

Mobilität von potentiell toxischen Spurenelementen in oberflächennahen Spülsanden der Spülhalde Davidschacht, Freiberg und deren Verlagerung in umliegende Flächen

Mobility of potentially toxic elements in surface substrates of the Spülhalde Davidschacht, Freiberg and their displacement into adjacent areas

Oliver Wiche, Franz Dreier, Annelie Ehrhardt, Michaela Katrin Gerisch, Ruth Jodoin, Stefan Keßler, Thomas Mißfeldt, Maik Röder, Christian Rumberg, Melissa Genine Schulte, Esther Westhäuser

Zusammenfassung: Die Spülhalde Davidschacht im Nordosten der Stadt Freiberg weist eine hohe Belastung mit toxischen Elementen auf und stellt damit eine potentielle Emissionsquelle für die Umgebung dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Bodenuntersuchungen in der nördlichen bis östlichen Umgebung der Spülhalde durchgeführt. Von besonderem Interesse waren dabei die physikochemischen Bodeneigenschaften, verfügbare Pflanzennährstoffe und Konzentrationen toxischer Elemente der Bodensubstrate. Davon ausgehend sollte die Gefahr für eine mögliche landwirtschaftliche Nutzung des Bereichs eingeschätzt werden. Insgesamt wurden an 20 Messpunkten, die in unterschiedlichem Abstand zum Haldenkörper entlang von vier Transekten lagen, Bodenproben aus den A- und B-Horizonten entnommen. Die Proben wurden ex-situ auf ihre physikochemischen Parameter pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit, Pflanzenverfügbarkeit von Nährstoffen, Organikgehalt, Gesamtelementkonzentrationen von Zn, As, Cd, Pb, La, Nd, Gd und Er sowie hinsichtlich mobiler Elementfraktionen (Wasserextrakt, Zitronensäureextrakt) untersucht. Erwartungsgemäß zeigte die Spülhalde sehr hohe Konzentrationen toxischer Elemente, allen voran As mit bis zu 44.586 mg/kg, Pb mit bis zu 1.542 mg/kg und Zn mit bis zu 1.821 mg/kg. Die potentiell bioverfügbaren Anteile der toxischen Elemente variierten stark und standen in Abhängigkeit zu Bodenart, Organikgehalten und der gemessenen pH-Werte am Messpunkt. Mit steigenden Organikgehalten und sinkendem pH-Wert stieg auch der Anteil von potentiell bioverfügbaren Elementen. Die niedrigen pH-Werte zwischen 4,0 und 6,2 sowie die hohen elektrischen Leitfähigkeiten zwischen etwa 270 und 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$ an den Messpunkten der Spülhalde sind kennzeichnend für die sauren und stark mit toxischen Elementen belasteten Spülsande. Auf den Transektflächen wurden ebenfalls sehr hohe Gesamtelementkonzentrationen z. B. für die toxischen Elemente Zn, Cd und Pb nachgewiesen (Zn: bis 3.864 mg/kg, Median: 821 mg/kg; Cd: bis 32,3 mg/kg, Median: 4,5 mg/kg; Pb: bis 6.747 mg/kg, Median: 1470 mg/kg). Die hohen Konzentrationen toxischer Elemente auf den Transekten der Haldenumgebung lassen sich vermutlich durch Verwehungen der Spülsandsubstrate und Auswaschung mit dem Porenwasser erklären. Die höchsten Elementkonzentrationen entfielen dabei auf Transekt 1, was eventuell mit einem äolischen Transport der Spülsande auf die östliche, windabgewandte Seite der Spülhalde und mit der reduzierten Sedimentation infolge der forstlichen Nutzung dieses Gebietes zusammenhängen könnte. Ein weiterer Faktor stellt die Hangneigung der Umgebung dar, die von Transekt 1 zu Transekt 4 abnahm, was sich auch im sinkenden Einfluss von Auswaschungseffekten von Transekt 1 bis Transekt 4 zeigte. Das installierte Auffangbecken am Fuße der Spülhalde, welches zum Auffangen von erodiertem Material der Spülhalde dient, wies deutlich höhere Gesamtelementkonzentrationen als im restlichen Transekt auf (As: 5.819 mg/kg, Zn: 3.864 mg/kg, Cd: 32,3 mg/kg, Pb: 6747 mg/kg). Der säureeludierbare Anteil der Elemente lag im Mittel bei 30,6 mg/kg (Zn), 21,5 % (As), 91,5% (Cd) und 35,5 % (Pb) der gemessenen Gesamtelementkonzentration. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass auch die Böden der unmittelbaren Umgebung der Halde eine erhebliche Belastung aufweisen und dass diese Elemente in erheblichem Maße labil gebunden vorliegen, wodurch weitere Verlagerungen in angrenzende Flächen oder ein Boden-Pflanze-Transfer nicht ausgeschlossen werden kann.

Schlüsselwörter/Keywords: Bergbaufolgelandschaft, Bodenkontamination, toxische Elemente, Bioverfügbarkeit; post-mining landscape, soil contamination, toxic elements, bioavailability

1 Einleitung

Die Region um Freiberg (Sachsen) blickt aufgrund reichhaltiger Silbererzvorkommen (Wächtler & Kasper 1986) auf eine über 800 Jahre andauernde bergbauliche Tätigkeit zurück (Wagenbreth & Wächtler 1988). Die Davidschachthalde wurde in der Zeit von 1944 bis 1969 aus Ablagerungen von Flotationsrückständen errichtet und mit einem Damm begrenzt (Mollè 2013, Fritz & Jahns 2017). Die aufgeschütteten Rückstände sind Restprodukte aus einem Flotationsverfahren, das zur Aufkonzentrierung von Erzen verwendet wurde. Diese abgelagerte Suspension enthielt hauptsächlich nicht verwertbares, taubes Gestein mit hohen Mengen an Arsen, Blei und Cadmium (Mollè 2013). Heutzutage sind es diese Rückstände toxischer Elemente, die über Sickerwasseraustritte in das Grund- und Oberflächenwasser eindringen und vor allem in die Freiburger Mulde eingetragen werden (Greif 2013). Diese Sickerwasserpfade führen jedoch nicht nur in die Mulde, sondern auch in die direkte Umgebung der Spülhalde, wodurch die mitgeführten Schadstoffe unkontrolliert in die Böden und das Grundwasser eindringen können. Doch ungeachtet der Gefahr, die von der Spülhalde ausgeht, unterliegt der größte Teil ihrer Umgebung einer land- und forstwirtschaftlichen sowie gärtnerischen Nutzung.

Während in vorhergehenden Untersuchungen zumeist nur der Haldenkörper berücksichtigt wurde (Redwan et al. 2012), ist die Belastungssituation von umliegenden Flächen kaum untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit wurde im Jahr 2017 daher die Umgebung nördlich bis östlich der Spülhalde Davidschacht in Hinblick auf ihre Schadstoffbelastung untersucht. Ziel war dabei die bodenkundliche und geochemische Charakterisierung sowohl der Böden in der unmittelbaren Umgebung als auch der abgelagerten Substrate auf der Spülhalde bezüglich der physikalischen und chemischen Bodeneigenschaften, der verfügbaren Pflanzennährstoffe sowie der Gehalte und Mobilität potentiell toxischer Elemente. Hiervon wurden in dieser Arbeit die Elemente Zn, As, Cd, Pb, La, Nd, Gd und Er näher untersucht.

2 Untersuchungsgebiet

Die Spülhalde Davidschacht befindet sich am östlichen Stadtrand der Stadt Freiberg etwa 300 m westlich der Freiburger Mulde in Höhen zwischen 404 m NN (Westseite) und 370 m NN (Ostseite) (Fritz & Jahns 2017). Sie gehört zum Komplex der Schachanlage Davidschacht (Abb. 1). Die Spülhalde ist nach Mannsfeld & Syrbe (2008) Teil des Naturraumes Osterzgebirge und grenzt im Norden an das Mulde-Lösshügelland. Es herrscht ein weitestgehend kontinentales Klima mit west-südwestlichen Winden (Mannsfeld & Syrbe 2008). In den hängigen Randgebieten der Freiburger Mulde sammelt sich die vom Erzgebirge aufgestaute Kaltluft und fließt in Richtung des Haupttals nach Norden bis Osten ab (Mannsfeld & Syrbe 2008). Der mittlere Jahresniederschlag beträgt für Freiberg circa 750 mm; die mittlere Jahreslufttemperatur liegt bei etwa 8,8 °C (Deutscher Wetterdienst 2015).

Die Festgesteinsbasis bildet im Freiburger Raum der sogenannte Freiburger Kerngneis, ein grauer Orthogneis, der auch in der Umgebung der Davidschachthalde angetroffen wird (Goth 2001). Als Folge der Verwitterung des Gneises ist eine Braunerde aus periglaziärem Grus führendem Schluff die dominierende Bodenform im Gebiet (Bräutigam, Digitale Bodenkarte 2016). Siehe dazu auch Tabelle A1 im Anhang. Die Spülhalde selbst ist als anthropogen geschaffenes Landschaftselement jedoch keinen natürlichen gesteins- oder bodenbildenden Prozessen unterworfen gewesen.

Der Haldenkörper der Davidschachthalde bedeckt mit einem Einspülvolumen von 760.000 m³ eine Grundfläche von 6,3 ha und erreicht im Mittel eine Höhe von 20 bis 30 m (Mollè 2013, Fritz & Jahns 2017). Die Spülhalde Davidschacht entstand in den Jahren 1944 bis 1969 aus Ablagerungen von Flotationsrückständen der nasschemischen Erzaufbereitung (Mollè 2013). Dabei sind vor allem Freiburger und Brander Erze, aber auch Erze aus dem Kalkwerk Hermsdorf und von der SDAG Wismut verarbeitet worden (Redwan et al. 2012, Fritz & Jahns 2017). Bei dem verarbeiteten Material handelte es sich vor allem um Erze der Bunt- und Edelmetallformation des ersten Mineralisationszyklus mit Pyrit, Arsenopyrit, Markasit, Galenit und Quarz als Gangart (Fritz & Jahns 2017). Beim Flotationsverfahren wird eine Suspension aus den gemahlenden Roherzen und Wasser aufgeschäumt, sodass die sich an den Luftblasen anlagernden Erze abgeschöpft werden können (Fritz & Jahns 2017). Die übriggebliebene Suspension aus nicht verwertbarem, taubem Gestein wurde anschließend deponiert, weswegen die abgelagerten Spülsande hauptsächlich Quarz (ca. 70 %), Feldspäte, Glimmer, Flussspat, Schwerspat, Kalkspat, Bleisulfid, Eisensulfid, Zink, Mangan, Arsen, Cadmium und Kupfer beinhalten (Fritz & Jahns 2017). Nach der Stilllegung der Spülhalde 1969 wurden sowohl auf den Dämmen als auch auf dem Plateau der Halde Hausmüll, Bauschuttreste und Recyclingmaterial verkippt. Zur Verbesserung der Begrünung wurde zudem Mutterboden und Dünger ausgebracht (Mollè 2013). Als Folge der ungestörten Entwicklung der Vegetation sind heute wieder große Teile der Spülhalde bewachsen (Mollè 2013). Im Jahr 2017 waren auf der Spülhalde 17 verschiedene Biotoptypen anzutreffen, hauptsächlich Vorwälder frischer Standorte sowie zum Teil artenreiche Offenlandbereiche wie Grasfluren, Ruderalflächen und Säume (Funke et al. 2017, Richert et al. 2017). Die Umgebung nördlich der Davidschachthalde unterlag im Untersuchungszeitraum 2017 zum Großteil einer landwirtschaftlichen Nutzung. Zudem gab es Waldgebiete und Mähwiesen (Abb. 1).

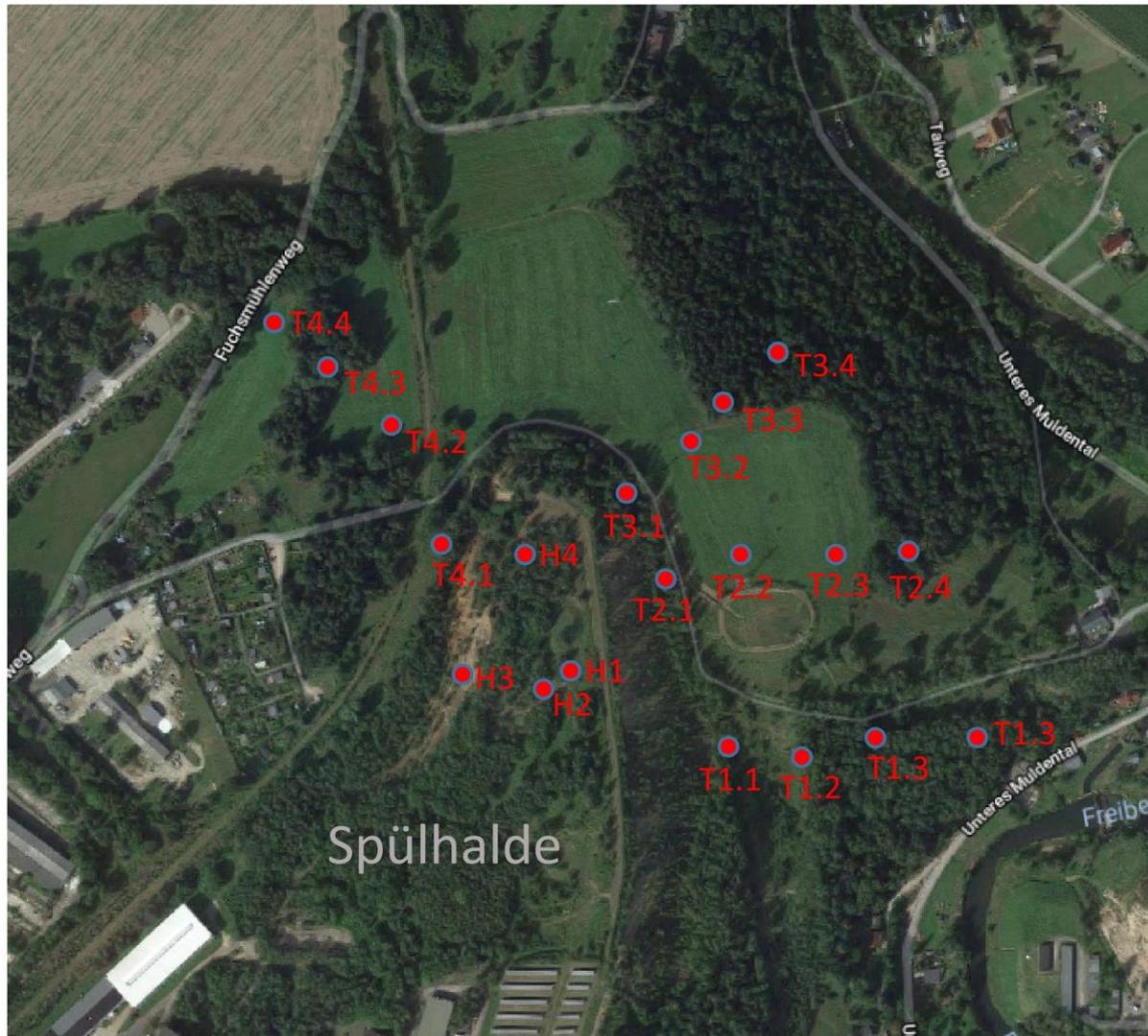


Abb. 1: Lage der Spülhalde Davidschacht sowie der Untersuchungsflächen für die Probenahme; rot: Spülhalde Davidschacht, orange: Transekt 1, grün: Transekt 2, blau: Transekt 3, violett: Transekt 4 (Quelle: © Google, Kartendaten © 2018 GeoBasis-DE/BKG (© 2009) Google Deutschland).

Fig. 1: Location of the Spülhalde Davidschacht and the study sites for the sampling, red: Spülhalde Davidschacht, orange: Transect 1, green: Transect 2, blue: Transect 3, purple: Transect 4 (Source: © Google, Kartendaten © 2018 GeoBasis-DE/BKG (© 2009) Google Deutschland).

3 Methoden

3.1 Einrichtung und Beprobung von Transekten

Entsprechend der Landnutzung, der Lage zur Spülhalde und den kartierten Biotoptypen wurden vier Transekte (im Folgenden mit T1 bis T4 abgekürzt) mit jeweils vier Messpunkten sternförmig im Bereich von Norden bis Osten in Richtung des hauptsächlichen Windabtriebes um die Spülhalde angelegt, wobei die Messpunkte innerhalb der Transekte zwischen 120 m (T1) und 200 m (T4) von der Spülhalde wegführen. Zur Charakterisierung der Spülsande wurden auf der Spülhalde Davidschacht vier zusätzliche Messpunkte in unterschiedlichen Biotoptypen angelegt. In Abb. 1 ist die exakte Lage der insgesamt 20 Messpunkte dargestellt. Die Vegetationszusammensetzung auf den Transektflächen kann Tabelle A2 (Anhang) entnommen werden. T1 begann am östlichen Haldenfuß und verlief mit einer Länge von etwa 120 m ostwärts in Richtung Freiberger Mulde. Entsprechend war das Transekt deutlich geneigt und nach Südosten in Richtung der Freiberger Mulde exponiert. Entlang des Transekts wechselte die Nutzung von einer intensiv genutzten Wiese mit Arten des Offenlandes (Messpunkt T1.1, Abb. 1) zu einem Laubmischforst mit *Populus tremula*, *Betula pendula* und *Quercus robur* als dominierende Gehölzarten (Messpunkte T1.3 und T1.4, siehe Tabelle A2). Eine Sonderstellung hatte in dieser Untersuchungskampagne der Messpunkt T1.2, der sich innerhalb des Auffangbeckens befand, das zum Auffangen erodierter Spülsande der Spülhalde dient.

Einige Messpunkte der Transekte T2 und T3 (Messpunkte T2.2, T2.3 und T3.2) zeigten Ähnlichkeiten, da sie auf einer großen landwirtschaftlich genutzten Fläche lagen, die sich vom Osten bis in den Nordwesten der Spülhalde erstreckte. Diese Fläche wurde vermutlich als Weidefläche für Nutzvieh oder für die Heuernte genutzt. T2 verlief mit einer Länge von etwa 170 m in einer Entfernung von etwa 100 m parallel zu T1. T2 und T3 zeigten wie T1 eine mittlere Neigung mit einer südöstlichen Exponierung in Richtung der Freiburger Mulde. Messpunkt T3.4 in T3 lag inmitten eines Forstes mit dominierenden Beständen von *Picea abies*, wobei auch *Fagus sylvatica*, *Acer plantanoides* und *Sorbus aucuparia* mit einigen Individuen vertreten waren. Die Länge von T3 betrug etwa 140 m.

T4 begann am westnordwestlichen Ende der Spülhalde und verlief in Richtung Nordwest. Mit 200 m war es das längste Transekt. Die Messpunkte T4.2 und T4.4 lagen wie viele andere Messpunkte auf einer Weidefläche, Messpunkt T4.1 lag auf einer extensiv genutzten Frischwiese und Messpunkt T4.3 in einem lichten Laubwald. Bezüglich der Neigung unterschied sich T4 von den anderen Transekten dahingehend, dass es relativ schwach geneigt und weitestgehend in Richtung Südwest exponiert war. An jedem Standort wurden mit einem Pürckhauer Bohrstock drei Replikatproben genommen, die zur Ermittlung der Horizonte und der Einteilung in Bodenarten sowie der Probenahme für die anschließenden Untersuchungen im Labor dienten. Damit ergaben sich 60 einzelne Messstellen. Die entnommenen Proben wurden zunächst in Horizonte unterteilt und anhand ihrer Bodenarten, Farben und Besonderheiten nach der Bodenkundlichen Kartieranleitung (Sponagel et al. 2005) charakterisiert.

3.2 Bestimmung der Elementkonzentrationen und des Wassergehalts

Die entnommenen Bodenproben wurden sowohl mit einem Schmelzaufschluss zur Ermittlung der Gesamtelementkonzentration als auch mit verschiedenen Elutionsverfahren (Wasserextraktion, Säureelution) aufbereitet, um die Mobilität der Zielelemente zu ermitteln.

Um die Proben für den Schmelzaufschluss vorzubereiten, wurden 3 g Boden bei 105 °C getrocknet und der daraus resultierende Wasserverlust ermittelt. Die Proben wurden gesiebt (2 mm) und anschließend unter Zuhilfenahme eines Mörsers zerkleinert (<0,063 mm). Von diesem analysefeinen Boden wurden 0,5 g in Nickeltiegel eingewogen und mit 2 g einer Natrium-Kaliumcarbonat-Mischung (1:1) versetzt. Diese Mischung wurde anschließend bei 900 °C im Muffelofen für 30 min geschmolzen. Nach einer Abkühlzeit des Schmelztiegels von 15 min wurde der Schmelzkuchen mit 0,5 M Zitronensäure und 2 M HNO₃ gelöst und auf 50 ml aufgefüllt. Die erhaltenen Lösungen wurden bis zur Analyse im Kühlschrank bei 4 °C gelagert.

Für die Ermittlung der wasserlöslichen Elementfraktion wurden 2 g Frischboden in Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit destilliertem Wasser aufgefüllt, bis ein Feststoff-Lösungsverhältnis von 1:10 vorlag. Anschließend wurden die Proben ca. eine halbe Stunde lang geschüttelt und dann für 5 Minuten bei 4000 rpm zentrifugiert.

Für die Bestimmung säurelöslicher Elemente wurden die A-Horizonte bei 60 °C getrocknet, gesiebt (2 mm) und größere Bodenaggregate vorsichtig im Mörser zerkleinert. Von diesen Proben wurde 1 g Boden eingewogen und 50 ml einer Lösung aus 1 M Ammoniumacetat und 10 mM Zitronensäure hinzugegeben. Die Messung der Elementkonzentrationen von Mg, Al, Si, P, S, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Y, Mo, Rh, Ag, Cd, In, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Re, Pb, Bi, Th, sowie U erfolgten in allen Lösungen mittels ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry – XSeries 2, Thermo Scientific). Als interner Standard wurde den Messproben nach der Verdünnung 10 µg/l Rh und Re in Konz. HNO₃ (supra) zugegeben. Von den gemessenen Elementen wurden in diesem Paper Zn, As, Cd und Pb sowie La, Nd, Gd und Er als Vertreter der Gruppe der Seltenen Erden weiterführend ausgewertet.

3.3 Bestimmung von Phosphat, Nitrat und Ammonium sowie Ermittlung von pH-Wert und elektrischer Leitfähigkeit

Die Bestimmung von Nitrat erfolgte in den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Wasserextrakten. Für die Bestimmung des Ammonium- und des Phosphatgehaltes wurden Mischproben der Triplikate pro Aufnahmefläche hergestellt. Von diesen Mischproben wurden jeweils ca. 2 g Probe für die Bestimmung des Ammonium- und des Phosphatgehaltes entnommen, im Verhältnis 1:10 mit Extraktionslösungen (1 M KCl für Ammonium-Calciumlactat (DL) für Phosphat versetzt und zwei Stunden im Horizontalschüttler geschüttelt, anschließend zentrifugiert und photometrisch gemessen.

Zur Bestimmung des Ammoniumgehaltes wurden 10 ml des hergestellten Bodeneluats mit 1 ml von Reagenz 1, bestehend aus Natriumsalicylat (130 g/l), Trinatriumcitrat (130 g/l) und Natrium-Pentacyanonitrosylferrat (968 mg/l) versetzt und geschüttelt. Anschließend wurden 1 ml von Reagenz 2 (NaOH (36 g/l) und Natriumdichloroisocyanurat (2 g/l)) zugefügt und geschüttelt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde die Extinktion der Lösung bei einer Wellenlänge von 655 nm im Spektralphotometer (SPECORD 30 von Analytik Jena) bestimmt.

Die Phosphatbestimmung wurde nach der DIN EN ISO 6878 über Molybdänblau durchgeführt. Dazu wurden 4 ml einer Probe mit 0,2 ml von Reagenz 1 (Ascorbinsäure, 100 g/l) versetzt und geschüttelt, dann wurden 0,4 ml von Reagenz 2, hergestellt aus Ammoniumheptamolybdät-Tetrahydrat (26 g/l) und Kaliumantimon(III)-oxidtartrathemihydrat (700 mg/l) in 50 % Schwefelsäure gelöst, zugegeben. Die Extinktion konnte nach 10 min bis spätestens 30 min bei 880 nm im Spektralphotometer gemessen werden. Wichtig war hierbei eine 1:1-

Verdünnung der Doppellactat-Bodeneluats, bei der 4 ml Probe mit DI auf 8 ml aufgefüllt wurden, ehe die Reagenzienzugabe erfolgte.

Die Bestimmung von Nitrat erfolgte nach DIN 38405-9 über 4-Nitro-2,6-dimethylphenol. Hier wurden 0,5 ml des Bodeneluats (DI) 4 ml der Reagenz 1, bestehend aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Phosphorsäure im 1:1-Verhältnis zugefügt und ohne Schütteln mit 0,5 ml Reagenz 2 (Dimethylphenol (1,2 g/l) in konz. Essigsäure) versetzt, kräftig geschüttelt und nach 15 min bei 338 nm im Photometer gemessen.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mittels Meinsberg Conductivity Meter LF 39 und der pH-Wert mit dem Knick Portatest 655 pH-Meter bestimmt.

3.4 Organikgehalt des Bodens

Der organische Gehalt des Bodens wurde über den Glühverlust bestimmt. Dafür wurde etwa 1 g aller bereits getrockneten (105 °C) A-Horizonte eingewogen und bei 550 °C zwei Stunden ausgeglüht. Der daraus resultierende Glührückstand lässt gegenüber dem Glühverlust Schlüsse auf den organischen Gehalt des Frischbodens zu.

3.5 Statistische Auswertung

Zur statistischen Auswertung der Daten wurde StatGraphics Centurion XVI (Statpoint Technologies, Inc. 1992-2010) und das Open-Source-Programm R (R Core Team) genutzt. Das Signifikanzniveau wurde für alle Analysen mit $\alpha \leq 0,05$ festgelegt. Um eine Abhängigkeit der Werte innerhalb der Transekte zu überprüfen, wurde ein gepaarter t-Test durchgeführt, sofern bei den Differenzen keine Ausreißer vorhanden waren und eine Normalverteilung vorlag. Für diesen Test wurde bei den physikochemischen Parametern zusätzlich ein Signifikanzniveau mit $\alpha \leq 0,1$ verwendet. Für eine Untersuchung der Gleichheit der Erwartungswerte zwischen den Transektflächen und zwischen den Haldenflächen fand die eindimensionale Varianzanalyse (ANOVA) Anwendung, sofern die Voraussetzungen der Gleichheit der Varianzen (Levene's Test) erfüllt waren. Ein LSD-Test (Least Significant Difference nach Fisher) wurde zur Unterscheidung der Erwartungswerte durchgeführt, nachdem signifikante Unterschiede zwischen Gruppen durch ANOVA vorlag. Bei signifikanten Unterschieden der Varianzen kam der Kruskal-Wallis-Test zum Einsatz.

4 Ergebnisse

4.1 Haldenflächen

4.1.1 Gesamtelementgehalte in den Spülsanden

Der Technosol im Bereich der Halde zeigte sich hinsichtlich der Bodenarten sehr heterogen. Die Proben der Flächen H1, H3 und H4 waren durch ein sandiges Bodensubstrat gekennzeichnet, wobei Fläche H1 mit der Tiefe zunehmend lehmiger wurde. Im Bereich der Fläche H2 wurde ein eher lehmig-schluffiges Material vorgefunden (siehe Excel-Tabelle A1). Abb. 2 zeigt die gemessenen Elementkonzentrationen von Zn, As, Cd, Pb und La in den erfassten A- und B-Horizonten des Haldenmaterials. Die vollständigen Tabellen aller analysierten Elemente, deren Konzentrationen im Boden und ihrer eluierbaren Anteile befinden sich in Tabelle A1 und A2.

Die Untersuchungsflächen der Halde waren durch erwartungsgemäß hohe Konzentrationen an Zn (98 – 1.821 mg/kg), As (469 – 58.595 mg/kg), Cd (0,6 – 15,5 mg/kg), Pb (19 – 1.930 mg/kg) gekennzeichnet (Abb. 2). Die Konzentrationen von La, was u. a. stellvertretend für die Gruppe der Seltenen Erden gewählt wurde, lag im Bereich von 1,3 – 24,1 mg/kg. Auf Fläche H1 wurden die höchsten mittleren Konzentrationen der Elemente Zn (1.109 ± 998 mg/kg), Cd ($11,4 \pm 5,6$ mg/kg) und La ($20,6 \pm 2,4$ mg/kg) nachgewiesen. Auf Fläche H2 wurden höchste Werte von Pb (997 ± 539 mg/kg) gemessen, während auf Fläche H3 die höchsten mittleren Konzentrationen von As (29.806 ± 19.979 mg/kg) gefunden wurden.

Eine Übersicht aller gemessenen Gesamtelementkonzentrationen ist im Datenanhang (Tabelle A3) einzusehen. Bei einem statistischen Vergleich der A- und B-Horizonte auf den einzelnen Untersuchungsflächen wurden keine signifikanten Unterschiede der Gesamtelementkonzentrationen nachgewiesen. Lediglich auf Fläche H2 konnte für Zn und Cd festgestellt werden, dass im A-Horizont dessen Konzentration signifikant ($p < 0,05$) niedriger war, als im B-Horizont. Dagegen war auf dieser Fläche die Konzentration von Pb im B-Horizont niedriger als im oberflächennahen A-Horizont.

Beim Vergleich von jeweils dem A- oder B-Horizont der verschiedenen Untersuchungsflächen untereinander zeigten sich für die Konzentrationen von Cd der A-Horizonte signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Flächen (Abb. 2). Demnach wurden für Cd im A-Horizont der Flächen H1 und H3 signifikant höhere Konzentrationen als in Fläche H2 und H4 gemessen. Bei einem Vergleich der B-Horizonte zwischen den verschiedenen Untersuchungsflächen zeigten sich für die Elemente Cd, Pb und La signifikante Unterschiede zwischen den Haldenflächen. Cd wies auf Fläche H2 signifikant höhere Konzentrationen auf als auf H1, H3 und H4. Für La und Pb wurden hingegen in Fläche H2 signifikant geringere Konzentrationen nachgewiesen, als in den Flächen H1, H3 und H4 (siehe Abb. 2).

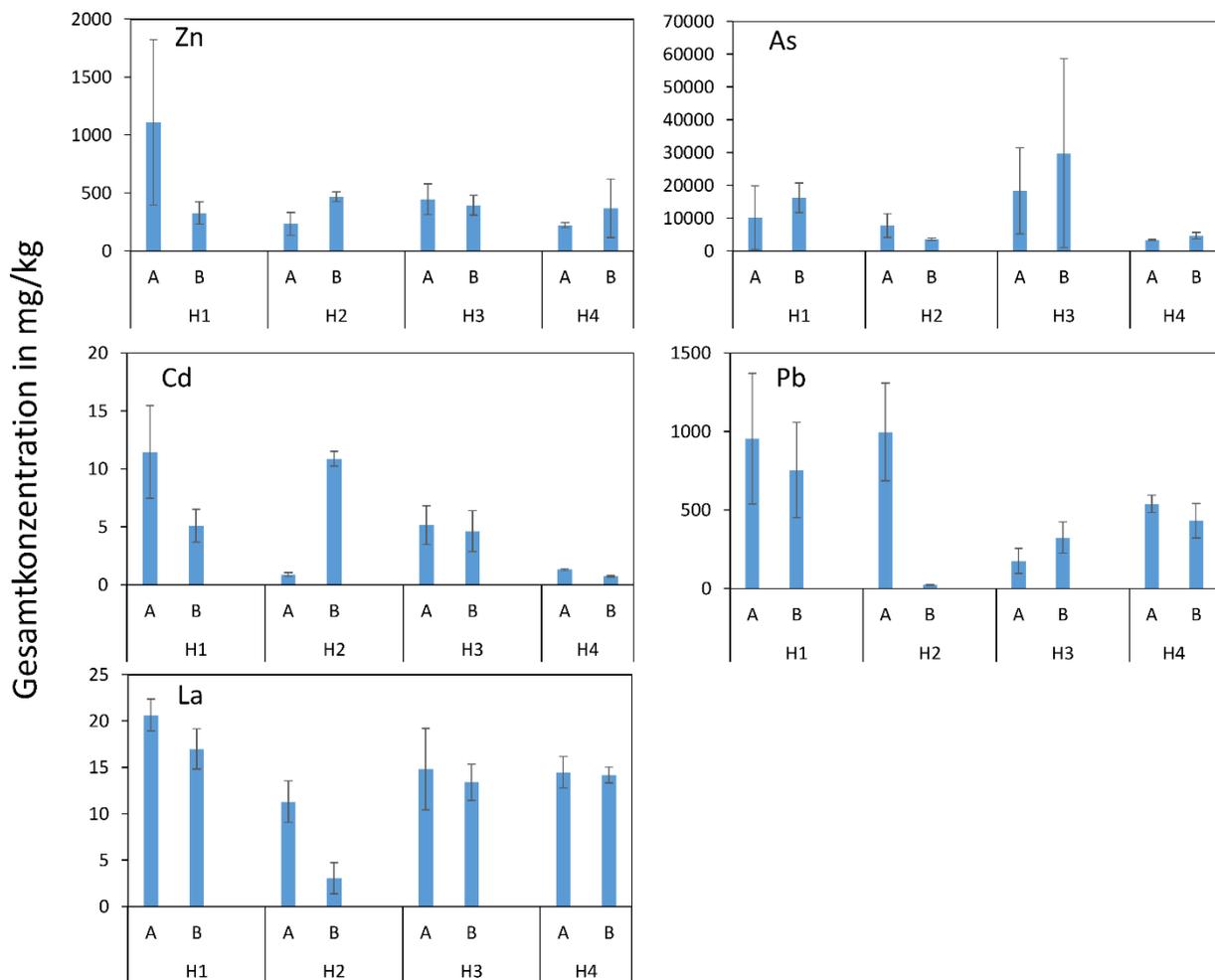


Abb. 2: Gesamtgehalte der Elemente Zn und Pb repräsentativ für die Gruppe der potentiell toxischen Spurenelemente und La als Vertreter der Seltenen Erden im A- bzw. B-Horizont der Untersuchungsflächen in mg/kg; H1–H4 = Flächenbezeichnungen; weitere Elemente siehe Tabelle A3 im elektronischen Anhang. Die Fehlerbalken zeigen die Standardfehler (n = 3).

Fig. 2: Total concentrations of the potentially toxic trace elements Zn, Pb and La as representative for the group of rare earth elements of A- or B-horizon at the study sites of the Spülhalde Davidschacht in mg/kg; H1...H4 = Designation of the study sites; A, B = designation of the horizon, for more elements see table A3 in the digital appendix (mean ± standard error).

4.1.2 Anteile der wasserlöslichen Elementfraktionen

Die prozentualen Anteile der wasserlöslichen Elementfraktion an den Gesamtelementkonzentrationen sind in Abb. 3a dargestellt. Zn, Cd und Pb erreichten bei diesen Untersuchungen ca. 1% der Gesamtelementkonzentration mit geringen Schwankungen auf den unterschiedlichen Flächen. Die Geringste Löslichkeit zeigte As auf den Flächen H2 und H3 mit 0,004 – 0,05 %. Der höchste gemittelte Wert von Zn (H3: $29,32 \pm 50,90$ mg/kg) war in diesen Untersuchungen mehr als 60fach über dem niedrigsten gemittelten Wert auf der Halde (H4: $0,49 \pm 0,06$ mg/kg). Die größte Heterogenität wies Cd auf, von dem auf der Fläche H2 $3,07 \pm 5,34$ mg/kg wasserlöslich waren, während auf Fläche H4 nur $0,01 \pm 0,01$ mg/kg gelöst wurden, was einen Unterschied von über 300% ergibt. Wasserlösliches As schwankte zwischen $1,70 \pm 1,09$ mg/kg (Fläche H1) und $8,58 \pm 7,62$ mg/kg (Fläche H2) und Pb zwischen $1,73 \pm 1,59$ mg/kg (Fläche H1) und $0,59 \pm 0,25$ mg/kg (Fläche H3).

Von den Seltenen Erden gingen vergleichsweise nur geringe Mengen in Lösung (Tabelle A2). Es ist allerdings auffällig, dass auf der Fläche H2 mehr in Lösung ging als auf den restlichen Haldenflächen (La $0,14 \pm 0,17$ mg/kg, Nd $0,16 \pm 0,19$ mg/kg, Gd $0,05 \pm 0,06$ mg/kg, Er $0,02 \pm 0,02$ mg/kg).

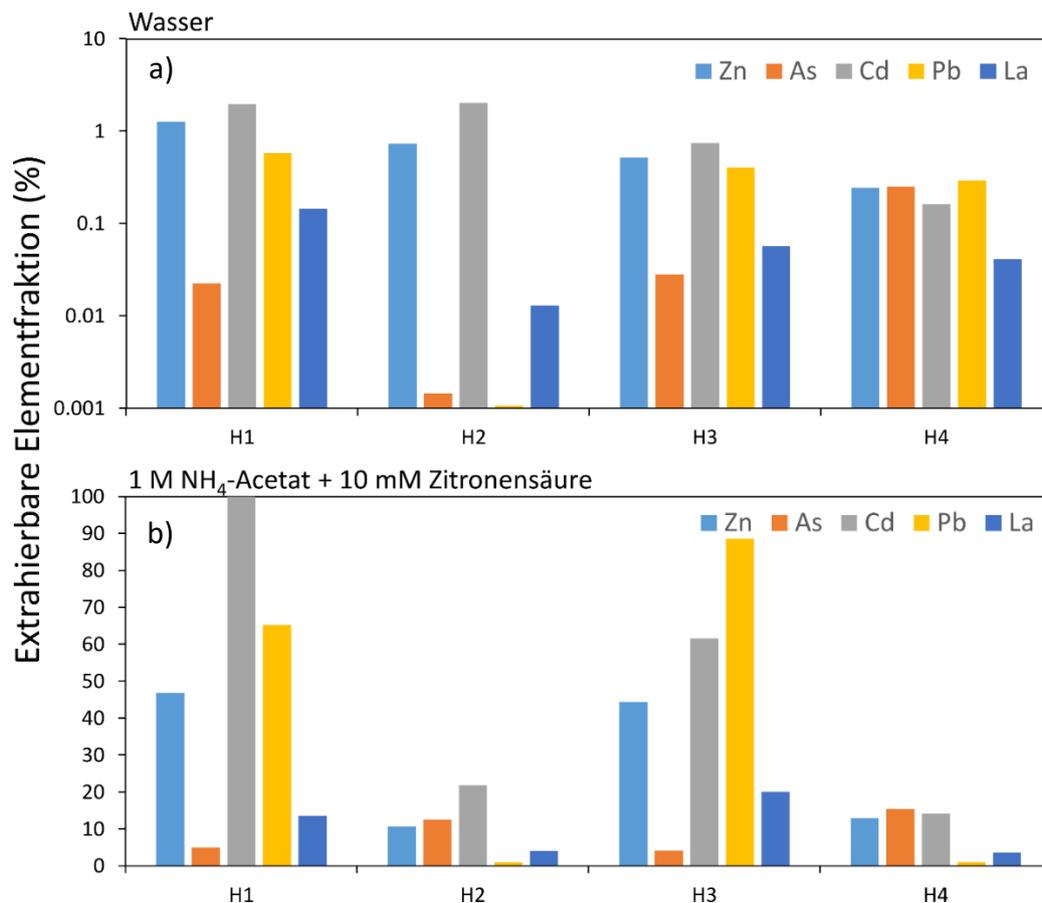


Abb. 3: Prozentuale Anteile untersuchter Elemente in zwei Bodenfraktionen auf den Untersuchungsflächen der Spülhalde Davidschacht: a) durch Wasser eluierbare (mobile) Fraktion, b) durch Zitronensäure und Ammoniumacetat eluierbare Fraktion.

Fig. 3: Percentage share of the examined elements in two soil fractions at the study sites of the Spülhalde Davidschacht; a) : mobile fraction (water extract), b) extractable by citric acid and NH₄-acetate.

4.1.3 Anteile der säurelöslichen Elementfraktionen

Die größte durch Ammoniumacetat + Citronensäure extrahierbare Elementfraktion konnte für Cd nachgewiesen werden. Für die Fläche H1 erreichte die durch Ammoniumacetat + Citronensäure extrahierte Cd-Fraktion einen Wert von 100 %. Für die toxischen Elemente Pb und Zn konnte auf der Spülhalde eine potentiell bioverfügbare Fraktion von bis zu 45 % ermittelt werden (Flächen H1 und H3; Abb.3). Ebenso wie im Bereich der Transekte (siehe Kapitel 4.2.3) waren die durch Wasser und Ammoniumacetat extrahierbaren Elementanteile von La stets geringer als 20 % (siehe Abb.3).

Insgesamt wurden auf den Untersuchungsflächen H1 und H3 höhere potentiell bioverfügbare Elementkonzentrationen als auf den Untersuchungsflächen H2 und H4 festgestellt. Beispielsweise besaß die durch Ammoniumacetat + Zitronensäure extrahierte Cd-Fraktion auf der Fläche H3 einen Wert von über 60 %, im Gegensatz zu der Fläche H4, wo diese Fraktion einen Wert von ca. 12 % erreicht. Einzige Ausnahme stellte hierbei As dar, welches auf den Aufnahmeflächen H2 und H4 höhere Elementkonzentrationen als auf den Flächen H1 und H3 besaß.

4.1.4 Physikochemische Bodenparameter im Bereich der Spülhalde

Für Nitrat lagen 11 der insgesamt 19 Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze (10 mg/kg), wohingegen sich die übrigen 8 Werte in einem Bereich zwischen 510 mg/kg und 2.390 mg/kg lagen. Die höchsten Werte wurden auf Fläche H1 und die niedrigsten auf H4 gemessen. Die Einzelwerte aus unterschiedlichen Entnahmetiefen sind im Anhang (Tabelle A3) aufgeführt. Die Werte für Ammonium waren direkt auf der Halde sehr heterogen (7,4 mg/kg bei H3 – 55,0 mg/kg bei H4) (Tabelle 1), erreichten höchste Werte auf H4 und sanken in der Reihenfolge H4 > H2 > H1 > H3. Die Konzentrationen von Phosphat lagen zwischen 798,3 mg/kg bei Punkt H1 und 9,4 mg/kg bei Punkt H2 (Tabelle 1).

Tabelle 1: Gemittelte pH-Werte, elektrische Leitfähigkeiten ($\mu\text{S}/\text{cm}$), Organikgehalte sowie Konzentration der Nährstoffe Ammonium (NH_4^+) und Phosphat (PO_4^{3-}) der Untersuchungsflächen auf der Spülhalde Davidschacht.

Table 1: Averaged pH-levels and electric conductivity with standard error, Element concentrations of the nutrients ammonium (NH_4^+) and phosphate (PO_4^{3-}) at the study sites of the Spülhalde Davidschacht in mg/kg; H1...H4 = Label of the study sites.

Fläche	pH (H_2O)	El. Leitf.	Organik (%)	NO_3^- (mg/kg)	NH_4^+ (mg/kg)	PO_4^{3-} (mg/kg)
H1	4,6	271	15,0	2390	9,7	798,3
H2	4,8	649	10,2	949	18,0	9,4
H3	6,2	504	3,1	750	7,4	15,9
H4	4,1	675	5,3	510	55,0	33,8

Die bei der Auswertung betrachteten pH-Werte und elektrischen Leitfähigkeiten resultieren aus einer Mittelung der Ergebnisse verschiedener Bodenhorizonte aller drei Bohrstockproben eines Messpunktes. In Tabelle 1 ist zu erkennen, dass sich die gemittelten pH-Werte auf der Halde deutlich voneinander unterschieden. Der gemittelte pH-Wert von 4,1 an Punkt H 1 war am niedrigsten, während der Punkt H3 mit einem pH-Wert von 6,2 den höchsten Wert zeigte. Es konnte statistisch nachgewiesen werden, dass der gemittelte pH-Wert am Punkt H3 signifikant höher war als an den anderen Untersuchungsflächen der Halde (Tabelle A9 im digitalen Anhang). Die anderen pH-Werte waren nicht signifikant verschieden ($p = 0,05$). Die gemessenen Organikgehalte lagen zwischen 3,1 % (H3) und 15,0 % (H1) mit deutlichen Unterschieden zwischen den stark bewachsenen Flächen H1 und H2) zu den Aufnahmeflächen mit geringer Vegetationsdichte (H3 und H4).

4.2 Transektflächen

4.2.1 Gesamtelementkonzentrationen im Bereich der Transekte

Die mittleren Gesamtelementkonzentrationen der Transekte im Umfeld der Spülhalde erreichten vergleichbar hohe Werte wie sie auch auf der Halde selbst nachgewiesen wurden (siehe Abschnitt 4.1). Hierbei zeigten die Elemente Zn (307 – 3.864 mg/kg), As (293 – 5.820 mg/kg), Cd (0,7 – 32,3 mg/kg) und Pb (320 – 6.747 mg/kg) deutlich stärkere Schwankungen als La (18,2 – 41,1 mg/kg). Abb. 4 zeigt die Verläufe der Elementkonzentrationen in den Untersuchungsflächen der Transekte anhand der Elemente Zn, Cd, Pb und La. Die vollständigen Tabellen aller analysierten Elemente auf den einzelnen Teilflächen der Transekte können im digitalen Anhang (Tabelle A3) eingesehen werden.

Beim Vergleich der Transekte hinsichtlich der mittleren Elementkonzentrationen zeigte sich, dass T1 die im Mittel höchsten Konzentrationen für alle potentiell toxischen Elemente aufwies (Abb. 4). Für alle untersuchten Elemente waren auf T1 die Konzentrationen signifikant höher als auf den anderen Transekten, während keine Unterschiede zwischen T2, T3 und T4 gefunden werden konnten. Bei einem Vergleich der Elementkonzentrationen zwischen den untersuchten A- und B-Horizonten waren nur für T1 signifikant höhere Konzentrationen im A-Horizont im Vergleich zum B-Horizont feststellbar. Tendenziell konnte allerdings gezeigt werden, dass auch auf allen anderen Transekten die meisten der untersuchten Elemente mit höheren Konzentrationen im A-Horizont auftreten als in den untersuchten B-Horizonten (Abb. 4). In den nachfolgenden Auswertungen wird der Fokus auf der geochemischen Situation in den A-Horizonten liegen, um die Verläufe der Elementkonzentrationen innerhalb der Transekte miteinander zu vergleichen.

Abb. 4 zeigt hierfür exemplarisch die Elementkonzentrationen von Zn, Cd, Pb und La der einzelnen Untersuchungsflächen entlang der Transekte. Auffällig hierbei war, dass auf T1 ein grundlegend anderes Muster (mit der größten Dynamik) als auf T2, T3 und T4 gefunden werden konnte, und dieses Muster unterschied sich in Abhängigkeit der betrachteten Elemente. Entlang von T1 wurden auf Untersuchungsfläche T1.1 unmittelbar am Fuß der Haldenböschung die geringsten Konzentrationen potentiell toxischer Elemente (Zn, As Cd, Pb) gefunden. Die Konzentration dieser Elemente steigen zur zweiten Aufnahmefläche (T1.2, Bereich Auffangbecken) stark an und erreichen hier die höchsten im Umfeld der Spülhalde Davidschacht gemessenen Werte (Zn: 3.285 mg/kg, As: 5.236 mg/kg, Cd: 23 mg/kg, Pb: 6196 mg/kg). Von T1.2 über T1.3 zu T1.4 nehmen die Elementkonzentrationen ab. Entlang von T2 sinken die Konzentrationen für Zn und Cd mit zunehmendem Abstand ab. Die Konzentration von Zn auf T2.1 war signifikant höher als auf T2.4. Die Konzentration von Pb bleibt im Verlauf des Transektes von T2.1 zu T2.3 unverändert, steigt aber zur letzten Aufnahmefläche (T2.4) signifikant an. Die Konzentrationen der Seltenen Erden zeigen einen Peak bei Aufnahmefläche T2.3 und sinken zu T2.4 wieder ab. Ähnlich zu T2 waren in T3 die Konzentrationen von Zn, Cd, As und La am Fuß der Halde am höchsten (T3.1) und sanken entlang des Transektes mit geringsten Konzentrationen in T3.4. Pb stellte in diesem Transekt eine Ausnahme dar, da die Konzentrationen von Pb über das gesamte Transekt keine statistisch signifikanten Unterschiede aufwiesen. Im Vergleich zu den anderen Transekten waren auf T4 über das gesamte Transekt keine signifikanten Veränderungen der Elementkonzentration nachweisbar.

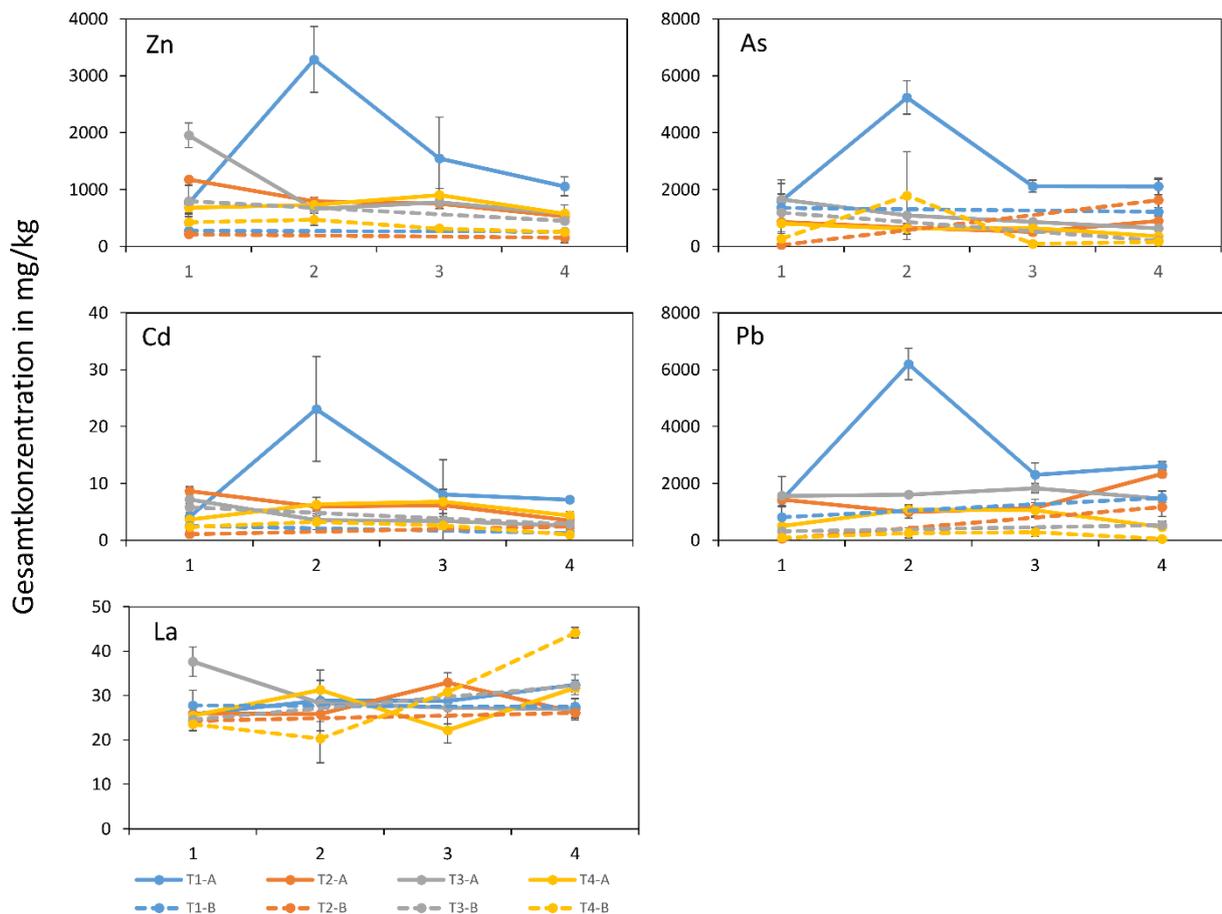


Abb. 4: Gesamtkonzentrationen der Elemente Zn, Cd, Pb und La in den A- und B-Horizonten der Messpunkte der Transekte in mg/kg (Mittelwerte \pm Standardfehler).

Fig. 4: Total concentrations of the elements Zn, Cd, Pb und La in the A-and B-horizon at the measuring points of the transects in mg/kg (mean \pm standard error).

4.2.2 Anteile der wasserlöslichen Elementfraktion im Bereich der Transekte

Allgemein konnte gezeigt werden, dass die wasserlöslichen Anteile von Zn, As und Pb auf den verschiedenen Transektflächen ähnlich hohe Werte von einigen mg/kg erreichten, während die von Cd und La etwa eine Größenordnung niedriger waren (Abb. 5).

Entlang von T1 stiegen die Konzentrationen wasserlöslicher Elemente für Zn, As, Cd und Pb von Fläche T1.1 zu T1.2 an und erreichten hier die höchsten Werte. Für As und Pb und La konnte zudem ein Anstieg von Teilfläche T1.3 zu T1.4 festgestellt werden. Für As, Pb und La wurden die höchsten Konzentrationen auf T1.4 gemessen. Auch auf T2 war zwischen T2.3 und T2.4 ein Anstieg der Pb Konzentrationen festzustellen, der aber nicht so stark wie auf T1 ausgeprägt war. Die Konzentrationen der anderen Elemente (Zn, As, Cd und La) blieben entlang von T2 weitgehend unverändert. Analog zu T1 zeigte auch T3 einen Anstieg der As und Pb Konzentrationen zwischen T3.1 und T3.2 mit einem Maximum auf T3.2. Allerdings unterschied sich dieses Transekt dahingehend, dass die höchsten Konzentrationen von Zn und La an Stelle T3.3 gemessen wurden. Veränderungen der Cd Konzentration entlang von T3 waren nicht feststellbar. T4 stellte bei diesen Untersuchungen einen Sonderfall dar. Die Konzentration von La stieg am Ende des Transekts zwischen T4.3 und T4.4 um den Faktor 8 an mit höchsten Konzentrationen auf T4.4. Im Hinblick auf die anderen Untersuchten Elemente waren entlang von T4 keine Veränderungen der wasserlöslichen Elementfraktion nachweisbar.

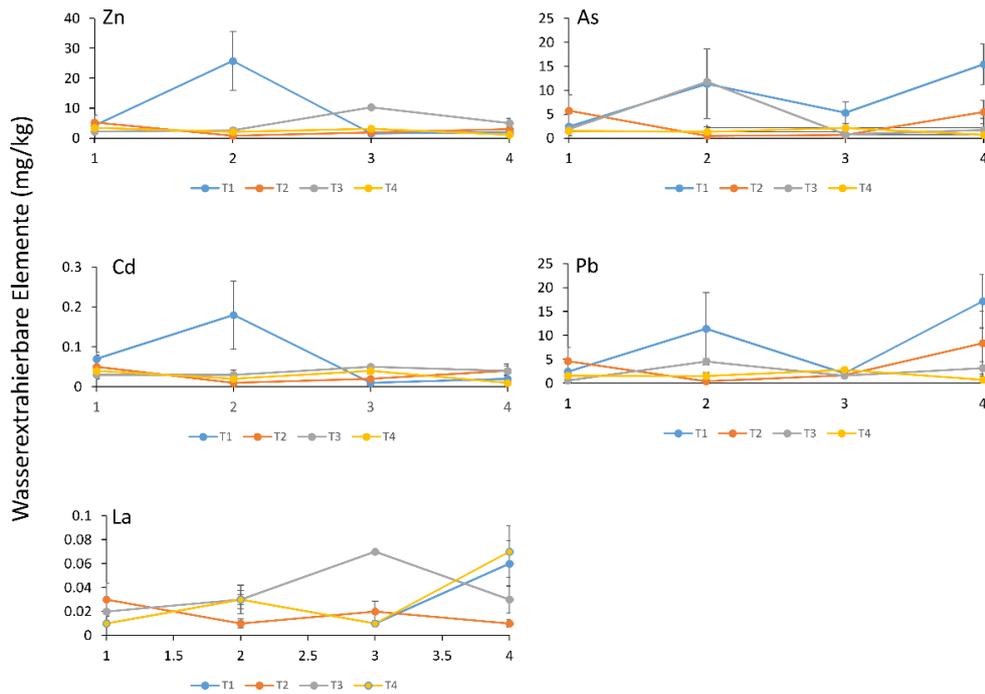


Abb. 5: Konzentration von mit Wasser extrahierbaren Elementen entlang der vier Aufnahmeflächen von den Transekten (T1–T4) (Mittelwert ± Standardfehler).

Fig. 5: Concentrations of water extractable elements on the four different study sites of the transects (T1–T4) (mean ± standard error).

4.2.3 Anteile der säurelöslichen Elementfraktionen im Bereich der Transekte

Die säureelulierbare Elementfraktion erwies sich auf den untersuchten Flächen der Transekte im Umfeld der Halde vor für As (79,9–514,1 mg/kg), Pb (175,4–999,1 mg/kg), Zn (82,9 – 2166 mg/kg) und Cd (2,7 – 24,9 mg/kg) als beträchtlich hoch. Der prozentuale Anteil der durch Ammoniumacetat + Zitronensäure extrahierten Elemente erreichte für Cd zwischen 50 % und 100 % der Gesamtelementkonzentration (Tabelle 2). Bei As, Pb und Zn lagen die eluierbaren Fraktionsanteile zwischen 22 und 35 %. Der Elementanteil von Pb war auf Transekt 2 mit 51 % am höchsten. In Bezug auf As unterschieden sich die Transekte kaum. Die Untersuchungen zeigten weiterhin, dass der Anteil der durch Ammoniumacetat + Citronensäure extrahierbaren Seltener Erden meist unter 10 % lag. Hohe Anteile säurelöslicher Seltener Erden waren auf Flächen T1.2 und T3.1 zu ermitteln. Entlang der Transekte ließen sich im Allgemeinen mit zunehmendem Abstand zur Halde abnehmende säurelösliche Elementkonzentrationen feststellen. Dies war auf allen Transekten insbesondere für Cd und Zn festzustellen.

Tabelle 2: Prozentuale Anteile von mit 1M NH₄-Acetat und 10 mM Zitronensäure löslichen Elementen in den A-Horizonten der Transekte.

Table 2: Percentage share of acid-soluble (1M NH₄-acetate and 10 mM citric acid) elements in A-horizons of the transects.

Transekt	Fläche	Zn	As	Cd	Pb	La
1	1	25.8	32.2	100.0	30.4	6.0
	2	65.9	6.4	100.0	11.8	19.1
	3	20.6	21.0	68.5	8.3	4.9
	4	18.7	16.2	61.3	21.3	2.9
2	1	35.7	27.0	100.0	38.5	5.0
	2	24.5	31.9	100.0	63.0	8.4
	3	23.3	28.0	100.0	57.7	8.1
	4	17.7	19.0	100.0	42.8	2.8
3	1	59.4	12.7	100.0	17.7	14.6
	2	22.5	19.6	100.0	31.3	4.6
	3	66.4	25.5	100.0	30.0	4.2
	4	18.5	20.6	100.0	50.7	3.8
4	1	23.9	18.3	100.0	42.2	4.7
	2	22.0	16.7	71.2	30.7	3.7
	3	30.3	26.3	100.0	40.2	4.9
	4	14.4	22.3	62.2	37.6	5.4

4.2.4 Physikochemische Parameter im Bereich der Transekte

Die Aufnahmeflächen von T1 zeigten im Allgemeinen niedrigere pH-Werte (ca. pH 5) als die anderen Transekte (ca. pH 6) (Tabelle 3). Die niedrigsten Organikgehalte waren auf T2 (Mittelwert 5,1 %) und T4 (Mittelwert 3,8 %) festzustellen, während auf den anderen Transekten im Mittel ein Organikgehalt von ca. 10 % gemessen wurde.

In keinem der Transekte konnte ein Gradient der untersuchten Parameter mit zunehmendem Abstand zur Spülhalde festgestellt werden (Tabelle 3). Allerdings gab es auf den Transekten durchaus Aufnahmeflächen, die sich hinsichtlich ihrer pH-Werte, Organikgehalte und Verfügbarkeit von Nährstoffen von den anderen Flächen grundlegend unterschieden. Auf T1 zeigten vor allem die ersten beiden Aufnahmeflächen niedrigere pH-Werte als die restlichen Flächen. Die höchsten Organikgehalte (17 %) wurden auf Fläche T1.3 gemessen, die auch die höchsten Konzentrationen von Ammonium, Nitrat und Phosphat zeigte. Die niedrigsten Konzentrationen an Nitrat und Phosphat lagen dagegen auf T1.2 vor. Auf T2 waren im Vergleich zu T1 nur sehr schwach ausgeprägte bodenchemische Änderungen messbar. Der niedrigste pH-Wert lag auf T2.4 und der niedrigste Organikgehalt auf T2.1 vor. Ammonium und Nitrat zeigten nur geringe Schwankungen entlang des Transektes. Allerdings waren die Konzentrationen von Phosphat auf Fläche T2.2 und T2.3 um den Faktor 2 höher als auf den Flächen T2.1 und T2.4. Auf T3 wurden, ähnlich zu T2, die niedrigsten pH-Werte am Ende des Transektes gemessen (T3.3 und T3.4). Der höchste Organikgehalt lag auf T3.1 (17,7 %) vor. Auch hier waren die Schwankungen von Ammonium und Nitrat nur schwach ausgeprägt und T3.2 und T3.3 zeigten Phosphatkonzentrationen, die um den Faktor 30–40 höher waren als T3.1 und T3.4. T4 war durch die geringsten Schwankungen des pH-Wertes (5,9–6,3) gekennzeichnet, zeigte aber auf T4.2 und T4.3 extrem niedrige Organikgehalte (2,0–3,0 %). Niedrigste Nitratkonzentrationen lagen auf T4 vor allem auf T4.1 und T4.2 vor, wohingegen die niedrigste Konzentration von Ammonium auf T4.4 gemessen wurde. Die Konzentration von Phosphat war auf T4.4 maximal (314 mg/kg).

4.2.5 Wechselbeziehungen zwischen physikochemischen Bodenparametern und Elementkonzentrationen

Um Zusammenhänge zwischen den erfassten Parametern zu untersuchen wurden Spearman-Rangkorrelationsanalysen durchgeführt. Für die Untersuchung dieser Korrelationen wurden die Mittelwerte der Elementkonzentrationen pro Aufnahmefläche (Oberboden) verwendet. Als Ergebnis der Untersuchung konnten keine Zusammenhänge zwischen dem pH-Wert und den Gesamtkonzentrationen der Elemente As, Pb, Zn und La gefunden werden (Tabelle 4). Allerdings stiegen die Gesamtkonzentrationen von Cd mit steigendem pH-Wert signifikant an. Der pH-Wert des Bodens hatte keine signifikanten Effekte auf den Anteil von säurelöslichen Elementen. Allerdings wurde zwischen dem pH-Wert und dem wasserlöslichen Anteil von Cd und Zn eine negative Korrelation gefunden, was auf eine höhere Mobilität der Elemente mit sinkendem pH hinweist.

Tabelle 3: Elementgehalte der Nährstoffe Ammonium (NH_4^+) und Phosphat (PO_4^{3-}) an den Messpunkten der Transekte in mg/kg; T1-T4 = Transekt 1 bis Transekt 4.

Table 3: Element content of the nutrients ammonium (NH_4^+) and phosphate (PO_4^{3-}) at the measuring points of the transects in mg/kg; T1-T4 = Transect 1 to Transect 4.

Transekt	Fläche	pH-Wert	Organik [%]	NO_3^- [mg/kg]	NH_4^+ [mg/kg]	PO_4^{3-} [mg/kg]
1	1	4,8	7,0	141,3	2,7	124,7
	2	5,0	9,0	73,6	14,1	24,3
	3	5,4	17,0	656,4	88,1	223,5
	4	6,5	8,8	477,3	11,4	125,3
2	1	6,2	4,0	415,7	19,9	50,6
	2	6,3	6,2	448,1	24,1	135,9
	3	6,2	4,7	389,9	31,9	209,4
	4	5,7	5,3	770,3	32,7	90,1
3	1	6,3	17,7	186,5	25,1	12,1
	2	6,0	5,5	223,8	26,7	404,2
	3	5,6	8,4	108,4	36,8	317,1
	4	5,0	6,5	244,7	22,3	45,6
4	1	5,9	5,6	79,2	22,9	118,8
	2	6,1	2,0	91,6	16,1	256,3
	3	6,0	3,0	162,4	14,1	118,5
	4	6,3	4,4	136,2	6,6	314,5

Keine signifikanten Zusammenhänge waren zwischen dem Boden-pH und dem wasserlöslichen Anteil von Pb, As und La zu finden. Zusammenhänge zwischen den Organikgehalten und der Bodenchemie waren insbesondere anhand der Gesamtelementkonzentration und der säurelöslichen Elementfraktion nachweisbar. Für die Elemente Zn, As und Pb konnten signifikant positive Korrelationen und folglich steigende Konzentrationen mit steigendem Organikanteil gefunden werden. Zudem konnten für Zn und As signifikant höhere säurelösliche Anteile mit steigendem Organikgehalt nachgewiesen werden. Allerdings konnten keine Zusammenhänge zwischen säurelöslichem Pb, Cd und La sowie der wasserlöslichen Elementfraktion gefunden werden (Tabelle 4).

5 Diskussion

5.1 Gesamtelementkonzentrationen in den Spülsanden und Böden der Umgebung

5.1.1 Halde

Die auf der Spülhalde vorgefundenen Konzentrationen der toxischen Elemente überschritten die geogenen Hintergrundwerte der Erdkruste und die mittleren weltweiten Bodenkonzentrationen nach Kabata-Pendias (2011) um ein Vielfaches (vgl. Tabelle 5). Auch die Prüfwerte im Anhang 2 der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) werden v. a. im Falle von As maßgeblich überschritten. Dies war zu erwarten, da es sich bei dem untersuchten Substrat um Ablagerungen toxischer Spülschlämme aus bergbaulicher Tätigkeit handelt.

Der Vergleich der Elementgehalte mit den Bodenprüfwerten soll als erster Anhaltspunkt für die Einschätzung der Halde als potentielle Gefährdung der Umgebung dienen. Im Vergleich zu den betrachteten toxischen Elementen traten die Elemente aus der Gruppe der Seltenen Erden in Konzentrationen auf, die ihrer weltweit mittleren Konzentration im Boden entsprechen, bzw. leicht darunter lagen (vgl. Tabelle 5). Die in diesen Untersuchungen vorgefunden Elementkonzentrationen für Seltene Erdmetalle spiegeln den typischen Mineralbestand der polymetallischen sulfidischen Lagerstätten im Freiburger Revier wider, bei denen Seltene Erden überwiegend als Begleitelemente in den Silikaten des „tauben“ Gesteins auftreten.

Tabelle 4: Ergebnisse der Spearman-Rangkorrelation zwischen den Gesamtelementgehalten (Transecte) sowie säure- und wasserlöslichen Elementfraktionen von Zn, As, Cd, Pb und La mit dem pH-Wert und den Organikgehalten. Dargestellt sind die Korrelationskoeffizienten mit deren Signifikanz. ** $p < 0,01$; * $p < 0,05$; (*) $p < 0,1$; ^{ns} $p \geq 0,1$, nicht signifikant ($n = 20$).

Table 4: Results of Spearman rank correlations between the total element concentrations (transects), water- and acid extractable fractions of Zn, As, Cd, Pb and La and pH-value and organic matter contents. ** $p < 0,01$; * $p < 0,05$; (*) $p < 0,1$; ^{ns} $p \geq 0,1$, not significant.

	pH-Wert	Organik
Gesamtkonzentration		
Zn	0,42 ^{ns}	0,51*
As	0,02 ^{ns}	0,76**
Cd	0,65*	0,14 ^{ns}
Pb	-0,07 ^{ns}	0,60*
La	0,55*	0,27 ^{ns}
Säureextrakt		
Zn	0,14 ^{ns}	0,52*
As	0,02 ^{ns}	0,61*
Cd	-0,03 ^{ns}	0,32 ^{ns}
Pb	-0,32 ^{ns}	0,03 ^{ns}
La	0,34 ^{ns}	0,26 ^{ns}
Wasserextrakt		
Zn	-0,71**	0,10 ^{ns}
As	-0,01 ^{ns}	0,26 ^{ns}
Cd	-0,73**	0,09 ^{ns}
Pb	-0,17 ^{ns}	0,05 ^{ns}
La	0,12 ^{ns}	-0,01 ^{ns}

Tabelle 5: Vergleich der Elementkonzentrationen auf den Haldenflächen (A-Horizont) mit Werten der Literatur; geogener Hintergrundwert und Bodenkonzentrationen aus Kabata-Pendias (2011, Tab. 3.2, S. 41 ff.).

Table 5: Comparison of the element concentration at the study areas of the Spülhalde (A-horizon) with values from the literature; geogenic background level and soil concentrations from Kabata-Pendias (2011, Tab. 3.2, pp. 41ff).

Element	Konzentrationsbereich auf Haldenfläche [mg/kg]	Prüfwert nach BBodSchV (Anhang II) [mg/kg]	Geogener Hintergrundwert in Erdkruste [mg/kg]	Mittlere Bodenkonzentration weltweit [mg/kg]
As	3338–18345	25–140	1,8	6,8
Pb	176–997	200–2000	15	27
Cd	1–12	10–60	0,1-0,2	0,4
Zn	128–1109	/	52-80	70
La	11.3–20.6	/	30	27

Im Vergleich zu anderen Halden sind die in dieser Studie ermittelten Konzentrationen der toxischen Elemente im Boden deutlich höher. So lagen auf einer Chalkopyrit-Halde in Spanien die Konzentrationen für Cd und Pb unterhalb der Detektionsgrenze (Álvarez et al 2003), während Zn mit 73 – 894 mg/kg im unteren Bereich der auf der Davidschacht-Spülhalde gemessenen Werte liegt. Auf der Halde einer Eisen- und Stahlverarbeitungsanlage in St. Etienne (Frankreich) ermittelten Remon et al. (2005) für Zn mit 109 bis 640 mg/kg ähnliche Konzentrationen wie Álvarez et al. (2003). Lediglich die Pb-Konzentrationen überschritten die in dieser Studie ermittelten Werte mit einer Spanne von 680 – 8.640 mg/kg deutlich. In Baotou (China) untersuchten Wang & Liang (2015) ebenfalls auf einer Halde bestehend aus Schlacken einer Stahlproduktion das Vorkommen von Seltenen Erden. Dabei wurden für La (42-11941 mg/kg) deutliche höhere Konzentrationen ermittelt als auf der Spülhalde Davidschacht (Tabelle 5).

5.1.2 Transekte

Wie auch auf den Flächen der Spülhalden traten die toxischen Elemente auf den Transektflächen in deutlich höheren Konzentrationen und Schwankungsbreiten auf als die Seltenen Erden, was wahrscheinlich auf die bereits in Abschnitt 5.1.1 diskutierte Verbreitung der Elemente im Ausgangsgestein und den damit assoziierten Mineralen zurückgeführt werden kann. In Abwesenheit von anthropogenen Quellen ist das Vorkommen von Seltenen Erden im Boden an deren Vorkommen im Ausgangsgestein gebunden. So sind v.a. basaltische Gesteine reich an Seltenen Erden, während Granite und Sandstein eher geringe Konzentrationen aufweisen (Loell et al. 2011). Dies ist darauf zurückzuführen, dass Quarz nur sehr geringe Konzentrationen an Seltenen Erden enthält (Compton et al. 2003) und somit den Gesamtanteil der Seltenen Erden im anstehenden Grundgestein vermindert (Laveuf & Cornu 2009). Das Ausgangsgestein der Bodenbildung sowie das im Bergbau zu Tage geförderte Gestein im Freiburger Raum ist grauer Orthogneis (Goth 2001). Dieser weist folglich aufgrund seines Quarzgehalts vergleichsweise geringe Konzentrationen an Seltenen Erden auf (Tichomirowa et al. 2001).

Insgesamt stimmen die in dieser Studie ermittelten Konzentrationen der Seltenen Erden gut mit den von Wiche et al. (2017) ermittelten Konzentrationen in Böden im Freiburger Raum überein. Dabei wurde La im Bereich von 19-64,5 mg/kg nachgewiesen. Entlang der untersuchten Transektflächen konnten keine signifikanten Unterschiede der SE Konzentrationen vorgefunden werden, was darauf hinweist, dass der Betrieb der Spülhalde keinen nachweisbaren Einfluss auf das Auftreten dieser Elementgruppe in den umliegenden Böden hatte.

Im Gegensatz zu den Seltenen Erden war anhand der untersuchten toxischen Elemente As, Cd, Pb und Zn ein deutlicher Einfluss der Halde auf die umliegenden Böden festzustellen: Die deutlich höheren Werte in den A-Horizonten gegenüber den B-Horizonten der Transektflächen (Abb. 4) lassen einen Eintrag dieser Elemente durch Verwehung von Spülsanden vom Haldenkörper auf die angrenzenden Nutzflächen vermuten. Hinzu kommt die mögliche regenbedingte Ausspülung und Erosion belasteter Substrate von den Steilhängen der Spülhalde und deren Deposition auf den Flächen unterhalb. Diese Prozesse führten höchstwahrscheinlich auch zu den extrem hohen Zn, Cd und Pb Konzentrationen auf den Transektflächen, die im Vergleich zu den oberflächennahen Substraten der Halde um doppelt so hoch waren (Zn und Cd) oder diese sogar um ca. eine Größenordnung überschritten (Pb) (siehe Abb. 2 und 4). Bis auf Transekt 4 zeigten alle untersuchten Transekte höchste Konzentrationen von Zn und Cd in Untersuchungsflächen am Haldenfuß (Aufnahmeflächen 1 und 2 im jeweiligen Transekt) sowie absinkende Konzentrationen mit zunehmendem Abstand zur Halde, was die Hypothese der Ausspülung von toxischen Elementen aus dem Haldenkörper stützt. Vor allem Zn und Cd sind unter den sauren pH-Bedingungen der oxidierenden Haldensubstrate (Tabelle 1) sehr mobil und können leicht mit dem Regenwasser in die umliegenden Flächen verlagert werden, wo sie durch die veränderten geochemischen Bedingungen (höhere pH-Werte und Organikgehalte) an Bodenbestandteilen wie Huminstoffen, Tonmineralen oder Fe-Oxidhydroxiden gebunden werden können. Diese vermuteten Prozesse sind insbesondere anhand der

Daten von Transekt 1 bis 3 erkennbar, da hier das vorherrschende Relief einen Stofftransport mit dem aus der Halde austretenden Sickerwasser zulässt. Transekt 4 verlief mehrere Höhenmeter oberhalb vom Haldenfuß und ist deshalb in deutlich geringerem Maße von dem Sickerwasser der Halde beeinflusst, was sich auch anhand der Verläufe der Elementkonzentrationen entlang der Transektflächen erkennen ließ (Abb. 4).

Im Vergleich zu Zn und Cd sind As und Pb deutlich stärker an Bodenpartikel gebunden und deshalb in den gebildeten Porenwässern weniger mobil, was ein Fehlen des Zusammenhangs zwischen der Konzentration dieser Elemente und der Entfernung vom Haldenkörper auf den Transekten 2 und 3 erklären könnte. Möglicherweise spielt für diese Elemente die Verbreitung auf dem Luftpfad durch Stäube bzw. durch erosionsbedingten partikulären Transport eine größere Rolle. Dies war insbesondere anhand von Transekt 1 festzustellen, der aufgrund seiner Lage einen Sonderfall darstellte: Transekt 1 lag im Lee der Halde und zeigte reliefbedingt ausschließlich Gehölzvegetation in verschiedenen Sukzessionsstadien. Die durch die in dieser Region vorherrschenden Westwinde von der Oberfläche der Spülhalde abgetragenen, belasteten Substrateilchen werden überwiegend auf der östlichen, windabgewandten Seite im Bereich des Transekts 1 deponiert. Die Sedimentation kann durch das Abbremsen der Luftmassen im Baumbestand gefördert werden. Nach Fritz & Jahns (2017) besitzt die Halde zudem keine Sohlabdichtung. Austretendes Sickerwasser fließt somit entlang von Transekt 1 der Mulde zu und darin gelöste Elemente werden in den Böden mit ihren vergleichsweise hohen Organikgehalten gebunden. Die Anreicherung von Elementen im Boden in Abhängigkeit des Organikgehaltes konnte in dieser Arbeit durch signifikant positive Korrelationen der Gesamtkonzentrationen von As, Pb und Zn mit dem Organikgehalt belegt werden (Tabelle 3). Insbesondere die organikreichen Böden der umliegenden Wald- und Grünlandflächen stellen damit potentielle Senken für die eingetragenen Elemente dar.

Die auffällig hohen Konzentrationen der toxischen Elemente auf Fläche 2 des Transekts 1 deuten zudem auf die ehemalige Funktion dieses Bereichs als Auffangbecken hin (Fritz & Jahns 2017), das die Funktion hatte, den Eintrag von aus der Halde austretenden Elementen/Spülsanden in die Mulde zu verhindern. Die extrem hohen Konzentrationen an As, Pb, Cd und Pb im Bereich des Auffangbeckens und der Nachweis von Spülsanden in diesem Bereich (mit ihrem typischen pH-Wert und Mineralbestand) deuten auf einen langjährigen Austrag von Sickerwässern und Spülsanden in der Vergangenheit hin. Auffällig an Transekt 1 waren zudem die niedrigen pH-Werte der Böden, die insbesondere in Haldennähe vergleichbar mit den Haldensubstraten waren und die extreme Beeinflussung der angrenzenden Böden durch die Haldensubstrate verdeutlichen. Es ist daher nicht auszuschließen, dass die Böden von Transekt 1, insbesondere das Material des Auffangbeckens, ebenfalls eine Quelle für Schadelemente darstellen und zu einem Eintrag der Elemente in die Mulde beitragen. Dies wird insbesondere dann der Fall sein, wenn die Critical Loads für diese Schadelemente in den hangabwärts gelegenen Waldböden (T1.4) überschritten werden bzw. eine weitere Versauerung dieser Flächen eine Freisetzung der enthaltenen Elemente bewirkt. Selbstverständlich spielen bei diesen Überlegungen zu Verlagerungsprozessen und Boden-Pflanze-Transfer, neben den gemessenen Gesamtelementkonzentrationen, vor allem die Verteilung der Elemente in potentiell verfügbaren Bindungsformen eine zentrale Rolle. Weiterführende Untersuchungen zur Verteilung der Elemente in mobilen und potentiell pflanzenverfügbaren Elementfraktionen sind in Kapitel 5.2 dargestellt.

Eine abschließende Gesamtbewertung der Standorte wurde anhand der gemessenen Elementkonzentrationen auf den Transektflächen mit Grünlandnutzung (Transekte 1–3) vorgenommen, da insbesondere hier von einem Transfer der Elemente in landwirtschaftlich genutzte Kulturen auszugehen ist. Bei Vergleich der auf den Grünlandflächen (Transekte 1–3) gemessenen Gesamtelementkonzentrationen mit den in der BBodSchV festgelegten Grenzwerten für Grünlandflächen fallen die z. T. deutlich überschrittenen Maßnahmenwerte für As, Cd und Pb auf (vgl. Tabelle 6). Auch sind die geogenen Hintergrundwerte und mittleren Konzentrationen der Böden weltweit maßgeblich geringer als die hier ermittelten Konzentrationen für die betrachteten toxischen Elemente.

Tabelle 6: Vergleich der Konzentrationen der als Grünland genutzten Transektflächen (A-Horizonte) mit entsprechenden Maßnahmenwerten nach BBodSchV (Anhang II)

Table 6: Comparison of the concentrations of the transects used as grassland (A-horizon) with the relevant action values according to BBodSchV (Appendix II)

Element	Konzentration auf Transektflächen [mg/kg]	Maßnahmenwert nach BBodSchV (Anhang II) [mg/kg]
As	293–5.819	50
Pb	455–6.747	1.200
Cd	1,5–32,3	20

5.2 Elementverteilung in mobilen und potentiell bioverfügbaren Bodenfraktionen

5.2.1 Mobilität der Elemente in den Spülsanden der Halde

Bei Betrachtung der Gesamtelementkonzentrationen der Spülsande war auf Fläche H2 eine Abnahme der Konzentrationen sowohl von La als auch von As und Pb vom A- zum B-Horizont festzustellen (Fläche H2; Abb. 2), was nicht durch sickerwasserbeeinflusste Verlagerungsprozesse erklärt werden kann. Möglicherweise können diese Schwankungen der Elementkonzentration auf die Heterogenität der Spülsande mit ihrem Mineralbestand zurückgeführt werden. Ebenfalls wäre ein fortlaufender äolischer Eintrag von Sandpartikeln aus angrenzenden, freiliegenden Spülsandflächen oder der Eintrag der Elemente aus abgestorbenem Pflanzenmaterial der vorherrschenden Vegetation denkbar. Pflanzen können Elemente über ihre Wurzeln aus tieferen Bodenschichten aufnehmen und in oberirdische Pflanzenteile verlagern (biological pumping). Die genauen Prozesse konnten anhand der im Rahmen dieser Studie erfassten Daten allerdings nicht näher untersucht werden.

Im Gegensatz dazu war für die Elemente Zn und Cd eine Zunahme mit der Tiefe nachweisbar, was sehr gut durch das geochemische Verhalten dieser Elemente erklärt werden kann. Bei den niedrigen pH-Werten, die auf der Halde gemessen wurden (siehe Kapitel 4.1.5) werden zunächst Cd und Zn aus labilen Elementpools in die Bodenlösung überführt (Sheoran et al. 2016) und können anschließend mit dem Sickerwasser in tiefere Horizonte verlagert werden. Pb und Seltene Erden binden dagegen deutlich stärker an Bodenbestandteile (z. B. Organik) und werden erst später, bei weiterem Absinken des pH mobilisiert (Wiche et al. 2017). Dies war auch anhand der Daten zu der wasser- und säureluierbaren Elementfraktion ersichtlich, indem auf Fläche H2 hohe wasserlösliche Elementkonzentrationen von Zn und Cd gemessen werden konnten (Abb. 3). Darüber hinaus waren die Konzentrationen von säurelöslichen Elementen niedrig, was auf eine bereits in der Vergangenheit stattgefundene Abreicherung von labilen Elementpools in oberflächennahen Substratschichten hinweist. Dieser hohe Anteil wasserlöslicher Spezies der untersuchten Elemente auf den Haldenflächen verdeutlicht, wie groß das Austragungspotenzial auf die umliegenden Flächen ist. Es muss allerdings angemerkt werden, dass in diesen Untersuchungen lediglich oberflächennahe Substratschichten untersucht wurden. Die Gefahr, die von tiefer gelegenen Substratschichten im Zuge der voranschreitenden Oxidation der Spülsande ausgeht, kann deshalb nur schwer abgeschätzt werden.

Niedrige wasser- und säurelösliche Elementkonzentrationen wurden insbesondere auf Fläche H4 gemessen. Bei dieser Fläche handelte es sich um die relativ grobkörnige Spülsandfläche im Osten der Halde (siehe Kapitel 2), die gleichzeitig den niedrigsten pH-Wert (pH 4.1) und niedrige Organikgehalte aufwies (5.3 %). Auch hinsichtlich der Gesamtelementmessungen war dieses Substrat durch vergleichsweise niedrige Konzentrationen für alle untersuchten Elemente gekennzeichnet (Abb. 2). Wie auf Fläche H2 sprechen auch diese Ergebnisse für eine mit der Oxidation der Spülsande stattfindende Versauerung und dem damit verbundenen Austrag der Elemente aus oberflächennahen Schichten in tiefere Schichten oder angrenzende Wasserkörper.

Hier wäre es interessant, bei nachfolgenden Untersuchungen auch tiefere Substratschichten einzubeziehen. Die höchsten in dieser Untersuchung gemessenen Gesamtelementkonzentrationen von Zn, Cd, Pb und La wurden im A-Horizont von Fläche H1 gemessen, die durch die höchsten Organikgehalte gekennzeichnet war. Gleichzeitig waren auf dieser Fläche hohe Anteile der Elemente säurelöslich bzw. in labilen Pools gebunden, was mit großer Wahrscheinlichkeit auf dem hohen Immobilisierungsvermögen von Bodenorganik beruht (Mengel et al. 2001). Da es sich bei dem Material um künstlich aufgebracht humosen Oberboden zur Rekultivierung handelt, wäre es für zukünftige Untersuchungen auch interessant zu klären, ob die darin enthaltenen Elemente bereits vor dem Aufbringen enthalten waren oder erst später durch Verlagerungsprozesse von den Spülsanden in das Material übergangen. Dies kann aber durch die erhobenen Daten nicht hinreichend geklärt werden (Midula et al. 2017). Möglicherweise sind die auf den Flächen auftretenden Pflanzenbestände bei der Ausbildung von potentiell verfügbaren (labilen) Elementpools durch Prozesse in der Rhizosphäre der Pflanzen beteiligt. Bereits Hecht et al. (2017) konnten zeigen, dass die Pflanzenbestände auf der Davidschachthalde einen signifikanten Einfluss auf die Bodenchemie haben können und dass dieser Einfluss von der Artenzusammensetzung und der Vegetationsdichte abzuhängen scheint.

Bei einem Vergleich der unterschiedlichen Elementgruppen war auffällig, dass über alle erfassten Parameter die Gruppe der Seltenen Erden ein anderes Muster zeigte als die erfassten potentiell toxischen Spurenelemente (As, Cd, Pb, Zn). Dies scheint vor allem darin begründet zu sein, dass die potentiell toxischen Elemente überwiegend sulfidisch gebunden vorliegen und somit leicht über die sukzessive Oxidation der Sulphide freigesetzt werden (Fritz & Jahns 2017), sodass vergleichsweise große labile Pools ausgebildet werden konnten (Midula et al. 2017). Im Gegensatz dazu kommen die Seltenen Erden auf der Halde überwiegend in den Gitterstrukturen der Silikatminerale vor, die deutlich stabiler gegenüber Verwitterungsprozessen sind. Dies erklärt sicherlich die geringeren Gesamtkonzentrationen, wird aber auch maßgeblich die Ausbildung von potentiell pflanzenverfügbaren (labilen) Pools dieser Elemente beeinflussen. Insgesamt war der Anteil von wasser- und säurelöslichen Seltenen Erden viel geringer als von den anderen untersuchten Elementen (Abb. 3) mit einer leichten Anreicherung auf den organikreichen und dicht bewachsenen Bereichen von Fläche H1.

Die Aufnahme der Elemente in die Pflanzen, Beeinflussung der Sickerwassermengen durch Transpiration der Pflanzen und eine Rückverlagerung der Elemente in den Boden zusammen mit der toten organischen Substanz könnte auch für diese Elemente eine Erklärung für die gefundenen Muster sein, deren abschließende Klärung aber bislang noch aussteht.

5.2.2 Mobilität der Elemente in Böden der Haldenumgebung

Für viele der untersuchten Elemente ließen sich bereits anhand der Gesamtelementkonzentrationen (vgl. Abschnitt 5.1.2) klare Einflüsse des Haldenkörpers als punktuelle Schadstoffquelle auf die Böden der Umgebung nachweisen. Gesamtelementkonzentrationen können allerdings nur sehr eingeschränkt zur Abschätzung eines Boden-Pflanze Transfers herangezogen werden (Wiche et al. 2017). Ausschlaggebend ist vielmehr die Verteilung der Elemente in mobilen, labilen und stabilen Elementfraktionen im Boden, die sich in Abhängigkeit von verschiedenen Standortfaktoren auf den Flächen ausbilden und die Bioverfügbarkeit dieser Elemente bestimmen. In diesen Untersuchungen wurde deshalb in allen Bodenproben der Halden- und Transektflächen der wasserlösliche Elementanteil bestimmt, der als Maß für die zum Zeitpunkt der Untersuchungen vorherrschende tatsächliche Mobilität der Elemente herangezogen werden kann, während die durchgeführten Extraktionen mit Ammoniumacetat und Citronensäure zusätzlich den Anteil von austauschbaren und säurelöslichen Elementen erfasst.

Für die untersuchten potentiell toxischen Elemente As, Zn und Pb lagen die Konzentrationen wasserlöslicher Elemente um den Faktor 100 – 1000 höher als für Cd und die untersuchten SE, was auf ein hohes Verlagerungspotential dieser Elemente in den Böden der Transektflächen hinweist. Nach Hornburg & Brummer (1993) steigt die Mobilität von Cd, Zn und Pb, wenn die pH-Werte unter 6,5; 5,2 und 3,5 sinken. Über diesen Werten wird die Löslichkeit hauptsächlich durch organische und anorganische Komplexbildung beeinflusst. Da die pH-Werte aller Aufnahmeflächen der Transekte unter 6,5 und meist über 5,2 lagen, ist von einer vergleichsweise hohen Mobilität von Cd im Vergleich zu den anderen Elementen auszugehen (Tabelle 2). Trotzdem waren die wasserlöslichen Anteile von Cd in diesen Untersuchungen vergleichsweise gering (ca. 0,1 mg/kg), was auf die niedrigen Gesamtkonzentrationen von Cd im Vergleich zu As, Pb und Zn zurückgeführt werden kann (Abb. 4). Anhand der gewonnenen Daten zu säurelöslichen Fraktionen konnte gezeigt werden, dass die potentielle Mobilisierbarkeit der untersuchten Elemente in der Reihenfolge Cd > Pb > Zn > As > Seltene Erden sinkt. Unter Berücksichtigung der viel höheren Gesamtkonzentrationen von Pb im Vergleich zu z.B. Cd (Abb. 4) ergeben sich allerdings sinkende säurelösliche Elementkonzentration in der Reihenfolge Pb > As > Zn > La > Cd.

Entlang der Transekte waren sowohl in Transekt 1 als auch in Transekt 3 signifikante Anstiege der wasserlöslichen Anteile von As, Pb, Cd, Zn und La nachzuweisen. Auf Transekt 1 war dies insbesondere im Bereich des Auffangbeckens der Fall, was die Gefährdung, die als Schadstoffquelle von dieser Fläche auf die Umwelt ausgeht verdeutlicht. Die Konzentration von mobilem Zn und Cd korrelierten signifikant negativ mit dem pH-Wert, was die Problematik eines möglichen Boden-Pflanze-Transfers dieser Elemente, insbesondere auf den sauren Böden der untersuchten Wald- und Grünlandflächen verdeutlicht.

Zwischen den wasserlöslichen Elementen und dem Organikgehalt der Böden konnten in dieser Studie keine Zusammenhänge nachgewiesen werden (Tabelle 4). Allerdings konnten deutliche Effekte des Organikgehaltes auf die Ausbildung von austauschbaren, säurelöslichen Elementfraktionen gefunden werden, was durch signifikant positive Korrelationen zwischen den säurelöslichen Anteilen von Zn und As angezeigt wurde (Tabelle 4). Hervorzuheben ist, dass auch auf den Flächen in der Umgebung der Halde, die heute einer Nutzung als Wirtschaftsgrünland unterliegen, die säurelösliche Elementfraktion für Cd 50 bis 100 % der Gesamtkonzentration von Cd im Boden erreichte. Diese labil gebundenen Elemente liegen damit in Bindungsformen vor, die vergleichsweise leicht durch chemische Veränderungen in der Rhizosphäre von Pflanzen mobilisiert und aufgenommen werden können (Wiche et al. 2016).

5.3 Schlussfolgerungen

Die Untersuchung der Spülhalde Davidschacht und des näheren Umfeldes bestätigte, dass diese als Emittent von vor allem toxischen Elementen wie As, Pb, Cd und Zn wirkt. Auf der Halde selbst wurden durchgehend hohe Konzentrationen für die untersuchten toxischen Elemente und Seltenen Erden nachgewiesen, es zeigte sich jedoch eine sehr heterogene Verteilung der Elemente zwischen den verschiedenen Untersuchungsflächen.

Vorrangig durch Verwehung sowie Ausspülung und Erosion kommt es zum Eintrag erheblicher Mengen von potentiell toxischen Elementen aus dem aufgeschütteten Substrat der Davidschachthalde in die Umgebung. Auch in einer Entfernung von mehr als 150 m zum Fuß der Halde wurden noch bedenklich hohe Konzentrationen toxischer Elemente nachgewiesen. Wie auf der Halde zeigte sich auch in der näheren Umgebung eine heterogene Verteilung der untersuchten Elemente. Das Auffangbecken im Osten der Spülhalde scheint geeignet als wirkungsvolle Maßnahme zur Vermeidung der Deposition der Schadstoffe in der Umgebung. Abgerutschtes Material aus dem darüber liegenden Steilhang kann durch dieses Auffangbecken abgefangen werden und somit einer weiteren Verschleppung hangabwärts entgegengewirkt werden. So kommt es jedoch zu besonders hohen

Konzentrationen der untersuchten Elemente im Bereich dieses Beckens, die zum Teil sogar die höchsten Messwerte auf der Halde übersteigen.

Die potentiell bioverfügbaren Fraktionen zeigen nachweislich hohe Konzentrationen, insbesondere für die Elemente As, Cd, Pb und Zn. Im Zusammenhang mit der aktuellen Nutzung ist dies hinsichtlich der potentiellen Anreicherung in Pflanzen und in der Nahrungskette als äußerst problematisch zu betrachten. Auf Grundlage der gefundenen Ergebnisse ist daher von einer Nutzung der umliegenden Grünlandflächen zur Produktion von Futter- und Nahrungspflanzen im Allgemeinen abzuraten. Da der Grad der Elementanreicherung stark von der angebauten Pflanzenart abhängt (Kabata-Pendias 2001), muss die Nutzung der Flächen im Einzelfall ggf. auch unter Einbeziehung von Analyseergebnissen von Pflanzenmaterial abgeklärt werden. Darüber hinaus zeigt der hohe Anteil von labil gebundenen toxischen Elementen auch, dass Veränderungen des Bodenmilieus durch landwirtschaftliche Aktivitäten (Düngung, Bodenbearbeitung), die zu Änderungen des Boden pH-Wertes oder dem Abbau von organischer Substanz führen können, zu einer verstärkten Mobilisierung und Auswaschung der Elemente in angrenzende Wasserkörper führen können, was bei der zukünftigen Nutzung der Flächen im Umland dringend beachtet werden sollte.

6 Summary

The Spülhalde Davidschacht in the northeast of the city of Freiberg is highly contaminated with toxic elements and therefore is a potential emission source for its surrounding area. Within the framework of this piece of work soil tests in the northern to eastern surrounding area of the Spülhalde were made. Of specific interest were the physical and chemical soil properties, available plant nutrients and element contents of toxic elements in the soil substrate. Starting from this the risk of a potential agricultural use of this area should be assessed. Altogether at 20 measuring points laying at 4 transects in different distances from the body of the Spülhalde soil samples were taken from the A- and B- horizons. The samples were ex-situ examined in relation to their physicochemical parameters pH-levels and electric conductivity, plant availability of nutrients, organic content (loss of ignition), total element concentration of the elements zinc, arsenic, cadmium, lead, lanthanum, neodymium, gadolinium and erbium and mobile element fractions (water extract, citric acid extract). As expected the Spülhalde showed very high contents of toxic elements, especially As with up to 60000 mg/kg, Pb with up to 2250 mg/kg and Zn with at most 2620 mg/kg. The potentially bioavailable proportions of the toxic elements varied strongly and were dependent to the type of soil at the measuring point. It showed, that higher Cation exchange capacities of heavily clayey soils had a negative influence on the bioavailable proportions of the elements. The low pH-levels between 4 and 6,15 as well as the high values of the electric conductivity between 270 and 650 $\mu\text{S}/\text{cm}$ at the measuring points of the Spülhalde are the result of the sour and heavily with toxic elements contaminated sluiced sands. At the transects high total element contents for the toxic elements Zn and Pb could also be ascertained (Zn: up to 7224 mg/kg, Pb: up to 3411 mg/kg). In general, these high contents for toxic elements can probably be explained with drifts of sluiced sand substrates and their deposition on the usable areas. The highest element contents were received on transect 1, what can probably be explained with an aeolian transport of sluiced sands to the eastern, downwind site of the Spülhalde and with a reduced sedimentation because of the forestry use of this area. For the other transects only small differences at individual measuring points showed up, probably as a result of different influences because of the location, the land use and the type of soil. The bioavailable proportions of the toxic elements were also high for Zn, Pb and Cd with proportions of nearly 60 % at the transects 3 and 4 and could be linked to low pH-levels and a corresponding element mobility. The already installed gutter at the foot of the Spülhalde used to catch eroding material from the Spülhalde showed clearly higher values for the total element content of the toxic elements than the rest of the transect and therefore contributes against the deposition of the toxic sluiced sands into the surrounding area.

7 Literatur/ References

- Álvarez, E., Fernández Marcos, M.L., Vaamonde, C. & Fernández-Sanjurjo, M.J. (2003): Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *Science of The Total Environment* 313 (1-3): 185–197. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00261-4.
- Bräutigam, T. (2016): Digitale Bodenkarte 1:50.000. Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft, <http://www.umwelt.sachsen.de/umwelt/boden/28325.htm>, letzter Zugriff 06.10.2017.
- Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), die durch Artikel 3 Absatz 4 der Verordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465) geändert worden ist.
- Compton, J.S., White, R.A. & Smith, M. (2003): Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. In: *Chemical Geology* 201 (3-4), S. 239–255. DOI: 10.1016/S0009-2541(03)00239-0.
- Deutscher Wetterdienst (2015): Niederschlag: langjährige Mittelwerte 1981 - 2010, http://www.dwd.de/DE/leistungen/klimadatendeutschland/mittelwerte/nieder_8110_akt_html.html?view=nasPublication&nn=16102, letzter Zugriff 05.10.2017.

- Deutscher Wetterdienst (2015): Temperatur: langjährige Mittelwerte 1981 - 2010, http://www.dwd.de/DE/leistungen/klimadatendeutschland/mittelwerte/temp_8110_akt_html.html?view=nasPublication&nn=16102, letzter Zugriff 05.10.2017.
- Fritz, E. & Jahns, C. (2017): Die Spülhalde Davidschacht in Freiberg – Geschichte, Umweltproblematik und geplante Sanierung. *Freiberg Ecology Online* 2 (2017): 4-18.
- Funke, L., Schulze, C. & Achtziger, R. (2017): Untersuchungen zur Biodiversität der Wanzen (Heteroptera) und Zikaden (Auchenorrhyncha) in den Offenlandbiotopen der Spülhalde Davidschacht in Freiberg. *Freiberg Ecology online* 2: 66-100 [ISSN 2366-9551].
- Goth, K. (2001): Übersichtskarte wichtiger Geotope des Freistaates Sachsen, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Freiberg.
- Greif, A. (2013): Studie zur Charakterisierung der Schadstoffeinträge aus den Erzbergbaurevieren der Mulde in die Elbe. Abschlussbericht, i.R. „Schadstoffsanierung Elbesedimente – ELSA“, Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt, Hamburg.
- Hecht, C., Messinger, F., Assan, E. & Wiche, O. (2017): Einfluss der Vegetation auf die Konzentration von potentiell toxischen Spurenelementen, Germanium und Lanthan in Porenwässern von Spülsanden der Davidschachtalhalde Freiberg. *Freiberg Ecology online* 2: 113-137.
- Hornburg, V. & Brummer, G.W. (1993): Verhalten von Schwermetallen in Böden 1. Untersuchungen zur Schwermetallmobilität. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 156: 467–477.
- Kabata-Pendias, A. (2011): Trace elements in soils and plants. 4. ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press (Agriculture and environmental science).
- Laveuf, C. & Cornu, S. (2009): A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. In: *Geoderma* 154 (1-2), S. 1–12. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.10.002.
- Loell, M., Albrecht, C. & Felix-Henningsen, P. (2011): Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). In: *Plant Soil* 349 (1-2), S. 303–317. DOI: 10.1007/s11104-011-0875-y.
- Mannsfeld, K.; Syrbe, R.-U. (Hrsg.) (2008): *Naturräume in Sachsen*, Deutsche Akademie für Landeskunde, Leipzig.
- Mengel, K., Kirkby, E.A., Kosegarten, H. & Appel, T. (2001): *Principles of Plant Nutrition*. Springer, Dordrecht.
- Midula, P., Wiche, O., Wiese, P. & András, P. (2017): Konzentration und Bioverfügbarkeit von Schwermetallen, Germanium und Seltenen Erdmetallen in kontaminierten Substraten der Spülhalde Davidschacht in Freiberg (Sachsen). *Freiberg Ecology online* 2 (2017): 101-112
- Mollée, R. (Hrsg.) (2013): *Altlastenprojekt SAXONIA 1993 - 2013, Eine Retrospektive*, SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, 1. Auflage, Freiberg.
- Redwan, M., Rammlmair, D., & Meima, J.A. (2012): Application of mineral liberation analysis in studying micro-sedimentological structures within sulfide mine tailings and their effect on hardpan formation. *Science of the Total Environment* 414: 480-493.
- Remon, E., Bouchardon, J.-L., Cornier, B., Guy, B., Leclerc, J.-C. & Faure, O. (2005): Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration. In: *Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)* 137 (2): 316–323. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.01.012.
- Richert, E., Aufsfeld, P. & Olias, M. (2017): Biotoptypenausstattung der Spülhalde Davidschacht in Freiberg. *Freiberg Ecology online* 2 (2017): 18-36.
- Richert, E., Bernstein, C., Funke, L. & Schulze, C. (2017): Vegetation der Spülhalde Davidschacht bei Freiberg (Sachsen) – Offenlandgesellschaften und Transektanalysen. *Freiberg Ecology online* 2: 52-65.
- Sheoran, V., Sheoran, A. S. & Poonia, P. (2016): Factors affecting phytoextraction: a review. *Pedosphere* 26(2): 148–166.
- Sponagel, H., Grottenthaler, W., Hartmann, K.-J., Hartwich, R., Janetzko, P., Joisten, H., Traidl, R. (2005): *Bodenkundliche Kartieranleitung*. (B. f. Diensten, Hrsg.) E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Tichomirowa, M., Berger, H.-J., Koch, E.A., Belyatzi, B.V., Götze, J., Kempe, U., Nasdala, L. & Schaltegger, U. (2001): Zircon ages of high-grade gneisses in the Eastern Erzgebirge (Central European Variscides). constraints on origin of the rocks and Precambrian to Ordovician magmatic events in the Variscan foldbelt. *Lithos* 56:303–332.
- Wächtler, E. & Kasper, H.-H. (1986): *Geschichte der Bergstadt Freiberg*, Böhlau-Verlag, Weimar.
- Wagenbreth, O. & Wächtler, E. (Hrsg.) (1988): *Der Freiburger Bergbau. Technische Denkmale und Geschichte*. - Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. 381 S.
- Wang, L. & Liang, T. (2015): Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. In: *Scientific reports* 5, S. 12483. DOI: 10.1038/srep12483.
- Wiche, O., Székely, B., Kummer, N.-A., Moschner, C.H., Heilmeyer, H. (2016): Effects of intercropping of oat (*Avena sativa* L.) with white lupin (*Lupinus albus* L.) on the mobility of target elements for phytoremediation and phytomining in soil solution. *International Journal of Phytoremediation* 18: 900-907.
- Wiche, O., Zertani, V., Hentschel, W., Achtziger, R. & Midula, P. (2017): Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany). In: *Journal of Geochemical Exploration* 17: 120–129. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.01.008.

Links zum elektronischen Datenanhang (EXCEL-Dateien):

https://tu-freiberg.de/feco/feco-band-4-2018/Wiche_et_al_2018-A1.xlsx

https://tu-freiberg.de/feco/feco-band-4-2018/Wiche_et_al_2018-A2.xlsx

https://tu-freiberg.de/feco/feco-band-4-2018/Wiche_et_al_2018-A3.xlsx

Anschriften der Autor(inn)en:

Wiche, Oliver*: TU Bergakademie Freiberg, Institut für Biowissenschaften / Interdisziplinäres Ökologisches Zentrum (IÖZ), AG Biologie / Ökologie, Leipziger Straße 29, 09599 Freiberg, E-Mail: oliver.wiche@ioez.tu-freiberg.de

Dreier, Franz, Friedeburger Straße 20, 09599 Freiberg, E-Mail: FDreier94@gmx.de

Ehrhardt, Annelie, Winklerstraße 14, 09599 Freiberg, E-Mail: annelie.ehrhardt@student.tu-freiberg.de

Gerisch, Michaela Katrin, Kesselgasse 7, 09599 Freiberg, E-Mail: michaela.gerisch@gmail.com

Jodoin, Ruth, Friedeburger Straße 20, 09599 Freiberg, E-Mail: ruth.jodoin@web.de

Keßler, Stefan, Am Hang 4, 97705 Wollbach, E-Mail: stefan42570@yahoo.de

Mißfeldt, Thomas, Paul-Müller-Straße 52, 09599 Freiberg, E-Mail: missfeldt94@gmx.de

Röder, Maik, Erbische Straße 2, 09599 Freiberg, E-Mail: maik.roeder@gmx.net

Rumberg, Christian, Paul-Müller-Straße 52, 09599 Freiberg, E-Mail: crumberg@web.de

Schulte, Melissa Genine, Simonstraße 10, 59555 Lippstadt, E-Mail: melissaschulte@gmail.com

Westhäuser, Esther, Lessingstraße 50, 09599 Freiberg, E-Mail: esther.westhaeuser@student.tu-freiberg.de

*Korrespondierender Autor