



Mobilisierung von Arsen unter Altablagerungen

Untersuchungen zur Mobilisierung von Arsen unter
Altablagerungen und Entwicklung einer Methode zur
Abschätzung des Mobilisierungspotenzials

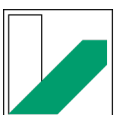


altlasten



Mobilisierung von Arsen unter Altablagerungen

**Untersuchungen zur Mobilisierung von Arsen unter
Altablagerungen und Entwicklung einer Methode zur
Abschätzung des Mobilisierungspotenzials**



Impressum

Mobilisierung von Arsen unter Altablagerungen

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)

Bürgermeister-Ulrich-Straße 160

86179 Augsburg

Tel.: 0821 9071-0

E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de

Internet: www.lfu.bayern.de/

Konzept/Text:

LfU, Johannes Besold, Judith Forberg

Sarah Bumberger, Philipp Knobloch, Britta Planer-Friedrich: Universität Bayreuth, Umweltgeochemie, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth

Redaktion:

LfU, Johannes Besold, Judith Forberg

Bildnachweis:

Alle Abbildungen LfU: Johannes Besold, Judith Forberg außer

Sarah Bumberger, Universität Bayreuth, Umweltgeochemie, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth: Abb. 3–6

Stand:

Oktober 2025

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die publizistische Verwertung der Veröffentlichung – auch von Teilen – wird jedoch ausdrücklich begrüßt. Bitte nehmen Sie Kontakt mit dem Herausgeber auf, der Sie – wenn möglich – mit digitalen Daten der Inhalte und bei der Beschaffung der Wiedergaberechte unterstützt.

Diese Publikation wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 12 22 20 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	6
1.1	Arsen im Grundwasserabstrom von Altablagerungen	6
1.2	Redoxchemie von Arsen und die Rolle von Eisen(oxyhydr)oxiden	7
1.3	Zielsetzung	8
2	Material und Methoden	9
2.1	Charakterisierung des Ausgangsmaterials	9
2.2	Inkubationsversuche	11
2.3	Extraktionen zur Abschätzung des mobilisierbaren Arsens	11
2.4	Geochemische Modellierung	12
3	Ergebnisse und Diskussion	13
3.1	Inkubationsversuche	13
3.1.1	Redoxmilieu	13
3.1.2	Verhalten von Arsen, Eisen und Schwefel	14
3.1.3	Kinetik der Mobilisierung	15
3.1.4	Arsenspezifizierung und der Einfluss von Schwefel	16
3.2	Extraktionen zur Abschätzung des mobilisierbaren Arsens	18
3.3	Zusammenführung der Ergebnisse aus den Inkubations- und den Extraktionsversuchen	19
3.4	Geochemische Modellierung	20
4	Schlussfolgerungen und Empfehlungen für den Vollzug	24
5	Literatur	26
6	Anhang	29
6.1	Analyseergebnisse von Arsen und Eisen der Universität Bayreuth und des externen Labors	29
6.2	Arbeitsschritte Extraktionen	30
6.3	Details zur geochemischen Modellierung	31
6.3.1	Verwendete Ausgangsdaten und Vorgehensweise	31
6.3.2	Programm-Code Phreeplot	32

Kurzzusammenfassung

Im Grundwasserabstrom von Altablagerungen werden immer wieder erhöhte Arsenkonzentrationen (über dem Stufe-1- bzw. dem Stufe-2-Wert nach LfU-Merkblatt 3.8/1) beobachtet, auch wenn keine arsenhaltigen Materialien (mit Arsen über regulatorischen Schwellenwerten) abgelagert bzw. bei der regulären Altlastenerkundung (Einhaltung des Prüfwerte am Ort der Probenahme) aufgefunden wurden. Oft herrschen im und/oder unter dem Ablagerungskörper reduzierende Bedingungen vor, die eine Mobilisierung von Arsen, mutmaßlich ausgelöst durch die mikrobiell induzierte, reduktive Auslösung von Eisen(oxyhydr)oxiden, begünstigen. Eine Differenzierung hinsichtlich der Herkunft (geogen oder aus dem abgelagerten Material) ist mit herkömmlichen Methoden meist nicht möglich. Dies kann in der Praxis zu fachlichen und auch rechtlichen Konflikten führen. Ziele dieses Projekts waren deshalb, die Mobilisierungsprozesse besser zu verstehen und praxistaugliche Methoden zu entwickeln, mit denen das (potenzielle) Mobilisierungsverhalten von Arsen unter Altablagerungen oder ähnlichen Settings und unter sub- bis anoxischen Bedingungen abgeschätzt werden kann.

Für die Laborexperimente wurden vier anonymisierte Bodenmaterialien aus Altablagerungen unterschiedlicher Herkunft nach bestimmten Kriterien vorausgewählt (Arsengesamtgehalt < 50 mg/kg; Arsenkonzentration im 2:1-Schütteleluat < Prüfwert am Ort der Probenahme gemäß Tab. 1 in Anlage 2 der BBodSchV [15 bzw. 25 µg/L]). Die Bodenmaterialien wurden im Dreifachansatz unter anoxischen Bedingungen für insgesamt 30 Tage unter Lichtausschluss inkubiert. Eine oxische Kontrolle wurde über 30 Tage inkubiert. Als Ausgangswert (Tag 0) wurde der Wert des 2:1-Schütteleluats der Bodenmaterialien verwendet. Zusätzlich wurden in einem weiteren Experiment die Bodenmaterialien mit Glukose als leichtverfügbare Kohlenstoffquelle versetzt und entsprechend der anderen Proben für 30 Tage anoxisch inkubiert. Weiterhin wurden Extraktionen der Bodenmaterialien mit steigender Extraktionsstärke (Ascorbat-Citrat-, Ammonium-Oxalat- und Dithionit-Citrat-Bicarbonat-Extraktion) durchgeführt, um eine Extraktionsmethode zu finden, die die Menge an in den Inkubationsexperimenten freigesetztem Eisen und Arsen möglichst gut wiedergibt. Um die bestehende Arsen-Fest-Flüssig-Verteilung nachvollziehen bzw. vorhersagen zu können, wurden exemplarisch mit den experimentellen Daten Prädominanzdiagramme (pH-Eh-Diagramme) modelliert und mit den pH-Eh-Wertepaaren der Inkubationsexperimente verglichen.

Die Ergebnisse zeigten, dass sich das Redoxmilieu am Tag 0 und in der oxischen Kontrolle nach 30 Tagen im oxischen Bereich befand. Die anoxischen Inkubationen bewegten sich nach 30 Tagen im suboxischen, jedoch nicht im anoxischen Bereich. Nur die anoxischen Inkubationen mit Glukosezugabe befanden sich nach 30 Tagen im anoxischen Bereich. Die Freisetzung von Arsen nach 30 Tagen anoxischer Inkubation war nur bei zwei der vier Bodenmaterialien gegenüber der oxischen Kontrolle erhöht. Durch die anoxische Inkubation wurden in keiner der Inkubationen die Prüfwerte für den Ort der Probenahme überschritten. Nach 30 Tagen war jedoch noch nicht bei allen Proben ein Gleichgewichtszustand erreicht.

Im Gegensatz dazu zeigten die Inkubationen mit Glukosezugabe einen starken Anstieg der Arsenkonzentrationen nach 30 Tagen auf das 2- bis 125-fache des Prüfwertes am Ort der Probenahme bzw. auf das 4- bis 186-fache des Stufe-1-Wertes. Besonders hoch war die Arsenmobilisierung bei einer Probe mit Bauschuttanteil. Die Arsenspezies zeigte eine Umwandlung von der unter oxischen Bedingungen dominierenden Spezies Arsenat zu Arsenit nach 30 Tagen Inkubationszeit. Unter Glukosezugabe wurden neben Arsenit nach 30 Tagen weitere hochmobile Arsenspezies wie methylierte, thioilierte und methylthioilierte Arsenate gebildet. Zwischen den Mengen an freigesetztem Eisen und Arsen über alle Inkubationen und Extraktionen hinweg bestand ein starker nicht-linearer Zusammenhang ($R^2 = 0,87$), welcher auf eine mikrobiell induzierte, reduktive Auslösung von Eisen(oxyhydr)oxiden und die damit verbundene Arsenfreisetzung als Hauptprozess der Arsenmobilisierung hindeutet.

Es zeigte sich, dass die Ascorbat-Citrat-Extraktion, unter Einbeziehung der Freisetzungskinetik, die Arsenmobilisierung unter Glukosezugabe hinreichend gut beschreibt. Die Dithionit-Citrat-Bicarbonat-Extraktion wurde von weiteren Betrachtungen ausgeschlossen, da sich herausstellte, dass sie sich aufgrund von Fällungsreaktionen nicht für die Abschätzung von freisetzbarem Arsen eignet. Die Ergebnisse der geochemischen Modellierung zeigten teils eine gute Übereinstimmung mit den real stattfindenden Prozessen, teils konnten starke Abweichungen beobachtet werden. Die Abweichungen lassen sich mit der Tatsache erklären, dass die Modelle auf thermodynamischen Gleichgewichtsreaktionen beruhen, sich in der Natur aber viele Prozesse im kinetischen Ungleichgewicht befinden (chemische bzw. mikrobiell katalysierte Kinetiken).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Bodenmaterialien ohne die Zugabe von leichtverfügbarem Kohlenstoff eine geringe Freisetzungskinetik aufwiesen. Sobald jedoch leichtverfügbarer Kohlenstoff in Form von Glukose zur Verfügung stand, fand eine deutliche Arsenmobilisierung statt, mutmaßlich ausgelöst durch die mikrobiell induzierte, reduktive Auslösung von Eisen(oxyhydr)oxiden. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass Altablagerungen mit größtenteils anorganischen Bestandteilen für Eisen-reduzierende Mikroorganismen kohlenstofflimitiert sind und somit die Gefahr einer Arsenmobilisierung gering erscheint. Bei Vorhandensein von leicht verfügbarem Kohlenstoff, etwa wenn ein gewisser Hausmüllanteil oder Pflanzenreste Ablagerungsbestandteile sind und besonders im Zusammenhang mit Bauschuttanteilen, kann es teils zu sehr hohen Arsenmobilisierungen kommen.

Außerdem zeigte sich, dass die potenzielle Arsenfreisetzung unter anoxischen Bedingungen konservativ durch die Ascorbat-Citrat-Extraktion abgeschätzt werden kann. Die Ascorbat-Citrat-Extraktion kann daher als einfaches Instrument für die Abschätzung der Arsenfreisetzung unter anoxischen Bedingungen empfohlen werden. Unterstützend zur Einordnung der geochemischen Situation im Ablagerungskörper und im unmittelbaren Abstrom einer Altablagerung können für den Standort modellierte Prädominanzdiagramme herangezogen werden. Modellierte Prädominanzdiagramme dürfen aufgrund kinetischer Effekte ausschließlich im Zusammenhang mit experimentellen Daten interpretiert werden.

1 Einführung

1.1 Arsen im Grundwasserabstrom von Altablagerungen

In der mehrstufigen Altlastenbearbeitung nach Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) und Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) werden Altablagerungen beim Bestehen eines Altlastverdachts nach der Historischen Erkundung i. d. R. einer Orientierenden Untersuchung unterzogen. Die Orientierende Untersuchung stellt die erste Erkundungsstufe dar, bei der durch chemisch-analytische Messungen an Bodenproben konkrete Aussagen über den potenziell mobilisierbaren Anteil von Schadstoffen am sogenannten Ort der Probenahme getroffen werden. Wenn nach dem standardmäßig vorgesehenen 2:1-Schüttel- oder -Säuleneluat nach DIN 19529 bzw. DIN 19528 die Prüfwerte am Ort der Probenahme eingehalten werden, besteht kein hinreichender Verdacht auf das Vorliegen einer Altlast oder schädlichen Bodenveränderung und die Verdachtsfläche kann aus dem Altlastenkataster entlassen werden.

Ein in der Praxis immer wieder auftretender Fall ist in Abb. 1 dargestellt: So werden bei der Untersuchung von Altablagerungen (z. B. ehemalige Hausmülldeponien, Bauschuttablagerungen etc.) in der Orientierenden Untersuchung standardmäßig umweltrelevante Metalle und Halbmetalle, u. a. Arsen untersucht (Arbeitshilfe zur Altlastenbearbeitung: Altlastenkataster "ABuDIS"). Wenn die dabei ermittelten Arsenkonzentrationen nach Durchführung der o. g. Elutionsverfahren an Bodenproben den Prüfwert am Ort der Probenahme unterschreiten, kann der Verdacht für Arsen ausgeschlossen werden (vgl. Abb. 1 linke Bildhälfte). Für andere Schadstoffe, z. B. organische Schadstoffe oder andere umweltrelevante Metalle und Halbmetalle, kann nach Abschluss einer Orientierenden Untersuchung ein hinreichender Verdacht bestehen. Somit wird für die Altablagerung bezüglich dieser Schadstoffe eine Detailuntersuchung notwendig.

Eine Detailuntersuchung umfasst nach Merkblatt 3.8/1 i. d. R. auch Grundwasseruntersuchungen im unmittelbaren Abstrom der Altlastverdachtsfläche. Bei den Grundwasseruntersuchungen wird u. a. auf die Schadstoffe, für die ein hinreichender Verdacht nach der Orientierenden Untersuchung besteht, eine chemisch-analytische Messung durchgeführt. Besteht für einzelne umweltrelevante Metalle oder Halbmetalle ein hinreichender Verdacht, wird aufgrund des analytischen Messverfahrens (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma [ICP-MS] oder Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma [ICP-OES]) standardmäßig meist eine große Anzahl von Metallen und Halbmetallen (u. a. Arsen) untersucht, auch wenn für diese in der Orientierenden Untersuchung keine Überschreitung der Prüfwerte am Ort der Beurteilung gemessen oder prognostiziert wurde. Oft werden dann „zufällig“ erhöhte Arsenkonzentrationen (> Stufe-1- bzw. > Stufe-2-Wert nach Merkblatt 3.8/1) im unmittelbaren Abstrom der Altablagerung beobachtet, auch wenn wesentlich keine arsenhaltigen Materialien (mit Arsen über regulatorischen Schwellenwerten) abgelagert bzw. in den vorangegangenen Untersuchungsschritten keine Eluatkonzentrationen über dem Prüfwert am Ort der Probenahme festgestellt wurden (Abb. 1 rechte Bildhälfte). Ob die erhöhten Konzentrationen im Grundwasser tatsächlich auf Austräge aus der Altablagerung zurückzuführen oder ob sie geogenen Ursprungs sind, lässt sich mit den herkömmlichen Verfahren der Altlastenbearbeitung (Grundwasseruntersuchungen, 2:1-Eluate) nicht aufklären. Dies kann in der Praxis zu fachlichen und auch rechtlichen Konflikten führen.

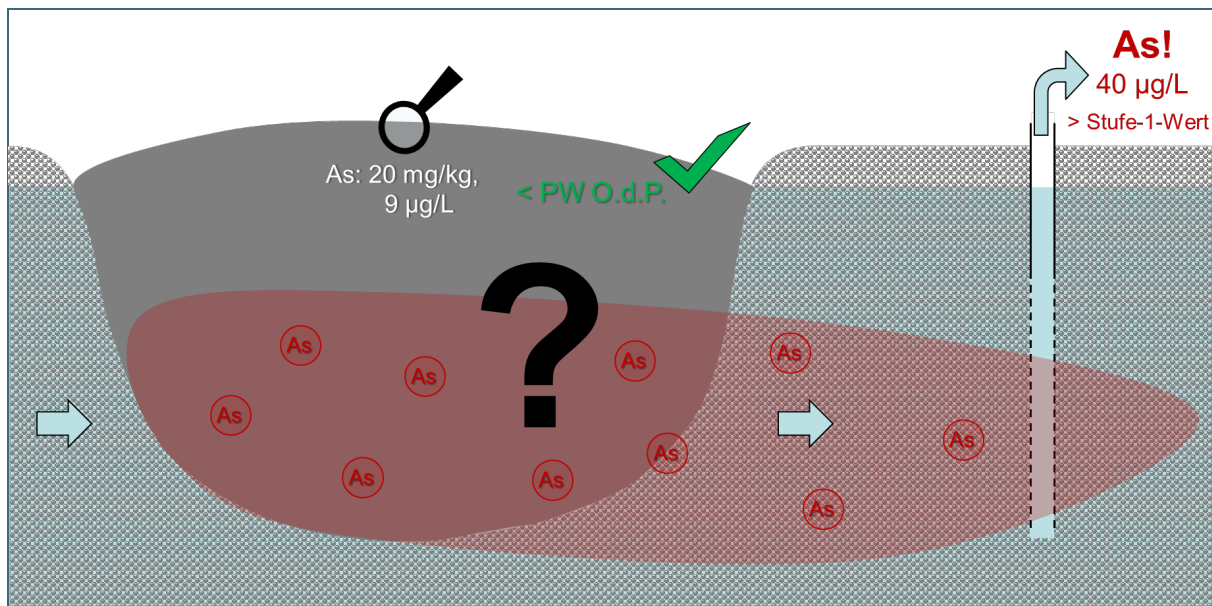


Abb. 1: Schematischer Schnitt durch eine Altdeponie mit beispielhafter Darstellung der Mobilisierung von Arsen (Ausgangssituation)

1.2 Redoxchemie von Arsen und die Rolle von Eisen(oxyhydr)oxiden

Arsen ist ein redoxaktives und potenziell toxisches Spurenelement, das vornehmlich in den Redoxstufen +III und +V in der Umwelt zu finden ist (Smedley & Kinniburgh 2002). Die Mobilität von Arsen in der Umwelt ist stark abhängig vom vorliegenden Redoxpotenzial und dem pH-Wert, welche im Zusammenspiel mit vorhandenen Liganden (v. a. Hydroxyl-, Sulfhydryl- oder Methylgruppen) die Speziesierung von Arsen bestimmen (Borch et al. 2010). In Abhängigkeit dieser zwei „Mastervariablen“ und fester Phasen wie Mineralphasen (Dixit & Hering 2003) oder organischer Substanz (Hoffmann et al. 2012; Biswas et al. 2019) wird die Fest-Flüssig-Verteilung und damit die Mobilität von Arsen im Wesentlichen bestimmt. Organische Substanz als Sorptionspartner spielt dabei nur in Systemen mit sehr hohen Gehalten an fester organischer Substanz (z. B. Moore, Sümpfe, Auengebiete) eine wesentliche Rolle. In den meisten Systemen ist die Mobilität von Arsen deshalb stark von den ubiquitär vorhandenen Eisen(oxyhydr)oxiden (z. B. Ferrihydrit oder Goethit) abhängig, deren Stabilität jedoch selbst u. a. abhängig vom pH-Wert und dem Redoxpotenzial (Schwertmann & Cornell 2008) ist.

Die Eisen(oxyhydr)oxide sind unter oxischen Bedingungen und von pH-Werten von leicht sauer bis alkalisch thermodynamisch stabil (Abb. 2a). Die hohe Affinität von Arsen, das unter diesen Bedingungen überwiegend als As^{V} (meist Arsenat) vorliegt, an die Oberflächen der Eisen(oxyhydr)oxide führt zu einer Immobilisierung durch Adsorption von Arsen und damit zu geringen Konzentrationen in der wässrigen Phase (Abb. 2b). Unter zunehmend anoxischen Bedingungen werden die festen Eisen(oxyhydr)oxid-Phasen thermodynamisch instabil und werden zu gelöstem Fe^{2+} reduziert (Abb. 2a). Diese Reduktion läuft in der Natur stark mikrobiell katalysiert ab. Durch die Auflösung der Eisen(oxyhydr)oxid-Phasen gelangt das daran gebundene As^{V} in Lösung und wird somit mobil (Abb. 2b). Zusätzlich wird das gelöste As^{V} (Arsenat) mikrobiell zu As^{III} (Arsenit) reduziert, welches aufgrund seiner chemischen Eigenschaften deutlich mobiler ist als Arsenat. Dieser Mechanismus der reduktiven Auflösung von Eisen(oxyhydr)oxid-Phasen und des daran gebundenen Arsens kann zu einer deutlichen Zunahme der Arsenkonzentrationen in der wässrigen Phase unter anoxischen Bedingungen führen.

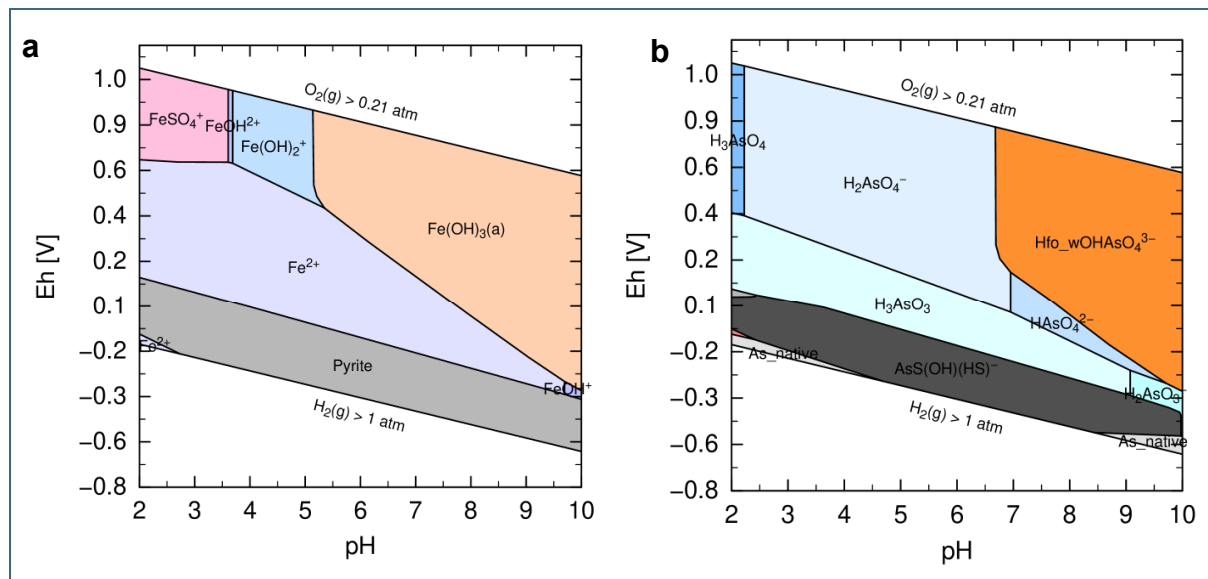


Abb. 2: Prädominanzdiagramm von Eisen (a) und Arsen (b) für das System As-Fe-S-H₂O. Fe(OH)₃(a) entsprechen amorphen Eisen(oxyhydr)oxiden (a) und Hfo_wOHAsO₄³⁻ entspricht der Adsorption von Arsenat an amorphe Eisen(oxyhydr)oxide (Hydrous ferric oxides, Hfo).

1.3 Zielsetzung

Ziel dieses Projekts war es, die Mobilisierungsprozesse von Arsen unter Altablagerungen besser zu verstehen und praxistaugliche Methoden zu entwickeln, mit denen das (potenzielle) Mobilisierungsverhalten von Arsen unter sub- bis anoxischen Bedingungen, wie u. a. unter Altablagerungen oder ähnlichen Settings, abgeschätzt werden kann.

Nachfolgende Hypothesen wurden untersucht:

- 1) Bodenmaterialien mit geringen Arsengesamtgehalten und 2:1-Schüttteleluatkonzentrationen nach DIN 19529 (oxische Bedingungen) kleiner den Prüfwerten am Ort der Probenahme für Arsen können unter anoxischen Bedingungen Konzentrationen deutlich größer als die Prüfwerte am Ort der Probenahme freisetzen.
- 2) Die Arsenfreisetzung unter anoxischen Bedingungen wird vor allem über die reduktive Auflösung von Eisen(oxyhydr)oxiden gesteuert, an die das Arsen unter oxischen Bedingungen überwiegend gebunden ist.
- 3) Die potenzielle Arsenfreisetzung unter anoxischen Bedingungen kann mit einer Extraktion konservativ und praxistauglich beschrieben werden.
- 4) Die Fest-Flüssig-Verteilung von Arsen in Altablagerungen kann mit Hilfe geochemischer Modellierung nachvollzogen bzw. vorhergesagt werden.

2 Material und Methoden

2.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Die Auswahl und Bereitstellung der verwendeten Bodenmaterialien (Abb. 3) erfolgte anhand der nachfolgend genannten Kriterien durch ein externes Labor. Die verwendeten Materialien B1 bis B4 sollten geringe Gesamtgehalte an Arsen aufweisen (ca. 20 bis max. 50 mg As/kg) und alle die in Abhängigkeit vom Gesamtgehalt an organischer Substanz (TOC) gültigen Prüfwerte am Ort der Probenahme für Arsen im 2:1 Eluat nach DIN 19529 einhalten. Außerdem sollten die Bodenmaterialien keine nennenswerten Konzentrationen anderer Schad- bzw. Störstoffe enthalten, um die Aussagen der Experimente nicht einzuschränken. Dem LfU sind keine Informationen zu den Entnahmestandorten der Bodenmaterialien bekannt.

Durch das externe Labor wurden unter anderem folgende zentrale Daten zur Verfügung gestellt: Anteil Kornfraktion < 2 mm, Anteil Kornfraktion < 32 mm, pH-Wert, TOC-Gehalt, Arsengehalt im Königswasseraufschluss sowie Arsen- und Eisenkonzentration im 2:1-Schütteluat nach DIN 19529 (Tab. 1 sowie Tab. 2 und Tab. 3 in Anhang 6.1).

Die Inkubations- und Extraktionsversuche erfolgten an der Universität Bayreuth. Vor den Versuchsdurchführungen wurden die Proben im feldfrischen Zustand auf < 2 mm gesiebt und für 10 min durchmischt, um möglichst homogene Proben für die Inkubationsversuche zu gewinnen. Die Proben wurden anschließend bei 4 °C dunkel gelagert.

Die initialen Arsen-, Eisen- und Schwefelgehalte wurden mittels Königswasseraufschluss nach DIN EN ISO 54321 bestimmt. Die initialen Eluatkonzentrationen von Arsen-, Eisen- und Schwefel wurden im 2:1-Schütteluat nach DIN 19529 ermittelt, jedoch abweichend von der DIN 19529 ebenfalls an der < 2 mm gesiebten Fraktion. Außerdem wurden die Eluate durch einen 0,2 µm anstatt durch einen 0,45 µm Membranfilter filtriert. Grund für die Abweichung war die Ermöglichung eines direkten Vergleichs der Ergebnisse der Inkubationsversuche mit den initial ermittelten Konzentrationen, die als „Tag 0“ herangezogen wurden.

Bei den ermittelten Arsengehalten im Königswasseraufschluss und den Eisen- und Arsenkonzentrationen im 2:1-Schütteluat ergaben sich teilweise deutliche Diskrepanzen zwischen den Daten des externen Labors und den für das Projekt durch die Universität Bayreuth ermittelten Daten (s. Tab. 2 und Tab. 3 in Anhang 6.1). Grund für die durchweg höheren Arsen-Eluatkonzentrationen in den hier durchgeführten Untersuchungen kann die Siebung auf < 2 mm gegenüber einer Analyse der Fraktion < 32 mm im externen Labor sein. Tendenziell ist in der Feinfraktion ein höherer Arsengehalt als in den anderen Fraktionen zu erwarten. Die Ursache für die Diskrepanzen bei den Königswasserextrakten und den Eisenkonzentrationen im 2:1-Schütteluat konnten trotz weiterer Abstimmungen und Recherchen beim externen Labor nicht ermittelt werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Versuchsergebnissen wurden für die nachfolgende Auswertung die im Labor der Universität Bayreuth ermittelten Daten verwendet.

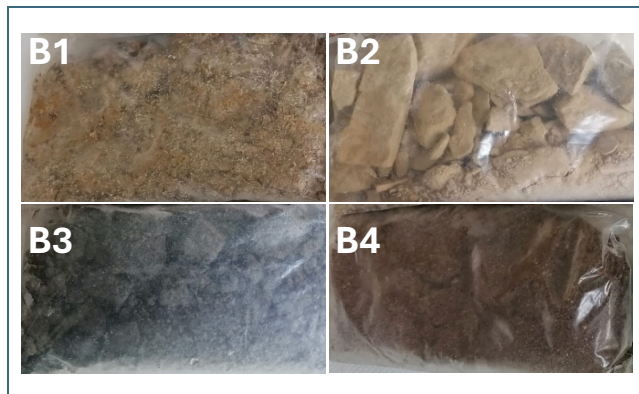


Abb. 3: Ausgangsmaterial feldfrisch



Abb. 4: Ausgangsmaterial gesiebt (< 2 mm) und getrocknet

Abb. 3 und Abb. 4 sowie Tab. 1 zeigen, dass die Materialien B1 und B2 optisch ähnlich waren, wobei B2 einen deutlich höheren Anteil an Natursteinen (20 % Anteil > 32 mm) aufwies. B3 und B4 hatten mit ≥ 75 % einen vergleichsweise hohen Feinanteil (< 2 mm), wobei B3 eher gräulich und B4 eher rötlich gefärbt waren. B4 wies als einziger Boden einen optisch erkennbaren Bauschuttanteil auf. Den höchsten pH-Wert hatte B1 mit 8,5, bei allen anderen Materialien lag der Wert zwischen 7,6 und 7,9. Die TOC-Werte lagen zwischen < 0,3 und 2,4 %. Die Gehalte im Königswasseraufschluss lagen für Arsen zwischen 19 und 48 mg/kg, für Eisen zwischen 13 und 47 g/kg und für Schwefel zwischen 0,8 und 1,6 g/kg. Im Eluat fanden sich Arsenkonzentrationen zwischen 3,6 und 30 $\mu\text{g/L}$ und Eisenkonzentrationen zwischen 48 und 300 $\mu\text{g/L}$. Damit lagen bis auf B4 alle Proben unterhalb des jeweiligen Prüfwertes am Ort der Probenahme für Arsen für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser nach BBodSchV in Höhe von 15 $\mu\text{g/L}$ bei TOC < 0,5 % bzw. 25 $\mu\text{g/L}$ bei TOC $\geq 0,5$ %. Da, wie oben beschrieben, nur die Fraktion < 2 mm für das 2:1-Schüttel eluat verwendet wurde, ergab sich, anders als die Daten des externen Labors erwarten ließen (vgl. Tab. 3 in Anhang 6.1), für das Material B4 bereits in der initialen Probe mit 30 $\mu\text{g/L}$ eine Überschreitung des einschlägigen Prüfwertes für Arsen. Das Material wurde dennoch in den weiteren Versuchen verwendet, um auch den Einfluss von Bauschutt auf die Arsenmobilisierung bewerten zu können.

Tab. 1: Überblick über die verwendeten Ausgangsmaterialien.

							Königswasseraufschluss ($<2\text{ mm}$) ^b			2:1 Eluat ($<2\text{ mm}$) ^b	
	Aussehen ^a	Farbe ^a	Anteil $<2\text{ mm}^a$	Anteil $>32\text{ mm}^a$	pH ^b	TOC ^a	As	Fe	S	As	Fe
			[%]		[-]	[%]	[mg/kg]	[g/kg]		[µg/L]	
B1	schwach lehmiger Sand; Natursteine	braun, grau	55	$< 0,5$	8,5	2,4	48 ± 2,3	44 ± 0,3	0,9 ± 0,002	11 ± 0,1	52 ± 1,8
B2	schwach lehmiger Sand; Natursteine	braun	50	20	7,9	0,7	19 ± 0,2	29 ± 0,2	0,8 ± 0,04	9,4 ± 0,1	48 ± 3,5
B3	sandiger Lehm; Schotter; Natursteine	braun, grau	75	$< 0,5$	7,6	2,2	20 ± 0,2	47 ± 0,8	1,4 ± 0,02	3,6 ± 0,2	160 ± 18,8
B4	Sand, Bauschutt, Natursteine	braun, grau, rot	85	1	7,9	$< 0,3$	24 ± 0,3	13 ± 0,1	1,6 ± 0,04	30 ± 0,2	300 ± 125

^a Daten von Fremdlabor erhoben; ^b Daten von Universität Bayreuth erhoben

2.2 Inkubationsversuche

Für die Inkubationsversuche wurden Glasflaschen mit den Bodenmaterialien B1 bis B4 jeweils im Triplikat beschickt und ein Wasser-Feststoff-Verhältnis von 2:1 eingestellt, um eine direkte Vergleichbarkeit mit dem 2:1-Schüttelauat nach DIN 19529 (Tag 0) herzustellen. Die Flaschen wurden mit Butyl-Gummistopfen und Aluminiumverschlusskappen verschlossen, mit Aluminiumfolie umwickelt, um photo-oxidative Effekte auszuschließen und jeweils für 5, 15 und 30 Tage als Opferansätze anoxisch inkubiert (Abb. 5a). In den oxischen Kontrollansätzen wurden die Böden äquivalent zu den anoxischen Ansätzen behandelt, die Butyl-Gummistopfen wurden jedoch mit einer Kanüle durchstochen, um einen permanenten Luftaustausch zu ermöglichen (Abb. 5b). Die oxischen Kontrollen wurden jeweils im Triplikat für 30 Tage inkubiert. Zusätzlich wurden für alle Bodenmaterialien Ansätze mit einer Zugabe von Glukose (D(+)-Glukose Monohydrat; 5,5 mmol/L Gesamtkonzentration) als leichtverfügbare Kohlenstoffquelle hergestellt, um die mikrobielle Aktivität des Bodens zu erhöhen. Die Inkubationen fanden ebenfalls im Triplikat für 30 Tage unter anoxischen Bedingungen statt. Alle Ansätze wurden bei 50 U/min für die jeweils angegebene Zeit geschüttelt. Für die anoxischen Ansätze fanden alle Probenbearbeitungsschritte sowie die Probenahmen in einer Glovebox (5 % H₂, 95 % N₂) statt.

Die Gesamtgehalte an Arsen, Eisen und Schwefel in der wässrigen Phase der einzelnen Inkubationen wurden nach Filtration durch einen Celluloseacetatfilter (0,2 µm) mittels ICP-MS bestimmt. Außerdem wurde die Arsen- und Schwefelspeziesierung mit einer Kopplung aus Ionenchromatographie (IC) und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (IC-ICP-MS), wie in Knobloch et al. (2024) beschrieben, ermittelt. Gelöstes Sulfid wurde photometrisch mit der Methylenblau-Methode nach Cline (1969) gemessen.

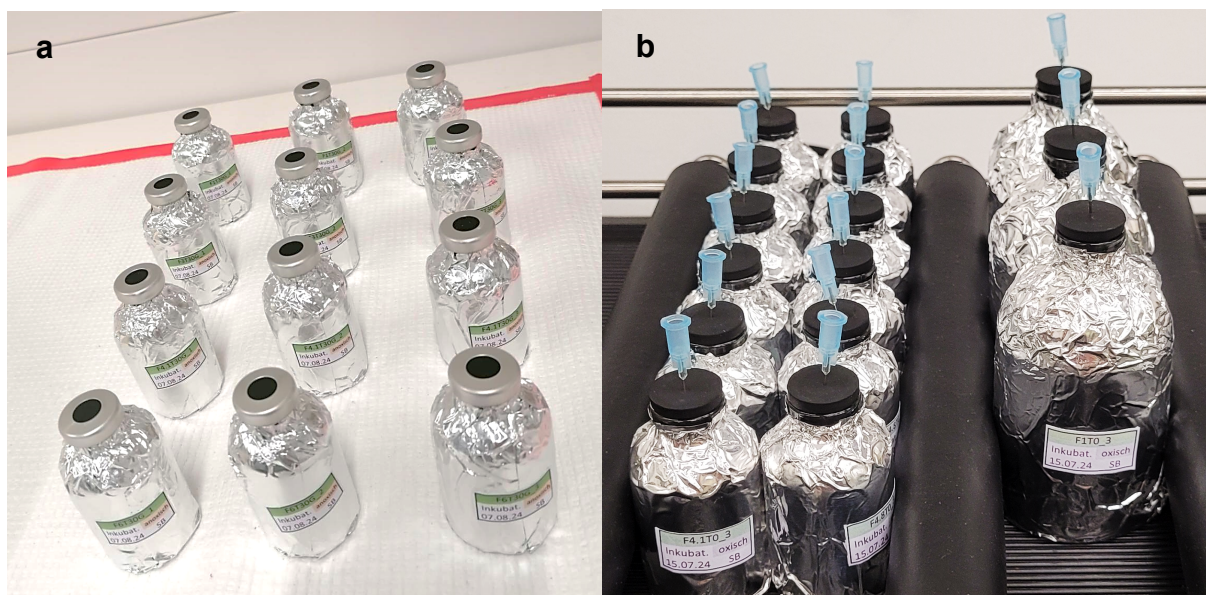


Abb. 5: Anoxische Inkubationen mit Butyl-Gummistopfen und Aluminiumverschlusskappen auf Laborbank, lichtgeschützt (a) und oxische Inkubationen mit Kanüle zum Luftaustausch auf Schüttler, lichtgeschützt (b)

2.3 Extraktionen zur Abschätzung des mobilisierbaren Arsens

Es wurden drei verschiedene Extraktionsmethoden getestet, um die Menge an mobilisierbarem Arsen und Eisen in den Bodenmaterialien abschätzen zu können, die der Menge an freigesetztem Arsen und Eisen aus den Inkubationsversuchen am besten entspricht. Als Bezugsgröße für das insgesamt potenziell freisetzbare Arsen und Eisen wurde der Königswasserauflösung nach DIN EN ISO 54321 herangezogen.

Wenn nicht anders angegeben, wurden die Extraktionen mit gesiebt ($< 2 \text{ mm}$), ungemahlenem und feuchtem Boden jeweils im Triplikat durchgeführt und die extrahierten Proben wurden bis zur Analyse des Gesamtgehalts an Arsen und Eisen in Plastikflaschen bei maximal $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die Elementkonzentrationen wurden mittels ICP-MS analysiert. Die Standards, die für die Kalibrierung verwendet wurden, wurden mit dem entsprechenden Extraktionsmittel als Hintergrundlösung hergestellt. Extraktionsblindwerte (Blanks) wurden von allen Messungen subtrahiert. Die Ergebnisse der Elementkonzentrationen wurden dann in Bezug auf die Masse des trockenen Bodens berechnet (z. B. $\mu\text{mol/g}$ Trockenmasse).

Um die mikrobielle Mobilisierung von Eisen und die damit verbundene Freisetzung von Arsen zu imitieren (Hyacinthe et al. 2006; Simmler et al. 2016; Simmler et al. 2017), wurde eine Ascorbat-Citrat-Extraktion nach Simmler et al. (2016) durchgeführt (Abb. 6). Die exakte Versuchsdurchführung wird in Anhang 6.2 beschrieben.

Um die schwach-kristallinen bzw. amorphen Eisenphasen (McKeague & Day 1966; Kostka & Luther 1994) und das daran gebundene Arsen zu extrahieren, wurde eine Ammonium-Oxalat-Extraktion nach McKeague & Day (1966) durchgeführt. Die exakte Versuchsdurchführung wird in Anhang 6.2 beschrieben.

Zur Untersuchung der kristallinen Eisenfraktion und des daran gebundenen Arsens wurde die Dithionit-Citrat-Bicarbonat (DCB)-Extraktion nach Mehra und Jackson (1958) zitiert in Kostka & Luther (1994) durchgeführt. Die exakte Versuchsdurchführung wird in Anhang 6.2 beschrieben.

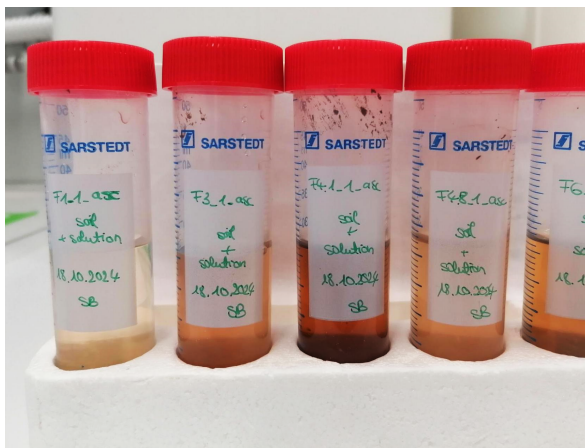


Abb. 6:
Durchführung der
Ascorbat-Citrat-
Extraktion

2.4 Geochemische Modellierung

Mit Hilfe der Software PhreePlot (Kinniburgh & Cooper 2004), die auf dem geochemischen Modellierungscode PhreeqC (Parkhurst & Appelo 2013) basiert, wurden Prädominanzdiagramme (pH-Eh-Diagramme) für das System As-Fe-S-H₂O erstellt (Grundlage Minteqv4-Datenbank). Dieses System wurde gewählt, da Eisen und Schwefel neben dem pH-Wert und dem Redoxpotenzial die wichtigsten Einflussgrößen auf die Speziation von Arsen darstellen. Als Datengrundlage dienen die Ergebnisse der 2:1-Schüttelute (Tag 0). Details zu den verwendeten Ausgangsdaten und zum genauen Vorgehen (inkl. Programmcode) finden sich im Anhang 6.3. Durch Eintragen der pH-Eh-Wertepaare aus dem standardmäßigen 2:1-Schüttelut (DIN 19529) am Tag 0 sowie des mit Arsen belasteten Grundwassers im Abstrom einer Altablagerung (im Projekt durch die anoxischen Inkubationen beschrieben), sollte die unter den jeweiligen Standortbedingungen bestehende Arsen-Fest-Flüssig-Verteilung nachvollzogen bzw. vorhergesagt werden. Dies würde eine einfache Methode zur Abschätzung der geochemischen Vorgänge im Abstrom von Altablagerungen ermöglichen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Inkubationsversuche

3.1.1 Redoxmilieu

Während die oxischen Kontrollen kaum nennenswerte Änderungen zeigten, war in den anoxischen Inkubationen ein signifikanter Rückgang in pH-Wert und Redoxpotenzial zu beobachten (Abb. 7). In den anoxischen Inkubationen mit Glukosezugabe war der Rückgang im pH-Wert weniger stark ausgeprägt. Dies ist vermutlich auf (mikrobielle) Pufferreaktionen zurückzuführen, wie beispielsweise die reduktive Auflösung von Eisen(oxyhydr)oxiden (vgl. Amelung et al. 2018). Das Redoxpotenzial sank in den anoxischen Inkubationen mit Glukosezugabe nochmals signifikant auf Werte < 50 mV. Zur Beurteilung der Milieubedingungen wurde der rH-Wert nach Merkblatt 3.8/1 aus pH-Wert und Redoxpotenzial ermittelt. Aus diesem geht hervor, dass die Inkubationen nach 30 Tagen unter anoxischen Bedingungen im suboxischen (rH zwischen 17 und 25), bei zusätzlicher Glukosezugabe im anoxischen Bereich (rH unter 17) lagen.

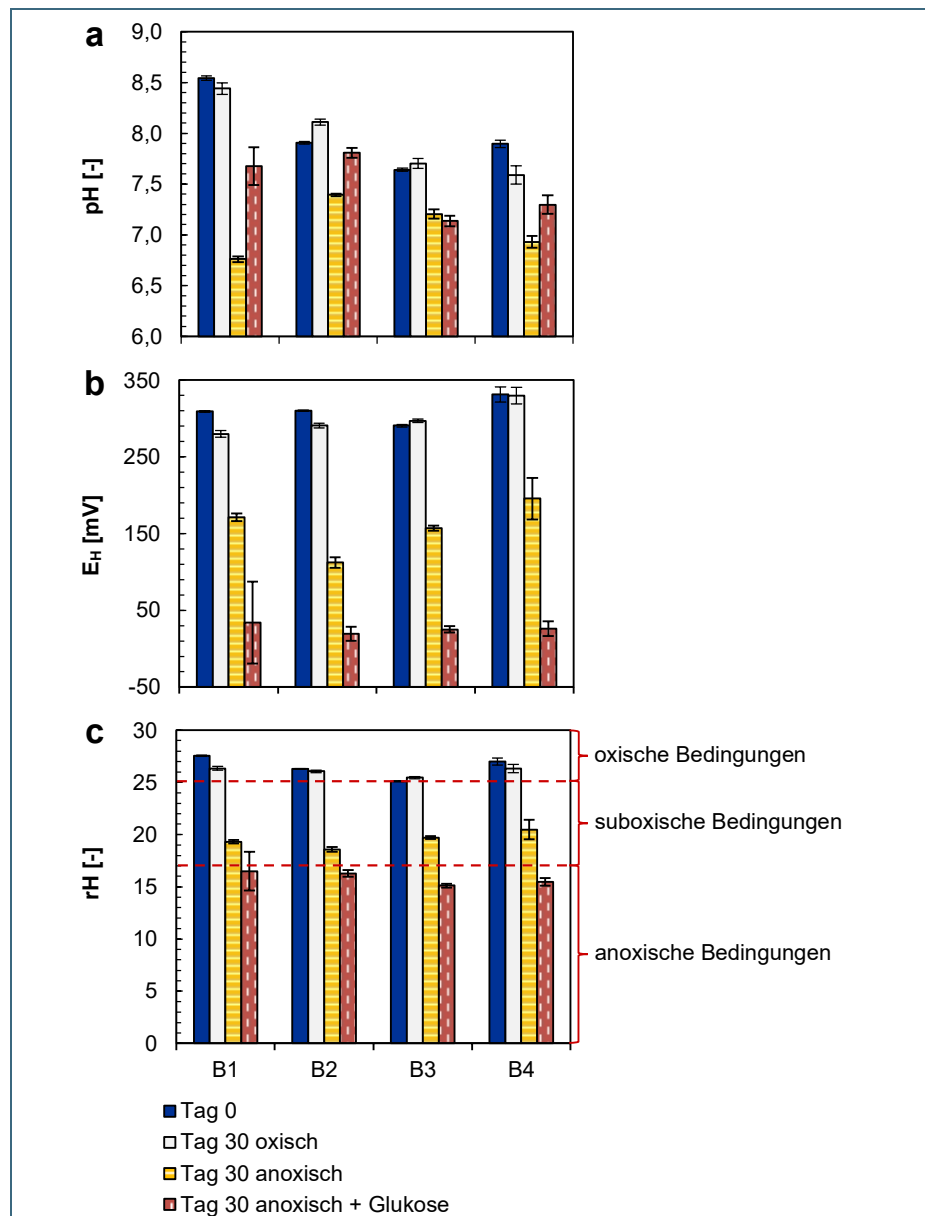


Abb. 7:
pH-Wert (a), Redoxpotenzial (b) und rH-Wert (c) zu Beginn (Tag 0) und am Ende der Inkubationsversuche (Tag 30)

3.1.2 Verhalten von Arsen, Eisen und Schwefel

In den oxischen Kontrollen (Tag 30) ließ sich im Vergleich zu Tag 0 keine bzw. nur eine geringe Erhöhung der Arsenkonzentration beobachten (Abb. 8a). Für Eisen nahm die Konzentration tendenziell sogar weiter ab (Abb. 8b), was möglicherweise durch eine Oxidation und Fällung von zuvor gelöstem Eisen zu erklären ist. Die Schwefelkonzentrationen stiegen in den oxischen Kontrollen gegenüber der initialen Konzentration in allen Proben an (Abb. 8c). Dies könnte auf eine fortschreitende Lösung von Schwefel-haltigen Phasen wie CaSO_4 hindeuten ($\text{pK} = -2,36$, aus Minteqv4-Datenbank, Herndon 1998). Wenn nicht anders angegeben, bestand in allen Ansätzen die Konzentration an Gesamtschwefel nahezu vollständig aus gelöstem Sulfat (Daten nicht gezeigt).

In den anoxischen Inkubationen ohne Glukosezugabe war nur für B3 eine signifikante Arsenmobilisierung zu beobachten. Die Konzentration lag mit $15 \pm 0,2 \mu\text{g/L}$ deutlich unterhalb des für $\text{TOC} > 0,5 \%$ gültigen Prüfwertes am Ort der Probenahme von $25 \mu\text{g/L}$. Bis auf B4 zeigten alle anoxischen Inkubationen eine deutliche Eisenmobilisierung, was darauf hindeutet, dass nach 30 Tagen anoxischer Inkubation eine mikrobiell induzierte Auflösung von Eisen(oxyhydr)oxiden eingesetzt hat. Diese war jedoch anscheinend nicht stark genug, um eine signifikante Arsenmobilisierung zu bewirken bzw. könnte Arsen, dass durch die Auflösung von Eisen(oxyhydr)oxiden freigesetzt wurde, an die noch vorhandenen Eisenphasen resorbiert und somit wieder immobilisiert worden sein. Die Schwefelkonzentrationen zeigten keinen Unterschied zwischen den oxischen und anoxischen Inkubationen.

Ein völlig anderes Bild ergab sich bei Addition von Glukose als leicht verfügbarer Kohlenstoffquelle: Für alle Materialien ergab sich eine signifikante Arsenmobilisierung mit Konzentrationen zwischen $41 \pm 1 \mu\text{g/L}$ (B1) und $1870 \pm 150 \mu\text{g/L}$ (B4). Damit war auch in allen Proben der Prüfwert am Ort der Probenahme deutlich überschritten. Kumar et al. (2020) konnten eine Arsenmobilisierung unter anoxischen Bedingungen in Auensedimenten mit hohem Organikanteil in der wässrigen Lösung von über $10 \mu\text{g/L}$ bereits bei Arsen-Gesamtgehalten von ca. 2 mg/kg beobachten. Die Arsenmobilisierung ging mit einer signifikanten Eisenmobilisierung einher mit finalen Konzentrationen zwischen $0,6 \pm 0,2 \text{ mg/L}$ (B1) und $14 \pm 0,3 \text{ mg/L}$ (B3). Lediglich für B4 fiel die Eisenmobilisierung niedriger aus als anhand der Arsenmobilisierung zu erwarten gewesen wäre. Bei den Materialien B1 bis B3 reduzierte sich die Schwefelkonzentration signifikant auf Werte zwischen 1 ± 0 und $94 \pm 30 \text{ mg/L}$. Lediglich in B4 blieb die Konzentration unter Berücksichtigung der Standardabweichung konstant. Nach 30 Tagen anoxischer Inkubation mit Glukosezugabe konnte erstmalig auch Sulfid in der Flüssigphase detektiert werden (B1: $0,56 \pm 0,23 \text{ mg/L}$, B2: $0,31 \pm 0,02 \text{ mg/L}$, B3: $0,15 \pm 0,09 \text{ mg/L}$, B4: $1,01 \pm 0,16 \text{ mg/L}$, Daten nicht gezeigt). Dies deutet darauf hin, dass der Rückgang der Sulfatkonzentrationen durch eine mikrobielle Sulfatreduktion bedingt ist. Da Sulfid aufgrund verschiedenster Prozesse schnell wieder aus der Flüssigphase entfernt (Fällung, Sorption) oder in andere Spezies umgewandelt werden kann (Peiffer et al. 2021), lässt sich kein quantitativer Zusammenhang zwischen der Menge an reduziertem Sulfat und gebildetem Sulfid herstellen.

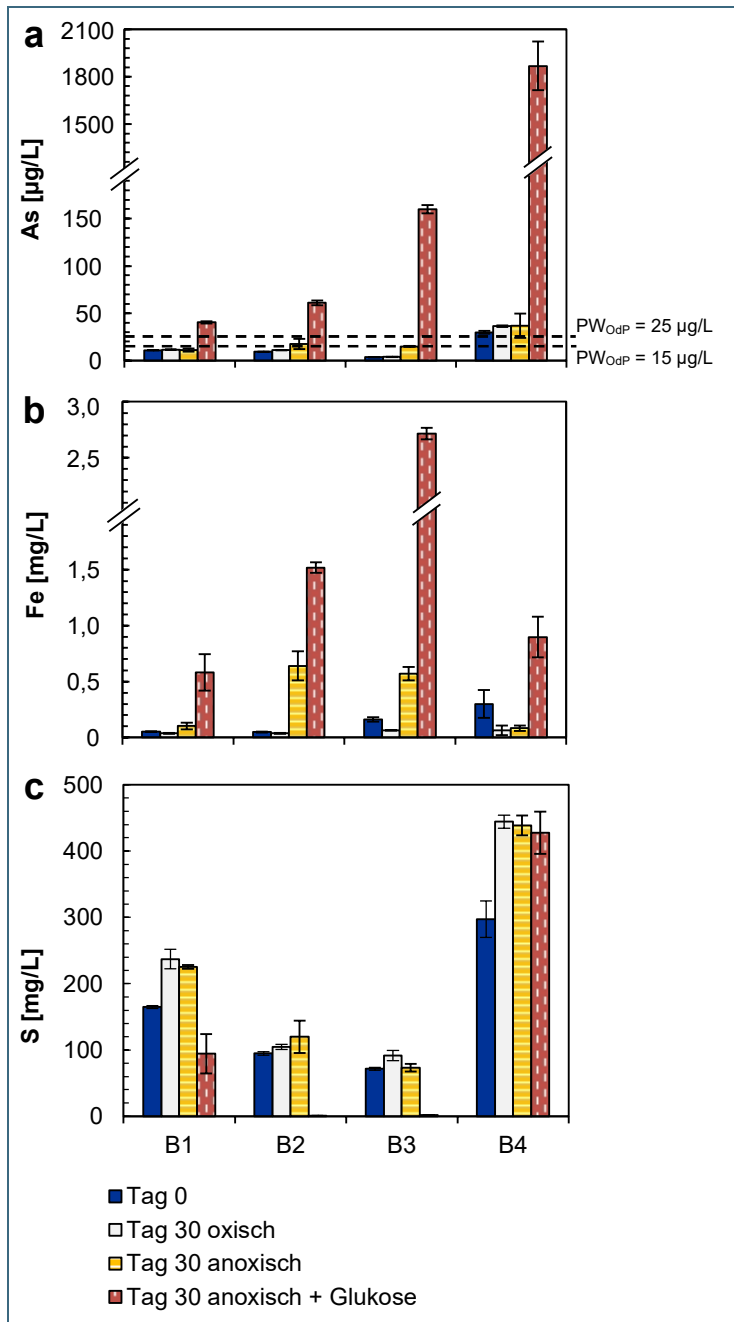


Abb. 8:
Gesamtkonzentration von Arsen (a), Eisen (b) und Schwefel (c) in den Inkubationsversuchen. Unterbrochene y-Achse und Skalierungswechsel in (a) und (b) berücksichtigen. Prüfwerte am Ort der Probenahme (PW_{ODP}) für Arsen sind abhängig von der Höhe an gesamtem organischen Kohlenstoff (TOC). TOC < 0,5 %: PW_{ODP} = 15 µg/L; TOC ≥ 0,5 %: PW_{ODP} = 25 µg/L

3.1.3 Kinetik der Mobilisierung

Der zeitliche Verlauf der Arsen- (Abb. 9a) und Eisenkonzentrationen (Abb. 9b) in den anoxischen Inkubationen ohne Glukosezugabe verdeutlicht, dass die für B2 und B3 beobachtete Mobilisierung von Eisen und für B3 auch von Arsen nach 30 Tagen noch kein Gleichgewicht erreicht hat. Stattdessen deutet der Konzentrationsanstieg zwischen Tag 15 und Tag 30 darauf hin, dass die reduktive Auflösung der Eisen(oxyhydr)oxide gerade erst begonnen hat. Für die anoxischen Inkubationen mit Glukosezugabe liegen leider keine Daten zum zeitlichen Konzentrationsverlauf vor. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die mikrobiell induzierte Reduktion der Eisen(oxyhydr)oxide dort aufgrund der leicht verfügbaren Kohlenstoffquelle deutlich schneller eingesetzt hat, wie die starke Eisen- und Arsenmobilisierung am Tag 30 verdeutlicht (Abb. 8a und b).

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass in den Inkubationsversuchen nach 30 Tagen noch kein Gleichgewichtszustand eingetreten ist und die Eisen- und Arsenkonzentrationen bei einer Fortführung der Experimente gegebenenfalls weiter angestiegen wären. Damit wären unter natürlichen Bedingungen bei Altablagerungen im Einzelfall noch höhere Konzentrationen denkbar als hier beobachtet.

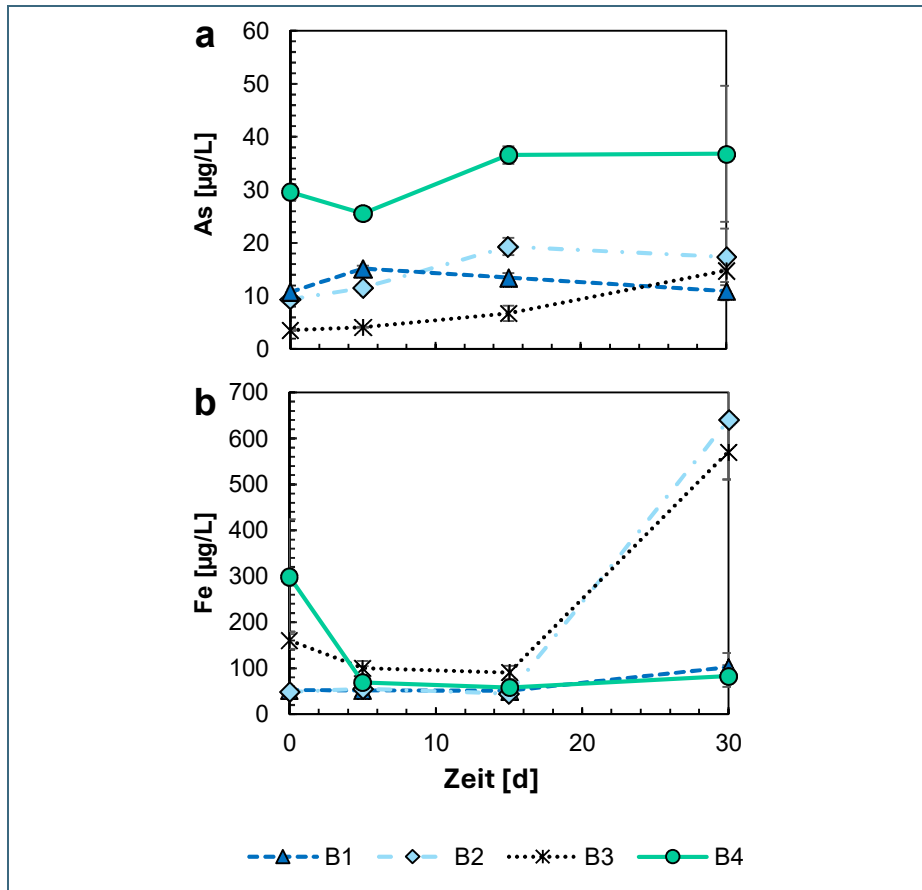


Abb. 9:
Kinetik der Arsen- (a)
und Eisenmobilisierung
(b) in den anoxischen
Inkubationsversuchen
ohne Glukosezugabe

3.1.4 Arsenspezifizierung und der Einfluss von Schwefel

Die dominierende Arsenspezies unter oxischen Bedingungen sowohl zu Beginn (Tag 0) als auch am Ende (Tag 30) des Inkubationsversuchs war Arsenat. Darüber hinaus traten in niedrigen Konzentrationen auch die Spezies Mono- (MMA) und Dimethylarsenat (DMA) auf (Abb. 10). Nach der anoxischen Inkubation wurden in allen Proben deutliche Mengen an Arsenit gebildet, außer in B3 war Arsenit mit 49 ± 18 bis 56 ± 18 % Anteil sogar die dominierende Spezies. Bei Glukosezugabe erhöhte sich der Anteil an Arsenit in allen Ansätzen bis auf B1 weiter auf $39 \pm 1,1$ bis $75 \pm 5,5$ %. Daneben traten bei der anoxischen Inkubation mit Glukosezugabe mit Anteilen zwischen $10 \pm 0,9$ und $44 \pm 1,9$ % zahlreiche weitere methylierte, thiolierter und methylthiolierter Arsenspezies auf. Beispielsweise fanden sich in B1 und B4 $8,6 \pm 2,8$ bzw. $3,1 \pm 1,1$ % Dithioarsenat (DTA) und $21 \pm 4,6$ bzw. $18 \pm 7,0$ % Trithioarsenat (TTA).

Das Auftreten thiolierter und methyltholierter Arsenspezies bestätigt, dass eine mikrobielle Sulfatreduktion stattgefunden haben muss, da für deren Bildung Sulfid bzw. daraus gebildeter elementarer Schwefel verfügbar gewesen sein muss (Besold et al. 2018; Wang et al. 2020). Methylierte Arsenspezies können – wie in den Inkubationen von Tag 0 und Tag 30 oxisch zu sehen – mikrobiell bereits unter oxischen Bedingungen gebildet werden (Viacava et al. 2020).

In kommerziellen Analytiklaboren werden bei der Arsenspezifizierung i. d. R. nur die Oxo-Arsenspezies (Arsenit und Arsenat) sowie ggf. bei längerer Elutionszeit die oxomethylierten Arsenspezies (MMA und DMA) erfasst (DIN EN 16802). Es ist davon auszugehen, dass thiolierte und methylthiolierte Spezies dabei als Oxo-Arsenspezies (Planer-Friedrich & Wallschläger 2009) bzw. oxomethylierte Arsenspezies (Knobloch et al. 2024) miterfasst werden oder aufgrund des sauren Milieus während der analytischen Bestimmung ausgefällt werden (Smieja & Wilkin 2003). Die hier verwendete Methode zur Erfassung der Arsenspezies (Knobloch et al. 2024) ist nach aktuellem Kenntnisstand nur in wenigen wissenschaftlichen Laboren weltweit etabliert und wird auf absehbare Zeit nicht für die Allgemeinheit zur Verfügung stehen. Die Mobilität der individuellen Arsenspezies unterscheidet sich zum Teil deutlich. Generell wird von einer erhöhten Mobilität von thiolierten, methylierten und methylthiolierten Arsenspezies gegenüber Arsenat ausgegangen (Knobloch et al. 2024; Kerl et al. 2019). Die Bildung dieser Spezies kann somit ebenfalls zu einer erhöhten Arsenmobilität unter reduzierenden Bedingungen beitragen.

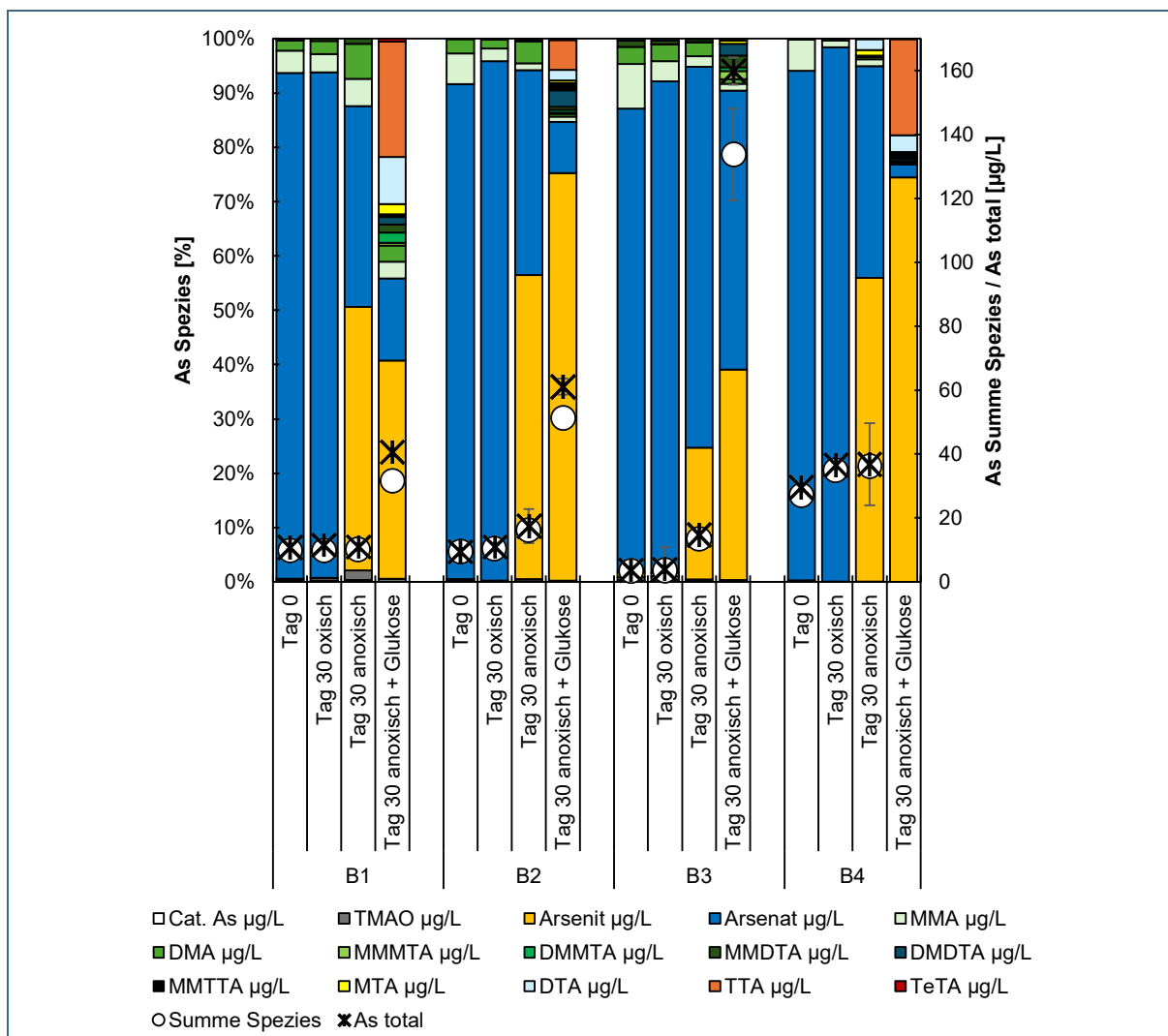


Abb. 10: Arsenspezifizierung in der Flüssigphase, Summe der Arsenspezies (As Summe Spezies) und Gesamtarsenkonzentration (As total) in den Inkubationsversuchen. Für B4 Tag 30 anoxisch + Glukose liegen Summe der Arsenspezies (1590 µg/L) und Gesamtarsenkonzentration (1870 µg/L) außerhalb des dargestellten Bereichs. Cat As = kationische As-Spezies, TMAO = Trimethylarsinioxid, MMA = Monomethylarsenat, DMA = Dimethylarsenat, MMMTA = Monomethylmonothioarsenat, DMMTA = Dimethylmonothioarsenat, MMDTA = Monomethyldithioarsenat, DMDTA = Dimethyldithioarsenat, MMTTA = Monomethyltrithioarsenat, MTA = Monothioarsenat, DTA = Dithioarsenat, TTA = Trithioarsenat, TeTA = Tetrathioarsenat

3.2 Extraktionen zur Abschätzung des mobilisierbaren Arsens

Mit der Ascorbat-Citrat-Extraktion wurden für B1 bis B3 zwischen $8,2 \pm 1,1$ % und $10,5 \pm 0,2$ % Arsen bezogen auf den Gesamtgehalt (Königswasseraufschluss) extrahiert (Abb. 9a). In B4 wurden mit dieser Methode 26 ± 1 % des Gesamtarsens extrahiert. Bezogen auf den Eisengesamtgehalt wurden zwischen $0,9 \pm 0,1$ % und $2,4 \pm 0,1$ % Eisen extrahiert (Abb. 9b).

Bei der Ammonium-Oxalat-Extraktion lag der Anteil an extrahierbarem Arsen und Eisen deutlich höher. Für Arsen ergaben sich Werten zwischen 21 ± 2 % und 62 ± 8 %, für Eisen zwischen $4,9 \pm 0,2$ % und $18,0 \pm 2,2$ %. Dies entspricht der Erwartung, da davon ausgegangen wird, dass die Ammonium-Oxalat-Extraktion die gesamten amorphen bzw. schwach-kristallinen Eisenphasen adressiert (McKeague & Day 1966; Kostka & Luther 1994), wohingegen die Ascorbat-Citrat-Extraktion die mikrobielle Eisenreduktion imitieren soll und somit nur die mikrobiell verfügbaren Eisenphasen erfasst (Hyacinthe et al. 2006; Simmler et al. 2016; Simmler et al. 2017).

Mit der DCB-Extraktion sollen alle Eisen(oxyhydr)oxide, auch kristalline Phasen, erfasst werden (Kostka & Luther 1994). Daher wären mit dieser Methode noch einmal höhere Anteile an extrahierbarem Arsen und Eisen als in den Ammonium-Oxalat-Extrakten zu erwarten gewesen. Während dies für Eisen mit Anteilen zwischen $19,2 \pm 0,5$ % und $29,7 \pm 0,7$ % zutrifft, wurden für Arsen deutlich niedrigere Anteile extrahiert ($6,5 \pm 0,6$ % bis $24,9 \pm 2,6$ %). In anderen Studien wurde beobachtet, dass bei der DCB-Extraktion Eisensulfide ausfallen können, was zu einer Unterschätzung des extrahierbaren Eisens führen kann (Rennert 2018). Auch Arsen kann in Form von Arsensulfiden oder Eisen-Arsen-Sulfiden ausfallen. Entsprechend ihres Löslichkeitsproduktes bilden sich Arsensulfide zum Teil sogar bevorzugt gegenüber Eisensulfiden (pK: Realgar -19,7, Mackinawit -3,6, aus Minteqv4-Datenbank, Herndon 1998). Es ist daher davon auszugehen, dass bei der DCB-Extraktion Arsen und gegebenenfalls auch Eisen in Form von Sulfiden ausgefällt wurde und der Gehalt an Arsen in amorphen und kristallinen Eisen(oxyhydr)oxiden mit dieser Methode deutlich unterschätzt wird. Die DCB-Extraktion ist somit für Arsen ungeeignet. Die Daten wurden nicht weiter verwendet.

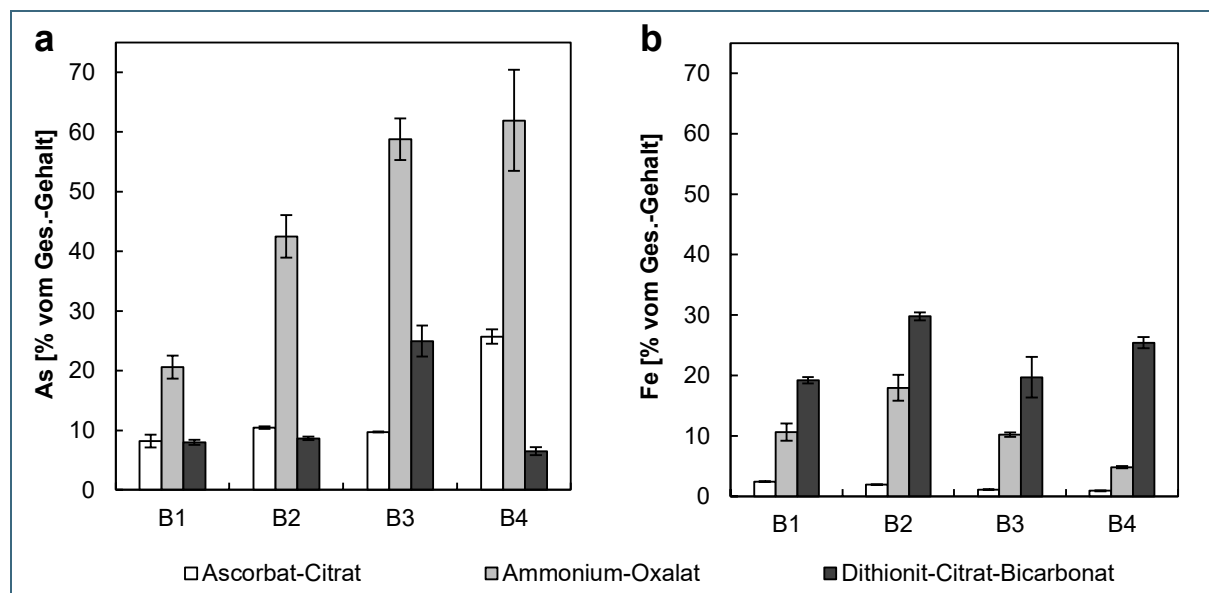


Abb. 11: Ergebnisse der Extraktionsversuche. (a) Anteil Arsen in den Extrakten bezogen auf Gesamtarsen (Königswasseraufschluss), (b) Anteil Eisen in den Extrakten bezogen auf Gesamteisen (Königswasseraufschluss)

3.3 Zusammenführung der Ergebnisse aus den Inkubations- und den Extraktionsversuchen

Um die Ergebnisse der Inkubations- und der Extraktionsversuche miteinander vergleichen zu können, wurden die in den Inkubationsversuchen ermittelten Konzentrationen in der Lösungsphase auf den Eisen- bzw. Arsengesamtgehalt (Königswasseraufschluss) der jeweiligen Ansätze normiert. In Abb. 12 sind die molaren Mengen an freigesetztem Eisen bzw. Arsen in den Inkubationsversuchen, den Extraktionen und im Königswasseraufschluss gegenübergestellt. In der hier gewählten Darstellung ergibt sich eine lineare Regression ($R^2=0,87$) zwischen den Eisen- und Arsengehalten. Aufgrund der doppeltlogarithmischen Darstellung entspricht dies einer Potenzfunktion (Formel s. Abb. 12). Damit besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den freigesetzten Mengen an Eisen und Arsen, der bestätigt, dass die reduktive Auflösung von Eisen(oxyhydr)oxiden sowohl in den Inkubations- als auch in den Extraktionsversuchen den Hauptmechanismus der Arsenmobilisierung darstellt. Die Regressionslinie liegt dabei etwas unterhalb der 1:1-Linie. Dies bedeutet, dass pro Mol freigesetztem Eisen weniger als ein Mol Arsen freigesetzt wurde.

Insgesamt wurde in den Extraktionsversuchen mehr Arsen und Eisen mobilisiert als in den Inkubationsversuchen. Dies lässt sich anhand der Reaktionskinetik erklären: in den Inkubationsversuchen war nach 30 Tagen noch kein Gleichgewichtszustand erreicht (vgl. Kap. 3.1.3 und Abb. 9), eine weitere Mobilisierung von Eisen und Arsen wäre bei Fortführung der Inkubation zu erwarten gewesen. Über die Extraktionen lässt sich hingegen abschätzen, welche Menge an Arsen und Eisen insgesamt bei fortschreitender Auflösung der Eisen(oxyhydr)oxide aus einem Material freigesetzt werden kann. Dabei liegt die Ascorbat-Citrat-Extraktion näher an den Ergebnissen der Inkubationsversuche als die Ammonium-Oxalat-Extraktion. So ergaben sich mit der Ascorbat-Citrat-Extraktion Extraktion um Faktor 5 (B4), 6 (B3), 16 (B2) und 48 (B1) höhere Arsengehalte als in den anoxischen Inkubationen mit Glukosezugabe. Für die Ammonium-Oxalat-Extrakte lagen die Faktoren bei 11 (B4), 36 (B3), 66 (B2) und 121 (B1).

Die drei Datenpunkte, die in Abb. 12 deutlich oberhalb der Trendlinie liegen (Tag 30 anoxisch + Glukose, Ascorbat-Citrat, Ammonium-Oxalat) stammen alle vom Material B4. Wie auch in Abb. 8 ersichtlich, zeigte dieses Material die stärkste Arsenmobilisierung in den Inkubationsversuchen bei im Verhältnis dazu relativ geringer Eisenfreisetzung. Material B4 war das einzige Material mit deutlich sichtbarem Bauschuttanteil. Die Ergebnisse legen nahe, dass hier – gegebenenfalls aufgrund des enthaltenen Bauschutts – weitere oder andere Arsenhaltige Phasen enthalten waren, die einem anderen Freisetzungsmechanismus unterliegen. Ob dieser Anteil an mobilisierbarem Arsen von den Extraktionsverfahren hinreichend erfasst oder unterschätzt wird, bleibt unklar. Beide Extraktionen lieferten für B4 jeweils Ergebnisse, die am nächsten an die tatsächlich in den Inkubationsversuchen (Tag 30 + Glukose) erzielten Arsenkonzentrationen heran kamen (Faktor 5 bzw. 11).

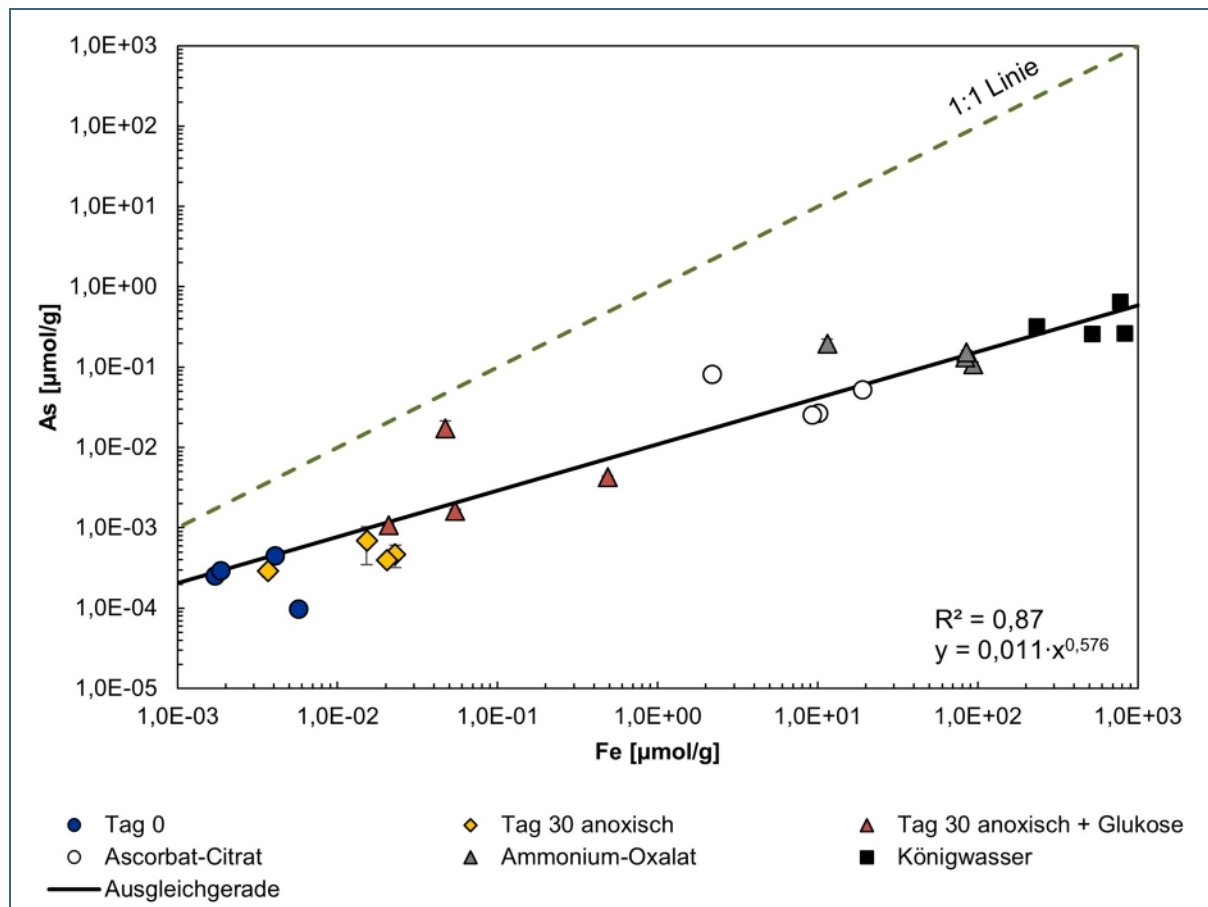


Abb. 12: Molarer Vergleich zwischen der freigesetzten Menge an Arsen und der freigesetzten Menge an Eisen in den Inkubationsversuchen, den Extraktionsversuchen und im Königwasseraufschluss. Logarithmische Achsenskalierung beachten. Durchgezogene Linie = Regressionslinie mit Bestimmtheitsmaß (R^2) und Formel (unten rechts). Gestrichelte Linie = 1:1-Linie

3.4 Geochemische Modellierung

Die Ergebnisse der geochemischen Modellierung (Prädominanzdiagramme) für das System As-Fe-S-H₂O, die exemplarisch für das Bodenmaterial B3 durchgeführt wurden, sind in Abb. 13 (Arsen), Abb. 14 (Eisen) und Abb. 15 (Schwefel) dargestellt. Die Ansätze von Tag 0 (Dreieck) und die oxischen Kontrollen Tag 30 (Raute) liegen nahezu deckungsgleich im Prädominanzbereich, bei dem Arsenat an amorphe Eisen(oxyhydr)oxide adsorbiert ist (orange). Der Blick auf das Prädominanzdiagramm für Eisen bestätigt, dass die amorphen Eisen(oxyhydr)oxide (hellbraun) in diesem pH-Eh-Bereich (oxische Bedingungen) thermodynamisch stabil sind. Die Vorhersagen der Modellierung entsprechen hier den Ergebnissen der Inkubationsversuche.

Für Schwefel befinden sich alle Ansätze (oxisch und anoxisch) im Prädominanzbereich von Sulfat (violett). Rein thermodynamisch wird eine Sulfidbildung (hellblau) erst bei sehr viel geringeren Redoxpotenzialen erreicht. Dass in den anoxischen Inkubationen mit Glukosezugabe trotzdem Sulfid gemessen wurde zeigt, dass die Sulfatreduktion mikrobiell katalysiert abläuft, was in den thermodynamischen Gleichgewichtsgleichungen nicht abgebildet wird.

Die anoxischen Inkubationen ohne Glukosezugabe (Tag 30) liegen im Prädominanzdiagramm von Arsen und Eisen jeweils genau an der Grenze zwischen zwei Bereichen. Für Eisen bedeutet dies, dass die amorphen Eisen(oxyhydr)oxide (hellbraun) beginnen thermodynamisch instabil zu werden und

zugleich gelöstes Fe^{2+} (violett) stabil wird. Für Arsen bedeutet dies, dass durch die Auflösung der amorphen Eisen(oxyhydr)oxide der Adsorptionspartner verschwindet (orange) und gelöstes Arsenat (blau) thermodynamisch stabil wird. In den Inkubationsversuchen war nach 30 Tagen im Vergleich zum Tag 0 eine Erhöhung der Arsenkonzentration von $3,6 \pm 0,2$ auf $15 \pm 0,2$ $\mu\text{g/L}$ zu beobachten. Ebenso war eine Erhöhung der Eisenkonzentrationen von $0,16 \pm 0,02$ mg/L auf $0,57 \pm 0,06$ mg/L festzustellen. Die feststellbaren, aber im Vergleich zu den anoxischen Inkubationsversuchen mit Glukosezugabe mäßigen Konzentrationszunahmen, decken sich gut mit der Vorhersage durch die Modellierung.

Die anoxischen Inkubationen mit Glukosezugabe (Tag 30) befinden sich thermodynamisch für Arsen an der Grenze zwischen gelöstem Arsenat (blau) und gelöstem Arsenit (türkis). Im Prädominanzdiagramm von Eisen liegt dieser Ansatz zentral im Bereich von gelöstem Fe^{2+} . Gelöstes Arsen lag in den Inkubationen in Konzentrationen von $160 \pm 4,3$ $\mu\text{g/L}$ vor und damit deutlich über den Konzentrationen in den anoxischen Ansätzen ohne Glukosezugabe mit $15 \pm 0,2$ $\mu\text{g/L}$ (vgl. Abb. 8). Außerdem zeigte die Arsenspezifizierung, dass bereits ein größerer Teil des Arsenats zu Arsenit ($39 \pm 1,1$ %) reduziert wurde (Abb. 10). Ein deutlicher Anstieg der gelösten Eisenkonzentrationen gegenüber den anoxischen Ansätzen ohne Glukosezugabe von $0,16 \pm 0,02$ auf $14 \pm 0,25$ mg/L war ebenfalls zu verzeichnen (Abb. 8). Die Ergebnisse der Inkubationsversuche zeigen somit auch hier eine gute Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Modellierung.

Insgesamt konnte für das Bodenmaterial B3 eine gute Übereinstimmung der geochemischen Modellierung mit den experimentellen Daten aus den Inkubationsversuchen beobachtet werden. Es ist jedoch wichtig darauf hinzuweisen, dass es sich bei den geochemischen Modellen um starke Annäherungen handelt, die auf thermodynamischen Gleichgewichtsreaktionen basieren. In der Natur herrschen selten reine Gleichgewichte vor. Vielmehr werden fast alle geochemischen Reaktionen mikrobiell katalysiert, was deutliche kinetische Effekte nach sich zieht. Auch können rein chemische Kinetiken eine Rolle spielen. Somit verschieben sich in Abhängigkeit vom realen System (mikrobielle Zusammensetzung, Nährstoffverfügbarkeit, Mikrohabitate etc.) die Bereiche, in denen bestimmte Spezies auftreten können, von denen, wie sie aufgrund der thermodynamischen Gleichgewichte vorhergesagt werden. Dies zeigt sich daran, dass von den vier untersuchten Bodenmaterialien nur B3 gute Übereinstimmungen zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Ergebnissen der Modellierung vorweist. Exemplarisch für die Abweichungen sind in Abb. 16 die Ergebnisse der Modellierung von Arsen für Bodenmaterial B1 dargestellt. Aufgrund der thermodynamischen Gleichgewichtsgleichungen müssten die Prädominanzbereiche wie dargestellt aussehen. Arsen müsste bereits unter oxischen Bedingungen vollständig mobil sein. Die experimentellen Daten zeigen jedoch geringe Arsenkonzentrationen von $11 \pm 0,1$ bzw. $12 \pm 0,2$ $\mu\text{g/L}$ (vgl. Abb. 8).

Unsere Versuche zeigen somit, dass die geochemische Modellierung nur zur groben Orientierung für das Systemverständnis herangezogen werden kann. Hier kann sie ergänzend zur experimentellen Abschätzung der potenziellen Arsenmobilisierung über Inkubationsversuche oder die Ascorbat-Citrat-Extraktion als Tool für die Praxis gute Dienste leisten. Die geochemische Modellierung als alleiniges Tool zur Abschätzung der potenziellen Arsenmobilisierung ist jedoch ungeeignet.

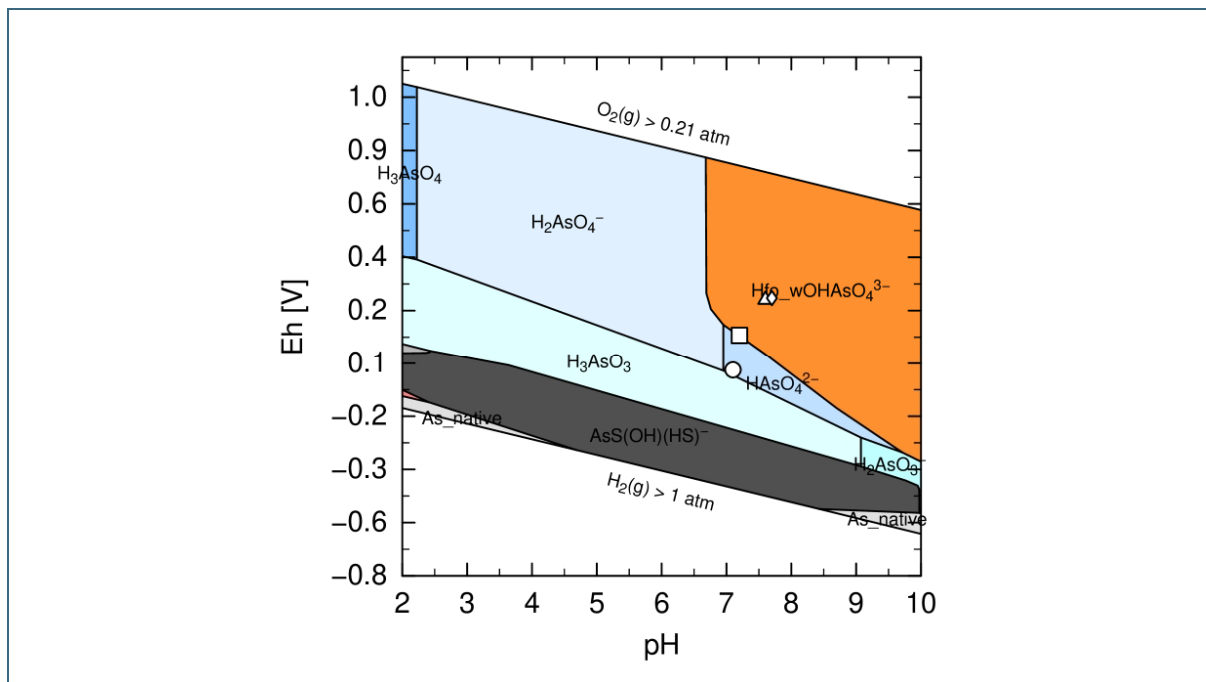


Abb. 13: Prädominanzdiagramm von Arsen für das System As-Fe-S-H₂O auf Grundlage der Analysedaten des 2:1-Schüttelauats (Tag 0) von Bodenprobe B3. Die Symbole in weiß zeigen die gemessenen pH-Eh-Wertepaare für die Ansätze Tag 0 (Dreieck), Tag 30 oxisch (Raute), Tag 30 anoxisch (Quadrat) und Tag 30 anoxisch + Glukose (Kreis). Hfo_wOHAsO₄³⁻ entspricht der Adsorption von Arsenat an amorphe Eisen(oxyhydr)oxide (Hydrous ferric oxides, Hfo).

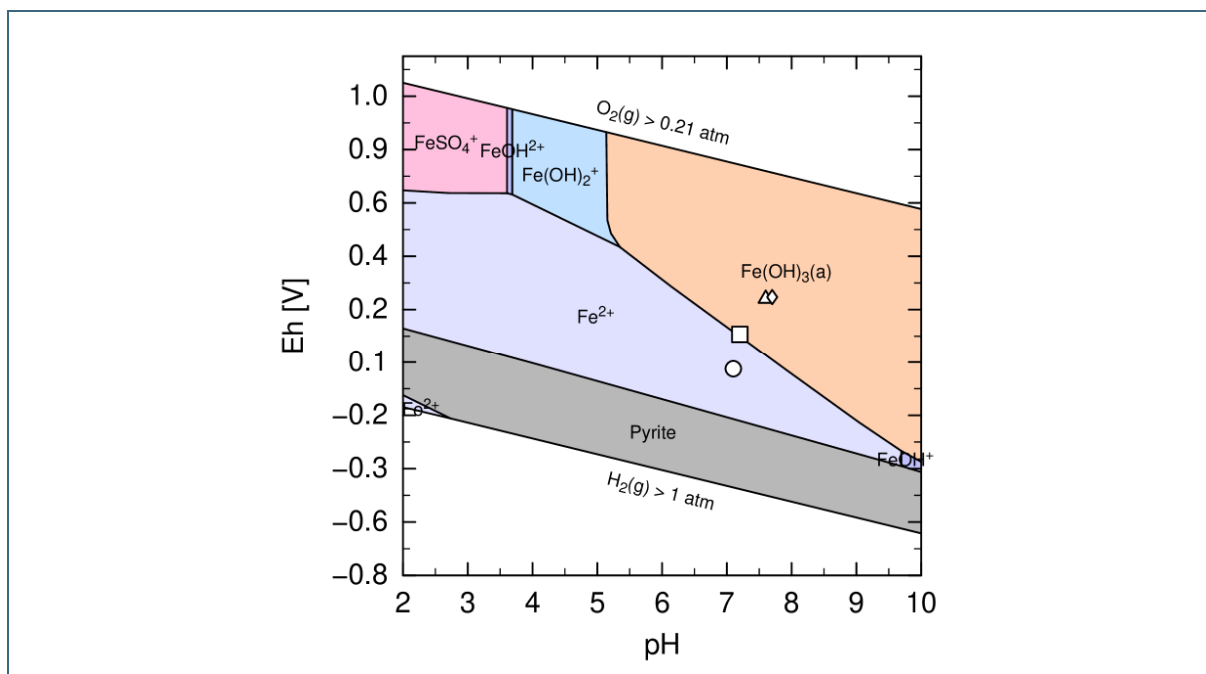


Abb. 14: Prädominanzdiagramm von Eisen für das System As-Fe-S-H₂O auf Grundlage der Analysedaten des 2:1-Schüttelauats (Tag 0) von Bodenprobe B3. Die Symbole in weiß zeigen die gemessenen pH-Eh-Wertepaare für die Ansätze Tag 0 (Dreieck), Tag 30 oxisch (Raute), Tag 30 anoxisch (Quadrat) und Tag 30 anoxisch + Glukose (Kreis). Fe(OH)₃(a) entsprechen amorphen Eisen(oxyhydr)oxiden.

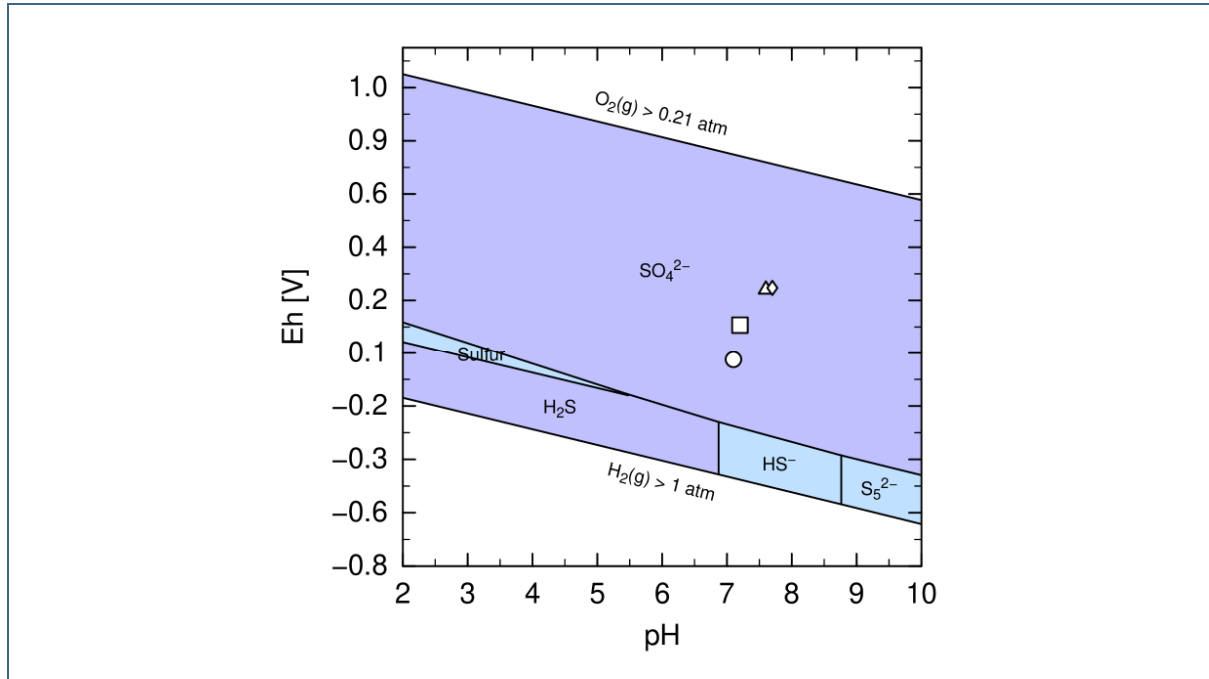


Abb. 15: Prädominanzdiagramm von Schwefel für das System As-Fe-S-H₂O auf Grundlage der Analysedaten des 2:1-Schütteluats (Tag 0) von Bodenprobe B3. Die Symbole in weiß zeigen die gemessenen pH-Eh-Wertepaare für die Ansätze Tag 0 (Dreieck), Tag 30 oxisch (Raute), Tag 30 anoxisch (Quadrat) und Tag 30 anoxisch + Glukose (Kreis).

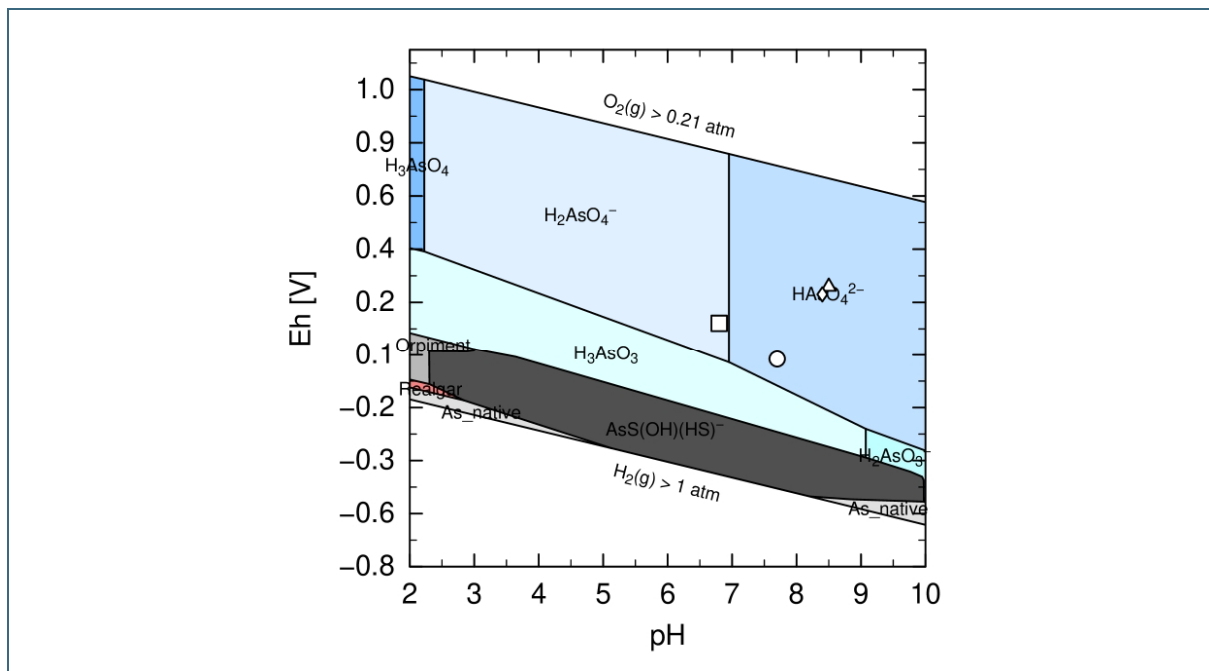


Abb. 16: Prädominanzdiagramm von Arsen für das System As-Fe-S-H₂O auf Grundlage der Analysedaten des 2:1-Schütteluats (Tag 0) von Bodenprobe B1. Die Symbole in weiß zeigen die gemessenen pH-Eh-Wertepaare für die Ansätze Tag 0 (Dreieck), Tag 30 oxisch (Raute), Tag 30 anoxisch (Quadrat) und Tag 30 anoxisch + Glukose (Kreis).

4 Schlussfolgerungen und Empfehlungen für den Vollzug

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, die Mobilisierungsprozesse von Arsen unter Altablagerungen besser zu verstehen und praxistaugliche Methoden zu entwickeln, mit denen das (potenzielle) Mobilisierungsverhalten von Arsen unter Altablagerungen oder ähnlichen Settings und unter sub- bis anoxischen Bedingungen abgeschätzt werden kann.

Anhand von anoxischen Inkubationsversuchen an vier Bodenmaterialien zeigte sich, dass die Arsenmobilisierung nach 30 Tagen Inkubationszeit eine geringe Freisetzungskinetik aufwies und keine Prüfwerte am Ort der Probenahme überschritten wurden. In den Kinetikdaten war jedoch auch zu erkennen, dass die Reaktionen noch nicht im geochemischen Gleichgewicht (Endzustand) angekommen waren. Nach Zugabe einer leichtverfügbaren Kohlenstoffquelle (Glukose) stieg bei allen Bodenmaterialien nach 30 Tagen Inkubationszeit die Arsenkonzentration deutlich auf das 2- bis 125-fache des Prüfwertes am Ort der Probenahme bzw. auf das 4- bis 186-fache des Stufe-1-Wertes an. Dies macht deutlich, dass die Arsenfreisetzung der untersuchten Bodenmaterialien stark kohlenstofflimitiert war. Gleichzeitig lässt sich daraus ableiten, dass für Altablagerungen mit einem hohen Hausmüllanteil oder Pflanzenresten, bei denen hohe Gehalte an (leicht)verfügbarem Kohlenstoff vorhanden sind, unter anoxischen Bedingungen eine starke Quelle für Arsen mit potenziellen Überschreitung der Stufe-1-Werte im Grundwasserabstrom darstellen können, auch wenn die Gesamtgehalte gering (19–50 mg/kg) sind und die Prüfwerte am Ort der Probenahme mit dem standardmäßigen 2:1-Schütteluat nach DIN 19529 eingehalten werden.

Weiterhin ließ sich durch die durchgeführten Versuche nachweisen, dass ein starker Zusammenhang zwischen dem mobilisierbaren Eisen und dem mobilisierbaren Arsen unter anoxischen Bedingungen besteht. Die Arsenmobilisierung ist damit, wie ursprünglich vermutet, stark an die Reduktion von Eisen(oxyhydr)oxiden gekoppelt (vgl. Abb. 17). Besondere Aufmerksamkeit sollte bei Untersuchungen von Altablagerungen auf das Vorhandensein von Bauschutt gelegt werden. Hier zeigte sich, dass in Bauschutt Arsenphasen mit einem anderen Mobilisierungsmechanismus vorhanden sein können, was zu zusätzlich erhöhten Arsenkonzentrationen führen kann.

Um die potenzielle Arsenmobilisierung unter anoxischen Bedingungen auf einfache und praxistaugliche Weise abschätzen zu können, wurden verschiedene Extraktionsverfahren getestet. Die Ascorbat-Citrat-Extraktion konnte die Arsenfreisetzung unter Einbeziehung wahrscheinlicher kinetischer Effekte in den Inkubationsversuchen hinreichend konservativ abschätzen. Ebenso wurde der zuvor angesprochene zusätzliche Mobilisierungsmechanismus bei Bauschuttanteilen mit dieser Methode erfasst. Die Ascorbat-Citrat-Extraktion kann daher für die Abschätzung der potenziellen Arsenmobilisierung unter anoxischen Bedingungen für die Praxis empfohlen werden. Bei der Anwendung der Methode ist zu beachten, dass ein direkter quantitativer Vergleich zwischen der extrahierten Arsenmenge und dem einschlägigen Prüfwert nicht möglich ist. Es sollte daher niemals nur eine Bodenprobe analysiert und dann die absolute Konzentration mit dem Prüfwert am Ort der Probenahme verglichen werden. Diese Extraktionsmethode hat ihre Stärke im semiquantitativen Vergleich von verschiedenen Bodenproben. So empfiehlt sich für die Praxis zur Identifizierung der Schadstoffquelle beispielsweise Material aus dem Aquifer im Anstrom einer Altablagerung sowie aus dem Ablagerungskörper und dem Abstrom zu analysieren und miteinander zu vergleichen. Aus den relativen Unterschieden der Konzentrationen in den Extraktionen kann dann in Kombination mit den Erkenntnissen aus den Grundwasseruntersuchungen auf die wahrscheinlichste Haupteintragsquelle (Ablagerungsmaterial oder geogen) rückgeschlossen werden. Weiterhin sollte durch begleitende Untersuchungen nachgewiesen werden, dass im Deponiekörper bzw. im unmittelbaren Abstrom tatsächlich sub- bis anoxische Bedingungen vorliegen, die zu erhöhten Eisen- bzw. Arsengehalten führen.

Unterstützend zur Einordnung der geochemischen Situation im Ablagerungskörper und im unmittelbaren Abstrom einer Altablagerung können für den Standort modellierte Prädominanzdiagramme herangezogen werden. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass eine alleinige Aussage aufgrund von modellierten Prädominanzdiagrammen zu Fehlinterpretationen führen kann, da die dahinterliegenden Berechnungen ausschließlich auf Gleichgewichtsreaktionen beruhen und kinetische (mikrobiell katalysierte und chemische) Effekte nicht berücksichtigen. Modellierte Prädominanzdiagramme sollten daher immer im Zusammenhang mit experimentellen Daten interpretiert werden.

Das durchgeführte Projekt konnte somit dazu beitragen, die Arsenmobilisierung unter Altablagerungen und ähnlichen Settings mechanistisch aufzuklären und praxistaugliche Tools bereitstellen, um das Mobilisierungspotenzial von Bodenmaterial abzuschätzen.

Zuletzt sei darauf hingewiesen, dass es sich bei der reduktiven Auflösung von Eisenmineralen und der damit verbundenen Arsenmobilisierung um eine reversible Gleichgewichtsreaktion handelt. Sollten sich die Redoxbedingungen im Abstrom einer Altablagerung wieder in den oxidischen Bereich verschieben, werden die zuvor aufgelösten Eisen(oxyhydr)oxide wieder ausfallen und stehen als starker Adsorptionspartner für Arsen zur Verfügung. Im besten Fall können in einem oxidischen Aquifer, mit entsprechendem Abstand zur Altablagerung, schließlich die Stufe-1-Werte wieder eingehalten werden (vgl. Abb. 17).

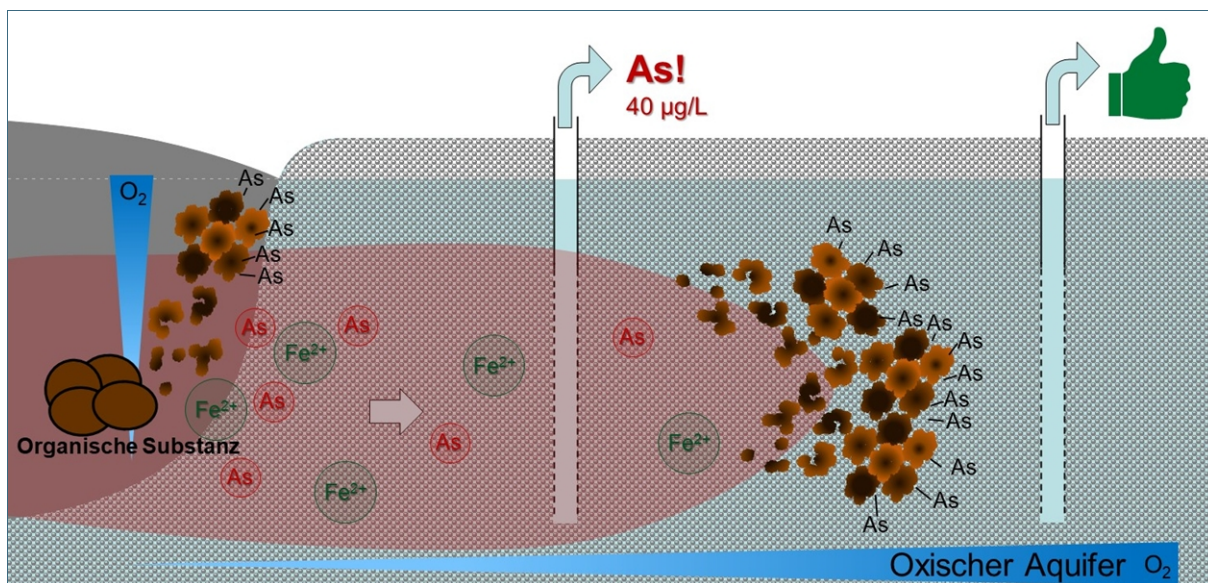


Abb. 17: Konzeptionelles Modell der Arsenmobilisierungs- und -Immobilisierungsprozesse im Abstrom von Altablagerungen.

5 Literatur

- Amelung, W.; Blume, H.-P.; Fleige, H.; Horn, R.; Kandeler, E.; Kögel-Knabner, I.; Kretzschmar, R.; Stahr, K.; Wilke, B.-M. (2018): Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde, 17. überarbeitete und ergänzte Auflage, Springer Spektrum, Berlin, 749 S.
- BBodSchG (1998): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz - BBodSchG) vom 17.03.1998 (BGBl. I S. 502), das zuletzt durch Artikel 7 des Gesetzes vom 25.02.2021 (BGBl. I S. 306) geändert worden ist.
- BBodSchV (2021): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 9. Juli 2021 (BGBl. I S. 2598, 2716).
- Besold, J.; Biswas, A.; Suess, E.; Scheinost, A. C.; Rossberg, A.; Mikutta, C.; Kretzschmar, R.; Gustafsson, J. P.; Planer-Friedrich, B. (2018): Monothioarsenate Transformation Kinetics Determining Arsenic Sequestration by Sulfhydryl Groups of Peat, *Environmental science & technology*, 52, 13, S. 7317–7326.
- Biswas, A.; Besold, J.; Sjöstedt, C.; Gustafsson, J. P.; Scheinost, A. C.; Planer-Friedrich, B. (2019): Complexation of Arsenite, Arsenate, and Monothioarsenate with Oxygen-Containing Functional Groups of Natural Organic Matter: An XAS Study, *Environmental science & technology*, 53, 18, S. 10723–10731.
- Borch, T.; Kretzschmar, R.; Kappler, A.; van Cappellen, P.; Ginder-Vogel, M.; Voegelin, A.; Campbell, K. (2010): Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics, *Environmental science & technology*, 44, 1, S. 15–23.
- Cline, J. D. (1969): Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters 1, *Limnology and Oceanography*, 14, 3, S. 454–458.
- DIN 19528:2009-01: Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen.
- DIN 19529:2015-12: Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- DIN EN 16802:2016-07: Lebensmittel - Bestimmung von Elementen und ihren Verbindungen - Bestimmung von anorganischem Arsen in Lebensmitteln marinen Ursprungs und pflanzlichen Lebensmitteln mit Anionenaustausch-HPLC-ICP-MS.
- DIN EN ISO 54321:2021-04: Boden, behandelter Bioabfall, Schlamm und Abfall - Aufschluss von mit Königswasser löslichen Anteilen von Elementen (ISO 54321:2020); Deutsche Fassung EN ISO 54321:2021.
- Dixit, S.; Hering, J. G. (2003): Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility, *Environmental science & technology*, 37, 18, S. 4182–4189.
- Herndon, V. (1998): MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: User Manual Supplement for Version 4.0.
- Hoffmann, M.; Mikutta, C.; Kretzschmar, R. (2012): Bisulfide reaction with natural organic matter enhances arsenite sorption: insights from X-ray absorption spectroscopy, *Environmental science & technology*, 46, 21, S. 11788–11797.
- Hyacinthe, C.; Bonneville, S.; van Cappellen, P. (2006): Reactive iron(III) in sediments: Chemical versus microbial extractions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 16, S. 4166–4180.

- Kerl, C. F.; Ballaran, T. B.; Planer-Friedrich, B. (2019): Iron Plaque at Rice Roots: No Barrier for Methylated Thioarsenates, *Environmental science & technology*, 53, 23, S. 13666–13674.
- Kinniburgh, D. G.; Cooper, D. M. (2004): Predominance and mineral stability diagrams revisited, *Environmental science & technology*, 38, 13, S. 3641–3648.
- Knobloch, P. V. T.; Pham, L. H.; Kerl, C. F.; Guo, Q.; Planer-Friedrich, B. (2024): Seasonal Formation of Low-Sorbing Methylthiolated Arsenates Induces Arsenic Mobilization in a Minerotrophic Peatland, *Environmental science & technology*, 58, 3, S. 1669–1679.
- Kostka, J. E.; Luther, G. W. (1994): Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 7, S. 1701–1710.
- Kumar, N.; Noël, V.; Planer-Friedrich, B.; Besold, J.; Lezama-Pacheco, J.; Bargar, J. R.; Brown, G. E.; Fendorf, S.; Boye, K. (2020): Redox Heterogeneities Promote Thioarsenate Formation and Release into Groundwater from Low Arsenic Sediments, *Environmental science & technology*, 54, 6, S. 3237–3244.
- LfU, Bayerisches Landesamt für Umwelt [Hrsg.] (2023): Arbeitshilfe zur Altlastenbearbeitung: Altlastenkataster "ABuDIS", Vorgaben zur Verwendung der Webanwendung ABuDIS.
- LfU, Bayerisches Landesamt für Umwelt [Hrsg.] (2023): Merkblatt 3.8/1, Untersuchung und Bewertung von Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen - Wirkungspfad Boden-Grundwasser.
- McKeague, J. A.; Day, J. H. (1966): Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils, *Canadian Journal of Soil Science*, 46, 1, S. 13–22.
- Parkhurst, D. L.; Appelo, C. A. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, *US geological survey techniques and methods*, 6, A43, S. 497.
- Peiffer, S.; Kappler, A.; Haderlein, S. B.; Schmidt, C.; Byrne, J. M.; Kleindienst, S.; Vogt, C.; Richnow, H. H.; Obst, M.; Angenent, L. T.; Bryce, C.; McCammon, C.; Planer-Friedrich, B. (2021): A biogeochemical–hydrological framework for the role of redox-active compounds in aquatic systems, *Nat. Geosci.* 14, 5, S. 264–272.
- Planer-Friedrich, B.; Wallschläger, D. (2009): A critical investigation of hydride generation-based arsenic speciation in sulfidic waters, *Environmental science & technology*, 43, 13, S. 5007–5013.
- Rennert, T. (2018): Wet-chemical extractions to characterise pedogenic Al and Fe species—a critical review, *Soil Research*, 57, 1, S. 1–16.
- Schwertmann, U.; Cornell, R. M. (2008): *Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization*, 2. vollst. überarb. u. erw. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 204 S.
- Simmler, M.; Bommer, J.; Frischknecht, S.; Christl, I.; Kotsev, T.; Kretzschmar, R. (2017): Reductive solubilization of arsenic in a mining-impacted river floodplain: Influence of soil properties and temperature, *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 231, Pt 1, S. 722–731.
- Simmler, M.; Suess, E.; Christl, I.; Kotsev, T.; Kretzschmar, R. (2016): Soil-to-plant transfer of arsenic and phosphorus along a contamination gradient in the mining-impacted Ogosta River floodplain, *Science of The Total Environment*, 572, S. 742–754.
- Smedley, P.; Kinniburgh, D. (2002): A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, 17, 5, S. 517–568.
- Smieja, J. A.; Wilkin, R. T. (2003): Preservation of sulfidic waters containing dissolved As(III), *Journal of environmental monitoring : JEM*, 5, 6, S. 913–916.

- Viacava, K.; Meibom, K. L.; Ortega, D.; Dyer, S.; Gelb, A.; Falquet, L.; Minton, N. P.; Mestrot, A.; Bernier-Latmani, R. (2020): Variability in Arsenic Methylation Efficiency across Aerobic and Anaerobic Microorganisms, *Environmental science & technology*, 54, 22, S. 14343–14351.
- Wang, J.; Kerl, C. F.; Hu, P.; Martin, M.; Mu, T.; Brüggewirth, L.; Wu, G.; Said-Pullicino, D.; Romani, M.; Wu, L.; Planer-Friedrich, B. (2020): Thiolated arsenic species observed in rice paddy pore waters, *Nat. Geosci.* 13, 4, S. 282–287.

6 Anhang

6.1 Analyseergebnisse von Arsen und Eisen der Universität Bayreuth und des externen Labors

Tab. 2: Vergleich der Analyseergebnisse des Königswasseraufschlusses für Arsen der Universität Bayreuth mit den Ergebnissen des externen Labors

Probe	Königswasseraufschluss Universität Bayreuth (< 2 mm)	Königswasseraufschluss Externes Labor (< 2 mm)
	As	As
	[mg/kg]	[mg/kg]
B1	48 ± 2,3	27
B2	19 ± 0,2	16
B3	20 ± 0,2	18
B4	24 ± 0,3	16

Tab. 3: Vergleich der Analyseergebnisse des 2:1-Schüttteleluats für Arsen und Eisen der Universität Bayreuth mit den Ergebnissen des externen Labors

Probe	2:1 Schüttteleluat Universität Bayreuth (< 2 mm)		2:1 Schüttteleluat Externes Labor (< 32 mm)	
	As	Fe	As	Fe
	[µg/L]		[µg/L]	
B1	11 ± 0,1	52 ± 1,8	8,7	14
B2	9,4 ± 0,1	48 ± 3,5	8,7	5,8
B3	3,6 ± 0,2	160 ± 18,8	3,3	64
B4	30 ± 0,2	300 ± 125	12	10

6.2 Arbeitsschritte Extraktionen

Ascorbat-Citrat-Extraktion

In 50-mL-Röhrchen wurden 1 g Bodenmaterial und 40 mL auf pH 7,5 gepufferte Extraktionslösung bei 25 °C im Dunkeln 120 Minuten lang auf einem Schüttler bei 4000 U/min geschüttelt. Nach der Ascorbat-Citrat-Extraktion wurden die Röhrchen zentrifugiert (15 min, 3300 g) und ein Aliquot des Überstandes durch einen 0,2 µm-Nylonmembranfilter geleitet. Die Gesamtelementkonzentrationen in den gefilterten Lösungen wurden am Tag der Extraktion mit der ICP-MS bestimmt.

Das Extraktionsmittel wurde wie folgt hergestellt:

Zunächst wurden 52,62 g Dinatriumhydrogencitrat-Sesquihydrat ($\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$) und 50,41 g Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) in ca. 0,8 L H_2O gelöst. Die Lösung wurde anschließend 1 h lang mit N_2 -Gas gespült, bevor 17,61 g Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) zugegeben wurden. Schließlich wurde die Lösung mit H_2O auf 1 L aufgefüllt und der pH-Wert mit NaOH auf 7,5 eingestellt. Dies führte zu Endkonzentrationen von 0,1 mol/L Ascorbat, 0,2 mol/L Citrat bzw. 0,6 mol/L Hydrogencarbonat. Das Extraktionsmittel wurde in einer in Aluminiumfolie eingewickelten Plastikflasche aufbewahrt. Falls es am Tag der Herstellung nicht verwendet wurde, wurde die Lösung maximal einen Tag bei 4 °C gelagert.

Ammonium-Oxalat-Extraktion

Für den Versuch wurden 400 mg Boden eingewogen, 10 mL einer 0,2 mol/L Ammonium-Oxatlösung ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) (pH 3,25) zugegeben und die Proben in einem End-over-End-Schüttler bei einer Schüttelgeschwindigkeit von 150 U/min für 4 h im Dunkeln geschüttelt. Danach wurden die Proben 5 min bei 4000 U/min zentrifugiert, mit 5 mL Ammonium-Oxatlösung gewaschen, mit den gleichen Einstellungen wie zuvor zentrifugiert und mit Celluloseacetatfiltern (0,2 µm) filtriert. Die Filtrate wurden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss bis zur Analyse mittels ICP-MS 32 Tage gelagert.

Das Extraktionsmittel wurde wie folgt hergestellt:

Zunächst wurden 28,422 g Ammonium-Oxalat ($\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$, MW 142,11 g/mol) in 1 L H_2O gelöst. Anschließend wurde der pH-Wert mithilfe von 5 mol/L NaOH und 32 % HCl auf 3,25 eingestellt. Das Extraktionsmittel wurde im Kühlschrank (4 °C) bis zur Extraktion vier Tage gelagert.

Dithionit-Citrat-Bicarbonat (DCB)-Extraktion

Zu 400 mg Bodenmaterial wurden 8 mL 0,3 mol/L Natriumcitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) und 1 mL 1 mol/L Natriumbicarbonat (NaHCO_3) gegeben. Nach 30-minütigen Erwärmen im Wasserbad bei 80 °C wurden 200 mg Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) zugegeben. Die Probe wurde anschließend weitere 15 min im Wasserbad inkubiert. Um das Eisen in der flüssigen und festen Phase der Probe vollständig zu reduzieren, wurde Natriumdithionit je nach Bodenprobe ein zweites oder drittes Mal zugegeben, bis ein vollständiger Farbumschlag von braun zu grau stattgefunden hatte. Nach vollständiger Reduktion wurden die Proben zentrifugiert, mit Celluloseacetatfiltern (0,2 µm) filtriert und bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss bis zur Analyse mittels ICP-MS gelagert.

Das Extraktionsmittel wurde wie folgt hergestellt:

Für die 0,3 mol/L Natriumcitrat-Lösung wurden 88,2 g Natriumcitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) in 1 L H_2O gelöst. Für die 1 mol/L Natriumbicarbonat-Lösung wurden 16,8 g Natriumbicarbonat (NaHCO_3 , MW 84,01 g/mol) in 0,2 L H_2O gelöst. Eine pH-Wert-Einstellung war nicht notwendig. Die Extraktionsmittel wurden im Kühlschrank (4 °C) bis zur Extraktion vier Tage gelagert.

6.3 Details zur geochemischen Modellierung

6.3.1 Verwendete Ausgangsdaten und Vorgehensweise

Zur Kalkulation der Prädominanzdiagramme für das System As-Fe-S-H₂O werden neben den Systemelementen Arsen, Eisen und Schwefel auch die Haptionen einer Wasseranalyse benötigt, um für das reale System Aussagen treffen zu können.

Dazu wurden zusätzlich für das Bodenmaterial B4 exemplarisch für die Zeitpunkte „Tag 0“, „Tag 30 oxisch“ und „Tag 30 anoxisch“ die Haptionen Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, sowie Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ und TIC (aus TC-TOC berechnet) durch ein externes Auftragslabor analysiert. Der Analysefehler wurde zur Einschätzung der Ladungsbilanz mit PhreeqC ermittelt und betrug für Tag 0 < 1 %, für Tag 30 oxisch < 5 % und für Tag 30 anoxisch 25 %. Der Analysefehler für Tag 30 anoxisch lässt sich dabei auf das Ausgasen von CO₂ nach Öffnen der abgeschlossenen Inkubationsfläschchen zurückführen. Bei der Modellierung kann zum Ausgleich der Ladungsbilanz das Ion mit der höchsten Konzentration (hier C(4) als TIC) herangezogen werden. Für die Modellierung mit PhreePlot wurde sich im Folgenden auf die Analysen von Tag 0 beschränkt.

Da das Bodenmaterial B4 mit $30 \pm 1,5$ µg/L unerwartete Arsenkonzentrationen im 2:1-Schüttelamat über dem Prüfwert am Ort der Probenahme zeigte und aufgrund des hohen Bauschuttanteils sehr hohe Sulfatkonzentrationen aufwies (vgl. Tab. 1 und Abb. 8), wurde für dieses Material keine Modellierung durchgeführt. Für die Berechnung der Prädominanzdiagramme von B1-B3 wurden ersatzweise die Daten der Haptionen von B4 als Grundlage herangezogen. Die Konzentrationen von Sulfat wurden aus den Daten von B4 über eine Regressionsanalyse ($R^2 = 0,93$) abgeleitet, da die Analyseergebnisse mittels IC-ICP-MS der Universität Bayreuth die Sulfatkonzentrationen systematisch unterschätzten. Die verwendeten Analyseergebnisse können nachfolgend unter Kap. 6.3.2 unter SOLUTION 1 nachvollzogen werden.

6.3.2 Programm-Code Phreeplot

predominance diagram for As in the presence of HFO which adsorbs As according to the Dzombak & Morel DL adsorption model

SPECIATION

```

calculationType      ht1
calculationMethod    1      # calculate from scratch and plot, 2: replot, 3: reprocess
mainSpecies          As Fe S # elements for which predominance diagrams will be calculated
xmin                 2      # range of pH
xmax                 10
ymin                 -90.0   # range of log fO2(g) to control redox
ymax                 0.0
resolution           800    # controls the resolution (high resolution means small step size)

```

PLOT

```

plotTitle            "Fe-As-S-H<sub>2</sub>O (HFO DLM) B3 d0"
xtitle               pH
ytitle               Eh
pymin                -0.75
pxmin                2
pxmax                10
yscale              Eh      # this changes to the Eh scale
pxmajor              1
pymajor              0.2
pxminor              0.5
extrasymbolslines    "extrasymbols_6_2.dat" # contains the coordinates and style options of the sample points to
                                                # place on plot (ph/Eh)

extratext             extratextFeAsS.dat
multipagefile         t      # put all the plots into a single file - only applies to ps and pdf
png                  t      # plots output as png file

```

CHEMISTRY

```

# simulation 1
include 'ht1.inc'      # standard predominance-calculating file
PHASES
Salt
NaCl = Na+ + Cl-      # used to titrate low pH values with negative OH- from NaOH
log_k 0
SOLUTION 1             # initial solution calculation based on water analysis
units                  ppm
temp                   25
pH                     7.6
pe                     4.9
Ca                     370
Mg                     3.0
K                      15.0
Na                     29.3
C(4)                   4.6      # = TIC
Cl                     9.5
N(5)                   0.3      as NO3
S(6)                   424      charge # ensures that charge balance is closed; discrepancies should
                                   # be closed with ion of highest concentration; S(6) = sulfate

Fe                     0.160
As                     0.004
SAVE solution 1

```

END

include 'hfo.inc'

includes the Dzombak & Morel DL adsorption model

simulation 2

USE solution 1

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Fix_H+<x_axis> NaOH 10

-force_equality true

O2(g)<y_axis>

atmospheric CO2

CO2(g) -3.5 # when active: equilibrium with atmospheric CO2

this ensures that Na does not run out when fixing low pH's

Salt -12 10 dissolve

most likely minerals given the database for the As-Fe-S-system

As_native 0 0

Orpiment 0 0

Realgar 0 0

As2S3(am) 0 0

Pyrite 0 0

Arsenolite 0 0

Claudetite 0 0

Mackinawite 0 0

FeS(ppt) 0 0

Sulfur 0 0

Fe(OH)3(a) 0 0

0 0 means achieve SI=0 and size of initial reservoir is 0 mol Fe(OH)3(a)

mofettes rock (Mehlhorn et al. 2018); goethite, hematite, magnetite removed

to make Fe(OH)3(a) stable

Greigite 0 0

Scorodite 0 0

Mirabilite 0 0

Melanterite 0 0

Thenardite 0 0

As2O5(cr) 0 0

Jarosite-Na 0 0

JarositeH 0 0

END



Eine Behörde im Geschäftsbereich
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz

