

**Gutachterliche Stellungnahme zur Werkserweiterung
der Trox GmbH in Isselburg-Anholt:
Bewertung des Mobilisierungspotenzials von Böden
mit naturbedingt erhöhten Arsengehalten während
und nach der Baumaßnahme (geplante 2. Werkerwei-
terung)**

Prof. Dr. Tim Mansfeldt

**Arbeitsgruppe Bodengeographie/Bodenkunde
des Geographischen Instituts der Universität zu Köln**



Köln, im Juli 2018

Inhalt

1 Veranlassung der gutachterlichen Stellungnahme	1
2 Allgemeines zum Arsen und Gehalte in Böden	1
3 Verhalten von Arsen in Böden	3
3.1 Bodenlösung	3
3.2 Bindungen an die Bodenfestphasen	4
3.2.1 Fällung	4
3.2.2 Adsorption	5
4 Mobilisierung von Arsen in Böden	9
5 Reduzierende Bedingungen in Böden	10
6 Bewertung des Mobilisierungspotenzials und Empfehlungen für die Baumaßnahmen	14
6.1 Eigene Untersuchungen in der Isselniederung	14
6.2 Empfehlungen	17
7 Fazit	24
8 Literatur	24

1 Veranlassung der gutachterlichen Stellungnahme

Die Trox GmbH plant für ihr bestehendes Werk in Isselburg-Anholt, Kreis Borken, eine Werkserweiterung, die sogenannte „2. Werkserweiterung“. Diese Baumaßnahme liegt im Bereich des Überschwemmungsgebiets der Issel. Dort finden sich flächendeckend Böden mit naturbedingt erhöhten Arsen-Gehalten. Da nach gegenwärtigem Planungsstand die auszukoffernden Böden vor Ort wieder eingebaut werden sollen, stellt sich die Frage nach einer möglichen Mobilisierung des Arsens und einer damit einhergehenden Gefährdung der Umwelt.

Auf der Grundlage des Angebotes vom 5. Mai 2018 erteilte die Trox GmbH, Neukirchen-Vluyn, den Auftrag, eine gutachterliche Stellungnahme zur Bewertung des Mobilisierungspotenzials von Böden mit naturbedingt erhöhten Arsengehalten während und nach o.g. Baumaßnahmen anzufertigen. Begleitend wurden acht Bodenproben vor Ort entnommen und neben Arsen auf weitere, die die Mobilisierung steuernden Parameter analysiert.

2 Allgemeines zum Arsen und Gehalte in Böden

Das chemische Element **Arsen** (Symbol: As) gehört zur 5. Gruppe des Periodensystems (Stickstoffgruppe). In dieser Gruppe nimmt vom Nichtmetall Stickstoff über Phosphor, Arsen und Antimon zum Metall Wismut der Metallcharakter zu. Mithin ist Arsen kein klassisches Metall, sondern ein **Halbmetall** (Metalloid). Traditionell wird es zu den Schwermetallen gezählt. Weil dieser Ausdruck chemisch nicht eindeutig definiert und emotional vorbelastet ist, wird im Folgenden der Ausdruck **Spurenmetall** vorgezogen.

Arsen wurde vermutlich 1250 vom Kölner Universalgelehrten und Bischof Albertus Magnus erstmals dargestellt.

Arsen ist ein für Menschen nach gegenwärtigem Forschungsstand essenzielles Spurenelement. In höheren Konzentrationen wirkt es auf jeden Fall toxisch, u.a. karzinogen.

Gesteine sind Ausgangssubstrate für die Entwicklung von Böden und enthalten natürlicherweise arsenhaltige Minerale. Das häufigste Mineral ist *Arsen kies* oder *Arsenopyrit* (FeAsS). Daneben treten *Auripigment* (As_2S_3) und *Realgar* (As_4S_4) auf. Die geogenen Grundgehalte von Arsen in der kontinentalen Erdkruste liegen im Mittel bei nur $3,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (Wedepohl 1991), weshalb Arsen zu den **Spurenelementen** zählt.

Die mittleren Arsen-Gehalte in unterschiedlichen Bodentypen weltweit liegen zwischen $0,2$ und 41 mg kg^{-1} (Kabata-Pendias und Pendias 2001). Für nicht kontaminierte Böden liegt der mittlere Arsen-Gehalt bei 10 mg As kg^{-1} (O'Neill 1999). In Deutschland betragen die mittleren Arsen-Hintergrundgehalte von Böden aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien zwischen 2 (Sand) und 7 mg kg^{-1} (Löss). In Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Ausgangssubstrates treten jedoch große Unterschiede auf. Arsenarme Böden haben Medianwerte $<10 \text{ mg As kg}^{-1}$, arsenreiche Böden von 30 bis 40 mg As kg^{-1} . Aus einem **bundesdeutschen Datensatz** von 2.272 Oberböden und 1.842 Unterböden verschiedener Ausgangsteine wurde ein **Medianwert von $< 10 \text{ mg As kg}^{-1}$** ermittelt (Utermann et al. 2008).

3 Verhalten von Arsen in Böden

3.1 Bodenlösungen

In der wässrigen Phase des Bodens, der **Bodenlösung**, existiert kein gediegenes Arsen. Stattdessen liegt das Arsen überwiegend mit Sauerstoff verbunden als Oxoanion vor. In Abhängigkeit der Oxidationszahl des Arsens leiten sich die Oxoanionen von der Arsensäure ($\text{H}_3\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$) mit der Oxidationszahl +5 und der arsenigen Säure ($\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$) mit der Oxidationszahl +3 ab. Die Anionen und Salze Ersterer werden als **Arsenate**, oder **Arsen(V)**-Verbindungen, Letzterer als **Arsenite** oder **Arsen(III)**-Verbindungen bezeichnet.

Das Redoxpotenzial (E_{H}) und das pH steuern die Spezierung von anorganischen Arsen in natürlichen Wässern. Unter oxidierenden Bedingungen ($E_{\text{H}} > 300 \text{ mV}$) dominieren Arsenate; bei pH-Werten $< 6,9$ ist das Dihydrogenarsenat (H_2AsO_4^-) dominant [Reaktion 1], während bei höheren pH-Werten Hydrogenarsenat (HAsO_4^{2-}) vorherrscht [Reaktion 2]:



Unter reduzierenden Bedingungen ($E_{\text{H}} < 300 \text{ mV}$) dominieren Arsenite; im pH-Bereich natürlicher Wässer überwiegt stets das ungeladene Molekül der arsenigen Säure ($\text{H}_3\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3^0$).

Sowohl Oxidation von Arsenit zu Arsenat als auch Reduktion von Arsenat zu Arsenit können von speziellen Mikroorganismen durchgeführt werden, die dabei Energie (Reduktion von Arsenat) gewinnen oder eine Entgiftung (Oxidation von Arsenit) durchführen.

Organische Arsen-Verbindungen, die auch gasförmig (als methylierte Spezies) vorliegen können, spielen nur eine untergeordnete Rolle in natürlichen Wässern.

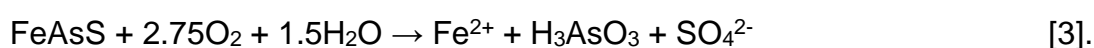
3.2 Bindungen an die Bodenfestphasen

Arsenat und Arsenit werden zumindest unter oxidierenden Bedingungen in Böden relativ stark gebunden. Diese Aussage kann aufgrund der Auswertung zahlreicher Versuche zum Verhalten von Arsen in Böden getroffen werden. Im Folgenden soll erläutert werden, welche Prozesse und welche Bodeneigenschaften für die Retention von Arsen von Bedeutung sind. Da Böden sich in ihrer stofflichen Zusammensetzung stark unterscheiden, sind Verallgemeinerungen nur grobe Richtlinien.

Für die Bindung an die Bodenfestphase (Bodenmatrix) sind die Prozesse der **Fällung** und vor allem der **Adsorption** von Bedeutung. Während Fällung nur bei hohen Arsenkonzentrationen eine Rolle spielt und diese meistens in Böden gar nicht erreicht werden, ist bei geringen Arsen-Konzentrationen die Adsorption der löslichkeitssteuernde Prozess.

3.2.1 Fällung

Unter Fällung versteht man die Entstehung einer dreidimensionalen Festphase, mithin die Bildung eines Minerals. Eine Fällung findet dann statt, wenn das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden Festphase überschritten wird. Die wichtigsten arsenhaltigen Minerale sind Verbindungen mit Sulfid, daneben mit Calcium. In Böden ist der Prozess der Fällung von untergeordneter Bedeutung. Er findet nur unter **stark reduzierenden Bedingungen** ($E_H < -100$ mV) statt, da dann Sulfat zu Sulfid reduziert wird und sich schwerlösliche arsenhaltige Verbindungen wie FeAsS und AsS bilden können. Das Fällungsprodukt ist aber gegenüber Belüftung (oxidierende Bedingungen) instabil, denn das Sulfid wird rasch zum Sulfat (SO_4^{2-}) oxidiert, was mit einer Auflösung der Minerale verbunden ist [Reaktion 3]:



In dem Beispiel wird die arsenige Säure freigesetzt. Durch den Prozess der **Lösung** kommt es zur Mobilisierung von Arsen.

3.2.2 Adsorption

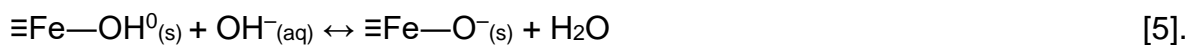
Unter **Adsorption** versteht die Akkumulation einer Substanz (hier: Arsenat und Arsenit) auf der Oberfläche eines Feststoffes (hier: Bodenminerale). Im Gegensatz zur Fällung bildet sich keine dreidimensionale Phase an der Grenzfläche Bodenlösung/Bodenfestphase aus. Die adsorbierte Substanz ist das **Adsorbat** und der bindende Stoff der **Adsorbent**. Oft ist die Adsorption reversibel; die Abgabe des Adsorbaten in die Lösung wird als **Desorption** bezeichnet. Dadurch kommt es zur Mobilisierung von Arsen.

Die mit Abstand wichtigsten Adsorbenten für Arsen in Böden sind die **Eisenoxide**. In Böden der gemäßigten Breiten sind dies die Minerale Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) und Ferrihydrit ($\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Da der Ferrihydrit im Gegensatz zum Goethit keine wohlgeordnete Kristallstruktur aufweist, ist seine Oberfläche viel größer und damit auch seine Adsorptionskapazität.

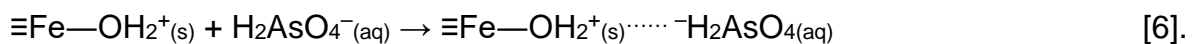
Bei der Adsorption von Arsen in auf der Oberfläche von Eisenoxiden lassen sich zwei Mechanismen, die in ihrer Bindungsstärke verschieden sind, unterscheiden: die schwachen **außersphärischen Oberflächenkomplexe** und die sehr starken **inersphärische Oberflächenkomplexe**. Wie kommt es zur Ausbildung dieser unterschiedlichen Adsorptionsarten?

1. Bei der außersphärischen Oberflächenkomplexbildung wird das negativ geladene Arsenat ($\text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^-$ und $\text{HAS}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$) über elektrostatische Kräfte auf der Oberfläche von Eisenoxiden, die unterhalb pH 7 eine entgegengesetzt (positive) elektrische Ladung tragen können, angelagert. Diese Bindung ist unspezifischer Natur, relativ schwach und deswegen reversibel. Weil das adsorbierte Arsenat seine Hydrathülle behält, stellt

seine Akkumulation auf der Mineraloberfläche einen sogenannten außersphärischen Oberflächenkomplex dar (näheres dazu z.B. Mansfeldt, 2010). Derart gebundenes Arsenat ist leicht mobilisierbar. Als Ladungsträger auf den Eisenoxidoberflächen fungieren sogenannte funktionelle Gruppen, das sind Hydroxylgruppen ($\equiv\text{Fe}-\text{OH}$; \equiv , Mineraloberfläche). Wie die Reaktionen [4] und [5] zeigen, ist die Art der entstehenden Ladung pH-abhängig. Während im Sauren die funktionellen Gruppen protoniert sind und eine positive Ladung tragen [Reaktion 4], sind sie im Alkalischen deprotoniert und tragen eine negative Ladung [Reaktion 5]:



Arsenat als negativ geladenes Ion kann nach Reaktion [6] auf den protonierten Oberflächen der genannten Minerale gebunden werden (s, solid, das bedeutet Festphase; aq, aqueous, das bedeutet gelöste Phase):



Die gepunktete Linie soll zeigen, dass zwischen der funktionellen Gruppe und dem Arsenat elektrostatische Anziehungskräfte (physikalische Kräfte) wirken. Wichtig ist, dass das Arsenat bei dieser Art der Adsorption voll hydratisiert ist und sich zwischen der funktionellen Gruppe und dem Arsenat noch (mindestens) ein Wassermolekül befindet. Daher hat sich ein außersphärischer Oberflächenkomplex gebildet. In der älteren bodenkundlichen Literatur werden hierfür die Begriffe **unspezifische Adsorption** oder **Physisorption** verwendet.

Die Ausbildung außersphärischer Oberflächenkomplexe wird stark durch den pH-Wert des Bodens gesteuert, denn die Adsorption von Arsenat setzt eine positiv geladene Oberfläche voraus. Hohe pH-Werte fördern aber die Entstehung von negativ geladenen Oberflächen und erklären so die immer wieder beschriebene **Abnahme der Ar-**

senat-Adsorption mit steigendem pH. Bei pH-Werten >7 kommt es zu einer starken Freisetzung von Arsen in Böden. Umgekehrt führen sinkende pH-Werte zu einer Zunahme der Arsenat-Adsorption, denn die Zahl der positiv geladenen funktionellen Gruppen nimmt zu. Neben der Protonierung/Deprotonierung der Adsorbenten sind weitere Ursachen für die pH-Effekte in der zunehmend negativen Ladung konkurrierender organischer Anionen (z.B. Zitrat) als auch in der zunehmend negativen Ladung des anionischen Arsenat bei steigendem pH ($\text{HAs}^{\text{V}}\text{O}_4^{2-}$ dominiert über $\text{H}_2\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4^-$) zu sehen. Bei abnehmenden pH sind die beschriebenen Effekte umgekehrt.

Zusammenfassend veranschaulicht die Abbildung 1 den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der Arsen-Löslichkeit in Böden deutlich.

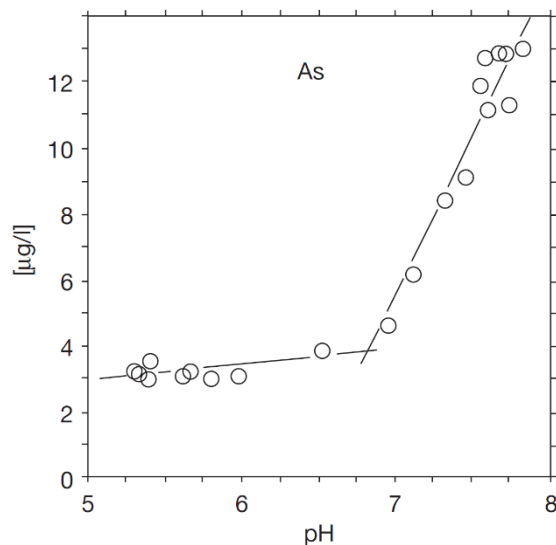


Abbildung 1 Beziehung zwischen dem pH-Wert und gelösten Arsen in der Bodenlösung einer Braunerde aus gneiss-haltiger Moräne, Schweden (Tyler and Olsson 2001).

2. Bei der innersphärischen Oberflächenkomplexbildung sind die Arsenat-Anionen in der Lage, im Austausch gegen eine funktionelle OH-Gruppe gebunden zu werden. Man bezeichnet diesen Vorgang auch als Ligandenaustausch. Die Reaktion [7] verdeutlicht dies:



Weil bei dieser Art der Bindung das Arsenat seine Hydrathülle (teilweise) verliert – zwischen dem Arsenat und der Mineraloberfläche befindet sich kein Wassermolekül mehr – und Arsenat Teil des Adsorbenten wird, ergeben sich sogenannte innersphärische Oberflächenkomplexe. Diese Art der Adsorption wird auch als **spezifische Adsorption** oder **Chemisorption** bezeichnet, denn die entstandene Bindung ist kovalenter Natur (in der Reaktionen [7] ist das bindende Elektronenpaar durch „—“ dargestellt). Sie ist wesentlich stärker als die zuvor genannte Bindung, und sie muss nicht reversibel sein. Auch das ungeladene Molekül der arsenigen Säure wird über diesen Mechanismus relativ stark im Boden gebunden. Ähnlich stark werden die beiden Oxoanionen Phosphat (PO_4^{3-}) und Molybdat (MoO_4^{2-}) adsorbiert.

In eisenoxidarmen Böden sind Schichtsilikate wichtige Adsorbenten. Auch Karbonate können unterhalb eines pH-Wertes von 9 (bis zu ihrer Auflösung bei pH 6,5) anionisches As binden, da sie dann eine positiv geladene Oberfläche aufweisen. Darüber hinaus kann die organische Substanz die Sorption von Arsen an die Bodenfestphase erhöhen, unter anderem weil sie positiv geladene Aminogruppen trägt.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die **Adsorptionsfähigkeit von Böden für Arsen in der Reihenfolge Sande < Schluffe < Lehme < Tone zunimmt**, denn die wichtigsten Adsorbenten liegen in der Tonfraktion vor. Damit sind Löslichkeit, Verfügbarkeit und Auswaschung von Arsen auf sandigen Böden in der Regel höher und auf tonigen niedriger. Eisenoxidreiche Sande sind davon aber ausgenommen. **Saure Böden binden mehr Arsen als Neutrale und Alkalische.**

4 Mobilisierung von Arsen in Böden

Unter der Mobilisierung von Arsen in Böden soll die Freisetzung von Arsen aus einer festen Bindung und Überführung in die wässrige Phase des Bodens verstanden werden. Die wässrige Phase im Boden ist die Bodenlösung. Durch diesen Prozess wird das Arsen mobiler und kann in das Grundwasser gelangen oder von Pflanzenwurzeln aufgenommen und in Ernteorgane verlagert werden. Dadurch wird die Umwelt belastet und kann letztendlich die menschliche Gesundheit gefährdet werden.

Grundsätzlich können vier Mechanismen der Arsen-Mobilisierung unterschieden werden, die global von Bedeutung sind und in abnehmender Bedeutung aufgeführt werden:

1. Die **reduktive Auflösung** geschieht, wenn Eisenoxide, auf deren Oberflächen Arsen adsorbiert sein kann, infolge mikrobieller Reduktion zerstört werden. Bei der Auflösung der Eisenoxide wird das adsorbierte Arsen freigesetzt und in die Bodenlösung abgegeben. Dieser Prozess findet nur bei Sauerstoffabwesenheit im Boden statt, was in der Regel durch Wassersättigung bedingt ist. Die vorherrschende Redoxbedingungen werden als mäßig reduzierend bezeichnet und das Redoxpotenzial liegt < 100 mV (bei pH 7). Dieser Mechanismus findet sich großflächig in Bangladesch und Westbengalen. Er ist aber auch in einigen Regionen Deutschlands von Bedeutung, u.a. im südlichen Münsterland (Mansfeldt & Overesch 2013; Overesch et al. 2008).

2. Eine **alkalische Desorption** findet bei hohen pH-Werten ($\text{pH} > 8,0$) statt. Infolge des hohen pH-Wertes nimmt die Adsorption von Arsen an den verschiedenen Adsorbenten ab und das Arsen wird über Desorption in die Bodenlösung überführt. Dieser Mechanismus findet sich z.B. in der Pampa Argentiniens.

3. Bei einer **Oxidation sulfidischer arsenhaltiger Minerale** (z.B. *Arsenopyrit*) wird die Kristallstruktur zerstört (Sulfid wird zu Sulfat oxidiert) und das Arsen wird freigesetzt (siehe Reaktion [3], Seite 4). Für die Oxidation ist Belüftung, also Sauerstoff, notwendig. Dieser Mechanismus findet sich u.a. auf Abraumhalden des Kohlenbergbaus in West- und Ostdeutschland.

4. Durch das zu Tage treten von **geothermalen Wässern** kann es zu einer Arsenbelastung kommen, denn diese Wässer sind oft mit Arsen angereichert. Dieser Mechanismus findet sich u.a. in Baden-Württemberg.

Im Gebiet der Isselniederung ist vor allem der Prozess der reduktiven Auflösung von Eisenoxiden (Mechanismus 1) für eine Arsen-Mobilisierung verantwortlich und ist daher bei der Baumaßnahme besonders zu berücksichtigen. Er soll nachstehend ausführlicher beleuchtet werden.

5 Reduzierende Bedingungen in Böden

Sauerstoff im Boden wird durch Mikroorganismen (und Pflanzenwurzeln) beim Prozess der Respiration (Atmung) verbraucht. Bei der mikrobiellen Atmung werden Elektronen von der organischen Substanz des Bodens (dem Humus) auf dem Sauerstoff übertragen, der dabei zu Wasser reduziert wird. Grob lässt sich die Elektronenverfügbarkeit im Boden durch das **Redoxpotenzial (E_H)** beschreiben. Es stellt vereinfacht ein Maß für die Elektronenverfügbarkeit dar, die wiederum stark vom Sauerstoffgehalt abhängt. Bei hohen Sauerstoff-Gehalten ist die Elektronenverfügbarkeit gering und es herrschen **oxidierende Bedingungen ($E_H > 300$ mV, jeweils pH 7)**. Wenn die Sauerstoff-Verfügbarkeit eingeschränkt ist, werden von bestimmten Mikroorganismen

alternative Elektronenakzeptoren (und dadurch Abbauwege) genutzt. Unter **schwach reduzierenden Bedingungen (300 bis 100 mV)** werden Nitrat und Manganoxide, unter **mäßig reduzierenden Bedingungen (100 bis –100 mV)** Eisenoxide und unter **stark reduzierenden Bedingungen (< –100 mV)** Sulfat und Kohlendioxid mikrobiell reduziert. Obwohl es Überlappungen der Bereiche gibt, ist der Gebrauch der verschiedenen Elektronenakzeptoren und damit der Abbauprodukte schrittweise, so dass von einer sequenziellen Reduktion (Sauerstoff – Nitrat/Manganoxide – Eisenoxide – Sulfat/Kohlendioxid) gesprochen werden kann.

Was passiert, wenn mäßig reduzierende Bedingungen in Böden herrschen?

Unter diesen Bedingungen wird die organische Substanz des Bodens (vereinfacht als Glucose-Molekül, $C_6H_{12}O_6$, dargestellt, Reaktion [8]) unter Abwesenheit von Sauerstoff mikrobiell „veratmet“ (oxidiert). Dabei werden Elektronen auf feste Eisenoxide ($FeOOH$) übertragen, wobei deren Kristallstruktur zerstört wird. Neben wasserlöslichen reduzierten Eisen-Ionen (Fe^{2+}), die entstehen, **werden bei der reduktiven Auflösung von Eisenoxiden Nähr- und Schadstoffe, die zuvor auf den Oberflächen der Oxide adsorbiert waren, freigesetzt und somit mobilisiert.** Phosphat und Molybdat sind Beispiele für Nährstoffe, **Arsen ist ein sehr prominentes Beispiel für einen Schadstoff.**



Ob das freigesetzte Arsen als Arsenat oder Arsenit vorliegt, hängt stark von den herrschenden Redoxpotenzialen ab.

Mäßig reduzierende Bedingungen stellen den Beginn der Eisenreduktion dar; selbstverständlich werden Eisenoxide auch unter stark reduzierenden Bedingungen reaktiv aufgelöst.

Wann stellen sich reduzierende Bedingungen in Böden ein?

Für den Wechsel von oxidierenden zu reduzierenden Bedingungen sind vier Voraussetzungen notwendig. Schwach reduzierende Bedingungen stellen sich ein, wenn der Sauerstoffpartialdruck im Boden niedrig ist; mäßig und stark reduzierende Bedingungen setzen Sauerstoffabwesenheit voraus. Letzteres ist gegeben, wenn alle Poren des Bodens für einen nicht zu kurzen Zeitraum wassererfüllt sind (**1. Wassersättigung des Bodens**). Wassersättigung in Böden ist das Ergebnis hoch anstehender Grundwasserstände (wie in der Isselniederung), dem Vorhandensein von Stauwasser, Überflutung (wie in der Isselniederung) oder künstlicher Bewässerung. Reduzierende Bedingungen sind weiterhin an die (**2.) Anwesenheit von Mikroorganismen** verknüpft. Damit diesen aktiv sind, müssen ausreichend (**3.) hohe Bodentemperaturen** herrschen und es muss (**4.) leicht abbaubare organische Substanz** zur Verfügung stehen. Bei Bodentemperaturen $< 5^{\circ}\text{C}$ ist die mikrobielle Aktivität so gering, dass sich trotz Wassersättigung reduzierende Bedingungen nur sehr langsam bis gar nicht einstellen. Bei höheren Temperaturen, bei ca. 15°C , geschieht dies wesentlich schneller, d.h. in wenigen Stunden (Dorau et al. 2018; Hindersmann & Mansfeldt 2014).

Wann stellen sich oxidierende Bedingungen in Böden ein?

Wenn ein Boden, der unter reduzierenden Bedingungen war, belüftet wird dringt Sauerstoff mit der Luft in den Boden ein. Dies geschieht beispielsweise, wenn Grundwasserstände infolge Trockenheit im Sommer oder nach einer Überflutung fallen. Dann ist ein Teil der Poren lufteerfüllt. Der Sauerstoff oxidiert schnell Fe^{2+} -Ionen mit dem Ergebnis, dass sich Eisenoxide bilden (Reaktion [9]):



Die neu geschaffenen Eisenoxid-Oberflächen können sehr rasch Arsen adsorbieren, wodurch das Halbmetall immobilisiert wird.

Aus dem zuvor Beschriebenen wird offensichtlich, dass das Verhalten von Eisenoxiden und Arsen im Boden sehr eng miteinander verknüpft ist und stark von den Redoxbedingungen im Boden gesteuert wird: **unter oxidierenden und schwach reduzierender Bedingungen ($E_H > 100$ mV, pH 7) sind Eisenoxide stabil und immobilisieren Arsen, während im Bereich mäßig und stark reduzierender Bedingen ($E_H > 100$ mV, pH 7) Eisenoxide sich auflösen und Arsen mobilisiert wird.** Damit teilen Arsen und Eisen(oxid) ein gemeinsames „Schicksal“. Das erklärt die in Niederungsböden häufig erhöhten Eisen- und Arsengehalte: Fe^{2+} -reiches Grundwasser strömt, häufig über viele Kilometer (also auf der Landschaftsskala), zu den in Niederungen gelegenen Vorflutern (Bäche). Im Sommer kann es zum kapillaren Aufstieg des Grundwassers mit nachfolgender Oxidation des Fe^{2+} zum Eisenoxid kommen, wobei sich die Anreicherungen auf die mm-, cm- und dm-Skala verteilen. Ist das Grundwasser sehr eisenreich, findet im Laufe der Jahrhunderte eine kräftige Eisenoxid-Anreicherung statt. Derartige Anreicherungen werden als **Raseneisensteine** oder **Sumpferz** bezeichnet und wurden in der Vergangenheit verhüttet. Ist das Grundwasser arsenreich, findet zudem wegen der Adsorption eine Arsen-Anreicherung statt. Im schon erwähnten südlichen Münsterland sind die Quellen für Arsen arsenhaltige Paläo-Raseneisen-erze, die in den Haltern Schichten (Untercampanium, Oberkreide) anstehen (Banning et al. 2009; Mansfeldt & Overesch 2013). Welche Arsen-Quellen in der Isselniederung auftreten, ist (mir) unbekannt. Sie sind für die Bewertung der Baumaßnahmen auch ohne Belang.

6 Bewertung des Mobilisierungspotenzials und Empfehlungen für die Baumaßnahmen

6.1 Eigene Untersuchungen in der Isselniederung

Durch die Firma Geokom (Dinslaken) wurden acht Bodenproben entnommen und zur Verfügung gestellt. Die Proben wurde sofort nach Probeneingang aufbereitet (trocknen, sieben <2 mm, Aliquote feinmahlen). An diesen Proben wurde die Bodenreaktion (das pH) in einer 0,01 M CaCl₂-Suspension mittels einer Glaselektrode bestimmt. Der organische Kohlenstoff und Gesamtstickstoff wurden durch trockene Veraschung bei 1.200 °C gemessen. Als Pseudogesamtgehalt wurde Arsen im Boden durch einen Königswasserauszug aufgeschlossen und mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma quantifiziert. Kristalline und schwach kristalline Eisenoxide sind durch Dithionit gelöst worden, sogenanntes Fe_d. Schwach kristalline Eisenoxide sind im Oxalat-Auszug gelöst worden, sogenanntes Fe_o.

Tabelle 1 präsentiert die Daten der acht Bodenproben. Dass die Unterböden der Isselniederung mit Eisenoxiden angereichert sind, zeigt zum einem die kräftige rostbraune Farbe der Proben (Bild 1), zum anderen deren hohe dithionitlöslichen Eisengehalte. Sie liegen durchweg im niedrigen zweistelligen Prozentbereich und sind somit gegenüber anderen Böden um den Faktor ≈10 angereichert. Die Anreicherung beruht auf den schon beschriebenen Prozess des kapillaren Aufstiegs von Fe²⁺-reichem Grundwasser und nachfolgender Oxidation des Fe²⁺ zum Eisenoxid. Eine Arsen-Anreicherung auf den Eisenoxidoberflächen kann aus den erhöhten Arsen-Gehalten gefolgert werden, die von 101 bis 462 mg As kg⁻¹ reichen. Sie liegen deutlich über den schon angegebenen Bereich für arsenreiche Böden von 30 bis 40 mg As kg⁻¹ (Seite 2). Auf

Tabelle 1 Bodenchemische Kenndaten von arsenbelasteten Unterböden der Isselniederung.

Probe	Tiefe [m]	Arsen ^a [mg kg ⁻¹]	Arsen ^b [mg kg ⁻¹]	pH	Fe _d [g kg ⁻¹]	Fe _o [g kg ⁻¹]	Fe _o /Fe _d [-]	C _{org} [g kg ⁻¹]	N [mg kg ⁻¹]	C/N [-]
RKS 21:P 21.2 n	0,5 - 0,8	732	215	5,2	111	8,1	0,07	5,9	0,56	11
RKS 26:P 26.2 n	0,4 - 0,8	458	462	5,5	157	9,8	0,06	8,3	0,76	11
RKS 30:P 30.2 n	0,3 - 1,0	310	274	5,5	135	21,8	0,16	9,3	1,03	9
RKS 40:P 40.2 n	0,5 - 1,0	446	101	5,2	94	73,7	0,78	135,1	7,36	18
RKS 49:P 49.2 n	0,3 - 1,0	271	183	5,3	145	27,9	0,19	12,2	1,46	8
RKS 71:P 71.2 n	0,5 - 0,8	381	410	5,7	159	12,9	0,08	7,2	0,59	12
RKS 84:P 84.2 n	0,5 - 0,9	415	314	5,9	174	27,4	0,16	11,5	1,24	9
RKS 97:P 97.2 n	0,5 - 1,0	263	116	5,7	133	84,4	0,64	19,0	1,66	11

^a nach Geokom

^b nach Bodenographie/Bodenkunde (Universität zu Köln)

**Bild 1** Eisenoxidreiche Unterböden der Isselniederung.

jeden Fall liegen in der Isselniederung Böden mit naturbedingt erhöhten Arsen-Gehalten vor und Eisenoxid und Arsen stellen eine Art „Schicksalsgemeinschaft“ dar. Dass die Daten der Firma Geokom von den an der Universität zu Köln erhobenen (etwas) abweichen, kann mit der hohen Variabilität der Eisenoxid- und damit der Arsen-Gehalte in grundwasserbeeinflussten Niederungsböden erklärt werden (u.a. starke Schwankungen der Grundwasserstände und des Kapillarsaums). Immerhin, und das ist das Entscheidende, liegen die Gehalte in derselben Größenordnung.

Die Bodenreaktion reicht von pH 5,2 bis 5,9 und kann als **mäßig sauer** (pH 4,7 bis <5,4) bis **schwach sauer** (pH 5,4 bis <6,1) klassifiziert werden. Derartige pH-Werte sind typisch für eisenoxid- und arsenreiche Unterböden wie Mansfeldt & Overesch (2013) für das südliche Münsterland zeigen konnten. **Hinsichtlich der pH-abhängigen Löslichkeit kann gefolgert werden, dass die Löslichkeit von Arsen unter den gegenwärtigen Bedingungen sehr gering ist.** Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes sind die in der Isselniederung auftretenden pH-Werte in die Abbildung 2 eingezeichnet worden. Unzweifelhaft werden die gelösten Arsen-Konzentrationen (also die der Bodenlösung) weit unter $10 \mu\text{g L}^{-1}$ liegen, dem Prüfwert zur Beurteilung des Wirkungspfades Boden – Grundwasser des Bundes-Bodenschutzgesetzes.

Die Gehalte an organischer Substanz sind mit Ausnahme einer Probe (RKS 40) gering. Das ist nicht verwunderlich, denn es handelt sich um Unterböden, die im Gegensatz zu Oberböden keine direkte Humuszufuhr aus der Vegetation erfahren. Dass Niederungsböden tendenziell zur Vermoorung neigen, zeigen die hohen organischen Kohlenstoffgehalte der Probe RKS 40 (13,5%).

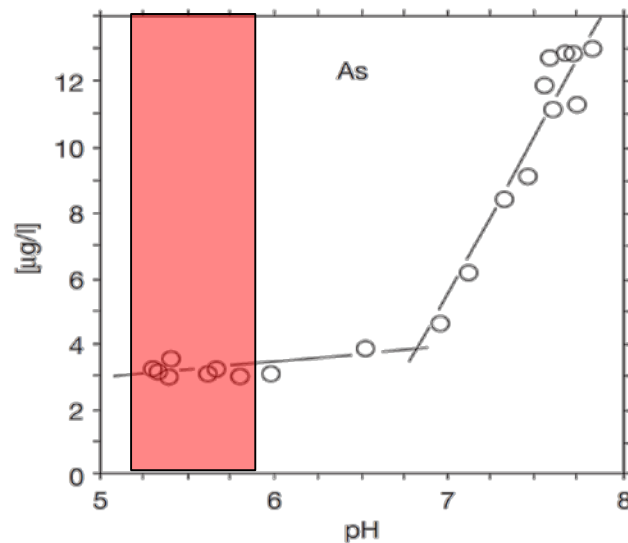


Abbildung 2 Beziehung zwischen dem pH-Wert und gelösten Arsen in der Bodenlösung einer Braunerde aus gneisshaltiger Moräne, Schweden (Tyler and Olsson 2001). Der rot unterlegte Bereich zeigt die in der Issekniederung auftretenden pH-Werte.

Durch die Fa. Geokom wurden zudem drei **Grundwasserproben** (WP RKS 21, WP RKS 49, WP RKS 97) und eine wässrige Probe aus dem **Feuerlöschbrunnen** zur Verfügung gestellt und in meinem Labor auf Arsen analysiert. Deren Arsen-Konzentrationen lagen bei 4,42 (RKS 21), 81,4 (RKS 49) und 38,6 $\mu\text{g As L}^{-1}$. Im Brunnen wurden 53,6 $\mu\text{g As L}^{-1}$ gemessen. Somit liegen die Arsen-Konzentrationen bei RKS 21 knapp, bei allen anderen Proben deutlich über dem Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS-Wert; für Arsen: 3,2 $\mu\text{g As L}^{-1}$) zur Beurteilung von lokal begrenzten Grundwasserveränderungen (LAWA 2017) und belegen die naturbedingt erhöhten Arsen-Belastung nicht nur im Boden, sondern auch im Grundwasser. Eine Verschlechterung dieser Situation durch die geplante Baumaßnahme ist nicht zu befürchten.

6.2 Empfehlungen

Als **Mastervariable** für eine mögliche Arsen-Mobilisierung bei den geplanten Baumaßnahmen fungiert vor allem das **Redoxpotenzial** (Redoxmilieu), aber auch der **pH-Wert**.

Um die Darstellung der aus Sicht des Arbeits- und Bodenschutzes notwendigen bautechnischen Maßnahmen einfacher nachvollziehen zu können habe ich im Folgenden Fragen aufgeworfen, wie sie vor und während der Baumaßnahmen auftreten können. Zuvor möchte ich aber noch die Belastungssituation in der Isselniederung im Vergleich mit anderen naturbedingt belasteten Standorten bewerten.

Wie sind die naturbedingt erhöhten Arsen-Gehalte der Isselniederung in absoluter Größenordnung überhaupt einzuordnen?

Naturbedingt erhöhte Arsen-Gehalte in Böden treten in Deutschland in Niederungsgebieten gelegentlich auf. Sie sind immer an einen kapillaren Ausstieg von oberflächennahen, eisenreichem Grundwasser gebunden. In den vermoorten Flächen der Münchener Schotterebene, beispielsweise dem Erdinger Moos, wurden in Niedermooren von Rüde & Königskötter (2009) Gehalte bis zu $1.600 \text{ mg As kg}^{-1}$, von Overesch et al. (2008) Gehalte bis zu $1.700 \text{ mg As kg}^{-1}$ analysiert. Alle Standorte wurden landwirtschaftlich genutzt. Mansfeldt & Overesch (2013) fanden im südlichen Münsterland in einem Brauneisengley mit Grünlandnutzung bis zu $1.003 \text{ mg As kg}^{-1}$. Verglichen mit diesen Gehalten ist die natürliche Belastungssituation in der Isselniederung nicht ungewöhnlich hoch.

Was ist zu tun, um das Einsetzen reduzierender (Boden)Bedingungen zu verhindern?

Reduzierende Bedingungen in Böden sind wie erläutert an 1. Wassersättigung, 2. Anwesenheit von Mikroorganismen, 3. hohe Bodentemperaturen und 4. Anwesenheit von leicht abbaubarer organischer Substanz gebunden.

Beim Auskoffern des Bodenmaterials kommt es automatisch zur Belüftung durch direkten Kontakt mit der Luft und durch Austrocknen des Bodenmaterials bei der Lagerung. Dadurch dringt Sauerstoff in das Material **und es stellen sich oxidierende Bedingungen** ein. Diese sind absolut erwünscht, denn wie ausführlich erläutert ist bei diesen Redox-Verhältnissen die Arsen-Löslichkeit – unabhängig von Temperatur und Gehalt an organischer Substanz – minimal. Die im nassen Boden noch vorliegenden gelöste Fe^{2+} -Ionen werden nach dem Auskoffern durch den Sauerstoff rasch in Eisenoxide umgewandelt, die schnell eventuell noch gelöst vorliegendes Arsen binden und somit immobilisieren.

Um oxidierende Bedingungen bei der nach der Auskoffierung notwendigen Zwischenlagerung zu fördern, sind die Bodenmaterialien nicht zu verdichten, sondern sollten locker gelagert werden, d.h., so gelagert werden wie sie abgeschüttet wurden. Außerdem empfiehlt sich eine Abdeckung der Böden, um den Zutritt von Niederschlagswasser zu vermeiden und eine Austrocknung zu fördern. Diese Maßnahmen sollen eine Wassersättigung der Bodenmaterialien verhindern, damit sich keine reduzierenden Bodenbedingungen einstellen.

Nach dem Einbau des (am besten trockenen) Bodenmaterials unter die Halle sind trockene Bedingungen zu erwarten. Somit sind die Redoxbedingungen oxidierend und die Eisenoxide dauerhaft stabil. Eine Arsen-Mobilisierung ist unter diesen Bedingungen ausgeschlossen. Das bei Gewässerumbauten häufig eingesetzte Prinzip „nass zu nass“ und „trocken zu trocken“, also Umlagerung von nassen Material (Boden oder Sediment) in eine neue nasse Umgebung und umgekehrt, wird hier nicht bedient. Hier werden reduzierende Bedingungen (nass) in oxidierende Bedingungen (trocken) umgewandelt, wodurch die Arsen-Löslichkeit gesenkt wird.

Die Zufuhr leicht abbaubarer organischer Zusatz wie Mist und Kompost oder niedermolekulare Substanzen wie Zucker in das einzubauende Material ist zu unterlassen, damit die mikrobielle Aktivität nicht intensiviert wird. Da das aber keine gängige Praxis ist, wird dieser Hinweis mehr in theoretischer Hinsicht gemacht.

Welche Maßnahmen könnten den pH-Wert (unerwünschter Weise) erhöhen?

Hinsichtlich der **Bodenreaktion** (pH-Wert) ist zu fordern, dass die sauren Bedingungen bei den Baumaßnahmen erhalten bleiben, denn die Arsen-Löslichkeit ist bei dem gegenwärtigen Säuregrad gering. Maßnahmen, die zu einer deutlichen Erhöhung des pH-Wertes führen, sind zu unterlassen. Hierzu zählt eine starke Kalkung (CaCO_3) des Materials, um z.B. das Pflanzenwachstum zu verbessern (Anlage von Grünflächen) oder der Einbau von alkalischen Bauschutt in den Hallenunterbau (CaO -haltig, stark pH-erhöhend).

Gibt es eine Möglichkeit, die pH-abhängige Löslichkeit von Arsen noch weiter zu reduzieren?

Die pH-abhängige Löslichkeit von Arsen ist unter den gegenwärtigen Bedingungen sehr gering (s. Abbildung 1). Bei einer pH-Absenkung auf ca. pH 4 würde diese an sich schon geringe Löslichkeit noch etwas abnehmen. Analytisch ließe sie sich allerdings kaum messen. Unterhalb pH 4, massiv unterhalb pH 3 beginnen sich Eisenoxide aufzulösen, was wiederum mit einer Arsen-Freisetzung verbunden wäre und alles anderes als eine zielführende Maßnahme ist. Da ein gezieltes Einbringen von starken Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure *in situ* technisch nicht machbar wäre, ist diese Maßnahme nicht umweltverträglich (Auswaschen der Säuren

in das Grundwasser) und kontraproduktiv. Auch von einer Einarbeitung von Säuren in den ausgekofferten Boden ist dringend abzuraten, da die Gefahr besteht, dass lokal (cm bis mm-Skala) im Boden Säurenester mit pH-Werten unter 3 bis 4 entstehen. **Als Resümee bleibt festzuhalten, dass die Böden der Isselniederung in einem optimalen „pH-Fenster“ hinsichtlich der pH-abhängigen Mobilisierung liegen, so dass keine Notwendigkeit besteht, niedrigere pH-Werte anzustreben.**

Welche besonderen Maßnahmen sind beim Auskoffern, Zwischenlagern und Einbau aus Sicht des Arbeitsschutzes zu berücksichtigen?

Gasförmige Arsen-Verbindungen kommen unter den in den Böden der Isselniederung herrschenden Bedingungen nicht vor. Insofern sind Maßnahmen, wie sie bei dem Umgang mit flüchtigen Schadstoffen wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe getroffen werden, um vor Einatmen oder Aufnahme über die Haut schützen, unverhältnismäßig und nicht notwendig. Das bedeutet, dass Arbeiten mit Vollschutz und spezielle Baustelleneinrichtung mit Personenschleuse, Fassung und Behandlung der Abluft während Aushub und Betrieb der Mieten, Einrichtung einer Schwarz-/Weißbereichstrennung und Ausrüstung von Baufahrzeugen Schutzbelüftungsanlagen nicht notwendig sind.

Zwar ist das Arsen an den Eisenoxiden stark gebunden und übt somit keine unmittelbare Gefahr aus, doch empfehle ich im Rahmen der Vorsorge, dass das Bodenmaterial von den Bauarbeitern, sollte es notwendig werden, nur mit Handschuhen angefasst wird. Aus gleichen Gründen sollten verschmutztes Baugerät und Baufahrzeuge inklusive Reifen (Reifenwaschanlage) vor Ort gereinigt werden, damit das Material nicht in die Böden der Umgebung verlagert wird.

Ein Arbeitsschutzkonzept soll zu einem späteren Zeitpunkt entwickelt werden.

Gibt es jahreszeitliche Präferenzen bei den Baumaßnahmen?

Grundsätzlich werden unter sonst gleichen Bedingungen reduzierende Bedingungen bei hohen Bodentemperaturen gefördert. Insofern kann gefordert werden, dass die Baumaßnahmen bevorzugt in der kalten Jahreszeit (Herbst und Winter) erfolgen sollten. Da das auszukoffernde Bodenmaterial aber unmittelbar schon beim Auskoffern und vor allem bei der Lagerung mit Luft (also Sauerstoff) in Kontakt kommt, **können die Baumaßnahmen jahreszeitunabhängig durchgeführt werden.**

Sollen die Abtragshorizonte getrennt voneinander ausgekoffert und gelagert werden?

Die Firma Geokom hat bei der Probenentnahme der Böden auf der Retentionsfläche/Bauvorhaben nach drei Tiefen differenziert: 1. Oberboden (ca. 0 bis 0,5 m Tiefe), 2. Lehmhorizont 1 (ca. 0,5 bis 1,0 m Tiefe) und 3. Lehmhorizont 2 (ca. 1,0 bis 1,5 m Tiefe). Alle drei Tiefenlagen sind arsenbelastet: die Oberböden mit 15 bis 322 mg As kg⁻¹, die Lehmhorizonte 1 mit 15 bis 732 mg As kg⁻¹ und die Lehmhorizonte 2 mit 12 bis 427 mg As kg⁻¹. Geokom führt aus: „Im Übrigen fällt bei den analysierten rostfarbenen Feststoffproben auf, dass bei diesen zu 100% Arsen-Gehalte oberhalb des Z2-Wertes der LAGA (150 mg As kg⁻¹ nachgewiesen werden konnte.“ Eigene Untersuchungen an den Böden, die den Lehmhorizonten 1 entsprechen und an denen der Eisenoxid-Gehalt bestimmt wurde, bestätigen dies (Tabelle 1 und Bild 1). Die Eisenoxide steuern also im Wesentlichen die Arsen-Gehalte. Da sie im Lehmhorizont 1 an-

gereichert sind finden sich hier die höchsten Arsen-Gehalte (s. auch Abbildung 3, Geokom 2018). Ich empfehle, diesen besonders arsenreichen Horizont getrennt von den anderen beiden Horizonten auszukoffern. Ein wichtiges Kriterium zum Erkennen der Eisenoxid-Anreicherungen ist deren rostbraune Bodenfarbe. Die lässt sich im Gelände mit Munsell-Farbtafel gut beschreiben (Bild 2). Neben dem Arsen ist auch der Gehalt an organischer Substanz ein Kriterium, was zur Differenzierung benutzt werden sollte (weniger Arsen-Gehalt mehr bautechnischen Verhalten).

Auf jeden Fall sollte bodenkundliches Fachpersonal die Auskoffnung begleiten.

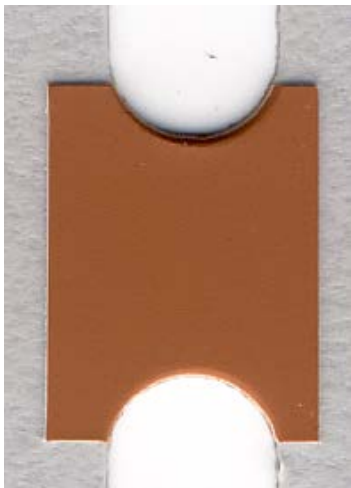


Bild 2 Rotbraune Farbe (2.5YR 5/6) der Munsell-Farbtafel.

Wie sind die ausgebauten Bodenmaterialien zu lagern?

Die Bodenmaterialien sollten nach dem Auskoffern trocken gelagert werden und die Möglichkeit haben, weiter abzutrocknen. Sie können unter einer Abdeckplane gelagert werden, die gut belüftet ist, also seitlich nicht komplett abgedichtet ist. Staubausträge sollten allerdings vermieden werden. Eine Abdichtung nach unten ist nicht erforderlich.

Die Lagerzeit ist unbegrenzt.

7 Fazit

Die geplanten Baumaßnahmen der Trox GmbH in der Isselniederung führen zu einer Umlagerung von Bodenmaterial in einem Gebiet mit naturbedingt erhöhten Schadstoffgehalten. Dabei wird das Bodenmaterial einem nassen reduzierenden Milieu entzogen und in ein trockenes Oxidierendes umgewandelt. Damit geht eine ganz erhebliche Abnahme in der Redox-abhängigen Mobilisierung von Arsen einher. Da zudem durch die Baumaßnahmen die schon vorgefundene sehr geringe pH-abhängige Löslichkeit nicht negativ beeinflusst wird, tritt insgesamt keine die Schadstoffsituation am Aufbringungsort nachteilige Veränderung auf („Verschlechterungsverbot“). Ganz im Gegenteil wird durch die baubedingte Umlagerung von „nass zu trocken“ das Mobilisierungspotenzial von Arsen deutlich eingeschränkt, solange die in dieser Stellungnahme gemachten Empfehlungen eingehalten werden. Es besteht dann keine Gefahr für Umwelt und Mensch.

8 Literatur

Banning, A., W.G. Coldewey & P. Gobel (2009): A procedure to identify natural arsenic sources, applied in an affected area in North Rhine-Westphalia, Germany. *Environ Geol.* **57**, 775–787.

Dorau, K., S. Papenfuß & T. Mansfeldt (2018): Temperature-dependent oxide removal from manganese- and iron oxide-coated soil redox bars. *J. Soils Sediments* **18**, 680–687.

Geokom (2018): BV2. Werkserweiterung der Trox GmbH in Isselburg-Anholt – Ergebnisse einer altlastentechnischen Bodenuntersuchung.

Hindersmann, I. & T. Mansfeldt (2014): Trace element solubility in a multi-metal contaminated soil as affected by redox conditions. *Water Air Soil Pollut.* **225**, 2158–2178.

Kabata-Pendias, A. & H. Pendias (2001): Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, USA, 413 S.

LAWA (2017): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Aktualisierte und überarbeitete Fassung 2016. Herausgeber: Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA).

Mansfeldt, T. (2010): Kap. 17.3 Metalle, 286–312 In: Blume, H.-P., R. Horn & S. Thiele-Bruhn (Hrsg.). Handbuch des Bodenschutzes, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.

Mansfeldt, T. & M. Overesch (2013): Arsenic mobility and speciation in a Gleysol with petrogleyic properties: A field and laboratory approach. *J. Environ. Qual.* **42**, 1130–1141.

O'Neill, P. (1999): Arsen. In Alloway, B.J. (Hrsg.) Schwermetalle in Böden. Springer, Berlin, Kap. 5, S. 113-129.

Overesch, M., L. Düster, K. Greef, J. Rinklebe & T. Mansfeldt (2008): Ermittlung und Beurteilung des Mobilisierungspotenzials von Arsen in Böden. Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“, Projekt B 4.07. http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_4.07/index.jsp.

Rüde, T.R. & H. Königskötter (2009): Geogenic enrichment of arsenic in Histosols. In: Bundschuh, J., Bhattacharya, P., Matschullat, J., Armienta, M.A. (Eds.), Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America. Taylor and Francis, London, UK, pp. 285–293.

Tyler, G. & T. Olsson (2001): Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *Eur. J. Soil Sci.* **52**, 151-165.

Utermann, J., M. Fuchs & O. Düwel (2008): Flächenrepräsentative Hintergrundwerte für Arsen, Antimon, Beryllium, Molybdän, Kobalt, Selen, Thallium, Uran und Vanadium in Böden Deutschlands aus länderübergreifender Sicht. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

Wedepohl, K.H. (1991): The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected materials. Metals in natural raw materials. Natural resources. In Merian, E. (Hrsg.) Metals and Their Compounds in the Environment. VCH, Weinheim, Kap. I.1, S. 3-17.