

Ermittlung der Schwermetallmobilität im Boden

JULIUS BOR & JOHANNES KRZYZANOWSKI

Kurzfassung: Am Beispiel einiger Sandböden aus Rheinland-Pfalz wird die Ermittlung der Schwermetallmobilität in Abhängigkeit vom Gehalt an organischer Substanz und vom pH-Wert erläutert. Die Mobilität kann mittels Tabelle geschätzt oder anhand von Regressionsgleichungen berechnet werden. Darüber hinaus wird das Ausmaß der potentiellen Auswaschung der Schwermetalle aus dem Bodenbildungsbereich quantifiziert.

Abstract: For the example of some sand soils from Rheinland-Pfalz the determination of the heavy metal mobility depending on the content of organic matter and the pH-value is described. The mobility can be estimated by means of a table or calculated by regression equations. Beyond that the extent of the potential leaching of heavy metals out of the soil profile is quantified.

1. Einleitung

Die Gehalte an Schwermetallen im Boden werden vom Ausgangsmaterial geprägt, die Verteilung innerhalb des Profils sowie deren Mobilität werden von der Pedogenese, u. a. durch pH-Wert, Redoxpotential und aktive Huminstoffe stark beeinflusst. Die Elemente Cu, Pb, Zn sowie Cd zeigen hohe Affinität zur organischen Substanz. Die Stabilität der Metall-Humus-Komplexe nimmt im pH-Bereich von 3,5 – 5,3 in der Reihenfolge Cu > Pb > Zn > Cd ab.

Je nach Gehalt an organischer Substanz können diese Elemente im Bereich der Bodenbildung im Vergleich zum Ausgangsmaterial angereichert werden. Cu und Zn werden auch an Sesquioxiden sowie besonders Zn an Tonmineralen gebunden. Ni bevorzugt Bindungen mit Fe-, Co mit Fe- und insbesondere mit Mn-Oxiden (BOR 1984). Die Umweltrelevanz der Schwermetalle im Boden wird, abgesehen von der Gesamtmenge, in erster Linie durch ihre Mobilität bestimmt. Die mobilisierbaren Schwermetallfraktionen sind für die Pflanzenverfügbarkeit und damit für den Biokreislauf von großer Bedeutung. Auch eine mögliche Grundwassergefährdung bei Verlagerung in die Tiefe läßt sich dadurch beurteilen.

2. Material und Methoden

Untersucht wurden mehrere Profile verschiedener Bodentypen wie Braunerden, Parabraunerden, Podsole und Übergänge aus sandigen Substraten der Pfälzer, Bitburg-Trierer und Nahe-Mulde, des Hunsrücks und des Rheintals. Die bodenchemischen Untersuchungen wurden wie folgt durchgeführt:

- Bodenreaktion: elektrometrisch in 0,01 M CaCl₂ nach DIN 19684, Teil 1,
- Organische Substanz: spektral-photometrisch in chromschwefelsaurem Reaktionsgemisch nach HARRE (1968). Der C-Gehalt der organischen Substanz wurde mit 58% angenommen,
- Säurelösliche organische Verbindungen („mobile“ Fulvosäuren): in einem 0,1 M H₂SO₄-Extrakt,
- Fraktionierung der Huminstoffe in 0,1 M NaOH,
- Gesamtgehalte an Schwermetallen (Pb, Cd, Cu, Zn, Co, Ni, Mn): mittels Absorptionsspektrometer (AAS) in HF-/HClO₄-Aufschluß bei Einwaagen von 1 g/100 ml,
- Mobilgehalte an Schwermetallen: in aufeinanderfolgenden Extraktionen mit 0,05 M ÄDTA und 0,2 M oxalsaurem Ammoniumoxalat bei Einwaagen von 20 g/200 ml, Messung mit AAS.

Die Bodenarten wurden nach dem Bodenartendiagramm der Geologischen Landesämter der Bundesrepublik Deutschland ermittelt (Bodenkundliche Kartieranleitung 1982). Die Korngrößenzusammensetzung wurde nach der Pipettenmethode von KÖHN (DIN 19683, Teil 1 und 2) bestimmt. Die Umrechnung auf volumenbezogene Einheiten erfolgte mit Hilfe des Raumgewichts und der Horizontmächtigkeit. Die statistische Auswertung wurde mittels Regressionsanalysen durchgeführt. Die ÄDTA- bzw. oxalatlöslichen Schwermetallanteile als abhängige Variable wurden in % vom Gesamtgehalt umgerechnet, um die substratbedingten Gehaltsunterschiede auszuschalten. Als unabhängige Bodenparameter wurde das Verhältnis aus organischer Substanz in Gew.-% und pH-Wert (org. Subst/pH) bzw. der pH-Wert herangezogen.

3. Ergebnisse

Über die austauschbaren Anteile hinaus, extrahiert ÄDTA, wie aus den engen Korrelationskoeffizienten zu entnehmen ist (Tab. 1), hauptsächlich organisch gebundene Formen; dabei spielt die hohe Komplexierungsenergie der ÄDTA eine Rolle.

Tab. 1: Beziehung zwischen den ÄDTA-extrahierten Schwermetallanteilen und den NaOH-löslichen Huminstoffen in Podsolen aus Buntsandstein (Anzahl der Proben N = 43).

Element	Fulvosäuren		Huminsäuren		a
	b ₁	r ₁	b ₂	r ₂	
Pb	1,20	0,52 ⁺⁺⁺	4,36	0,70 ⁺⁺⁺	0,28
Zn	0,06	0,50 ⁺⁺⁺	7,85	0,76 ⁺⁺⁺	1,10
Cu	0,45	0,52 ⁺⁺⁺	0,14	0,47 ⁺⁺	0,25
Cd	0,004	0,36 ⁺	0,058	0,53 ⁺⁺⁺	0,055
Ni	0,075	0,39 ⁺⁺	0,087	0,44 ⁺⁺	0,22
Co	0,100	0,30 ⁺	0,000	0,12 ^{n.g.}	0,13

+ bis ⁺⁺⁺ = signifikant bis sehr hoch signifikant

n.g. = nicht gesichert

b₁, b₂ = Regressionskoeffizienten, die angeben um wieviel sich im Durchschnitt der Anteil an dem jeweiligen Element ändert, wenn die Fulvosäuren bzw. die Huminsäuren um je eine Einheit (% C) zunehmen

r₁, r₂ = Korrelationskoeffizienten, die den Grad der Beziehung anzeigen

a = Konstante, die auf die Höhe des Einflusses anderer, in die Berechnung nicht einbezogener Faktoren hindeutet

Die Oxalsäure-Ammoniumoxalat-Lösung extrahiert, wie bekannt, die Fe-Oxide und, es ist anzunehmen, auch die daran gebundenen Spurenelemente. Die Höhe der spezifischen Austauschkapazität der Huminstoffe sowie die Bindungsstärke für Schwermetalle, d. h. die Stabilität der organo-mineralischen Komplexe sind pH-abhängig. Deshalb wurden bei der Ermittlung der Schwermetallmobilität beide bodenchemischen Parameter berücksichtigt. Einen Überblick über die Mobilisierung der Schwermetalle in Abhängigkeit von Gehalt an organischer Substanz und pH-Wert in den untersuchten Sandböden gibt Abb. 1. Wie aus dem Nomogramm zu entnehmen ist, beeinflußt der Parameter organische Substanz/pH die Mobilität am stärksten bei Zn, gefolgt von Cd und Pb. Mit steigender Affinität zu anderen Liganden, wie z. B. Sesquioxiden bei Cu und insbesondere Co und Ni, nimmt der Einfluß der Huminstoffe auf die Mobilität ab. Die Korrelationskoeffizienten in Tab. 2 deuten auf den sehr hoch signifikanten Zusammenhang zwischen den ÄDTA-löslichen Anteilen und dem Verhältnis organische Substanz/pH hin. Mit Ausnahme von Co gilt dies auch für die Beziehung zwischen den oxalatlöslichen Schwermetallanteilen und dem pH-Wert (Tab. 3). Das oxidisch gebundene Co kann in einem breiteren pH-Bereich mobilisiert werden als es z. B. für Ni oder Cu der Fall ist. Dies ist, wie eine Auswertung durch Ausgleichsrechnung bestätigt, auf die höhere Affinität des Co zum Mn als zum Fe zurückzuführen (BOR 1984). Für Ni dagegen wird eine engere Beziehung zu den Fe-Oxiden festgestellt. Etwa 22% vom durchschnittlichen Gesamtgehalt an Ni in den untersuchten Böden werden mit Eisen verlagert, bei Cu sind es etwa 30%.

Die Mobilität der Fe-Oxide – abgesehen von den organisch gebundenen Fraktionen – nimmt oberhalb des pH-Werts von 3,5 rapide ab. Entsprechend verhalten sich auch die oxidisch gebundenen Ni- und Cu-Fraktionen. Die Mn-Oxide werden bereits unterhalb von pH-Werten um 6,2 zunehmend mobil. Der ÄDTA-lösliche Anteil des organisch gebundenen Kupfers beträgt für die Podsole aus Buntsandstein etwa 39% und wird zu 70% von den Fulvosäuren komplexiert (Tab. 1). Es ist anzunehmen, daß der Rest überwiegend als Cu-Humate immobilisiert wird. Die Pb-Komplexe mit der organischen Substanz sind hier im Durchschnitt zu 42% ÄDTA-löslich, davon werden etwa 84% aus den Pb-Humaten extrahiert. Auch das organisch gebundene Zn wird weitgehend (zu 99%) in die Huminsäuren eingebaut. Diese Komplexe sind aber, je nach dem pH-Bereich, leicht löslich und mit ÄDTA extrahierbar. Das organisch gebundene Cd (Cd_{org}) ist durch ÄDTA vollständig extrahierbar. In den Podsolprofilen aus Buntsandstein ist das Cd_{org} zu 95% an den Huminsäuren komplexiert. Während Ni_{org} zu 62% an Huminsäuren gebunden ist, bildet Co_{org} leicht lösliche Komplexe mit den Fulvosäuren.

Tab. 2: ÄDTA-extrahierte Schwermetallanteile in Sandböden (% vom Gesamtgehalt) in Abhängigkeit vom Gehalt an organischer Substanz und vom pH-Wert ($x = \text{org. Subst/pH}$; Anzahl der Proben $N = 124$).

Regressionsgleichung	Korrelationskoeffizient
$Cu = 13,06 + 8,53 \cdot x - 0,72 \cdot x^2$	0,62 ⁺⁺⁺
$Cd = 10,78 + 10,94 \cdot x - 0,65 \cdot x^2$	0,78 ⁺⁺⁺
$Pb = 8,42 + 9,25 \cdot x + 0,11 \cdot x^2$	0,85 ⁺⁺⁺
$Zn = 5,48 + 21,86 \cdot x - 1,97 \cdot x^2$	0,88 ⁺⁺⁺
$Co = 3,72 + 13,62 \cdot x - 1,65 \cdot x^2$	0,82 ⁺⁺⁺
$Ni = 4,33 + 5,17 \cdot x + 0,03 \cdot x^2$	0,75 ⁺⁺⁺
$Mn = 5,76 + 11,10 \cdot x - 1,53 \cdot x^2$	0,57 ⁺⁺⁺

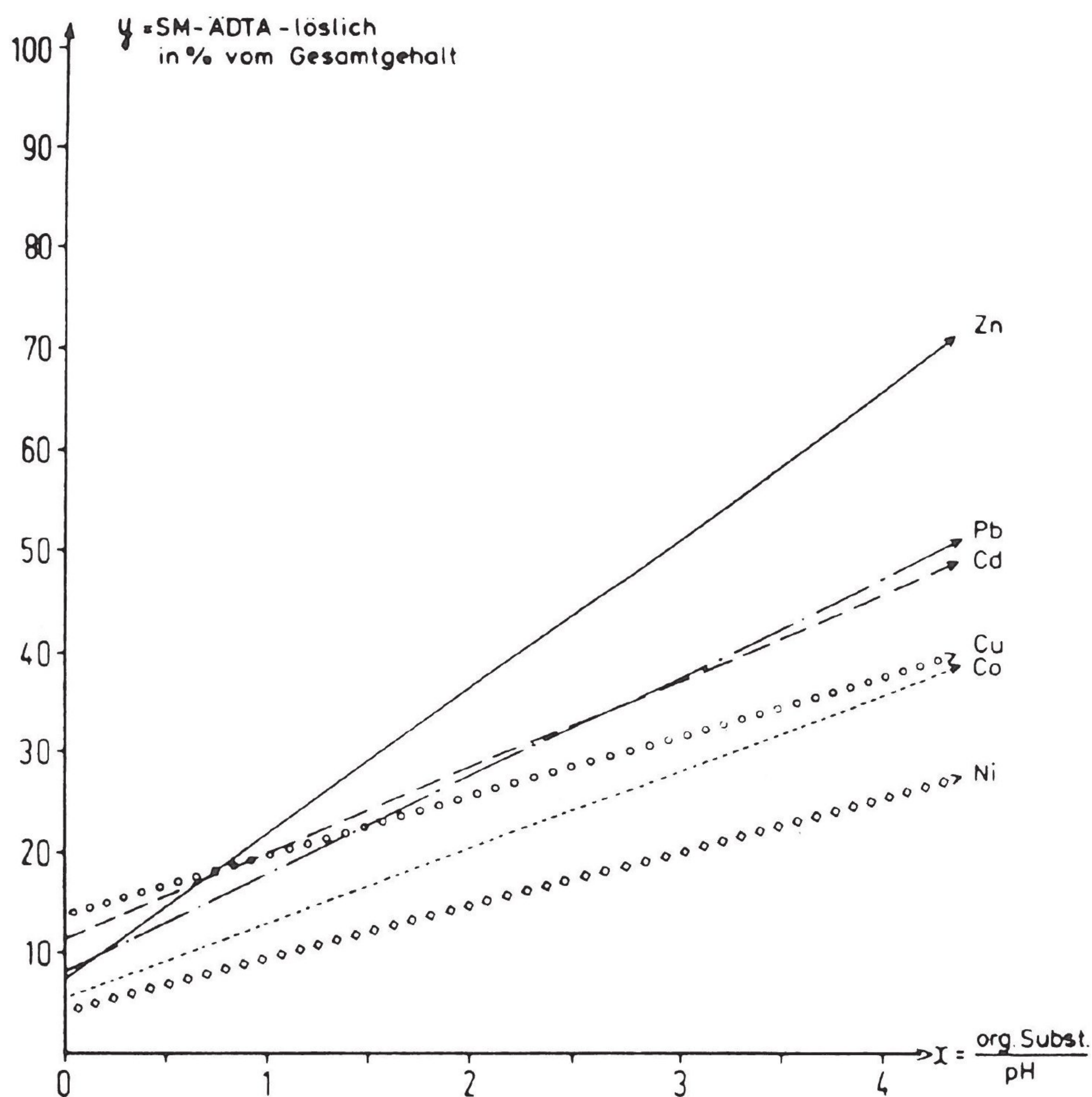
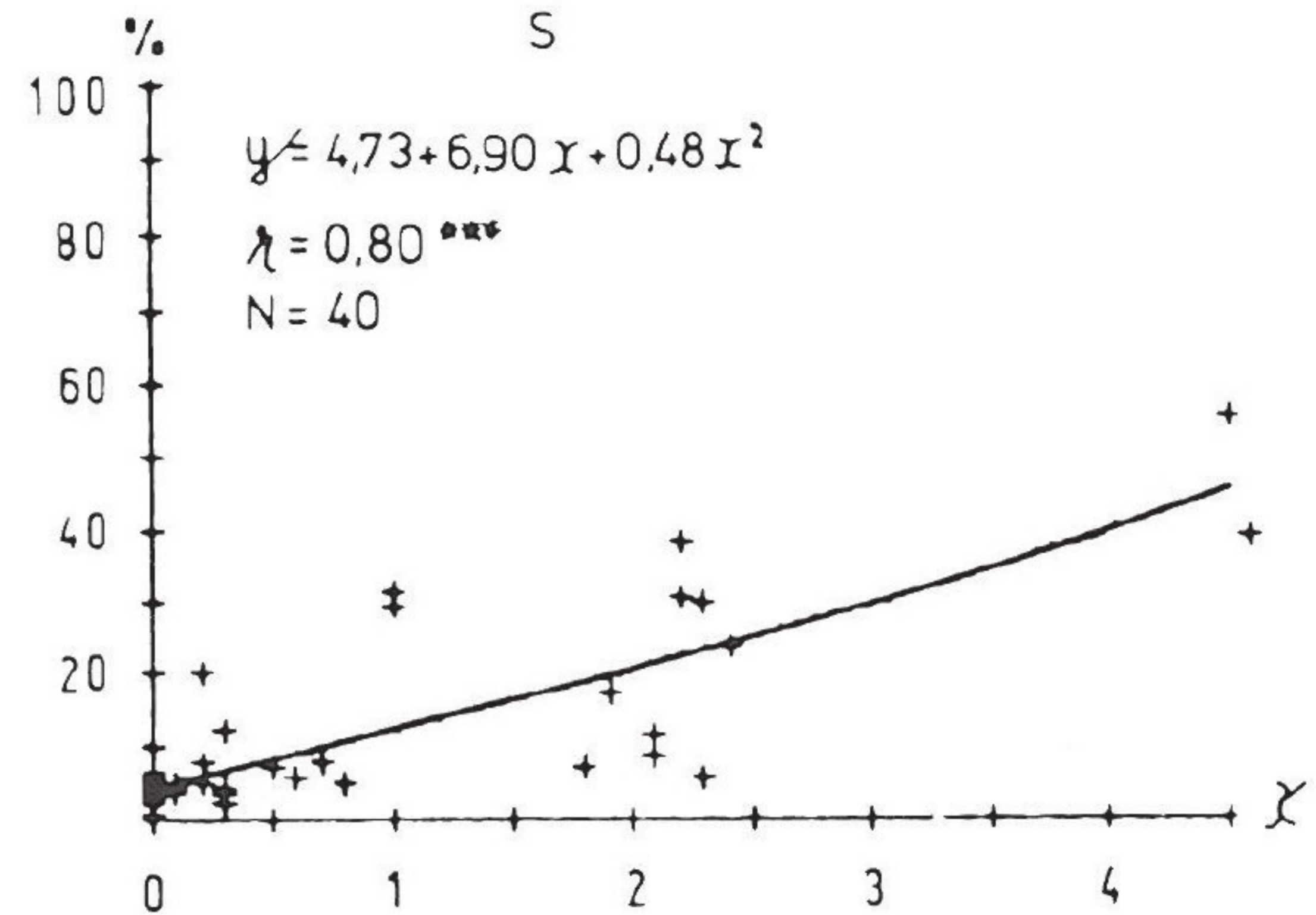
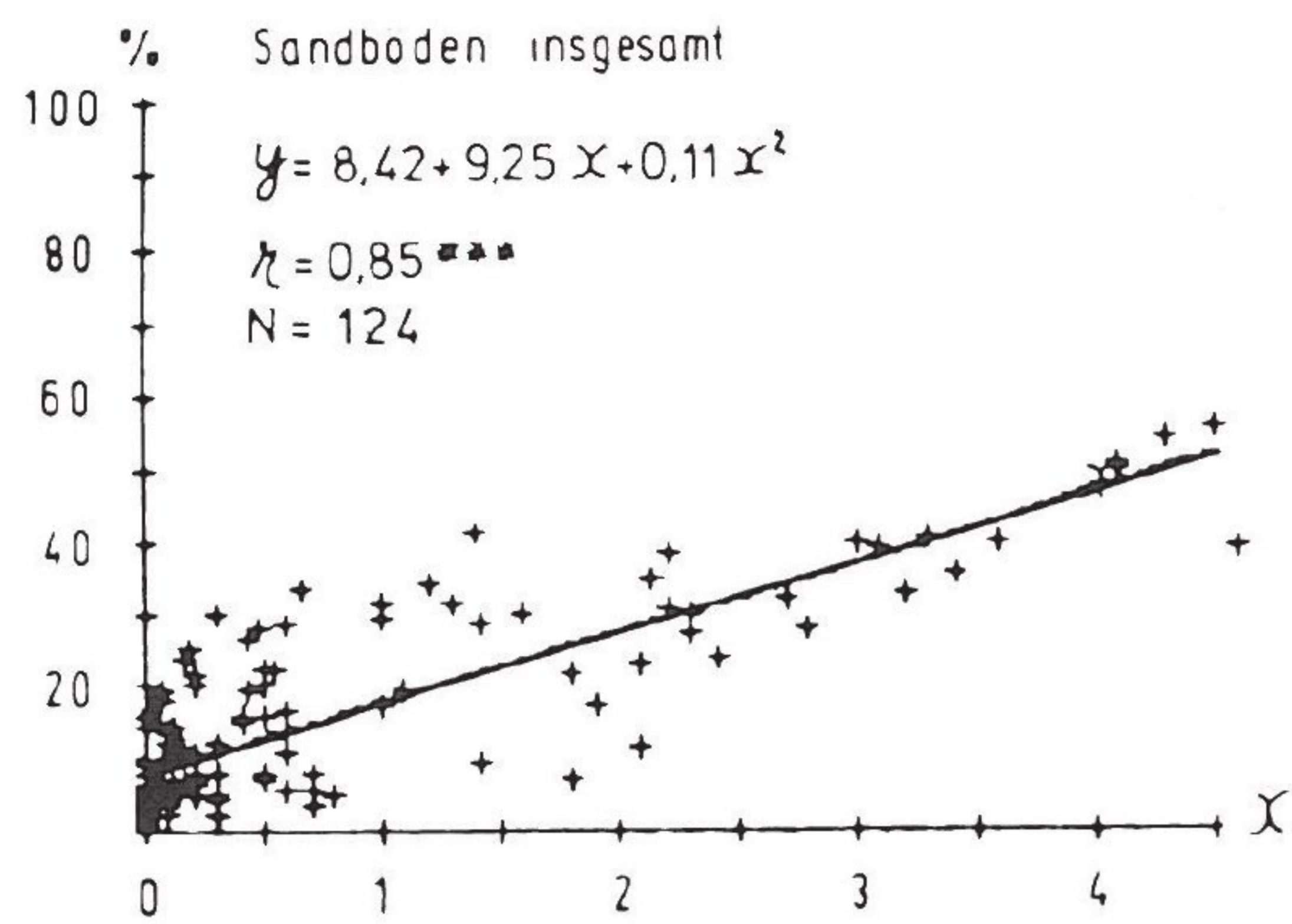


Abb. 1: Die Mobilität der Schwermetalle (SM) in Sandböden in Abhängigkeit vom Gehalt an organischer Substanz und pH-Wert.

Tab. 3: Löslichkeit der oxidisch gebundenen Schwermetalle in Sandböden (extrahierbar mit oxalsaurem NH_4 -Oxalat, in % vom Gesamtgehalt) in Abhängigkeit vom pH-Wert ($x = \text{pH}$; Anzahl der Proben $N = 134$).

Regressionsgleichung	Korrelationskoeffizient
$\text{Ni} = 106,38 - 30,02 \cdot x + 2,31 \cdot x^2$	0,63 ⁺⁺⁺
$\text{Co} = 5,47 + 4,46 \cdot x - 0,49 \cdot x^2$	0,13 ^{n.g.}
$\text{Mn} = 26,26 + 0,40 \cdot x - 0,48 \cdot x^2$	0,51 ⁺⁺⁺
$\text{Cu} = 24,86 - 5,55 \cdot x + 0,32 \cdot x^2$	0,61 ⁺⁺⁺
$\text{Zn} = 30,38 - 6,09 \cdot x + 0,31 \cdot x^2$	0,54 ⁺⁺⁺
$\text{Cd} = 54,06 - 11,24 \cdot x + 0,50 \cdot x^2$	0,60 ⁺⁺⁺
$\text{Pb} = -32,64 + 15,98 \cdot x - 1,34 \cdot x^2$	0,50 ⁺⁺⁺



Pb

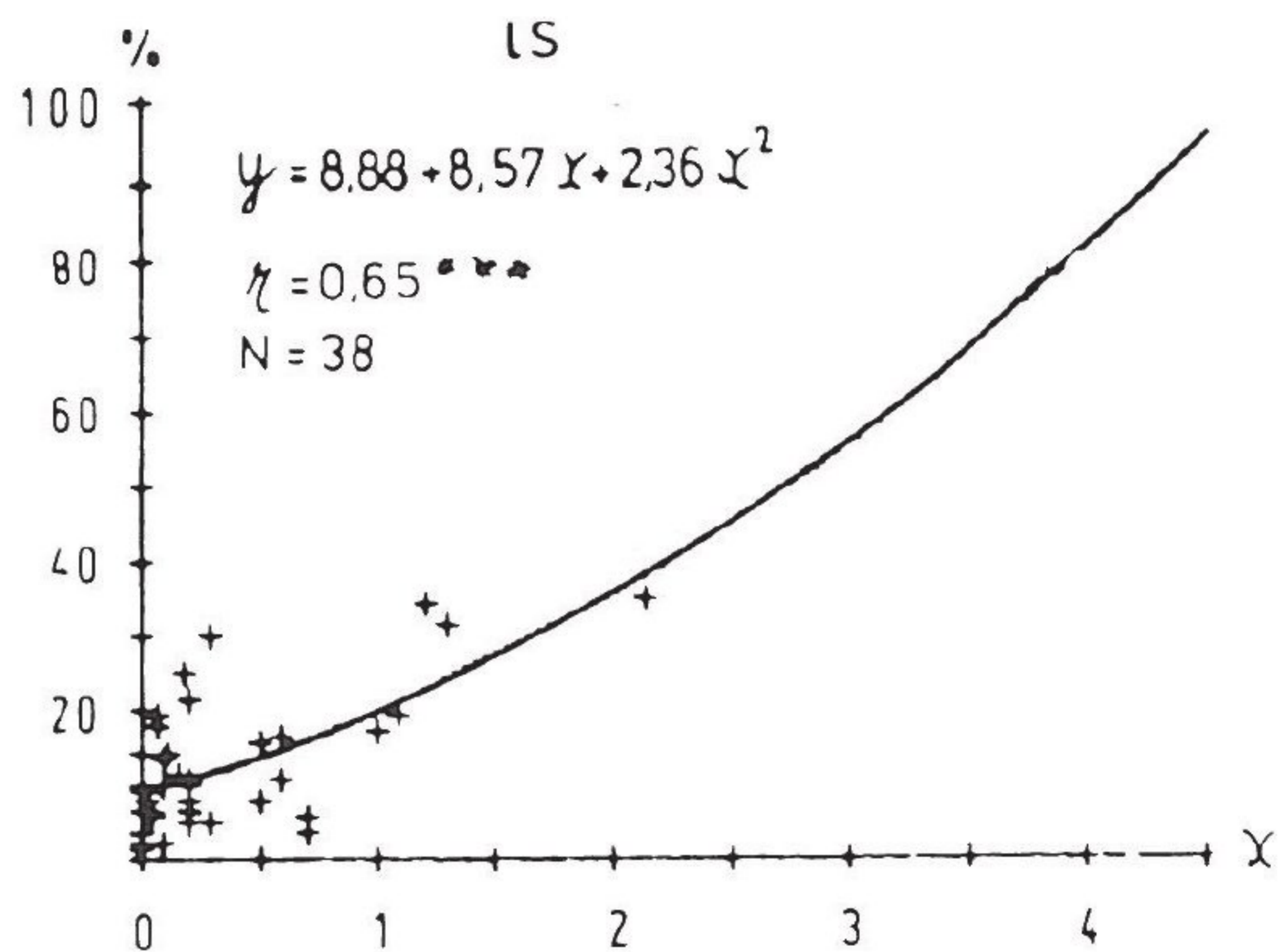
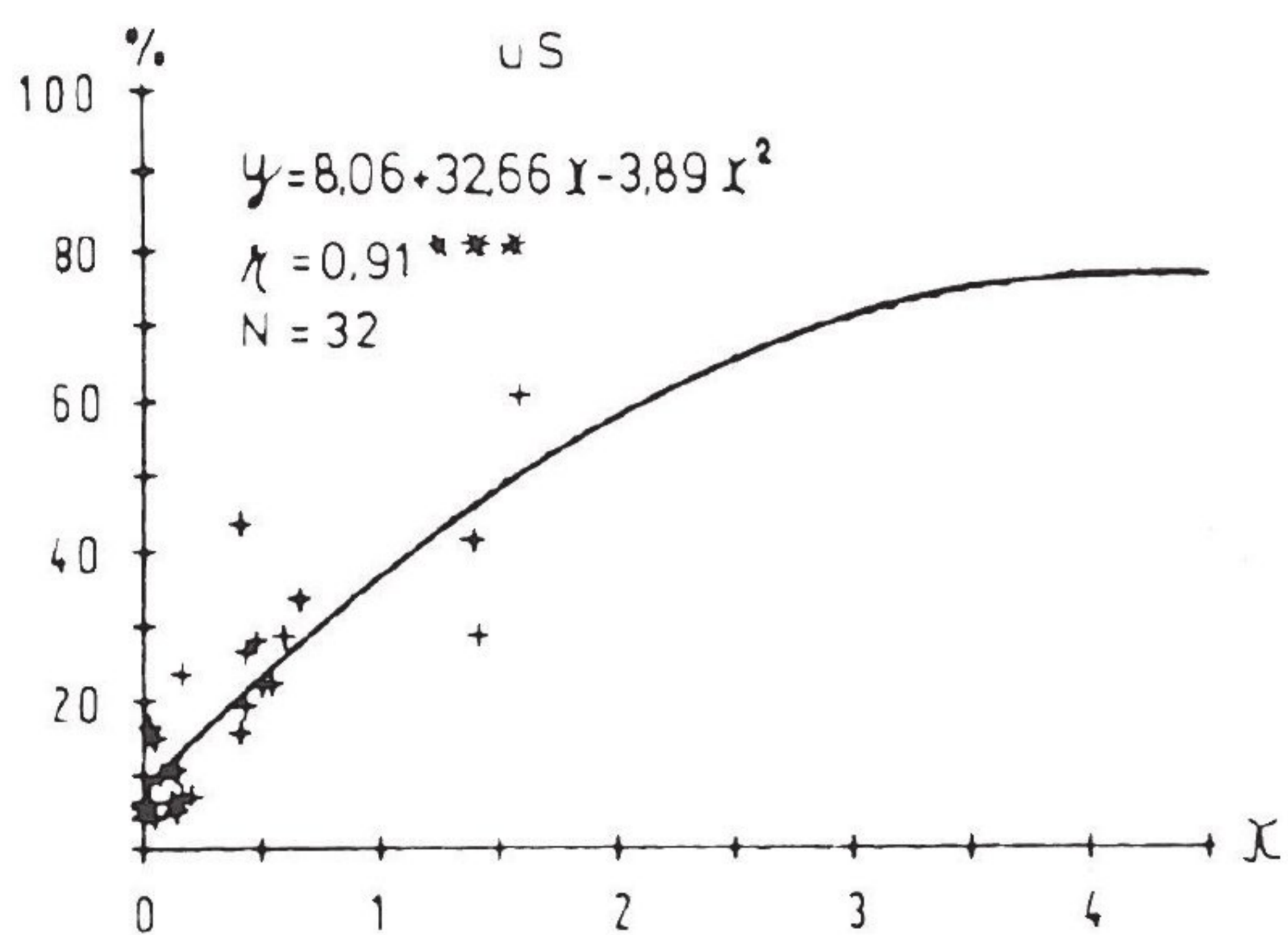
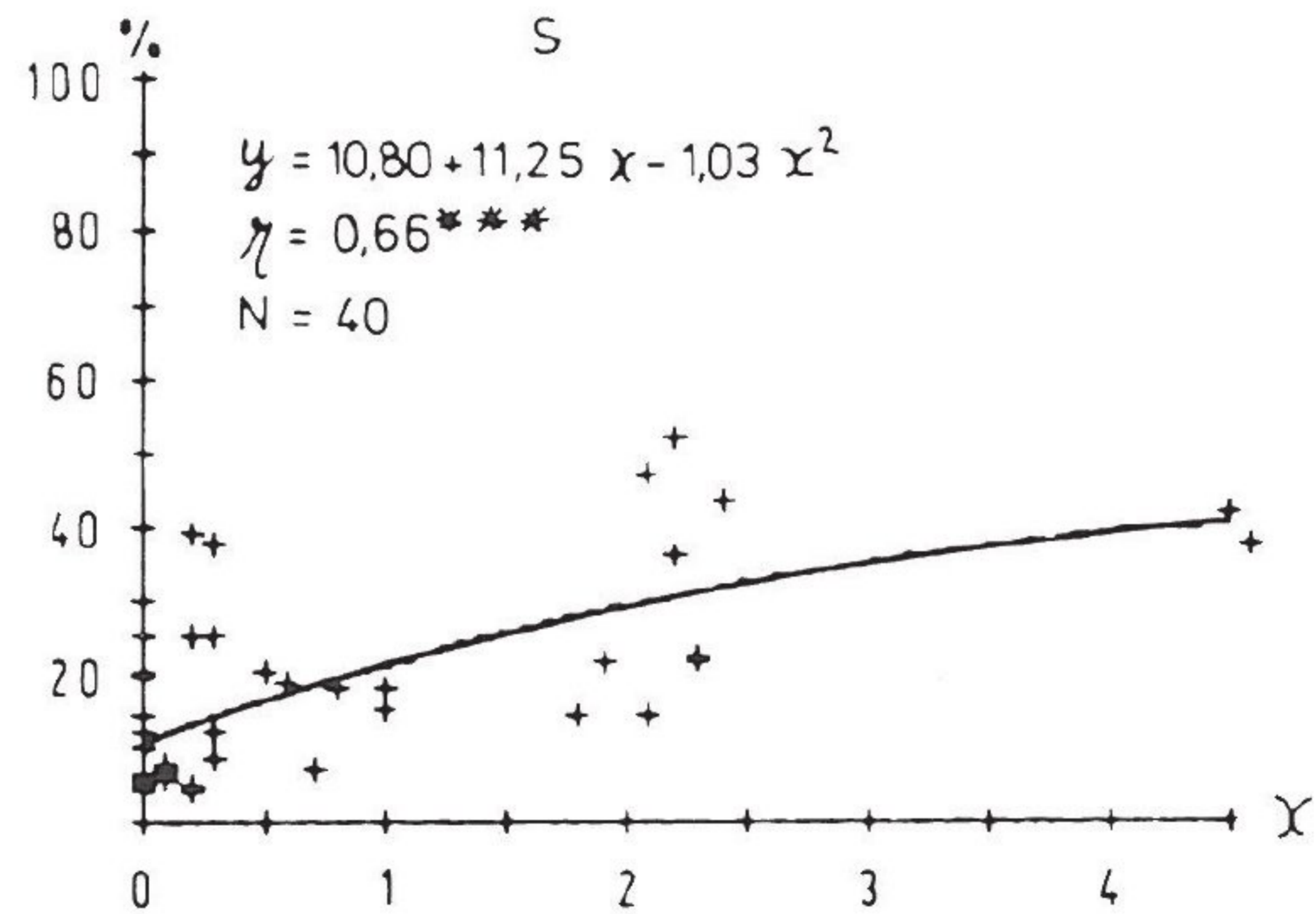
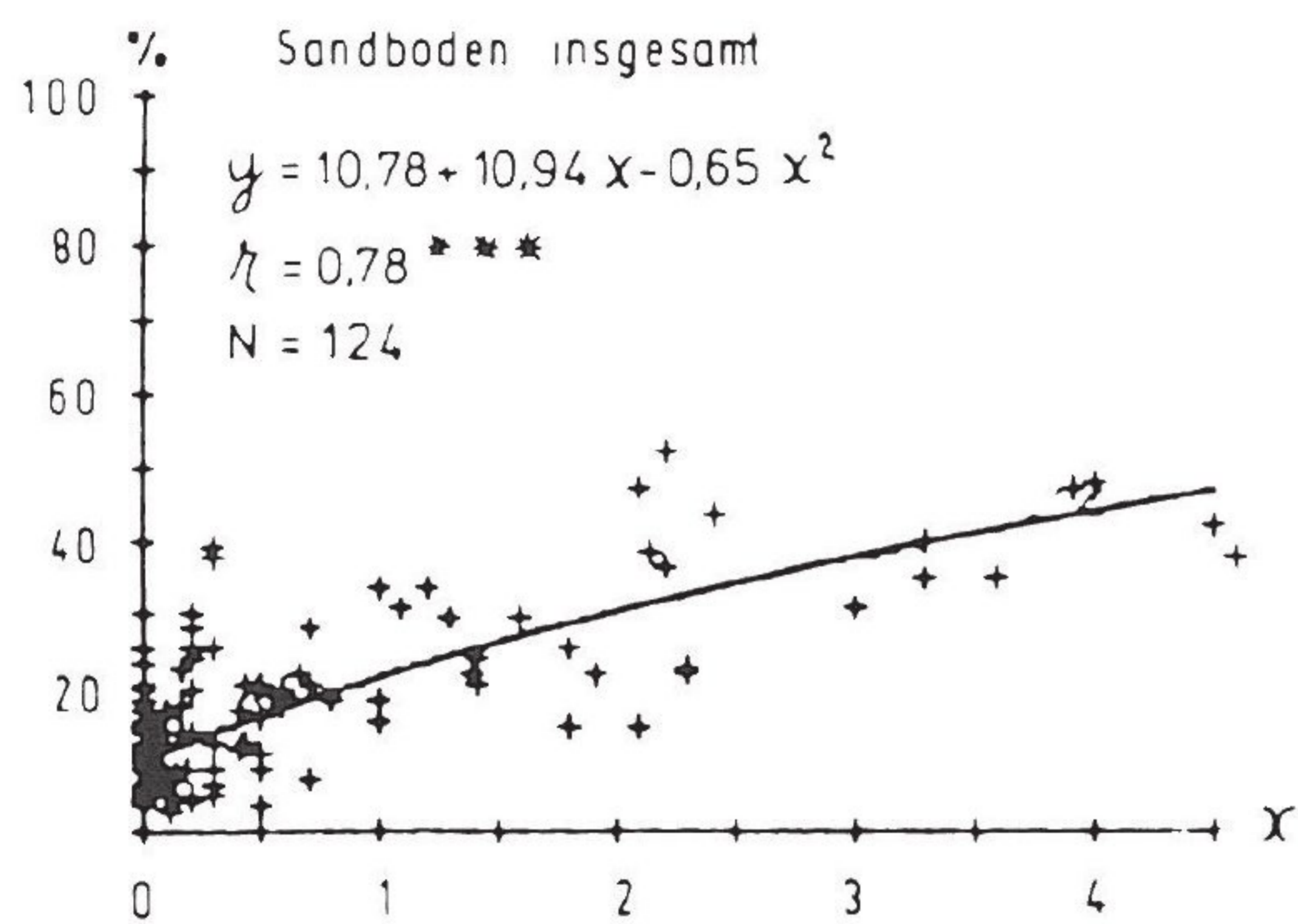


Abb. 2: Die Abhängigkeit der Pb-Mobilität (% von Pb_t) vom Verhältnis organische Substanz/pH.



Cd

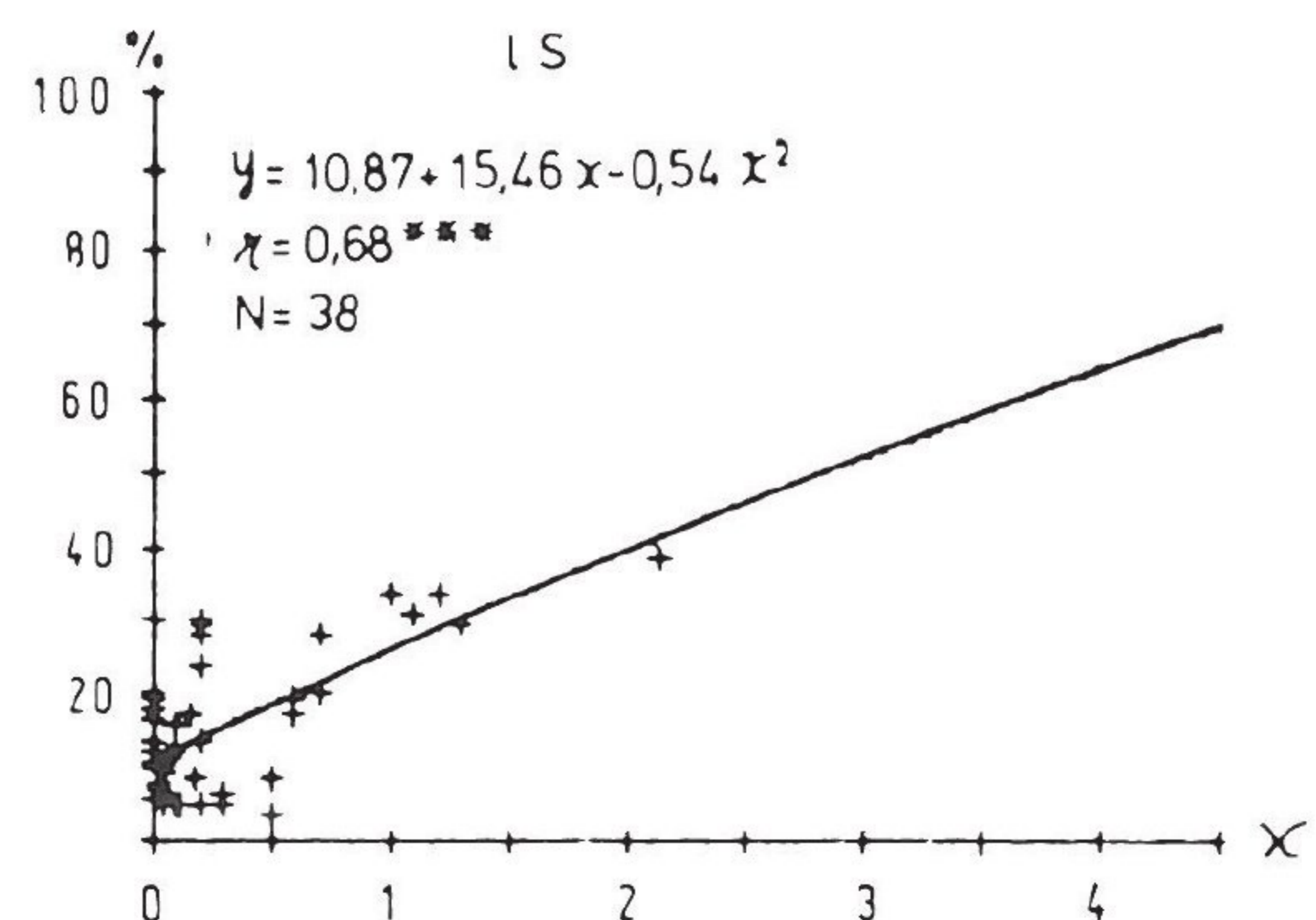
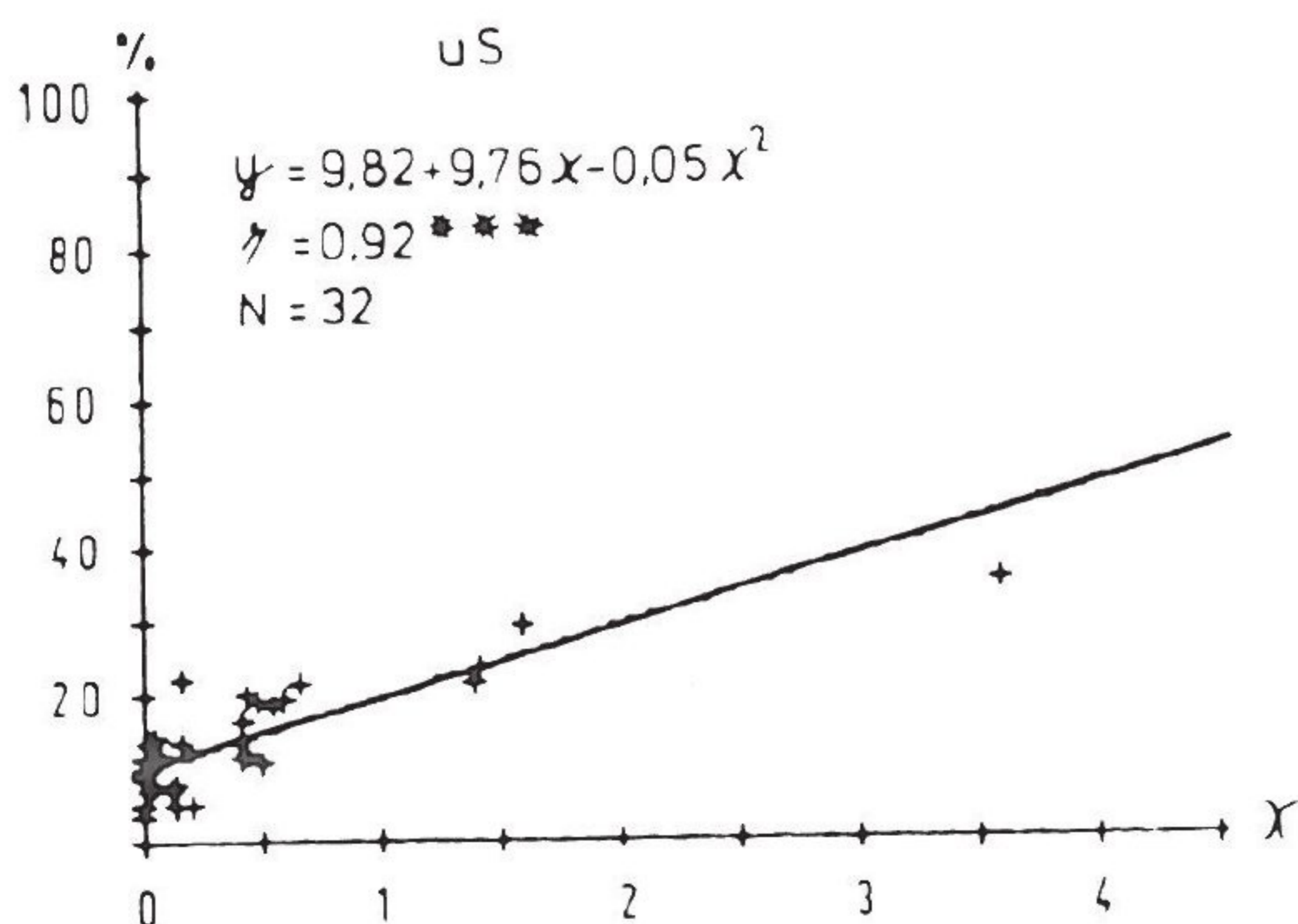


Abb. 3: Die Abhängigkeit der Cd-Mobilität (% von Cd_t) vom Verhältnis organische Substanz/pH.

3.1. Ermittlung der Schwermetallmobilität

Für die Ermittlung der Schwermetallmobilität werden wie hier am Beispiel von anthropogen unbelasteten Sandböden im pH-Bereich von 3-7,5 für jede Bodenartenhauptgruppe (s. Bodenkundliche Kartieranleitung), die algebraischen Beziehungen zwischen den abhängigen Variablen „mobile Anteile in % vom Gesamtgehalt“ und den unabhängigen Merkmalen wie das Verhältnis organische Substanz/pH bzw. dem pH-Wert berechnet. Die Genauigkeit kann erhöht werden, indem man bei ausreichendem Datenmaterial (>100 Wertepaare) diese Gleichungen auch für die jeweiligen Bodenartengruppen berechnet. Der Einfluß der Korngröße auf die Mobilität nimmt in den Sandböden bei allen untersuchten Elementen mit steigendem Feinmaterial zu (Abb. 2-7). Die für jedes Element zu berechnenden Regressionsgleichungen ermöglichen eine schnelle Schätzung der Schwermetallmobilität mittels Tabelle bzw. eine rechnerische Ermittlung der mobilen Anteile in % vom Gesamtgehalt.

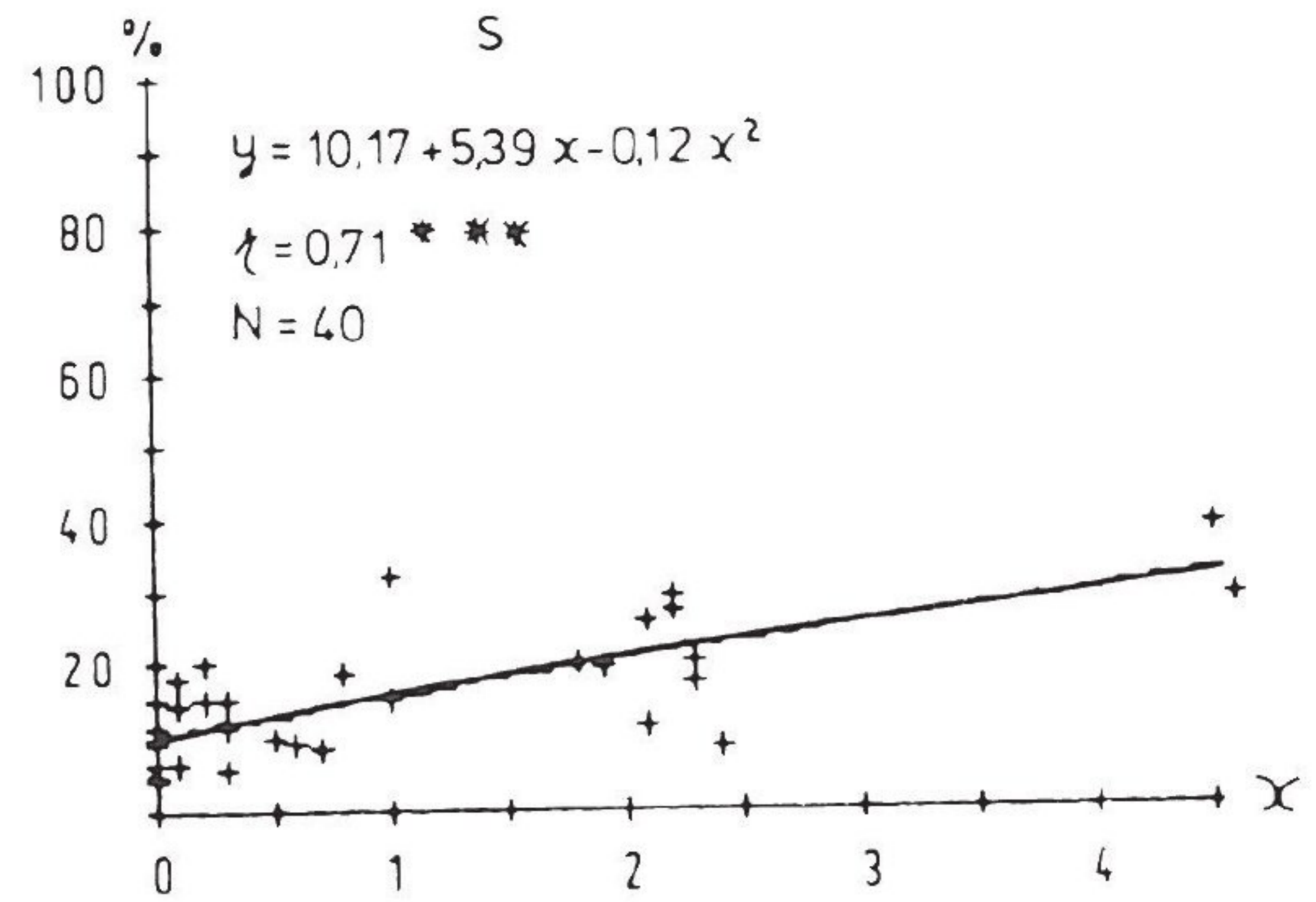
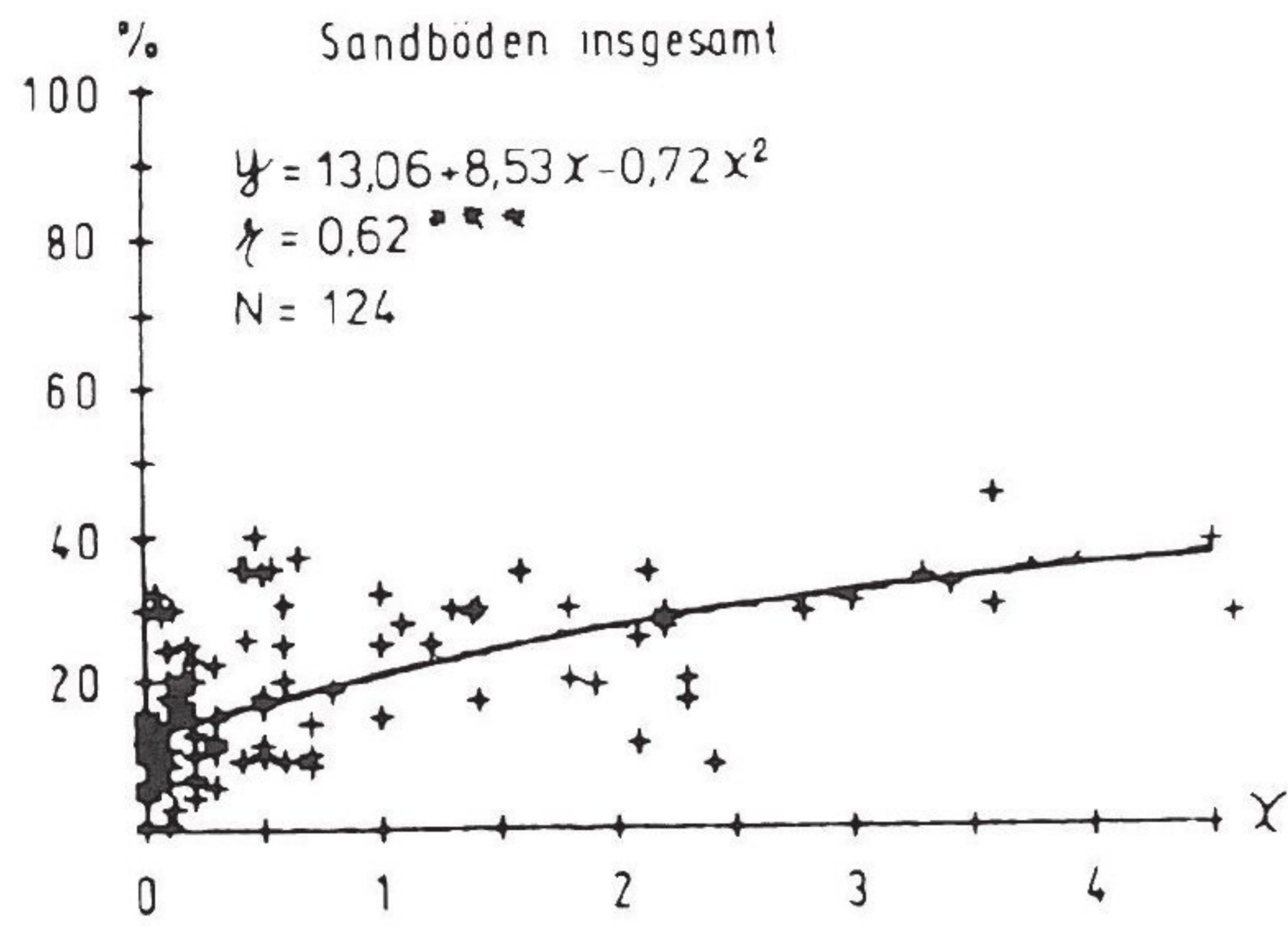
3.1.1. Schätzung der Schwermetallmobilität mittels Tabelle

Das Verhältnis organische Substanz/pH dient zur Ermittlung der ÄDTA-löslichen Anteile in % vom Gesamtgehalt an Schwermetallen. Um die Mobilitätsklasse zu erhalten, werden zu der jeweiligen Wertung von 1 bis 5 Zuschläge addiert, die der Löslichkeit der oxidisch gebundenen Anteile in Abhängigkeit vom pH-Wert entsprechen (Tab. 4-10).

Das anschließende Beispiel soll den Umgang mit den Tabellen verdeutlichen: Bei einem Sandboden mit einem Gehalt an organischer Substanz von 4% und einem pH-Wert von 4, d. h. einem Verhältnis organische Substanz/pH = 1, ergibt sich für Cu eine ÄDTA-Löslichkeit von 10-25% (= 20,87%). Dies entspricht in der Tabelle einer Wertung von 3 (mittel). Außerdem bedingt der pH-Wert eine Lösung der oxidisch gebundenen Anteile in Höhe von weiteren 5-10% (= 7,78%) vom Gesamtgehalt an Cu und erhöht somit die Mobilitätsklasse um eine Stufe. Zu der durch den Parameter organische Substanz/pH ermittelten Wertung wird also ein Zuschlag von 1 addiert, um die Mobilitätsklasse (4 = hoch) für die gegebenen Verhältnisse im Boden (hier 4% organische Substanz; pH 4) zu erhalten.

Tab. 4: Schätzung der Cu-Mobilität in Sandböden.

Mobilitätsklasse	sehr gering	gering	mittel	hoch	sehr hoch
Mobile Anteile [in % von SM _i]	0 – 5	5 – 10	10 – 25	25 – 50	50 – 100
ÄDTA-löslich (x = org. Sub/pH)	–	–	0 – 1,6	1,7 – 6,0	–
Wertung	1	2	3	4	5
Oxalatlöslich (x = pH-Wert)	≥ 5,1	5,0 – 3,4	≤ 3,3	–	–
Zuschläge zur Wertung	0	1	1	–	–



Cu

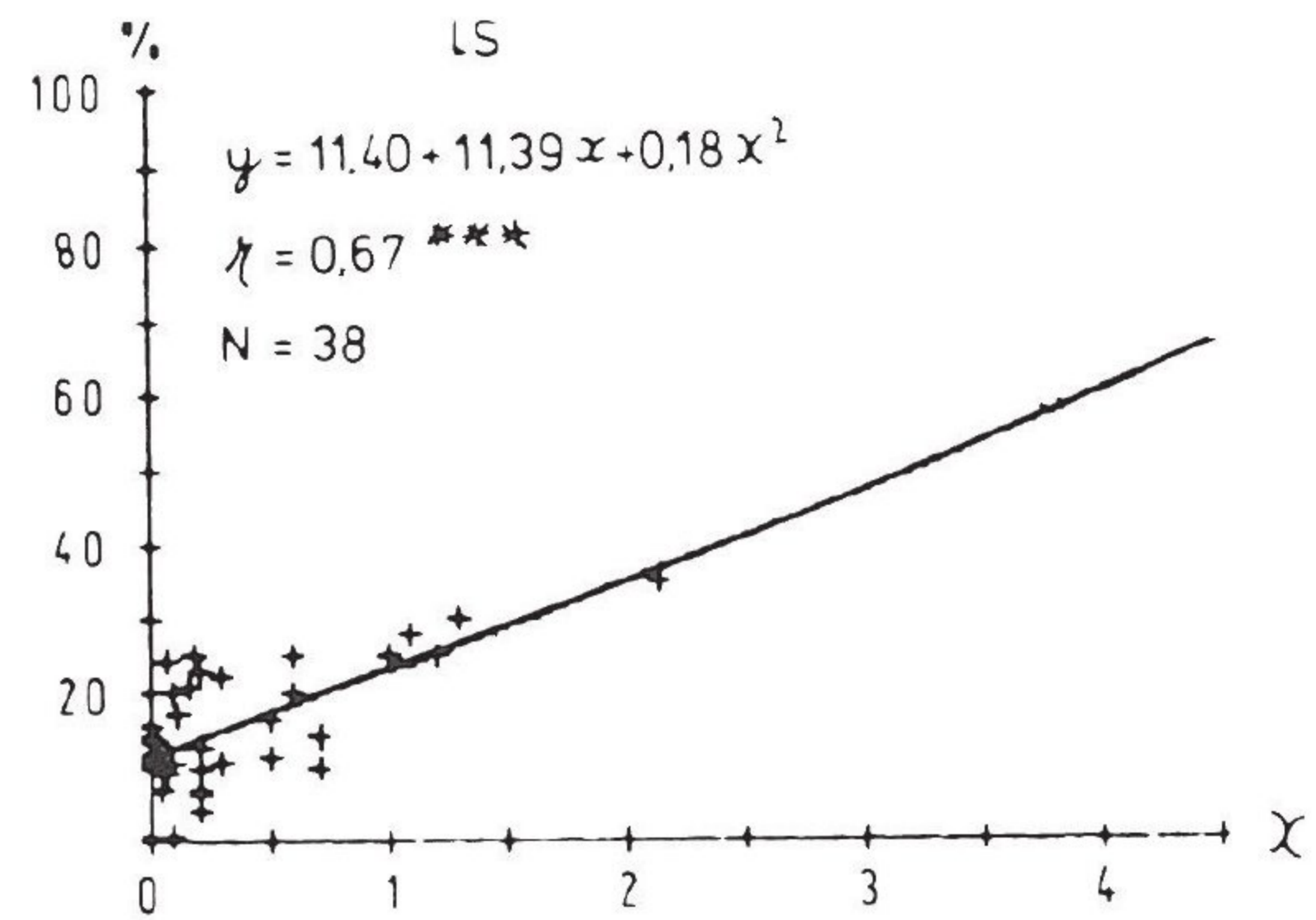
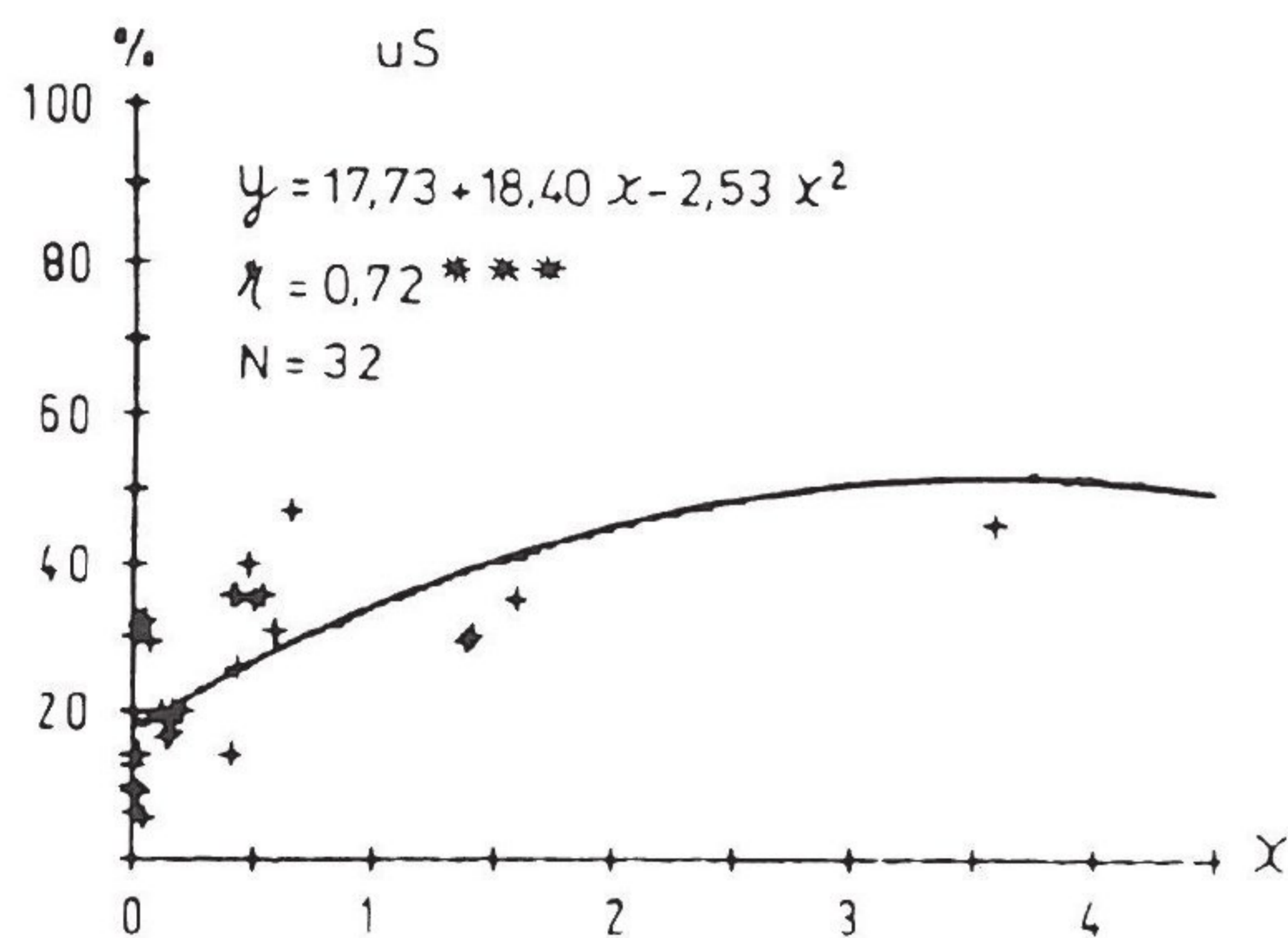
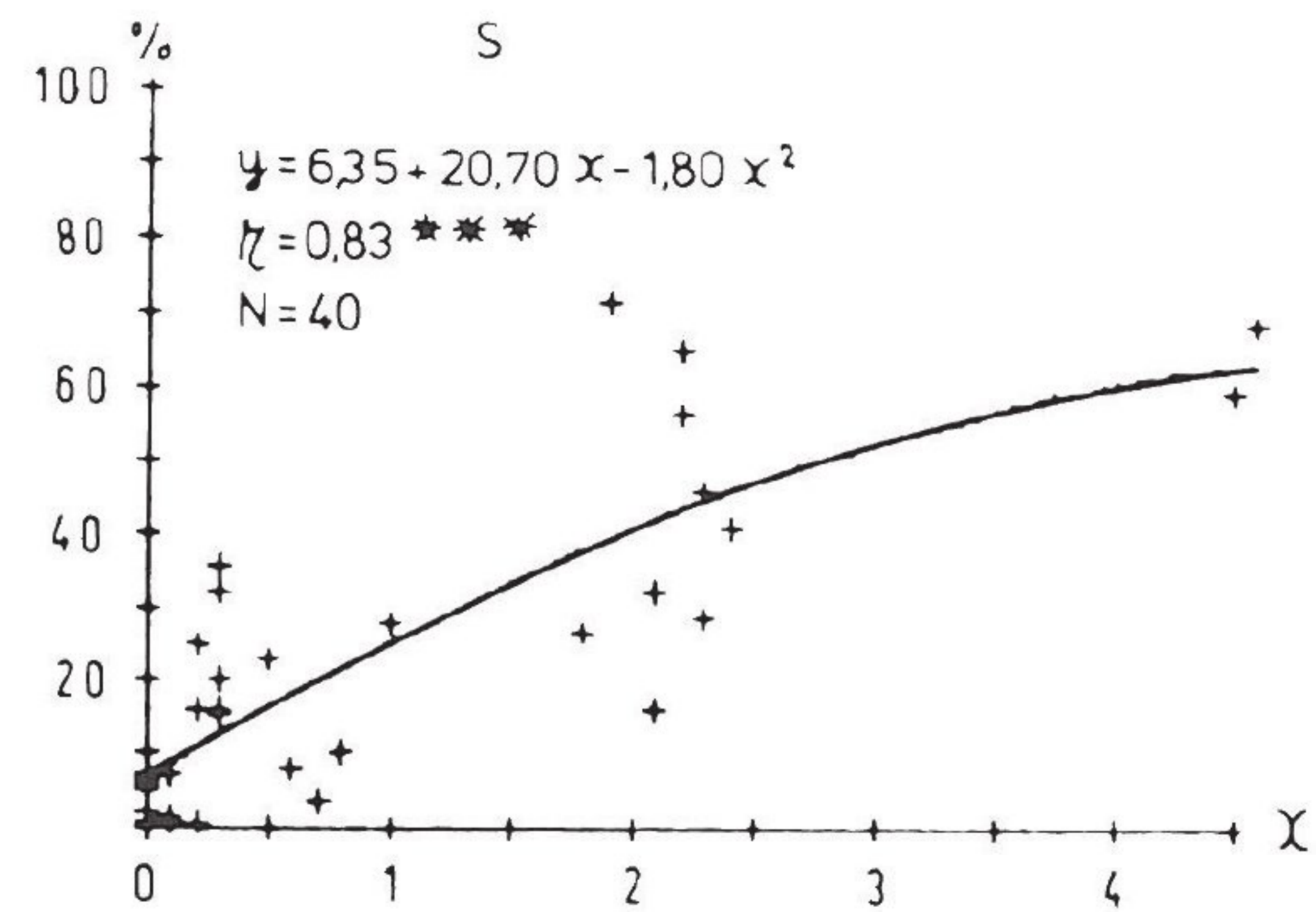
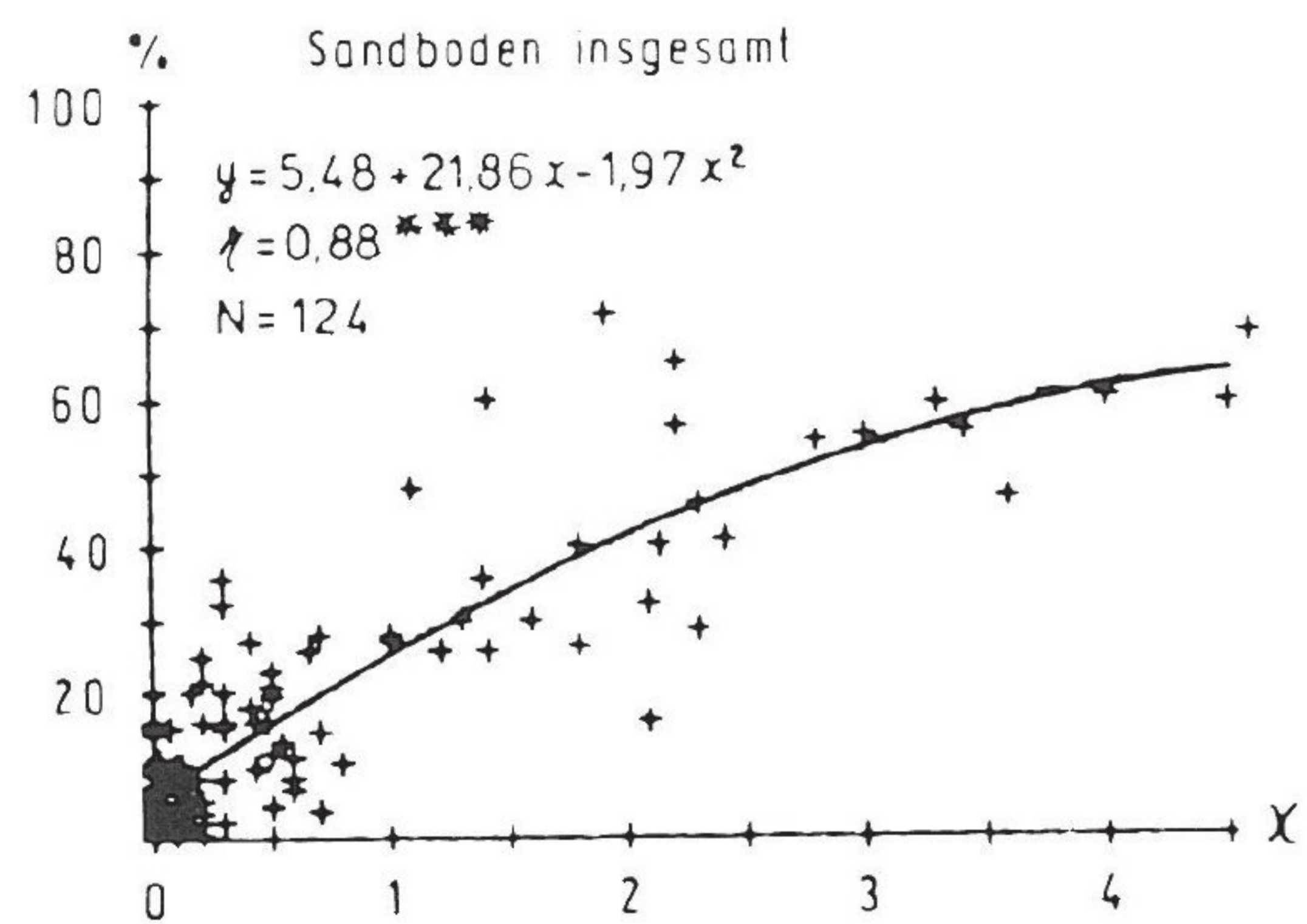


Abb. 4: Die Abhängigkeit der Cu-Mobilität (% von Cu_t) vom Verhältnis organische Substanz/pH.



Zn

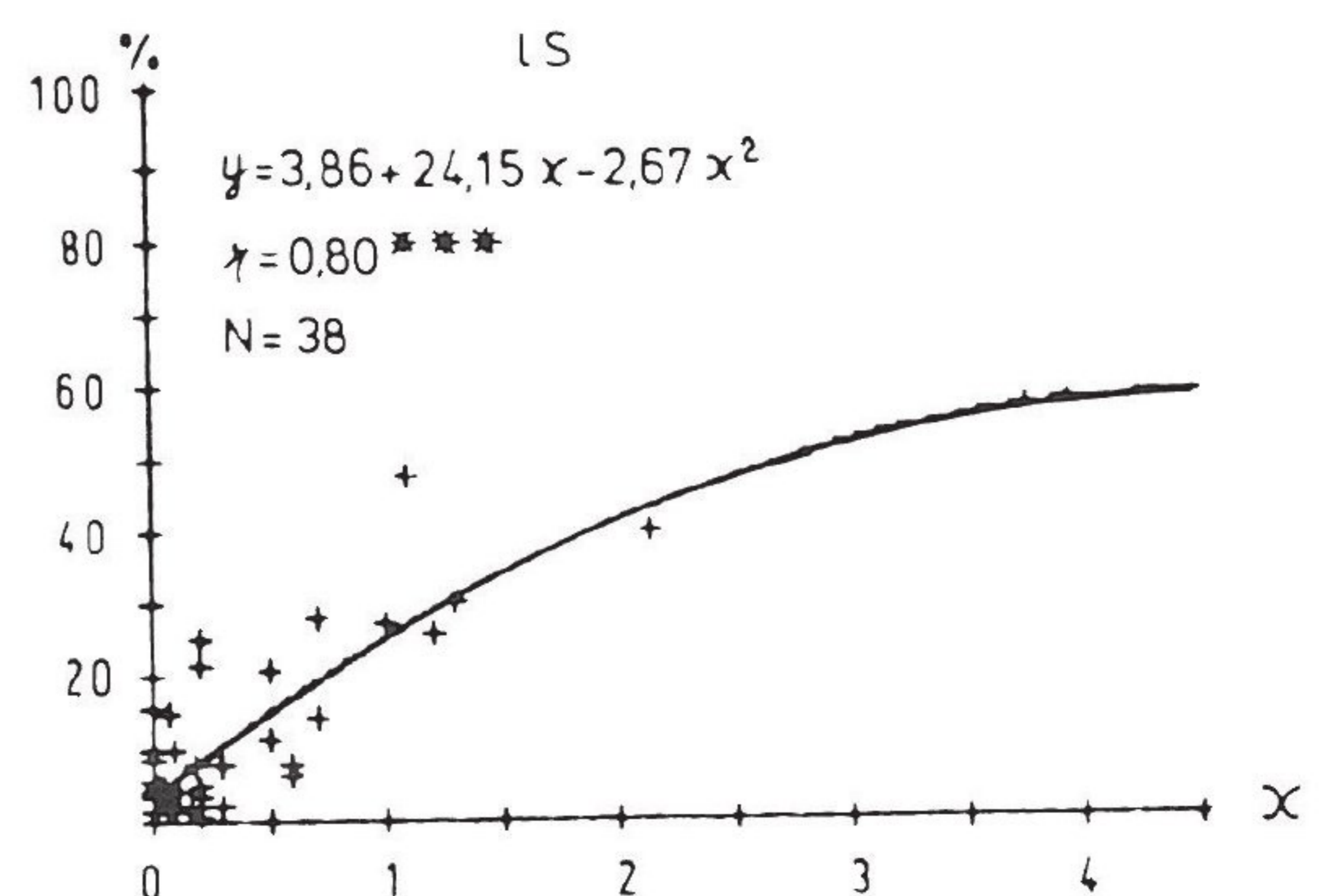
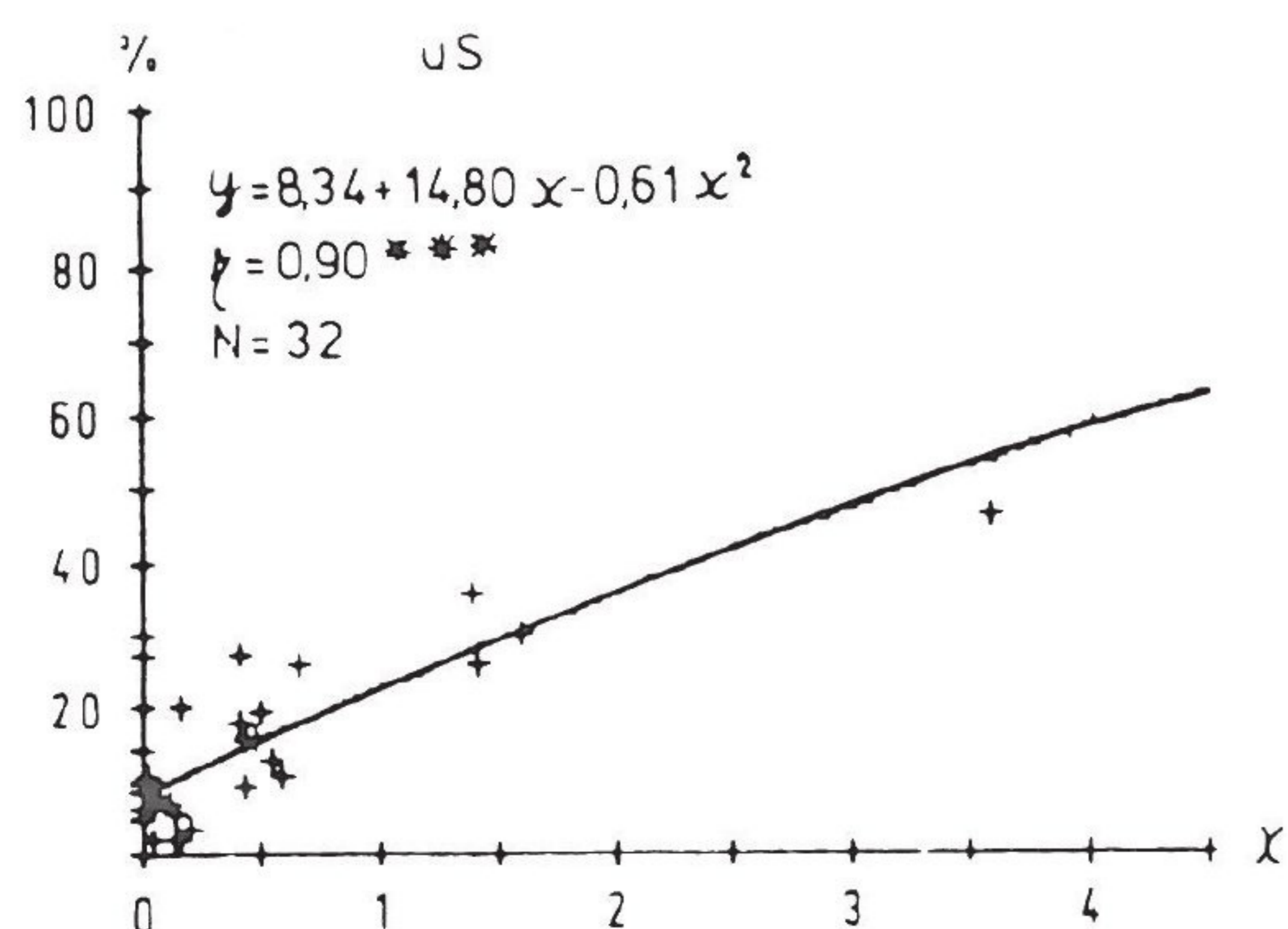


Abb. 5: Die Abhängigkeit der Zn-Mobilität (% von Zn_t) vom Verhältnis organische Substanz/pH.

Tab. 5: Schätzung der Cd-Mobilität in Sandböden.

Mobilitätsklasse	sehr gering	gering	mittel	hoch	sehr hoch
Mobile Anteile [in % von SM_t]	0 – 5	5 – 10	10 – 25	25 – 50	50 – 100
ÄDTA-löslich (x = org. Sub/pH)	–	–	0 – 1,4	1,5 – 5,1	$\geq 5,2$
Wertung	1	2	3	4	5
Oxalatlöslich (x = pH-Wert)	$\geq 6,6$	6,5 – 5,5	5,4 – 3,1	$\leq 3,0$	–
Zuschläge zur Wertung	0	0	1	1	–

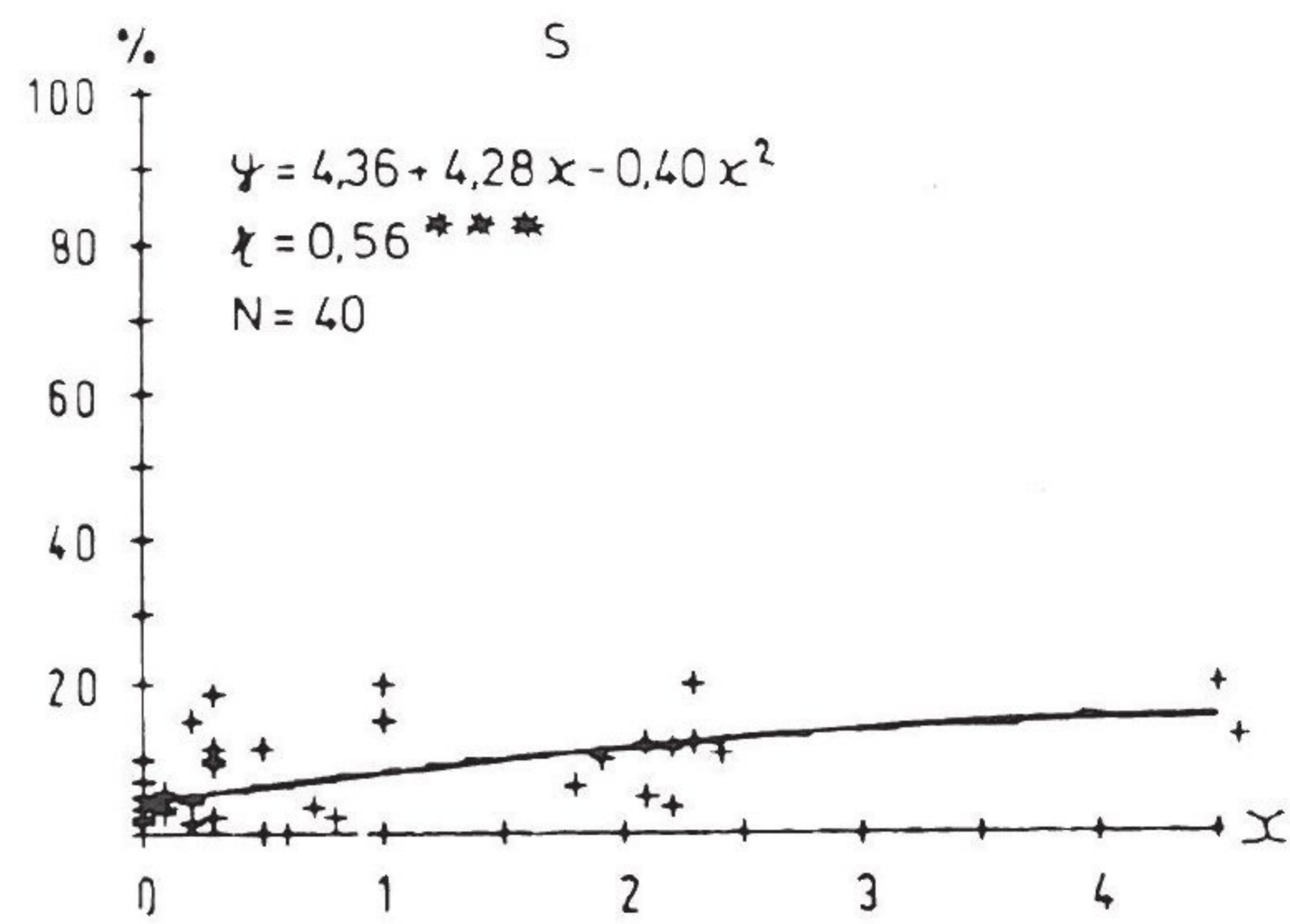
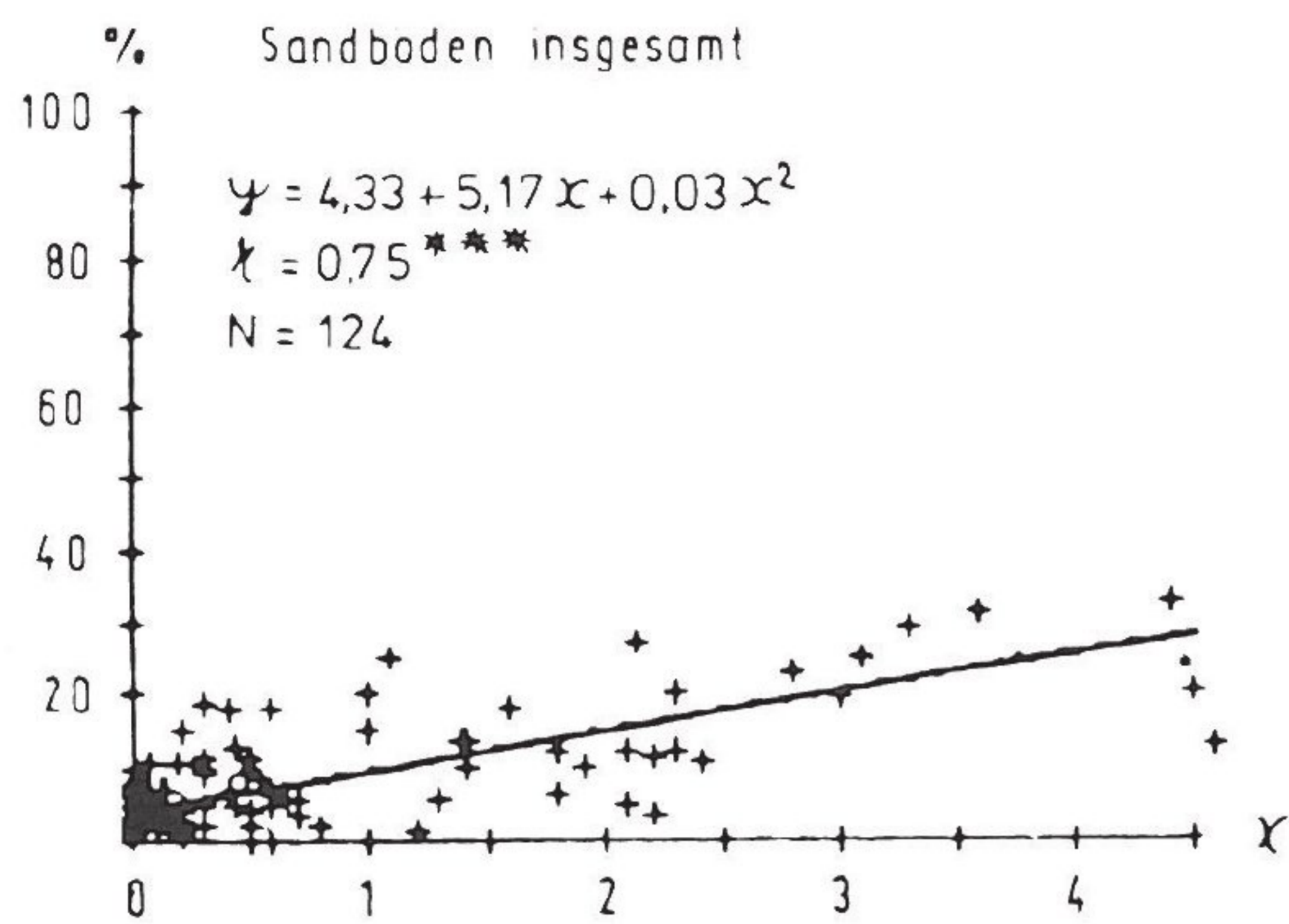
Tab. 6: Schätzung der Pb-Mobilität in Sandböden.

Mobilitätsklasse	sehr gering	gering	mittel	hoch	sehr hoch
Mobile Anteile [in % von SM_t]	0 – 5	5 – 10	10 – 25	25 – 50	50 – 100
ÄDTA-löslich (x = org. Sub/pH)	–	0 – 0,1	0,2 – 1,7	1,8 – 4,2	$\geq 4,3$
Wertung	1	2	3	4	5
Oxalatlöslich (x = pH-Wert) ⁺	–	$\geq 4,0$	4,1 – 7,0	–	–
Zuschläge zur Wertung	–	1	1	–	–

⁺ Unterhalb pH 4 wird die Pb-Mobilität fast ausschließlich durch die Huminstoffe bestimmt. Die oxidisch gebundenen Anteile beteiligen sich geringfügig daran erst im pH-Bereich $\geq 4,1$. Dies ist auf die hohe Affinität des Pb zur organischen Substanz und die pH-Abhängigkeit der Pb-Humate zurückzuführen.

Tab. 7: Schätzung der Zn-Mobilität in Sandböden.

Mobilitätsklasse	sehr gering	gering	mittel	hoch	sehr hoch
Mobile Anteile [in % von SM_t]	0 – 5	5 – 10	10 – 25	25 – 50	50 – 100
ÄDTA-löslich (x = org. Sub/pH)	–	0 – 0,1	0,2 – 0,9	1,0 – 2,6	$\geq 2,7$
Wertung	1	2	3	4	5
Oxalatlöslich (x = pH-Wert)	$\geq 6,1$	6,0 – 4,3	$\leq 4,2$	–	–
Zuschläge zur Wertung	0	1	1	–	–



Ni

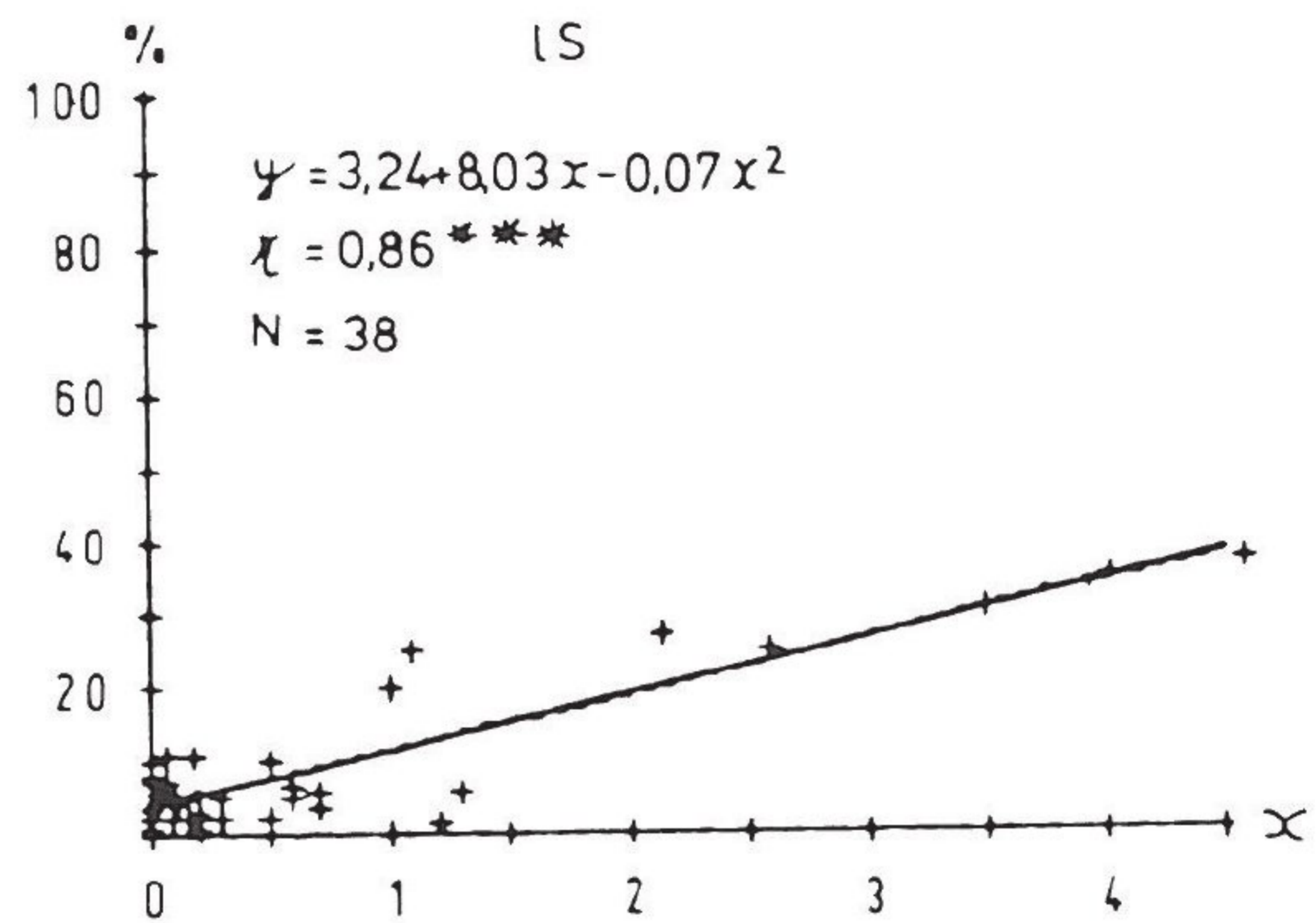
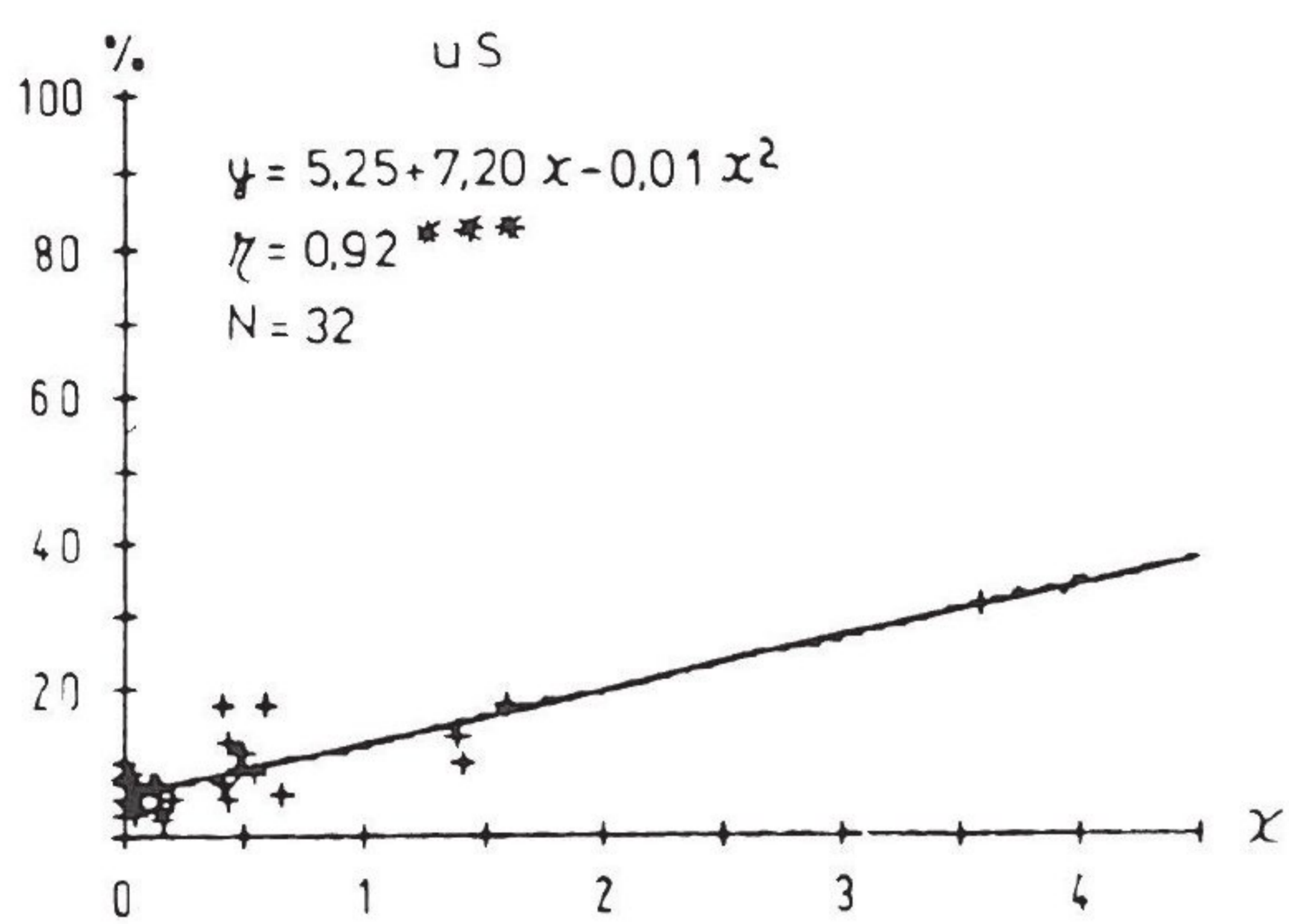
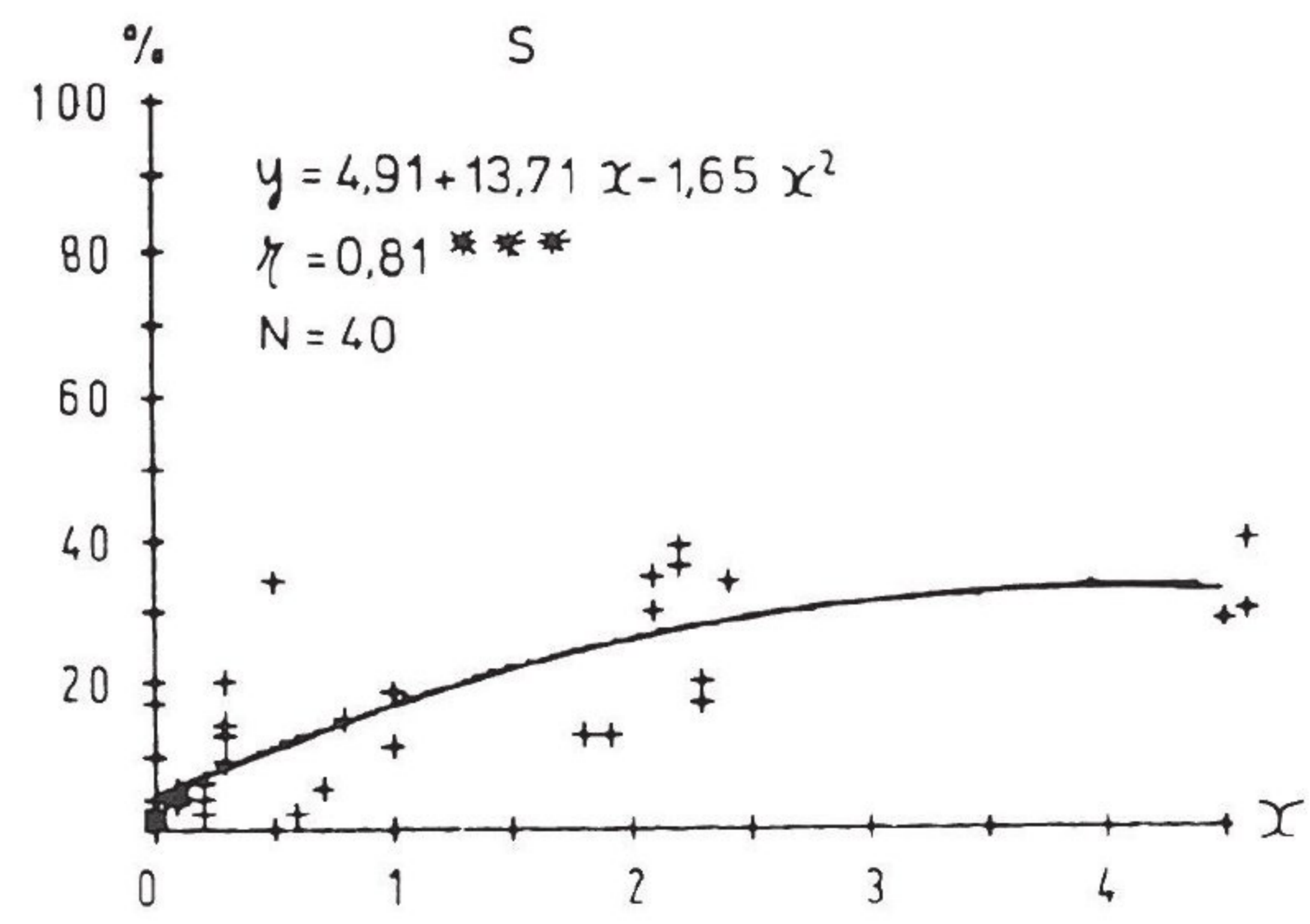
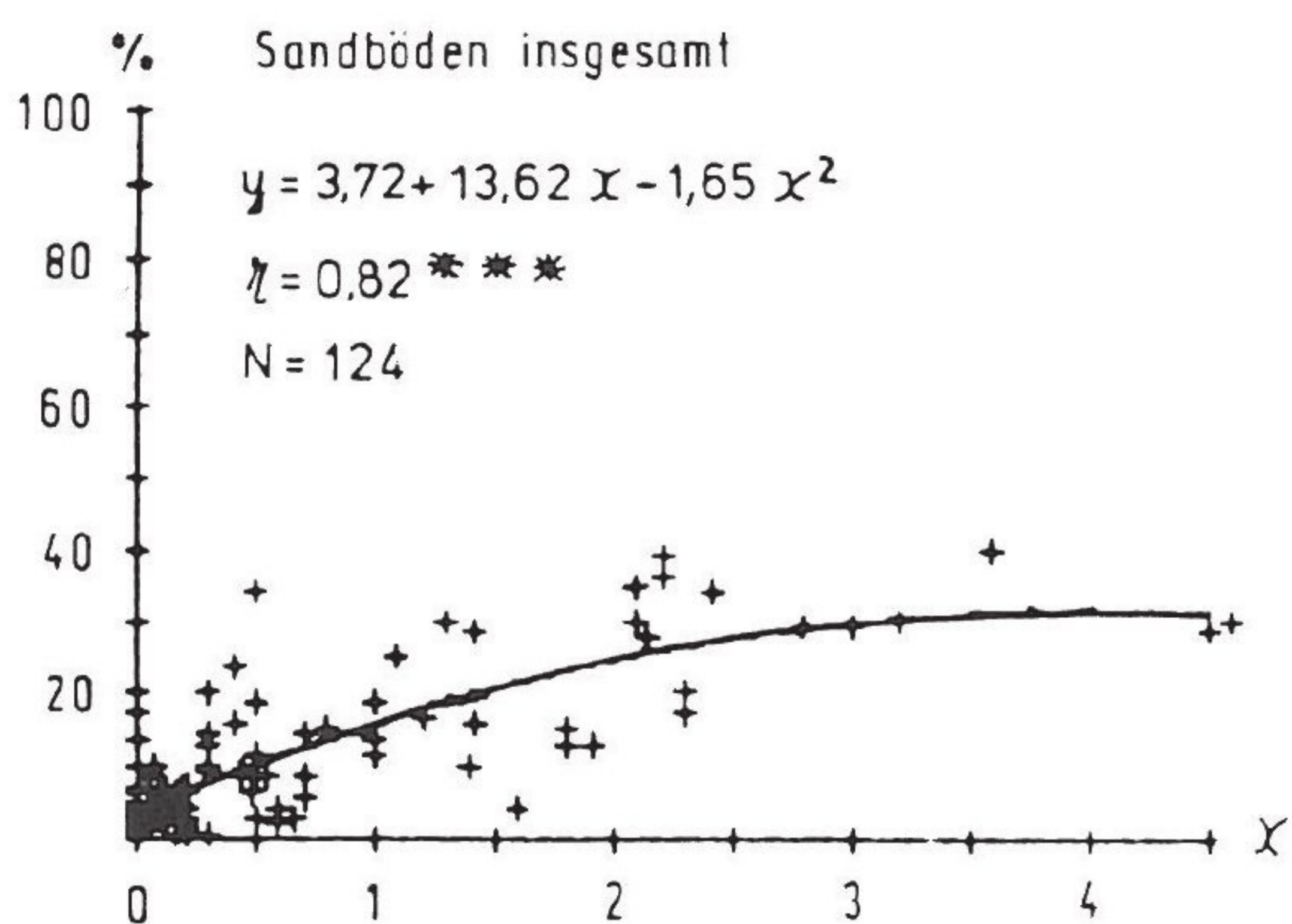


Abb. 6: Die Abhängigkeit der Ni-Mobilität (% von Ni_t) vom Verhältnis organische Substanz/pH.



Co

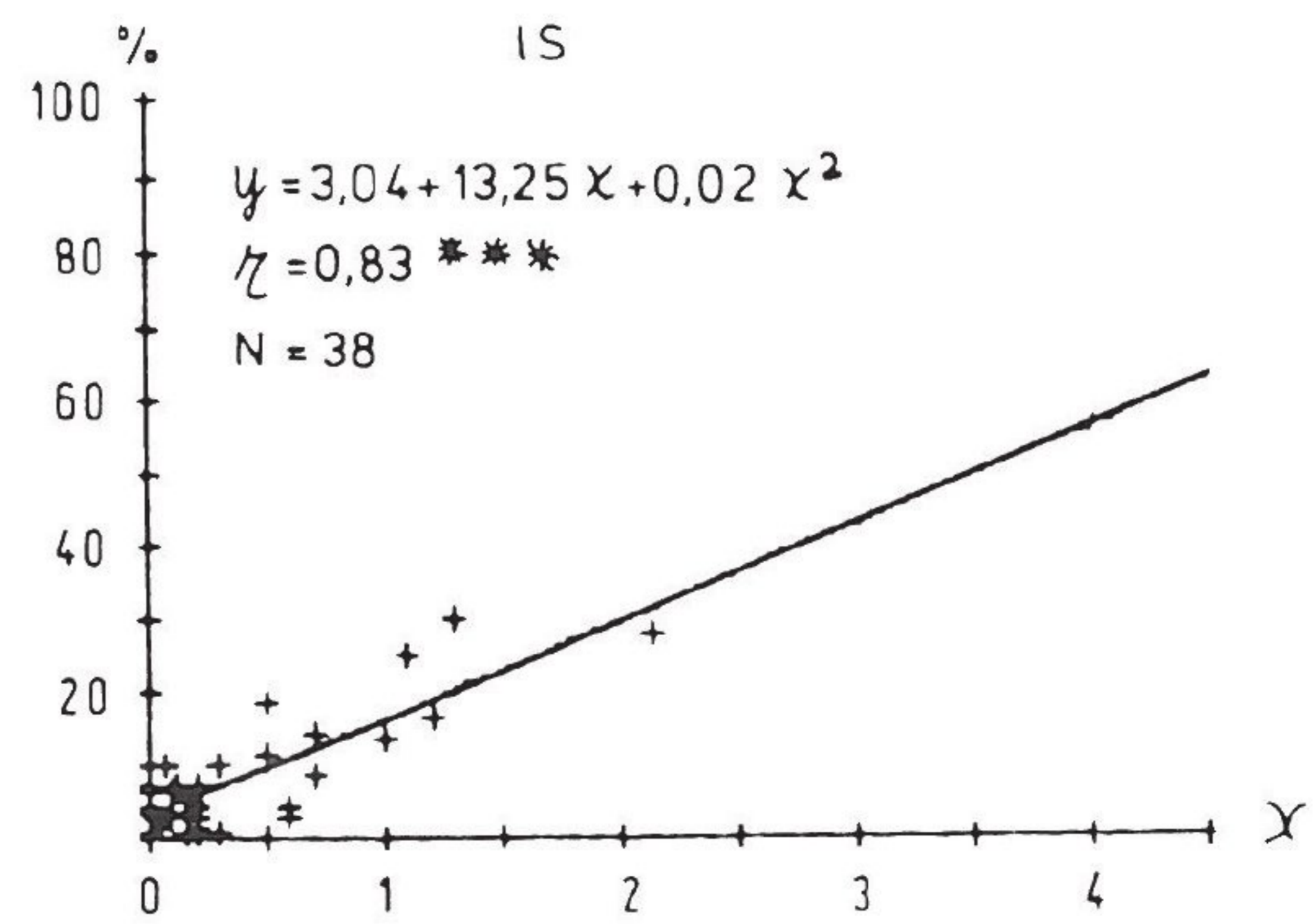
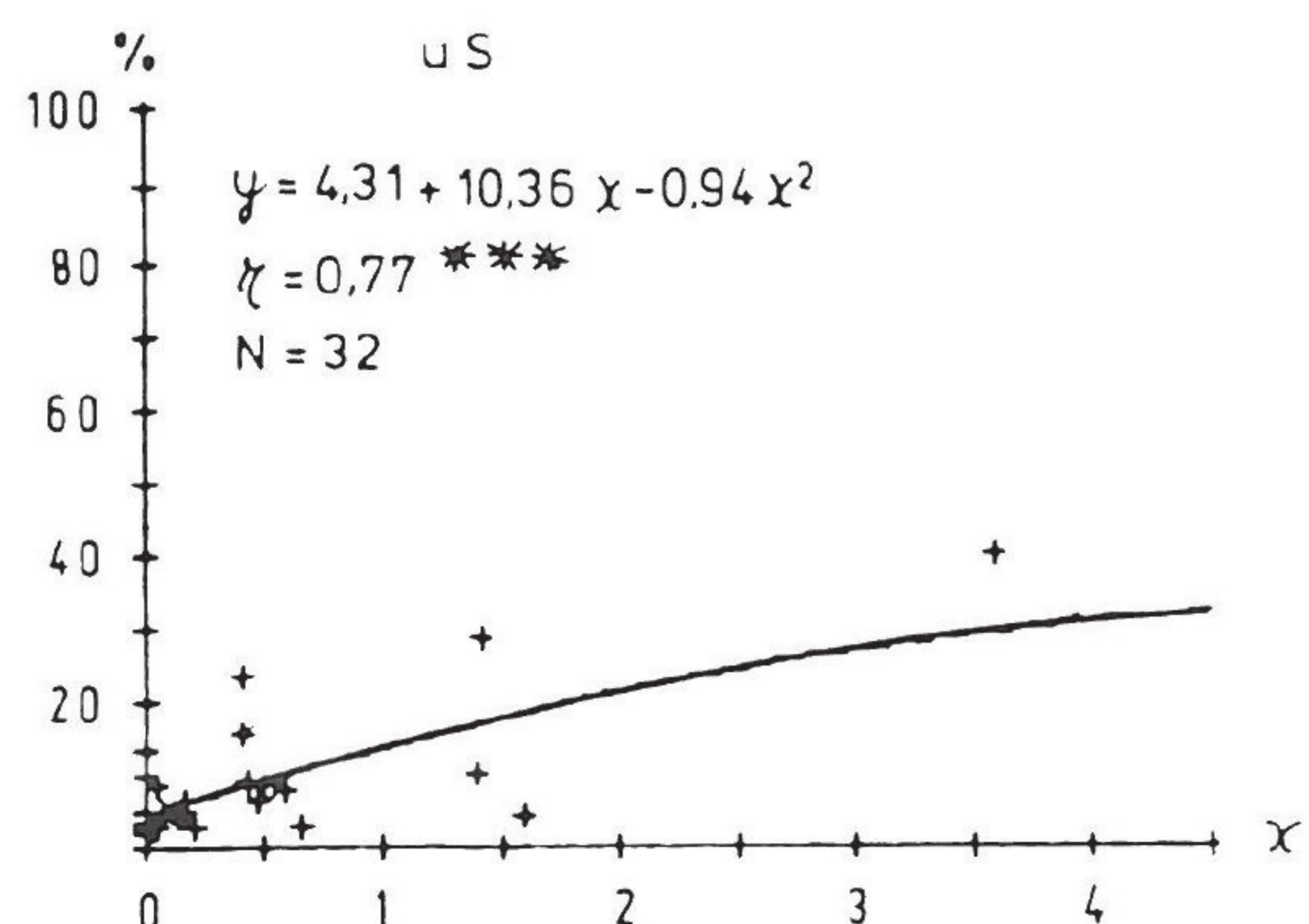


Abb. 7: Die Abhängigkeit der Co-Mobilität (% von Co_t) vom Verhältnis organische Substanz/pH.

Tab. 8: Schätzung der Ni-Mobilität in Sandböden.

Mobilitätsklasse	sehr gering	gering	mittel	hoch	sehr hoch
Mobile Anteile [in % von SM _t]	0 – 5	5 – 10	10 – 25	25 – 50	50 – 100
ÄDTA-löslich (x = org. Sub/pH)	0 – 0,1	0,2 – 0,9	1,0 – 3,9	≥ 4,0	–
Wertung	1	2	3	4	5
Oxalatlöslich (x = pH-Wert)	–	≥ 5,8	5,7 – 3,9	≤ 3,8	–
Zuschläge zur Wertung	–	1	1	1	–

Tab. 9: Schätzung der Co-Mobilität in Sandböden.

Mobilitätsklasse	sehr gering	gering	mittel	hoch	sehr hoch
Mobile Anteile [in % von SM _t]	0 – 5	5 – 10	10 – 25	25 – 50	50 – 100
ÄDTA-löslich (x = org. Sub/pH)	0	0,1 – 0,4	0,5 – 2,0	≥ 2,1	–
Wertung	1	2	3	4	5
Oxalatlöslich (x = pH-Wert) ⁺	–	–	7,0 – 3,0	–	–
Zuschläge zur Wertung	–	–	1	–	–

⁺ Die Beziehung zum pH-Wert ist nicht gesichert, da Co oxidisch überwiegend an Mn-Oxiden gebunden wird. Die Mn-Oxide sind im Vergleich zu den Fe-Oxiden in einem breiteren pH-Bereich mobil.

Tab. 10: Schätzung der Mn-Mobilität in Sandböden.

Mobilitätsklasse	sehr gering	gering	mittel	hoch	sehr hoch
Mobile Anteile [in % von SM _t]	0 – 5	5 – 10	10 – 25	25 – 50	50 – 100
ÄDTA-löslich (x = org. Sub/pH)	–	0 – 0,4	0,5 – 2,8	≥ 2,9	–
Wertung	1	2	3	4	5
Oxalatlöslich (x = pH-Wert)	≥ 7,1	7,0 – 6,3	≤ 6,2	–	–
Zuschläge zur Wertung	0	1	1	–	–

3.1.2. Rechnerische Ermittlung der Schwermetallmobilität in % vom Gesamtgehalt

Die Regressionsgleichungen 2. Grades, berechnet für die jeweilige Bodenartenhauptgruppe, ermöglichen die Ermittlung der mobilen Anteile (SM_{mobil}) in % vom Gesamtgehalt (SM_t).

$$SM_{\text{mobil}} [\text{in \% von } SM_t] = SM_{\text{ÄDTA-lösl.}} [\text{in \% von } SM_t] + SM_{\text{oxalatlösl.}} [\text{in \% von } SM_t]$$

Bei $x_1 = \text{org. Subst/pH}$ und $x_2 = \text{pH-Wert}$, gelten für die untersuchten Sandböden folgende Gleichungen:

$$Cu_{\text{mobil}} [\text{in \% von } Cu_t] = 37,92 + 8,53 \cdot x_1 - 0,72 \cdot x_1^2 - 5,55 \cdot x_2 + 0,33 \cdot x_2^2$$

$$Cd_{\text{mobil}} [\text{in \% von } Cd_t] = 64,84 + 10,94 \cdot x_1 - 0,65 \cdot x_1^2 - 11,24 \cdot x_2 + 0,50 \cdot x_2^2$$

$$Pb_{\text{mobil}} [\text{in \% von } Pb_t] = -24,22 + 9,25 \cdot x_1 + 0,11 \cdot x_1^2 + 15,98 \cdot x_2 - 1,34 \cdot x_2^2$$

$$Zn_{\text{mobil}} [\text{in \% von } Zn_t] = 35,86 + 21,86 \cdot x_1 - 1,97 \cdot x_1^2 - 6,09 \cdot x_2 + 0,31 \cdot x_2^2$$

$$Ni_{\text{mobil}} [\text{in \% von } Ni_t] = 110,71 + 5,17 \cdot x_1 + 0,03 \cdot x_1^2 - 30,02 \cdot x_2 + 2,31 \cdot x_2^2$$

$$Co_{\text{mobil}} [\text{in \% von } Co_t] = 9,19 + 13,62 \cdot x_1 - 1,65 \cdot x_1^2 + 4,46 \cdot x_2 - 0,49 \cdot x_2^2$$

$$Mn_{\text{mobil}} [\text{in \% von } Mn_t] = 32,02 + 11,10 \cdot x_1 - 1,53 \cdot x_1^2 + 0,40 \cdot x_2 - 0,48 \cdot x_2^2$$

3.2. Quantifizierung der potentiellen Anreicherung bzw. Auswaschung der Schwermetalle im bzw. aus dem Solum

Hier soll ermittelt werden, unter welchen Bedingungen und in welchem Ausmaß die untersuchten Schwermetalle, bedingt durch ihre Mobilität, den Bodenbildungsbereich verlassen können. Dies kann als Anhaltspunkt für eine potentielle Beeinträchtigung des Grundwassers gewertet werden.

Nach der Berechnung der Soll-Werte an Mobilanteilen mittels Regressionsgleichungen, wird unter Einbeziehung der Ist-Werte die Anreicherungs- bzw. die Auswaschungstendenz in Abhängigkeit von verschiedenen Bodenparametern festgestellt. Dafür wird nach einer algebraischen Beziehung zwischen den an- bzw. abgereicherten Mengen im Solum (in % vom Gesamtgehalt) und bodenchemischen Merkmalen, wie Fulvosäuren, Huminsäuren und pH-Wert, die eine Verlagerung der Schwermetalle in die Tiefe beeinflussen können, gesucht. Die Huminsäuren können unter Umständen zur Anreicherung der Schwermetalle im Boden durch die Bildung von weniger löslichen Komplexen beitragen. Demgegenüber bewirken die Fulvosäuren durch die Löslichkeit ihrer Komplexe eine Erhöhung der Mobilität der Schwermetalle. Deshalb wurde die Verlagerungsrate der Fulvosäuren in den Unterboden, d.h. das Verhältnis der Gehalte von B- zu A-Horizont ($FS^{B/A}$), als Merkmal für die Ermittlung der potentiellen Auswaschung der Schwermetalle aus dem Solum verwendet. Dafür wurden die leichter zu bestimmenden säurelöslichen Fraktionen herangezogen.

Nach dem Nomogramm in Abb. 8 kann Cu bzw. Pb aus dem Bodenbildungsbereich ausgewaschen werden und eventuell ins Grundwasser gelangen, wenn die Verlagerungsrate der Fulvosäuren im Unterboden den Wert 5 bzw. 6 überschreitet. Für Mn gilt dies ab einem Wert von 5,5. Dagegen vermitteln die säurelöslichen Fulvosäuren keine Information über das Verhalten der wesentlich mobileren Elemente Cd und Zn bzw. der bevorzugt an Sesquioxiden gebundenen Ni und Co.

Für Zn und besonders für Cd ist damit zu rechnen, daß sie in den Sandböden in einem breiten Bereich der Stoffverlagerung wie auch der Bodenreaktion das Solum verlassen können. Bestimmend für das Verhalten des Nickels ist, in erster Linie wegen der Abhängigkeit zu den Fe-Oxiden, die Bodenreaktion. Ni kann unterhalb pH 5 im Unterboden aus dem Solum verlagert werden (Abb. 9). Demgegenüber ist bei Co, bei dem die Mn-Oxide die Hauptrolle als Liganden spielen, die Beziehung zum pH-Wert nicht gesichert. Für Mn selbst ist diese Korrelation nur locker, die Verluste aus dem Bodenbildungsbereich machen sich unter etwa pH 4,5 bemerkbar.

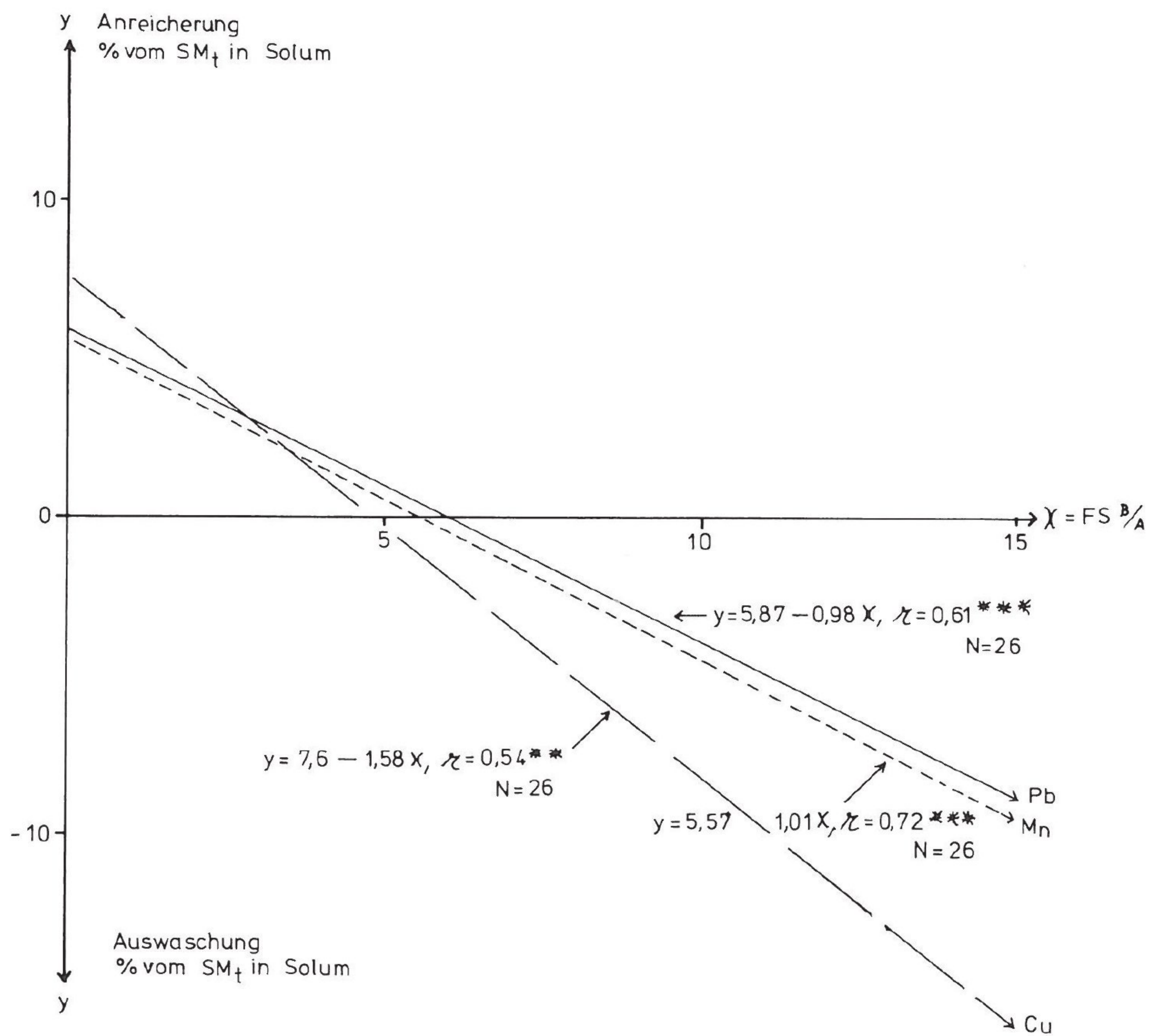


Abb. 8: Potentielle Auswaschung von Cu, Mn und Pb aus dem Bodenbildungsbereich (in % vom Gesamtgehalt SM_t im Solum) in Abhängigkeit von der Verlagerungsrate der Fulvosäuren ($FS \frac{B}{A}$).

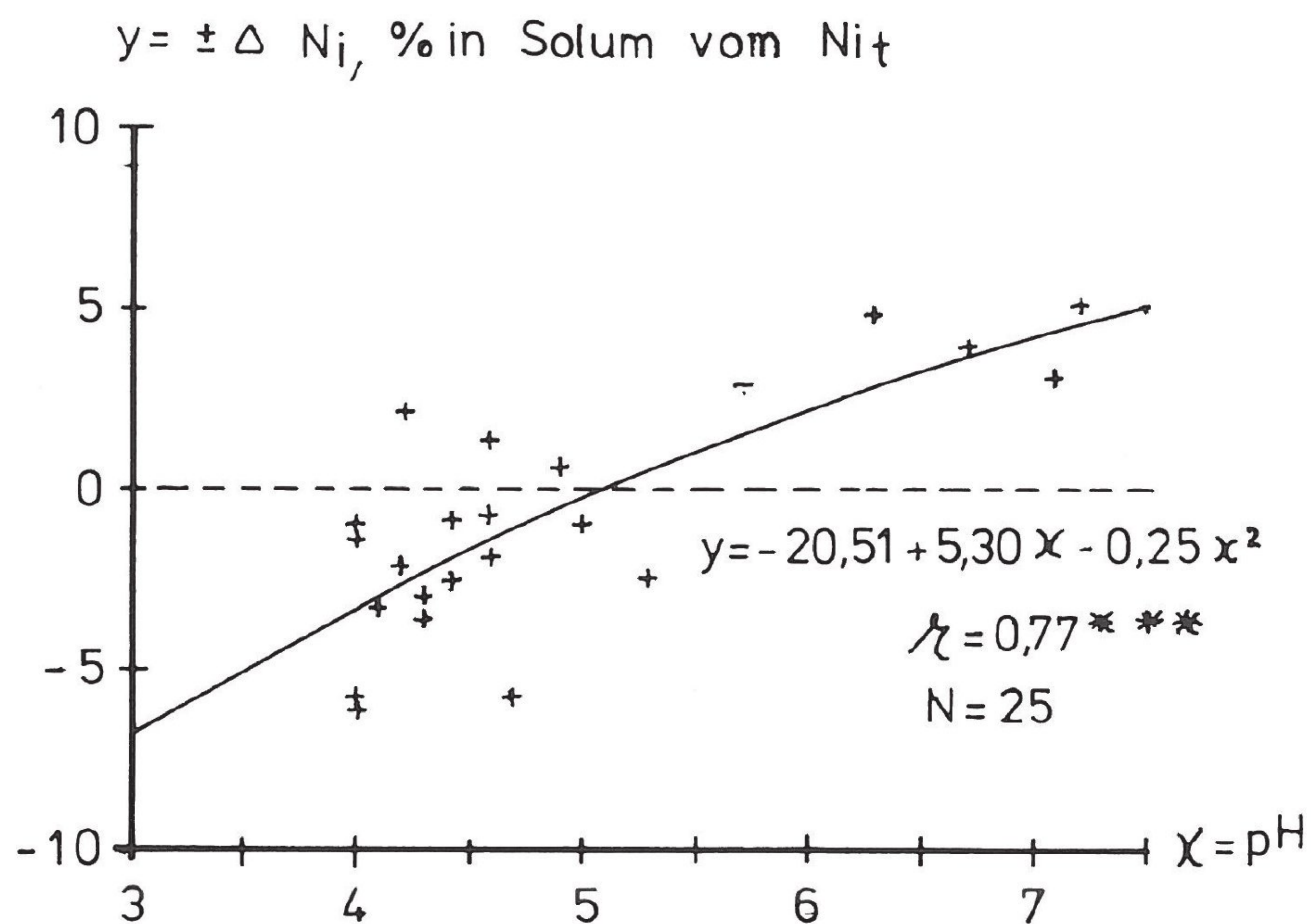


Abb. 9: Ni-Anreicherung, bzw. -Auswaschung aus dem Bodenbildungsbereich (in % vom Gesamtgehalt im Solum), in Abhängigkeit vom pH-Wert.

4. Zusammenfassung

Ein Rechenmodell für die Ermittlung der Schwermetallmobilität im Boden wurde vorgestellt; danach können die mobilen Relativanteile innerhalb einer Bodenartengruppe mittels Tabelle geschätzt bzw. anhand von Regressionsgleichungen berechnet werden. Als unabhängige Merkmale, bestimmend für die Mobilisierung bzw. Fixierung dieser Elemente im Boden, werden der Gehalt an organischer Substanz und die Bodenreaktion verwendet. Das Verhältnis organische Substanz/pH einerseits bzw. pH-Wert andererseits informieren über die ÄDTA-extrahierbaren bzw. oxalatlöslichen Anteile am Schwermetallgesamtgehalt. Die ÄDTA extrahiert außer den austauschbaren Formen, überwiegend organisch gebundene Fraktionen, während das oxalsaure Ammoniumoxalat bei aufeinanderfolgenden Extraktionen besonders die sesquioxidgebundenen Anteile in die Lösung bringt. Das Verhältnis organische Substanz/pH ermittelt eine ÄDTA-Löslichkeit bei Cu für die Mobilitätsklasse mittel bis hoch, der pH-Wert eine Oxalatlöslichkeit für die Mobilitätsklasse sehr gering bis mittel, d. h. die mobileren Anteile sind meistens organisch gebundene Formen, z. B. als Cu-Fulvate. Für Cd ist die ermittelte Mobilitätsklasse der organisch gebundenen Fraktion mittel bis sehr hoch, die der oxidischen Bindungsformen sehr gering bis hoch. Bei Pb ist diese gering bis sehr hoch bzw. gering bis mittel, bei Zn gering bis sehr hoch bzw. sehr gering bis mittel. Auch bei Mn können die organisch komplexierten Formen eine höhere Mobilität erreichen als die oxidisch gebundenen Fraktionen. Die Mobilität des Nickels in den Sandböden wird überwiegend von den an Fe-Oxiden gebundenen Anteilen in Abhängigkeit vom pH-Wert bestimmt. Das Verhalten des Kobalts wird weniger von der Bodenreaktion direkt beeinflusst, vielmehr von der Mobilität der Mn-Oxide, an denen es hauptsächlich gebunden wird. Die organisch gebundenen Fraktionen erreichen die Mobilitätsklasse gering bis hoch.

Mit Hilfe der für jede Bodenartengruppe zu berechnenden Regressionsgleichungen läßt sich bei gegebenen organische Substanz/pH-Verhältnissen und pH-Werten die Mobilität in % vom Gesamtgehalt des jeweiligen Schwermetalls rechnerisch ermitteln. Darüber hinaus wurde in Abhängigkeit von Verlagerung der leicht bestimmbaren, säurelöslichen Fulvosäuren in den Unterboden eine Quantifizierung der aus dem Solum ausgewaschenen Schwermetallmengen versucht. Die Erkenntnisse sollen als Anhaltspunkte für eine potentielle Beeinträchtigung des Grundwassers dienen. Bei Verlagerungsraten der Fulvosäuren, d. h. Verhältnissen B-/A-Horizont größer als etwa 5-6, ist in den Sandböden eine Auswaschung von mobilen Anteilen der untersuchten Schwermetalle aus dem Solum sehr wahrscheinlich. Bei pH-Werten von < 5 im Unterboden ist ebenfalls damit zu rechnen, daß auch oxidisch gebundene Fraktionen, zunehmend mit der Versauerung, aus dem Bodenbildungsbereich verlagert werden können.

Schriften

- BOR, J. (1984): Untersuchungen zur Pedogenese und zum Chemismus von Sandböden in Rheinland-Pfalz. – Geol. Jb., **F 18**, 141 S., 39 Abb., 19 Tab., Hannover.
- BOR, J. & KRZYŻANOWSKI, J. (1987): Rechenmodelle zur Schwermetallbilanzierung in Böden. – Mainzer geowiss. Mitt., **16**, S. 307-326, 19 Abb., 10 Tab., Mainz.
- BRÜMMER, G. (1981): Ad- und Desorption oder Ausfällung und Auflösung als Lösungskonzentration bestimmende Vorgänge in Böden. – Mitt. deutsch. bodenkundl. Ges., **30**, S. 7-18, Göttingen.
- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe & Geolog. Landesämter in der Bundesrepublik Deutschland (Hrsg.) (1982): Bodenkundliche Kartieranleitung. 3. Aufl., 331 S., 19 Abb., 98 Tab., 1 Beil., Hannover.
- HARRE, W. (1968): Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffes in Böden nach dem Chromschwefelsäureverfahren. – Geol. Jb., **85**, S. 407-437, Hannover.

Anschriften der Autoren:

Dipl.-Ing. Dr. JULIUS BOR, Geologisches Landesamt Rheinland-Pfalz, Emmeransstraße 36,
D-6500 Mainz.

Dipl.-Geogr. JOHANNES KRZYZANOWSKI, Gluckstraße 36, D-6000 Frankfurt am Main.

Manuskript eingegangen am 27. 1. 1988