

UDK 550.4:504.054/.5(497.12) = 30

Vorläufige Mitteilung über Schwermetallbelastungen der Böden im Umfeld der Quecksilberlagerstätte Idrija (Slowenien)

Axel Hess

Institut für Sedimentforschung, Universität Heidelberg Postfach 103020-D 6900 Heidelberg

Zusammenfassung

Die in der Geosphäre ablaufenden Prozesse bilden einen wesentlichen Beitrag bei der Schwermetallumsetzung in unserer Umwelt.

In Idrija (Slowenien) wurde hierzu in einer Vorstudie die Schwermetallbelastungssituation der Böden bestimmt. Die durch den Quecksilberbergbau und die Quecksilbergewinnung bedingte erhöhte Exposition der Region Idrija, findet nicht nur in der Nahrungskette und im Menschen selbst, sondern auch im Boden ihren Niederschlag. Die Quecksilbergehalte erreichen Maximalwerte, die über dem 400-fachen des bundesdeutschen Bodengrenzwertes liegen. Die im Drainagewasser eines Gartens gemessenen Hg-Konzentrationen überschreiten den Grenzwert der Trinkwasserverordnung um mehr als das dreifache.

Der Frage, inwieweit pedogene und geochemische Faktoren die Mobilität des Quecksilbers und die Pufferkapazität der Böden beeinflussen, muss in weiteren Untersuchungen nachgegangen werden.

Einleitung

Der Boden, als eine knappe und nicht vermehrbare Ressource, bildet die Lebensgrundlage für Mensch, Tier und Pflanze. In den letzten Jahren setzte sich immer mehr die Überzeugung durch, dass der Boden nicht unbegrenzt belastbar ist. Vor allem die Schwermetalle Nickel, Chrom, Kupfer, Zink, Blei, Cadmium, und Quecksilber, die durch technologische Prozesse und Produkte in hoher Masse in die Umwelt gelangen, tragen zu dieser Belastung wesentlich bei, wobei insbesondere die Elemente Cadmium, Blei und Quecksilber, die keine nachweisbare Nutzwirkung besitzen, aufgrund ihrer hohen Toxizität, ein erhebliches Risiko für die Umwelt darstellen können (Scheffer & Schachtschabel, 1989).

Das durch bergbauliche und aufbereitungstechnische Aktivitäten schwermetallbelastete Gebiet der Quecksilberlagerstätte Idrija in Slowenien (Jugoslawien) (Byrne & Kosta, 1970) wurde bereits mehrfach auf Quecksilberanreicherungen in der Nahrungskette sowie im Menschen untersucht (Kosta et al., 1974). Die Ergebnisse ergaben Quecksilbergehalte in Karotten von bis zu 800 µg/g (= 0,8 mg/kg) und in

Äpfeln bis zu $1320 \mu\text{g/g}$ ($= 1,3 \text{ mg/kg}$). Grubenarbeiter wiesen Quecksilberkonzentrationen von bis zu 101 mg/kg in den Organen auf, selbst bei Einwohnern der Stadt Idrija, die nicht Untertage arbeiten, konnte bis zu $14,4 \text{ mg/kg}$ ermittelt werden.

Eine Untersuchung der Geosphäre erfolgte bisher jedoch nicht. Die Geosphäre, als Rezeptor von Schwermetalleinträgen, Puffer und Transportmedium, nimmt als wichtiges Bindeglied zwischen Schwermetalleintrag und Schwermetallaufnahme in Pflanze, Tier und Mensch, eine wesentliche Steuerungsfunktion ein. Die Ergebnisse einer ersten Bodenbeprobung sind Teil einer detaillierten Studie über Akkumulation und Transportmechanismen, vor allem des Schwermetalles Quecksilber, in den Böden des Umfeldes der Lagerstätte Idrija.

Zur Beurteilung der Belastungssituation im Boden werden die in der Bundesrepublik Deutschland geltenden Bodengrenz- und Sanierungsrichtwerte mitangegeben (Kloke, 1985). Für Flusssedimente werden keine Grenz- oder Richtwerte mitangegeben, da die hierzu notwendigen Konzentrationen des geogenen Backgrounds für dieses Gebiet erst definiert werden müssen.

Die angegebenen Grenzwerte für Wasser orientieren sich an der Trinkwasserverordnung der Europäischen Gemeinschaft (Trinkw. V. – EG (80/778/EWG–WHO), die ebenfalls mitangegeben werden.

Probenahme und Aufbereitung

Die Probenahme wurde in einem 5 km – Umkreis um die Lagerstätte durchgeführt, wobei schwerpunktmässig garten- und ackerbaulich genutzte Flächen sowie Wiesen – und Waldböden beprobt wurden (Abb. 1).

Insgesamt wurden 14 Boden- und Aufschüttungsproben, 4 Sedimentproben aus Flüssen, 1 Wasserprobe aus einem Drainagerohr eines Gartens und 1 Wasserprobe der Idrijca entnommen. Die Entnahme der Bodenproben erfolgte mittels eines Stechzylinders bis 20 cm Tiefe, die Flußsedimente wurden mit einer kleinen Plastikschaufel am Uferand entnommen. An jedem Probenahmepunkt wurden mindestens 4 Teilproben gewonnen, die aus dem 50 m Radius des Probenahmepunktes entstammen. Diese Mischprobe wurde homogenisiert und luftdicht in ein 250 ml Glas abgefüllt. Im Labor wurden den Mischproben durch Nasssiebung das Bodenskelett $\geq 2 \text{ mm}$ abgetrennt. Das Material $\leq 2 \text{ mm}$ wurde bei 40°C getrocknet und anschliessend im Königswasseraufschluss bei 160°C 3 Stunden gekocht. Die Analyse der Schwermetallkonzentrationen erfolgte in der Gesamtfraktion mittels Atomabsorptionsspektrometrie (ASS), ebenso wie die Bestimmung der Schwermetallkonzentrationen im Wasser.

Ergebnisse

Die Schwermetallgehalte und pH-Werte der Boden-, Flußsediment- und Flußwasserproben sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Quecksilber (Hg)

13 der insgesamt 14 Boden- und Aufschüttungsproben überschreiten den Bodengrenzwert von 2 mg/kg Trockensubstanz. Lediglich die Probe 7 liegt mit $1,84 \text{ mg/kg}$ knapp unter diesem Grenzwert.

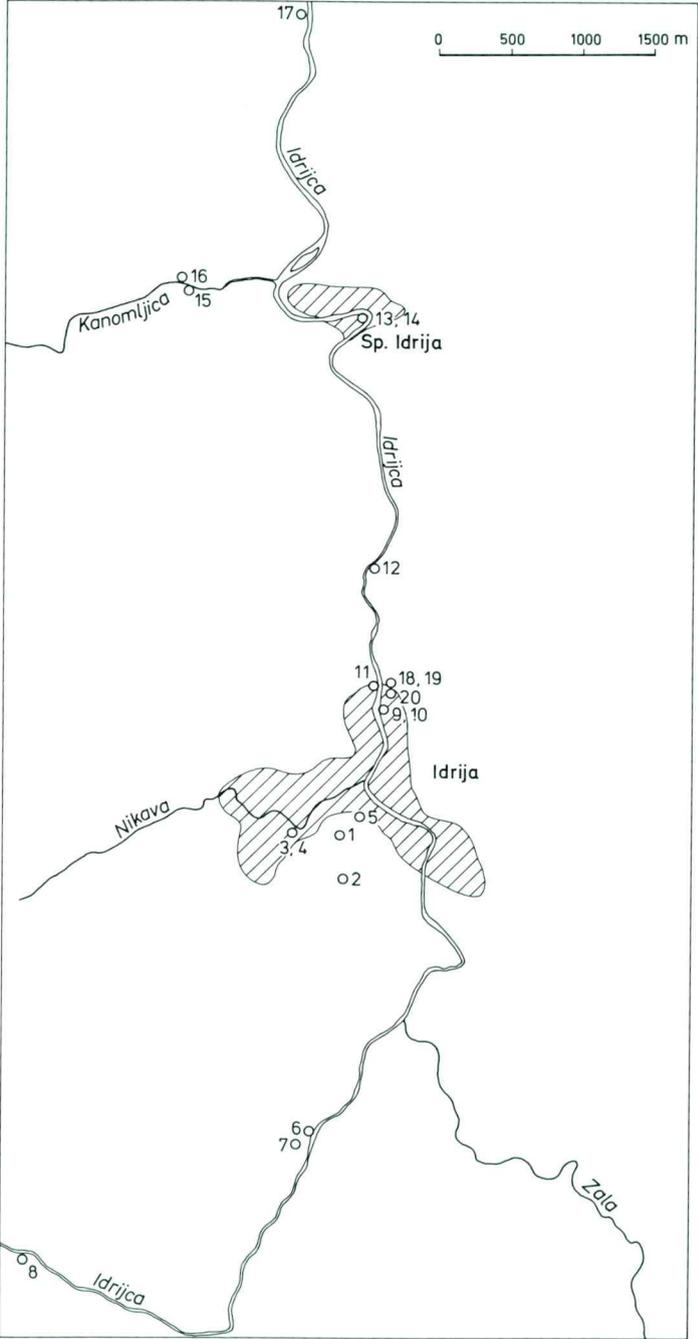


Abb. 1. Lage der Probenahmepunkte

Tabelle 1. Schwermetallkonzentrationen und pH-Wert der Bodenproben

Probe-Nr.	Bodenproben								pH
	Hg in mg/kg	Pb in mg/kg	Cd in mg/kg	Cr in mg/kg	Fe in %	Cu in mg/kg	Ni in mg/kg	Zn in mg/kg	
1	28,6	34,0	0,2	31,0	2,5	27,8	18,8	118,4	7,0
2	7,76	40,4	0,2	22,6	2,4	16,0	22,6	59,2	7,3
3	885	53,5	<0,5	14,0	3,1	48,0	49,0	146,5	7,1
5	135	74,0	<0,5	25,0	1,9	40,0	10,0	152,0	7,2
7	1,84	33,8	0,8	36,0	1,9	24,8	48,0	63,6	6,6
8	4,64	37,6	0,4	6,0	0,2	8,0	22,4	38,4	6,0
11	12,0	56,6	<0,2	18,0	2,2	37,0	32,8	75,4	7,4
12	22,0	40,0	0,2	33,6	2,6	31,8	46,0	101,8	7,2
14	62,0	68,4	0,4	14,6	1,6	23,8	25,4	113,2	7,2
16	4,24	39,6	0,6	28,4	2,3	20,8	37,6	101,0	7,1
17	9,76	40,8	0,4	20,8	2,3	16,6	21,0	72,0	6,7
18	25,0	23,5	<0,5	36,0	3,3	46,0	79,0	100,0	8,1
19	22,0	37,0	0,5	27,5	1,9	67,0	22,0	116,5	8,0
20	238	92,2	0,6	21,6	1,6	46,8	19,2	262,4	7,4
A	2	100	3	100	--	100	50	300	
B	10	600	20	800	--	500	500	3000	

A = Bodengrenzwert

B = Sanierungsrichtwert

Tabelle 2. Schwermetallkonzentrationen und pH-Wert der Flußsedimente und Wasserproben

Flußsedimente									
Probe-Nr.	Hg in mg/kg	Pb in mg/kg	Cd in mg/kg	Cr in mg/kg	Fe in %	Cu in mg/kg	Ni in mg/kg	Zn in mg/kg	pH
6	3,5	32,0	<0,5	7,0	1,2	7,0	10,5	224,5	7,7
9	815	54,0	0,5	10,5	1,2	110,0	15,5	137,0	7,4
13	258	74,0	0,4	15,2	1,5	55,0	9,6	194,6	7,2
15	11,6	31,8	0,2	5,0	0,8	8,2	1,2	31,6	7,5

Wasserproben									
Probe-Nr.	Hg in µg/l	Pb in µg/l	Cd in µg/l	Cr in µg/l	Fe in µg/l	Cu in µg/l	Ni in µg/l	Zn in µg/l	pH
4	3,1	0,36	<10	26,65	163,1	1,65	30	40	7,8
10	0,35	0,08	<10	20,46	127,6	8,28	30	<10	7,9
Grenzwert	1	40	5	50	200	--	50	--	--

9 Proben weisen Konzentrationen auf, die den in der Bundesrepublik Deutschland geltenden Sanierungsrichtwert der Niederländischen Liste von 10 mg/kg überschreiten. Die höchste Konzentration wurde in der Probe 3 mit 885 mg/kg Hg (!) ermittelt.

Die Bestimmung der Schwermetallgehalte in den Sedimenten der Flüsse erfolgte ebenfalls zunächst in der Gesamtfraktion.

Die höchsten Hg-Konzentrationen konnten in den Sedimenten der Idrijca (Probe 9) mit 815 mg/kg ermittelt werden, die geringsten mit 3,5 mg/kg in den Sedimenten der Idrijca (Probe 6).

Die üblicherweise zur Bewertung der Schwermetallbelastung herangezogenen Konzentrationen in der Tonfraktion konnten noch nicht bestimmt werden. Diese liegen jedoch in jedem Falle deutlich über den Gehalten der Gesamtfraktion.

Zur Beurteilung der Hg-Gehalte in den Flußsedimenten, sei an dieser Stelle auf eine im Jahre 1979 durchgeführte Schwermetalluntersuchung in den Sedimenten des Neckars/BRD hingewiesen (Müller, 1981). Die ermittelten Hg-Konzentrationen schwankten zwischen minimal 0,55 mg/kg und maximal 2,08 mg/kg, gemessen in der Tonfraktion.

Der Hg-Gehalt im Drainagewasser eines Gartens (Probe 4) liegt mit 3,1 µg/l ebenfalls deutlich über dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 1 µg/l. Die Wasserprobe aus der Idrijca (Probe 10) unterschreitet hingegen mit 0,35 µg/l diesen Grenzwert.

Blei (Pb)

Keine der 14 Boden- und Aufschüttungsproben überschreitet den Pb-Bodengrenzwert von 100 mg/kg. Die geringsten Pb-Konzentrationen wurden in der Probe 18 mit 23,5 mg/kg bestimmt, die höchsten mit 92,2 mg/kg in der Probe 20.

Die Pb-Gehalte der Flußsedimente schwanken zwischen 21,8 mg/kg (Probe 15) und 74,0 mg/kg (probe 13). Zum Vergleich: Die Pb-Gehalte des Neckars schwankten 1979 zwischen 57 mg/kg und 256 mg/kg (gemessen in der Tonfraktion).

Der Pb-Gehalt des Drainagewassers (Probe 4) konnte mit 0,36 µg/l bestimmt werden; das Wasser der Idrijca weist einen Pb-Wert von 0,08 µg/l auf.

Der Grenzwert der in der Bundesrepublik Deutschland geltenden Trinkwasserverordnung beträgt 40 µg/l.

Cadmium (Cd)

Alle 14 Boden- und Aufschüttungsproben weisen Cd-Konzentrationen auf, die sowohl unter dem Sanierungsrichtwert von 20 mg/kg als auch unter den Bodengrenzwert von 3 mg/kg liegen. Die höchste Konzentration wurde in der Probe 7 mit 0,8 mg/kg, die geringste in der Probe 11 mit 0,2 mg/kg ermittelt.

Die Sedimente der Flüsse zeigen ebenso wie die Wasserproben keine besonderen Auffälligkeiten. Die Konzentrationen liegen in den Sedimenten stets unter 0,5 mg/kg, im Wasser unter 10 µg/l.

Chrom (Cr)

Keine der Boden- und Aufschüttungsproben überschreitet den Bodengrenzwert von 100 mg/kg. Die höchsten Konzentrationen wurden in den Proben 7 und 18 mit jeweils 36,0 mg/kg, die niedrigsten in der Probe 8 mit 6,0 mg/kg ermittelt.

Die 4 untersuchten Flußsedimente weisen Cr-Werte zwischen 5,0 mg/kg (Probe 15) und 15,2 mg/kg (Probe 13) in der Gesamtfraktion auf. Die Analysenergebnisse des Neckars ergaben, vergleichsweise, Cr-Konzentrationen zwischen 56 mg/kg und 840 mg/kg (gemessen in der Tonfraktion).

Im Drainagewasser (Probe 4) wurden Cr-Gehalte von 26,65 µg/l, im Wasser der Idrijca von 20,46 µg/l bestimmt. Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung beträgt 50 µg/l.

Eisen (Fe)

Der Fe-Gehalt aller untersuchten Boden- und Aufschüttungsproben schwankt zwischen 0,2 % (Probe 8) und 3,3 % (Probe 18).

In den Flußsedimenten konnten die Fe-Gehalte mit minimal 0,8 % und maximal 1,5 % ermittelt werden.

Die Fe-Konzentrationen im Wasser liegen bei 163,1 µg/l (Probe 4) bzw. 127,6 µg/l (Probe 10).

Kupfer (Cu)

Mit Ausnahme der Sedimentprobe 9 (Idrijca) sind keine Auffälligkeiten in den Analysenergebnissen der Bodenproben, Flußsedimenten und Wasserproben festzustellen.

Mit 110 mg/kg Cu überschreitet die Sedimentprobe 9 als einzige die 100 mg/kg-Marke. Im Neckar konnten, zum Vergleich, Cu-Konzentrationen in den Flußsedimenten zwischen 78 mg/kg und 2250 mg/kg in der Tonfraktion ermittelt werden.

In den Boden- und Aufschüttungsproben werden Maximalkonzentrationen von 67,0 mg/kg (Probe 19), im Wasser von 8,28 µg/l (Probe 10) erreicht.

Nickel (Ni)

13 der 14 untersuchten Boden- und Aufschüttungsproben unterschreiten den Ni-Grenzwert von 60 mg/kg. Lediglich die Probe 18 weist mit 79,0 mg/kg eine Überschreitung des Grenzwertes auf, wobei der Sanierungsrichtwert der Niederländischen Liste jedoch nicht erreicht wird.

Die Analysenergebnisse der Flußsedimente ergaben Ni-Gehalte zwischen 1,2 mg/kg und 15,5 mg/kg.

Der Ni-Gehalt im Wasser liegt bei 30 µg/l.

Zink (Zn)

Die Zinkkonzentrationen aller untersuchten Boden- und Aufschüttungsproben schwanken zwischen 38,4 mg/kg (probe 8) und 262,5 mg/kg (Probe 20). Eine Überschreitung des Bodengrenzwertes von 300 mg/kg konnte somit nicht festgestellt werden.

Die Analysenergebnisse der Flußsedimente weisen Zn - Konzentrationen zwischen 31,6 mg/kg (Probe 15) und 224,5 mg/kg (Probe 6) auf. Zum Vergleich: Die Analysenergebnisse des Neckars ergaben Zn-Gehalte im Tonanteil der Sedimente zwischen minimal 310 mg/kg und maximal 2325 mg/kg.

Die Zn-Gehalte der Wasserproben liegen bei 40 µg/l (Probe 4) bzw. <10 µg/l (Probe 10). Ein Wassergrenzwert für Zink (entsprechend der Trinkwasserverordnung) existiert in der Bundesrepublik Deutschland derzeit nicht.

pH-Wert

Als Intensitätsmaß für die Acidität wurde der pH-Wert der verschiedenen Proben ermittelt.

Der pH-Wert des Bodens schwankt zwischen 6,0 (Probe 8) und 8,1 (Probe 18).

Der pH-Wert der Flußsedimente konnte mit minimal pH 7,2, in der Probe 13, und mit maximal pH 7,7, in der Probe 6, bestimmt werden.

Die Wasserproben weisen pH-Werte von 7,8 (Probe 4) bzw. 7,9 (Probe 10) auf.

Diskussion

Das Bild der schwermetallbelasteten Böden ist gekennzeichnet durch die hohen Gehalte des Schwermetalles Quecksilber. Die Konzentrationen im Boden überschreiten den in der BRD geltenden Grenzwert um mehr als das 400-fache und den Sanierungsrichtwert um mehr als das 85-fache.

Die Ursache der aussergewöhnlich hohen Belastungssituation lässt sich zum einen in den geogenen Gehalten der Übertage ausstreichenden, Hg-haltigen Prontschichten (Probe 3) wiederfinden, zum anderen bilden sicherlich atmosphärische Einträge sowie die Verwendung von quecksilberhaltigem Haldenmaterial im Strassenbau, weitere Eintragquellen.

Die im Drainagewasser eines Gartens (Pront) ermittelten Hg-Konzentrationen von 3,1 µg/l deuten daraufhin, dass die Mobilität des Schwermetalles durch die Pufferkapazität des Bodens nicht völlig unterbunden werden kann. Durch nachfolgende Untersuchungen muss daher u.a. geklärt werden, inwieweit geologische und geochemische Faktoren den Grad der Schwermetallmobilität bestimmen.

Die Schwermetallkonzentrationen in den Flußsedimenten sind im wesentlichen ebenfalls durch aussergewöhnlich hohe Hg-Gehalte geprägt.

Literatur

Byrne, A.R. & Kosta, L. 1970, Studies on the distribution and uptake of mercury in the area of the mercury mine at Idrija, Slovenia (Yugoslavia), *Vestnik Slovenskega kemičnega društva*, 17, 5–11, Ljubljana.

Kloke, A. 1985, Richt- und Grenzwerte zum Schutze des Bodens vor Überbelastungen mit Schwermetallen. Bundesforschungsanstalt für Länderkunde und Raumordnung (Hrsg.), 13–14, Bonn.

Kosta, L., Byrne, A.R., Želenko, V., Stegnar, P., Dermelj, V. & Ravnik, V. 1974, Studies on the uptake, distribution and transformations of mercury in living organisms in the Idrija Region and comparative areas. *Vestnik Slovenskega kemičnega društva*, 21, 49–76, Ljubljana.

Müller, G. 1981, Die Schwermetallbelastung des Neckars und seiner Nebenflüsse. *Chemiker Zeitung*, 6, 157–164, Heidelberg.

Scheffer, F. & Schachtschabel, P. 1989, *Lehrbuch der Bodenkunde*. 491 p., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.