

# Ermittlung von Gebieten mit lokal erhöhten geogenen Hintergrundgehalten am Beispiel des Vitriolschiefers (Trias, Unterer Keuper)

## - ein Sonderaspekt des Projektes „GRABEN“ -

Raimund Prinz

Wasserwirtschaftsamt Bad Kissingen, Mainberger Straße 14, 97422 Schweinfurt

e-mail: [raimund.prinz@wwa-kg.bayern.de](mailto:raimund.prinz@wwa-kg.bayern.de)

**Abstract:** *Soil samples arising from over 1000 locations distributed across the whole of Bavaria where collected by the former Bavarian Geological Survey in cooperation with the local water supply authorities in reference to a research project between 2000 until 2004. This research project "GRABEN" aims to derive background values (bv) of heavy metal contents. First results on bv of Vitriolschiefer can be introduced here.*

**Zusammenfassung:** *In den Jahren 2000 bis 2004, hat das ehem. BGLA zusammen mit den WWA im Rahmen des Forschungsprojektes „GRABEN“ an über 1000 Standorten in Bayern Bodenproben entnommen, mit dem Ziel, Aussagen zur geogenen, substratspezifischen Grundbeschaffenheit bayerischer Böden machen zu können. Hier werden erste Ergebnisse zum Substrat Vitriolschiefer vorgestellt.*

Keywords: German-Soil-Protection-Act, background values, heavy metals, soil protection, Vitriolschiefer

Schlagworte: Bundes-Bodenschutz-Gesetz, Hintergrundgehalte, Schwermetalle, Bodenschutz, Vitriolschiefer;

## 1 Einleitung

Mit in Kraft treten des Bundes-Bodenschutzgesetzes und dem untergesetzlichen Regelwerk der Verwaltungsvorschrift zum Vollzug des Bodenschutz- und Altlastenrechts in Bayern, wurden die bayerischen Wasserwirtschaftsämter (WWA) damit beauftragt, das ehem. Bayerische Geologische Landesamt (BGLA) im Rahmen des vorsorgenden Bodenschutzes bei der Bodenzustandsermittlung sowie bei der flächendeckenden Ermittlung von Hintergrundwerten und Ausweisung von Gebieten mit erhöhten Hintergrundwerten zu unterstützen. Im Rahmen des Forschungsprojektes „Wissenschaftliche Grundlagen für den Vollzug der Bodenschutzgesetze“ (GRABEN) wurden zu diesem Zwecke im Auftrag und mit Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz an über 1000 Standorten in Bayern Bodenproben entnommen.

Der Vitriolschiefer, als eine ausgewiesene stratigraphische Einheit des Unteren Keupers, wird in der Literatur als graugelb gefärbter Schieferton und Mergel beschrieben, der erhöhte Hintergrundgehalte v.a. bei Cu, Ni, Zn und Co erwarten lässt (SCHRÖDER, 1976 und SCHWARZMEIER, 1982).

Ob und in wie weit sich die Elementgehalte des Vitriolschiefers signifikant von den Gehalten der übrigen Bodenproben aus dem Unteren Keuper unterscheiden, war Ziel dieses Sonderaspektes, dessen Ergebnisse hier vorgestellt werden.

Im europäischen Kontext spielen die jungtriassischen Ablagerungen des Unteren Keupers insgesamt eher eine untergeordnete Rolle, sind jedoch im mitteleuropäischen Raum, v.a. in Deutschland und den westlich Anrainerstaaten wie der Schweiz und Frankreich weit verbreitet. Auch in Großbritannien streichen die jungtriassischen Sedimente des Unteren Keupers relativ großflächig an der Oberfläche aus.

## 2 Material und Methoden

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind ein Teilaspekt des Projekts GRABEN. Grundlage zur Erhebung der Hintergrundgehalte sind Bodenproben von Standorten, die in einem 8x8 km Beprobungsraster entnommen wurden. Für die Untersuchungen kommen ausschließlich Standorte fernab von Emissionsquellen in Frage. Die Probennamestandorte sollten dabei nicht nur die in Bayern vorherrschende flächenhafte Landnutzung (Acker, Grünland, Forst) repräsentieren, sondern auch die vielfältige geologische Gliederung Bayerns berücksichtigen.

Bei diesem Sonderaspekt „Vitriolschiefer“ wurden die Standorte jedoch nicht nach einem Raster, sondern vielmehr expertengestützt ausgewählt. Arbeitsgrundlage hierfür waren in e.L. Geologische Karten. Der Vitriolschiefer des Unteren Keupers ist in Bayern kein großer Flächenbildner und streicht im Hangenden des Oberen Muschelkalks an der Oberfläche, wenn überhaupt, nur kleinräumig aus. Petrographisch handelt es sich dabei um graugelb bis dunkelgrau gefärbte Siltsteine bzw. Schiefertone und Mergel mit geringen Mächtigkeiten (im Durchschnitt ca. 4 m, SCHWARZMEIER (1982), SCHRÖDER (1976)) in die hellgraue quarzitisches Lagen (WAGNER'S Plattenhorizont) eingeschaltet sind.

### 2.1 Probennahme und -aufbereitung

Entlang einer Nord-Süd verlaufenden Achse von Bad Neustadt bis Kirchheim, südlich von Würzburg wurden insgesamt 56 Bodenproben aus 15 Vitriolschieferstandorten entnommen und im Bezug auf ihren Stoffbestand mit denen aus 18 Standorten des Unteren Keupers (64 Bodenproben) verglichen.

Die Proben entstammen dabei entweder Steinbrüchen bzw. geologischen Aufschlüssen, die Mehrzahl jedoch aus Bodenprofilen. Zur Vermeidung maschineller Immissionen (Abgase und Schmierstoffe) wurden die Bodenprofile händisch mit Schaufeln meist bis auf 1m tief ausgegraben und sowohl volumen- als auch horizontspezifisch beprobt. Um die Flächenvariabilität zu erfassen werden die Bodenproben außerdem als Flächenmischproben entnommen. Genauere Angaben zur Probenahme in Projekt „GRABEN“ sind BAYERISCHES GEOLOGISCHES LANDESAMT (2004) zu entnehmen.

Die Standort- und Profilsprache erfolgte nach der AG Bodenkunde (1996).

### 2.2 Geochemische Analytik

Im Zusammenhang mit erhöhten Stoffgehalten im Vitriolschiefer wurden hier die Elementgehalte von Cu, Ni, Co und Zn und zusätzlich als Begleitelemente As und Sb gemäß BBodSchV (1999) nach DIN ISO 11466: 06.97 an gemahlene Proben (Korngröße < 150 µm) im Königswasseraufschluss (KW) untersucht. Die Analyseverfahren und Methodik sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1: Analyseverfahren und Methodik Elementanalyse;						
Parameter <sup>1</sup>	Cu	Ni	Co	Zn	As	Sb
Einheit	mg kg <sup>-1</sup>					
Analysenverfahren (Normen) <sup>2</sup>	ICP-OES					ICP-MS
Untere Anwendungsgrenzen <sup>3</sup>	10	2	2	20	2	0,14
Parameter <sup>1</sup> : Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Cobalt (Co), Zink (Zn), Arsen (As) und Antimon (Sb); Analysenverfahren <sup>2</sup> : <u>I</u> nductively <u>C</u> oupled <u>P</u> lasma (ICP); <u>O</u> ES: <u>O</u> ptische <u>E</u> missionsspektroskopie; <u>MS</u> : <u>M</u> assenspektroskopie; Untere Anwendungsgrenzen <sup>3</sup> : Einzelheiten zur Analytik im Projekt GRABEN sind JONECK et al. (im Druck) zu entnehmen.						

## 2.3 Statistische Verfahren

Nachdem die Bodenproben des Unteren Keupers und des Vitriolschiefers in die jeweiligen Probenkollektive Oberböden (O), Unterböden (U) und C-Horizonte aufgeteilt wurden, konnten die Grundgesamtheiten beider Probenkollektive miteinander verglichen werden.

Dabei werden konventionell nicht nachweisbare Stoffgehalte, also Werte die in Tab. 1 unterhalb der „Unteren Anwendungsgrenze“ liegen, in Anlehnung an UBA (2002) durch den Zahlenwert „0“ ersetzt.

Ausreißer wurden graphisch („Boxplot-Methode“, vgl. PRINZ und WITTENBECHER, 1999) bestimmt und anschließend eliminiert.

Zur Überprüfung der Frage, ob sich die Grundgesamtheiten Unterer Keuper und Vitriolschiefer in den jeweiligen Probenkollektiven (O, U, C) signifikant voneinander unterscheiden, bietet sich für den Vergleich zweier, verteilungsunabhängiger (nicht normalverteilter) Stichproben der **Median-Test** an, der mit Werthäufungen bei Null auf eine  $\chi^2$ -Approximation hinausläuft (SACHS, 1992). Er beruht auf der Einordnung der Daten entsprechend ihrer Größe zum gemeinsamen Median in Kontingenztafeln und ist besonders für kleinere Stichproben gut geeignet. Die gewählte Irrtumswahrscheinlichkeit für den Median-Test beträgt 5% ( $\alpha = 0,05$ ).

Als deskriptive statistische Parameter der drei Probenkollektive (Oberböden, Unterböden und C-Horizonte) an den beiden Grundgesamtheiten werden angegeben:

- Stichprobenumfang (n)
- Minimum (min)
- Maximum (max)
- das 90% Perzentil
- arithmetischer Mittelwert ( $\bar{x}$ )
- Median ( $\tilde{x}$ )
- Standardabweichung (s) berechnet nach s n-1

## 3 Ergebnisse

In den folgenden Tabellen (2-4) werden die substratspezifischen Elementgehalte einander gegenübergestellt. Dabei wird zwischen den Oberböden, Unterböden und C-Horizonten differenziert.

Pa- ra-me- ter	Cu		Ni		Co		Zn		As		Sb	
	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU
n	17	21	17	24	15	24	17	22	17	24	17	10
min	6,7	11	6,7	6,8	3,3	3,4	2,7	31	2,7	2,5	0,33	0,29
max	33	47	57	82	20	32	77	83	13	16	2,2	0,98
90 %	31	45	57	67	20	26	66	78	12	15	2,0	0,95
$\bar{x}$	17	26	30	43	13	19	46	54	6,5	10	1,1	0,57
$\tilde{x}$	17	24	30	40	13	19	47	56	5,3	9,9	0,87	0,59
s	8	11	17	18	5,3	6,3	15	16	3,3	3,8	0,61	0,19
HW <sup>1</sup>	19		44		30		84		-		1,4 <sup>2</sup>	

HW<sup>1</sup>: Hintergrundwerte (90% Perzentil) für Ton und Tonsteine des Keuper und Lias (Forst); entnommen aus: SUTTNER et al. (1998);  
<sup>2</sup>: Typische Antimonergehalte (90% Perzentil) entnommen aus: PRINZ & WITTENBECHER (1999);

Parameter	Cu		Ni		Co		Zn		As		Sb	
	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU
n	17	18	16	19	17	20	15	16	16	18	16	8
min	11	16	22	7,9	10	5,5	27	29	4	3,3	0,33	0,21
max	83	50	100	130	30	31	67	71	13	19	3,7	0,98
90 %	62	49	98	97	27	30	59	69	12	18	3	0,98
$\bar{x}$	36	35	59	59	18	19	44	51	6,7	12	1,6	0,58
$\bar{y}$	33	37	58	47	17	18	43	50	6,2	12	1,4	0,65
s	18	11	23	29	5,7	7	11	13	2,7	4,2	0,88	0,25
HW <sup>1</sup>	43		72		28		95		31		1,2 <sup>2</sup>	

HW<sup>1</sup>: Hintergrundwerte (90% Perzentil) für Ton und Tonsteine des Keuper und Lias (Forst); entnommen aus: SUTTNER et al. (1998);  
<sup>2</sup>: Typische Antimongehalte (90% Perzentil) entnommen aus: PRINZ & WITTENBECHER (1999);

Parameter	Cu		Ni		Co		Zn		As		Sb	
	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU
n	21	20	22	20	21	20	22	16	21	17	18	10
min	10	19	43	20	10	5,2	15	40	2,7	5,7	0,37	0,19
max	87	70	120	115	37	31	70	87	21	20	3,3	1,4
90 %	72	56	109	103	31	27	57	82	19	17	2,9	1,4
$\bar{x}$	42	39	76	58	19	17	41	57	8,3	12	1,3	0,71
$\bar{y}$	40	42	77	50	18	15	43	54	6,7	11	1,1	0,58
s	19	14	22	27	7,1	7,1	13	14	5,5	3,2	0,74	0,37
HW <sup>1</sup>	35		85		31		115		24		1,2 <sup>2</sup>	

HW<sup>1</sup>: Hintergrundwerte (90% Perzentil) für Ton und Tonsteine des Keuper und Lias (Acker, Grünland, Forst); entnommen aus: SUTTNER et al. (1998);  
<sup>2</sup>: Typische Antimongehalte (90% Perzentil) entnommen aus: PRINZ & WITTENBECHER (1999);

Die in den Tabellen 2 bis 4 ermittelten Werte sind Grundlage für den anschließenden Median-Test (vgl. Tab. 5), der die Gemeinsamkeit der Stichproben im Hinblick auf die Grundgesamtheit untersucht.

Parameter	Cu		Ni		Co		Zn		As		Sb	
	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU	Vit	KU
Oberböden	H <sub>1</sub> <sup>3</sup>		H <sub>1</sub>		H <sub>1</sub>		H <sub>0</sub> <sup>2</sup>		H <sub>1</sub>		H <sub>1</sub>	
Unterböden	H <sub>0</sub>		H <sub>0</sub>		H <sub>0</sub>		H <sub>0</sub>		H <sub>1</sub>		H <sub>1</sub>	
C-Horizonte	H <sub>0</sub>		H <sub>1</sub>		H <sub>0</sub>		H <sub>1</sub>		H <sub>1</sub>		H <sub>0</sub>	

<sup>1</sup>: 5%-Signifikanzniveau (Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha=0,05$ ), Freiheitsgrad n-1;  
H<sub>0</sub><sup>2</sup>: Nullhypothese ( $\bar{X}_1 = \bar{X}_2$ ) => beide Stichproben entstammen einer gemeinsamen Grundgesamtheit;  
H<sub>1</sub><sup>3</sup>: Alternativhypothese ( $\bar{X}_1 \neq \bar{X}_2$ ) => H<sub>0</sub> wird abgelehnt, d.h. die Stichproben entstammen zwei unterschiedlichen Grundgesamtheiten;

Außerdem wurden an einem Standort (Aufschluss an der Autobahntrasse A71) in über 15m Tiefe 2 Proben entnommen und auf PAK untersucht. Beide Proben weisen PAH (EPA-PAH) auf, (iICv1:  $467 \mu\text{g kg}^{-1}$  und iICv2:  $372 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) was die These einer potentiell natürlichen (geogenen) Entstehung von PAH untermauert.

#### 4 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass die mittleren Elementkonzentrationen von As, Cu und Zn in den Proben des Unteren Keupers höher liegen, als im Vitriolschiefer. Lediglich Antimon weist im Vitriolschiefer die höheren Gehalte aus.

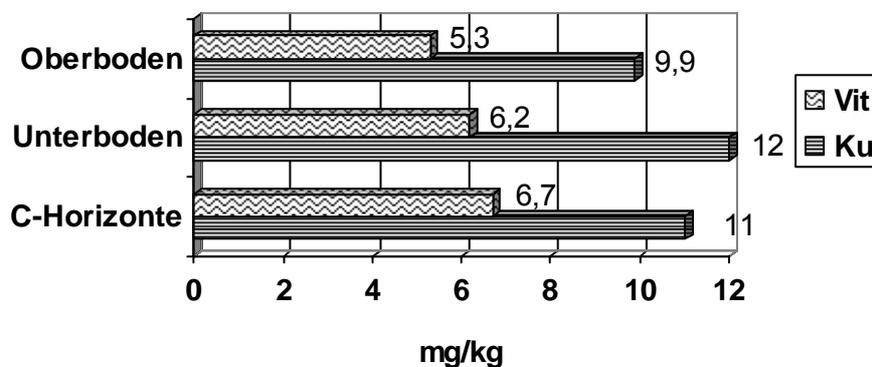
Für die **Oberböden** ergab der Median-Test, dass sich die Vitriolschieferproben, mit Ausnahme von Zink, durchweg signifikant von denen des restlichen Unteren Keupers unterscheiden.

Dagegen unterscheiden sich in den **Unterböden** die beiden Substrate lediglich in den Elementgehalten von As und Sb. Die Cu-, Ni-, Co- und Zn-Gehalte beider Probenkollektive unterscheiden sich nicht signifikant von einander.

Im **C-Horizont** schließlich ergibt der Median-Test, dass sich die Proben im Cu- Co- und Sb-Gehalt nicht voneinander unterscheiden, während die Elemente Ni, Zn und As unterschiedlichen Grundgesamtheiten angehören.

Arsen erweist sich als einziges Element, mit signifikanten substratspezifischen Unterschieden in allen Profilbereichen. Dabei zeigt sich, dass die mittleren Konzentrationen im Vitriolschiefer (Vit) etwa halb so hoch sind wie im restlichen Unteren Keuper (Ku). Außerdem ist bei As der Tiefenstufengradient im Vitriolschiefer gut erkennbar (vgl. Abb. 1).

Abbildung 1: Mittlere As-Gehalte in unterschiedlichen Profilbereichen



Der Elementgehalt von Böden wird von drei Komponenten bestimmt: dem Geochemismus des Ausgangssubstrates, der Pedogenese mit ihren Stoffumwandlungs- und -anreicherungsprozessen und schließlich dem anthropogenen Zusatzeintrag, bzw. einer überlagernden, im Elementgehalt nivellierend wirkenden Deckschicht. Je nach Profilbereich bzw. Bodentiefe variiert die Bedeutung bzw. Dominanz einer der drei Komponenten. Geht man davon aus, dass im Ausgangsgestein respektive den C-Horizonten, die geogene (lithogene) Komponente dominiert, dann sind es hier die Elemente Nickel, Zink und Arsen, die eine Differenzierung der beiden Substrate Vitriolschiefer zum restlichem Unteren Keuper zulassen. Dies wird auch bei Betrachtung der Medianwerte von Ni, Zn und As in Tabelle 4 deutlich. Die Unterschiede sind hier am stärksten ausgeprägt.

Die großen Divergenzen der Elementgehalte von Cu, Ni, Co und Sb im Oberboden erklären sich möglicherweise durch die Exposition der Vitriolschiefer-Standorte im Gelände. Viele der beprobten Standorte haben relativ steile Hangneigungen, so dass die im Bezug zum Elementgehalt vereinheitlich wirkenden Decklagen hier fehlen (vgl. PRINZ, 2003). Ein außergewöhnlicher anthropogener Zusatzeintrag auf diesen Flächen ist nicht erkennbar, insofern

kann dieser als Ursache für die ausgewiesenen Unterschiede weitestgehend ausgeschlossen werden.

Um die Ergebnisse aber insgesamt fachgerecht bewerten und einordnen zu können, sei an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen, dass der Stichprobenumfang bei allen Probenkollektiven sehr gering und damit an der unteren Grenze der statistisch seriös verwertbaren Datenmenge liegt. Somit sind diese Ergebnisse eher als erste Hinweise zu deuten, denen dann mit erhöhten Stichprobenanzahlen ggf. nachzugehen ist.

Dennoch kann an diesem Beispiel aufgezeigt werden, dass die Ausweisung von möglichst „hochauflösenden“, substratspezifischen Hintergrundgehalten sinnvoll und gerechtfertigt ist.

Mit Fokus auf einen effizienten und differenzierten Bodenschutz wird durch die Ermittlung und Ausweisung von Gebieten mit erhöhten geogenen Hintergrundgehalten dem Vollzug ein objektiv nachvollziehbares und taugliches Instrument an die Hand gegeben.

## 5 Literatur

AG BODENKUNDE (1996): Bodenkundliche Kartieranleitung. -4. Aufl., Hannover.

BAYERISCHES GEOLOGISCHES LANDESAMT (2004): Anleitung und Schlüssellisten zur Aufnahme von Bodenprofilen und deren Erfassung in der Zentralen Datenbank. Hrsg., München.

BBODSCHG (1998): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutz-Gesetz – BBodSchG) vom 17. März 1998, BGB1, I, S. 502-510.

BBODSCHV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999, BGB1, I, S. 1554 ff.

JONECK, M., HANGEN, E., WITTENBECHER, M., FOULLOIS, N., SPÖRLEIN, P., MARTIN, W., AUßENDORF, M. & A. REISCHL (IM DRUCK): Wissenschaftliche Grundlagen für den Vollzug der Bodenschutzgesetze (GRABEN) – ein Projekt stellt sich vor. Bodenschutz. (Hrsg. Bundesverband Boden e.V.(BVB)), Erich-Schmidt-Verlag.

PRINZ, R. & M., WITTENBECHER (1999): Typische Gehalte ausgewählter Spurenelemente in Waldböden Bayerns. GLA Fachberichte, 17; München (Bayer. Geol. L.-Amt).

PRINZ, R. (2003): Profildifferenzierte Elementkonzentrationen als Indikator für äolische Deckschichten UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. Jg. 15 H. 4 S. 240-245, ecomed-Verlag, Landsberg und Ft. Worth/TX;

SACHS, L. (1992): Angewandte Statistik. –Anwendung statistischer Methoden. 7. Aufl. Berlin, Heidelberg, New-York, Tokio (Springer-Verlag).

SCHRÖDER, B. (1976): Geologische Karte von Bayern 1:25 000, Erläuterungen zum Blatt Nr. 5829 Hofheim i. UFr. München (Bayer. Geol. L.-Amt).

SCHWARZMEIER, J. (1982): Geologische Karte von Bayern 1:25 000, Erläuterungen zum Blatt Nr. 5927 Schweinfurt. München (Bayer. Geol. L.-Amt).

SUTTNER, TH., AUßENDORF, M. & MARTIN, W. (1998): Hintergrundwerte anorganischer Problemstoffe in Böden Bayerns. GLA Fachberichte, 16; München (Bayer. Geol. L.-Amt).

UMWELTBUNDESAMT (UBA) (2002): Anleitung zur Kennzeichnung von Gebieten mit großflächig siedlungsbedingt erhöhten Schadstoffgehalten in Böden. Hrsg., Berlin.