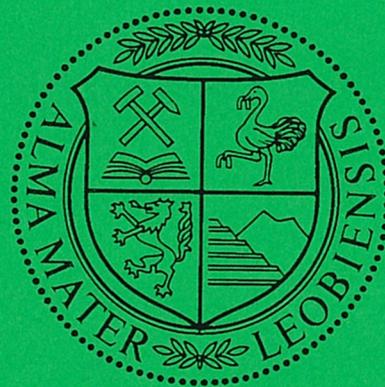


Vereinigung
für
Angewandte Lagerstättenforschung Leoben

Projekt P 03/2002

Schwermetalle in landwirtschaftlich genutzten
Böden im Blahbachtal östlich Oberzeiring

Fritz EBNER, Gert GAISBERGER & Walter PROCHASKA



Department Angewandte Geowissenschaften und Geophysik
Montanuniversität Leoben

Leoben, März 2004

Peter Tunnerstr. 5
A 8700 Leoben
Tel.: ++ 03842-402-6101
e-Mail:
geologie@notes.unileoben.ac.at

Vereinigung für Angewandte Lagerstättenforschung Leoben
Projekt: 03/2002

**Schwermetalle in landwirtschaftlich genutzten Böden im
Blahbachtal östlich Oberzeiring**

Fritz EBNER, Gert GAISBERGER & Walter PROCHASKA

Department Angewandte Geowissenschaften und Geophysik
Montanuniversität Leoben
fritz.ebner@notes.unileoben.ac.at

Inhalt

Zusammenfassung

1. Ausgangslage.....	2
1.1. Einleitung/Zielsetzung.....	2
1.2. Lagerstätten-, bergbau- und hüttenkundlicher Hintergrund des Projektes.....	3
1.3. Geologischer Aufbau und gegenwärtige Landnutzung.....	5
2. Untersuchungen, Daten.....	8
2.1. Geochemische Übersichtskartierung.....	8
2.2. Geochemische Bodentiefenprofile ausgewählter Standorte.....	17
2.3. Schlackenanalytik.....	24
2.4. Geochemische West-Ost-Längsprofile.....	26
2.5. Untersuchungen zur SM-Mobilität.....	29
2.6. Wachstumsversuche auf schlackenreichen Substraten von Oberzeiring – Bioverfügbarkeit umweltrelevanter Elemente.....	34
Diskussion der Ergebnisse.....	36
3.1. Verteilung, Mobilität und Herkunft der SM in den Böden.....	36
3.2. Anwendung/Definition von Grenz- und Schwellenwerten.....	38
3.3. Gefahrenpotential der Böden um Oberzeiring durch SM.....	45
4. Schlussfolgerungen.....	46
5. Kooperationen/Danksagung.....	47
6. Literaturverzeichnis.....	48
BEILAGEN.....	49

Zusammenfassung

Im Bereich des Blahbachtals bei Oberzeiring erfolgte eine methodisch vielseitige Untersuchung der durch historische Bergbau- und Hüttenaktivitäten beeinflussten Böden. Nachdem bei Voruntersuchungen punktuell extrem hohe Schwermetall(SM)-Konzentrationen in den Böden festgestellt wurden, lag das Ziel des Projekts darin das tatsächliche Gefährdungspotential durch SM aus Bergbau- und Hüttenresiduen für Böden in landwirtschaftlich genutzten Gebieten zu quantifizieren.

Die Modellstudie Oberzeiring zeigt, dass eine objektive Beurteilung der Gefährdung durch SM aus Bergbauhalden und Schlackenkörpern intensive interdisziplinäre Untersuchungen voraussetzt. Diese haben neben den ehemaligen Bergbau- und Hüttenaktivitäten, den geologischen Hintergrund, die Entwicklungsgeschichte der Jungsedimente und Bodenbildungen sowie das sich im Kleinbereich ständig ändernde physikochemische Umweltmilieu zu berücksichtigen.

Geochemische Untersuchungen zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Bergbau-/Hüttenresiduen müssen in jedem Fall durch granulometrische und mineralogische Untersuchungen aller am Boden-/Haldenaufbau beteiligten geogenen und technogenen Phasen ergänzt werden. Wesentlich ist, dass Säureaufschlussverfahren (z.B. Königswasser) allein seriöse Grenzwertbeurteilungen nicht zulassen. Dazu sind weitere standortspezifische Parameter (Humus-, Karbonatgehalt, pH-Wert der Bodenlösung, Korngröße) erforderlich. Sequentielle Löseverfahren und Wachstumsversuche sind geeignet, die Mobilität und Bioverfügbarkeit von SM quantitativ zu erfassen.

Für das untersuchte Gebiet ist aufgrund der erfolgten flächigen Ist-Zustandsermittlung und der multi-methodischen Profilbearbeitungen bei einem gleichbleibenden physikochemischen Umweltmilieu ein negativer Einfluss (SM-Belastung) der Bergbau-/Hüttenresiduen auf die landwirtschaftliche Nutzung und in weiterer Folge in der Nahrungskette auf Weidevieh unwahrscheinlich. Ein abschließender Test zur Verifizierung der Modelluntersuchungen auf einer repräsentativen Testfläche wird angeraten.

1. Ausgangslage

1.1. Einleitung/Zielsetzung

Im Raum Oberzeiring treten im Bereich des Blahbachtals großflächige Schlackenablagerungen auf, die aus unterschiedlichen Verarbeitungsperioden des mittelalterlichen Bergbaues stammen. Die Schlacken gehen auf Blei-Silber Schmelzhütten im 13./14. und 16. Jahrhundert und Eisenschmelzwerke des 17. Jahrhunderts zurück. Der ehemalige Standort der Schmelzhütten ist im einzelnen nicht lokalisiert. Östlich von Oberzeiring wurden in landwirtschaftlich genutzten Böden durch orientierende geochemische Bodenanalysen Schwermetall(SM)-Gehalte nachgewiesen, die generell über den Bodennormalgehalten liegen. Sie stehen kausal im Zusammenhang mit der historischen Bergbau- und Hüttentätigkeit.

Das Gefährdungspotential durch SM für Böden/Grundwasser resultiert aus kontaminierten alten Hüttenstandorten, Flugstäuben aus den alten Hüttenanlagen, durch Umlagerung von Schlacken und kontaminierter Bodenschichten durch den Blahbach und Stoffmobilisationen aus den Bergbauhalden und Schlackenablagerungen. Im Bereich des ehemaligen Bergbaues ist auch mit geogenen und anthropogenen Verlagerungen von Hangschuttmaterial (mit \pm Erzkomponenten) in Richtung Talsohle zu rechnen. Weiters erfolgten großräumige Schlackenverfrachtungen, da diese vor allem im 19. Jahrhundert als Straßenbaumaterial verwendet wurden.

Ausschlaggebend für das Projekt war, dass bodengeochemische Untersuchungen zur Quantifizierung der Gehalte an toxischen SM nur von insgesamt 11 Einzelproben aus vier Bodenprofilen vorlagen (SCHERMANN & SCHEDL, 1994):

- Gegenüber dem in der ÖNORM L 1075 festgelegten Richtwert für Blei (100 ppm) für landwirtschaftlich/gärtnerisch genutzte Böden liegen die Bleigehalte durchwegs darüber:
Durchschnitt: 490 – 550 ppm, Spitze 1016 ppm.
- Der in der o.g. Norm angeführte Richtwert für Arsen (20 ppm) wird in einigen Fällen mit Werten von 39 – 87 ppm überschritten.
- Weitere analysierte Schwermetalle zeigen erhöhte Konzentrationen gegenüber den geogenen Bodennormalgehalten:
Zn: 162 – 283 ppm
Cd, Hg: < 1,2 ppm
Sb: 52 – 57 ppm
Cu: 50 – 115 ppm

Alle diese Angaben erlauben lediglich eine erste Orientierung. Informationen über die flächige Verteilung der SM, ihre Bindungsart und daher auch ihre Bio-Verfügbarkeit sind nicht verfügbar. Das Gefahrenpotential für landwirtschaftlich genutzte Böden ist daher nicht abzuschätzen.

Aufbauend auf Detailkartierungen und systematischen geochemischen Bodenuntersuchungen wurde daher im Blahbachtal die SM-Belastung der Böden um die Gemeinde Oberzeiring dokumentiert und das daraus resultierende Gefährdungspotential für landwirtschaftliche Nutzung bewertet.

Das VALL-Projekt ist eine Ergänzung des Projektes „Abfallwirtschaftliche Anforderungen an den Bergbau in der Steiermark für den Übergang zu einer nachhaltigen Stoffflusswirtschaft; Teil II“, das von Joanneum Research/Institut für Umweltgeologie und Ökosystemforschung im Auftrag der Fachabteilung 19-D, Abt. für Abfall- und Stoffflusswirtschaft, durchgeführt wurde. Der VALL-Sachbearbeiter G. Gaisberger war dazu im Jahr 2002 für 2 Monate im Rahmen einer Paraktikantenstelle am o.g. Institut angestellt. Weitere Kooperationen bestanden mit Doz. Dr. R. SAGER (Institut für Lebensmittelsicherheit und Landwirtschaftliche Forschungen/Wien) für die Durchführung der Versuche zur Abklärung der SM-Transfermechanismen Boden/Pflanze und mit Dipl. Ing. G. WALACH (Institut für Geophysik der MU Leoben) zur Kartierung der Schlackenreste in Böden mit geomagnetischen Methoden. Weiters ist der Themenbereich des VALL Projektes Inhalt der Diplomarbeit von G. GAISBERGER an der MU Leoben. Diese enthält Themenbereiche, methodische Ansätze und Diskussionen, die über den eigentlichen Inhalt des VALL Projektes hinausgehen.

Teilbereiche der Untersuchungen wurden bereits auf einer regionalen Enquete sowie zwei internationalen Kongressen präsentiert und in den entsprechenden Kongresspublikationen (Beilage 13, 14) publiziert (GAISBERGER et al., 2003 a, b):

- Arbeitstagung „Abfallwirtschaftliche Anforderungen an den Bergbau i.d. Steiermark“:
Amt Stmk. Landesregierung, Nov. 2002, Graz (Vortrag und Poster G. GAISBERGER)
- SGA-SEG 7th Biennial Meeting Athen, Aug. 2003 (Vortrag G. GAISBERGER; GAISBERGER et al. 2003 a)
- EAG'93, Wien, Okt. 2003 (Posterpräsentation; GAISBERGER et al. 2003 b).

1.2. Lagerstätten-, bergbau- und hüttenkundlicher Hintergrund des Projektes

Die Erzlagerstätte von Oberzeiring gehört dem polymetallischen Erzbezirk Wölzer Tauern (WEBER et al., 1997) an. Sie ist an Marmorzüge gebunden, die in den Wölzer Glimmerschiefern eingelagert sind. Neben einer vorwiegend karbonatischen Eisenvererzung sind auch Magnetit und Hämatit, gang- bis nesterförmiger Baryt und eine reichhaltige stark silberführende sulfidische Erzparagenese vorhanden.

Die Haupterzminerale der polymetallischen Oberzeiringer Vererzungen sind: Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Pyrit neben Kupferglanz, Bornit, Argentit, Fahlerz, Arsenkies, Gutmundit, Chalcostibit, Boulangerit, Cuprit, Magnetit, Hämatit, Bindheimit, Zinkspat, Smithsonit, Digenit, Zinnober und Baryt (SCHERMANN & SCHEDL, 1994; WEBER et al., 1997).

Im Mittelalter war der Raum Oberzeiring bis zum katastrophalen Wassereinbruch in den Bergbau (1361) ein blühendes Bergbau- und Hüttenzentrum, in dessen Mittelpunkt die Silbergewinnung stand. In Maximilianischer Zeit erfolgten mehrere erfolglose Versuche auf Wiedergewältigung des tieferen Grubengebäudes wie auch die Errichtung einer neuen Hüttenanlage, die zur Verhüttung des Fronerzes des Bergrichters von Obersteier und Unterkärnten bestimmt war. Dabei war auch an ein Überschmelzen der alten, allerdings nur mehr geringen Silbergehalt aufweisenden, Schlackenhalde gedacht. 1536 ist eine gewisse Silber- und Goldgewinnung durch Edelmetallverkäufe an die Grazer Münze belegt. In den Jahren 1591 – 1598 wandte man sich verstärkt der Kupfer-Gewinnung zu. 1698 wurde auch eine Hütte zur Eisengewinnung erbaut, die durch Hochwasser allerdings bereits im Jahr 1700 wieder zerstört wurde. Darauf etablierte sich ein neuer Hüttenstandort an der Pöls bei Unterzeiring. Der Höhepunkt des Zeiringer Eisenerzbergbaues war unter

dem Gewerken Franz NEUPER (1832 – 1886). 1886 wurde der Hochofen ausgeblasen und der Bergbau endgültig eingestellt. Im 20. Jahrhundert erfolgte in Oberzeiring um 1960 kurzfristig der Abbau von Baryt.

Die Anzahl der mittelalterlichen Blei-Silber Schmelzhütten wird zwischen 7 und 10 angegeben. Ihr Standort ist unbekannt, allerdings deutet die Benennung der Zeiring als Blahbach ab ihrem Eintritt in den Ortsbereich von Oberzeiring auf eine Position der Schmelzöfen in diesem Bereich. Die Mehrzahl der ehemaligen Hüttenstandorte dürfte sich innerhalb des verbauten Gebietes von Oberzeiring befinden.

Das Ausmaß der Schlackenhalden wurde von APFELBECK (1928) in der Größenordnung von 100.000 m³ geschätzt. Diese wurden bei periodischen Hochwässern, Flussregulierungs- und Fundierungsarbeiten immer wieder aufgeschlossen. Weiters wird berichtet, dass Hüttenschlacken auch als Straßenbaumaterial verwendet wurden. Eine kartenmäßige Darstellung der Schlackenverbreitung liegt bisher nicht vor. POLEGEG (1989) umreißt ihr Verbreitungsgebiet entlang des Blahbaches auf einer Länge von 3 km von der im Westen von Oberzeiring den Blahbach überquerenden Straßenbrücke bis östlich von Oberzeiring, wo die Talsohle terrassenförmig absetzt. Quer zum Bachverlauf schwankt die Breite der Schlackenablagerungen zwischen 50 und 250 m. Bei einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 1 m resultiert daraus ein Schlackenvolumen von 25 000m³, das PROSKE (2002) als sehr hoch angesetzt erscheint.

Zusammenfassend wird dazu festgestellt, dass Schlackenfragmente fast flächendeckend an der Oberfläche und im Talboden vorhanden sind, aufgrund der intensiven geogenen und anthropogenen Umlagerung mit Erdmaterial vermengte Schlackendeponien mit m-Mächtigkeit aber nur auf kleinere Areale beschränkt sind (Beil. 1-3).

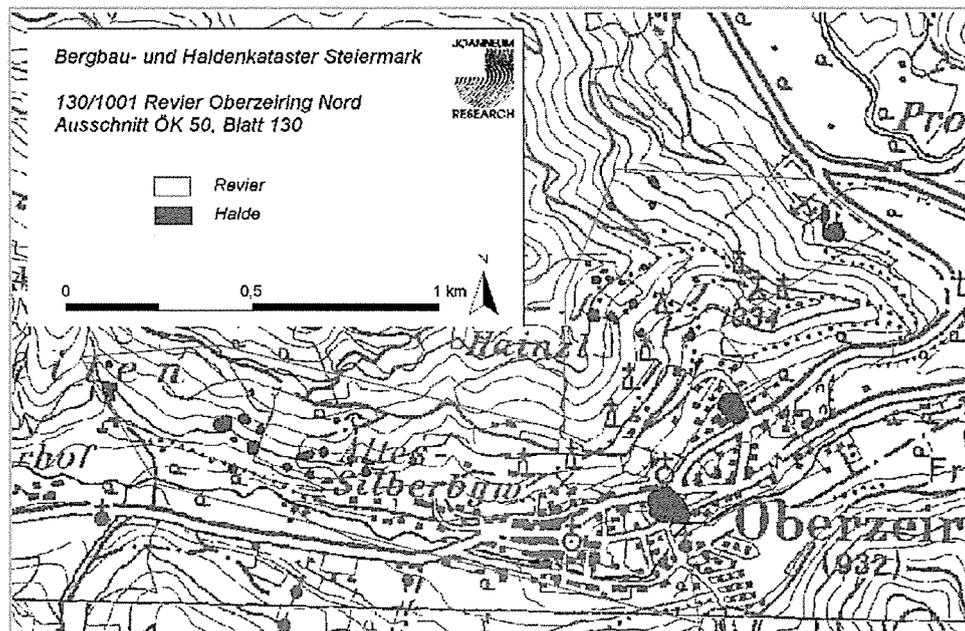


Abb.1: Bergbauhalden in Raum Oberzeiring (PROSKE, 2000).

Die Schlacken stammen aus unterschiedlichen metallurgischen Prozessabläufen, die den Blei-Silber-Schmelzverfahren und untergeordnet auch der Eisengewinnung zuzuordnen sind. SPERL (1989) identifiziert als Haupttypen eisen- und zinkreiche Schlacken mit deutlichem Glasanteil (mit eingebautem Blei). Spurenelement-analytische Untersuchungen liegen nicht vor.

Die Lokalisierung der Bergbauhalden (Abb.1) erfolgte durch PROSKE (2002). Mittelalterliche Haldenkörper sind aufgrund der damaligen Belassung im Grubengebäude bzw. Verstürzung in angefahrene Naturhöhlen relativ gering dimensioniert. Die Halden am Erzberg stammen aus der Zeit des Eisenerzabbaues im 19. Jahrhd. (Volumen ca. 25 000 – 30 000 m³), dazu kommen noch ca. 7 000 m³ infolge des Barytbergbaues vor dem Johannes Erbstollen und weiterer 20 000 – 30 000 m³ im Talboden. Bei den Haldenmaterialien handelt es sich überwiegend um karbonatisches Material mit geringen Sulfidzgehalten. Infolge Pufferung ist daher das daraus resultierende ARD-Potential gering.

1.3. Geologischer Aufbau und gegenwärtige Landnutzung

Die Hanglagen um das Bahnbachtal werden aus Gesteinen des Glimmerschiefer Marmor Komplexes (FRISCH & NEUBAUER, 1889) aufgebaut, die im Rahmen des Ostalpinen Kristallins dem mittelostalpinen Deckenstapel (TOLLMANN, 1977) angehören. Wesentliche Lithologien sind die Wölzer Glimmerschiefer, Kohlenstoff-Biotit-Schiefer und vor allem gebänderte Marmore (Brettsteinmarmor), die entlang des Blahbaches eine grob E-W streichende Antiklinalstruktur formen. Untergeordnet sind Lagen von Amphiboliten und Quarziten sowie Pegmatitgänge/-stöcke eingelagert (THURNER, 1958).

Bruchtektonisch sind die Pöslinie und NNE- bis NW orientierte Bruchstaffeln von Bedeutung. Diese erlaubten während der tertiären Strömungstektonik Fluidzirkulationen, die letztlich zur Oberzeiringer Lagerstätte führten und auch die Lagerstättengeometrie maßgeblich beeinflussen.

Die Alluvialablagerungen entlang des Blahbaches (170 – 250 m breit) bauen sich aus teilweise > 20 m mächtigen Feinsand - Kiesablagerungen auf, die einen ausgezeichneten Aquifer darstellen und im Hangenden nur unzureichend von tonig/lehmigen Deckschichten abgedeckt sind. Das Grundwasser wird gegenwärtig weder genutzt noch sind zukünftige Nutzungen geplant. Die Ortswasserversorgung von Oberzeiring wird von Quellen außerhalb des Bergbaueinflussgebietes gespeist.

Der Blahbach und damit verbunden der seichtliegende Grundwasserspiegel senkt sich stetig ab. Das Ufer des Blahbaches ist im Ortskern zementiert, sonst mit Flussbausteinen ausgelegt.

Der Bergwasserspiegel in den Bergbauen liegt ca. 20 m unter dem Talgrundwasserspiegel. Berg- und Talgrundwasser kommunizieren nicht; das Bergwasser entwässert in einem Karstsystem unter dem Talboden in Richtung Murtal. Quellaustritte aus dem Bergbaubereich sind nur untergeordnet bekannt (z.B. aus dem Westfeld 50 m NE Gehöft Moschitz, W Oberzeiring).

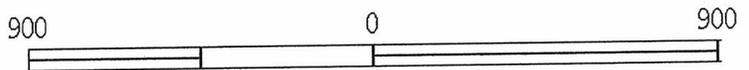
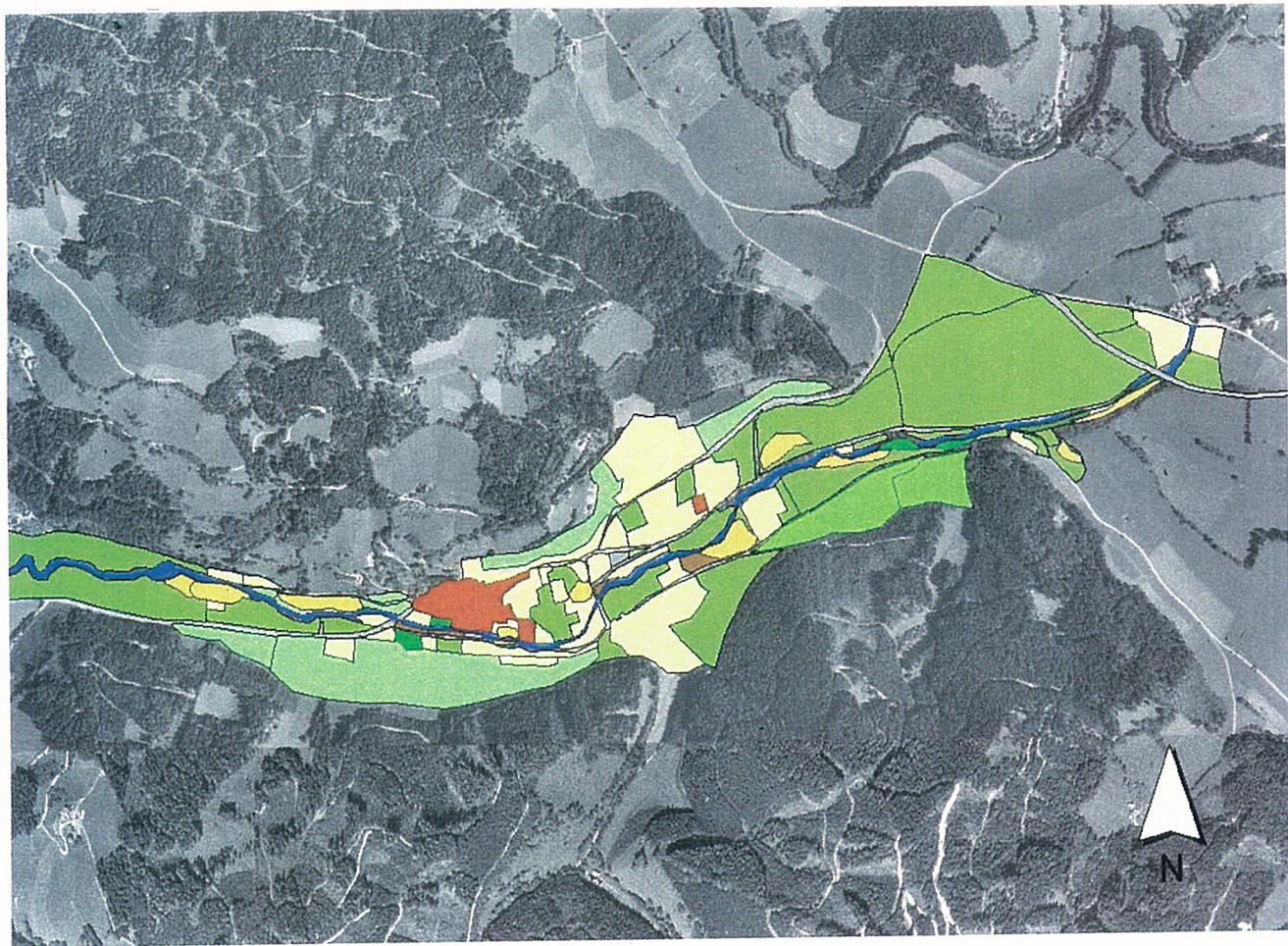
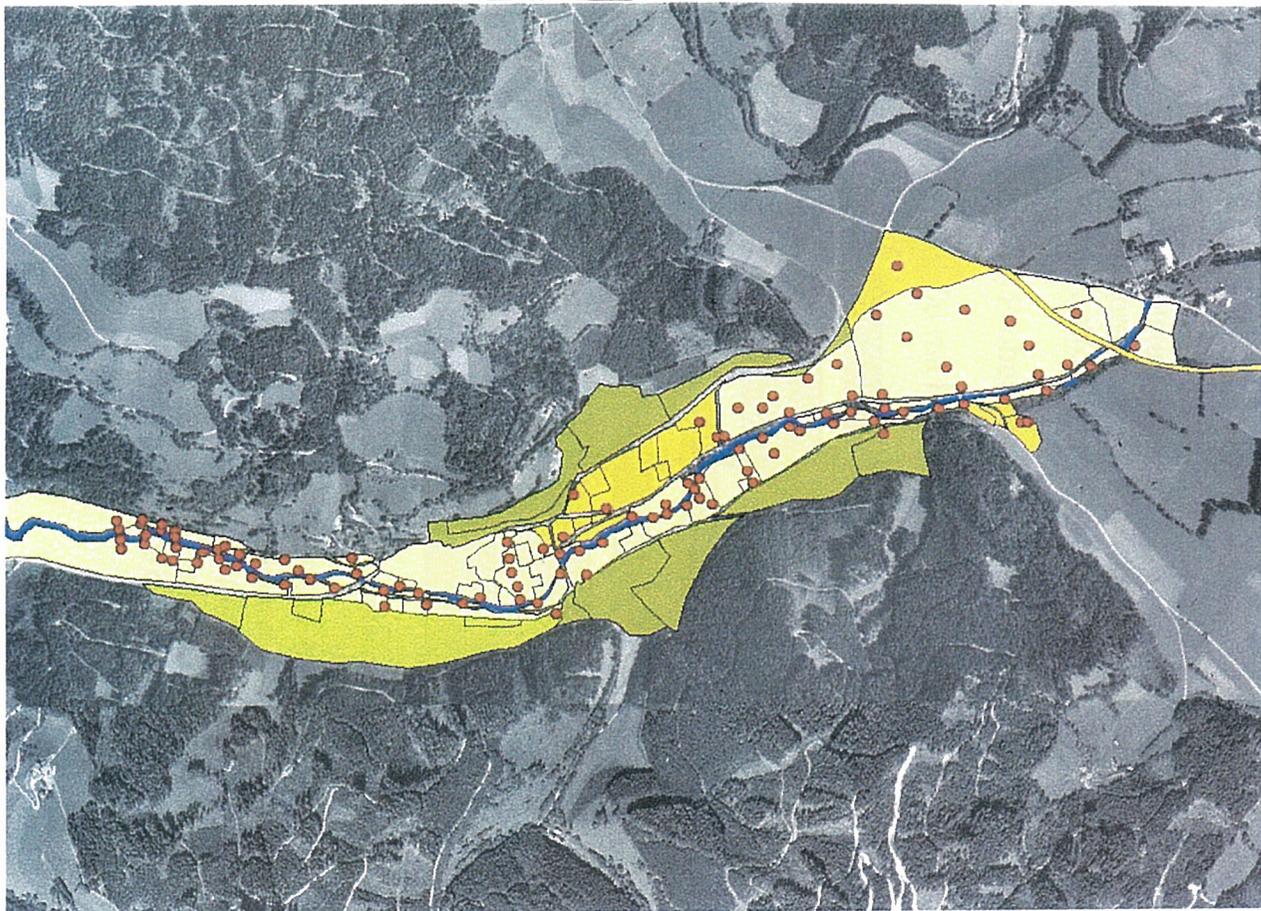


Abb.2: Das Nutzungsgefüge im Talbereich des Blahbaches um Oberzering (GIS Stmk.).



LEGENDE

● Bodenprobenstandorte

Morphologie

□ Überschwemmungsbereich

■ Erhöhung - Geländestufen

■ Hang oder Schwemmfächer

■ Außerhalb d. Schwemmbereichs

∩ Blahbach

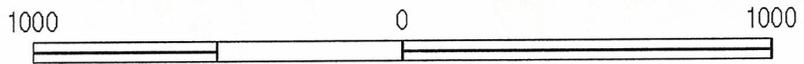


Abb. 3: Die Lokationen für die geochemische Übersichtsbeprobung konzentrieren sich auf die Bereiche der Talau.

Im Bereich des ehemaligen Bergbau- und Hüttengebietes bestehen unterschiedliche Nutzungen. Die Bereiche um die ehemaligen Bergbaue sind überwiegend als Weideflächen und zum Teil forstwirtschaftlich genutzt. Im Süden wird das Bergbauggebiet intensiv als Bauland genutzt. Zusätzlich treten im Ortsbereich auch Gemüsegärten auf. Der Bereich südlich des Blahbaches besitzt bei einer lockeren Verbauungsstruktur gleich wie das Gebiet östlich von Oberzeiring, hochwertige landwirtschaftliche Nutz- und Ertragsflächen (Abb. 2).

2. Untersuchungen, Daten

2.1. Geochemische Übersichtskartierung

Grundvorstellung für die geochemische Übersichtskartierung war, dass sich Schlackendeponien (Beil. 1 – 3) und Bergbauhaldenreste (Abb. 1) aufgrund der für Bodenkontaminationen maßgeblichen SM-Indezelemente Pb, Zn und Cu abheben. Die Auswahl der 110 Probenpunkte für die geochemische Kartierung erfolgte auf Basis einer geologisch/morphologischen Kartierung (Maßstab 1: 5000) und Berücksichtigung des Nutzungsgefüges (Abb. 2, 3).

Untersuchungsmethodik (Abb. 4):

Position der Bodenproben: unterer Bereich (10 – 25 cm Tiefe) des Oberbodens

Probenmenge: 0,5 – 1 kg

Beprobungsgerät: Edelstahl-Handbohrer (Fa. Pürkhauer)

Dokumentation: Beschreibung Probenlokaliät und Digitalfoto

Probenvorbereitung: 3 Wochen Lufttrocknung, mechanische Mörseraufbereitung, Probenteilung

Aufschluss von 0,5 g Probenmaterial < 2 mm mit HNO₃; Dauer des Säureauszuges ca. 30 sec.

Analyse auf Pb, Zn, Cu mit Flammen Atom-Absorptions Spetrometer (Perkin Elmer 5100)

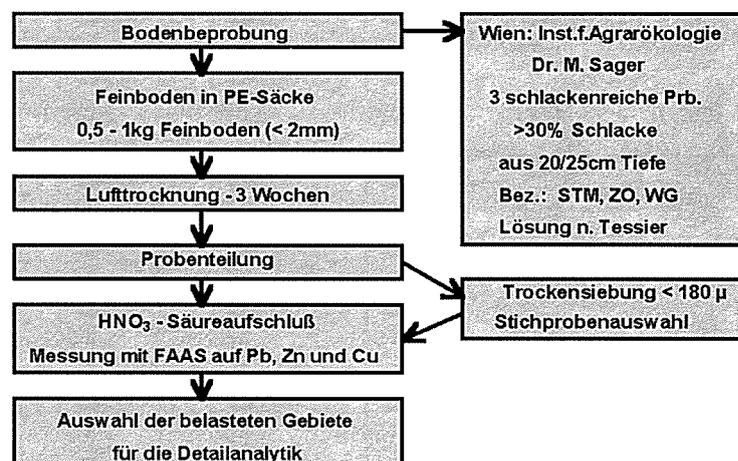


Abb. 4: Methodik der durchgeführten Probenuntersuchung für die geochemische Übersichtskartierung.

Die Probenahme, Aufbereitung/Aufschluss der Proben und geochemische Analytik wird bei GAISBERGER (2004) im Detail beschrieben, eine Übersicht dazu gibt Abb. 4.

Die Problematik der Probenaufschlüsse (Vollaufschluss, Säureauszug, schwach wirkende Auszüge) wird bei GAISBERGER (2004) ebenso dargestellt wie die erfolgte Laborkontrolle und Vergleiche der Analyseergebnisse bei unterschiedlichen Probengrößen (> 2 mm; <

180 µm). Dies ist vor allem aus Gründen der Vergleichbarkeit der Bodenanalysen mit jenen der Streamsedimente (Österr. Geochemieatlas; THALMANN et al., 1989) wichtig. Weiters wurden Methodenvergleiche zu ICP-Analysen von Proben angestellt, die mit Königswasser aufgeschlossen wurden.

Alle Daten der geochemischen Übersichtskartierung, der methodischen Vergleichsuntersuchungen und vereinzelte Standortbemerkungen sind den Beilagen 4 - 5 zu entnehmen. Die Rohdaten für die Elemente Pb, Zn und Cu der Übersichtskartierung sind in Abb.5 dargestellt.

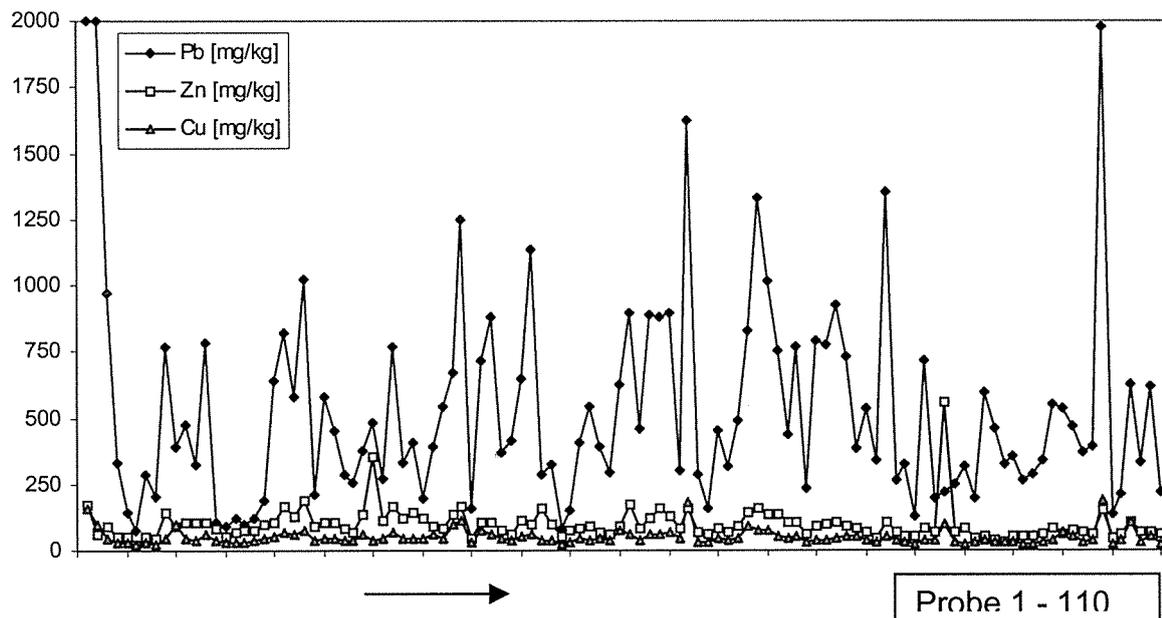


Abb.5: Ergebnisse der AAS Analytik auf Pb, Zn und Cu der geochemischen Übersichtskartierung.

Zum Ziel einer objektiven Bewertung und Visualisierung wurden die Rohdaten der 110 Proben mittels univariater Statistik (Tab. 1) behandelt und in Boxplots (Abb. 6) dargestellt:

Tab. 1: Univariate statistische Datenauswertung mittels Boxplot für Pb, Zn und Cu

Bodenproben, 10 - 25 cm Fraktion < 2mm	Pb	ln (Pb)	Zn	ln (Zn)	Cu	ln (Cu)	
	[mg/kg]		[mg/kg]		[mg/kg]		
Extremwert	7261	8,890	553	6,315	185	5,220	
Ausreißer	5409	8,596	553	6,315	177	5,176	
Inneres Maximum	1981	7,591	356	5,875	158	5,063	
Oberes Quartil [75%]	666	6,501	108	4,682	53	3,970	
Median	396	5,979	83	4,419	41	3,714	
Unteres Quartil [25 %]	262	5,568	63	4,143	32	3,466	
Inneres Minimum	75	4,317	22	3,091	19	2,944	
(o.Quart. - u.Quart.) / 2	202	5,308	23	3,135	11	2,398	
LN-Normal- verteilung	Mittelwert	400	5,991	83	4,419	41	3,714
Standardabweichung	275	5,617	34	3,526	43	3,761	
Schiefe	-0,23		0,28		0,27		

Zur räumlichen Visualisierung der geochemischen Übersichtskartierung auf Pb, Zn und Cu wurden die Boxplot-Daten schließlich auf Orthofotos dargestellt (Abb.7-9).

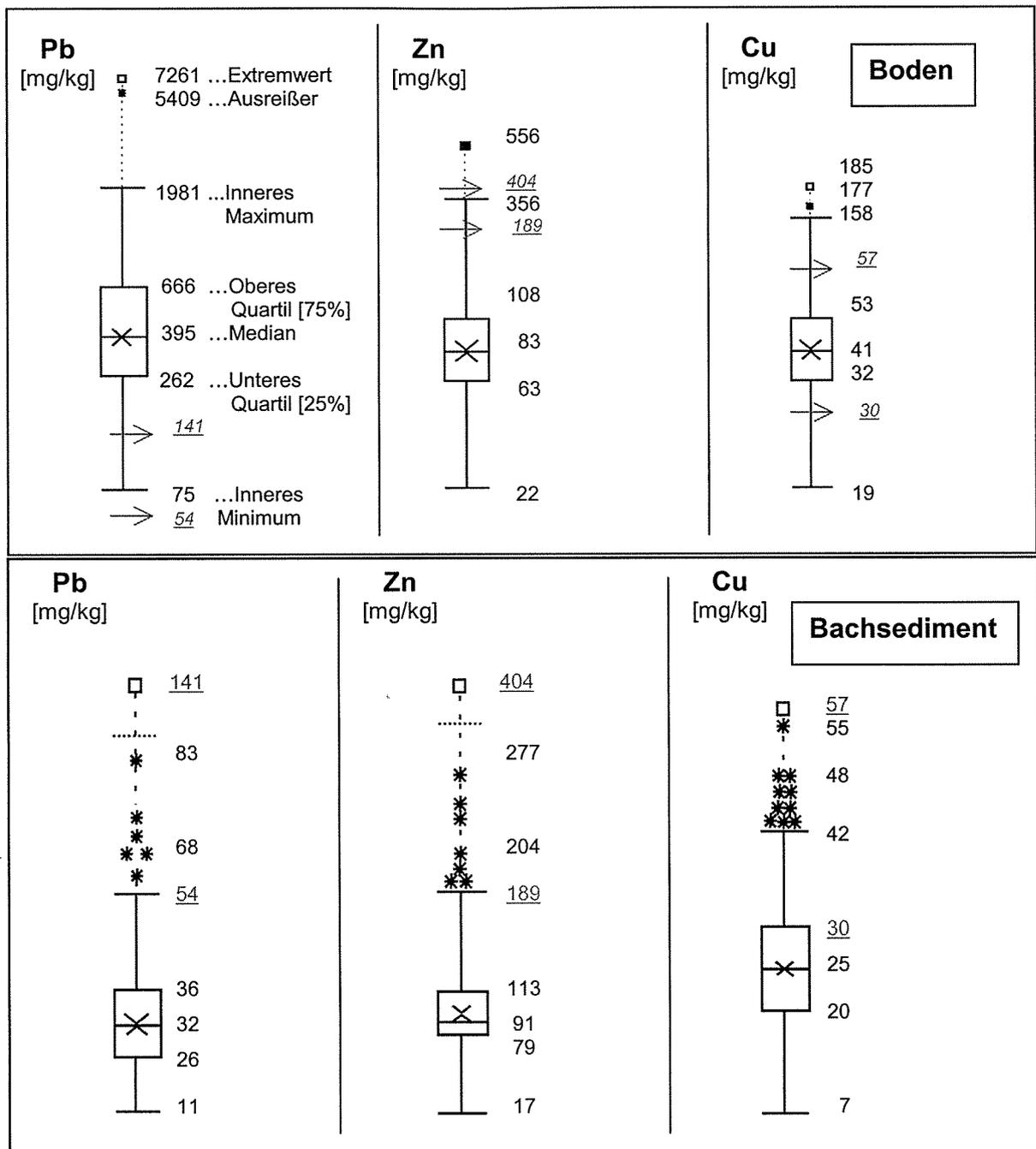


Abb. 6: Boxplot-Darstellungen der Werte für Pb, Zn und Cu für die Bodenproben der geochemischen Übersichtskartierung des Blahbachtals (oben) und der regionalen Bachsedimente (unten). Letztere repräsentieren den geogenen Hintergrund.

Die Datensätze von 280 Streamsedimentproben < 180 µm der Region Oberzeiring (aus THALMANN et al., 1989) zeigen unter Zugrundlegung der hydrologischen Einzugsgebiete im Vergleich mit den Bodengeochemie-Datensätzen des Blahbachtals, dass die Böden um Oberzeiring speziell bei Blei Gehalte aufweisen, die signifikant über dem geogenen Hintergrund liegen (Abb. 7, 10). Selbst bei der Betrachtung des Pb-Extremwertes für Streamsedimente (141 mg/kg) liegen 75 % der aus den Bodenproben ermittelten Pb-Gehalte darüber. Die Unterschiede bei den Zn- und Cu-Gehalten sind geringer (Abb. 7 - 10).

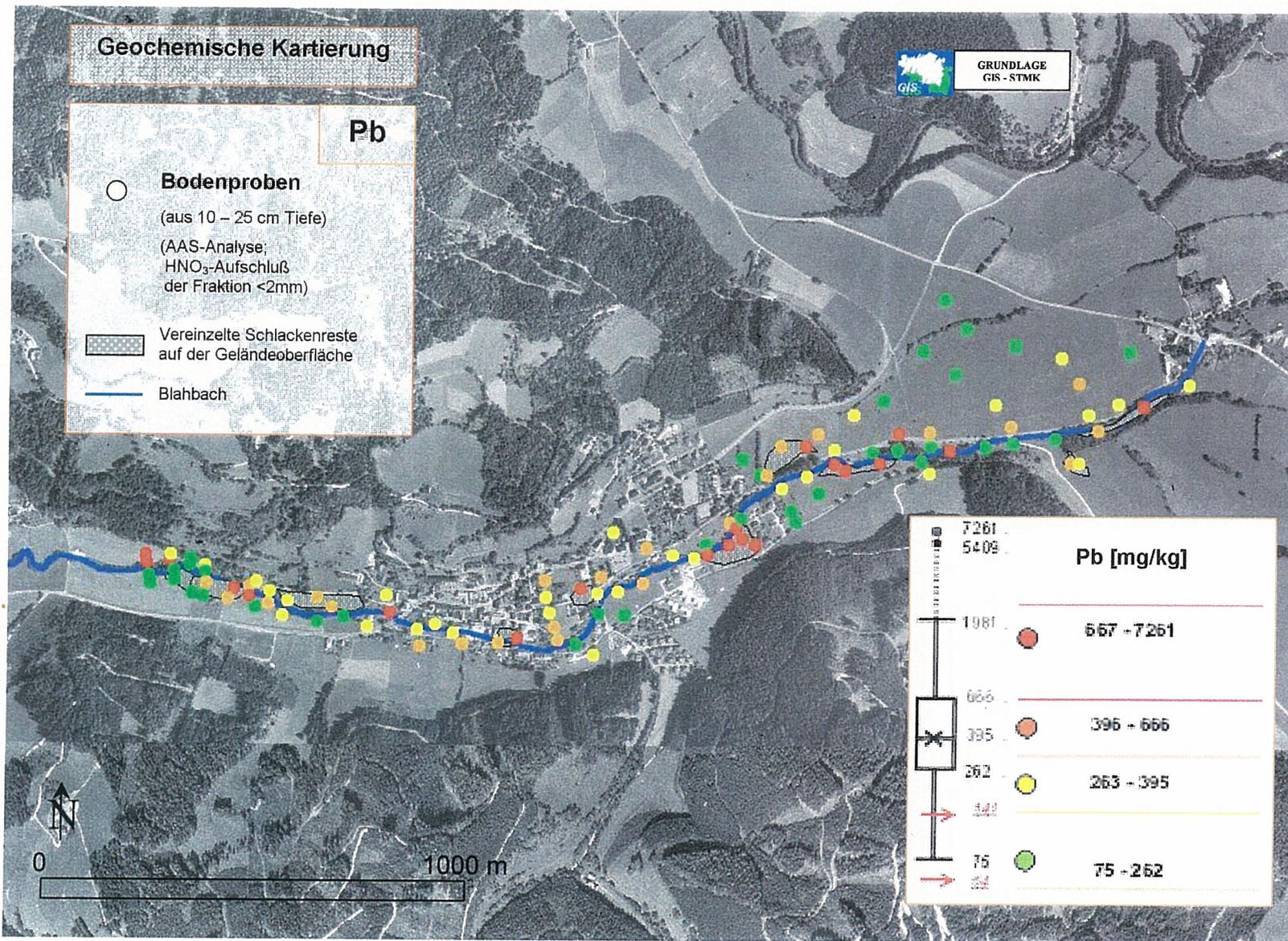


Abb.7: Darstellung der Pb-Gehalte der geochemischen Übersichtskartierung.

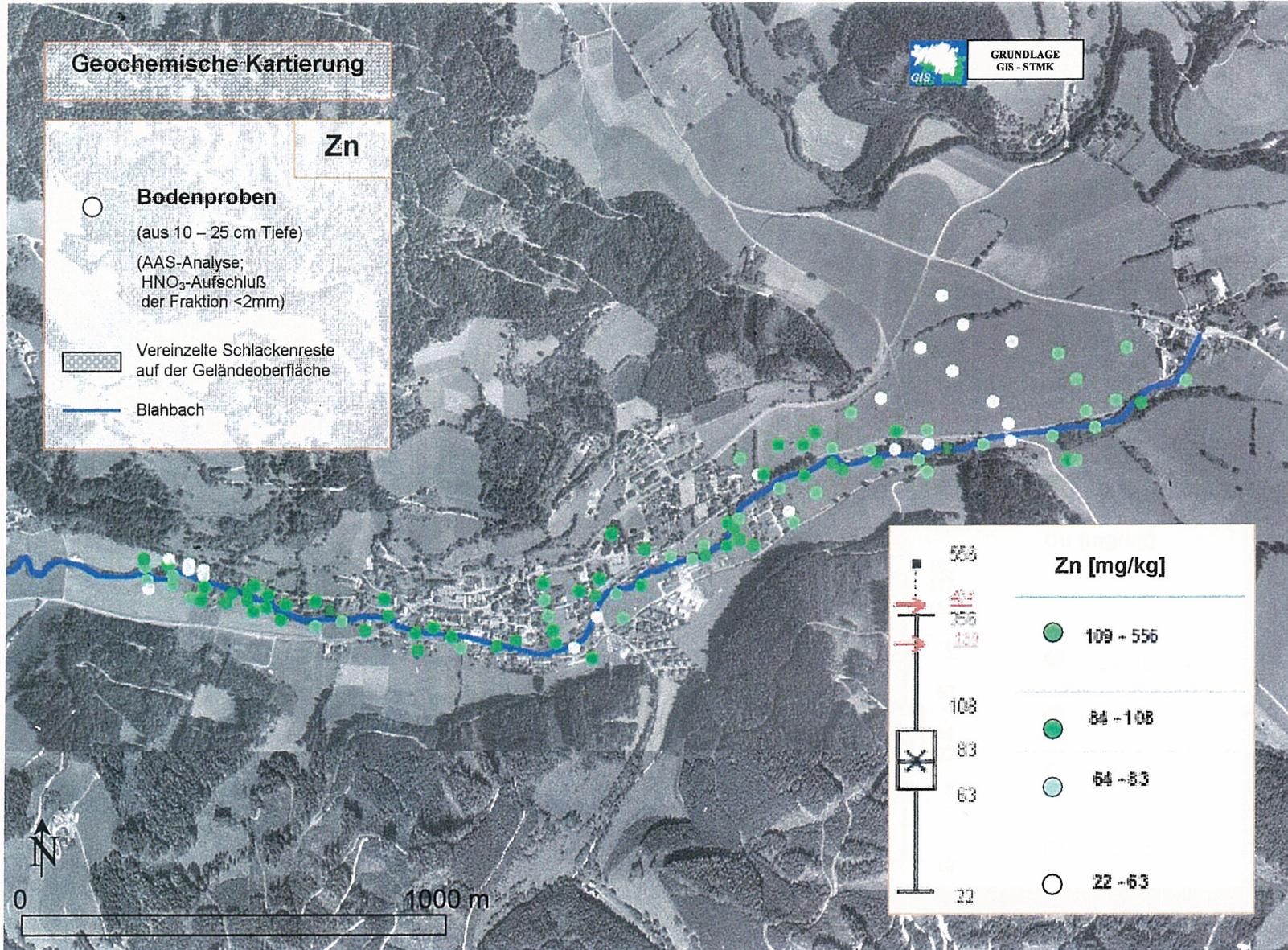


Abb.8: Darstellung der Zn-Gehalte der geochemischen Übersichtskartierung.

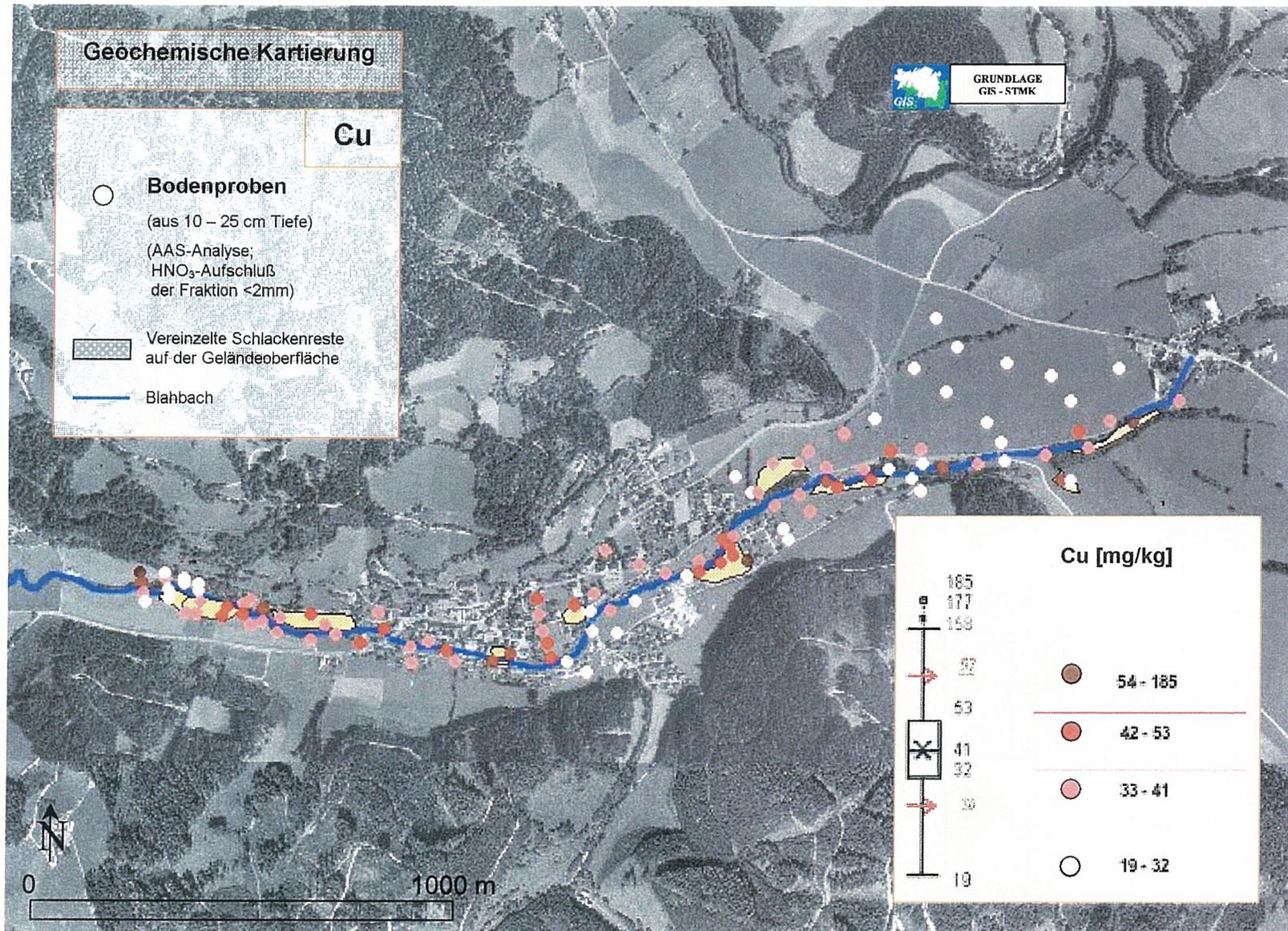
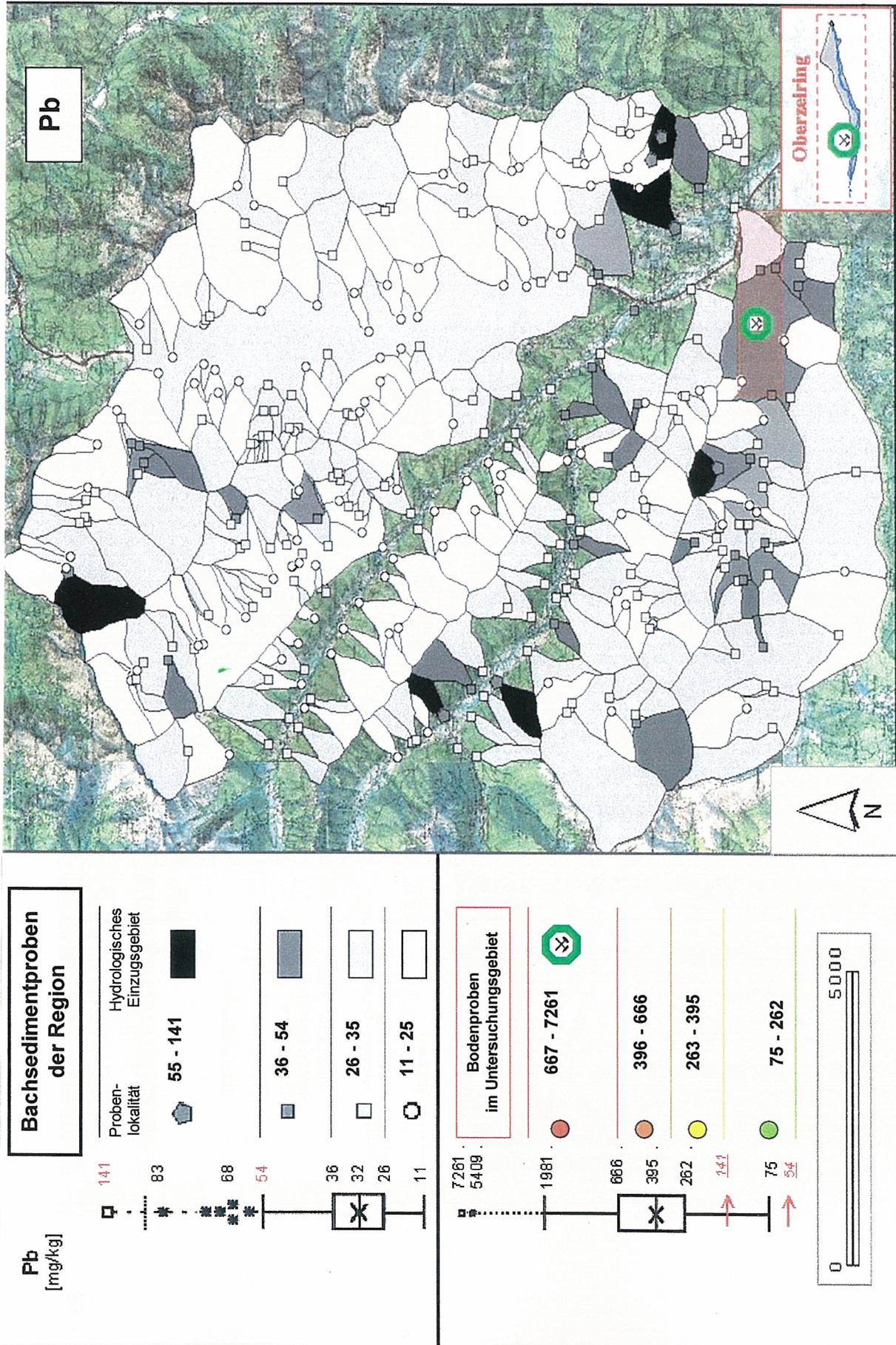


Abb. 9: Darstellung der Cu-Gehalte der geochemischen Übersichtskartierung

Abb.10: Gegenüberstellung der Pb-Gehalte des geogenen Hintergrunds (ermittelt aus Streamsedimenten < 180 µm unter Berücksichtigung der hydrologischen Einzugsgebiete) und der Boden Pb-Gehalte im Blahbachtal.



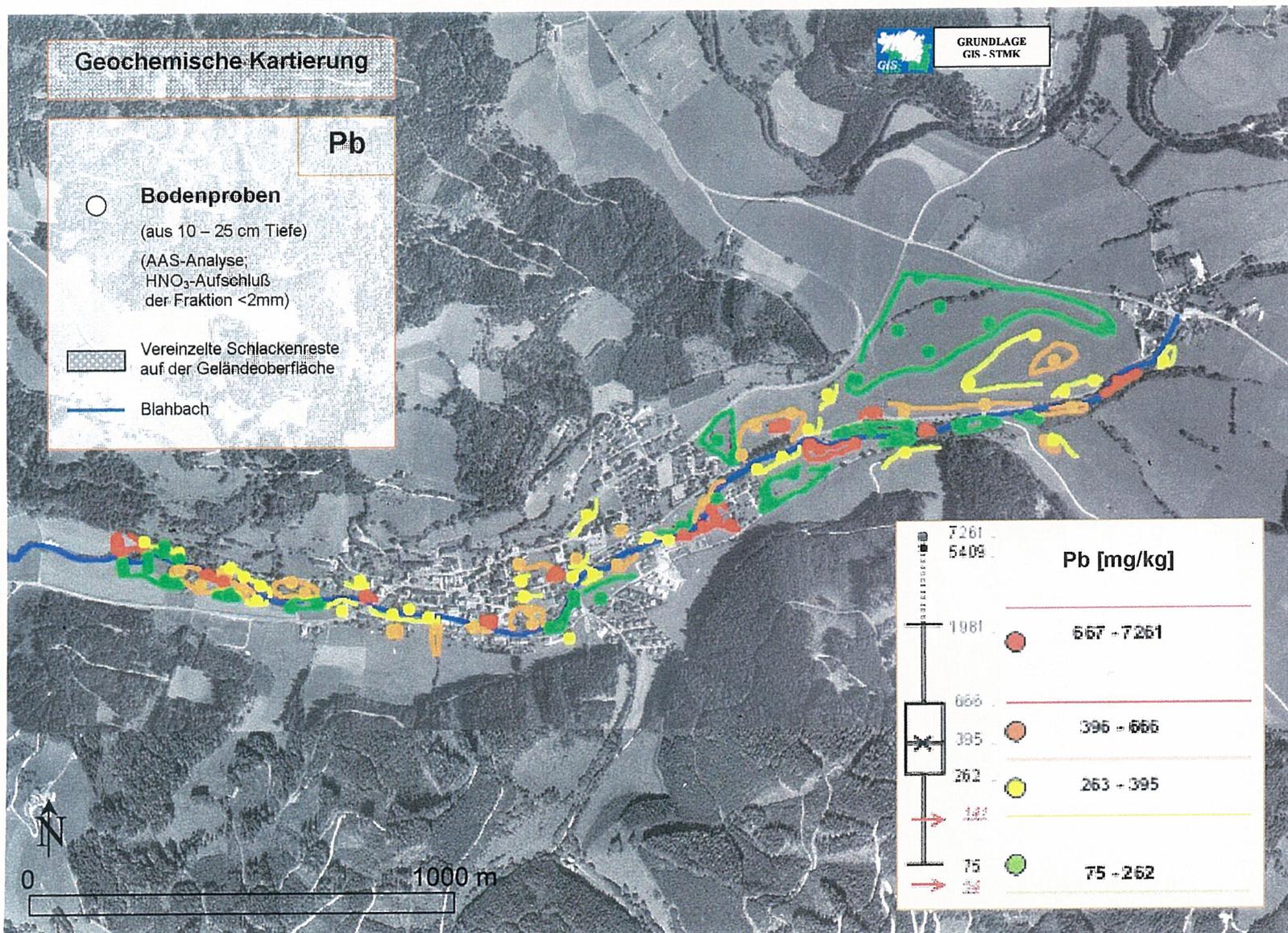
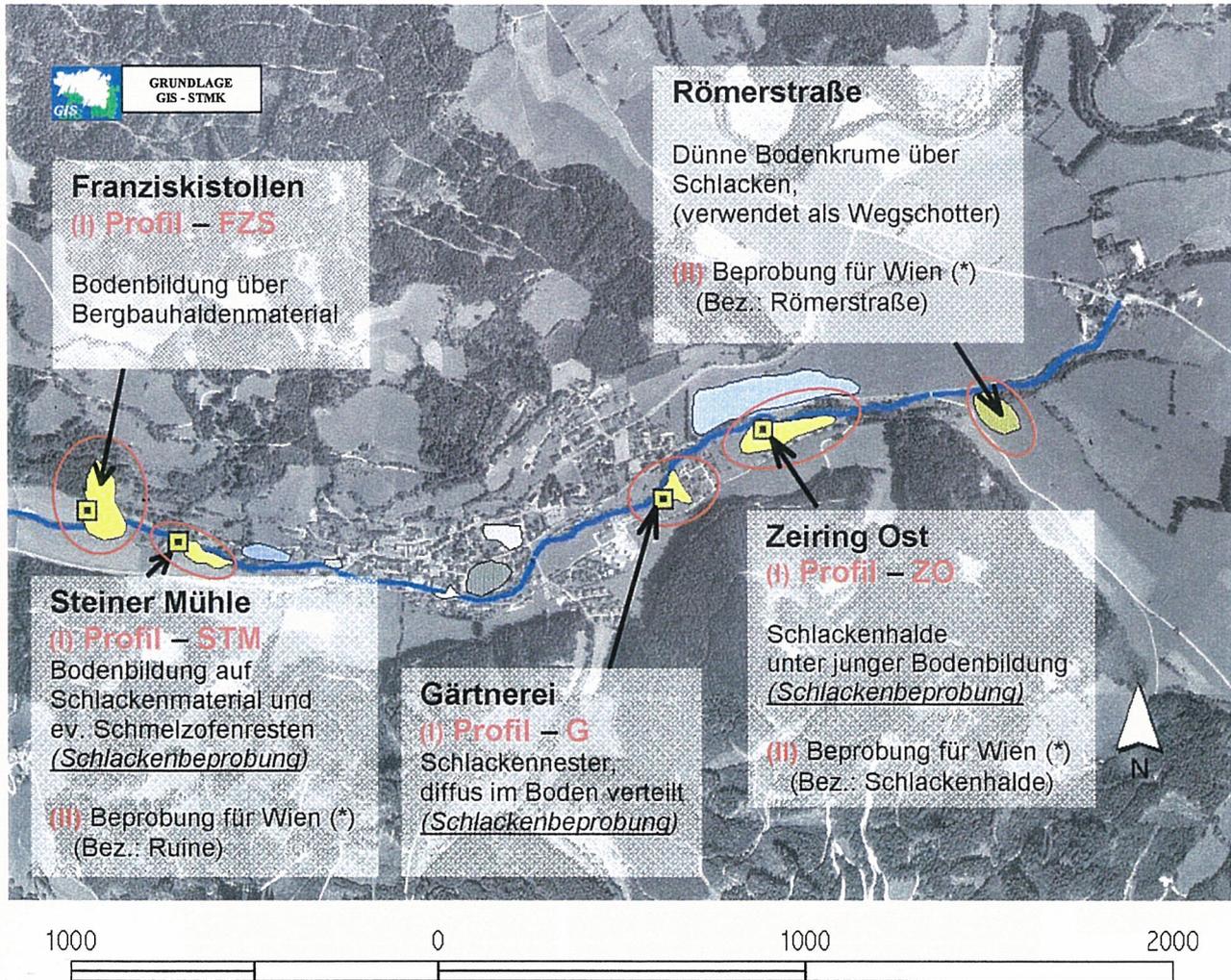


Abb. 11: Verdachtsflächen erhöhter Boden SM-Gehalte im Blahbachtal, abgeleitet aus den Pb-Gehalten der Übersichtskartierung.

Abb. 12: Positionen von Standorten an denen geochemische Tiefensondierungen durchgeführt wurden.



Die Detailuntersuchungen inkludieren (I) Bodenprobenanalytik entlang von Bodenprofilen und (II) Mobilitäts- und Bioverfügbarkeituntersuchungen (*)

Der Vergleich der Daten zeigt, dass anthropogene Kontaminationen in den Böden am besten durch das Element Pb indiziert werden. Abb. 11 weist auf dieser Basis Bereiche erhöhter SM-Gehalte in den Böden aus. Diese sind:

- über dem Haldenbereich vor dem Franziski Unterbaustollen,
- Flächen in deren Umfeld Häufungen von Schlackenresten auftreten. Sie sind aus den rot umrandeten Bereichen des Isolinenplanes (Abb. 11) ersichtlich.

2.2. Geochemische Bodentiefenprofile ausgewählter Standorte

Auf Basis der Pb-Gehalte wurden einige Verdachtsflächen anthropogener SM-Kontaminationen für Boden-Sondierungen bis 80 cm Tiefe ausgewählt. Entlang dieser Profile wurde die Verteilung der SM untersucht.

Lage der Profile von W nach E (Abb. 12):

FZS Franziskistollen

STM Steinerhmühle

G Gärtnerei

ZO Zeiring Ost

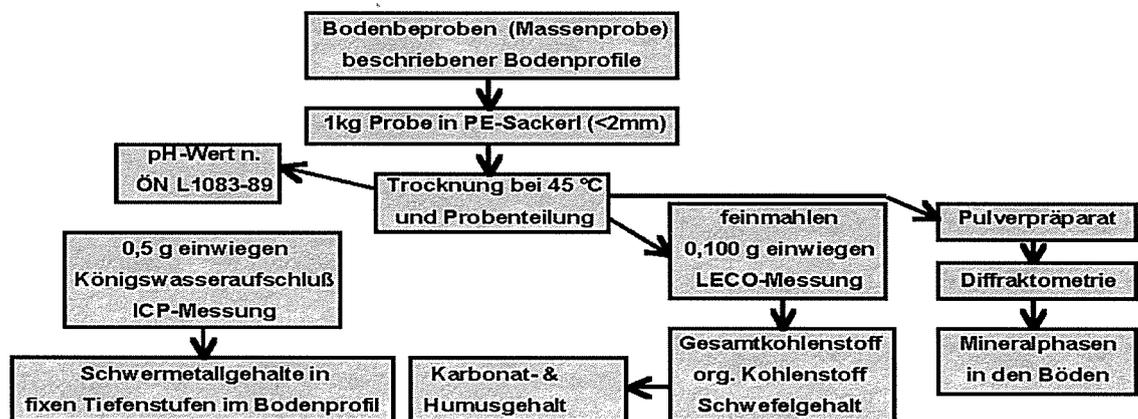


Abb.13: Untersuchungsmethodik in den Boden-Tiefenprofilen

Untersuchungsmethodik

Detailbeschreibung der Untersuchungsmethodik: GAISBERGER (2004):

Probenmenge: 0,5 kg

Beprobungsgerät: Edelstahlspaten

Dokumentation: Beschreibung der Probenlokalität und Digitalfoto

Probenvorbereitung: 3 Wochen Lufttrocknung, Absieben auf < 2 mm, Probenteilung

Auflösung: Königswasser; Probenverdünnungen 10-, 100- und 1000-fach.

Analyse auf 27 Elemente mit ICP-OES (Perkin Elmer 3000 XL)

Mineralphasenanalytik Fraktion < 2 mm, Pulverpräparate: Philips Röntgen-Diffraktometer

C/S-Analytik: LECO (CS-300)

pH-Wertbestimmung des Bodens: nach ÖNORM L 1083-89

Korngrößenanalytik: kombiniert aus Nasssiebung und Lumosedanalyse

Tab.3: Verteilung der Proben über die Tiefenstufen (in Zentimetern)

Stufe	Tiefenstufen für die Profile FZS, STM u. G	Tiefenstufen für Profil ZO	Schlackenproben
1	0 – 5	0 – 5	
2	5 – 10	5 – 10	
3	10 – 20	10 – 15/20	
4	20 – 40	15/20 – 65 (>80% Schlacke)	STM, G, ZOo
5	40 – 50	65 – 80	ZOu
6	50 – 70	-	
7	70 – 80	-	

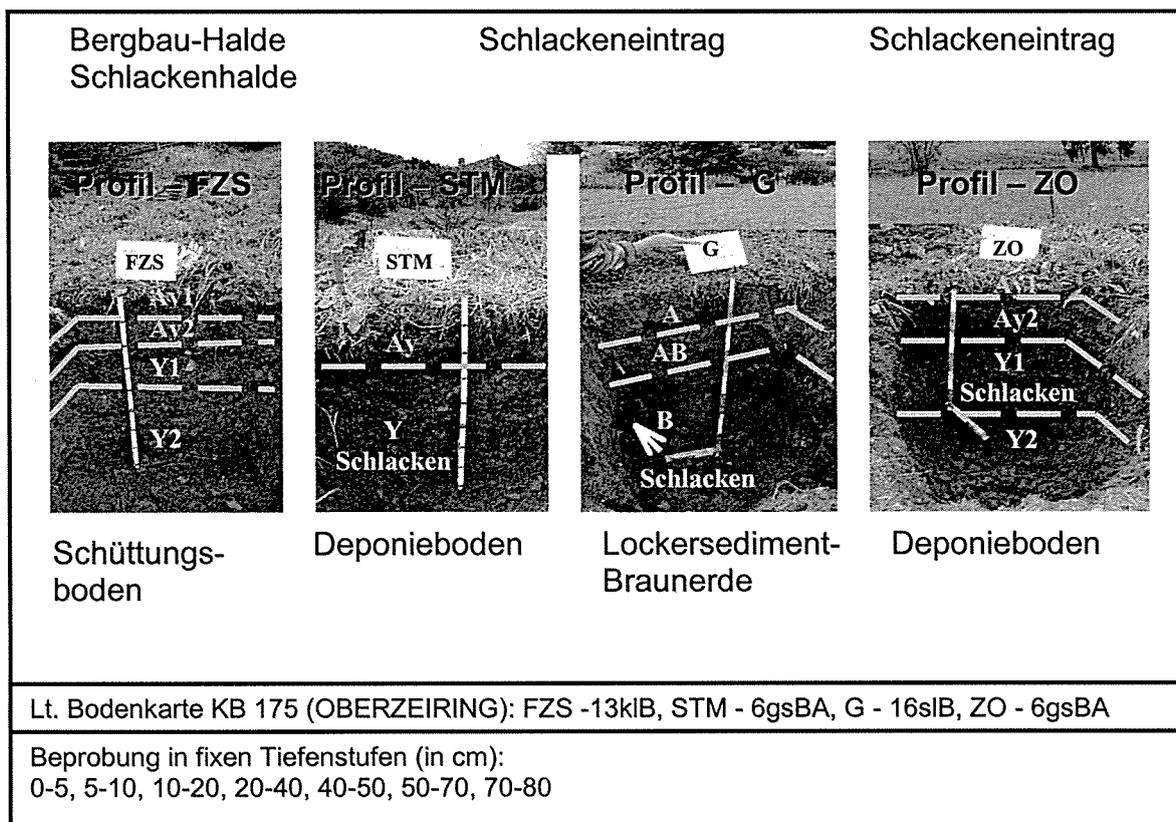


Abb.14: Bodenprofile der vier im Detail untersuchten Standorte.

Die Ergebnisse der auf 27 Elemente erweiterten geochemischen Analytik (ICP) der Bodenprofile sind auf Beilage 6 und 7 dokumentiert.

Profilbeschreibungen:**Franziski-Stollen (FZS)**

Schüttungsboden über Bergbauhalde: Nach Bodenkarte KB 175: 13kIB

Profil:

Der kalkhältige Schüttungsboden ist in 2 humose sandig-schluffreiche Ay-Horizonte (5-10cm: Vermischung mit groben Gesteinsfragmenten) und einem geschütteten Y-Horizont mit groben Gesteinsblöcken (Bergbauhaldenmaterial) unterteilt. Der mit Y1-gekennzeichnete Bereich ist tonreicher und rötlich gefärbt (Göthit im Verwitterungshorizont).

Ph-Wert: 7,6

Probe	Tiefenstufe	C ges	C org	Humus	C karbonat.	S ges	Cges/Sges
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	
FZS 1	0-5 cm	9.2	6.4	11	23.8	0.10	93
FZS 2	10-20 cm	6.9	3.9	7	24.8	0.07	97

Bodenmineralogie:

Röntgendiffraktogramme der Probe FSZ 2 (5-10cm Tiefe) zeigen ausgeprägte Peaks für Minerale des Ausgangsgesteins:

Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat, Calcit, Dolomit, Amphibole, Muskovit.

Verwitterungsprodukte: Kaolinit, Illit, Chlorit, Göthit und Hämatit. Im stärker verwitterten Y1-Horizont ist mit einem größeren Tongehalt bzw. Fe-Oxid/Hydroxid-Gehalt zu rechnen.

Der Boden und seine SM-Gehalte sind signifikant durch Haldenreste des Bergbaus beeinflusst. Die Tiefenverteilung umweltrelevanter SM (Pb, Sb, As, Cu, Zn) zeigt Tab. 4. Ag – Bi zeigen ähnliche Verteilungstrends.

Tab. 4: Tiefenprofil FSZ : umweltrelevante SM (Pb, Sb, As, Cu, Zn).

Einheit	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Teufe/cm	0-5	5-10	10-20	20-40	40-50	50-70	70-80
Pb	3545	5483	5608	12883	1640	555	888
Sb	520	350	733	1828	266	86	262
As	471	404	430	879	313	286	251
Cu	195	265	240	378	124	68	195
Zn	384	330	426	935	212	227	368
Ag	10	11	12	16	9	9	21
Cd	2	2	2	4	1	1	2
Ca	68002	81752	91252	176252	78459	47959	39609
Fe	47960	42510	65360	92860	43710	51860	51360
Mn	2425	2217	2685	5745	1405	1407	1144
Mo	2	1	2	5	1	1	1
B	37	30	44	61	27	32	34
Bi	7	5	8	11	4	3	10

Steinermühle (STM)

Deponieboden mit Schlackeneintrag: Nach Bodenkarte KB 175: 6gsBA

Profil:

2-schichtiger Aufbau mit einem sehr dunkel (humusreich, auch Holzkohlereste) gefärbten sehr schluffreichen Ay-Horizont mit nahezu keinem Grobanteil außer gerundeten Schlacken.

Der geschüttete Y-Horizont enthält kaum Humus. Er enthält abschnittsweise sehr große Schlackenstücke. Der Ay-Horizont stand offensichtlich sehr lange unter Einfluß von fließendem Wasser und fiel nachträglich trocken (Ruine Steinermühle und ev. ehemaliger Schmelzofen in unmittelbarer Nähe).

Ph-Wert: 6,1 – 6,3

Probe	Tiefenstufe	C ges	C org	Humus	C karbonat.	S ges	Cges/Sges
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	
STM 1	0-5 cm	6.0	5.9	10	1.1	0.06	96
STM 2	5-10 cm	5.2	5.1	9	0.8	0.09	56
STM 4	20-40 cm	1.8	1.7	3	1.0	0.03	55

Bodenmineralogie:

Neben Mineralen des Ausgangsgesteins (Quarz, Feldspäte, Glimmer v.a. Muscovit) Verwitterungsminerale (Tonfraktion): Illit, Kaolinit und Chlorit. Anreicherung der Verwitterungsminerale ähnlich wie in FSZ. Der Karbonatmineralanteil ist wesentlich geringer.

Die SM-Verteilung ist stark von Schlackenmaterial im Boden beeinflusst. Cd - Mn zeigen ähnliche Verteilungstrends (Tab. 5).

Tab. 5: Tiefenprofil STM: umweltrelevante SM (Pb, Sb, As, Cu, Zn).

Einheit	mg/kg						
Teufe/cm	0-5	5-10	10-20	20-40	40-50	50-70	70-80
As	35	37	35	70	170	183	144
Sb	26	15	38	58	173	223	173
Pb	666	546	596	1436	3998	5333	4693
Cu	125	110	275	245	565	775	815
Zn	295	234	252	392	620	815	745
Cd	0,4	0,3	0,4	0,4	1	1	1
Ag	3	12	1	3	7	16	9
Bi	2	3	4	7	6	4	11
W	3	2	4	4	4	6	10
Fe	28310	24160	19110	29860	36460	28260	36460
Mn	684	574	634	734	1104	1284	1264

Gärtnerei (G)*Lockersediment-Braunerde mit Schlackeneintrag: Nach Bodenkarte KB 175: 16s/B**Profil:*

Kolluviale Lockersediment-Braunerde mit technogenem Material mit A-, AB- und B-Horizont, wobei der Humusgehalt bis in den B-Horizont hineinreicht. Der Boden enthält vor allem in den tieferen Abschnitten Nester mit gerundeten Schlacken; die Korngrößen liegen im tonig-sandigen Bereich.

Probe	Tiefenstufe	C ges	C org	Humus	C karbonat.	S ges	Cges/Sges
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	
G 1	0-5 cm	4.0	3.9	7	1.1	0.05	86
G 3	10-20 cm	3.1	3.0	5	0.7	0.04	76

Ph-Wert: 6,2 – 6,3*Bodenmineralogie:*

Zusätzlich zum Mineralbestand der anderen Tiefenprofile findet sich auch Vermiculit als Verwitterungsmineral.

Tab. 6: Tiefenprofil G: Ergebnisse der ICP-Spurenelementanalytik

Einheit	mg/kg						
Teufe/cm	0-5	5-10	10-20	20-40	40-50	50-70	70-80
As	3	12	14	11	13	12	6
Sb	34	51	61	57	85	55	5
Pb	124	660	720	783	950	690	68
Cu	24	51	62	59	95	56	19
Zn	139	173	253	286	260	242	98
Cd	0,1	0,5	0,5	0,6	1	1	0
Ag	0	1	2	1	2	1	0
Ni	27	29	35	28	35	32	32
V	53	56	61	55	62	57	53
Ti	812	689	751	766	938	723	846
Bi	3,8	4,2	4,0	3,7	4,2	4,0	4,2
Na	63	86	76	84	82	85	59
Fe	39060	38610	41610	30760	30760	37410	45960
Cr	22	26	33	32	33	29	26
Mn	592	784	824	819	754	694	594
Mg	8215	9515	10215	9865	10171	9321	8021
Ca	2547	6077	5752	5527	4845	5130	2151
Al	18192	17642	18092	17567	20042	17142	17917
Ba	151	201	211	203	211	190	84
K	1191	1229	1389	1364	1698	1493	1418
B	22	23	25	23	25	22	27
Co	15	14	16	14	16	14	16
Sn	4	3	3	3	1	2	4
Li	41	37	42	37	51	45	38
W	2	4	6	2	4	2	2
P	452	1008	968	920	830	1070	452

Zeiring Ost (ZO)*Deponieboden mit Schlackenhalde: Nach Bodenkarte KB 175: 6gsBA**Profil:*

Unter den Ay-Horizonten Schlackendeponie, die bereits im Profil um 5-20 cm in ihrer Mächtigkeit variiert. Der Schlackenhorizont enthält etwa 80-90% Schlacken. Nach unten in den Y2-Horizont nimmt die Häufigkeit der Schlacken ab. Der sehr sandige Y2-Horizont gleicht in seinen Korngrößen und der Erscheinungsform den sandigen Bachsedimenten des naheliegenden Blahbaches.

Probe	Tiefenstufe	C ges	C org	Humus	C karbonat.	S ges	Cges/Sges
		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	
ZO 1	0-5 cm	6,5	6,3	11	1,1	0,07	96
ZO 3	10-20 cm	3,3	3,2	6	1,0	0,05	62

Ph-Wert: 6,0 – 6,3*Bodenmineralogie:*

Minerale des Ausgangsmaterials: vor allem Amphibole, Quarz, Feldspäte und Glimmer

Die Maxima der SM-Verteilung liegen im Bereich der Schlackehorizonte. Einige Spurenelemente zeigen Anreicherungen über dem Y1-Horizont (Tab. 8).

Tab.7: Tiefenprofil ZO: Spurenelemente mit Maximalgehalten in den schlackereichsten Horizonten.

Einheit	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Teufe/cm	0-5	5-10	10-20	20-65	65-80
As	69	71	61	125	78
Sb	68	68	51	628	325
Pb	898	1023	973	7058	1075
Zn	279	317	300	2485	1075
Cu	150	145	92	1105	945
Ag	3	4	4	29	29
Cd	0,5	0,5	0,6	1,6	2,0
Mo	1,7	1,3	1,3	3,9	3,1
Ca	6227	5420	5802	12752	6102
Al	14942	16267	17817	23092	18992
Mn	910	1324	1014	2965	989
Fe	33910	37410	39960	62860	41710
Cr	24	27	27	37	32
Ni	21	14	43	42	64
W	4	3	10	13	7
Co	13	14	17	22	21
Ti	636	666	711	1131	728
K	394	1169	1279	2251	1434
B	20	24	24	32	30
Bi	3,8	3,7	4,7	7,2	7,0
Na	94	104	97	146	188
Mg	7977	8765	9765	11846	10165
Ba	250	246	261	598	243

Tab.8: Tiefenprofil ZO: Spurenelemente mit Maximum im Verwitterungshorizont über dem Y1-Horizont.

Einheit	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Teufe/cm	0-5	5-10	10-20	20-65	65-80
V	43	48	53	52	49
Sn	1,3	1,3	1,6	1,1	1,2
Li	47	52	59	29	37
P	1048	1075	1155	683	666

Zusätzlich wurden im Bereich Zeiring O geomagnetische Vermessungen mit Erfolg zur Abgrenzung der Schlackenkörper durch Dipl. Ing. G. WALACH durchgeführt.

Zur Untersuchung der Bindung der SM an bestimmte Korngrößenklassen wurde vom Standort Zeiring Ost ein Teil der Massenprobe (Tiefenstufe 3: 10 – 20 cm) einer Korngrößenanalyse (> 63 µm Nasssiebung; < 63 µm Lumosed) unterzogen. Histogramm und Summenkurve (Abb. 15) zeigen eine bimodale Verteilung. Eine im Feinbereich für junge Bodenbildungen charakteristische Verteilung (Peak um 20 µm) wird durch ein Überschwemmungsereignis des Blahbaches (Komponenten 40 – 500 µm) überlagert bis die Korngrößen darüber fast nur mehr von der unter der Bodenbildung lagernden Schlacke bestimmt werden.

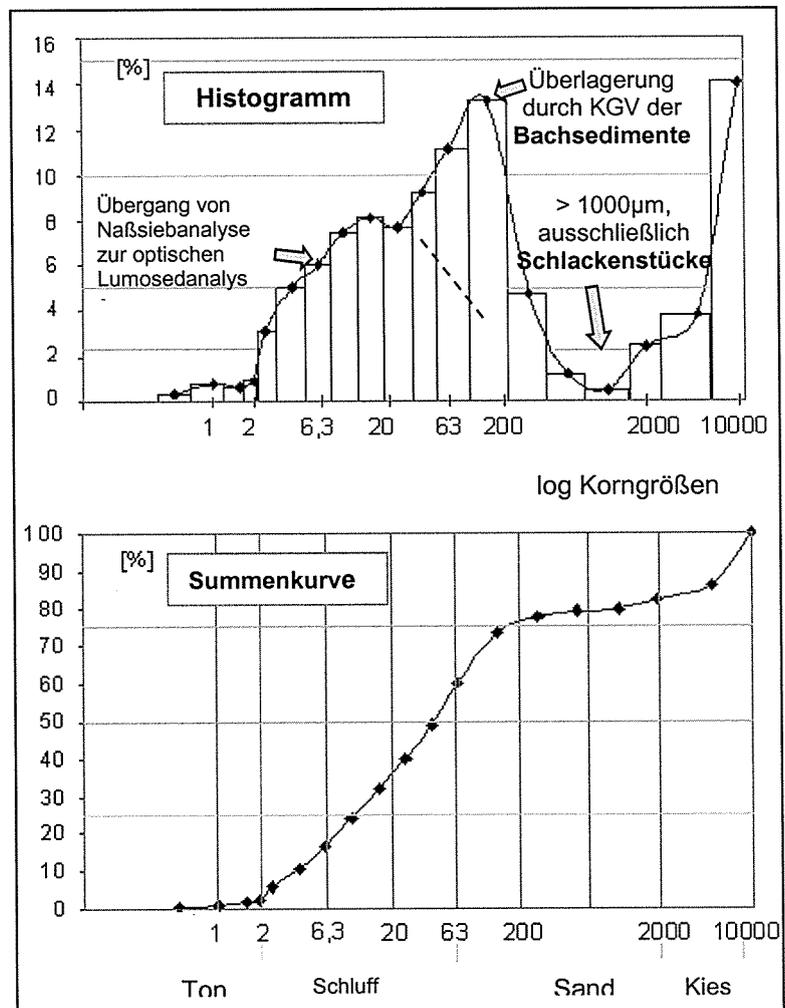


Abb.15: Zeiring Ost: Korngrößenverteilung der Massenprobe im Bereich Tiefe.10 - 20 cm.

Die Verteilung ausgewählter Spurenelemente in den einzelnen Kornfraktionen zeigen Abb. 16 und Tab. 9.

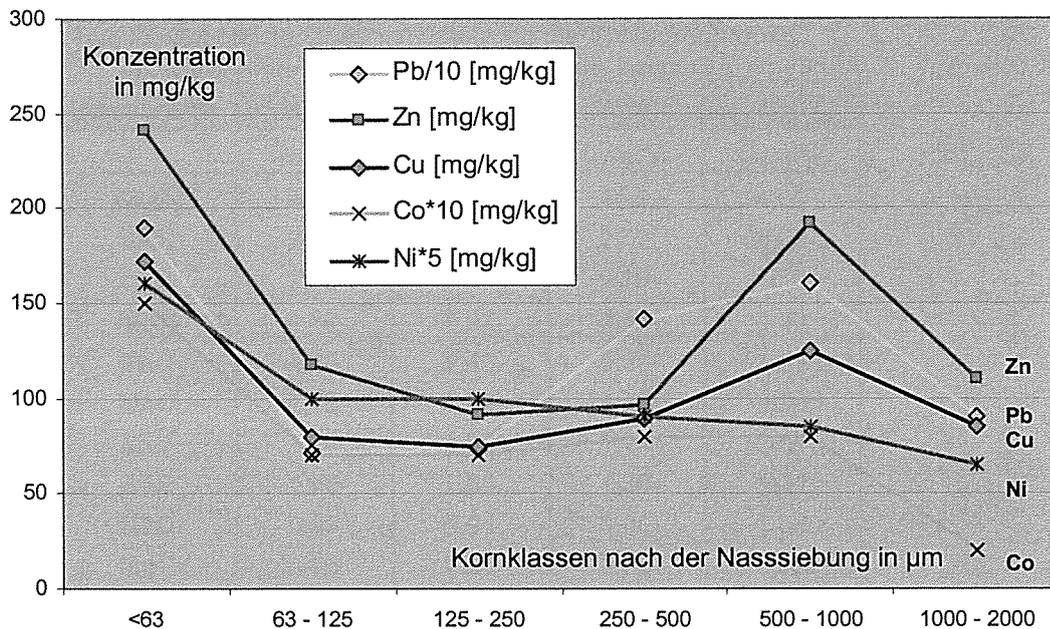


Abb. 16: Konzentration von Pb, Zn, Cu, Co, Ni der mit HNO₃ aufgeschlossenen Probe (Zeiring Ost, Tiefe 10 – 20 cm) in den einzelnen Kornfraktionen (AAS-Analyse).

Tab. 9: Elementgehalte der Probe Zeiring Ost, Tiefe 10 – 20 cm) bezogen auf je 0,5g Probe pro Kornfraktion

Kornfraktion	Pb	Zn	Cu	Co	Ni
[µm]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
<63	1902	241	172	15	32
125 - 63	714	117	80	7	20
250 - 125	734	91	75	7	20
500 - 250	1419	97	89	8	18
1000 - 500	1610	192	125	8	17
2000 - 1000	897	110	85	2	13

2.3. Schlackenanalytik

Untersuchte Schlackenproben aus den Bodenprofilen STM (Y-Horizont), G (B-Horizont), ZO (ZOo/ZOu: Y1/Y2-Horizont).

Untersuchungsmethodik:

Aufbereitung: Feinmahlung in Kugelmühle mit Wolfram-Carbid Kugeln.

Hauptelementanalytik: RFA

Mineralphasenbestimmung: Philips Röntgen-Diffraktometer

Mikroskopie im Auf- und Durchlicht

Zuordnung der Schlackenmineralphasen über die CaO, FeO, Al₂O₃ und SiO₂-Gehalte (RFA-Analytik, Tab. 10):

Sie liegen im Stabilitätsfeld für fayalitische Schlacken mit den beteiligten Phasen Fayalit (Fe-Olivin), Hercynit bzw. Eisencordierit (Fe-Al-Silikat) und Tridymit (Fe-Silikat) mit möglicher Beteiligung von Mullit und Wollastonit (Ca/Fe- und Al/Fe-

Silikat). Dies stimmt auch mit den Beurteilungen von POLEGEG (1989) und SPERL (1989) überein. Daraus resultiert ein Schmelzpunkt zwischen 1088°C bis 1100°C.

Tab.10: Chemische Zusammensetzung der Schlackenproben
(RFA-Analytik, Inst. f. Analyt. Chemie, Leoben)

Komponente	STM	G	ZOo	ZOu
	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
Fe ₂ O ₃	42,3	44,3	44,3	43,1
SiO ₂	31,0	27,8	27,2	27,6
CaO	7,63	10,67	9,79	10,8
Al ₂ O ₃	4,80	4,97	5,52	4,00
PbO	4,60	2,45	2,65	3,51
MnO	1,73	1,93	1,70	2,24
ZnO	1,24	1,07	1,24	2,51
BaO	1,54	1,05	1,30	1,21
K ₂ O	0,97	0,94	1,00	1,01
MgO	0,86	0,81	0,82	0,93
Na ₂ O	0,58	0,58	0,62	0,48
TiO ₂	0,36	0,53	0,60	0,42
Sb ₂ O ₃	0,84	0,46	0,55	0,42
CuO	0,28	0,41	0,51	0,30
P ₂ O ₅	0,15	0,18	0,19	0,23
WO ₃	0,30	0,14	0,09	0,23
SrO	0,05	0,04	0,05	0,05
As ₂ O ₃	0,02	0,03	0,02	-
Co ₃ O ₄	-	0,02	-	-
ZrO ₂	-	0,03	0,03	-
S	0,83	1,55	1,81	1,01

Die Schlacken haben recht hohe Blei(!)- und Zinkgehalte. Aber auch Kupfer, Barium, Antimon und Arsen (für Probe G auch noch Co) liegen im Bereich von Hundertstel- bis Zehntel-Gewichtsprozenten und müssen daher als potentielle Schwermetallemitter betrachtet werden.

Die Untersuchungen einiger Schlackenproben im Zuge des GBA-Projektes ÜLG36 (SCHERMANN & SCHEDL, 1994) von NEINAVAI (1994) ergaben mittels Mikrosondenanalytik die in Tab. 10 ausgewiesenen Gehalte.

In div. heterogen-dispers in der glasig-silikatischen Matrix verteilten metallischen Tröpfchen kommen laut NEINAVAI (1994) Bleiglanz, Bornit, Cuprostibit, ged. Blei, gediegenes Antimon, sowie mit Bleiglanz verwachsene Blei-Kupfer-Sulfosalze (\pm Fe; Betechnite) vor. Diese feinen Metalltröpfchen spielen in Summe als SM-Emitter eine große Rolle und auch die silikatische Matrix selbst ist mit SM angereichert (v.a. Pb!)

Tab.11: Ergebnisse der Mikrosondenanalytik einer Schlackenprobe aus dem Blahbach etwa 40 m nordöstlich des Bodenprofilstandortes Gärtnerei (nach NEINAVAI, 1994).

Matrixphasen	Glasphase	Fayalit
Formel	%	%
MgO	0,1	2,7
Al ₂ O ₃	13,4	2,2
SiO ₂	40,7	31,9
CaO	15,8	3,9
FeO	14,5	51,3
Na ₂ O	1,4	0,3
K ₂ O	3,3	0,7
TiO ₂	3,4	0,4
MnO	0,7	4,6
ZnO	1,2	1,44
S	0,9	

Metalltröpfchen	Bleiglanz	Pb, Sb, Bi-Oxydphase	Pb-Cu-Sulfosalze	Pb-Cu-Sulfosalze
Element	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
Fe	0,3		13,7	6,7
Cu	0,5	8,6	25,5	49,2
Zn	0,3		0,3	0,2
S	15,2		22,7	20,0
Pb	86,4	38,7	37,0	25,0
O		9,7	1,1	1,2
Ag		4,1		
Sb		14,8		
Bi		17,7		
Cd		0,6		
Hg		3,8		

2.4. Geochemische West-OstLängsprofile

Zur Ermittlung der Bodenchemie mit einem zur Übersichtskartierung erweiterten Elementspektrum wurden entlang des Blahbaches zwei Längsprofile (**Profil West** und **Profil Ost**; Lage dazu Abb. 17) dargestellt. Diese erweiterte ICP-Bodenanalytik auf 27 Elemente erfolgte an Proben aus dem Nahbereich der Bodenprofile (FSZ, STM, G, ZO). Der Aufschluss mit Königswasser und die Analyse der Proben erfolgte wie bei den Proben der Bodenprofile.

Proben der erweiterten Bodenanalytik:

Profil West:

Nahe FSZ/STM: 3, 21, 22, 23, 24, 25, 26

Referenzprobe des geogenen Hintergrundes: 15

Profil Ost:

Nahe G/ZO: 58, 59, 60, 66, 67, 69, 70, 107

Referenzproben des geogenen Hintergrundes: 64, 108

Die Verteilungen der umweltrelevanten SM beider Profile zeigt Beilage 8. Die Peaks von Pb, Zn, Cu, Cd und in Annäherung auch Sb und Mo stimmen im Profil West recht gut überein. Auch im Profil Ost decken sich die Verteilungsmuster von Pb, Zn, Cu, Sb und Mo. Cd ist hier nicht aussagekräftig. Die Verteilung von As ist jedoch in beiden Profilen deutlich verschieden (Abb. 19).

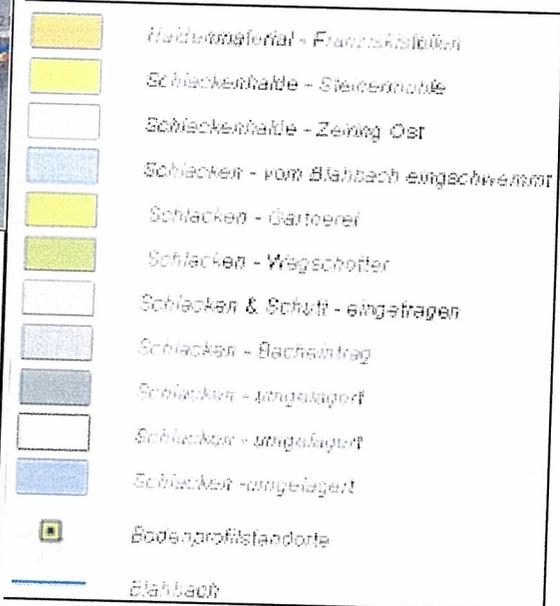
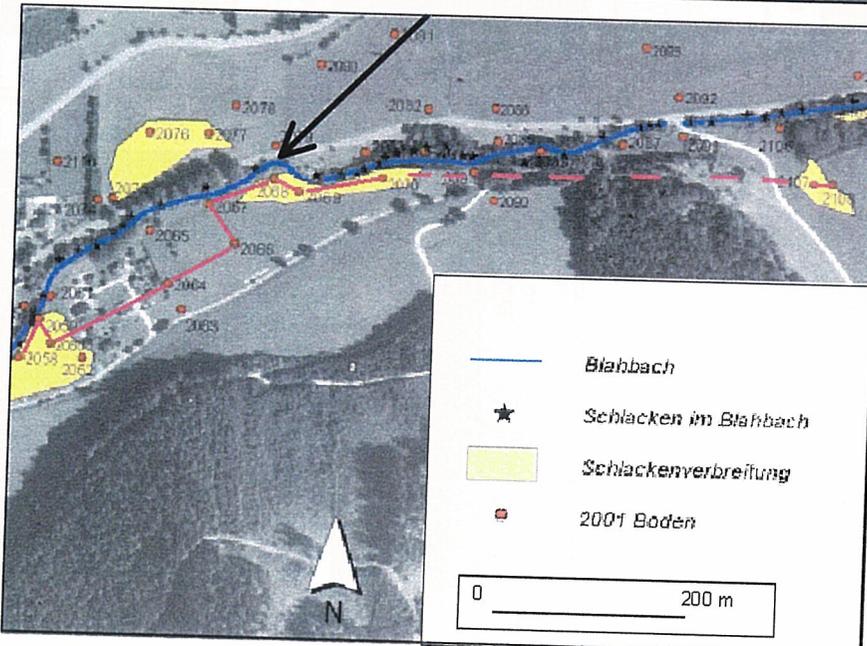
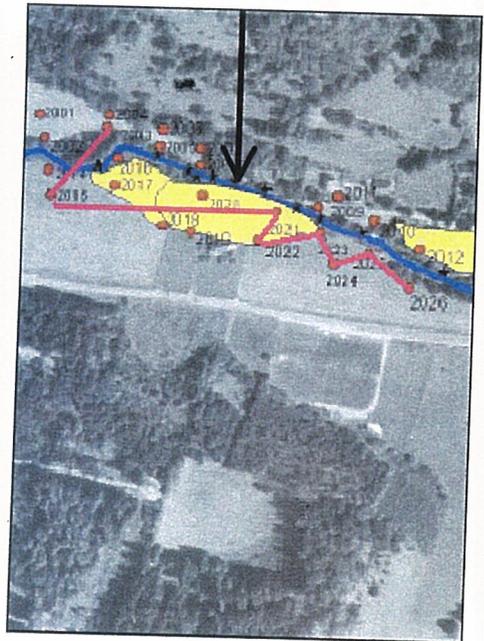
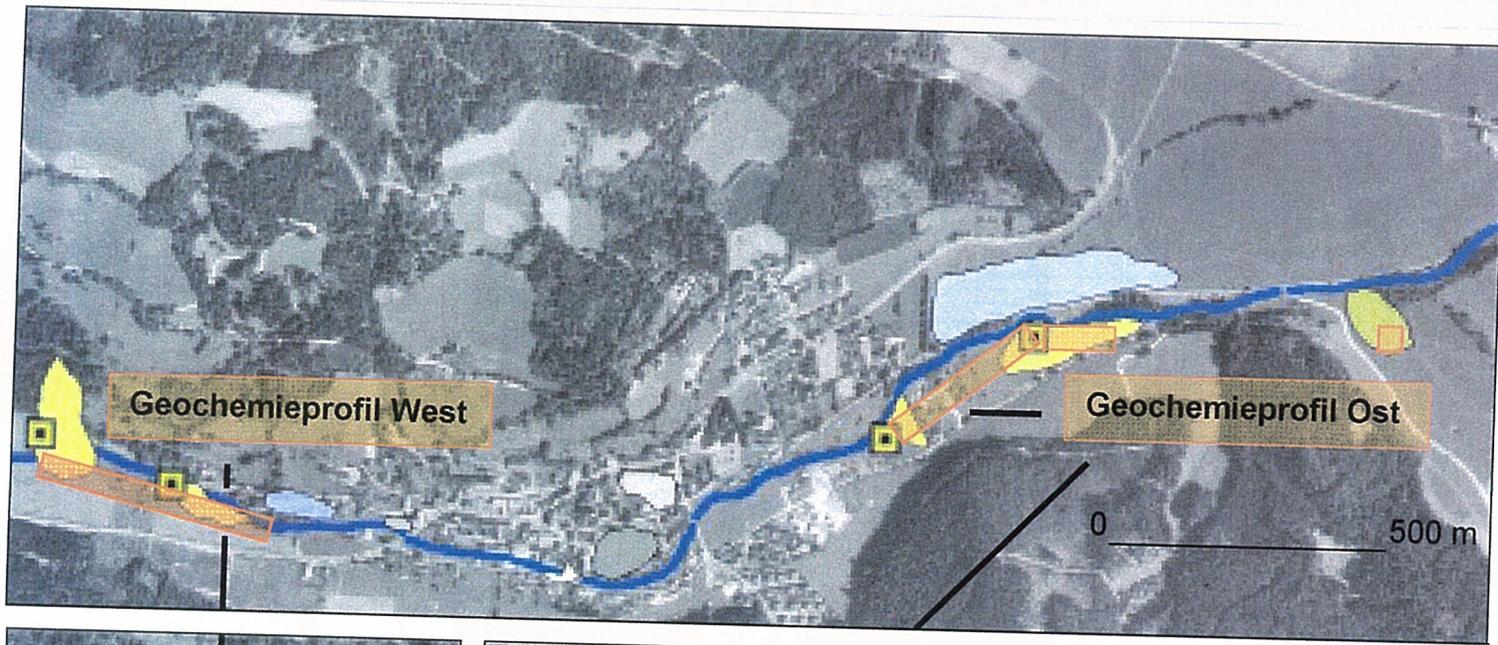
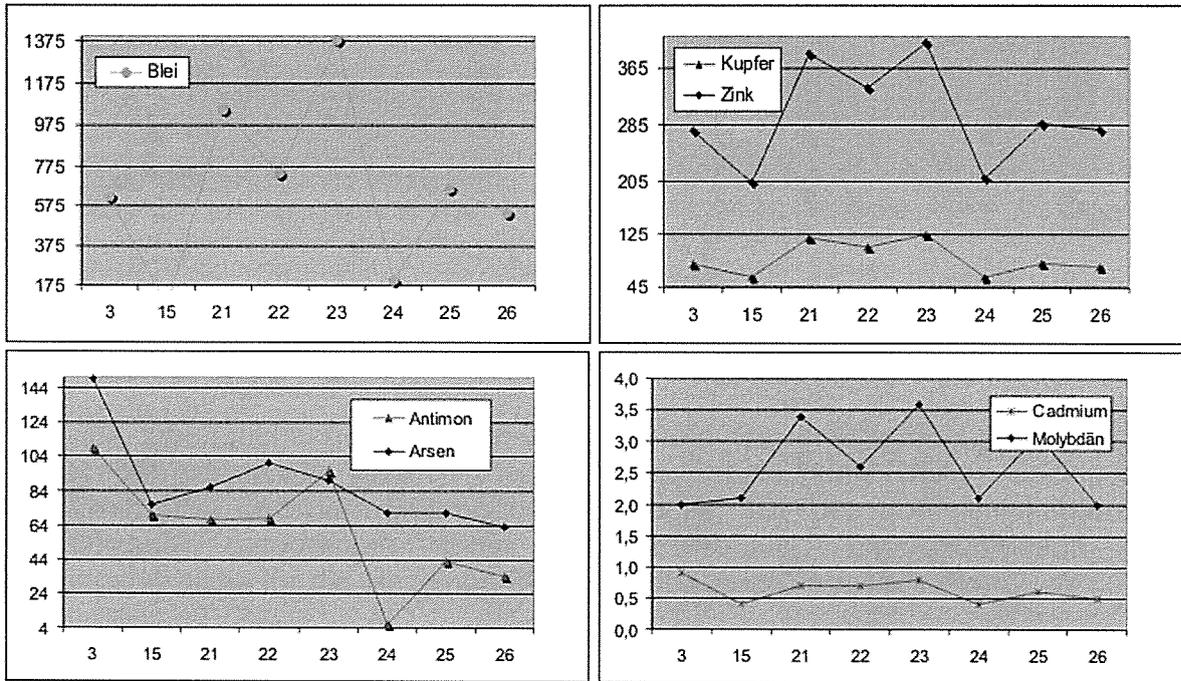


Abb. 17: Position der geochemischen Längsprofile West und Ost.

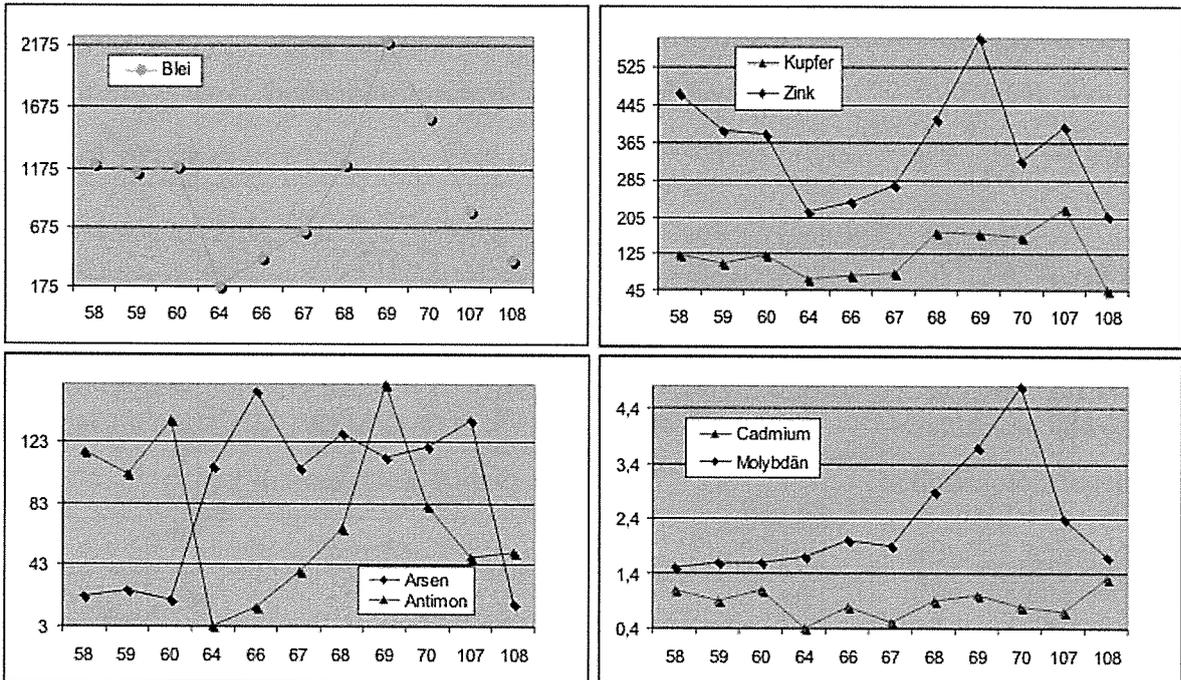
Profil West



Probennummer

Konzentration [mg/kg]

Profil Ost



Probennummer

Abb.18: Geochemieprofile West und Ost: Gegenüberstellung der Pb-, Zn-, Cu-, As-, Sb- (umweltrelevante Elemente in den Böden von Oberzeiring), sowie Cd- und Mo-Gehalte (in mg/kg).

Profil West

Profil Ost

Proben Nr.

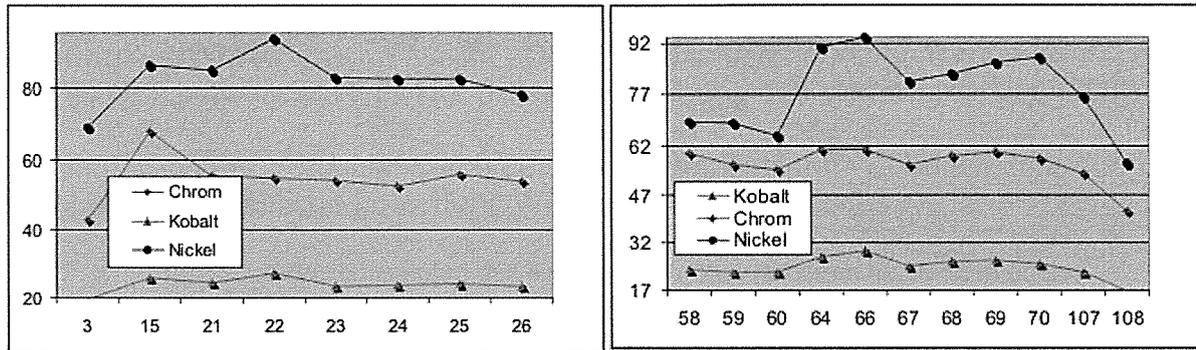


Abb. 19: Geochemischen Profile West und Ost Co-, Cr-, Ni - Gehalte (in mg/kg).

2. 5. Untersuchungen zur SM-Mobilität

Die für die Untersuchungen zur SM-Mobilität und Bioverfügbarkeit notwendigen Massenproben wurden im Bereich Steinerhmühle (Bezeichnung **Ruine**), Zeiring Ost (**Schlackenhalde**) und dem Beprobungsbereich Nr. 107 der Übersichtskartierung (**Römerstrasse**) entnommen. Eine Gegenüberstellung und Korrelation der Beprobungsbereiche für die einzelnen Beprobungen zeigt Tab. 12.

Probentiefe: 10 – 25 cm

Probenmenge: 20 – 25 kg

Beprobungsgerät: Edelstahlspaten

Tab. 12: Gegenüberstellung der Bezeichnung der Entnahmestellen der Proben für die Detailuntersuchungen und der naheliegendsten Kartierungsproben.

<u>Proben-Nr.</u> Geochemische Kartierung	<u>Profil-Bez. (Tiefenstufe)</u> Detailanalysen an Bodenprofilproben	<u>Proben-Bez.</u> Bioverfügbarkeits -analysen in Wien	<u>Anmerkung</u> Schwermetallquellen im Boden
1	FZS (1-7) (Franziskistollen)	-	erzhältige Bergbauhaldenreste
21	STM (1-7) (Steinerhmühle, Ruine)	Ruine	Schlacken und Schmelzofenziegel
58	G (1-7) (Gärtnerei)	-	vereinzelte Schlackennester
69	ZO (1-5) (Zeiring Ost)	Schlackenhalde	Schlackenhorizont
107	-	Römerstraße	Schlackenschotterung

Zur Rekonstruktion des SM-Mobilitätsverhaltens wurde das **sequentielle Lösungsverfahren** [nach TESSIER et al. (1979) u. verändert von SAGER (1992) und LEE (2002)] verwendet (Tab.13). Detailbeschreibung des Verfahrens: LEE (2002).

Durchführung der Versuche durch LEE (2002) am Institut für Lebensmittelsicherheit und Landwirtschaftliche Forschung/Wien.

Tab. 13: Extraktionsstufen des sequentiellen Löseverfahren für Bodenproben [nach TESSIER et al.,1979; verändert von SAGER (1992) und LEE (2002)].

Extraktion	Reagenzien	Fraktion
I	MgCl ₂ (0.5M, pH 7)	Kationenaustausch
II	CH ₃ COOH (0.16M, pH 4-5)	Karbonate
III	NH ₂ OH ⁺ HCl, HNO ₃ (0.5 M, pH 2)	Mangan-Oxide
IV	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + H ₂ C ₂ O ₄ (0.2 M, pH 3)	Eisen-Oxide
V	HNO ₃ , H ₂ O ₂ , CH ₃ COOH (0.16M, pH 5)	Organik
VI	HNO ₃ , HCl	Residuen

Dabei wurden mit Hilfe der in Tab. 13 genannten Reagenzien mit zunehmender Acidität die in Tab. 13 unter „Fraktion“ genannten Phasen gelöst bis schließlich die Residuen unter einem pH-Wert von 2 nur mehr in Königswasser aufgelöst werden. Die Spurenelementanalytik in den Einzelfractionen der Lösungssequenzen wurde mit ICP-OES (Perkin Elmer 3000 XL) durch LEE (2002) durchgeführt. Ergebnisse siehe Abb. 20, 21, Tab. 14. und Beilagen 9 - 10.

Von den vier in Abb.20 dargestellten Metallen geht **Antimon** in den Teilaufschlüssen bei schwach saurem bis neutralem Milieu am wenigsten in Lösung. Laut der Aufschlüsselung in Tab. 13 ist es am stärksten im unlöslichen Rest und in der Eisenoxidstufe vertreten (pH-Wert 1-4). Ein ähnliches Bild ergibt sich für **Arsen**, aber mit etwas höheren Gehalten in Karbonaten und organischem Bodenmaterial. **Blei** ist vor allem in der Stufe der Mangan-Oxide (pH-Wert ~2), aber auch in der Residuen- und der Eisenoxidfraktion vorhanden. Auffällig ist, dass ein beträchtlicher Teil des Gesamtbleigehalts an die organische Fraktion gebunden ist.

In der Probe mit der Bezeichnung „Schlackenhalde“ nahe dem Profil ZO treten alle vier Elemente auch in bemerkbaren Konzentrationen in der Karbonat-Stufe (pH ~5) auf. In den anderen beiden Proben sind nur Arsen und Zink in der Karbonatfraktion in der Größenordnung mehrerer mg/kg feststellbar.

Zink ist von den vier Elementen das mobilste und als wichtiger Nährstoff für Pflanzen auch in der organischen Fraktion in höheren Gehalten vertreten.

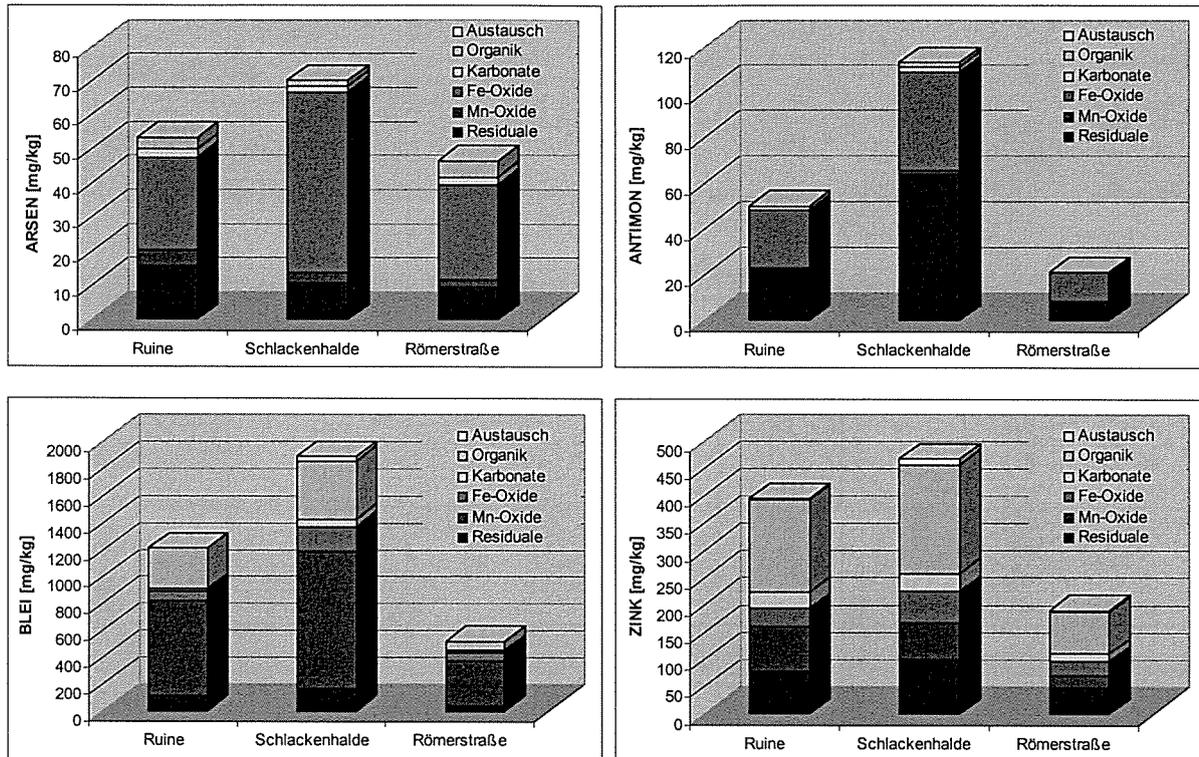


Abb. 20: Ergebnisse des sequentiellen Löseverfahrens für die Elemente As, Sb, Pb und Zn (vereinfacht nach Lee 2002) für die einzelnen Lösestufen (vgl. Tab.14).

Verglichen mit den SM-Gesamtgehalten ist die Kationenaustauschkapazität (Sequenzstufe I, pH-Wert 6 ~ 7) der Bodensubstrate bezüglich As, Pb, Zn und Cu generell sehr gering.

Abb. 14 zeigt das Löseverhalten von Cu, Cd, Cr, Mo, Ni und Co, anderer potentiell umweltrelevanter SM. Von diesen ist **Cadmium** sehr mobil und als einziges Element in wirklich nennenswerter Konzentration im neutraleren chemischen Milieu vorhanden (v.a. in der Stufe „austauschbare Kationen“).

Obwohl die Cadmium-Gesamtgehalte relativ niedrig sind und daher in der Übersichtsanalytik der Bodenproben nicht besonders hervortreten (v.a. im Vergleich zu Pb, Sb, As u. Zn) muss diesem Element, unter dem Gesichtspunkt der erhöhten Mobilität und im Hinblick auf die landwirtschaftliche Bodennutzung besondere Aufmerksamkeit zuteil werden.

Tab. 14: Ergebnisse des sequentiellen Löseverfahrens für umweltrelevante Elemente in Oberzeiring.
(nach LEE, S.Y, 2002, vereinfacht).

RUINE	Austausch	Organik	Karbonat	Fe-Oxide	Mn-Oxide	Residuen	Summe	Königswasser
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	-	2	-	27	5	10	43	42
Sb	-	2	-	24	-	23	51	57
Pb	-	301	15	72	714	107	1208	1026
Zn	2	169	30	32	84	77	395	337
Cu	-	42	2	42	113	15	214	99
Cd	0,20	0,13	0,27	0,06	0,18	-	0,84	0,55
Mo		0,03	[-0,1]	1,56	0,01	2,30	3,89	2,54
Co	-	5	-	2	5	5	18	17
Cr	-	17	-	5	2	16	40	35
Ni	-	26	-	14	11	22	73	54
Stufe lt. Lösungssequenz	I	V	II	IV	III	VI		
SCHLACKENHALDE	Austausch	Organik	Karbonat	Fe-Oxide	Mn-Oxide	Residuen	Summe	Königswasser
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	-	2	-	53	3	15	75	70
Sb	-	2	-	43	2	64	111	122
Pb	31	429	57	182	1026	160	1886	2090
Zn	10	198	33	58	68	99	466	499
Cu	1	42	5	62	22	31	163	208
Cd	0,40	0,07	0,17	0,19	0,20	0,54	1,56	0,77
Mo		0,71	-	2,33	0,03	4,83	7,91	7,72
Co	-	4	-	4	5	6	21	21
Cr	-	24	-	9	4	16	53	43
Ni	-	24	-	19	11	26	80	67
Stufe lt. Lösungssequenz	I	V	II	IV	III	VI		
RÖMERSTRASSE	Austausch	Karbonat	Mn-Oxide	Fe-Oxide	Organik	Residuen	Summe	Königswasser
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	-	-	2	28	2	11	42	42
Sb	-	-	-	12	-	8	21	27
Pb	-	18	339	66	66	29	520	479
Zn	3	14	24	25	77	47	190	203
Cu	-	2	4	17	32	13	67	54
Mo		-	-	1,01	-	2,11	3,1	1,1
Cd	0,28	0,06	0,29	0,10	0,00	0,11	0,84	0,42
Co	-	-	6	3	5	5	19	20
Cr	-	-	3	7	20	13	44	42
Ni	-	-	4	18	28	22	72	60
Stufe lt. Lösungssequenz	I	V	II	IV	III	VI		

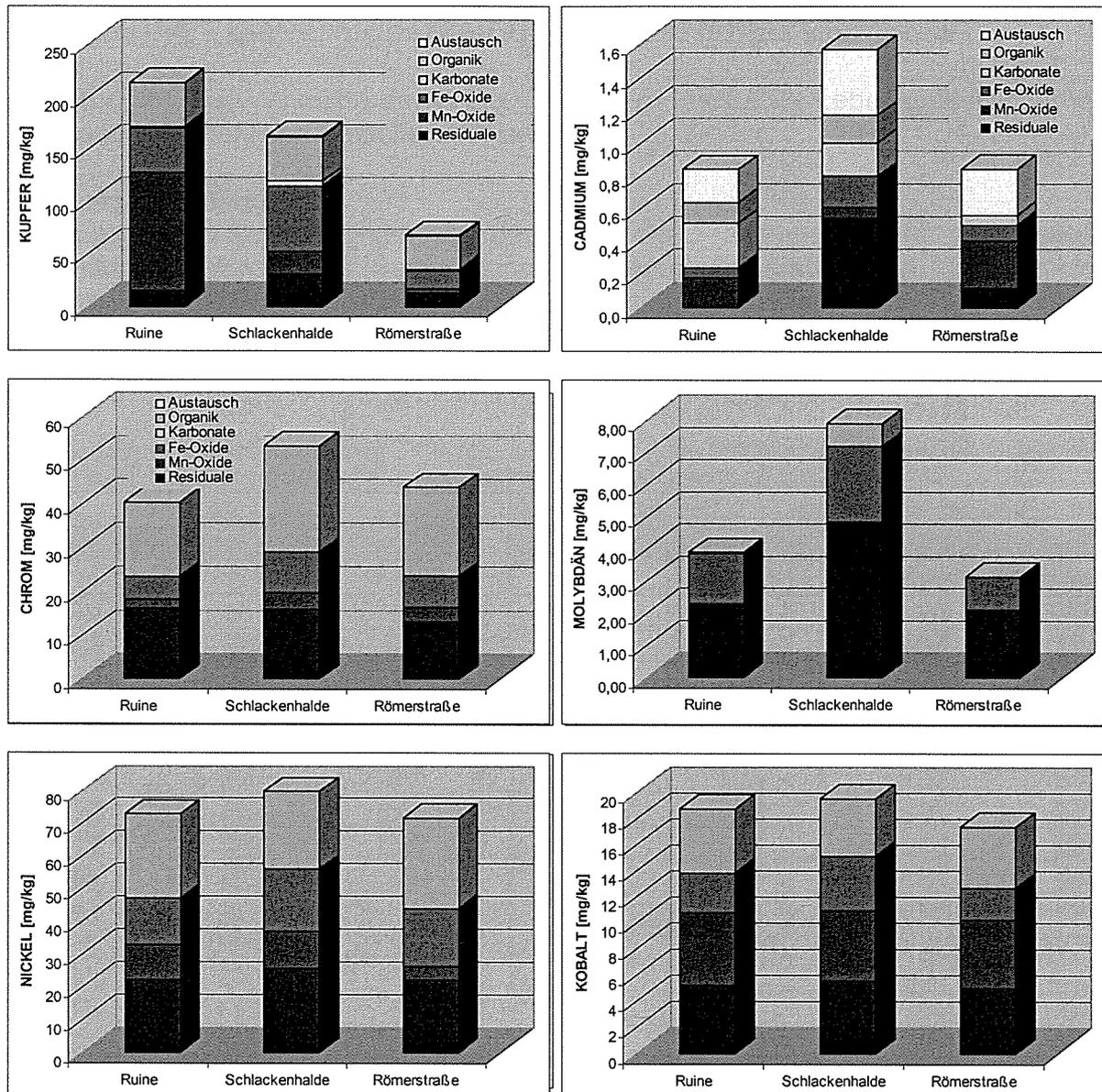


Abb. 21: Ergebnisse des sequentiellen Löseverfahrens für die Elemente Cu, Cd, Cr, Mo, Ni und Co (vereinfacht nach LEE, 2002) für die einzelnen Lösestufen (vgl. Tab. 13, 14).

2.6. Wachstumsversuche auf schlackereichen Substraten aus Oberzeiring - Bioverfügbarkeit umweltrelevanter Elemente

Durchführung der Versuche durch LEE (2002) am Institut für Lebensmittelsicherheit und Landwirtschaftliche Forschung/Wien.

Versuchsordnung:

Pflanzung von Salatsetzlingen in dem auf die Fraktion < 2mm abgeseibten Bodensubstrat. Ernte des Salats nach 21 Tagen, Separation von Wurzeln und Blättern. Nach Reinigung der Pflanzensubstanzen in destilliertem Wasser Analytik der Spurenelemente im Königswasseraufschluss mit ICP-OES (Perkin Elmer 3000 XL). Die Analysenwerte beziehen sich auf die Trockensubstanz der Biomasse.

Tab.15: Elementanreicherungen in Wurzeln und Blätter von Salatsetzlingen, auf mit Schlackenreichen Bodensubstraten aus Oberzeiring (verändert nach LEE 2002)

Element	Ruine		Schlackenhalde		Römerstrasse	
	Wurzel mg/kg	Blätter mg/kg	Wurzel mg/kg	Blätter mg/kg	Wurzel mg/kg	Blätter mg/kg
Al	881	57	5866	85	3201	72
As	3,3	0,1	21,4	0,7	10,4	0,3
Ba	21	5	209	21	64	11
Be	0,031	0,002	0,251	0,003	0,130	0,002
Ca	4562	12198	7576	13591	6367	12059
Cd	0,44	0,62	1,67	1,24	1,50	1,64
Co	1,46	0,06	5,11	0,07	6,25	0,12
Cr	1,82	0,46	12,42	0,57	6,82	0,42
Cu	12,1	3,7	60,8	5,9	17,2	3,9
Fe	1345	118	8896	143	4603	133
K	15469	37600	15142	41150	10549	29388
Mg	2379	4396	5130	5923	3942	4964
Mn	56	59	242	57	150	90
Mo	3,79	1,04	2,05	0,28	1,34	0,16
Na	3471	3359	4331	4260	5121	4315
Ni	6,96	0,66	21,90	0,85	13,46	1,12
P	4358	6037	2256	3039	2062	1982
Pb	62,40	2,44	526,80	6,34	99,30	2,25
Sr	15,4	13,2	24,5	15,3	20,6	14,2
V	3,8	0,1	17,9	0,2	10,2	0,2
Zn	90	51	172	38	71	27

Generell zeigen die wichtigsten umweltrelevanten Elemente (v.a. As, Pb, Zn und Cu, aber auch Co, Cr, Ni und Ba) mit Ausnahme von Cd im Vergleich zu den Bodengehalten sehr niedrige Konzentrationen in den Blättern und Wurzeln der Salatpflanzen. Mo ist in den Wurzeln relativ hoch konzentriert, die Akkumulation in den Blättern hält sich jedoch in Grenzen (Tab. 15, Beilage 11).

Der Element-Transfer von den Wurzeln in die Blätter ist außer bei einigen wichtigen Pflanzennährstoffen (P, K, Na, Ca, Mg etc.) - wiederum ausgenommen Cadmium und teilweise auch Mangan - eher gering. Zn ist in seiner Eigenschaft als wichtiger

Nährstoff im Verhältnis zu Elementen wie Blei und Arsen, gegenüber den Bodengehalten zumindest etwas stärker in den Pflanzenwurzeln angereichert (Abb.22).

Für Antimon liegen keine Untersuchungsergebnisse vor. Diese sollten aber aufgrund vergleichbarer chemischer Eigenschaften ähnlich ausfallen wie für Arsen.

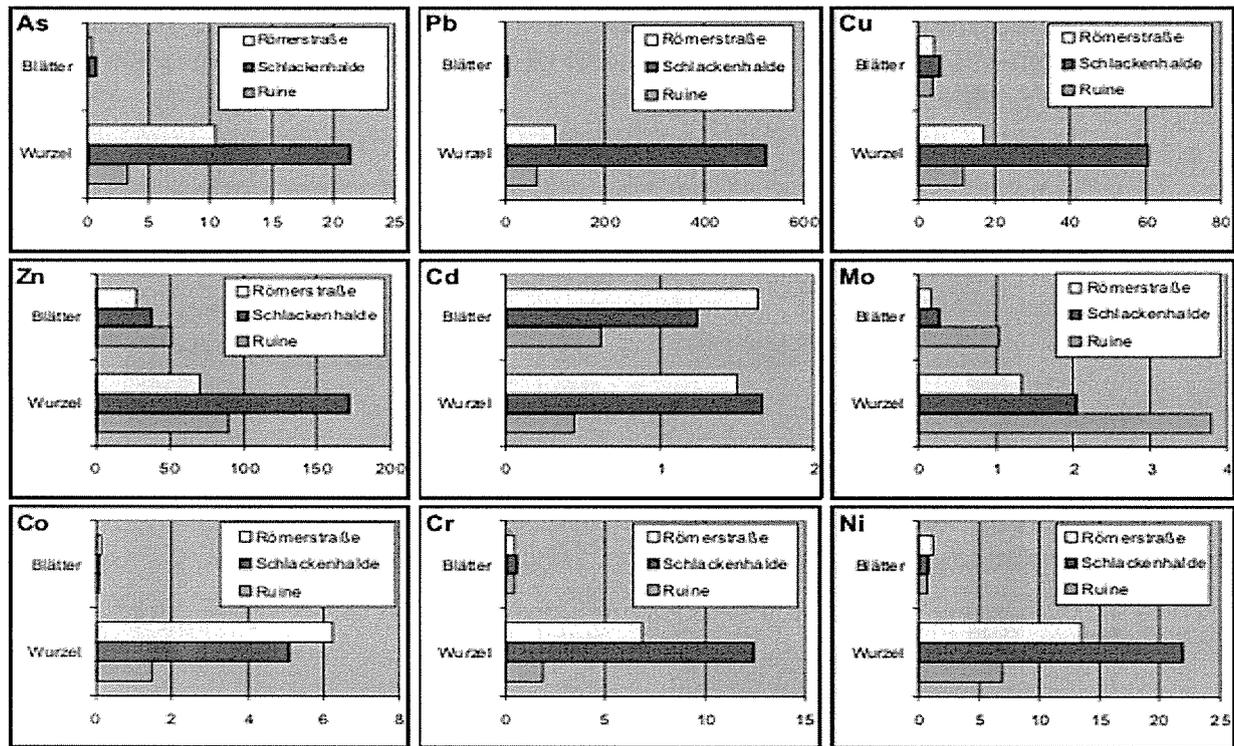


Abb. 22: Zusammenfassung der Ergebnisse der getrennten Analyse von Blättern und Wurzeln von Salatsetzlingen auf Böden von Oberzeiring in mg/kg (Trockenmasse) für die Elemente As, Pb, Cu, Zn, Cd, Mo, Co, Cr und Ni.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Verteilung, Mobilität und Herkunft der SM in den Böden

In den durch Karbonate gepufferten Boden im Bereich des Profils FZS ist trotz der extrem hohen Bleigehalte nicht mit großen Mengen an leicht löslichen SM zu rechnen. Weiters ist zu berücksichtigen, dass die potentiell sauren Grubenwässer unterirdisch durch das Karstsystem abfließen. Aus historischen Bergbaugebieten mit verstärktem Oberflächenabfluss ist bekannt, dass stark saure, SM-mobilisierende Wässer auftreten können (z.B. in der Ag-Pb-Zn-Lagerstätte Wiesloch im Schwarzwald; Grubenwässer mit pH-Werten < 2,5; KAPPES 2000).

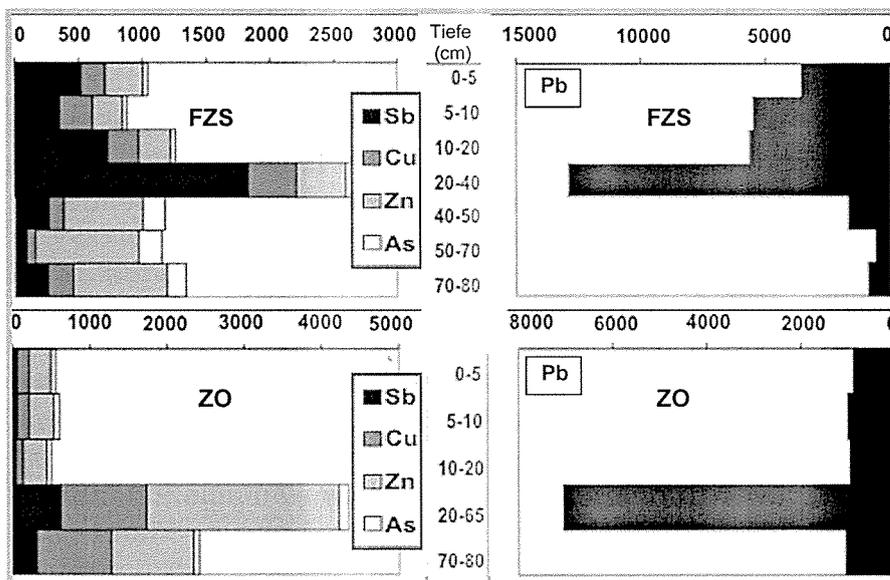


Abb.23: Gegenüberstellung der Konzentrationen Sb, Cu, Zn und As mit Pb (in mg/kg) von Profil FZS und Profil ZO.

Abb. 23 zeigt eine Gegenüberstellung umweltrelevanter SM (Pb, Sb, Cu, Zn, As) in den Profilen FZS und ZO die Bergbau- (FZS) bzw. Schlackehaldenreste (ZO) beinhalten. Unterschiedlich ist, dass das Profil FZS im Einflussbereich von verzerrten Karbonaten wesentlich höhere Sb- und Pb-Konzentrationen im Oberboden aufweist als das Profil ZO in dem Pb, Cu- und Zn-Gehalte im Unterboden hervortreten.

Die geochemische Prospektion zeigte bei Probenpunkt Nr. 62, der nahe am Hangfuß der südlich des Bodenprofilpunktes G angrenzenden Bergflanke liegt, ebenfalls erhöhte Pb-, Zn- und Cu-Gehalte (1622 mg/kg Pb, 155 mg/kg Zn und 177 mg/kg Cu). Die Elementgehalte dieses Probenpunktes, sind von Schlacken- oder Bergbauhaldenresten kaum beeinflusst. Hier sind die erhöhten Werte geogenen bedingt.

Die in den einzelnen Extraktionsstufen des sequentiellen Löseverfahren gelösten Elemente geben Auskunft über ihre Mobilität und potentielle Bioverfügbarkeit. Lediglich **Lithium und Zink treten zu beträchtlichem Anteil auch in leicht löslicher Form auf**, wobei vor allem die Bioverfügbarkeit von Zink für das Pflanzenwachstum eine wichtige Rolle spielt.

Einige SM finden sich unterschiedlich konzentriert in mehreren Fraktionen: Blei und Kupfer sind an Fe- und Mn-Oxide/Hydroxide (vor allem adsorptiv) in höheren Konzentrationen vorhanden als in karbonatischen Phasen. Weiters zeigen beide Elemente die Tendenz zur Bindung an organische Substanzen.

Die Böden um Oberzeiring sind teilweise reich an Phosphor/Phosphaten, die Blei im Boden fixieren. Blei geht zusätzlich auch mit organischen Phasen Komplexbildungen ein. **Dadurch wird einerseits die Mobilität und Bioverfügbarkeit von Blei herabgesetzt, andererseits aber Blei im Boden gespeichert und akkumuliert.**

Blei kann dem Boden folgend zugeführt werden:

- Anlieferung aus dem geogenen Hinterland (Blei aus gesteinsbildenden Mineralen in deren Gitter Pb eingebaut ist; Schwarzschiefer)
- Lokaler Eintrag aus Sulfidierungsphasen des Lagerstättenbereichs Oberzeiring und Schlackenablagerungen.

Li, Ni, Cr und Zn zeigen ebenfalls eine starke Bindung an organische Substanzen. Die höheren Chromgehalte in der organischen Substanz stammen wahrscheinlich vor dem ultramafischen Straßenschotter (aus Kraubath), der in der Obersteiermark überall Verwendung findet. **Anthropogen** (Strassenschotter, Gülledüngung, Hausbrand, Staubimmission, Strassenverkehr) **und zum Teil atmosphärischer Eintrag dürften für die hohen Gehalte an Zn, Co, Cr und Ni in der organischen Fraktion verantwortlich sein.** Die relativ hohen Arsengehalte in den Proben 15 und 64, die als Referenzproben für von Bergbau- und Verhüttungs-Rückständen unbelastetes Bodenmaterial herangezogen wurden, lassen eine andere Immissionsquelle, z.B. Eintrag über regelmäßig Gülle-Düngung, vermuten. Zum Zeitpunkt der Probenahme waren auch optisch noch Rückstände der letzten Düngung zu sehen.

Arsen, Antimon liegen entweder kaum löslich oder in Verbindung mit Fe/Mn-Oxiden und Hydroxiden vor.

Blei, Arsen, Antimon, Chrom und Nickel scheinen somit in Verbindungen eingebaut zu sein, die bei \pm neutralen Bodenreaktionen stabil sind. Bei einer Absenkung des pH-Wertes $< 6,0$ kann sich dies aber rasch ändern.

KAPPES (2000) stellte bei Eluationsversuchen (mit Ammoniumnitrat, dest. Wasser, Regenwasser etc.) an Schlackenproben [aus Verhüttungsrückständen von Ag-Pb-Zn-Sulfidieren der Lagerstätte Wiesloch (Schwarzwald, Deutschland)] mit verschiedensten Extraktionen generell nur geringe Auslaugungseffekte für SM fest. Kurzfristig gingen nur As und Sb in Lösung, um danach in Sekundärmineralisationen (z.B. Parasymplesit, Ba-Pharmakosiderit, Senarmontit, Ludlockit) gebunden zu werden. An Sulfidieren der Lagerstätte (Galenit, Sphalerit und Melnikovitpyrit, die u.a. Spurenelemente wie Zn, Pb, As, Cd, und Sb enthalten) wurde eine verstärkte Mobilisierbarkeit von Cd und Zn bei niedrigen pH-Werten und hohen Sulfatkonzentrationen sowie generell stärkere Freisetzung von SM und As aus Erzproben als aus Schlackeproben festgestellt (KAPPES, 2000).

Die sequentiellen Löseverfahren bestätigen für die schlackereichen Bodensubstrate aus Oberzeiring zumindest eine bevorzugte Fixierung der SM (siehe z.B. Blockdiagramme für As und Sb) an Fe- und Mn-Oxide/Hydroxide.

Blei wird häufig in Sulfate eingebaut. Da die Böden von Oberzeiring abschnittsweise sulfiderzführende Karbonate und verwitterte/oxidierte Sulfide enthalten ist mit der Bildung von stabilen Bleisulfaten zu rechnen. Weiters ist ein wesentlicher Teil des Bleis an die organische Fraktion gebunden. Nach den Interpretations-Tabellen der Bodenzustandsinventur trägt ein hoher Anteil an organischen Bodenbestandteilen zu einer guten Fixierung der SM bei (BLUM et al., 1996).

Die Waldboden-Zustandsinventur weist für karbonatbeeinflusste (gepufferte) Böden deutlich höhere Cd-Gehalte auf (MUTSCH, 1992). Bis ca. pH 6 zeigt Cd eine hohe Mobilität auf und wird daher leicht ausgewaschen (Spiegel et al., 1999).

3.2. Anwendung/Definition von Grenz- und Schwellenwerten

Für Grenzwertbetrachtungen in Oberzeiring werden aus Gründen der Vergleichbarkeit nur Daten von Proben berücksichtigt, die mit Königswasser aufgeschlossen wurden (Bodenprofile FZS, STM, G, ZO; erweiterte Bodengeochemie).

Aus den 27 Elementen der Detailanalytik werden für die Grenzwertdiskussionen nur die Elemente As, Pb, Zn, Cd und Cu berücksichtigt, da die anderen untersuchten Elemente nicht in Konzentrationen über oder nahe den Grenzwertbestimmungen auftreten.

Grenzwerte/Schwellenwerte sind in der Klärschlammverordnung für Gesamtgehalte von Schwermetallen (Stmk. Landesgesetzblatt Nr. 89/1987) und bei LÖLF (1991) für Kulturböden festgehalten (Tab. 14, Beilage 12).

Tab.16: Klärschlammverordnung für Gesamtgehalte von Schwermetallen (STMK., LGBl.Nr. 89/1987) und Schwellenwerte für anorganische Schadstoffe in Kulturböden (LÖLF, 1991).

	Klärschlammverordnung Land Steiermark (0)	Schwellenwerte f. anorgan. Schadstoffe in Kulturböden (1)	Aufstellungs- grund (1)
Element	[mg/kg]	[mg/kg]	
As	20	40	H, P
Pb	100	300	H, Z
Zn	300	500	P
Cu	100	100	P, Z
Cd	2	1 - 2 (2)	H

(0) Die Klärschlammverordnung des Landes Steiermark (LGBl.Nr. 89/1987) stimmt mit den meisten gängigen Klärschlammverordnungen in Österreich überein (UMWELTBUNDESAMT, 1991) (Siehe Anhang D).

Ein strittiger Punkt ist sicherlich der Arsen-Grenzwert, der in jüngerer Literatur eher höher angesetzt wird (ca. 30-100 mg/kg). Die meisten Richtlinien verzichten daher auf eine Grenzwertangabe für Arsen.

(1) **H** Humantoxizität (bei erhöhter Aufnahme über die Nahrung)
Z Zootoxizität (bei erhöhter Aufnahme über Futter)
P Phytotoxizität (Wachstumsdepressionen)

(2) Zusatz für Cadmium: Bei Böden mit pH-Wert unter 6,5 gilt als Schwellenwert 1 mg/kg, sonst 2 mg/kg

Ein Grenzwert für Antimon ist in den österreichischen Verordnungen nicht enthalten. Die festgestellten Konzentrationen für Antimon sind jedoch im Vergleich mit sonstigen Bodengehalten dieser Region (Bodenschutzbericht, Land Stmk., 1999) sehr hoch.

Für die Grenzwertdiskussion wurde in den Graphiken (Abb. 24 - 30) aus Übersichtsgründen je eine Probe des Bodenprofils (Tiefenstufe 3), 3 Proben des näheren Umfeldes, und eine Probe, die den geogenen Hintergrund (Pr. Nr. 15, 64) reflektiert den Grenzwerten für Kulturrohboden bzw. den in der Klärschlammverordnung angeführten Grenzwerten gegenübergestellt. Die Reihenfolge der einzelnen Konzentrationssäulen für die Elemente As, Pb, Zn, Cu und Cd entsprechen der Reihenfolge in der Legende (von oben nach unten) in den Abb. 24 - 30).

In den Tabellen (Tab. 17 - 22) sind die über die Grenzwerte für Kulturrohboden hinausgehenden Werte durch **Fettdruck**, die über den Grenzwerten der Klärschlammverordnung Steiermark (KS.-Vo. Stmk.) liegenden Werte durch Unterstreichung markiert.

Bereich FZS

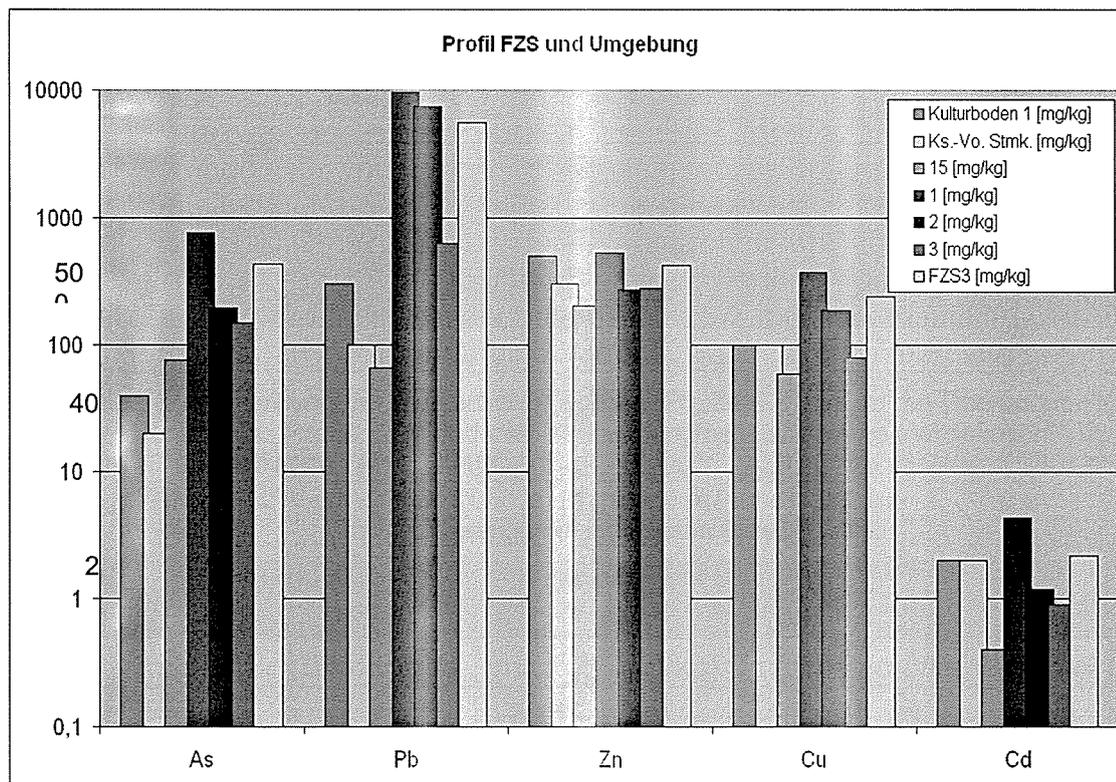


Abb. 24: Gegenüberstellung der Konzentration von As, Pb, Zn, Cu und Cd im Oberboden (10-25 cm) im Bereich des Profils FZS vor dem Franziskistollenmundloch mit den Grenz- und Schwellenwerten aus Tab. 16.

Tab.17: Datengrundlage für den Bereich FZS.

FZS	Kulturboden	Ks.-Vo. Stmk.	15	1	2	3	FZS3
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
As	40	20	76,1	763	197	149	430
Pb	300	100	65,9	9670	7400	627	5608
Zn	500	300	203	530	273	276	<u>426</u>
Cu	100	100	59,9	371	186	79,5	240
Cd	2	2	0,4	4,3	1,2	0,9	2

Bereich STM

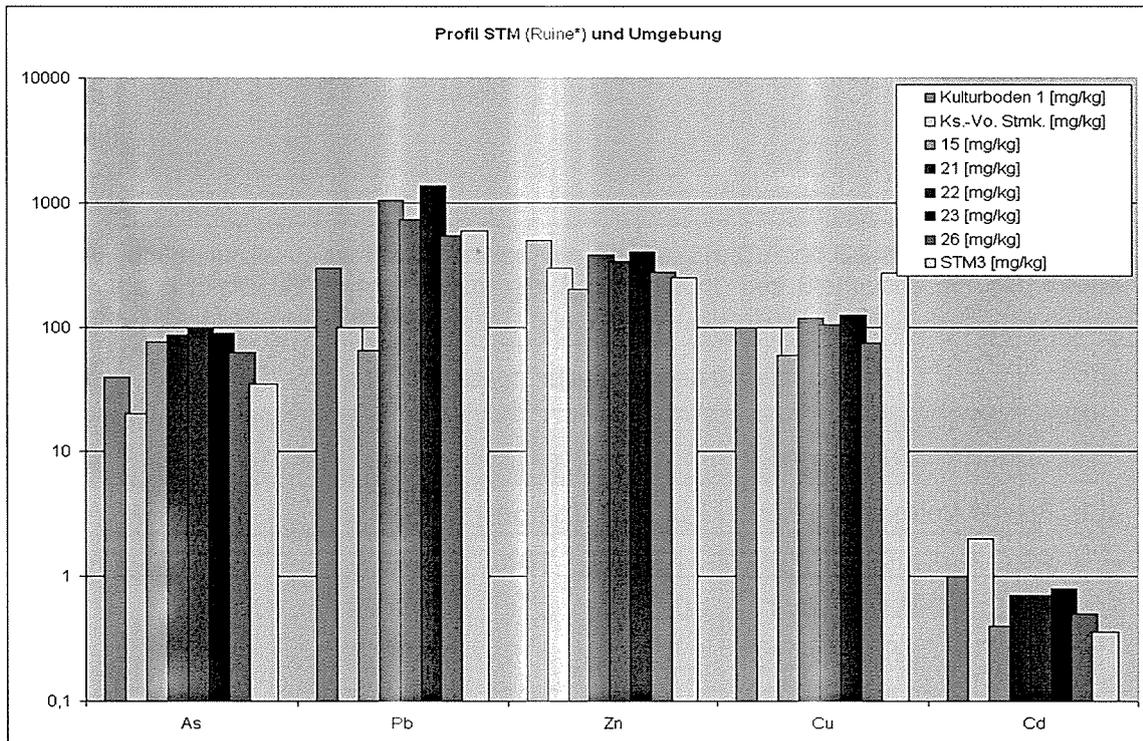


Abb.25: Gegenüberstellung der Konzentration von As, Pb, Zn, Cu und Cd im Oberboden (10-25 cm) im Bereich des Profils STM und dem südöstl. angrenzenden Wiesenabschnitt mit den Grenz- und Schwellenwerten aus Tab.16.

Tab.18: Datengrundlage für den Bereich STM.

STM	Kulturboden	Ks.-Vo. Stmk.	15	21	22	23	26	STM3
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
As	40	20	76,1	86,2	100	89,9	63,3	<u>35</u>
Pb	300	100	65,9	1050	743	1380	545	596
Zn	500	300	203	<u>385</u>	<u>337</u>	<u>402</u>	278	252
Cu	100	100	59,9	120	106	125	75,6	275
Cd	1	2	0,4	0,7	0,7	0,8	0,5	0,4

Bereich G

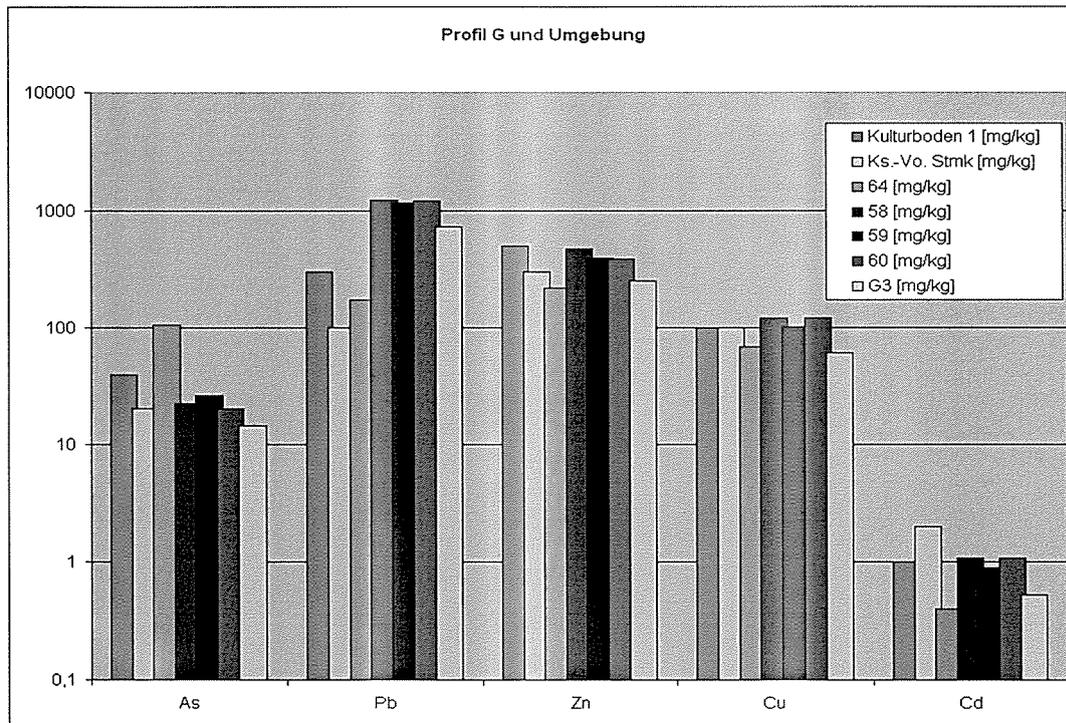


Abb.26: Gegenüberstellung der Konzentration von As, Pb, Zn, Cu und Cd im Oberboden (10-25 cm) im Bereich des Wiesenabschnitts um Profil G südl. des Blahbachs mit den Grenz- und Schwellenwerten aus Tab.16.

Tab.19: Datengrundlage für den Bereich G.

G	Kulturboden	Ks.-Vo. Stmk.	64	58	59	60	G3
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
As	40	20	107	<u>22,4</u>	<u>26,1</u>	<u>20,2</u>	14
Pb	300	100	175	1220	1150	1200	720
Zn	500	300	218	<u>468</u>	<u>393</u>	<u>385</u>	253
Cu	100	100	69,8	121	103	121	62
Cd	1	2	0,4	1,1	0,9	1,1	0,5

Bereich ZO

Tab.20: Datengrundlage für den Bereich ZO.

ZO	Kulturboden	Ks.-Vo. Stmk.	64	66	68	69	70	ZO3
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
As	40	20	107	155	128	113	120	61
Pb	300	100	<u>175</u>	416	1220	2210	1600	973
Zn	500	300	218	237	<u>416</u>	584	<u>328</u>	300
Cu	100	100	69,8	78	173	169	162	92
Cd	1	2	0,4	0,8	0,9	1,0	0,8	0,6

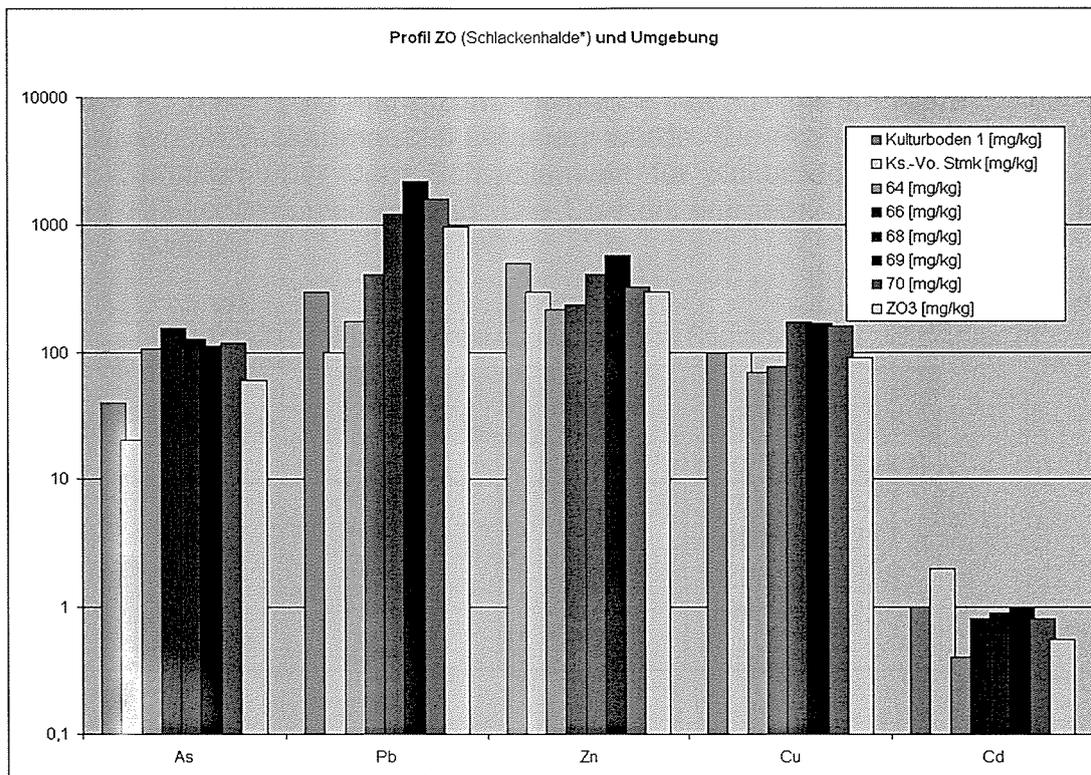


Abb.27: Gegenüberstellung der Konzentration von As, Pb, Zn, Cu und Cd im Oberboden (10-25 cm) im Bereich des Wiesenabschnitts um Profil ZO südl. des Blahbachs mit den Grenz- und Schwellenwerten aus Tab.16.

Römerstraße und Umgebung

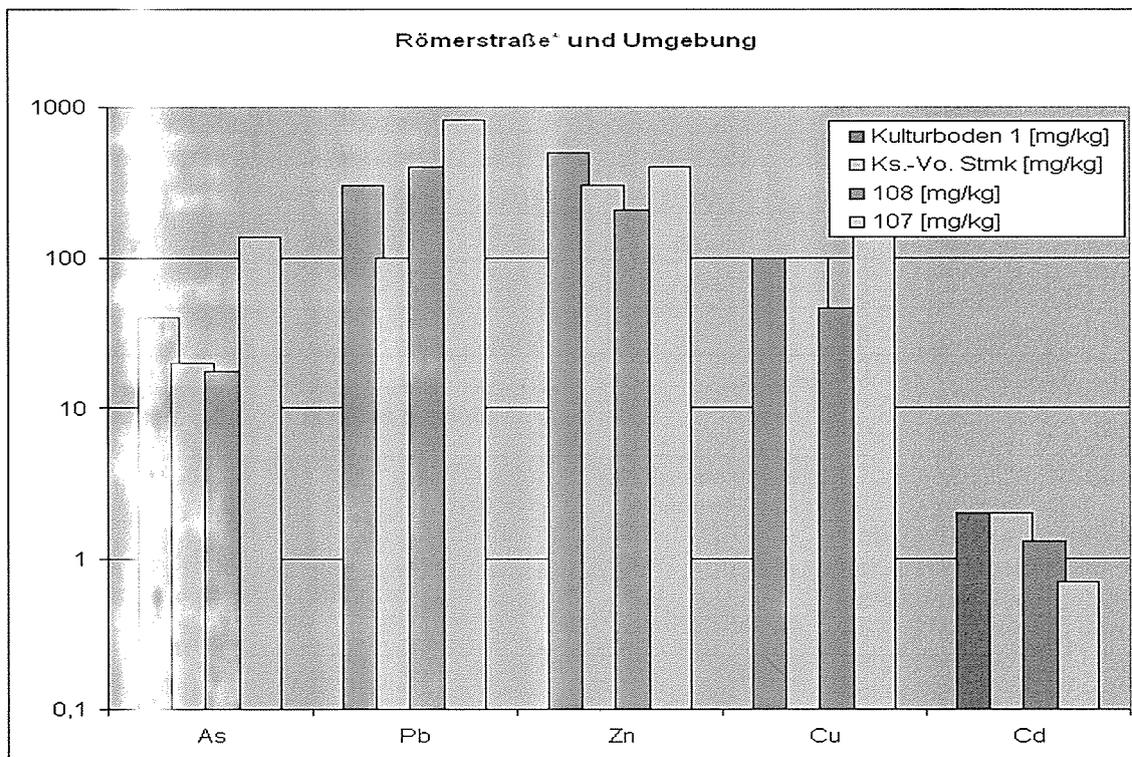


Abb.28: Gegenüberstellung der As, Pb, Zn, Cu und Cd-Gehalte im Oberboden (10-25 cm) mit der Klärschlammverordnung Stmk. und dem Schwellenwerten für Kulturböden (nach LÖLF, 1991) im Bereich der Probenahmelokalität mit der Bez. „Römerstraße“.

Die Probe 107 wurde in einer Mulde entnommen, in der eine etwa 20 cm dünne Bodenbildung über einer Schlackenablagerung angetroffen wurde. Die Probe 108 wurde etwa 15 m wenige Meter östlich der Probe 107 oberhalb der Mulde entnommen und dient vor allem zum Vergleich, da in diesem Bereich bei der Probenahme kein Schlackenmaterial freigelegt wurde. Die Probe 107 plottet mit den As- und Pb-Gehalten über dem Schwellenwert für Kulturböden, bei Cu und Zn oberhalb der Klärschlammverordnung. Die Cd-Konzentration der Proben 108 liegt unter den Richtwerten.

Tab.21: Datengrundlage für den Bereich Römerstrasse.

Römerstraße	Kulturboden	Ks.-Vo. Stmk.	108	107
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
As	40	20	18	137
Pb	300	100	402	817
Zn	500	300	208	399
Cu	100	100	46	225
Cd	1	2	1	1

Die Antimongehalte sind im Vergleich mit sonstigen Bodengehalten dieser Region (Stmk. Bodenschutzbericht, 1999) punktuell in einigen Kartierungs- und Bodenprofilproben (10 – 25 cm Tiefe) sehr hoch (Tab. 22, Abb. 29). Grenzwerte für Sb sind nicht verfügbar. Da Sb und As aber ähnliches chemisches Verhalten zeigen, sei in diesem Zusammenhang auf den As-Grenzwert der Steirischen Klärschlammverordnung von 20 mg/kg verwiesen, der in allen Proben mit Ausnahme der Referenzprobe (64) für unbelastetes Material der Bereiche G und ZO überschritten wird.

Tab.22: Sb-Gehalte in unterschiedlichen Bodenproben. Vergleichsproben FSZ, STM: 15; G, ZO: 64. I, II, III Proben aus dem Umgebungsbereich der Bodenprofile.

Sb [mg/kg]	Vergleichsprobe	Profilprobe	I	II	III
Franziski	70	733	1940	636	109
Steinermühle	70	38	68	68	95
Gärtnerei	3	61	117	102	137
Zeiring Ost	3	51	67	160	81

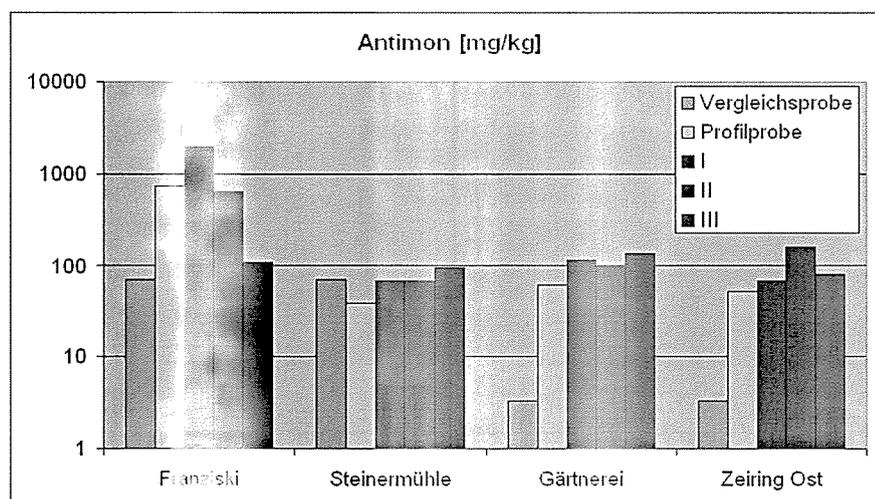


Abb.29: Größenordnung der Antimongehalte im Bereich der Bodenprofile FSZ, STM, GO, ZO und bergbau- bzw. hüttenmässig nicht belasteten Standorten (Vergleichsproben).

Standortspezifische Grenzwerte

Die o.g. Grenzwerte basieren lediglich auf den analysierten Elementgehalten. Für standortspezifische Grenzwertbestimmungen (KLOKE, 1989) werden zusätzliche Parameter des Bodensubstrats berücksichtigt (z.B.: pH-Wert, Kohlenstoff-/Karbonatgehalt und Humusgehalt, Bodenbestandteile, Mineralogie, Anteil der Kornfraktion < 10 µm).

Tab. 23: Berechnungsformeln für standortspezifische Grenzwertbestimmungen (KLOKE, 1989).

Element	Formel
As [mg/kg]	0,24 . (pH-Wert) . (Kornfraktion < 10µm) . (Humusgehalt)
Pb [mg/kg]	2,00 . (pH-Wert) . (Kornfraktion < 10µm) . (Humusgehalt)
Cd [mg/kg]	0,006 . (pH-Wert) . (Kornfraktion < 10µm) . (Humusgehalt)
Zn [mg/kg]	0,6 . (pH-Wert) . (Kornfraktion < 10µm) . (Humusgehalt)

Kennwerte für die Proben 68, 69, ZO3 im Bereich ZO:

- Ph-Werte: 6,0 – 6,3
- Fraktion < 10 µm: 24,2 %
- Humusgehalt: 10 %

In Tab. 24 sind die für den Bereich ZO ermittelten standortspezifischen Grenzwerte nach KLOKE (1989) den Schwermetallgehalten der Bodenprofilprobe ZO3 gegenübergestellt.

Tab.24: Standortspezifische Grenzwerte für den Bereich ZO

Element	Berechnung lt. Formel	Standortspez. GW	ZO3
As [mg/kg]	0,24 . (6,0) . (24,2) . (6)	210	61
Pb [mg/kg]	2,00 . (6,0) . (24,2) . (6)	1742	973
Cd [mg/kg]	0,006 . (6,0) . (24,2) . (6)	5,23	300
Zn [mg/kg]	0,6 . (6,0) . (24,2) . (6)	523	0,6

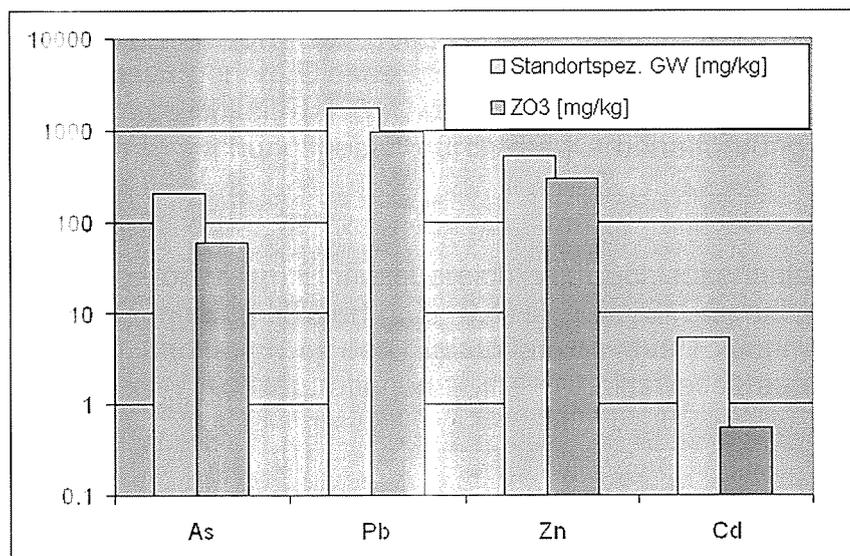


Abb.30: Standortspezifische Grenzwerte (KLOKE, 1989) im Vergleich zu den Werten des Bereichs ZO.

Die standortspezifische Grenzwertbestimmung zeigt für den Bereich ZO zumindest im Oberboden (im Horizont Ay 2 von 10-20 cm) oberhalb der Schlackenablagerung (zw. 20 und 65 cm) bei keinem der dargestellten Elemente (As, Pb, Zn oder Cd) eine Überschreitung des Grenzwertes. Zugleich liegen die ermittelten standortspezifischen Grenzwerte weit oberhalb der Richtlinien der steirischen Klärschlammverordnung.

Die standortspezifische Grenzwertermittlung für Bodenproben aus dem Bereich ZO, die direkt über einer Schlackenablagerung entnommen wurden, zeigen, dass Grenzenwert- und Schwellwertverordnungen ohne standortspezifische Detailinformation nicht zielführend angewendet werden können. Dies wird auch dadurch unterstützt, dass die in den Bodenproben nach Königswasseraufschluss hochkonzentriert nachgewiesenen Metalle wie As, Sb und Pb in der mobilen SM-Fraktion nicht in Erscheinung treten.

Berücksichtigt man die SM-Gehalte in der mobilen Fraktion so liegen bei Proben aus Oberzeiring Antimon und Arsen unter der Nachweisgrenze (Tab. 25). Auch Pb scheint nur in einer Probe (Schlackenhalde) auf, die nahe dem Bodenprofil ZO entnommen wurde. All diese Gehalte liegen aber weit unter den gängigen Grenzwerten [z.B. die in der Bodenzustandinventur (BLUM, SPIEGEL & WENZEL, 1996) vorgeschlagenen Richtwerte für die mobile Schwermetallfraktion nach PRÜESS (1994)].

Tab.25: Mobile Schwermetallfraktion ausgewählter Bodenproben von Oberzeiring
(Auszug aus den Daten des sequentiellen Löseverfahrens (nach LEE, 2002))

Mobile Fraktion (\cdot MgCl ₂)	Ruine	Schlackenhalde	Römerstraße
Pb [mg/kg]	0,0	31	0,0
Zn [mg/kg]	2,4	10	3,2
Cu [mg/kg]	0,6	1,0	1,0
Cd [mg/kg]	0,2	0,4	0,3

3.3. Gefährdungspotential der Böden von Oberzeiring durch SM

Das Aufnahmevermögen von SM durch Gräser aus dem Bodensubstrat über Haldenkörpern ist meist gering. Dieses kann durch Pufferung der Bodenlösung und dadurch reduzierter Löslichkeit der SM weiter herabgesetzt werden. Bereichsweise geschieht dies im Untersuchungsgebiet durch die Karbonatführung der Böden (pH-Wert ~ 7).

Auch in Böden über oder im Einflussbereich von Schlackenhalde mit geringer gepufferten Bodenlösungen (pH-Wert 6,0 – 6,4) sind die SM-Gehalte in den Pflanzen (speziell in Gräsern und auch in den Salatpflanzen des Experiments) niedrig im Vergleich zu den Konzentrationen in Königswasseraufschlüssen des Bodensubstrats.

Eine Ausnahme macht Cadmium, das im Vergleich zu den Bodengehalten relativ stark in Pflanzen anreichert ist. Hier ist anzumerken, dass speziell Salat als Cd-Akkumulator bekannt ist und einzelne Pflanzenspezies ein unterschiedliches

Aufnahmevermögen für unterschiedliche Elemente aufweisen. Dieses wird zusätzlich stark vom Verhältnis der einzelner Elemente [(Zn>, Ca> / Cd<); (P> / Pb<)] im Bodensubstrat und der Anwesenheit von organischem Material beeinflusst.

Für die Böden um Oberzeiring treffen die Aussagen von KAPPES (2000) und SPIEGEL et al. (1999) zu. **Die karbonatischen Böden vor dem Franziskistollen-Mundloch (mit erzführendem Haldenmaterial) weisen die höchsten Cd-Gesamtgehalte und zugleich auch die höchsten SM- und As-Gehalte auf. Doch auch hier kann aufgrund organischer Komplexbildung, Fe/Mn-Oxiden/Hydroxiden und Sulfaten von einer guten Fixierung der SM im Boden ausgegangen werden.**

Auf Basis der gemessenen Ph- (Minimalwert 6,0) und Humuswerte und der Interpretations-Tabellen der Bodenzustandinventur (BLUM et al., 1996), wird bei einem **pH-Wert > 5** für die detaillierten untersuchten Bereiche (FZS, STM, G und ZO), **eine sehr gute Fixierung der Schwermetalle in den Böden abgeleitet.**

Im Untersuchungsgebiet kann aufgrund der erfolgten flächigen Ist-Zustandsermittlung und Profilarbeitungen bei einem gleichbleibenden physikochemischen Umweltmilieu ein negativer Einfluss (SM-Belastung) der Schlackenablagerungen auf die landwirtschaftliche Nutzung und in der Nahrungskette auf Weidevieh ausgeschlossen werden.

Für den Fall einer Nutzung von Bereichen mit SM-Akkumulationen für Freizeit- oder Spielplatzanlagen ist im Hinblick auf die Entwicklung SM-behafteter Stäube eine gesonderte Beurteilungsweise notwendig. Am Spielplatz im Bereich der Kartierungsprobe Nr. 35 sollte daher über dem autochthonen Boden SM-armes Bodenmaterial aufgetragen werden.

4. Schlussfolgerungen

Die Modellstudie Oberzeiring zeigt, dass eine objektive Beurteilung des Gefährdungspotentials durch SM aus Bergbauhalden und Schlackenkörpern intensive interdisziplinäre Untersuchungen voraussetzen. Diese haben neben den ehemaligen Bergbau- und Hüttenaktivitäten, den geologischen Hintergrund, die Entwicklungsgeschichte der Jungsedimente und Bodenbildungen sowie das sich im Kleinbereich ständige ändernde physikochemische Umweltmilieu zu berücksichtigen.

Geochemische Untersuchungen zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Bergbau-/Hüttenresiduen müssen in jedem Fall durch granulometrische und mineralogische Untersuchungen aller am Boden/Haldenaufbau beteiligten geogenen und technogenen Phasen ergänzt werden. Zu beachten ist, dass Säureaufschlussverfahren (z.B. Königswasser) allein eine seriöse Grenzwertbeurteilung nicht zulassen. Dazu sind weitere standortspezifische Parameter (Humus-, Karbonatgehalt, Korngrösse) erforderlich. Sequentielle Löseverfahren und Wachstumsversuche sind geeignet, die Mobilität und Bioverfügbarkeit von SM quantitativ zu erfassen.

Für das untersuchte Gebiet ist aufgrund der erfolgten flächigen Ist-Zustandsermittlung und der multi-methodischen Profilbearbeitungen bei einem gleichbleibenden physikochemischen Umweltmilieu ein negativer Einfluss (SM-Belastung) der Bergbau-/Hüttenresiduen auf die landwirtschaftliche Nutzung und in weiterer Folge in der Nahrungskette auf Weidevieh unwahrscheinlich. Ein abschließender Test zur Verifizierung der Modelluntersuchungen auf einer repräsentativen Testfläche wird angeraten.

5. Kooperationen/Danksagung

Das Projekt konnte nur aufgrund einer weitreichenden Zusammenarbeit und Unterstützung in seiner vorliegenden Form durchgeführt werden. Die Projektbearbeiter bedanken sich daher bei folgenden Personen und Instituten/Gesellschaften:

Geologische Bundesanstalt, Wien:

Dr. R. SCHEDL und Dr. H. NAINAVAIE (Kooperation mit Projekt Haldenkataster; Schlackenbearbeitung)

Institut für Lebensmittelsicherheit und Landwirtschaftliche Forschungen, Wien:

Doz. Dr. R. SAGER und MSc S.Y. LEE (Wien/Seoul) (Untersuchungen zur SM-Mobilität und Bioverfügbarkeit; Salat-Wachstumsversuche)

Joanneum Research/ Institut für Umweltgeologie und Ökosystemforschung:

Univ. Prof. Dr. W. GRÄF (Projektanregung; Kooperation mit Inst. f. Umweltgeologie JoR)

Mag. H. PROSKE (Koordination mit Projekt Abfallwirt. Anforderungen a.d. Bergbau in der Stmk.....)

Mag. G. ORTNER (Kooperation/Beratung im Bereich Bodenkunde)

Kraftwerk Mellach, Verbund-AG:

G. GAISBERGER sen. (Laborbenutzung im Kraftwerk Mellach)

F. RAUTNER (Beratung ICP-Analytik)

Montanuniversität Leoben:

Dipl. Ing. G. WALACH, Institut für Geophysik (geomagnetische Kartierung)

Dipl. Ing. R. NILICA, Institut für Gesteinshüttenkunde (Beratung bei Schlackenbestimmung)

Univ. Prof. Dr. Th. MEISEL, Institut für Analytische Chemie (RFA Schlackenanalysen)

Univ. Prof. Dr. G. RANTITSCH, Inst. für Geowissenschaften (Beratung im Bereich Geostatistik)

W. SCHATZMANN, Inst. für Geowissenschaften (Hilfe bei der Probenahme)

S. SCHIDER, Inst. für Geowissenschaften (Probentransport)

5. Literaturverzeichnis

- APFELBECK, L. (1920): Der Bergbau zu Oberzeiring.- Unveröff. Bericht, Friedrich Archiv, Graz.
- BLUM, W.E.H., SPIEGEL, H. & WENZEL, W.W. (1996): Bodenzustandsinventur – Konzeption, Durchführung und Bewertung, Empfehlung zur Vereinheitlichung der Vorgangsweise in Österreich,- 13. Auflage, i.A. des BM für Land- und Forstwirtschaft, Bundesministerium für Wissenschaft, Verkehr und Kunst, Wien.
- GAISBERGER, G. (2004):Schwermetallbelastung von Böden im Umkreis von Oberzeiring (Arbeitstitel). - Dipl. Arbeit, MU Leoben, Dept. Angew. Geowissenschaften und Geophysik, Leoben (in Vorbereitung).
- GAISBERGER, G., EBNER, F., PROCHASKA, W. & SAGER, M. (2003 a): Environmental impact of historic mining and metallurgy to soils (Oberzeiring – Eastern Alps).- Mineral Exploration and Sustainable Development (ed.: ELIOPOULOS et al.), 25-28, Millpress Rotterdam, 2003.
- GAISBERGER, G., EBNER, F., PROCHASKA, W. & SAGER, M. (2003 b): Heavy metals and their biological availability in soils around the historic mining and metallurgy centre of Oberzeiring/Austria.- Applied Environmental Geology (AEG`03) in Central and Eastern Europe, Abstr. Vol., 62-64, Vienna 2003.
- KAPPES, A. B. (2000): Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen durch saure Grubenwässer in Bergbaualllasten der Ag-Pb-Zn-Lagerstätte in Wiesloch.- Karlsruher Geochemische Hefte, 13, S. 206, Karlsruhe.
- KLOKE-Liste (1980): Richt- und Grenzwerte für Luft-Wasser-Boden-Abfall-Chemikalien, Arbeitsmittel vom Umweltmagazin.- HEIN, H. und SCHWEDT, G. (Hrsg.), 3.Auflage, Vogel Verlag und Druck KG, Würzburg.
- LANDWIRT. VERSUCHSZENTR. STMK (RA8) (2000): Bodenschutzbericht 1999, 2. Aufl., Graz.
- LEE, S.Y. (2002): The effects of chelating agents and metal speciations in phytoremediation, MSc-Thesis, School of Civil, Urban and Geosystem Engineering, Seoul Nat. Univ., South Korea.
- LÖLF (1991): Schwellenwerte für anorganische Schadstoffe in Kulturböden im Hinblick auf weiterführende Untersuchungen (Nutzpflanzen).- Schermann, O. und SCHEDL, A. (Hrsg.): Erhebung und Bewertung ehemaliger Bergbau- und Hüttenstandorte hinsichtlich Risiko- und Folgenutzungspotentials – Haldenkataster, Unpubl. Report Geol. B.-A, Wien.
- MUTSCH, F. (1992): Österreichische Walsboden-Zustandsinventur, Teil VI: Schwermetalle. Mitt. Forstl. BVA 168, 145-192.
- NAINAVAI, H. (1994): Analysen an Schlackeproben aus Oberzeiring.- SCHERMANN O., SCHEDL A. (Hrsg.): Erhebung und Bewertung ehemaliger Bergbau- und Hüttenstandorte hinsichtlich Risiko- und Folgenutzungspotentials – Haldenkataster. Unveröffentl. Ber. Geol. B.-A, Wien.
- NEUBAUER, F. & FRISCH W. (1993): The Austro-Alpine Metamorphic Basement East of the Tauern Window. J.F. v. RAUMER & F. NEUBAUER. Pre-Mesozoic Geology in the Alps: 515 – 536. Heidelberg: Springer.
- PROSKE, H. (2002): Steirisches Haldenkataster – Historischer Bergbau.- PROSKE, H., GAISBERGER, G., GRÄF., W., KELLERER-PIRKLBAUER, A., PLASS, N. REINHOFER, M., RINESCH, C., UNTERSWEIG, T. (eds.): Abfallwirtschaftliche Anforderungen an den

Bergbau in der Steiermark für den Übergang zu einer nachhaltigen Stoffflusswirtschaft - Teil II, Unveröffentl. Ber. d. Inst. f. dig. Bildverarb./Joanneum Research.

- PRÜESS, A. (1994): Einstufung mobiler Spurenelemente in Böden, In: ROSENKRANZ, D., EINSELE, G., HARRESS, H. M., Bodenschutz Ergänzb. Handbuch, Abschnitt 3600. E., Berlin.
- POLEGEG, S. (1989): Die historischen Schlacken aus Oberzeiring, ihr Wert als Indikator für die Rohstoffforschung. Leobner Grüne Hefte „Steir. Eisenstraße“, 3, 56 – 60, Leoben.
- SAGER, M. (1992): Chemical speciation and environmental mobility of heavy metals in sediments and soils.- Stoeppler, M. (ed.): Hazardous metals in the environment.- Elsevier.
- SCHERMANN, O. & SCHEDL A. (1994): Erhebung und Bewertung ehemaliger Bergbau- und Hüttenstandorte hinsichtlich Risiko- und Folgenutzungspotentials – Haldenkataster. Unveröffentl. Ber. Geol. B.-A, Wien.
- SPIEGEL, H., DACHLER, M., BOHM, K.E., PFUNDTNER, E., ROTH, K. & SAGER M. (1999): Cadmium in der Umwelt – ein Statusbericht über Österreich.- Die Bodenkultur, Bd. 50 (4), WUV-Universitätsverlag, 217-223, Wien.
- SPERL, G. (1989): Die historischen Schlacken aus Oberzeiring als Indikator für die historische Metallurgie des Silbers.- Leobner Grüne Hefte, Sbd. Reihe „Steirische Eisenstraße“, 3, 60-64, Leoben.
- TESSIER, A., CAMPELL, P.G.C. & BISSON, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.- *Analyt. Chem.*, 51, 844-851.
- TURNER, A. (1958): Erläuterungen zur geologischen Karte Stadl-Murau.- 106 S., Wien (Geol. B.-A.).
- TOLLMANN, A. (1977): Geologie von Österreich, Bd. I: Die Zentralalpen.- Deuticke, Wien.
- THALMANN, F., SCHERMANN, O., SCHROLL E., HAUSBERGER, G. (1989): Geochemischer Atlas der Republik Österreich 1 : 1,000.000.- Textteil. Geol.B.-A., Wien.
- WEBER, L. et al. (1997): Die metallogenetischen Einheiten Österreichs.-In: Handbuch der Lagerstätten der Erze, Industriemineralien und Energierohstoffe Österreichs, Arch. f. Lagerst. Forsch. Geol. B.-A. 19, S. 1 – 607, Wien.

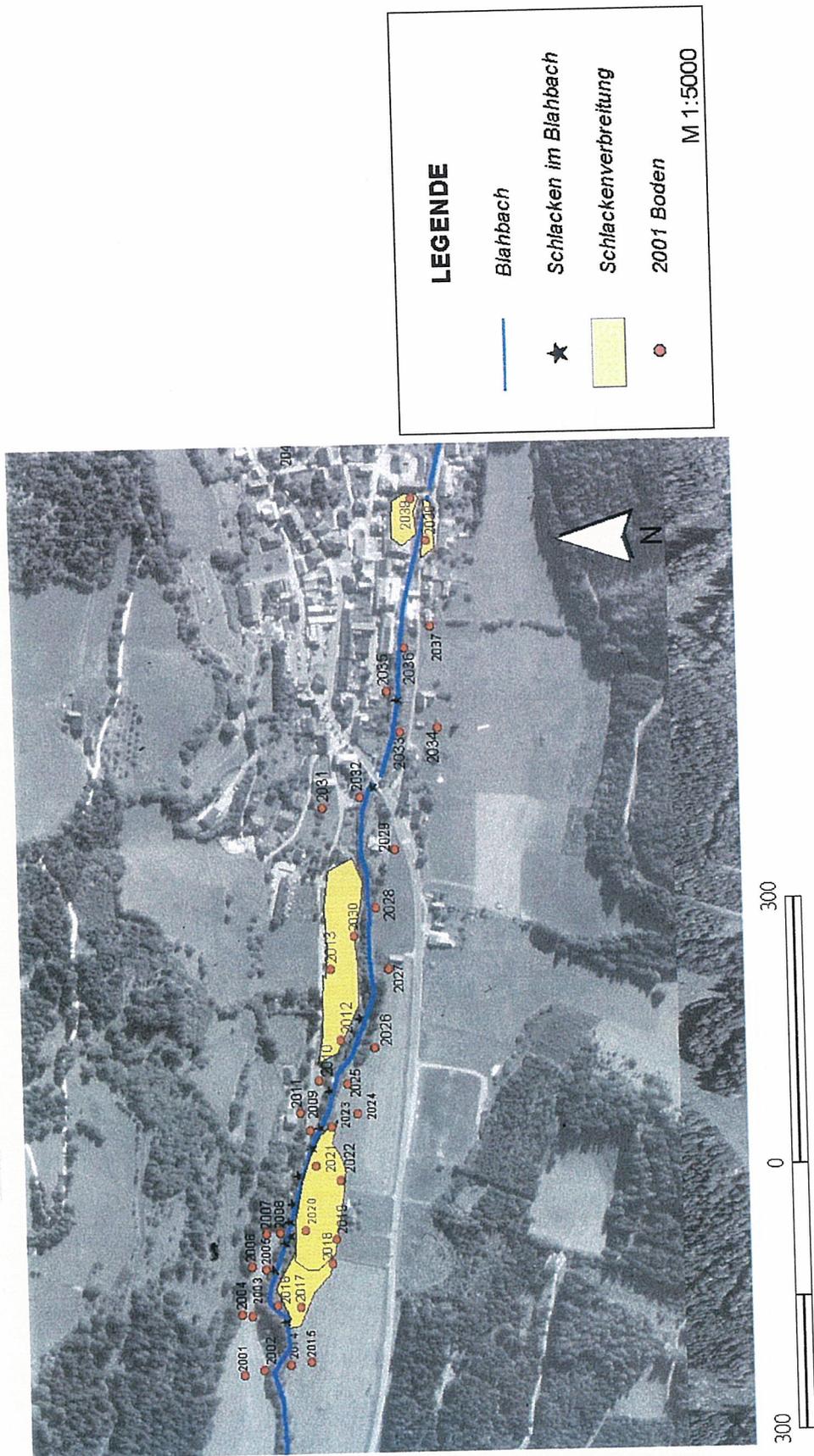
BEILAGEN

- Beilage 1:** Verbreitung von Schlacken und Lokationen der Bodenbeprobung im westlichen Untersuchungsgebiet
- Beilage 2:** Verbreitung von Schlacken und Lokationen der Bodenbeprobung im mittleren Untersuchungsgebiet
- Beilage 3:** Verbreitung von Schlacken und Lokationen der Bodenbeprobung im östlichen Untersuchungsgebiet
- Beilage 4:** Ergebnisse der geochemischen Übersichtskartierung 1 (Probe 1 = 2001 bis 54 = 2054)
- Beilage 5:** Ergebnisse der geochemischen Übersichtskartierung 2 (Probe 55 = 2055 bis 110 = 2110)
- Beilage 6:** Geochemische Detailanalytik in den Bodenprofilen FSZ und STM
- Beilage 7:** Geochemische Detailanalytik in den Bodenprofilen G und ZO
- Beilage 8:** Daten für die Geochemieprofile West und Ost der auf 27 Elemente erweiterten Bodengeochemie.
- Beilage 9:** Details des sequentiellen Löseverfahrens, Standorte: Ruine und Schlackenhalde (nach LEE, 2002)
- Beilage 10:** Details des sequentiellen Löseverfahrens, Standort: Römerstrasse (nach LEE, 2002)
- Beilage 11:** Wachstumsversuche mit Salatsetzlingen auf Bodensubstraten der Standorte Ruine, Schlackenhalde und Römerstrasse.
- Beilage 12:** In Österreichisch verwendete Schwellen und Grenzwerte

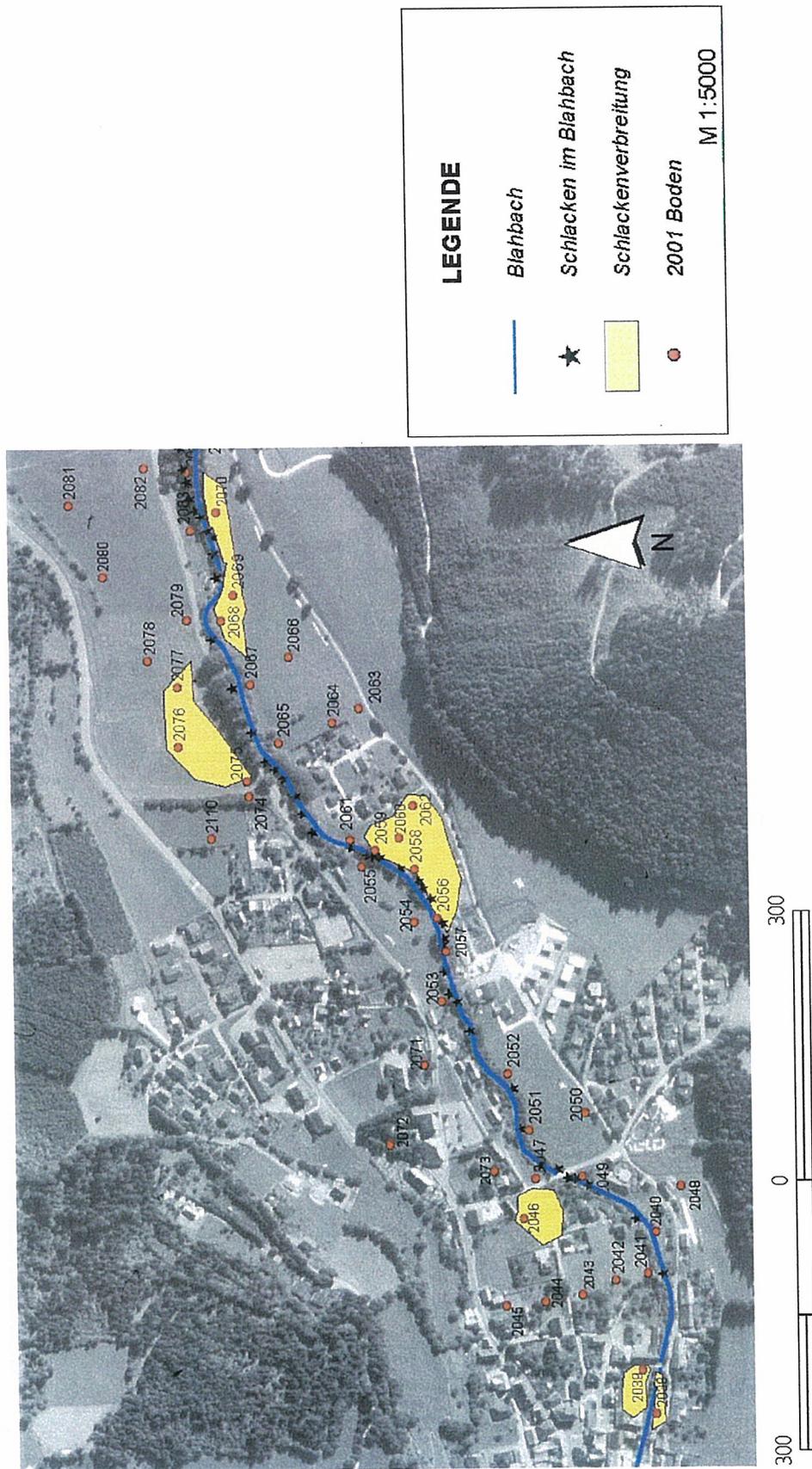
PUBLIKATIONEN:

- Beilage 13:** GAISBERGER, G., EBNER, F., PROCHASKA, W. & SAGER, M. (2003 a): Environmental impact of historic mining and metallurgy to soils (Oberzeiring – Eastern Alps).- Mineral Exploration and Sustainable Development (ed.: ELIOPOULOS et al.), 25-28, Millpress Rotterdam.
- Beilage 14:** GAISBERGER, G., EBNER, F., PROCHASKA, W. & SAGER, M. (2003 b): Heavy metals and their biological availability in soils around the historic mining and metallurgy centre of Oberzeiring/Austria.- Applied Environmental Geology (AEG`03) in Central and Eastern Europe, Abstr. Vol., 62-64, Vienna 2003 b.

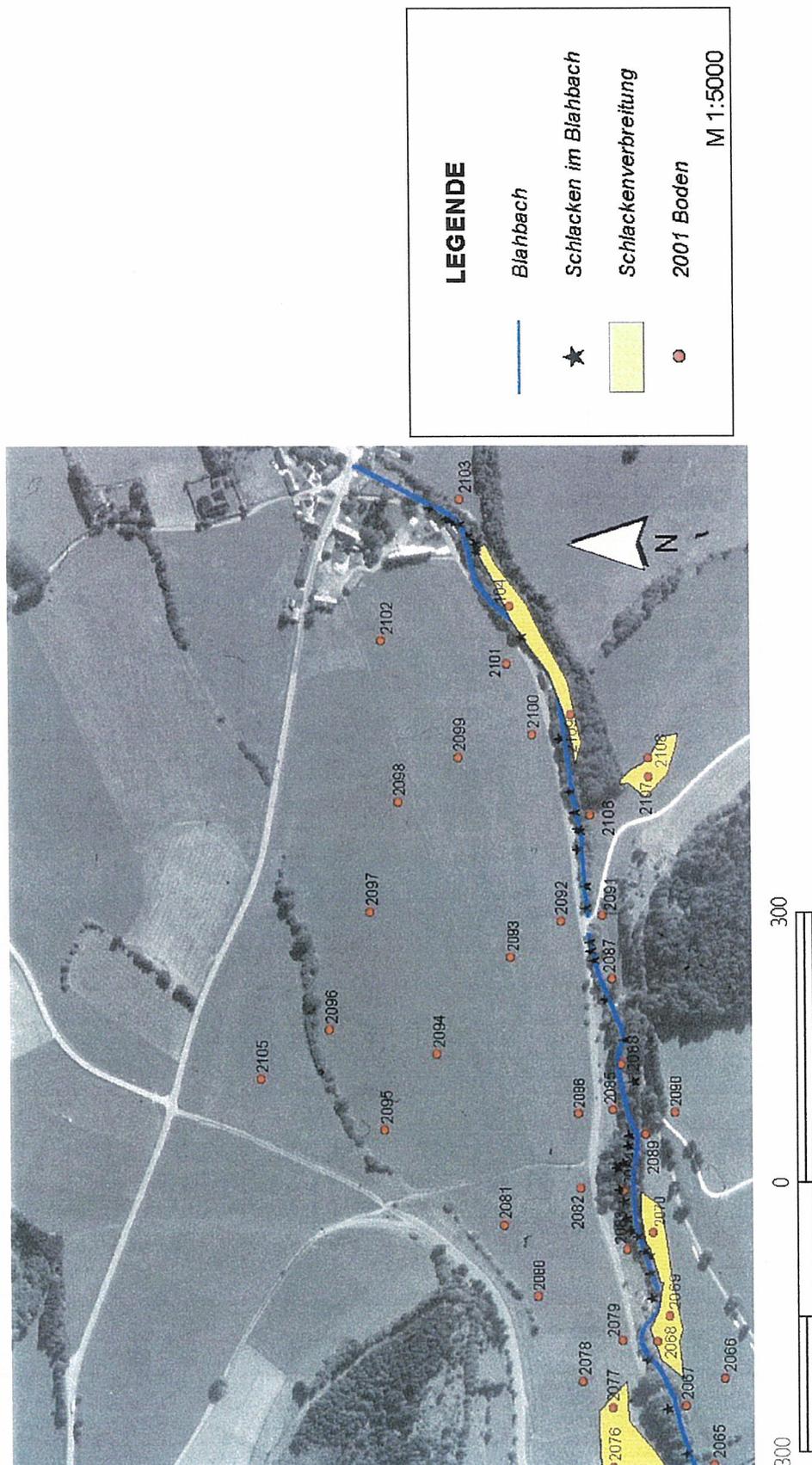
Beilage 1: Verbreitung von Schlacken und Lokationen der Bodenbeprobung im westlichen Untersuchungsgebiet



Beilage 2: Verbreitung von Schlacken und Lokationen der Bodenbeprobung im mittleren Untersuchungsgebiet



Beilage 3: Verbreitung von Schlacken und Lokationen der Bodenbeprobung im östlichen Untersuchungsgebiet



Beilage 4: Ergebnisse der geochemischen Übersichtskartierung 1 (Probe 1 = 2001 bis 54 = 2054)

Kornfraktion	<2mm			<180µm (80mesh)			Standortbemerkung
	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
1	7261	171	158				Haldenmaterial vor Franziskistollen
2	5409	62	96				Haldenmaterial
3	968	88	44	309	55	34	Haldenmaterial
4	329	56	31				
5	146	49	31				
6	75	22	19				
7	289	51	30				
8	204	48	25				
9	767	140	47				
10	388	90	99				
11	474	108	46				
12	322	102	37				
13	780	104	60				Garten neben Garage
14	106	79	36				
15	90	54	27	116	49	27	
16	119	66	29				
17	96	72	33				
18	117	75	39				
19	186	94	45				
20	637	106	53				
21	820	166	66	953	122	79	altes Schlackenfeld
22	579	129	57				
23	1026	185	74				Verlängerung von Schlackenfeld
24	209	89	37				
25	579	106	45				Wiese nach Schackenfeld
26	452	108	44				
27	284	81	39				
28	255	64	37				
29	373	135	63				neben Straße
30	478	356	38	452	310	42	Garten, Schlackenfeld
31	272	111	46				Garten
32	765	166	66				neben Garten & Komposthaufen
33	331	121	45				neben Garten
34	403	142	43				Campingplatz
35	196	123	43				
36	393	90	63				
37	544	80	44				Wiesenrain
38	666	135	97				Bankerl am Blahbach
39	1246	165	115	1252	152	120	Hof, neben Garage
40	160	44	31				
41	716	109	74				Beginn Querprofil
42	876	103	59				Wiese mit Obstbäumen
43	372	77	46				
44	412	63	41				
45	645	112	54				Ende Querprofil, durch Ortschaft
46	1132	100	58				Garten, Halde (Lamplwirt) u. Schlacken
47	285	161	35				
48	327	100	35				Wiese am Hangfuß (Bunte Serie)
49	84	52	25				
50	150	76	27				
51	406	83	44				Wiesen in Bachnähe
52	538	91	35				
53	392	68	47				
54	290	60	37				

Beilage 5: Ergebnisse der geochemischen Übersichtskartierung 2 (Probe 55 = 2055 bis 110 = 2110)

Kornfraktion	<2mm			<180µm (80mesh)			Standortbemerkung
	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	
Proben-Nr.	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
55	627	89	73				nähe alter Stollenausgang (Drehmaschine)
56	896	176	60	1010	137	67	Gärtnerei, Schlackenfeld
57	460	84	35				Wiese nach Gärtnerei, Schlackenfeld
58	884	121	59				
59	878	159	57				
60	896	130	68				Wiese nach Gärtnerei, Schlackenfeld
61	297	79	45				
62	1622	155	177				Wiese nach Gärtnerei, Schlackenfeld
63	282	65	30				
64	159	57	32				
65	454	79	43	431	93	46	Wiese in Bachnähe
66	313	67	38				
67	485	87	43				bachnähe
68	830	140	92				Wiese-Schlackenfeld
69	1329	161	77				Wiese-Schlackenfeld
70	1015	135	76	969	110	74	Haldenmaterial
71	754	136	51				Haldenmaterial
72	437	107	42				Haldenmaterial
73	767	103	51				Haldenmaterial
74	232	59	27				
75	791	88	39				Beginn Mähwiese östlich OZ
76	775	101	41				
77	922	102	47				
78	729	89	50				
79	380	80	52				
80	537	64	36				
81	337	43	31				
82	1355	108	56				Mähwiese vor Querweg
83	261	64	36				
84	325	50	32				Spielwiese unter Schlackenhalde
85	128	51	21				
86	717	81	40				Mähwiese nach Querweg
87	199	70	39				
88	220	553	101				Abfallbeeinträchtigung
89	245	67	29				
90	317	83	24				Kuhweide am Abhang
91	192	45	28				
92	591	52	35				Mähwiese in Bachnähe
93	455	39	28				
94	324	33	27				
95	354	51	27				Mähwiese bachfern
96	262	51	22				
97	285	50	22				
98	341	63	28				
99	549	83	35				Mähwiese bachfern, straßennah
100	533	61	68				
101	469	74	52				Mähwiese, B-Straßen- & Bachnähe
102	365	64	32				Mähwiese, B-Straßen- & Bachnähe
103	393	63	38				Wiese östlich Straße
104	1981	147	186				Wald unterhalb v. Schlackenstraße am Bach
105	138	45	24				
106	207	63	39				
107	625	104	105	627	143	143	Wiese
108	334	66	28	485	34	34	Schlackenmulde
109	614	71	53				Wald unter Schlackenstraße am Bach
110	221	60	26				

Beilage 6: Geochemische Detailanalytik in den Bodenprofilen FSZ und STM

Profil	FZS1	FZS2	FZS3	FZS4	FZS5	FZS6	FZS7
FZS	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Tiefe/cm	0-5	5-10	10-20	20-40	40-50	50-70	70-80
Al	9042	7567	9567	3352	12117	15167	14492
Sb	520	350	733	1828	266	86	262
As	471	404	430	879	313	286	251
Ba	164	136	158	213	147	173	205
Pb	3545	5483	5608	12883	1640	555	888
B	37	30	44	61	27	32	34
Cd	2	2	2	4	1	1	2
Ca	68002	81752	91252	176252	78459	47959	39609
Cr	19	16	21	5	20	25	25
Co	11	10	10	4	13	16	18
Cu	195	265	240	378	124	68	195
Fe	47960	42510	65360	92860	43710	51860	51360
K	2763	2453	2483	1031	3248	3896	3686
Mg	4773	5071	5646	2555	4915	8165	8165
Mn	2425	2217	2685	5745	1405	1407	1144
Mo	2	1	2	5	1	1	1
Na	10	67	18	25	91	98	80
Ni	21	19	20	10	28	34	36
P	2075	1647	1895	503	1016	1150	1150
Ag	10	11	12	16	9	9	21
Ti	370	300	355	127	473	631	661
V	87	46	55	17	42	50	52
Bi	7	5	8	11	4	3	10
Zn	384	330	426	935	212	227	368
Sn	2	3	1	1	1	1	1
Li	24	20	24	8	32	35	35
W	3	3	5	9	4	2	3

Profil	STM1	STM2	STM3	STM4	STM5	STM6	STM7
STM	µg/g						
Tiefe/cm	0-5	5-10	10-20	20-40	40-50	50-70	70-80
Al	12767	11317	11667	17717	13367	13217	13067
Sb	26	15	38	58	173	223	173
As	35	37	35	70	170	183	144
Ba	191	157	162	168	185	229	164
Pb	666	546	596	1436	3998	5333	4693
B	19	11	13	21	18	20	17
Cd	0.4	0.3	0.4	0.4	1	1	1
Ca	9109	7359	8409	6609	6009	6659	5609
Cr	23	21	51	32	24	23	24
Co	14	11	11	17	13	13	14
Cu	125	110	275	245	565	775	815
Fe	28310	24160	19110	29860	36460	28260	36460
K	3623	3143	3473	4361	3181	2903	3166
Mg	7165	6415	7065	10265	7665	7115	7665
Mn	684	574	634	734	1104	1284	1264
Mo	1	1	1	1	4	7	5
Na	76	51	130	97	93	158	94
Ni	33	27	44	30	36	36	38
P	2785	2330	2105	2225	1825	1475	1315
Ag	3	12	1	3	7	16	9
Ti	681	616	626	951	771	751	756
V	40	36	44	54	39	40	40
Bi	2	3	4	7	6	4	4
Zn	295	234	252	392	620	815	745
Sn	2	6	2	1	1	1	1
Li	38	33	36	55	40	37	39
W	3	2	4	4	4	6	10

Beilage 7: Geochemische Detailanalytik in den Bodenprofilen G und ZO

Profil	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7
G	µg/g						
Tiefe/cm	0-5	5-10	10-20	20-40	40-50	50-70	70-80
Al	18192	17642	18092	17567	20042	17142	17917
Sb	34	51	61	57	85	55	5
As	3	12	14	11	13	12	6
Ba	151	201	211	203	211	190	84
Pb	124	660	720	783	950	690	68
B	22	23	25	23	25	22	27
Cd	0.1	0.5	0.5	0.6	1	1	0
Ca	2547	6077	5752	5527	4845	5130	2151
Cr	22	26	33	32	33	29	26
Co	15	14	16	14	16	14	16
Cu	24	51	62	59	95	56	19
Fe	39060	38610	41610	30760	30760	37410	45960
K	1191	1229	1389	1364	1698	1493	1418
Mg	8215	9515	10215	9865	10171	9321	8021
Mn	592	784	824	819	754	694	594
Mo	1	1	1	1	1	1	1
Na	63	86	76	84	82	85	59
Ni	27	29	35	28	35	32	32
P	452	1008	968	920	830	1070	452
Ag	0	1	2	1	2	1	0
Ti	812	689	751	766	938	723	846
V	53	56	61	55	62	57	53
Bi	4	4	4	4	4	4	4
Zn	139	173	253	286	260	242	98
Sn	4	3	3	3	1	2	4
Li	41	37	42	37	51	45	38
W	2	4	6	2	4	2	2

Profil	ZO1	ZO2	ZO3	ZO4	ZO5
ZO	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Tiefe/cm	0-5	5-10	10-20	20-65	65-80
Al	14942	16267	17817	18992	23092
Sb	68	68	51	53	628
As	69	71	61	78	125
Ba	250	246	261	243	598
Pb	898	1023	973	1075	7058
B	20	24	24	42	32
Cd	0.5	0.5	0.6	4.0	2
Ca	6227	5420	5802	6102	12752
Cr	24	27	27	32	37
Co	13	14	17	21	5
Cu	150	145	92	945	1105
Fe	33910	37410	39960	41710	62860
K	394	1169	1279	1434	2251
Mg	7977	8765	9765	10165	11846
Mn	910	1324	1014	989	2965
Mo	2	1	1	3	4
Na	94	104	97	188	146
Ni	21	14	43	64	42
P	1048	1075	1155	666	683
Ag	3	4	4	29	29
Ti	636	666	711	728	1131
V	43	48	53	49	52
Bi	4	4	5	7	7
Zn	279	317	300	1075	2485
Sn	1	1	2	1	1
Li	47	52	59	67	29
W	4	3	10	27	13

**Beilage 8: Daten für die Geochemieprofile West (oben) und Ost (unten) der auf
27 Elemente erweiterten Bodengeochemie.**

Elem. / Prb.Nr. (in aqu. reg.)	58 mg/kg	59 mg/kg	60 mg/kg	64 mg/kg	66 mg/kg	67 mg/kg	68 mg/kg	69 mg/kg	70 mg/kg	71 mg/kg	107 mg/kg	108 mg/kg
Aluminium	34400	34800	37500	39100	36000	35700	37700	36500	36400	32300	33800	32400
Antimon	117	102	137	3,3	15	38,7	66,6	160	81,4	107	48,1	51,2
Arsen	22,4	26,1	20,2	107	155	106	128	113	120	50,2	137	17,8
Barium	393	334	380	228	242	241	486	401	427	568	329	250
Blei	1220	1150	1200	175	416	646	1220	2210	1600	1070	817	402
Bor	61,3	56,5	57,5	57,9	58,4	55,4	60,0	63,8	63,1	55,6	53,6	44
Cadmium	1,1	0,9	1,1	0,4	0,8	0,5	0,9	1,0	0,8	0,9	0,7	1,3
Calcium	10700	8800	8150	11500	9600	11000	12800	11200	13200	14100	10700	5010
Chrom	59,5	56,1	54,9	60,9	60,8	56,4	58,9	59,9	58,3	45,7	53,6	41,7
Kobalt	23,3	22,5	22,7	27,3	29,5	24,3	26,1	26,4	25,1	18,5	22,5	16,8
Kupfer	121	103	121	69,8	78	83	173	169	162	93,5	225,0	46,3
Eisen	73500	78600	77100	79000	75900	74400	83700	84900	85600	70000	71600	57100
Kalium	4730	4040	4090	5400	4260	4730	4560	4810	4310	3630	4280	3770
Magnesium	19700	20800	20300	23000	21000	21100	22700	22200	21800	15100	19700	13000
Mangan	1510	1250	1230	1090	1330	1120	1950	2180	1910	1510	1270	920
Molybdän	1,5	1,6	1,6	1,7	2	1,9	2,9	3,7	4,8	1,7	2,4	1,7
Natrium	312	251	238	280	271	304	264	288	282	309	318	198
Nickel	69	68,7	64,7	91	93,9	81,1	83,2	86,7	88,2	49,5	76,4	56,8
Phosphor	2230	1890	1720	1940	1910	1910	2250	5190	1960	3490	1760	1520
Silber	2,8	2,4	3,6	10	10	1,1	2,4	10,4	2,9	6,1	3,3	0,4
Titan	1440	1350	1520	1710	1650	1560	1490	1630	1400	971	1680	1170
Vanadium	113	102	104	106	104	99,6	109	106	106	79,8	95,2	79,8
Wismut	7,9	8,2	8,8	8,2	7,4	7,8	8,4	9,4	9,5	6,7	7,3	5,8
Zink	468	393	385	218	237	276	416	584	328	337	399	208
Zinn	11,3	8,0	6,9	11,2	7,4	7,8	6,7	5,9	7,4	16,9	6,9	5,5
Lithium	98,7	93,7	91,3	131	127	117	113	126	119	86,1	107	79,3
Wolfram	6,7	3,5	2,9	2,3	17,9	2,6	3,9	5,9	3,6	22,2	3,5	4,9

Elem. / Prb.Nr. (in aqu. reg.)	58 mg/kg	59 mg/kg	60 mg/kg	64 mg/kg	66 mg/kg	67 mg/kg	68 mg/kg	69 mg/kg	70 mg/kg	71 mg/kg	107 mg/kg	108 mg/kg
Aluminium	34400	34800	37500	39100	36000	35700	37700	36500	36400	32300	33800	32400
Antimon	117	102	137	3,3	15	38,7	66,6	160	81,4	107	48,1	51,2
Arsen	22,4	26,1	20,2	107	155	106	128	113	120	50,2	137	17,8
Barium	393	334	380	228	242	241	486	401	427	568	329	250
Blei	1220	1150	1200	175	416	646	1220	2210	1600	1070	817	402
Bor	61,3	56,5	57,5	57,9	58,4	55,4	60,0	63,8	63,1	55,6	53,6	44
Cadmium	1,1	0,9	1,1	0,4	0,8	0,5	0,9	1,0	0,8	0,9	0,7	1,3
Calcium	10700	8800	8150	11500	9600	11000	12800	11200	13200	14100	10700	5010
Chrom	59,5	56,1	54,9	60,9	60,8	56,4	58,9	59,9	58,3	45,7	53,6	41,7
Kobalt	23,3	22,5	22,7	27,3	29,5	24,3	26,1	26,4	25,1	18,5	22,5	16,8
Kupfer	121	103	121	69,8	78	83	173	169	162	93,5	225,0	46,3
Eisen	73500	78600	77100	79000	75900	74400	83700	84900	85600	70000	71600	57100
Kalium	4730	4040	4090	5400	4260	4730	4560	4810	4310	3630	4280	3770
Magnesium	19700	20800	20300	23000	21000	21100	22700	22200	21800	15100	19700	13000
Mangan	1510	1250	1230	1090	1330	1120	1950	2180	1910	1510	1270	920
Molybdän	1,5	1,6	1,6	1,7	2	1,9	2,9	3,7	4,8	1,7	2,4	1,7
Natrium	312	251	238	280	271	304	264	288	282	309	318	198
Nickel	69	68,7	64,7	91	93,9	81,1	83,2	86,7	88,2	49,5	76,4	56,8
Phosphor	2230	1890	1720	1940	1910	1910	2250	5190	1960	3490	1760	1520
Silber	2,8	2,4	3,6	10	10	1,1	2,4	10,4	2,9	6,1	3,3	0,4
Titan	1440	1350	1520	1710	1650	1560	1490	1630	1400	971	1680	1170
Vanadium	113	102	104	106	104	99,6	109	106	106	79,8	95,2	79,8
Wismut	7,9	8,2	8,8	8,2	7,4	7,8	8,4	9,4	9,5	6,7	7,3	5,8
Zink	468	393	385	218	237	276	416	584	328	337	399	208
Zinn	11,3	8,0	6,9	11,2	7,4	7,8	6,7	5,9	7,4	16,9	6,9	5,5
Lithium	98,7	93,7	91,3	131	127	117	113	126	119	86,1	107	79,3
Wolfram	6,7	3,5	2,9	2,3	17,9	2,6	3,9	5,9	3,6	22,2	3,5	4,9

Beilage 9: Details des sequentiellen Löseverfahrens, Standort: Ruine (oben), Schlackenhalde (unten; nach LEE, 2002)

Stufe lt. Lösungssequenz	I	V	II	IV	III	VI		
RUINE	Austausch	Organik	Karbonat	Fe-Oxide	Mn-Oxide	Residuen	Summe	Königswasser
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	-	2	-	27	5	10	43	42
Sb	-	2	-	24	-	23	51	57
Pb	-	301	15	72	714	107	1208	1026
Zn	2	169	30	32	84	77	395	337
Cu	-	42	2	42	113	15	214	99
Cd	0,20	0,13	0,27	0,06	0,18	-	0,84	0,55
Mo		0,0	[-0,1]	1,56	0,006	2,30	3,9	2,5
Co	-	5	-	2	5	5	18	17
Cr	-	17	-	5	2	16	40	35
Ni	-	26	-	14	11	22	73	54
B		2,6	2,95	1,4	3,6	34,4	45,0	9,3
Ba		76,5	25,31			59,3	161	220
Be		0,24	0,00	0,05	0,21	0,12	0,6	0,7
Ca	3313	1574	1977	44,1	3162	1614	11685	12464
Al		6378	16	1594	1366	7431	16785	17055
Mg		5198	4634	515	1546	2925	14818	9549
Mn	2,8	158,7	141	60	406	194	962	912
Fe	1,35	10376	28,1	10320	4572	15986	41283	38898
Na	4,5	78,0	28,0			155,6	266	232
K	76,1	2757	34,6			1449	4317	4333
Li		32,90	0,119			7,34	40,4	33,3
P	15,2	53,6	110,9	818,0	1178,8	84,4	2261	2496
Sr		5,12	4,5			4,9	14,5	27
V		22,08	0,1	11,0	8,19	19,1	61	53,7
Ge				1,02	0,89		1,91	
Sb		1,65		24,19	1,26	23,46	50,57	56,92
Sn		0,69		0,92	0,36	1,16	3,13	2,84

Stufe lt. Lösungssequenz	I	V	II	IV	III	VI		
SCHLACKENHALDE	Austausch	Organik	Karbonat	Fe-Oxide	Mn-Oxide	Residuen	Summe	Königswasser
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	-	2	-	53	3	15	75	70
Sb	-	2	-	43	2	64	111	122
Pb	31	429	57	182	1026	160	1886	2090
Zn	10	198	33	58	68	99	466	499
Cu	1	42	5	62	22	31	163	208
Cd	0,40	0,07	0,17	0,19	0,20	0,54	1,56	0,77
Mo		0,7	[-0,2]	2,33	0,028	4,83	7,9	7,7
Co	-	4	-	4	5	6	21	21
Cr	-	24	-	9	4	16	53	43
Ni	-	24	-	19	11	26	80	67
B		4,6	1,88	2,2	3,8	31,1	43,6	6,7
Ba		91,6	25,08			306,9	424	580
Be		0,21	0,02	0,11	0,29	0,20	0,8	1,0
Ca	3313	1463	441	60,6	1285	1471	8034	10240
Al		5585	30	2787	1698	10234	20333	20994
Mg		4222	4474	1080	1952	3865	15593	11026
Mn	23,4	236,6	192	120	586	285	1444	1527
Fe	1,65	9618	69,1	15960	6640	20266	52556	53230
Na	13,1	54,2	23,6			202,0	293	249
K	68,1	736			26,2	1383	2213	2658
Li		34,61			0,142	13,02	47,8	47,1
P	0,9	60,3	1,6	647,0	142,1	86,9	939	1307
Sr		4,01	1,2			9,7	15,0	27,4
V		17,70	0,0	15,7	10,16	21,7	65,2	64,4
Ge				2,11	1,22		3,34	
Sb		1,64		43,17	2,38	63,79	110,98	121,70
Sn		0,60		1,11	0,54	1,59	3,84	4,40

Beilage 10: Details des sequentiellen Löseverfahrens, Standort: Römerstrasse (nach Lee, 2002)

Stufe lt. Lösungssequenz	I	V	II	IV	III	VI		
RÖMERSTRASSE	Austausch	Karbonat	Mn-Oxide	Fe-Oxide	Organik	Residuen	Summe	Königswasser
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	-	-	2	28	2	11	42	42
Sb	-	-	-	12	-	8	21	27
Pb	-	18	339	66	66	29	520	479
Zn	3	14	24	25	77	47	190	203
Cu	-	2	4	17	32	13	67	54
Mo		[-0,1]	[-0,1]	1,01	[-0,3]	2,11	3,1	1,1
Cd	0,28	0,06	0,29	0,10	0,00	0,11	0,84	0,42
Co	-	-	6	3	5	5	19	20
Cr	-	-	3	7	20	13	44	42
Ni	-	-	4	18	28	22	72	60
Ba		9,72			32,4	39,6	81,8	150
Be		0,02	0,70	0,11	0,25	0,15	1,2	0,9
Ca	3313	344	1189	68,5	603	1410	6927	7232
Al		40	2890	2538	6785	8375	20628	20097
Mg		3119	1696	928	5424	2483	13650	10773
Mn	14,5	78	363	71	85,4	194	806	825
Fe	1,13	37,3	4100	11680	10212	20547	46578	40971
Na	13,1	26,4			47,8	189,8	277	216
K	59,7	15,9			1707	1055	2837	2950
Li		0,101			44,19	8,68	53,0	43,5
P	0,8	4,0	157,7	626,1	46,7	59,8	895	1127
Sr		0,6			2,91	5,5	9,0	17,7
V		0,0	12,45	15,2	23,34	20,0	71	63,1
Ge			1,25	1,37			2,62	
Sb			0,79	11,62	0,95	8,04	21,40	26,52
Sn			0,32	0,33	0,75	1,06	2,46	3,02

Beilage 11: Wachstumsversuche mit Salatsetzlingen auf Bodensubstraten der Standorte Ruine, Schlackenhalde und Römerstraße

Ruine			Schlackenhalde			Römerstraße		
Element	Wurzel	Blätter	Element	Wurzel	Blätter	Element	Wurzel	Blätter
	mg/kg	mg/kg		mg/kg	mg/kg		mg/kg	mg/kg
Al	881,0	57,4	Al	5886,0	85,1	Al	3201,0	72,4
As	3,29	0,14	As	21,44	0,67	As	10,43	0,33
Ba	20,70	4,60	Ba	209,10	21,26	Ba	63,60	11,20
Be	0,031	0,002	Be	0,251	0,003	Be	0,130	0,002
Ca	4562	12198	Ca	7576	13591	Ca	6367	12059
Cd	0,44	0,62	Cd	1,67	1,24	Cd	1,50	1,64
Co	1,46	0,06	Co	5,11	0,07	Co	6,25	0,12
Cr	1,82	0,46	Cr	12,42	0,57	Cr	6,82	0,42
Cu	12,06	3,73	Cu	60,75	5,89	Cu	17,16	3,94
Fe	1345,0	117,5	Fe	8896,0	143,1	Fe	4603,0	133,3
K	15469	37600	K	15142	41150	K	10549	29388
Mg	2379	4396	Mg	5130	5923	Mg	3942	4964
Mn	56,1	58,6	Mn	242,0	56,9	Mn	149,7	89,6
Mo	3,79	1,04	Mo	2,05	0,28	Mo	1,34	0,16
Na	3471	3359	Na	4331	4260	Na	5121	4315
Ni	6,96	0,66	Ni	21,90	0,85	Ni	13,46	1,12
P	4358	6037	P	2256	3039	P	2062	1982
Pb	62,40	2,44	Pb	526,80	6,34	Pb	99,30	2,25
Sr	15,42	13,21	Sr	24,48	15,25	Sr	20,60	14,21
V	3,80	0,08	V	17,85	0,22	V	10,20	0,16
Zn	90,0	50,8	Zn	172,2	37,9	Zn	71,0	26,8

Beilage 12: In Österreich verwendete Schwellen und Grenzwerte

Regelungen für Schwermetallgehalte von Böden in Österreich (Gesamtgehalte in mg/kg) (aus Umweltbundesamt, 1991)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Arsen	20	–	–	–	20	–	–	–	–
Cadmium	2	2	3	3	2	2	1	2	1–3
Cobalt	50	–	–	–	50	–	–	–	–
Chrom	100	100	100	100	100	100	100	100	–
Kupfer	100	100	100	100	100	100	100	100	50–140
Quecksilber	2	2	2	2	2	2	1	2	1–1,5
Molybdän	10	–	–	–	30	–	–	–	–
Nickel	60	60	50	60	60	50	50	60	30–75
Blei	100	100	100	100	100	100	100	100	50–300
Zink	300	300	300	300	300	300	300	300	150–300

Spalte 1: Landwirtschaftlich-chemische Bundesanstalt: Die richtige Verwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft. 1986
 Spalte 2: ÖNORM S 2024: Anwendungsrichtlinie für Müllkompost. 1987
 Spalte 3: ÖWWV-Regelblatt 17: Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen. Empfehlungen für Betreiber von Abwasserreinigungsanlagen. 1984
 Spalte 4: Vorarlberg: Klärschlammverordnung LGBl.Nr. 31/1987
 Spalte 5: Steiermark: Klärschlammverordnung LGBl.Nr. 89/1987
 Spalte 6: Niederösterreich: Klärschlamm- und Müllkompostverordnung LGBl.Nr. 13/1989
 Spalte 7: Oberösterreich: Klärschlammverordnung LGBl.Nr. 10/1990
 Spalte 8: Österreichisches Lebensmittelbuch, III. Auflage; Richtwerte für Schwermetalle in Böden, die für biologischen Landbau genutzt werden.
 Spalte 9: EG-Klärschlammrichtlinie

Schwellenwerte für anorganische Schadstoffe in Kulturböden im Hinblick auf weitergehende Untersuchungen (Nutzpflanzen) (aus Löff, 1991)

Element	Schwellenwert (mg/kg Boden)	Vorrangiger Aufstellungsgrund**
Cd	2 (siehe Zusatz)	H
Pb	300	H, Z
Zn	500	P
Cu	100	P, Z
Cr	100	P (H)
Ni	100	P (H)
Hg	2	H
Tl	1	H, Z
As	40	H, P

Zusatz für Cd: Bei Böden mit pH-Wert unter 6,5 oder Bodenart S bzw. u'S gilt als Schwellenwert 1 mg/kg

- ** H Humantoxizität
(bei erhöhter Aufnahme über Nahrung)
 Z Zootoxizität
(bei erhöhter Aufnahme über Futter)
 P Phytotoxizität
(Wachstumsdepressionen)

Beilage 13

Mineral Exploration and Sustainable Development, Eliopoulos et al. (eds)
© 2003 Millpress, Rotterdam, ISBN 90 77017 77 1

Environmental impact of historic mining and metallurgy to soils (Oberzeiring - Eastern Alps/Austria)

G. Gaisberger, F. Ebner & W. Prochaska
Dept. of Geosciences, University of Leoben, Austria

M. Sager
Austrian Federal Office for Food Safety, Vienna Divisional Office, Institute for Feedstuffs, Austria

Keywords: Eastern Alps, historic mining/metallurgical site, soils, heavy metals, soil - plant element transfer

ABSTRACT: Soils around the historic mining and metallurgical centre of Oberzeiring – Eastern Alps/Austria were investigated in respect to their technogenic and heavy metal contamination. For primary screening, contaminated areas were mapped by analyzing Pb, Cu and Zn from A-horizons. Based on screening results, four contaminated areas with divergent pedogenic soil formation processes were investigated in detail along 80 cm deep profiles. Only Sb, As, Pb, Cu, Zn were found to be of environmental concern, from 27 elements analyzed. Maximum concentrations of these elements were related to soil evolutions influenced by mining (mineralized heap material) and metallurgy (slag deposits). Sequential leaching was applied to selected samples in order to characterize environmental mobilities, the weathering status of the ore minerals, and to find mobile fractions responsible for the transfer to green plants. Growing green lettuce seedlings on three selected substrates tested the soil - plant transfer.

1 INTRODUCTION

Mining of polymetallic Ag-rich sulfide ores in the Oberzeiring area, Eastern Alps, commence around 900 AD. This phase came to an end when catastrophic flooding underground killed about 1400 miners in 1361 or 1365. However, the area remained a metallurgical centre, selling gold and silver to the mint of Graz and smelting copper in the 16th century. Iron was produced from the late 17th century until 1886. Around 1960 barite mining was attempted. Presently, there is a show mine and underground asthma therapy centre.

Mobilization of heavy metals from mine workings cavities and dumps, smelting sites, metallurgical products (slags, flue dust) and erosion/re-deposition of contaminated materials by floodings of the creek present environmental hazards for agriculture.

Information of heavy metal contents in soils and their biological availability on site is poor. One sample investigated within the "Styrian soil conservation program" gave maximum values of Pb (8769 ppm) and As (348 ppm), the highest contents ever recorded from a soil in the Province of Styria. The Austrian Geological Survey (Schermann & Schedl 1994) investigated the hazards of ancient mining and metallurgical site and obtained contents of Pb (up to 1016 ppm) and As (up to 87

ppm) in some isolated soil samples. These are far above Austrian standards presently in force for agricultural landuse (Pb 100 ppm; As 20 ppm). Other elements are enriched in respect to the average geogenic concentration (e.g. Zn, Cu, Sb).

Slag from smelting of Pb/Ag in the 13/14th and 16th and Fe-production in the 17th century was deposited in large areas around the smelters. Soil or alluvial sediments now cover these slag deposits. The actual location of the historic smelters and the sites of slag deposits have only partly been documented. The total amount of slag is estimated to be in the order of 100,000 m³. Slag was used for road construction in the Oberzeiring area in the 19th century. This and frequent floodings of the creek complicate the search for ancient slag deposits.

2 GEOLOGICAL SETTING

The host marble of the Oberzeiring deposit forms part of the Austro-Alpine Micaschist-Marble-Complex, which comprises black (graphite-biotite) micaschist, marble, amphibolite, quartzite, and pegmatite (Neubauer & Frisch 1993). Protoliths have Early Paleozoic ages; the amphibolite facies metamorphic overprint is polyphase (Carboniferous and Cretaceous; Fig. 1).

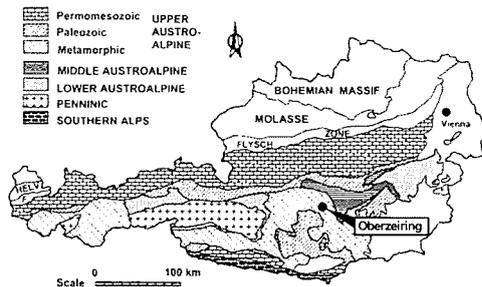


Figure 1. Geological map of Austria with the location of the study area in the historic Oberzeiring mining and smelting district.

Irregular bodies of siderite within the marble dominate the polymetallic mineralization. Magnetite, hematite (specularite) and barite also occur. The Pb-Zn-Cu-Ag sulfide mineralization is rich (galena, sphalerite, chalcocopyrite, tetrahedrite, tennantite, bournonite, pyrite, pyrrhotite); silver minerals include argentite, pyrargyrite and native silver (Weber et al. 1997).

The deposit is situated at the intersection of the marble with a Miocene fault system (Pöls fault). Hydrothermal activities along this strike slip fault may be important for the metallogeny of the deposit (Weber et al. 1997).

The study area (ca. 0.75 km²) is a narrow (300 - 500 m wide) valley at an altitude of around 930 m in metamorphic terrain with mountains reaching a height of up to 2200 m. Alluvium along the creek, fluvial terraces, and late to post-glacial talus fans comprise the Quaternary association. Mine adits, dumps, slag in heaps and as road material are the relics of the ancient mine and metallurgical activities.

3 GEOCHEMICAL SURVEY

To obtain a first overview of heavy metal contamination in the area 110 soil samples have been taken from depths of 10 - 25 cm. These are representative considering geology, morphology, soil types and landuse. The fraction < 2 mm was dissolved in HNO₃ and analyzed by AAS for Pb, Zn and Cu. The concentrations of these elements, especially Pb was far above the average concentration in soils (Tab. 1). Using these elements as tracers, some contaminated areas were mapped.

4 SOIL PROFILES: CHARACTERISTICS AND ELEMENT DISTRIBUTION

Four contaminated areas with different soil evolution were selected for detailed investigations along soil profiles. These were sampled at intervals shown

Table 1. Geostatistical data for Pb, Cu, Zn obtained from the geochemical survey (depth of the soil samples 10 - 25 cm).

	PB	CU	ZN
BOXPLOT	ppm	ppm	ppm
Min	75.00	19.00	22.00
25th	261.99	31.75	63.00
Median	393.00	41.00	83.00
75th	666.01	53.25	108.00
Max	1981.09	115.00	185.01
Mean	399.85	42.55	83.19
UNIVARIATE STATISTICS			
Variance/ppm	1.61	1.16	1.18
Std Dev/ppm	1.99	1.48	1.51
%Coef Variation	11.49	10.39	9.31
Skewness	0.80	1.56	0.63
Kurtosis	14.67	16.56	18.00

	PB	CU	ZN
Min	75.00	19.00	22.00
25th	261.99	31.75	63.00
Median	393.00	41.00	83.00
75th	666.01	53.25	108.00
Max	1981.09	115.00	185.01

in Fig. 2 to a depth of 80 cm. According to the Austrian standard for soil investigation the fraction < 2 mm was dissolved in aqua regia and analyzed by ICP (Al, Sb, As, Ba, Pb, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Li, P, Ag, Ti, V, Bi, W, Zn, Sn). In depth of 0 - 20 cm, pH, C_{org}, S (LECO), humus and carbonate were determined for the entire profile. The mineral phases present were investigated by XRD.

The pH-values are within the range of 6,0 - 6,3 except profile 1. The value of 7,7 is due to puffing by the carbonate host rock of the mineralization.

Minerals in the soil derived from the protoliths include: quartz, plagioklas, orthoclase, amphibole, muscovite (+ calcite, dolomite in profile 1). Kaolinite, chlorite, illite, smektite, vermiculite, goethite are weathering products.

Heavy metals are irregularly distributed in the respective profiles and depths. The elements analyzed during the geochemical survey can be enriched in some deeper soil horizons up to a multiple of the geochemical surface survey: Pb 12883 ppm, Cu 815 ppm, and Zn 2485 ppm.

Some heavy metals are of low concentration and of little vertical variation (in ppm: Cr 5 - 51, Co 4 - 17, Ni 10 - 64 ppm, Mo 1 - 7, Sn 1 - 4, W 3 - 13). Ag as the major resource of historic mining is enriched up to 21 ppm in technogenically-affected horizons. A group of heavy metals (Sb-As-Pb-Cu-Zn) vary greatly regarding concentration and depth distribution (Fig. 2). The range in the concentration of these environmentally important

elements (EIE) is (in ppm): Sb 15 - 1828, As 3 - 879, Pb 124 - 12883, Cu 24 - 1105, Zn 139 - 1075.

Reflected and transmitted light microscopy, X-ray diffractometry, and microprobe analysis were used for slag characterization (Polegec 1989, Neinavaic & Pirkl 1996). Slags are of fayalitic composition with a relatively low melting temperature (1088 - 1100°C). The slags carry small inclusions of galena, bornite, cuprostibite, native lead and antimony, glass and silicate phases enriched with heavy metals. Pb/Cu sulfosalts (\pm Fe) intergrown with galenite (Neinavaic & Pirkl 1996).

Profile 1: This profile has been taken 20 m below an adit; there is distinct influence by ore dumps. Below A-horizon (0 - 20 cm) two sandy/silty horizons with heap accumulations have been identified. The upper one (20 - 40 cm) is colored red by goethite, suggesting oxidation during weathering.

The heavy metals derive from the primary ore mineralization. EIE are enriched in the uppermost humus horizon (0 - 20 cm) and especially in the reddish weathered horizon (20 - 40 cm).

Profile 2: Soil above a disposal site with two horizons: (0 - 20 cm) silty, rich in humus, char coal and fine rounded slag particles and (20 - 80 cm) coarse-grained slag, free of humus.

EIE can be related to slag deposition in the soil. These increase with depth and form maxima within 40 and 80 cm.

Profile 3: Below the humus (0 - 20 cm) there is a deposit (20 - 65 cm) of angular slag. With depth, and decrease in the amount of slag particles, there is gradual change to sandy creek sediments (65 - 80 cm).

The slag layer is best identified by an enrichment of EIE. In the geochemical survey this slag deposit forms a large anomaly, which was also mapped by geomagnetics.

Profile 4: Carbonate free, sandy - clayey, friable braunerde soil (0-20 cm A-, 20 - 40 cm AB- and 40-80 cm B-horizon) above a colluvial talus fan with a wide spectrum of metamorphic components. Nests of rounded slag particles are included in the B- horizon.

Below the A-horizon the profile indicates a natural soil evolution with some nests of redeposited slag in the B-horizon. EIE are enriched in the B-horizon. Generally the concentrations along the whole profile are far below those encountered in the other profiles.

5 ELEMENT EXTRACTIONS

To characterize the biological availability of elements three samples (from A-horizons) were leached sequentially (Tab. 1).

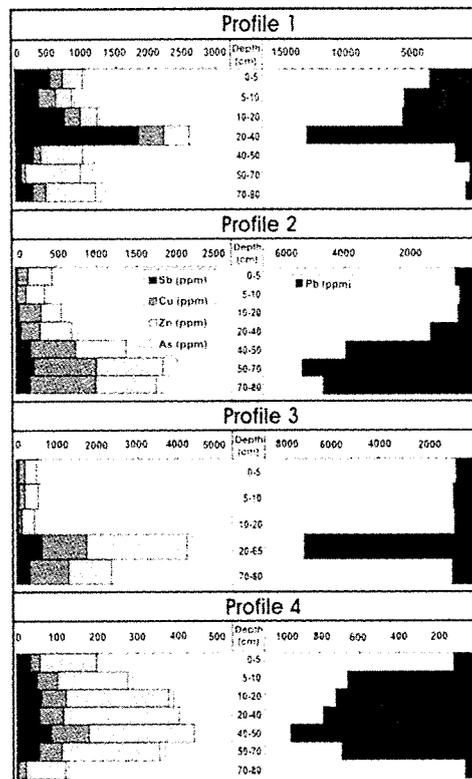


Figure 2. Distribution of environmentally important heavy metals (EIE: in ppm) in the four profiles, investigated in detail.

In spite of rather high amounts of Pb, As, Sb and Zn found in aqua regia, the mobilities obtained from sequential leaching patterns, were significantly lower than those from samples contaminated from diffuse anthropogenic sources, like river sediments or atmospheric precipitates. Pb, the main contaminant, is found mainly in the hydroxylamine-leachable fraction (fraction III). This points to oxidation of the original sulfide ore, and precipitation upon weathered phases in the soil. Although Zn sulfide can more easily be oxidized under atmospheric conditions, Zn was, nevertheless, encountered mainly in the sulfide and in the residual fractions. Sb was about equally distributed between oxalate leachable fractions („iron oxides“) and oxidizable fractions („sulfides“). As resides mainly in the iron oxides.

Table 1. Sequential leaching procedure and operationally defined fractions released therein.

Extraction Step	Reagent	Phase
I	MgCl ₂ (0.5M, pH 7)	Exchangeable
II	CH ₃ COOH (0.16M, pH 5)	Carbonates
III	NH ₂ OH·HCl, HNO ₃ (0.5M, pH 2)	Mn-Oxides
IV	(NH ₄) ₂ ·2O ₄ + H ₂ C ₂ O ₄ (0.2M, pH 3)	Fe-Oxides
V	HNO ₃ , H ₂ O ₂ , CH ₃ COOH (0.16M, pH 5)	Organic
VI	HNO ₃ , HCl	Residuals

6 TRACE ELEMENTS IN LETTUCE

In order to demonstrate possible hazards from contaminations element transfer to green lettuce a seedling growing in selected substrates was investigated. Green lettuce is well known as a general accumulator plant. It was harvested 21 days after planting. During this time maximum concentrations develop in the plant tissues (Lee 2001: Master thesis, Seoul Nat. Univ.).

Most of the elements investigated, were enriched in roots more than in the corresponding leaves, like (in alphabetical order) Al, As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V, and Zn. The leaves clearly were higher in Cd and Mg. About the same concentration levels were found in roots and leaves for Mn, Na, P, and Sr. In dry mass, accumulation over aqua regia concentrations occurred for Na>K>P>Cd. When the weakly acid mobile fraction is considered, however, there was still enrichment of Zn, Cd, Cr, and Cu, whereas As and Ni were at about the same level. Weak -acid mobile Pb ranged between the concentrations in roots and leaves. With respect to the hydroxylamine mobile fraction, there was still enrichment of Cd but the Zn concentration did not change. The hydroxylamine- mobile As, Ni, and Cr ranged between the corresponding concentrations in leaves and roots of the lettuce seedlings.

7 CONCLUSIONS

Soils in the Oberzeiring area reveal two groups of heavy metal associations. (1) The EIE (As, Sb, Pb, Cu, Zn) occur in concentrations far above the average geogenic content. They provide the same pattern in their distribution, derive from the primary ore mineralization and are extremely enriched in soils, which in deeper parts contain mine, waste and slag. Pb is the best indicator for this group and best suitable as a tracer element for detecting contaminated areas. Some other elements (e.g. Cr, Co, Ni, Mo, Sn, W) are relatively low in concentration and homogeneously distributed. They represent the regional geological input and only limited technogenic contributions.

Beside the geochemical soil content mobile fractions should be considered in order to judge possible environmental hazards. At historical mining sites in Styria with enhanced levels of Pb, Sb, and partially also Zn, Cu and As, the mobility obtained by sequential leaching was rather low. Major portions of the metals may still be present as sulfides. The transfer from the substrate to green lettuce could be matched closer by weak acid mobile fractions or manganese oxide fractions, than from total contents. Most of the elements investigated remained in the plant roots.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was part of a project of the Association for Applied research on mineral deposits, Leoben (VALL). The authors gratefully acknowledge analytical support by the laboratories of ATP-FHKW Mellach (Verbund AG), the field assistance of H. Proske and G. Ortner (Joanneum Research/Graz) and the linguistic improvement of the text by E. Stumpl (Leoben). The help of Ms. Jin Hee Park in the pot experiments with lettuce, and in sequential leaching of the substrates, is greatly appreciated.

REFERENCES

- Neinavaie, H. & Pirkl, H. 1996. Bewertung von Schwermetallverteilungen in Böden und Flusssedimenten mit Hilfe angewandter mineralogischer und geostatistischer Werkzeuge. *Ber. Geol. B.-Anst.* 34: 1 - 67.
- Neubauer, F. & Frisch, W. 1993. The Austro-Alpine Metamorphic Basement East of the Tauern Window. J.F. v. Raumer & F. Neubauer. *Pre-Mesozoic Geology in the Alps*: 515 - 536. Heidelberg: Springer.
- Poleg, S. 1989. Die historischen Schlacken aus Oberzeiring, ihr Wert als Indikator für die Rohstoffforschung. *Leobner Grüne Hefte „Steir. Eisenstraße“*, 3: 56 - 60.
- Schermann, O. Schedl, A. 1994. Erhebung und Bewertung ehemaliger Bergbau- und Hüttenstandorte hinsichtlich Risiko- und Folgenutzungspotentials. Haldenkataster. *Unpubl. Report Geol. Survey Austria*.
- Weber, L. et al. 1997. Metallogenic map of Austria and Explanations. *Arch. f. Lagerst. Forsch. Geol. B.-A.* 19: 1 - 607.

Beilage 14

HEAVY METALS AND THEIR BIOLOGICAL AVAILABILITY IN SOILS AROUND THE HISTORIC MINING AND METALLURGY CENTRE OF OBERZEIRING/AUSTRIA

G. Gaisberger¹, F. Ebner¹, W. Prochaska¹ & M. Sager²

¹) Dept. of Geosciences, University of Leoben, Austria, e-mail: geologie@unileoben.ac.at

²) Austrian Agency for Health and Food Safety and Federal Office for Food Safety Agricultural Research Vienna, e-mail: manfred.sager@lwwie.ages.at

1. INTRODUCTION

The polymetallic mineralization of Oberzeiring (Eastern Alps) is dominated by irregular bodies of siderite. Magnetite, hematite (specularite) and barite also occur. The Pb-Zn-Cu-Ag sulfide mineralization is rich (galena, sphalerite, chalcopyrite, tetrahedrite, tennantite, boulangerite, pyrite, pyrrhotite); silver minerals include argentite, pyrargyrite and native silver (WEBER et al. 1997). Mining of polymetallic Ag-rich sulfide ores commenced around 900 AD. This phase came to an end when catastrophic flooding killed about 1400 miners underground in the year of 1361 or 1365. However, the area remained a metallurgical centre in the 16th century. Iron was produced until 1886 and barite mining was attempted around 1960. Mobilization of heavy metals from mine workings and dumps, smelting sites, metallurgical products (slags, flue dust) and erosion/redeposition of contaminated materials by floodings present environmental hazards for agriculture.

Information on heavy metal contents in soils and their biological availability on site is poor. One sample investigated within the "Styrian soil conservation program" gave maximum values of Pb (8769 mg/kg) and As (348 mg/kg). Some isolated soil samples investigated in a study to assess the hazards of ancient mining and metallurgical sites in Austria obtained contents of Pb up to 1016 mg/kg and As up to 87 mg/kg (SCHERMANN & SCHEDL 1994). These are far above Austrian threshold values currently valid for limiting agricultural land use (Pb 100 mg/kg; As 20 mg/kg). Therefore soils around Oberzeiring were investigated in respect to their heavy metal contaminations. The study area (ca. 0,75 km²) is a narrow (300 - 500 m wide) valley surrounded by metamorphic rocks. Alluvium along the creek, fluvial terraces, and late to post-glacial talus fans comprise the Quaternary association. Mine adits, dumps, slag in heaps and as road material are the relics of the ancient mine and metallurgical activities.

2. METHODS OF INVESTIGATIONS AND RESULTS

For primary geochemical screening 110 representative soil samples have been taken from depths of 10 - 25 cm. The fraction < 2 mm was dissolved in HNO₃ and analyzed by AAS for Pb, Zn and Cu. Based on these results contaminated areas were mapped and four areas with divergent pedogenic soil formation were investigated in detail along 80 cm deep profiles. These samples (fraction < 2 mm) were dissolved in aqua regia and analyzed by ICP (Al, Sb, As, Ba, Pb, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Li, P, Ag, Ti, V, Bi, W, Zn, Sn). In depth of 0 - 20 cm, pH, C_{org}, S (LECO), humus and carbonate were determined. The minerals of the soil were investigated by XRD.

Heavy metals are irregularly distributed in the respective profiles and depths. The elements analyzed during the geochemical survey can be enriched in some deeper soil horizons up to a multiple of the geochemical surface survey: Pb 12883 mg/kg, Cu 815 mg/kg, and Zn 2485 mg/kg. Some heavy metals are of low concentration and of little vertical variation (in mg/kg: Cr 5 - 51, Co 4 - 17, Ni 10 - 64 mg/kg, Mo 1 - 7, Sn 1 - 4, W 3 - 13). Ag as the major resource of historic mining is enriched up to 21 mg/kg in technogenically affected horizons. Sb-As-Pb-Cu-Zn varies greatly regarding concentration and depth distribution. Their concentrations are (in mg/kg): Sb 15 - 1828, As 3 - 879, Pb 124 - 12883, Cu 24 - 1105, Zn 139 - 1075. Reflected and transmitted light microscopy, X-ray diffractometry, and microprobe analysis were used

for slag characterization. Slags are of fayalitic composition with a relatively low melting temperature (1088 – 1100°C). The slags carry small inclusions of galena, bornite, cuprostibite, native lead and antimony, glass and silicate phases enriched with heavy metals, Pb/Cu sulfosalts (\pm Fe) intergrown with galenite (NEINAVAIE & PIRKL 1996).

To characterize the biological availability of elements three samples (from A-horizons) were leached sequentially (Fig. 1). In spite of rather high amounts of Pb, As, Sb and Zn found in aqua regia, the mobilities obtained from sequential leaching patterns, were significantly lower than those from samples contaminated from diffuse anthropogenic sources. Pb, the main contaminant, is found mainly in the hydroxylamine-leachable fraction. This points to oxidation of the original sulfide ore, and precipitation upon weathered phases in the soil. Although Zn sulfide can more easily be oxidized under atmospheric conditions, Zn was encountered mainly in the sulfide and in the residual fractions. Sb was about equally distributed between oxalate leachable fractions („iron oxides”) and oxidizable fractions („sulfides“). Arsenic resides mainly in the iron oxides.

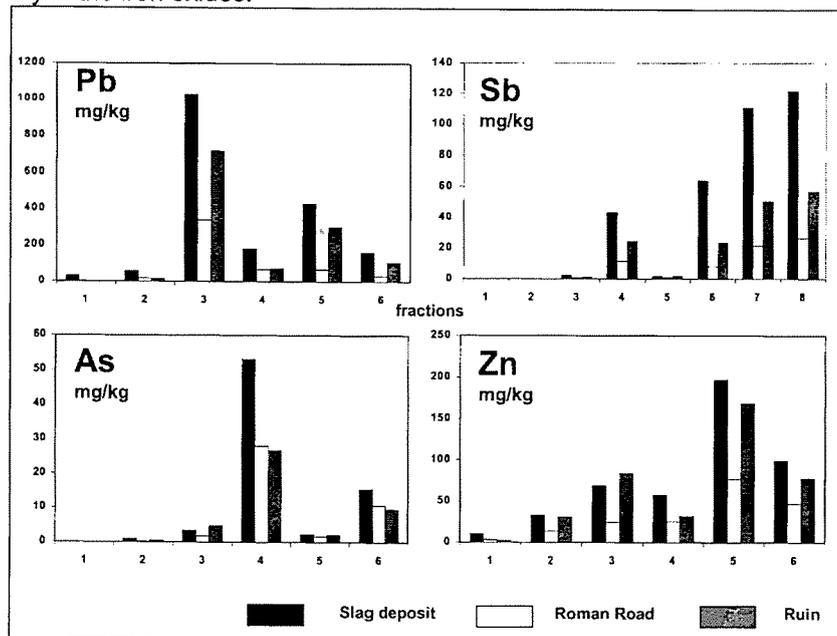


Fig. 1: Sequential leaching of Pb, Sb, As and Zn from soils of contaminated sites.

In order to demonstrate possible hazards from contaminations element transfer to green lettuce seedlings was investigated. It was harvested 21 days after planting. During this time maximum concentrations develop in the plant tissues (LEE 2002). Most of the elements investigated (Al, As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V, and Zn) were enriched in roots more than in the corresponding leaves. The leaves clearly were higher in Cd and Mg. About the same concentration levels were found in roots and leaves for Mn, Na, P, and Sr. In dry mass of green plants (Tab. 1), $Na > K > P > Cd$ accumulated over aqua regia concentrations in the respective soils. When the weakly acid mobile fraction is considered, however, there was still enrichment of Zn, Cd, Cr, and Cu with respect to the dry mass of green plants growing on site, whereas As and Ni were at about the same level. Weak -acid mobile Pb concentrations in the soils ranged between the concentrations in roots and leaves. With respect to the hydroxylamine mobile fraction, the green plants still enriched Cd, but not Zn. The hydroxylamine- mobile As, Ni, and Cr ranged between the corresponding concentrations in leaves and roots of the lettuce seedlings.

Table 1. Concentrations found in lettuce leaves and roots grown on contaminated substrates

mg/kg	Lettuce leaves			Lettuce roots		
	Slag	Roman Road	Ruin	Slag	Roman Road	Ruin
Al	85,1	72,4	57,3	5866	3201	881
As	0,67	0,33	0,14	21,4	10,4	3,3
Ba	21,3	11,2	4,6	209,1	63,6	20,7
Be	0,0029	0,0017	0,0020	0,251	0,130	0,031
Ca	13951	12059	12198	7576	6367	4562
Cd	1,24	1,64	0,62	1,67	1,50	0,44
Co	0,067	0,117	0,059	5,11	6,25	1,46
Cr	0,57	0,42	0,46	12,4	6,8	1,82
Cu	5,89	3,94	3,73	60,7	17,2	12,1
Fe	143	133	118	8896	4603	1345
K	41150	29388	37600	15142	10549	15469
Mg	5923	4964	4396	5130	3942	2379
Mn	56,9	89,6	58,6	242	150	56,1
Mo	0,28	0,16	1,04	2,05	1,34	3,8
Na	4260	4315	3359	4331	5121	3471
Ni	0,85	1,12	0,66	21,9	13,5	7,0
P	3039	1982	6037	2256	2062	4358
Pb	6,34	2,25	2,44	527	99,3	62,4
Sr	15,2	14,2	13,2	24,5	20,6	15,4
V	0,22	0,16	0,08	17,8	10,2	3,8
Zn	37,9	26,8	50,8	172	71,0	90,0

3. CONCLUSIONS

Soils in the Oberzeiring area reveal two groups of heavy metal associations. (1) As, Sb, Pb, Cu, Zn occur in concentrations far above the average geogene content. They provide the same pattern in their distribution, derive from the primary ore mineralization and are extremely enriched in soils which in deeper parts contain mine waste and slag. Pb is the best tracer element for this group and best suitable for detecting contaminated areas. Some other elements (e.g. Cr, Co, Ni, Mo, Sn, W) are relatively low in concentration and homogeneously distributed. They represent the regional geological input.

Beside the geochemical soil content mobile fractions should be considered in order to judge possible environmental hazards. At historical mining sites in Styria with enhanced levels of Pb, Sb, and partially also Zn, Cu and As, the mobility obtained by sequential leaching was rather low. Major portions of the metals may still be present as sulfides. The transfer from the substrate to green lettuce could be matched closer by weak acid mobile fractions or manganese oxide fractions, than from total contents. Most of the elements investigated remained in the plant roots.

REFERENCES

- NEINAVAIE, H. & PIRKL, H. (1996): Bewertung von Schwermineralverteilungen in Böden und Flusssedimenten mit Hilfe angewandter mineralogischer und geostatistischer Werkzeuge. *Ber. Geol. B.-Anst.* 34: 1 – 67.
- SCHERMANN, O. SCHEDL, A. (1994): Erhebung und Bewertung ehemaliger Bergbau- und Hüttenstandorte hinsichtlich Risiko- und Folgenutzungspotentials – Haldenkataster. *Unpubl. Report Geol. Survey Austria.*
- WEBER, L. et al. (1997): Metallogenetic map of Austria and Explanations. *Arch. f. Lagerst. forsch. Geol. B.-A.* 19: 1 – 607.
- LEE, S.Y. (2002): The effects of chelating agents and metal speciations in phytoremediation, MSc-Thesis, School of Civil, Urban and Geosystem Engineering, Seoul Nat. Univ., South Korea.