

# Pedogene Arsenanreicherungen in Brauneisengleyen im südwestlichen Münsterland (Kreis Recklinghausen)

Reinirkens, P. \*, Peronne, O., Hütter, B.\*

## Einleitung

Im Rahmen der Erstellung der digitalen Bodenbelastungskarte für den Kreis Recklinghausen (2001) sind erhöhte Arsengehaltswerte (über 50 mg/kg) in den (naturnahen) Oberböden des Kreisgebietes ermittelt worden.

Auffällig an der räumlichen Verteilung aller Überschreitungen ist, dass sie ausschließlich in Raumeinheiten liegen, deren Ausgangssubstrate der Bodenbildung Bach- und Flussablagerungen sind. Eine "regelmäßige Verteilung" der erhöhten Arsengehalte liegt offenbar nicht vor, da nur an einigen Stellen innerhalb der oben genannten Raumeinheit die Arsengehalte erhöhte Werte aufweisen. Zudem zeichnen sich räumlich relativ eng benachbarte Probenahmeplätze durch erhebliche Unterschiede in den Arsengehalten von einander aus. Die Einflussfaktoren der Bodenbelastung (Ausgangsgestein, Immissionsituation, menschliche Eingriffe und Überschwemmungseinfluss) können die erhöhten Arsengehalte in den naturnahen Böden nicht erklären.

## Hypothese

Eine mögliche Erklärung für die erhöhten Arsengehalte in den oben genannten Böden wird in der Bildung von Eisen(III)oxidhydroxiden (Fe(III)-OOH) innerhalb des Grundwasserschwankungsbereichs gesehen, an welche die Arsenverbindungen durch Sorptionprozesse chemisch gebunden und immobilisiert werden. Die hohe Affinität von Arsenoxoanionen gegenüber Eisen(III)oxiden ist schon seit längerem bekannt (PIERCE & MOORE 1981, S. 1247-1253) und findet in der Trinkwasseraufbereitung auch Verwendung (SEITH & JEKEL 1999, S. 55-66). Die Bildung von hydromorphen Merkmalen in Böden in Form von Eisen(III)ausscheidungen bis zum Extrem der Raseneisenerzgenese innerhalb der Oszillationszone eines frei beweglichen Grundwassers ist in den oben beschriebenen Substraten weit verbreitet (FIEGE 1950, S. 219-237). Damit kommt den Brauneisen(III)ausscheidungen vermutlich eine bedeutende pedogene Senkenfunktion für Arsenverbindungen im Boden zu. Im weiteren Sinne handelt es sich dabei um einen natürlichen Filter- und Pufferprozess.

## Durchführung

Um diesen Zusammenhang zu untersuchen wurde u.a. eine nutzungsbezogene Transektbeprobung der Oberböden durchgeführt (Mischproben). So wurden ausgehend vom Kulminationspunkt einer waldbestanden Flugsanddecke (Düne 1; Standort TRS 1+2) über den zwischen den Flugsand- und Bachablagerungen vermittelnden Mittelhangsbereich (TRS 3) und schließlich drei Standorte (TRS 4-6) innerhalb der Niederung mit lehmig-sandigen Bachablagerungen beprobt. Den Abschluss des Transektes bildete ein Probepunkt (TRS 7), der sich wieder etwas außerhalb des Einflussbereichs der stark grundwasserbeeinflussten Bachablagerungen auf den Resten einer ehemaligen Flugsanddecke (Düne 2) befand (siehe Abb. 1).

## Analytik

Die entnommenen Bodenproben wurden luftgetrocknet und der Eisen- (Fe-T) sowie Arsengesamtgehalt (As-T) des Feinbodens im Königswasser-Mikrowellendruck-Aufschluss (KW-Aufschluss) mittels ICP-OES bestimmt. Zusätzlich wurden die oxalat- (Fe-O) und dithionitlöslichen (Fe-D) Eisengehalte der Bodenproben nach Tamm & Schwertmann (Fe-O) und Mehra & Jackson (Fe-D) ermittelt (siehe Tab. 1).

## Ergebnisse

Die Eisen- und Arsengesamtgehalte in den untersuchten Böden zeigen eine hohe Kongruenz gegenüber dem an einem Standort wirkenden Grundwassereinfluss. So heben sich die **Eisengesamtgehalte (Fe-T in g/kg)** der Oberböden der Brauneisengleye innerhalb der Niederung (TRS 4 bis TRS 6) deutlich von den Eisengesamtgehalten der Böden außerhalb des unmittelbaren Einflussbereichs eines oberflächennahen Grundwassers ab (siehe Abb. 1). Zudem übertreffen die dithionitlöslichen Eisengehalte (Fe-D in g/kg) die Eisengesamtgehalte aus dem KW-Aufschluss (Fe-T), woraus geschlossen werden kann, dass das gesamte, mit dem KW-Aufschluss bestimmte Eisen in den Oberböden aus sogenannten "freien" entweder amorphen oder kristallinen Eisen(III)oxiden und somit per definitionem **pedogenen Ursprungs** ist. Bis auf die Standorte TRS 3 und TRS 4 werden die Eisen(III)oxidfraktionen der Oberböden von kristallinen, d.h. gealterten Eisen(III)oxiden dominiert. Lediglich in den extrem humosen Oberböden (TRS 3 und TRS 4) ist der Anteil der oxalatlöslichen Eisen(III)oxide größer, da aufgrund der Bildung von organomineralischen Komplexen eine Alterung, d.h. weitergehende Kristallisation der amorphen Eisen(III)oxide verzögert wird (SCHRÖDER 1979, S. 86).

Die **Arsengesamtgehalte (As-T in mg/kg)** besitzen eine hohe Kongruenz zu den ermittelten Eisengesamt- (Fe-T) bzw. dithionitlöslichen Eisengehalten (Fe-D in g/kg) und geben insofern auch invers die jeweilige Höhe des Grundwasserflurabstandes wieder (siehe Abb. 1). Ausgehend vom sehr niedrigen Gehaltsniveau des Standorts TRS 1+2 (Düne 1, Probe: TRSP 2) steigen die Arsengesamtgehalte bis zu dem Standort TRS 4 kontinuierlich an, verbleiben innerhalb der Niederung auf einem sehr hohen Niveau (Spanne zwischen 97 und 125 mg/kg) und gehen schließlich auf den Resten der Flugsanddecke (TRS 7, Düne 2) wieder auf niedriges Gehaltsniveau zurück. Der Zusammenhang zwischen den Eisengesamt- bzw. den dithionitlöslichen Eisengehalten und den Arsengesamtgehalten tritt deutlich hervor. Diejenigen Standorte außerhalb des Einflussbereichs der Niederung, und damit außerhalb eines oberflächennahen Grundwassers, besitzen deutlich niedrigere Gehalte als die stark eisenschüssigen Brauneisengleye.

Der enge Zusammenhang zwischen den (pedogenen) Eisengesamt- (Fe-T) und den Arsengesamtgehalten (As-T) wird in einem Streudiagramm besonders deutlich. Der Zusammenhang ist beinahe perfekt ( $R^2 = 0,94$ ) und die Variabilität der Arsengesamtgehalte in den Oberböden der Transektstandorte lassen sich zu 94 % durch die Variation der Eisengesamtgehalte (Fe-T) erklären (siehe Abb. 2). Dieser Eindruck wird auch durch die PEARSONsche Korrelation eindeutig bestätigt (siehe Tab. 2). Die Arsengesamtgehalte (As-T) besitzen auf einem hohen Signifikanzniveau eine (beinahe) perfekt positive Korrelation gegenüber den Eisengesamt- ( $r = 0,97$ ) bzw. den dithionitlöslichen Eisengehalten ( $r = 0,96$ ).

## Schlussfolgerung

Die erhöhten Arsengehalte im Kreis Recklinghausen sind eindeutig auf die im Grundwasserschwankungsbereich ausgefallenen pedogenen Eisen(III)oxidhydroxide zurückzuführen. In den grundwasserbeeinflussten Böden der Bach- und Flussniederungen gibt es einen sehr engen Zusammenhang zwischen den Gehalten und Verteilungsmustern an Eisen(III)oxiden und Arsenoxoanionen. Die Ergebnisse bestätigen die Untersuchungsergebnisse anderer Autoren. Da die Brauneisengehalte in den untersuchten semiterrestrischen Böden vollständig von sog. "freien" Eisen(III)oxiden gebildet werden und letztere das Produkt der Ausfällung und Akkumulation von Eisen(III)oxiden im aeroben Oszillationsbereich des Grundwassers sind, **ist die Anreicherung von Arsen in diesen Böden das Ergebnis einer semiterrestrischen Bodenentwicklung und somit pedogenetischen Ursprungs**.

Einflussfaktoren für diese Art der Bodenbelastung sind im Wesentlichen der Grundwasserflurabstand und dessen Schwankungsamplitude, die oberflächennahe Textur, der Humusgehalt sowie hohe Gehalte an Eisen(II)ionen und gelösten Arsenspezies im Grundwasser.

\*Dr. Peter Reinirkens ([www.isb-reinirkens.de](http://www.isb-reinirkens.de))

\*Dr. Birgit Hütter ([www.geographie.ruhr-uni-bochum.de](http://www.geographie.ruhr-uni-bochum.de))

**Literatur**

*Fiege, K. (1950):* Die Raseneisenerze Schleswig-Holsteins. (= Jahrbuch der Mineralogischen, Geologischen und Paläontologischen Gesellschaft), S. 219-237, Stuttgart

*Peronne, O. (2003):* Pedogene Arsenanreicherungen in grundwasserbeeinflussten Böden in der Heubachniederung (Kreis Recklinghausen),- unveröffentlichte Diplomarbeit an der Ruhr-Universität Bochum

*Pierce, M. L. & Moore, C. B. (1981):* Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron oxide. Water Research Vol. 16, S. 1247-1253

*Schröder, D. (1979):* Bodenentwicklung in spätpleistozänen und holozänen Hochflutlehmen des Niederrheins. Hohe Landwirtschaftliche Fakultät der Friedrich-Wilhelms Universität Bonn

*Seith, R. & Jekel, M. (1999):* Aufbereitung arsenhaltiger Rohwässer zu Trinkwasser.- In: Rosenberg, F. & Röhling, H.-G. (Hrsg.): Arsen in der Geosphäre (= Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Heft 6), S. 55-66, Wiesbaden

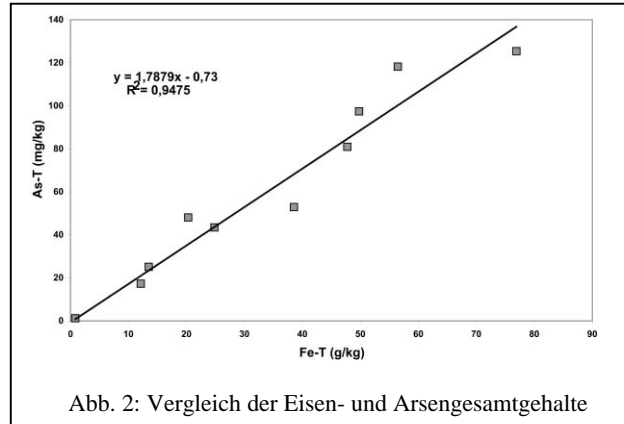


Abb. 2: Vergleich der Eisen- und Arsengesamtgehalte

Tab. 2: Korrelation der Arsengesamtgehalte mit verschiedenen Eisenfraktionen (p < 0.01)

	Fe-T	Fe-O	Fe-D
As-T	0,97	0,77	0,96
Signifikanz (2-tailed)	0	0,01	0
N	10	10	10

Anmerkung: In Abb. 2 und Tab. 2 sind die Daten aus zwei Transekten enthalten.

Tab. 1: Analysedaten der Bodenproben des Transekts

Standort	Probe	Horizont	Tiefe (cm)	pH (CaCl <sub>2</sub> )	Humusgehalt (Massen-%)	Fe-T (g/kg)	Fe-O (g/kg)	Fe-D (g/kg)	As-T (mg/kg)
TRS 1+2	TRSP 1	L/Of/Oh	12-0	n.b.	52,3	7,5	0,9	7,6	5,2
TRS 1+2	TRSP 2	Ahe	0-12	2,7	12,7	0,8	0,1	1,1	1,2
TRS 3	TRSP 3	(Go)-Aeh	0-9	4,1	16,5	13,5	10,4	18,2	25,1
TRS 4	TRSP 4	Gso-Ah	0-16	5,4	18,0	76,9	45,3	89,7	125,4
TRS 5	TRSP 5	Go-Ah	0-8	4,2	10,4	56,5	15,1	66,3	118,2
TRS 6	TRSP 6	Go-Ah	0-8	4,2	14,3	49,8	16,0	60,0	97,4
TRS 7	TRSP 7	(Go)-Aeh	0-9	3,6	12,6	12,1	3,3	14,9	17,3

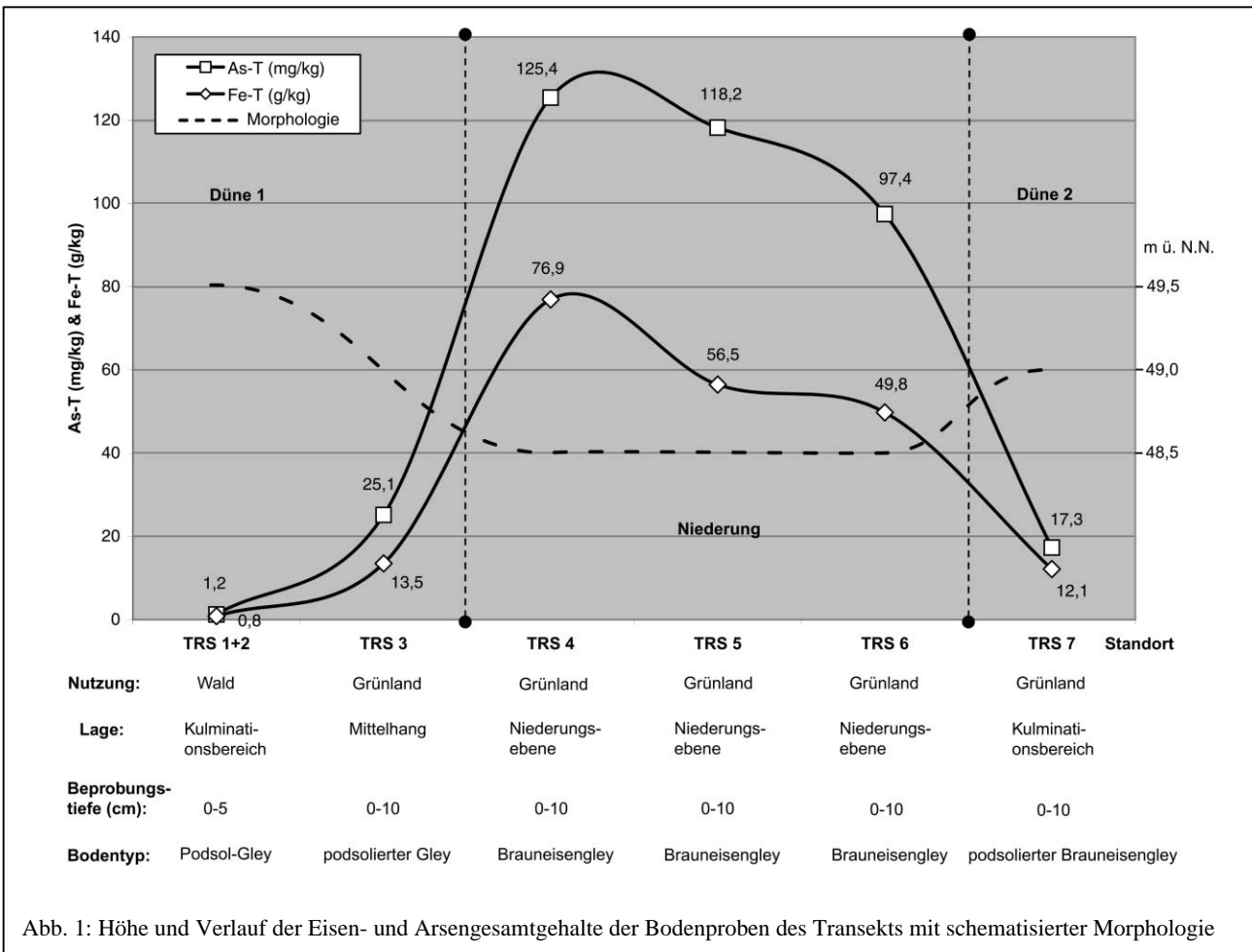


Abb. 1: Höhe und Verlauf der Eisen- und Arsengesamtgehalte der Bodenproben des Transekts mit schematisierter Morphologie