz“, [Hrsg.] MERIAN, E., S. 1-10, Weinheim.

Bei der Schriftleitung eingelangt am 24. August 1990