

Frank Wagner

**Prozessverständnis einer Naturkatastrophe:
eine geo- und hydrochemische Untersuchung
der regionalen Arsen-Anreicherung im Grund-
wasser West-Bengalens (Indien)**



Frank Wagner

Prozessverständnis einer Naturkatastrophe: eine geo- und hydrochemische Untersuchung der regionalen Arsen-Anreicherung im Grundwasser West-Bengalens (Indien)

Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte

Schriftenreihe des Instituts für Mineralogie und Geochemie,
Universität Karlsruhe (TH)

Band 29

Prozessverständnis einer Naturkatastrophe: eine geo- und hydrochemische Untersu- chung der regionalen Arsen-Anreicherung im Grundwasser West-Bengalens (Indien)

von
Frank Wagner



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH),
Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, 2005
Referenten: Prof. Dr. D. Stüben, PD Dr. T. Pichler

Anschrift des Autors:

Frank Wagner
Institut für Mineralogie und Geochemie
Universität Karlsruhe (TH)
D – 76128 Karlsruhe

Anschrift der Schriftleitung:

Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte
Institut für Mineralogie und Geochemie
Universität Karlsruhe (TH)
D – 76128 Karlsruhe

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2005
Print on Demand

ISSN 1618-2677
ISBN 3-937300-87-2

**Prozessverständnis einer Naturkatastrophe:
eine geo- und hydrochemische Untersuchung der regionalen
Arsen-Anreicherung im Grundwasser
West-Bengalens (Indien)**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
an der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften
der
Universität Karlsruhe (TH)
vorgelegte

DISSERTATION

von
Dipl.-Geol. Frank Wagner
aus Hannover
2005

Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.2005
Referent: Prof. Dr. D. Stüben
Korreferent: PD Dr. T. Pichler

“Dosis sola facit venenum”

Die Menge allein macht das Gift.

PARACELSUS (1493-1541)

Abstract

The study focuses on the characterisation of the hydrogeochemical environment of high As concentrations in groundwater and on the availability and mineralogical speciation of As in the aquifer sediments of an area of about 35 km² (Malda District, West Bengal, India), where hot-spots with As enriched groundwater occur in close vicinity of low As zones.

Spatial and multivariate-statistical analysis of the hydrochemical dataset provides evidences for the occurrence of distinct redox zones with high As concentrations, in which conditions for selective reduction of Mn(IV), Fe(III) or SO₄²⁻ occur. This implies that under specific local conditions Fe-Oxihydroxides and to a lesser extent Mn-Oxihydroxides represent important As-bearing phases in the shallow aquifer. Furthermore, Al-Oxihydroxides and clay minerals as additional As-sorbents, and ion exchange with competitive ions, such as PO₄³⁻ and HCO₃⁻, are considered to play an important role in controlling the mobility of arsenic.

High As concentrations in the shallow groundwater apparently are connected to abandoned river channels. In such oxbow channels fine grained sediments rich in C_{org} are typically deposited, which may accelerate the development of a reducing environment due to the microbial mineralization of organic matter. The percolation of sewage into the aquifer as an additional anthropogenic source of nutrients may be suggested, but its importance for the development of reducing conditions in the groundwater is hard to estimate, considering the regional scale of the As calamity.

As-bearing authigenic pyrite has been detected in the aquifer sediments. However, in terms of the local As-cycle they are considered to be more a sink than a source under the given hydrochemical environment. Statistical evaluation of μ -XRFA data suggests Fe bearing silicates (such as chlorite and biotite) as important primary As carrier mineral phases in the aquifer sediments. Nevertheless, the redox-sensitive mobilization of As from disperse distributed Fe- and Mn-Oxihydroxides is likely to be considered as the main driver for the enrichment of As in groundwater.

The comparison of the results of two field campaigns carried out in 2002 and 12 month later indicates local increases of arsenic concentrations in groundwater, possibly coupled with an increase in the local redox environment within the aquifer. Therefore, the As-mobilisation is an ongoing process and appropriate monitoring and remediation strategies are urgent and essential.

Keywords: arsenic, groundwater, West Bengal, redox-zonation, oxbow channel, microbial degradation, NOM, sequential extraction;

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die regionale As-Grundwasseranreicherung in einem 35 km² Gebiet in Kaliachak I (West-Bengalen, Indien), in dem Anomalien mit As-angereichertem Grundwasser in unmittelbarer Nähe zu unbelasteten Gebieten auftreten. Ziel der Arbeit ist die Charakterisierung des hydrogeochemischen Umfeldes der hohen As-Konzentrationen im Grundwasser und die Bestimmung der mineralogischen Speziation und Verfügbarkeit von Arsen in den Sedimenten des Aquifers.

Die räumliche und multivariat-statistische Analyse der erhobenen hydrochemischen Daten belegt die horizontale und vertikale Ausprägung verschiedener Redox-Zonen, in denen die selektive Reduktion von Mn(IV), Fe(III) oder SO₄²⁻ stattfindet. Unter den spezifischen lokalen Bedingungen stellen Fe-Oxihydroxide und untergeordnet Mn-Oxihydroxide wichtige As-führende Phasen im oberflächennahen Aquifer dar. Darüber hinaus steuern weitere Sorbenten, wie etwa Al-Oxihydroxide und Tonminerale, und der Ionenaustausch mit konkurrierenden Anionen wie PO₄³⁻ und HCO₃⁻ die Mobilität von Arsen.

Hohe As-Konzentrationen im oberflächennahen Grundwasser sind offenbar an die verlassenen Rinnen ehemaliger Flussläufe gebunden. Solche Paläo-Altarme enthalten typischerweise feinkörnige und C_{org}-reiche Sedimente, was die Entwicklung eines reduzierenden Milieus durch die mikrobielle Mineralisation von organischem Material begünstigt. Die lokale Perkolations von Abwässern in den Aquifer kann eine zusätzliche anthropogene Nährstoffquelle liefern und die Ausbildung reduzierender Bedingungen fördern. Doch deren Bedeutung ist in Anbetracht des regionalen Ausmaßes der As-Problematik schwer abzuschätzen.

In den Aquifer Sedimenten tritt vereinzelt As-führender authigener Pyrit auf. Allerdings stellt dieser unter den gegebenen hydrochemischen Bedingungen für den lokalen As-Kreislauf eher eine Senke als eine Quelle dar. Die statistische Auswertung von μ -RFA Daten weist auf Fe-führende Silikate (z.B. Chlorit und Biotit) als bedeutende primäre As-führende Mineralphasen in den Sedimenten hin. Dennoch ist die redox-sensitive Mobilisation von Arsen von diffus verteilten Fe- und Mn-Oxihydroxiden als der maßgebliche Antreiber für die As-Anreicherung im Grundwasser anzusehen.

Der Vergleich der Ergebnisse von den beiden Geländeaufenthalten im März 2002 und März 2003 deutet einen lokalen Anstieg der gelösten As-Gehalte an, möglicherweise verbunden mit einer lokalen Entwicklung zu stärker reduzierenden Redox-Bedingungen im Aquifer. Demnach ist die As-Mobilisation ein fortschreitender Prozess, so dass geeignete Überwachungs- und Gegenmaßnahmen dringend notwendig sind.

Schlagwörter: Arsen, Grundwasser, West-Bengalen, Redox-Zonierung, Altarm, mikrobieller Abbau, NOM, sequentielle Extraktion;

Sarsangkhep (Bangla)

সারসংক্ষেপ

এই গবেষণার মূল বিষয়বস্তু হলো, ভূগর্ভস্থ উচ্চ মাত্রার আরসেনিক যুক্ত পানির ভূ-জলীয় রাসায়নিক (hydrogeochemical) বৈশিষ্ট্য বিশ্লেষণ এবং পানিস্তরে আরসেনিকের প্রাপ্যতা ও তার খনিজ পললের শ্রেণীবিন্যাস করা। এর জন্য ৩৫ বর্গ কিলোমিটার এলাকা (মালদা জেলা, পশ্চিমবঙ্গ, ভারত) গবেষণা করা হয়েছে, যেখানে উচ্চ এবং নিম্ন মাত্রা সমৃদ্ধ আরসেনিকের যুক্ত ভূগর্ভস্থ পানি খুবই কাছাকাছি অবস্থিত।

জলীয় রাসায়নিক (hydrochemical) উপাত্তের স্থানিক ও multivariate পরিসংখ্যানিক বিশ্লেষণ করে দেখা যায় যে, স্বতন্ত্র বিজারণ এলাকা ও তার সাথে উচ্চ মাত্রায় আরসেনিক অবস্থিতি, যে কারণে ম্যাঙ্গানিজ-৪, ফেরাস অথবা সালফেট আয়নের নৈবৃত্তিক লঘুকরণ ঘটে। এ থেকে প্রতীয়মান হয় যে, বিশেষ স্থানীয় অবস্থায় FeOOH ও কিছু পরিমাণ MnOOH, অগভীর পানির স্তরে আরসেনিকের ধাপের প্রতিনিধিত্ব করে। অধিকন্তু, AlOOH ও খনিজ কাদা অতিরিক্ত আরসেনিক শোষক হিসেবে ও প্রতিযোগিতামূলক আয়ন PO₄, HCO₃ এর সাথে আয়ন বিনিময়ের ফলে আরসেনিকের গতিশীলতা নিয়ন্ত্রণে গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা পালন করে।

পরিভ্রান্ত নদীর প্রণালীর সাথে অগভীর পানির স্তরে উচ্চ মাত্রায় আরসেনিকের উপস্থিতি দৃশ্যত: সম্পর্কিত। সাধারণত: অশুষ্করাকৃতি নদীর প্রবাহে জৈব কার্বন সমৃদ্ধ মিহি পলি জমা হয় এবং এই জৈব বস্তুর microbial mineralization এর ফলে, ঘটিত বিজারণ ক্ষমতার গতিবেগ বাড়িয়ে তোলে। অধিকন্তু, জৈববর্জ্য চুইয়ে পানির স্তরে প্রবেশ করে এবং এই জৈববর্জ্য হতে পারে অতিরিক্ত গু (মানব) উৎস হতে পারে। আরসেনিক উপদ্রুত এলাকার বিশাল ব্যাপ্তির কথা বিবেচনা করে দেখা যায় যে, পানিতে বিজারণ পরিবেশের উদ্ভবের এই বিশেষ কারণটি পরিমাপ করা কষ্টকর।

ভূগর্ভস্থ পানির স্তরের পলিতে আরসেনিক বহনকারী pyrite পাওয়া গিয়েছিল। কিন্তু বর্তমান ভূ-রাসায়নিক (geochemical) বিবেচনায় এই pyrite সমূহকে আরসেনিক চক্রের উৎস হিসেবে বিবেচনা না করে বরং “তলানী” রূপে বিবেচনা করা যায়। μ XRF এর পরিসংখ্যান বিশ্লেষণ করে দেখা যায় যে, ফেরাস বহনকারী সিলিকেটসমূহ (যেমন ক্লোরাইট বা বায়োটাইট) পানির স্তরের পলিতে প্রাথমিক আরসেনিক বহনকারী পদার্থ হিসেবে গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা পালন করে। তা সত্ত্বেও, আরসেনিকের বিজারণসংবেদনশীল মিশ্রন (FeOOH ও MnOOH হতে), ভূগর্ভস্থ পানির স্তরে আরসেনিক সমৃদ্ধকরণের মূল কারণ হিসেবে অভিহিত করা যায়।

দুই মার্চ পর্যায়ের গবেষণার ফলাফল তুলনা করে দেখা যায় যে (২০০২ ও তার ১২ মাস পর আরেকটি), দ্বিতীয় পর্যায়ে ভূগর্ভস্থ পানিতে আরসেনিকের মাত্রা স্থানিক বৃদ্ধি পেয়েছে। এর সাথে যোগ করা যায় যে, স্থানীয় ভূগর্ভস্থ পানির স্তরেও বিজারণ পরিবেশের বৃদ্ধি ঘটেছে। এ থেকে সুপারিশ করা যায় যে, পানিতে আরসেনিক মিশ্রন একটি চলমান প্রক্রিয়া এবং এই কারণে উপযুক্ত গবেষণা ও প্রতিকার পদ্ধতি অত্যন্ত প্রয়োজনীয়।

Resumé

Cette étude porte sur la caractérisation de l'environnement hydro-géochimique d'eaux souterraines à forte teneur en Arsenic (As), ainsi que sur la disponibilité et la spéciation de l'As dans les sédiments aquifères d'une surface d'environ 35 km² (District de Malda, Ouest Bengale, Inde), où des « points chauds » représentant des eaux souterraines enrichies en As apparaissent à proximité de zones à faibles teneurs en As.

Une analyse spatiale et statistique multivariée de la base de données met en évidence la présence de zones redox distinctes avec de fortes concentrations en As, dans lesquelles des conditions pour la réduction sélective de Mn(IV), Fe(III) or SO₄²⁻ se produisent. Cela implique que, sous des conditions locales spécifiques, les oxy-hydroxydes de fer et, de façon moins importante, les oxy-hydroxydes de Mn représentent d'importantes phases minérales contenant de l'As dans l'aquifère peu profond. De plus, les oxy-hydroxydes d'Al et les argiles, comme sorbants additionnels, et les échanges ioniques avec des ions compétitifs, tel que le PO₄³⁻ et le HCO₃⁻, sont considérés comme jouant un rôle important dans le contrôle de la mobilité de l'arsenic.

Les concentrations élevées en As dans les eaux souterraines peu profondes sont apparemment liées à d'anciens chenaux de rivières. Dans de tels chenaux d'anse, des sédiments à grain fins enrichis en C_{org} sont typiquement déposés, ce qui pourrait accélérer le développement d'un environnement réducteur dû à la minéralisation microbienne de la matière organique. La percolation d'eaux d'égouts dans l'aquifère comme source anthropogénique additionnelle de nutriments peut être suggérée bien que son importance pour le développement de conditions anoxiques soit difficile à estimer en considérant l'aspect régional de cette contamination en As.

Des pyrites contenant de l'As ont été détectées dans les sédiments aquifères. Cependant, en terme de cycle d'As local, les pyrites sont considérées plus comme capteurs que sources dans le présent environnement hydrochimique. L'évaluation statistique des données de μ -XRF suggèrent que les silicates contenant du fer (tel que la chlorite et la biotite) sont d'importantes phases minérales primaires dans l'aquifère en tant que source en As. Néanmoins la mobilisation redox de l'As de différents oxy-hydroxydes de manganèse et de fer peut-être considérée comme le principal mécanisme à l'origine de l'enrichissement en As dans les eaux souterraines.

La comparaison des résultats de deux campagnes de terrains, effectuées en 2002 et douze mois plus tard, indiquent une augmentation locale des concentrations en arsenic dans les eaux souterraines, potentiellement couplé avec une augmentation des conditions réductrices dans l'aquifère. Ceci met en évidence que la mobilisation en As est un processus continu et que par conséquent un monitoring approprié et des stratégies de remédiation sont urgentes et essentielles.

Mot clé: arsenic, eau souterraine, Ouest Bengale, redox-zonage, anciens chenaux de rivières, minéralisation microbienne, NOM, extraction séquentiel;

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Mineralogie und Geochemie (IMG) im Zeitraum von November 2001 bis Mai 2005 durchgeführt und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Postgraduiertenkollegs Naturkatastrophen (GRK 450) finanziert. Den Koordinatoren Christian Hauck, Makky Jaya, Dörthe Malzahn und Tina Plapp und allen Stipendiaten des Graduiertenkollegs danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und den fachlichen Austausch. Insbesondere danke ich dem Graduiertenkolleg für die umfassende finanzielle Unterstützung, die die aufwändigen Geländearbeiten und damit das Fundament dieser Arbeit erst möglich gemacht haben.

Ich danke Frau Prof. D. Stüben für die Vergabe, die Betreuung und die ständige Unterstützung meiner Arbeit am IMG. Ebenso danke ich Herrn Dr. Z. Berner für seinen vielfältigen Einsatz auch während der schwierigen Geländearbeiten und seiner ständigen Bereitschaft zur fachlichen Diskussion. Herrn Dr. T. Pichler danke ich für seine Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats.

Für die kritische Durchsicht der verschiedenen Teile des Manuskripts danke ich (in alphabetischer Reihenfolge) Dr. Zsolt Berner, Birgit Brucher, Dr. Stefan Norra, Prof. D. Stüben und Dipl.-Geol. Christian Walter. Darüber hinaus gilt Stefan Norra mein besonderer Dank für die vielen fachlichen und nichtfachlichen Diskussionen und die durchweg angenehme Atmosphäre im Flachbau.

Prof. D. Chandrasekharam (IIT Mumbai) und Dr. D. Chatterjee (Univ. Kalyani) danke ich für die Unterstützung in der Organisation der Geländearbeiten. Mein Dank gilt auch Mr. Bibash Nath, Mrs. Paramita Aggarwal und ganz besonders der Familie Aggarwal für die Hilfe und wertvollen Kontakte während der Geländearbeiten.

Der gesamten technischen und analytischen „Mannschaft“ des IMG danke ich ganz besonders für deren Einsatz und Unterstützung bei der Probenaufbereitung und –analytik, insbesondere Claudia Moessner, Gesine Preuss, Cornelia Haug, Predrag Zrinjscak, Beate Oetzel, sowie Kristian Nikoloski. Dr. Gerhard Ott und Peter Schaupp danke ich sehr für deren Hilfestellung bei technischen Problemen aller Art.

Dr. U. Kramar war von großer Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Röntgenfluoreszenz-Analyse, insbesondere im Rahmen der Arbeit mit den Synchrotronstrahlenquellen ANKA und DESY. Ebenso sei an dieser Stelle ausdrücklich Susanne Staub und Rolf Simon (ANKA), aber auch Lars Falkenberg und Karin Rickerts (DESY) für deren Unterstützung während den Messungen gedankt. Dipl.-Ing. Volker Zibat vom

Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe danke ich für die Unterstützung bei der Rasterelektronenmikroskopie.

Ein Projekt des vorliegenden Umfangs kann nicht nur von den direkt Betroffenen durchgeführt werden. Mein Dank gilt auch all den Angehörigen des IMG, die durch ihre persönliche oder dienstliche Anteilnahme besonders zum Gelingen des Projektes beigetragen haben. Es sind in alphabetischer Reihenfolge: Rosemarie Bender, Dr. Farahnaz Dahliran, PD Dr. Jörg-Detlef Eckhardt, Dr. Ruth Haas, Dr. Georg Istrate, Katayoon Mohseni, PD Dr. Thomas Neumann, Halina Nytz, Ferderic Pujol, Prof. H.-G. Stosch, Maria Tannhäuser, Dr. Xudong Xie und all diejenigen, die ich versäumt habe, hier namentlich zu erwähnen.

Schließlich gilt ein letzter, persönlicher Dank meinen Eltern Edith und Rolf Wagner für die immerwährende Rücksichtnahme und die Unterstützung meiner Arbeit. Meiner Schwester Sabine Wagner widme ich diese Arbeit aus Stolz und Bewunderung für ihre Stärke, mit der sie den Herausforderungen des Lebens begegnet.

Inhaltsverzeichnis

ABSTRACT	i
ZUSAMMENFASSUNG	ii
SARSANGKHEP (BANGLA).....	iii
RESUME	iv
VORWORT	v
INHALTSVERZEICHNIS.....	vii
TABELLENVERZEICHNIS	xi
ANHANGVERZEICHNIS.....	xii
VERZEICHNIS DER SYMBOLE	xiii
I. EINFÜHRUNG	1
II. CHEMIE DES ARSEN	3
II.1. Anorganische Arsen-Spezies.....	3
II.1.1. Abiotische Transformation von Arsen(III) und Arsen(V).....	5
II.1.2. Thioarsenit-Verbindungen	6
II.2. Organoarsen-Verbindungen und Biomethylierung	6
III. GEOCHEMIE DES ARSEN	9
III.1. Auftreten von Arsen in der Natur	9
III.1.1. Arsen in der Hydrosphäre.....	11
III.1.1.1 Geogenes Arsen im Grundwasser	12
III.2. Biogeochemie	14
III.2.1. Katalyse von Redox-Reaktionen.....	14
III.2.2. Biotische Transformation von Arsen(III) und Arsen(V).....	16
III.2.2.1 Dissimilatorische Arsenat-Reduzierende Prokaryoten (DARP).....	16
III.2.2.2 Arsenit-Oxidierende Prokaryoten (CAO und HAO).....	17
III.2.2.3 Biochemische Widerstandsmechanismen.....	18
III.3. Mobilisationsmechanismen.....	19
III.3.1. As-Mobilisation durch Minerallösung.....	19
III.3.1.1 Reduktive Lösung von Oxiden	19
III.3.1.2 Oxidative Lösung von Sulfiden.....	20
III.3.1.3 Minerallösung durch pH-Änderung	21
III.3.2. As-Mobilisation durch Desorptionsprozesse.....	21
III.3.2.1 pH-abhängige As-Desorption	21
III.3.2.2 Reduktive As-Desorption.....	22
III.3.2.3 Diagenese von Oxiden.....	23
III.3.2.4 Ionenaustausch.....	23

III.3.3. Mikrobielle Mobilisation durch CAOs, HAOs, DARPs.....	24
III.4. Umweltgeochemische Aspekte.....	25
III.4.1. Toxizität	25
III.4.2. Richt- und Grenzwerte.....	27
III.4.2.1 Aufnahme.....	27
III.4.2.2 Boden.....	28
III.4.2.3 Trinkwasser.....	29
III.4.3. Sanierungsmaßnahmen in der DEB.....	30
III.4.3.1 Technologien der As-Entfernung.....	31
III.4.3.2 Erschließung „As-freier“ Wasservorräte	32
IV. GEGENSTAND DER UNTERSUCHUNG.....	34
IV.1. Delta-Ebene von Bengalen	34
IV.1.1. Geologischer Rahmen.....	34
IV.1.2. Hydrogeologischer Rahmen	37
IV.2. Arbeitsgebiet: Kaliachak I, Malda Distrikt (WB).....	38
V. DIE AS-PROBLEMATIK IN BENGALEN.....	41
V.1. Offene Fragestellungen.....	43
VI. METHODIK.....	45
VI.1. Geländearbeit	45
VI.2. Analytische Methoden	48
VI.2.1. Wasseranalytik.....	48
VI.2.2. Feststoffanalytik.....	51
VI.2.2.1 HNO ₃ /HF/HClO ₄ -Vollaufschluss.....	53
VI.2.2.2 Sequentielles Extraktionsverfahren	53
VI.3. Datenverwaltung, -auswertung.....	56
VI.3.1. Qualitätssicherung	57
VI.4. Statistische Methoden	59
VI.4.1. Multivariate Methoden.....	59
VII. ERGEBNISSE: DARSTELLUNG UND INTERPRETATION	62
VII.1. Aufbau und Geochemie des Aquifers.....	62
VII.1.1. Zusammensetzung der Sedimente.....	62
VII.1.1.1 Mineralogische Zusammensetzung.....	62
VII.1.1.2 Geochemie der Sedimente	65
VII.1.2. Mineralogische Speziation des Arsen.....	68
VII.1.2.1 Ergebnisse der μ -RF Analytik.....	68
VII.1.2.2 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion	72
VII.2. Grundwasserchemie	77
VII.2.1. Allgemeine Hydrochemie.....	77
VII.2.2. Spurenelemente.....	80
VII.2.3. Arsen im Grundwasser	81
VII.2.4. Arsen im hydrochemischen Umfeld.....	87

VII.2.4.1	Redox-sensitive Wasserinhaltsstoffe	87
VII.2.4.2	Detailbetrachtung Kashimnagar-Neugram	91
VII.2.5.	Anwendung multivariat-statistischer Verfahren.....	94
VIII.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	103
VIII.1.	As-führende Phasen im Aquifer.....	103
VIII.2.	As-Mobilität und kontrollierende Mechanismen.....	108
VIII.3.	Vorschläge für Gegenmaßnahmen	113
VIII.3.1.	Brunnenbeobachtung.....	114
VIII.3.2.	Primitiver Sand-Filter als Sofortmaßnahme.....	115
VIII.3.3.	Präventiver Einsatz von Geindikatoren	116
IX.	SCHLUSSFOLGERUNG	118
X.	BIBLIOGRAPHIE.....	120

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Eh-pH Stabilitätsdiagramm für aquatische As-Spezies im System As-O ₂ -H ₂ O (25°C, 1 bar).....	4
Abb. 2:	Arsen(III) (a) und Arsen(V) (b) als Funktion von pH; Ionenstärke 0,01 M	4
Abb. 3:	Schematische Darstellung des Biomethylierungspfades von Arsen, ausgehend von anorganischem Arsen bis hinzu Trimethylarsin.....	8
Abb. 4:	Weltweit dokumentierte Fälle hoher Gehalte geogenen Arsens im Grundwasser.	13
Abb. 5:	Eh-pH Stabilitätsdiagramm von Eisen bei 25°C mit S = 10 ⁻⁶ M und C = 10 ⁰ M. Die Phasengrenzen der festen und gelösten Eisenspezies gelten für Fe = 10 ⁻⁶ M.....	20
Abb. 6:	Adsorption von Arsen(V) und Arsen(III) an Fe-Oxihydroxid als Funktion des pH-Werts; Ionenstärke 0.01 M, Konzentration Fe-Oxihydroxid 0.00445 g/L.....	22
Abb. 7:	Drei Prozesse, die durch „Metall-atmende“ Bakterien in einem anoxischen Aquifer zur As-Mobilisation führen können. Die Reaktionen werden durch die NOM-Oxidation gesteuert.....	24
Abb. 8:	Überhöhtes digitales Höhenmodell GTOPO30 (USGS) und geologische Übersichtskarte des Becken von Bengalen und umliegenden geotektonischen Einheiten.	35
Abb. 9:	Ablagerungsräume und geomorphologische Einheiten des Ganges-Brahmaputra-Delta-Systems in Bangladesh. Verändert nach BGS & DPHE (2001).	35
Abb. 10:	Meeresspiegel-Schwankungen während des letzten Interglazial-Glazial Übergangs. Hiatus 1 und 2 markiert kurze Regressionereignisse.	36
Abb. 11:	Satellitenaufnahme (IKONOS, Space Imaging Inc.) des Arbeitsgebietes in Kaliachak Block I (Malda Distrikt, West-Bengalen) mit Lage des National Highway NH 34, des Flusses Bhagirathi und der Bohrungen B1 (28m) und B2 (60m).	39
Abb. 12:	Typische Grundwasser-Probenahmestellen: Traditioneller offener Schachtbrunnen (links), Bohrbrunnen mit Handpumpe als typischer Hausbrunnen (mitte), motorisierter Bewässerungsbrunnen (rechts).....	45
Abb. 13:	Ionenbilanzfehler (Elektroneutralität E.N.) der Analysen im Rahmen der Probenahmen März 2002 (n=55) und März 2003 (n=73).	58

Abb. 14: Lithologisches Profil der Handbohrung 1 (28 m, links) und Drehbohrung 2 (60 m, rechts).	63
Abb. 15: REM-Aufnahme von zwei typischen framboidalen Pyritkörnern.....	64
Abb. 16: Darstellung der As- gegen die Fe-Gehalte (als Fe_2O_3) der Proben aus (a) der Bohrung 1 (2002, 28 m) und (b) der Bohrung 2 (2003, 60 m).....	65
Abb. 17: Ergebnisse der Faktorenanalyse der geochemischen Zusammensetzung von Proben (n=60) aus der Bohrung 2.....	67
Abb. 18: Ergebnisse der μ -RFA von Dünnschliffpräparaten der Proben von Bohrung 1 (vgl. Abb. 14): Probe D5 (n=437, 3.1-4.0 m u. GOK), Probe D17 (n=1024, 16.2-17.1 m u. GOK), Probe D23 (n=475, 22.9-24.4 m u. GOK).....	69
Abb. 19: (a) Mit dem k-Means Verfahren ermittelte mittlere standardisierte Elementkonzentrationen der sechs isochemischen Cluster. (b) Isolinienplan der Verteilung der As-Konzentrationen (semiquantitativ) in einem Dünnschliff der Probe D23 in Relation zu der räumlichen Verteilung der sechs Cluster.	71
Abb. 20: Summe der extrahierten Gehalte an Arsen (unten) und Eisen (oben) in sieben Fraktionen der Proben D8, D17, D23, P21 und Pr40.....	73
Abb. 21: Lithologisches Profil der Bohrungen 1 und 2 mit den As-Gehalten der Fraktionen II-VII der sequentiellen Extraktion ($\text{As}_{\text{Seq.Ex}}$).....	76
Abb. 22: PIPER-Diagramm zur Darstellung der Verteilung der Hauptinhaltsstoffe in Flusswasser- (River Bhaghirathi) und Grundwasserproben von offenen Schacht- und Bohrbrunnen.	77
Abb. 23: Berechnete Trockensubstanz (TDS_{cal}) als Funktion der elektrischen Leitfähigkeit.	78
Abb. 24: Erste Symptome einer chronischen As-Vergiftung: Läsionen auf der Haut eines achtjährigen Jungen aus Jalapur, Kaliachak I (Foto: März 2003, fw).	81
Abb. 25: Histogramm der As-Gehalte im Grundwasser während der Probenahmen 2002 und 2003 (n=130), mit lognormaler Anpassung.	82
Abb. 26: Box-Whisker Diagramm stellt die Verteilung von As_{tot} und seiner anorganischen Spezies $\text{As}(\text{III})$ und $\text{As}(\text{V})$ im Grundwasser während der Probenahmen März 2002 (n=55) und März 2003 (n=71) dar.	82
Abb. 27: (a) Tiefenverteilung von As_{tot} in den Probenahmestellen im März 2002 (offenes Kreissymbol) und 2003. (b) Vergleichende Darstellung der As_{tot} -Gehalte im Grundwasser von Brunnen, die sowohl 2002 als auch 2003 beprobt wurden.....	83
Abb. 28: Räumliche Verteilung der As_{tot} -Gehalte im oberflächennahen Grundwasser.....	85
Abb. 29: Zusammenfassende Darstellung der räumlichen Verteilung von Arsen im Grundwasser von Kaliachak I (UTM, WGS 84). Die Tiefenverteilung von Arsen als Funktion des Rechtswerts veranschaulicht die Ergebnisse beider Probenahmekampagnen.....	86
Abb. 30: As-Gehalte als Funktion der Fe-Gehalte im Grundwasser während der Kampagnen März 2002 und März 2003.	87
Abb. 31: Verteilung der Fe- und Mn-Konzentrationen in den Grundwasser-Proben von Bohrbrunnen während der Probenahme 2002 (a) n=54 und 2003 (b) n=71.....	87
Abb. 32: Räumliche Verteilung der NH_4^+ -Konzentrationen im Grundwasser während der Probenahme 2002 (n=55) und 2003 (n=54).....	88
Abb. 33: $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte als Funktion der SO_4^{2-} -Konzentrationen ((a) linear, (b) halblogarithmisch skaliert) in Proben der Probenahmen 2002 (n=29) und 2003 (n=25).....	90
Abb. 34: As-Gehalte im Grundwasser als Funktion von gelöstem Uran (As,U : $r = -0,63$).	91
Abb. 35: Gelöste Mn^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} - und SO_4^{2-} -Gehalte in einem logarithmisch skalierten Radialdiagramm. Die fünf Diagramme repräsentieren für das jeweilige Milieu eine idealisierte Zusammensetzung der vier Wasserinhaltsstoffe.	93

Abb. 36: Ausschnittsvergrößerung Kashimnagar-Neugram mit kategorisierten As-Gehalten in den Probenahmestellen (2002 bzw. 2003). Logarithmisch skalierte Radial-Diagramme stellen die Verteilung der redox-sensitiven Spezies Mn^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} und SO_4^{2-} in den Probenahmestellen dar.	93
Abb. 37: Zusammenfassung der Faktorenanalyse I für 118 Fälle: Faktorladungen von 20 hydrochemischen Variablen in vier unabhängigen Faktoren.	95
Abb. 38: Faktorwerte der vier Faktoren paarweise für 118 Probenahmestellen aufgetragen.	98
Abb. 39: Teufenabhängige Darstellung der Faktorenwerte für die Faktoren 2 und 3.	98
Abb. 40: Zusammenfassung der Faktorenanalyse II für 44 Fälle: Faktorladungen von 24 hydrochemischen Variablen in fünf unabhängigen Faktoren.	100
Abb. 41: PO_4^{3-} (ln-norm.) als Funktion der Faktorwerte für Faktor 2 (n=48, Probenahme 2003).	101
Abb. 42: $\delta^{18}O_{H_2O}$ (‰SMOW) als Funktion der Faktorwerte für Faktor 3 (n=49, Probenahme 2002).	101
Abb. 43: Zusammenfassendes qualitatives Modell des As-Kreislaufs im oberflächennahen GW-Leiter in Kaliachak I (ohne Maßstab).	112
Abb. 44: Histogramm der As-Gehalte (n=130) im Grundwasser (Ordinate links) und Gegenüberstellung mit den vor Ort semiquantitativ bestimmten Werten im Punkt-Diagramm (Ordinate rechts).	114
Abb. 45: Nutzer eines selbstgebauten As-/Fe-Sandfilters in Jodupur, Kaliachak I (Malda, West-Bengalen).	115

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Physiko-chemische Eigenschaften des Arsens.	3
Tab. 2: Für die Speziesverteilung von Arsen(III) und Arsen(V) in Böden und natürlichen Wässern bedeutende chemische Gleichgewichtsreaktionen und thermodynamische Konstanten.	4
Tab. 3: Mikrobiell katalysierte Redox-Reaktionen, die zum Abbau organischen Materials (hier als CH_2O) führen. Die Sequenzen sind sortiert nach abnehmenden Eh-Bedingungen, ab denen der jeweilige Redox-Prozess einsetzen kann.	15
Tab. 4: Zusammenfassung der erhobenen hydrochemischen Daten: Parameterumfang, Zeitraum der Probenahme und Anzahl der genommenen Proben.	47
Tab. 5: Kurzdarstellung der im Rahmen der Geländearbeit eingesetzten Küvettentests zur photometrischen Bestimmung von Ammonium, Phosphat und Sulfat.	49
Tab. 6: Übersicht des angewandten sequentiellen Extraktionsverfahrens in sieben Schritten.	54
Tab. 7: Klassifikationsmatrix: Vergleich von beobachteten mit prognostizierten As-Klassen (Low: 0-50 $\mu g/L$; Med: 51-200 $\mu g/L$; High: >200 $\mu g/L$) in 118 Probenahmestellen.	99

Anhangverzeichnis

- ANHANG 1: Dokumentation der Schichtenverzeichnisse
 - Anh. 1-1: Schichtenverzeichnis Bohrung 1
 - Anh. 1-2: Schichtenverzeichnis Bohrung 2
- ANHANG 2: Zusammenstellung geochemischer Daten
 - Anh. 2-1: Geochemische Daten, Bohrung 1
 - Anh. 2-2: Geochemische Daten, Bohrung 2
 - Anh. 2-3: Vollaufschluss ausgewählter Sedimentproben
 - Anh. 2-4: Sequentielle Extraktion
- ANHANG 3: Korrelationsanalysen geochemischer Daten
 - Anh. 3-1: Korrelationsanalyse Bohrung 1
 - Anh. 3-1: Korrelationsanalyse Bohrung 2
- ANHANG 4: Faktorenanalyse der geochemischen Daten Bohrung
- ANHANG 5: Probenahmestellen der Wasserprobenahme
 - Anh. 5-1: Beschreibung der Probenahmestellen 2002
 - Anh. 5-2: Beschreibung der Probenahmestellen 2003
- ANHANG 6: Zusammenstellung hydrochemischer Daten
 - Anh. 6-1: Hydrochemische Daten, Kampagne März 2002
 - Anh. 6-2: Hydrochemische Daten, Kampagne März 2003
- ANHANG 7: Korrelationsanalyse der transformierten hydrochemischen Daten
- ANHANG 8: Faktorenanalysen der hydrochemischen Daten
- ANHANG 9: Probenahmeprotokoll

Verzeichnis der Symbole

As _{tot}	Gesamt-Arsen, Summe aller As-Spezies
As(III)	3 ⁺ -wertiges Arsen wie in Arsenit (AsO ₃ ³⁻) bzw. arseniger Säure (H ₃ AsO ₃)
As(V)	5 ⁺ -wertiges Arsen wie in Arsenat (AsO ₄ ³⁻) bzw. Arsensäure (H ₃ AsO ₄)
MMA	Monomethylarsen Säure
MMA(III)	Monomethylarsenige Säure
DMA	Dimethylarsen Säure
DMA(III)	Dimethylarsenige Säure
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie
NOM	Natürliches organisches Material
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
C _{org.}	Organischer Kohlenstoff
pH _{PZC}	Isoelektrischer Punkt, Ladungsnullpunkt ("point of zero charge")
CAO	Chemo(litho)autotropher Arsenitoxidierer
HAO	Heterotropher Arsenitoxidierer
DARP	Dissimilatorischeer As(V)-atmender Prokaryot ("Dissimilatory arsenate-respiring prokaryote")
LOAEL	Die niedrigste Gefahrenstoffdosis bzw. -konzentration, bei der noch adverse Effekte beobachtet wurden ("Lowest observed adverse effect level")
NOAEL	Die höchste Gefahrenstoffdosis bzw. -konzentration, bei der keine adversen Effekte mehr beobachtet wurden ("No observed adverse effect level")
TRD	Tolerierbare resorbierte Dosis
ATSDR	"Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services" (USA)
UNICEF	"United Nation International Childrens Fund" (UN)
EPA	"United States Environmental Protection Agency" (USA)
WHO	Weltgesundheitsorganisation ("World Health Organisation")
PHED	"Public Health Engineering Department" (Indien)
GSI	"Geological Survey of India" (Indien)
DPHE	"Department of Public Health Engeneering" (Bangladesch)
BGS	"British Geological Survey" (England)
EAWAG	Eidgenössisches Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (Schweiz)
IUGS	"International Union of Geological Sciences"
DEB	Delta-Ebene von Bengalen
GBM	Die drei großen Flüsse der DEB: Ganges, Brahmaputra und Meghna
IMG	Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe (TH)
NGO	Nichtregierungsorganisation ("Non-governmental Organisation")
a.m.u.	Atomare Masseneinheiten ("atomic mass units")

I. Einführung

As-Belastungen in aquatischen Systemen wird vielfach als die wichtigste Umweltproblematik des 21. Jahrhunderts angesehen (Hill 2004). Weltweit ist die Gesundheit von zehner Millionen Menschen durch die Nutzung von As-reichem Brunnenwasser bedroht. Allein in der Delta-Ebene von Bengalen trinken etwa 40 Millionen Menschen Wasser mit erhöhtem Arsen-Gehalt. Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) bezeichnet die Katastrophe in Bengalen sogar als die „größte Massenvergiftung in der Geschichte der Menschheit“ (Smith et al., 2000).

In der Delta-Ebene von Bengalen (DEB) wurde traditionell das Oberflächenwasser für die Wasserversorgung genutzt. Ein Problem allerdings war die zunehmende Verschmutzung mit pathogenen Keimen und teilweise auch industriellen Abwässern. Daher haben zahlreiche Organisationen wie etwa die UNICEF in den 70er und 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts Brunnenbohrprogramme finanziert, um die Bevölkerung mit „sauberem“ Trinkwasser zu versorgen. Durch die drastische Reduzierung der Kindersterblichkeit, verursacht von Krankheiten wie Cholera und Diarrhöe, schien das Programm zunächst ein großer Erfolg zu sein. Leider wurde zu der Zeit Arsen in einem Routine-Analyseumfang in der Regel nicht als Parameter berücksichtigt.

Heute wird in Bengalen der Trinkwasserbedarf von fast 200 Millionen Menschen und der immense Wasserbedarf der Landwirtschaft weitgehend aus oberflächennahen Grundwasserleitern gedeckt. Erst in den 90er Jahren wurde international bekannt, dass die As-Gehalte des genutzten Grundwassers in weiten Teilen der DEB die empfohlenen Grenzwerte um ein Vielfaches überschreiten. Inzwischen haben zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten versucht, die Ursache der As-Anreicherungen im Grundwasser auf den Grund zu gehen und der Gesundheitsgefährdung der betroffenen Bevölkerung entgegenzuwirken. Doch trotz der großen Bemühungen von vielen nationalen und internationalen Institutionen aus Wissenschaft, Industrie und Regierung ist die Problematik von einer Lösung noch immer weit entfernt.

In der wissenschaftlichen Gemeinschaft ist eine geogene Quelle der As-Gehalte im Grundwasser der DEB inzwischen akzeptiert, so dass die Problematik eine fortdauernde Naturkatastrophe darstellt. Doch ein Nachweis der verantwortlichen As-führenden Festphasen und der genaue Mechanismus der zur Freisetzung des Arsen in den Aquifer führt, sind noch immer nicht geklärte Aspekte. Im Rahmen der Problematik wird auch ein Einfluss des Menschen auf die hydraulischen und hydrochemischen Verhältnisse im

Grundwasserleiter diskutiert, etwa durch die intensive Grundwasserentnahme oder den Eintrag anthropogener Abwässer.

In früheren Untersuchungen wurde vermutet, dass Arsen durch die Oxidation von Pyrit freigesetzt würde, als Folge einer Belüftung des Grundwasserleiters durch die intensive Grundwasserentnahme für die landwirtschaftliche Nutzung. Doch diese Hypothese war schwer haltbar, unter anderem weil keine Korrelationen zwischen dem Auftreten von Arsen im Grundwasser und der Grundwasserentnahme gefunden wurden. Schließlich wurde der Prozess der Lösung As-führender Eisenoxide immer populärer, um die hohen As-Gehalte im Grundwasser der Delta-Ebene von Bengalen zu erklären (Nickson et al., 1998, BGS & DPHE 2001, Stüben et al., 2003). Doch noch fehlt ein Modell, das mit der Vielzahl der angesammelten Beobachtungen übereinstimmt und noch offene Fragestellungen erklären kann: Was ist die primäre As-Quelle bzw. in welcher mineralogischen Speziation liegt Arsen im Grundwasserleiter vor? Was bedeutet dies für die Verfügbarkeit und Mobilität des Arsens? Wie kommen die Redox-Bedingungen im Grundwasser zustande und welche Rolle spielt dabei organisches Material? Wenn Arsen vorwiegend von Mangan- oder Eisen-Oxiden freigesetzt wird, wie ist dann die oft fehlende Korrelation zwischen diesen Elementen zu erklären und was ist der Grund für die scheinbar regellose Verteilung der As-reichen Zonen im Grundwasserleiter? Wie ist die weitere Entwicklung der gelösten As-Gehalte im Grundwasser einzuschätzen und was bedeutet das für die betroffene Bevölkerung?

Die vorliegende Studie behandelt diese Aspekte unter Durchführung einer detaillierten geo- und hydrochemischen Untersuchung in einem 35 km² großen Gebiet, in dem hohe gelöste As-Gehalte in unmittelbarer Nachbarschaft zu niedrigen As-Gehalten im Grundwasser auftreten. Sie liefert einen Einblick in die Komplexität der verantwortlichen Prozesse und ihre Wechselwirkungen. Dabei werden in dieser Arbeit auch die umweltgeochemischen Aspekte des Arsens beleuchtet und mögliche Gegenmaßnahmen diskutiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden teilweise in einem Beitrag des Bandes „Natural Arsenic in Groundwater“ veröffentlicht (Wagner et al., 2005). Eine weitere publizierte Studie untersucht im gleichen Gebiet die Folgen der Bewässerung von landwirtschaftlichen Böden, Weizen- und Reispflanzen mit As-belastetem Grundwasser (Norra et al., 2005).

II. Chemie des Arsen

Das Halbmetall Arsen (As) wurde nach dem griechischen *arsenikos* (männlich) benannt und in seiner metallischen Modifikation von Albertus Magnus (1193-1280) entdeckt (Nriagu 2002). Als anisotropes Element besteht natürliches Arsen ausschließlich aus dem einzigen stabilen Isotop ^{75}As , daneben sind verschiedene radioaktive Isotope (^{67}As - ^{86}As) bekannt, deren Halbwertszeiten von 0.9 Sekunden bis 80.3 Tagen reichen (Falbe 1996).

Elementares As kommt in mehreren Modifikationen vor. Die stabile Form ist das spröde und stahlgraue metallische α -Arsen (Scherbenkobalt), das den elektrischen Strom leitet. Im α -Arsen sind die As-Atome in einem rhomboedrischen Schichtengitter angeordnet. Die wichtigsten physiko-chemischen Daten des α -Arsen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Daneben existieren noch zwei metastabile, nichtmetallische und nichtleitende Formen (Falbe 1996): Beim Abschrecken von As-Dampf entsteht das gelbe β -Arsen, das schon bei 20 °C in graues α -Arsen übergeht. Bei Abkühlung von As-Dampf an 100-200 °C warmen Flächen bildet sich amorphes, glasartiges schwarzes γ -Arsen, das sich oberhalb 270 °C in das metallische Arsen umwandelt.

Tab. 1: Physiko-chemische Eigenschaften des Arsens* (zusammengestellt aus Falbe, 1996).

Atomgewicht:	74,9216 g/mol
Ordnungszahl:	33
Schmelzpunkt:	Sublimiert
Siedepunkt:	613 °C
Oxidationszahlen:	5, 3, -3
Dichte:	5,73 g/cm ³
Härte (Mohs):	3 – 4
Elektronegativität:	2,18 (Pauling)
Atomradius:	124,5 pm
Elektronenkonfig.:	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
natürl. Häufigkeit:	^{75}As : 100%

* Die physikalischen Daten beziehen sich auf α -Arsen, die atomaren Daten auf Arsenatome

II.1. Anorganische Arsen-Spezies

Arsen ist ein redox-sensitives Element in aquatischen Systemen. Es kann in vier Oxidationsstufen existieren: As(-III), As(0), As(III) und As(V). Elementares Arsen (As(0)) ist in der Natur nur sehr selten zu finden, das toxische Arsin ($\text{As}(-\text{III})\text{H}_3$) hingegen kann in Spuren in Gasen auftreten, die sich in sehr reduzierenden Milieus gebildet haben.

Das Redox-Potential (Eh) und der pH-Wert beeinflussen maßgeblich die Verteilung der gelösten As-Spezies (Abb. 1) und damit deren Verhalten im aquatischen Milieu. Arsen liegt bei den im natürlichen Grundwasserraum üblichen Redox-Bedingungen (Eh) als

Tab. 2: Für die Speziesverteilung von Arsen(III) und Arsen(V) in Böden und natürlichen Wässern bedeutende chemische Gleichgewichtsreaktionen und thermodynamische Konstanten (Sadiq 1997, Inskeep et al., 2002).

Beschreibung	Reaktion	Log K
Redox-Paar As(V)/As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3^0 + \text{H}_2\text{O} = \text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-28,63
Dissoziation As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3^0 = \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+$	-9,29
Dissoziation As(V)	$\text{H}_3\text{AsO}_4^0 = \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	-2,24
	$\text{H}_2\text{AsO}_4^- = \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+$	-6,94
	$\text{HAsO}_4^{2-} = \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+$	-12,19

Arsen(V) und Arsen(III) vor. Sowohl Arsen(III) als auch Arsen(V) bilden Oxyanionen in wässriger Lösung, wobei der Grad der Protonierung vom pH-Wert abhängig ist (Stollenwerk 2003). In Tabelle 2 sind einige chemische Gleichgewichtsreaktionen und thermodynamische Konstanten zusammengestellt, die für die Verteilung anorganischer As-Spezies im aquatischen Milieu von Bedeutung sind. Das Dissoziationsverhalten von Arsen(III) (Arsenit) und Arsen(V) (Arsenat) in Abhängigkeit vom pH-Wert veranschaulicht Abbildung 2.

Das fünfwertige Arsen ist im oxidierenden Milieu stabil und liegt in wässriger Lösung als Arsenat bzw. den Oxyanionen der Arsensäure

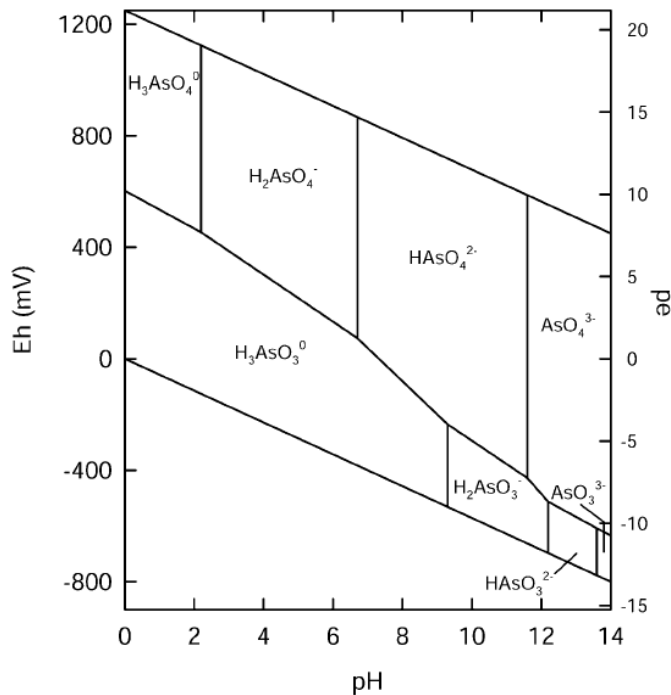


Abb. 1: Eh-pH Stabilitätsdiagramm für aquatische As-Spezies im System As-O₂-H₂O bei 25 °C und 1 bar (Smedley & Kinniburgh 2002).

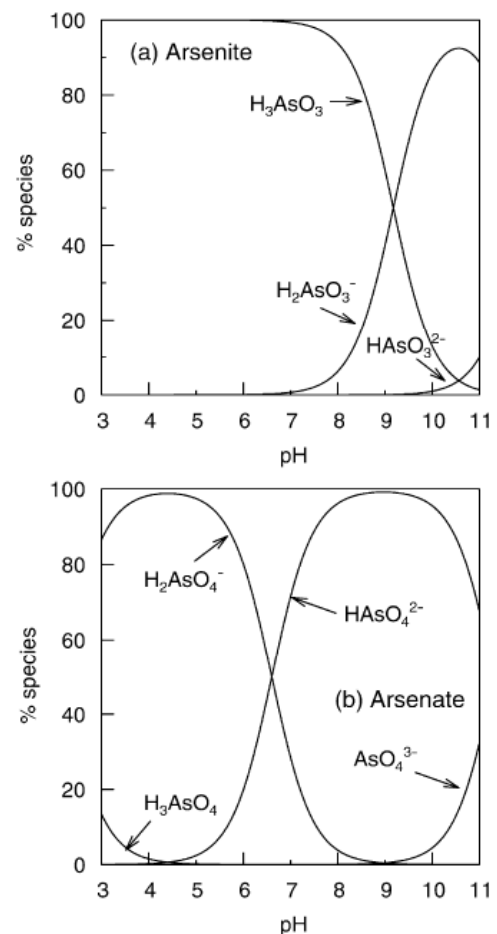


Abb. 2: Arsen(III) (a) und Arsen(V) (b) als Funktion von pH; Ionenstärke 0,01 M (Smedley & Kinniburgh 2002).

vor. Bei den im natürlichen aquatischen Milieu üblichen pH-Bedingungen dominiert das einfach negativ geladene Oxyanion der Arsensäure (H_2AsO_4^-) bei pH 2.2 bis 6.9 und das zweifach negativ geladene Oxyanion (HAsO_4^{2-}) bei pH 9.9 bis 11.5. Das dreiwertige Arsen ist dagegen eher im anaeroben Milieu bei Eh < -100 mV (pH 8) bzw. $< +300$ mV (pH 4) stabil (Abb. 1) und bildet in gelöster Form Arsenit bzw. die arsenige Säure. Die neutrale arsenige Säure (H_3AsO_3^0) dominiert bis zu pH 9.2 (Abb. 2) und das Oxyanion H_2AsO_3^- von pH 9.2 bis 12 (Ferguson & Gavis 1972). Bei stärker reduzierenden Bedingungen können sich in Anwesenheit von Sulfid stabile As-S Komplexe bilden (Kap. II.1.2).

II.1.1. Abiotische Transformation von Arsen(III) und Arsen(V)

Arsen(III) ist im oxischen Milieu thermodynamisch instabil und sollte unter diesen Bedingungen zu Arsen(V) oxidieren (Abb. 1). Allerdings läuft diese Reaktion sehr langsam ab, wenn Sauerstoff der alleinige Oxidant ist; in Laborversuchen hatte Arsen(III) in O_2 -reichem Wasser eine Halbwertszeit von 1-3 Jahren (Eary & Schramke 1990).

Die Anwesenheit von anderen redox-sensitiven Spezies erhöht die Rate der As(III)-Oxidation. Die Zugabe von Eisen(III) beschleunigte bei einem pH < 7 die As(III)-Oxidation in sauerstoffreichem Wasser (Cherry et al., 1979). Die Reaktion scheint durch Licht katalysiert zu werden; in Verbindung mit Eisen(III) konnte nach zehn Tagen unter Lichteinfluss nur 17% des zugegebenen Arsen(III) wiedergefunden werden, unter Lichtausschluss waren es 91% (De Vitre et al., 1991).

Die wichtigsten Oxydationsmittel für anorganisches Arsen(III) im natürlichen aquatischen System sind Mn-Oxide. Bereits mehrfach wurde in Laborexperimenten die schnelle As(III)-Oxidation durch synthetischen Birnessit ($\delta\text{-MnO}_2$) und Manganit ($\gamma\text{-MnOOH}$) nachgewiesen (Oscarson et al., 1983, Moore et al., 1990, Chiu & Hering 2000). Bei pH-Werten zwischen 4 und 8 oxidierte innerhalb einer Stunde 80% des Arsen(III) zu Arsen(V) (Scott & Morgan 1995). Die Reaktion läuft in mehreren Schritten ab: (i) Adsorption von Arsenit, (ii) Oxidation von Arsenit und Reduktion von Mangan(IV) oder Mangan(III) zu Mangan(II), (iii) Freisetzung von gelöstem Arsen(V) und gegebenenfalls Mangan(II) (Scott & Morgan 1995).

Die Reduktion von Arsen(V) unter abiotischen Bedingungen wurde ebenfalls festgestellt. Sowohl Schwefelwasserstoff (H_2S) als auch Wasserstoff sind in der Lage Arsen(V) zu Arsen(III) zu reduzieren (Cherry et al., 1979). Der Prozess der As(V)-Reduktion durch Schwefelwasserstoff läuft schnell ab und beschleunigt sich noch weiter mit abnehmenden pH-Wert (Rochette et al., 2000). Dabei entstehen Thioarsenit-

Verbindungen (Kap. II.1.2.) als Zwischenprodukte, die nach wenigen Tagen zur arsenigen Säure (H_3AsO_3^0) dissoziieren.

II.1.2. Thioarsenit-Verbindungen

Erst seit wenigen Jahren wird die Bedeutung von Arsen-Sulfid Komplexen, die im stark reduzierenden Milieu unter Anwesenheit von gelöstem Sulfid entstehen können, für die Mobilität des Arsen im anoxischen Grundwasserraum diskutiert (Wilkin et al., 2003, Wallschläger & Stacey 2004). Als starkes Reduktionsmittel ist gelöstes Sulfid (H_2S , HS^-) in der Lage, Arsen(V) zu reduzieren. Die Reduktion läuft unter pH 4 sehr schnell ab, ist aber auch unter pH 7 noch signifikant (Rochette et al., 2000). Das Zwischenprodukt dieser Reaktion sind Arsen-Sulfid Komplexe ($\text{H}_x\text{As}_3\text{S}_6^{x-3}$), welche für mehrere Tage in Lösung bestehen können und dann zur arsenigen Säure dissoziieren (Rochette et al., 2000). Wood et al. (2002) haben mittels Rahman-Spektroskopie Hinweise für mindestens sieben verschiedene As-S Komplexe gefunden, deren Auftreten prinzipiell von der As-Konzentration, dem stöchiometrischen Verhältnis $[\text{S}/\text{As}]$ und dem pH-Wert gesteuert wird. Die Ausfällung von Auripigment ist nur ab hohen $[\text{S}/\text{As}]$ Verhältnissen (20:1) dominant (Wilkin et al., 2003, Wallschläger & Stacey 2004).

II.2. Organoarsen-Verbindungen und Biomethylierung

Von allen Elementen, die in der Umwelt stabile organische Spezies bilden (Bi, Cd, Hg, Pb, Sn Sb, Se, Te), zeigt Arsen die umfangreichsten chemischen Verbindungen (Hirner et al., 2000). In dieser Arbeit wurde das Arsin dieser Gruppe zugestellt, da es gemeinsam mit Methylarsin-Verbindungen auftritt und genetisch auf die Biomethylierung zurückzuführen ist. Da Organoarsen-Verbindungen im Grundwasser im Allgemeinen in vernachlässigbaren Konzentrationen auftreten (Le 2002, Bednar et al., 2004), werden sie nur in einer Übersicht vorgestellt. Die wichtigsten natürlichen Organoarsen-Verbindungen können im wesentlichen fünf Gruppen zugeordnet werden:

- **Methyl-derivate der Arsensäure** (MMA, DMA, TMAO): Monomethylarsonate (MMA, CH_3AsOOH) und Dimethylarsinate (DMA, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}$) sind verbreitete Metabolite der Arsensäure. Diese Methyl-derivate sind weit weniger toxisch als anorganisches Arsen und werden im allgemeinen als Produkte der Biomethylierung (s.u.) von Organismen zur Entgiftung gebildet. Ins aquatische Milieu werden sie durch Ausscheidungen aquatischer Biota (Flora und/oder Fauna), oder durch tierische bzw. menschlichen Exkremente eingetragen (Cullen & Reimer 1989).

DMA und MMA treten meist gemeinsam auf, wobei DMA oft dominiert. Ausnahmen sind von einigen Pilzen bekannt (bis zu 2120 ppm MMA). Trimethylarsine Oxide (TMAO) wurde in Spuren in einigen marinen Tieren nachgewiesen. Darüber hinaus ist TMAO kaum anzutreffen, obwohl es ebenso wie MMA und DMA ein Produkt der Biomethylierung ist.

- **Arsin, Methylarsin:** Die reduzierteste Form von Arsen (As(-III)) tritt in Arsin (AsH_3) und Methylarsin (CH_3AsH_2) als Endprodukt der Biomethylierung auf und wird unter stark reduzierenden Bedingungen zumeist in Thermalquellen, Entgasungen von Deponien und im Rahmen der anaeroben Abwasseraufbereitung angetroffen. Oft werden in den gleichen Proben neben Monomethylarsin auch Dimethyl- und Trimethylarsin ($(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{As}$) gefunden (Francesconi & Kuehnelt 2002). Arsin-Verbindungen sind sehr toxisch, solange zumindest eine As-H Bindung vorhanden ist. Trimethylarsin (TMA), auch als Gosio Gas bekannt, ist also weniger toxisch als die niedriger substituierten Arsine (Cullen & Reimer 1989).
- **Arsenobetain, Arsenocholin („Fischarsen“):** Meerestiere können hohe Arsengehalte akkumulieren, die meist in Form von Arsenobetain ($\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$) oder in einigen Fällen als Arsenocholin ($\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$) vorliegen. Diese Verbindungen gelten als gesundheitlich unbedenklich (Hirner et al., 2000). Die Herkunft von Arsenobetain ist bisher unbekannt, man konnte es weder in Meerwasser noch in Algen nachweisen. Diskutiert wird die Biosynthese aus marinem Arsenat über Arsenocholin in Meerestieren (Francesconi & Kuehnelt 2002), was experimentell noch nicht bestätigt werden konnte.
- **Arsenzucker-Verbindungen:** Eine Gruppe von Organoarsen-Verbindungen, die hauptsächlich in marinen Algen auftreten, wird als Arsenzucker-Verbindungen zusammengefasst. Sie beinhaltet im wesentlichen wasserlösliche Dimethylarsinoyl-Verbindungen und ihre lipid-löslichen Derivate (Francesconi & Kuehnelt 2002). Ihr Vorkommen in Meerestieren ist auf den Konsum von Algen zurückzuführen. In niedrigen Gehalten wurden Arsenzucker-Verbindungen auch in Süßwasserpflanzen und terrestrischen Organismen gefunden.
- **Synthetische Organoarsen-Verbindungen:** In dieser Gruppe werden chemisch sehr verschiedene Substanzen zusammengefasst. Ein bekannter Vertreter ist Roxarson, das insbesondere als Zuschlag in der Schweine- und Geflügelmast eingesetzt wird (Christen 2001). Synthetische Organoarsen-Verbindungen sind im allgemeinen nicht toxisch und werden bei oraler Aufnahme nicht im Organismus akkumuliert. Allerdings kann nach der Ausscheidung eine Aufspaltung durch

Mikroorganismen zu einer Freisetzung von As(V) in die Umwelt führen (Oremland & Stolz 2005).

Die im terrestrisch-aquatischen Milieu bedeutendste Gruppe von Organoarsen-Verbindungen sind die Methylderivate MMA und DMA. Sie entstehen als Produkte der **Biomethylierung** von Arsensäure, die sowohl bei Bakterien als auch Pilzen beobachtet wurde (Cullen &

Reimer 1989). Die Methylierung von anorganischen Arsen ist für die beteiligten Organismen vor allem eine Strategie, um die Toxizität herabzusetzen. Diese biochemische Transformation findet unter reduzierenden Bedingungen in Böden und Gewässersedimenten statt, vor allem aber in Deponiekörpern oder anthropogenen Abwässern. Die Methylierung von Arsen erfolgt in einer schrittweise durchgeführten Sequenz von Oxidations- und Reduktions-Reaktionen (Abb. 3): Sie setzt ein mit der oxidativen Kopplung einer Methylgruppe an einer As(III)-Spezies und bildet dabei eine Monomethyl-As(V)-Spezies. Die folgende Reduktion, vermutlich unter Einbezug von Thiol-Gruppen (Cullen & Reimer 1989), resultiert in einer Monomethyl-As(III) Spezies. Der nächste Schritt setzt wieder mit einer oxidativen Addition dieser MMA(III)-Verbindung ein und führt zu dimethylierten Arsen-Spezies DMA(V). So kann der Prozess der Biomethylierung schrittweise zu höher substituierten Verbindungen von MMA über DMA und insbesondere bei Bakterien und Pilzen bis hin zur Bildung von (methyliertem) Arsin führen. Beim Menschen reicht die Methylierung normalerweise nicht über DMA(V) hinaus (Le 2002), bei Ratten und Mäusen dagegen wurde TMA(V) als Endprodukt beobachtet.

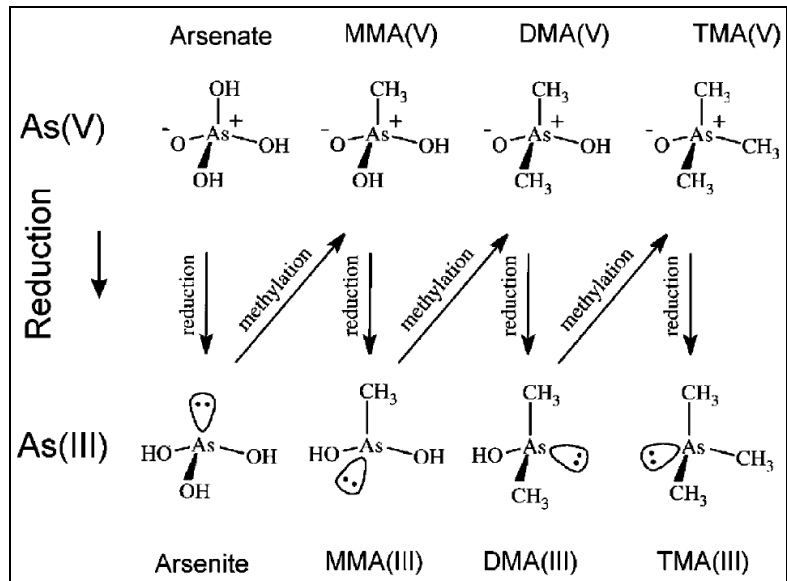


Abb. 3: Schematische Darstellung des Biomethylierungspfad von Arsen, ausgehend von anorganischem Arsen bis hin zu Trimethylarsin (Dombrowski et al., 2005).

III. Geochemie des Arsen

III.1. Auftreten von Arsen in der Natur

Mit einer durchschnittlichen Konzentration von 1-1.8 mg/kg in der Erdkruste liegt Arsen in der Häufigkeit aller Elemente an 20. Stelle (Cullen & Reimer 1989, Matschullat 1999). Von den verschiedenen natürlichen Kompartimenten (Lithosphäre, Pedosphäre, Biosphäre, Atmosphäre, Hydrosphäre) sind mit etwa 4.01×10^{13} t mehr als 99% des auf der Erde vorkommenden Arsens in den Gesteinen und Mineralen der Erdkruste gebunden (Matschullat 1999).

Arsen ist ein chalkophiles Element, daher sind die wichtigsten As-führenden Minerale Sulfide und deren Verwitterungsprodukte. Das häufigste As-Mineral ist Arsenopyrit (FeAsS), weitere wichtige Minerale sind Realgar (AsS), Auripigment (As_2S_3), Enargit (Cu_3AsS_4), Olivenit ($\text{Cu}_2\text{OHAsO}_4$), Kobalit (CoAsS) und Proustit (Ag_3AsS_3) (Smedley & Kinniburgh 2002, Francesconi & Kuehnelt 2002). Daher sind die höchsten As-Gehalte in sulfidischen Vererzungen und in enger Assoziation zu anderen Übergangselementen wie Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W and Mo zu finden. Gediogenes Arsen tritt nur sehr selten in hydrothermalen Gängen auf (Smedley & Kinniburgh 2002).

Sedimente haben mit typischen As-Gehalten zwischen 3 und 10 mg/kg generell höhere Gehalte als magmatische Gesteine (~ 1.5 mg/kg), wobei die As-Gehalte je nach Gesteinstyp stark schwanken können (Smedley & Kinniburgh 2002). Sand und Sandsteine haben auf Grund der niedrigen As-Konzentrationen der vorherrschenden Minerale Quarz und Feldspat meist nur geringe durchschnittliche As-Gehalte, die je nach Literaturangabe zwischen 0.5 und 4.1 mg/kg variieren (Matschullat 1999, Smedley & Kinniburgh 2002). Tonsteine und -schiefer haben auf Grund des höheren Anteils an Sulfiden, Oxiden, organischen Materials und auch Tonmineralen einen höheren durchschnittlichen As-Gehalt (~ 13 mg/kg) bei einer sehr großen Variabilität. Die höchsten As-Gehalte in sedimentären Gesteinen wurden bisher in Kohlen (0.3-35000 mg/kg), bituminösen Schiefen (Kupferschiefer: 100-900 mg/kg) und Eisen-Formationen (1-2900 mg/kg) gefunden (Boyle & Jonasson 1973, Jung et al., 1974, Ding et al., 2001, Smedley & Kinniburgh 2002). Metamorphite spiegeln in der Regel die As-Gehalte des Ausgangsmaterials wider.

Die Hintergrundkonzentrationen von Arsen in unbelasteten Böden liegen etwa zwischen 5-10 mg/kg. Dabei sind die As-Gehalte der Böden abhängig vom

Muttergestein, werden aber auch stark vom pH-Wert, Redox-Potential und C_{org} -Gehalt beeinflusst. So können anoxische und C_{org} -reiche Böden (Torf, Moor) mehr Arsen (2-36 mg/kg) enthalten, ebenso wie saure Sulfat-Böden (1.5-45 mg/kg), die aus der Verwitterung von Pyrit-reichen Gesteinen hervorgegangen sind (Dudas et al., 1988, Smedley & Kinniburgh 2002). Die geogenen As-Gehalte von Böden können durch industriellen Eintrag, wie etwa von Bergbau- und Hüttenwerken, Buntmetallverarbeitung oder der Verbrennung fossiler Brennstoffe (Hwang et al., 1997, Matschullat 1999, Matschullat et al., 2000, Finkelman et al., 2002), oder landwirtschaftlichen Eintrag, wie der Einsatz von As-haltigen Pestiziden und Phosphat-Düngemitteln (Matschullat & Rodrigues-Filho 2001, Yokel & Delistraty 2003, Datta et al., 2004), lokal stark ansteigen. Eine kontinuierliche Bewässerung mit As-kontaminiertem Wasser führt ebenfalls zu einer As-Anreicherung in landwirtschaftlich genutzten Böden (Abedin et al., 2002, Meharg & Rahman 2003, Norra et al., 2005)

Die As-Konzentrationen in der Atmosphäre sind generell niedrig, können aber vor allem durch anthropogene Emissionen und vulkanische Aktivität lokal erhöht sein. Dabei wird der Beitrag durch mikrobielle Volatilisation aus Böden noch sehr unterschiedlich eingeschätzt (Matschullat 1999). Durchschnittliche As-Konzentrationen in der Atmosphäre betragen etwa 10^{-5} bis 10^{-3} $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in unbeeinflussten Regionen, 0.003 bis 0.18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in städtischen Gebieten und mehr als 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Umgebung von industriellen Anlagen (WHO 2001, Smedley & Kinniburgh 2002). In der Troposphäre hat Arsen eine Verweildauer von 7-10 Tagen und liegt zu mehr als 90% partikulär vor (Matschullat 1999).

Wie bereits angedeutet, spielen anthropogene Emissionen eine bedeutende Rolle für den biogeochemischen As-Kreislauf. Zu den größten anthropogenen As-Quellen zählen der Einsatz fossiler Brennstoffe (insb. Kohle), sowie Schlacken und Abgase aus der Erzverhüttung und Bergbau-Halden. Aber auch durch den Einsatz von Arsen in Gerbstoffen, Farbpigmenten, Holzschutzmitteln (CCA: Chrom-Kupfer-Arsenate) und in der Medizin hat sich der Mensch lange hohen As-Belastungen ausgesetzt. Pestizide auf Arsen-Basis (z.B. Kalziumarsenat, Dimethylarsonat) wurden etwa fünf Jahrzehnte lang (1930 bis 1980) massiv eingesetzt (Oremland & Stolz 2003). Auch zur beschleunigten Mast von Nutztvieh, als Droge und Stimulansmittel war Arsen bekannt. Inzwischen wurde Arsen in den meisten Fällen durch synthetische Farbstoffe und Pestizide ersetzt, teilweise wird es aber noch in der Landwirtschaft eingesetzt.

Auf die Hydrosphäre wird im Folgenden ausführlicher eingegangen. Umfassendere Darstellungen des Auftretens von Arsen in der Umwelt und des globalen

biogeochemischen As-Kreislaufs liefern Cullen & Reimer (1989), Matschullat (1999), Francesconi & Kuehnelt (2002) und Smedley & Kinniburgh (2002).

III.1.1. Arsen in der Hydrosphäre

In natürlichen Wässern liegt Arsen meist in den Oxyanionen seiner anorganischen Spezies vor, dem dreiwertigen Arsenit und dem fünfwertigen Arsenat. Organische As-Spezies werden durch biotische Aktivität in das aquatische Milieu freigesetzt (Kap. II.2) und sind vorwiegend in Oberflächengewässern zu finden, aber auch dort meist in relativ geringen Konzentrationen.

Die As-Konzentration im Niederschlag ist generell niedrig: durchschnittlich $0.0019 \mu\text{g/L}$ bei Niederschlägen aus anthropogen unbeeinflussten ozeanischen Luftmassen und $0.46 \mu\text{g/L}$ aus terrestrischen Luftmassen (Andreae 1980). Durch lokale Kontamination sind deutlich höhere Werte möglich, so wurden bei Seattle durch die nahe Kupferverhüttung As-Gehalte von durchschnittlich $16 \mu\text{g As/L}$ im Regenwasser gemessen (Crecelius 1975). Doch in der Regel spielen Niederschläge für den As-Eintrag in Grund- und Oberflächenwasser eine untergeordnete Rolle.

Die Weltmeere haben typische As-Gehalte zwischen $1\text{-}3 \mu\text{g/L}$. Höhere Konzentrationen können in Ästuaren und bei anthropogenem Einfluss in Küstennähe auftreten (Cullen & Reimer 1989, Le 2002). Arsenat ist die dominierende As-Spezies im marinen Milieu, der Anteil von Arsenit und den methylierten Spezies ist gewöhnlich $<10\%$ (Le 2002). Wegen der biologischen Produktivität im oberflächennahen Meerwasser unterliegen die Gehalte und Speziesverteilungen des Arsen dort saisonalen Schwankungen

Die As-Gehalte im Süßwasser können um mehrere Größenordnungen variieren und sind hauptsächlich von der geologischen Zusammensetzung des Einzugsgebiets und den anthropogenen Einflüssen abhängig. Die Hintergrundgehalte für Arsen in Flüssen reichen etwa von 0.1 bis $2 \mu\text{g/L}$, wobei der partikuläre Anteil insbesondere bei Hochwasserereignissen erheblich sein kann (Matschullat 1999, Smedley & Kinniburgh 2002). Beispielsweise wurde im Rhein ein an Schwebstoffe gebundener As-Gehalt von $1.5 \mu\text{g/L}$ festgestellt, der bei Hochwasserereignissen bis auf das 10-fache angestiegen ist (Oberacker et al., 2002). Dieser partikuläre Anteil sedimentiert spätestens im Mündungsbereich der Flüsse, da es durch die hohe Ionenstärke des Meerwassers zur Flockung und Ausfällung kolloidaler Teilchen kommt (Krauskopf & Bird 1995). Seen haben in der Regel ähnliche bis geringere As-Gehalte als deren Zuflüsse, anthropogene Abwässer oder thermale Wässer können auch hier zu stark erhöhten As-Konzentrationen führen. Ein berühmtes Beispiel ist der alkalische Mono Lake (Kalifornien, USA), in dem geothermale Zuflüsse

und Evaporation zu einer Anreicherung der gelösten As-Gehalt bis auf 10000-20000 µg/L führten (Maest et al., 1992, Oremland et al., 2004, Hollibaugh et al., 2005).

III.1.1.1 *Geogenes Arsen im Grundwasser*

Auch wenn vielfach die As-Gehalte in Grundwässern geringer als 10 µg/L sind (Heinrichs & Udluft 1996, Welch et al., 2000), wurden weltweit sehr unterschiedliche As-Gehalte von <0.5 bis zu 5000 µg/L beobachtet (Smedley & Kinniburgh 2002). Neben den punktuellen Quellen anthropogener As-Belastung ist vor allem natürlich auftretendes Arsen weltweit in vielen Grundwasserleitern verbreitet (Abb. 4). Vor allem die natürlichen Quellen stellen ein globales Problem für die Gesundheit des Menschen dar. Hohe geogene As-Konzentrationen können unter verschiedenen hydrochemischen Rahmenbedingungen auftreten. Im Grundwasser dominieren die anorganischen Spezies Arsenit und Arsenat (Le 2002, Bednar et al., 2004), in stark reduzierendem Milieu können Thioarsenit-Verbindungen auftreten (Wallschläger & Stadey 2004). Smedley & Kinniburgh (2002) unterscheiden vier geochemische Rahmenbedingungen, die eine geogene As-Anreicherung im Grundwasser begünstigen können:

- **Oxidierendes alkalisches Milieu:** Desorption von Arsen(V) von oxidischen Fe-Phasen in einem sauerstoffreichen alkalischen Milieu (pH >8.5), oft unter ariden/semiariden Bedingungen (Evaporation). Beispiele: Comarca Lagunera, Mexiko (Rosas et al., 1999); Antofagasta, Chile (Smith et al., 1998); La Pampa, Argentinien (Smedley et al., 2002); Arizona, USA (Robertson 1989);
- **Reduzierendes Milieu:** As-Desorption und -Lösung von oxidischen Fe-Phasen im reduzierenden Milieu unter einem niedrigen hydraulischen Gradienten (Deltasysteme, geschlossene Becken). Anorganisches Arsen(III) ist die dominierende As-Spezies. Beispiele: West-Bengalen, Bangladesh (BGS & DPHE 2001, McArthur et al., 2004); Taiwan (Chen et al., 1994); Red River Delta, Vietnam (Berg et al., 2001); nördliches China (Guo et al., 2003, Smedley et al., 2003); Ungarn und Rumänien (Varsanyi et al., 1991); Nevada, USA (Welch et al., 2000);
- **Geothermaler Einfluss:** Zufluss von heißen geothermalen Wässern mit hohem As-Gehalt und hoher Salinität. Thioarsenit-Komplexe sind vielfach stärker vertreten (Webster & Nordstrom 2003). Beispiele: Kawerau, Neuseeland (Mroczek 2000); Antofagasta, Chile (Flynn et al., 2002); Kamchatka, Russland (Migdisov & Bychkov 1998); nördliches Island (Arnorsson 2003); Massiv Central, Frankreich (Criaud & Fouillac 1989); Yellowstone Nationalpark, USA (Nordstrom et al., 2004);

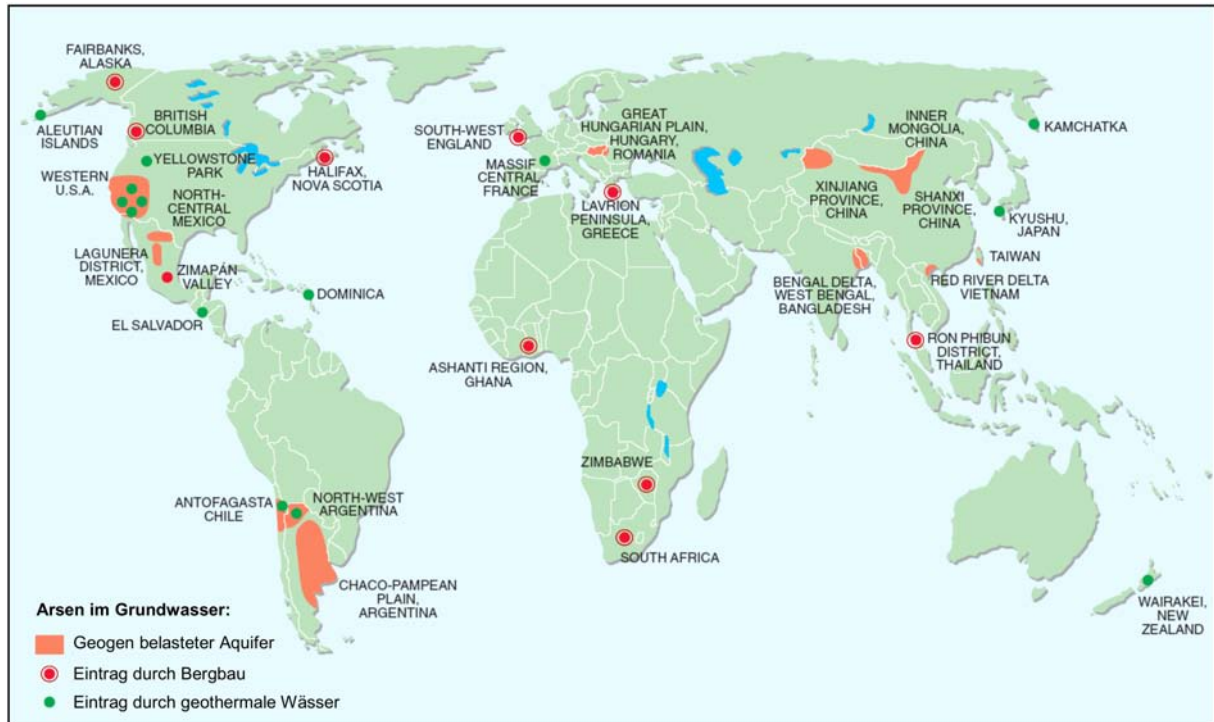


Abb. 4: Weltweit dokumentierte Fälle hoher Gehalte geogenen Arsens im Grundwasser. Zusätzlich sind einige bedeutende Fälle von As-Belastung durch Bergbau und Zutritt geothermaler Wässer gekennzeichnet (verändert nach BGS & DPHE 2001).

- **Sulfidische Vererzung:** Verwitterung und Lösung As-führender Sulfide (z.B.: Pyrit-Oxidation) unter einem oxidierenden oder leicht reduzierenden Milieu. Oft wird dieser Prozess erst durch die anthropogene Nutzung dieser Lagerstätten initiiert bzw. verstärkt. Beispiele: Ron Phibun, Thailand (Williams et al., 1996), Moiro Lake, Ontario, Kanada (Azcue & Nriagu 1995); Bowen Island, British Columbia, Kanada (Boyle et al., 1998);

In Deutschland sind vor allem klastische Grundwasserleiter (Rotliegendesandstein, Buntsandstein, Sandsteinkeuper, Kreide, Tertiär, Quartär) von erhöhten geogenen As-Konzentrationen ($>10 \mu\text{g/L}$) im Grundwasser betroffen. Ferner treten sie unter dem Einfluss tektonischer Aktivität auf (z.B. Rheintal-Graben). In den Kluftgrundwässern des kristallinen Grundgebirges und des Rheinischen Schiefergebirges treten vereinzelt besonders hohe Arsenkonzentrationen auf, die auf Gangvererzungen zurückzuführen sind (Heinrichs & Udluft 1996).

III.2. Biogeochemie

Mikroorganismen sind in unserer Umwelt allgegenwärtig. Im Rahmen ihres Stoffwechsels können Mikroorganismen direkt oder indirekt die As-Speziation verändern und somit Einfluss auf den geochemischen As-Kreislauf nehmen. Oberflächen mikrobieller Zellen sind reich an funktionellen Gruppen, die Komplexe mit gelösten Ionen eingehen können, wie etwa mit den Oxyanionen des Arsens. Von solchen Komplexen können in einem geeigneten hydrochemischen Milieu Keimbildungen ausgehen, die zur Ausfällung einer bestimmten Mineralphase führen (Beveridge 1989). Im Falle des Arsens kann es unter anoxischen Bedingungen zu einer passiven Keimbildung von Arsensulfiden kommen, die die weitere Ausfällung induzieren (Newman et al., 1997). Im Folgenden wird zunächst der indirekte und anschließend der direkte Einfluss mikrobieller Aktivität auf den biogeochemischen Arsen-Kreislauf zusammengefasst.

III.2.1. Katalyse von Redox-Reaktionen

Viele Redox-Prozesse werden durch Mikroorganismen katalysiert, insbesondere Bakterien spielen dabei eine große Rolle. Die chemotrophen Bakterien gewinnen einen Teil der beim Redox-Prozess freigesetzten Reaktionsenthalpie für ihren Stoffwechsel. Dabei können Bakterien nur Reaktionen bewirken, die bei einem gegebenen Milieu thermodynamisch möglich sind (Sigg & Stumm 1996). Die Katalyse durch Mikroorganismen beschleunigt die Reaktionskinetik z.T. dramatisch, so dass Redox-Reaktionen mit niedrigen Reaktionsraten so eine stärkere ökologische Relevanz bekommen können.

Man unterscheidet die Atmung nach dem verwendeten Elektronenakzeptor in aerobe und anaerobe Atmung. Aerobe Atmung verbindet die Oxidation eines Elektronendonators wie organischem Kohlenstoff, Wasserstoff oder Eisen(II) mit der Reduktion von molekularem Sauerstoff unter Bildung von Wasser. Sie findet etwa in ungesättigten Böden oder oligotrophem Oberflächenwasser mit reichem Sauerstoffangebot statt. Anaerobe Atmung hingegen verbindet die Oxidation eines Elektronendonators mit der Reduktion eines alternativen Elektronenakzeptors wie etwa Nitrat, Eisen(III) oder Sulfat, wobei Stickstoff, Eisen(II) oder Sulfid produziert werden (Tab. 3).

In Böden und Sedimenten ist natürliches organisches Material meist der wichtigste Elektronendonator. Dabei werden die Reaktionsraten auch durch die Zusammensetzung des organischen Materials beeinflusst; insbesondere Acetat wird bevorzugt abgebaut

Tab. 3: Mikrobiell katalysierte Redox-Reaktionen, die zum Abbau organischen Materials (hier als CH₂O) führen. Die Sequenzen sind sortiert nach abnehmenden Eh-Bedingungen, ab denen der jeweilige Redox-Prozess einsetzen kann. Redoxpotential (Eh) und freie Reaktionsenthalpie (ΔG) gelten für pH=7. Zusammengestellt aus Sigg & Stumm (1996).

Prozess	Reaktion	Eh _{pH7} [V]	ΔG_{pH7} [kJ]
Aerobe Respiration	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	< +0.75	-125
Denitrifikation	$3\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	< +0.70	-119
Mn(IV)-Reduktion	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	< +0.60	-100
NO ₃ ⁻ -Reduktion	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	< +0.30	-82
Fe(III)-Reduktion	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{FeOOH}(\text{s}) + 8\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 10\text{H}_2\text{O}$	< +0.10	-40
SO ₄ ²⁻ -Reduktion	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	< -0.10	-25
Methanogenese	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	< -0.20	-23

(Lovley & Chapelle 1995, Chapelle 2000). In Tabelle 3 sind durch Mikroorganismen katalysierte Redox-Reaktionen zusammengestellt, die im Rahmen des aeroben und anaeroben Abbaus von organischem Material stattfinden können. Bei den unter zunehmend anaeroben Redox-Bedingungen ablaufenden Prozessen wird immer weniger Energie (ΔG) freigesetzt. Aus diesem Grund werden die in Tabelle 3 zusammengestellten Redox-Prozesse erst dann stattfinden, wenn energetisch günstigere Elektronenakzeptoren bereits aufgebraucht sind. Der indirekte Einfluss dieser Prozesse auf den As-Kreislauf wird im Folgenden an zwei Beispielen erläutert.

Mikrobiell katalysierte Eisen(III)- und Mangan(IV)-Reduktion sind verbreitete Redox-Prozesse in anoxischen Böden und Sedimenten (Lovley 1993a, Lovley 1993b). Sie führen zur Lösung von Eisen bzw. Mangan, da die reduzierten Formen dieser Metalle gut löslich sind. Dabei werden an diese Oxide gebundene Stoffe, wie etwa Arsen, ebenfalls freigesetzt (Cummings et al., 1999). In jüngsten Veröffentlichungen wurde die Aktivität von Fe(III)-Reduzierern wie *Geobacter sulfurreducens* in den Sedimenten der DEB dokumentiert (Islam et al., 2004a, Islam et al., 2004b). Diese Organismen besitzen ein Enzym, das ihnen eine weitgehende Resistenz gegenüber der Toxizität des Arsens ermöglicht (Kap. III.2.2.3), sie sind aber nicht in der Lage, Arsen direkt zu transformieren (Islam et al., 2004b). Nach zwei Wochen Aktivität von *Geobacter sulfurreducens* und Reduktion von Fe(III) wurde die Ausfällung von Vivianit und Magnetit beobachtet.

Sind Nitrat, Mangan(IV) und Eisen(III) im System aufgebraucht, dominieren in einem stark anoxischen Milieu (Eh <100 mV) SO₄²⁻-reduzierende Bakterien (Tab. 3). Bei hohem SO₄²⁻-Angebot kann mikrobielle SO₄²⁻-Reduktion genügend Sulfid produzieren, um Arsen gemeinsam mit schwerlöslichen amorphen Fe(II)-Sulfiden oder Realgar bzw. Auripigment auszufällen (Moore et al., 1988, Rittle et al., 1995). Die Bakterien bevorzugen

den Verbrauch von Sulfat mit dem leichteren ^{32}S -Isotop (Postgate 1984). In einem geschlossenen System mit begrenztem SO_4^{2-} -Vorrat werden daher die reduzierten Schwefel-Spezies (H_2S) an ^{34}S -Isotop abgereichert, während das residuale Sulfat zunehmend mit dem ^{34}S -Isotop angereichert wird. Die Fraktionierung der Schwefelisotope wird dabei durch die Rate der SO_4^{2-} -Reduktion bestimmt, welche abhängig ist von der Qualität des beteiligten organischen Materials und vom verfügbaren SO_4^{2-} -Angebot (Crossman & Desrocher 2001).

III.2.2. Biotische Transformation von Arsen(III) und Arsen(V)

Seit etwa einer Dekade sind Mikroorganismen bekannt, die Arsen(V) als Elektronenakzeptor nutzen, wobei Arsen(III) entsteht (Dowdle et al., 1996, Ahmann et al., 1997, Cummings et al., 1999, Zobrist et al., 2000). As(III) unterscheidet sich in seinen chemischen Eigenschaften zu Arsen(V), so dass die mikrobielle Arsen(V)-Reduktion das geochemische Verhalten von Arsen im aquatischen System verändert.

Der umgekehrte Prozess, die Oxidation von Arsen(III) zu Arsen(V) gekoppelt mit der Reduktion von Sauerstoff zu Wasser, wurde bisher nur selten beobachtet (Abdrashitova et al., 1981, Ilyaletdinov & Abdrashitova 1981, Abdrashitova et al., 1990). Darüber hinaus sind Mikroorganismen bekannt, die weniger zur Energiegewinnung als vielmehr zur Detoxifizierung Arsen(III) zu Arsen(V) oxidieren (Salmassi et al., 2002). Sehlin & Lindstrom (1992) isolierten ein Archaeobacterium, das in der Lage ist, sowohl Arsen(III) zu oxidieren als auch Arsen(V) zu reduzieren. Die nachstehende Beschreibung verschiedener As-transformierender Bakterien folgt einer Einteilung von Oremland & Stolz (2003) in DARPs, CAOs und HAOs.

III.2.2.1 *Dissimilatorische Arsenat-Reduzierende Prokaryoten (DARP)*

Trotz der Toxizität des Arsen für Pro- und Eukaryoten haben sich einige anaerobe Bakterien auf die Nutzung von Arsen(V) als „Nährstoff“ spezialisiert. Die Reaktion ist energetisch günstig, wenn sie mit der Oxidation von organischem Material verbunden werden kann, denn das As(V)/As(III) Redox-Potential beträgt +135 mV (Oremland & Stolz 2003). Zur Zeit kennt man zumindest 16 Stämme verschiedener As(V)-reduzierender Eubakterien. Sie werden als dissimilatorische As(V)-reduzierende Prokaryoten (DARPs) zusammengefasst (Oremland & Stolz 2003). Diese Organismen können vielfältige Elektronendonatoren nutzen, einschließlich Wasserstoff und organische Verbindungen wie Acetat, Format, Citrat oder Glukose. Bis heute wurde noch kein ausschließlicher „Arsen-Atmer“ identifiziert, jeder bisher entdeckte Stamm kann

neben Arsen(V) auch einen oder mehrere weitere Elektronenakzeptoren verwenden wie etwa Nitrat, Nitrit, Fe(III), Sulfat oder Selenat (Oremland et al., 2002b).

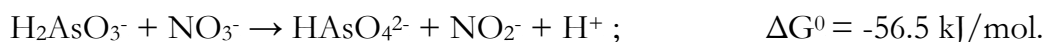
In einer Übersicht stellten Oremland & Stolz (2003) heraus, dass die As(V)-Atmung (z.B. die Oxidation von org. Material, Wasserstoff oder Sulfid, „gekoppelt“ mit As(V)-Reduktion) ein mikrobieller Prozess ist, der aktiv zur As-Mobilisation beitragen kann. Auf Grund der phylogenetischen Diversität der beteiligten Bakterienstämme und der Unkenntnis über den genauen Ablauf der Reaktion konnte die Aktivität von As(V)-reduzierenden Bakterien bisher nicht direkt beobachtet werden. In rezenten Studien (Malasarn et al., 2004) wurde das funktionelle Gen *arrA* identifiziert, das als Nachweis für mikrobielle As(V)-Atmung in der Umwelt genutzt werden kann.

III.2.2.2 Arsenit-Oxidierende Prokaryoten (CAO und HAO)

Auch die mikrobielle Oxidation von Arsen(III) zu Arsen(V) hat einen Einfluss auf die Speziation und Mobilität von Arsen in der Umwelt. Der Prozess ist seit vielen Jahren bekannt und über 30 verschiedene Bakterienstämme wurden in diesem Zusammenhang identifiziert (Ehrlich 2002). Es gibt sowohl heterotrophe As(III)-Oxidierer (HAOs) als auch die erst seit kurzem bekannten chemolithoautotrophen As(III)-Oxidierer (CAOs) (Oremland & Stolz 2003). Heterotrophe As(III)-Oxidation wird hauptsächlich als Detoxifizierungs-Reaktion angesehen (Salmassi et al., 2002), die das an der Zellmembran vorliegende Arsen(III) ins weniger toxische Arsen(V) umwandelt und dem Arsen dadurch auch den Zugang zur Zelle erschwert. CAOs verbinden die Oxidation von Arsen(III) mit der Reduktion von Sauerstoff oder Nitrat und nutzen die freiwerdende Energie zur Fixierung von Kohlendioxid.

As(III)-Oxidation wurde oft als Methode der mikrobiologischen Sanierung in Systemen mit Arsen(III) als Schadstoff diskutiert, da Arsen(V) leichter mit verschiedenen Adsorbenten immobilisiert werden kann (Battaglia-Brunet et al., 2002). In diesem Zusammenhang wurden heterotrophe und autotrophe aerobe As(III)-Oxidierer identifiziert. In Oberflächengewässern, die von As-reichen Thermalwässern gespeist werden, wurde schon mehrfach mikrobielle As(III)-Oxidation beobachtet (Wilkie & Hering 1998, Jackson et al., 2001).

Ein Beispiel für die Flexibilität von Mikroorganismen ist das Bakterium *Ectothiorhodospira*, das unter anaeroben Bedingungen in der Lage ist, Arsen(III) als Elektronendonator und Nitrat als Elektronenakzeptor zu nutzen (Oremland & Stolz 2003):



Bemerkenswerterweise kann *Ectothiorhodospira* nicht unter aeroben Bedingungen As(III) zu Arsen(V) oxidieren (Oremland et al., 2002a, Oremland & Stolz 2003). Durch das Auftreten anaerober As(III)-Oxidation vermuten Oremland & Stolz (2003) eine enge Verbindung zwischen der mikrobiellen As(V)-Reduktion unter Nutzung von organischem Material oder Wasserstoff als Elektronendonatoren und deren Neubildung durch mikrobielle As(III)-Oxidation unter Aufwendung von Nitrat, Nitrit oder Fe(III). Die an Nitrat gekoppelte As(III)-Oxidation wurde auch in einem mit Arsen kontaminiertem Süßwassersee beobachtet (Senn & Hemond 2002).

Hinweise auf die Bedeutung dieses Prozesses in einem Aquifer der Delta-Ebene von Bengalen liefern Harvey et al. (2002): Nach der Injektion von Nitrat in einen anoxischen Grundwasserraum beobachteten sie eine Immobilisierung von Arsen im Grundwasserraum. Die Autoren deuten dies als mikrobielle Oxidation von Arsen(III) mit anschließender Adsorption des resultierenden Arsen(V). Auch wenn die verantwortlichen Organismen in vielen Milieus noch nicht identifiziert sind, scheint dieses Phänomen doch weit verbreitet zu sein (Oremland & Stolz 2003).

III.2.2.3 Biochemische Widerstandsmechanismen

Viele Organismen haben Mechanismen entwickelt, um sich vor der Toxizität von Arsen zu schützen und das Element aus dem Organismus zu entfernen. So können einige Eukaryoten Arsen(V) zu Arsen(III) reduzieren, welches dann eine Methylgruppe aufnehmen kann; es entstehen die gering toxischen, methylierten Spezies MMA oder DMA (Hall et al., 1997). Verschiedene Bakterien wie anaerobe Archea- oder aerobe Eubakteria können ebenso die sehr flüchtigen, methylierten oder anorganischen Arsine bilden (Cullen & Reimer 1989). In marinen Tieren, Algen und terrestrischen Tieren und Pflanzen wird anorganisches Arsen häufig in die geringtoxischen Arsenobetain, -cholin oder As-haltige Zuckerderivate umgewandelt (Cullen & Reimer 1989, Francesconi et al., 2002).

Der am besten verstandene Prozess der Detoxifizierung und Resistenz ist das *Ars-System* (Rosen 2002, Mukhopadhyay et al., 2002). Schon bei relativ niedrigen As-Konzentrationen ist dieser enzymatische Prozess der As(V)-Reduktion im oxischen und anoxischen Milieu verbreitet (Ji & Silver 1995). Zwar ist Arsenit toxischer, aber es kann mit einem As(III)-spezifischen Transporter ausgeschieden werden. Dieser Prozess wurde intensiv in *Escherichia coli* und *Staphylococcus aureus* untersucht, aber auch in strikt anaeroben Bakterien, wie *Clostridium* und *Desulfovibrio* beobachtet (Oremland & Stolz 2003). As(V)-Reduktion wurde auch in einigen aeroben Bakterien nachgewiesen, die von As-belasteten Böden oder Bergbauhalden isoliert wurden (Inskeep et al., 2002).

Die meisten Organismen transformieren As-Spezies um deren Toxizität entgegenzuwirken und nicht aus energetischen Gründen. Dennoch können beide Prozesse nebeneinander auftreten, wie am Beispiel des *Shewanella* Stamm ANA-3 deutlich wird. *Shewanella* profitiert von der As(V)-Reduktion sowohl zur Energiegewinnung als auch zur Detoxifizierung (Saltikov et al., 2003).

Es bleibt festzuhalten, dass As-Transformationen in der Umwelt weit verbreitet sind und den biogeochemischen Kreislauf des Arsens beeinflussen. Auch wenn viele dieser Prozesse inzwischen bekannt sind, bleibt immer noch die Schwierigkeit, sie zu quantifizieren und ihre Bedeutung in einem natürlichen System vorauszusagen.

III.3. Mobilisationsmechanismen

Das seltene Arsen ist in unserer Umwelt ubiquitär verbreitet, eine Folge der hohen Mobilität dieses Elements zwischen den Phasengrenzen. Die Konzentration von Arsen im Grundwasser wird hauptsächlich durch Wasser–Mineral Wechselwirkungen gesteuert. Zahlreiche abiotische Mechanismen können bei der Mobilisation und Demobilisation von Arsen beteiligt sein, auf die wichtigsten Prozesse wird in den Kapiteln III.3.1. und III.3.2. eingegangen. Wie in Kapitel III.2 zusammengefasst, ist die Beteiligung von Mikroorganismen an dem biogeochemischen Kreislauf des Arsens in der Umwelt vielfältig; sie umfasst verschiedene Oxidations-, Reduktions-, Methylierungs- und Demethylierungsreaktionen. Die Bedeutung dieser Prozesse für die biotische As-Mobilisation fasst der letzte Abschnitt (Kap. III.3.3.) zusammen.

III.3.1. As-Mobilisation durch Minerallösung

III.3.1.1 Reduktive Lösung von Oxiden

Durch Adsorptions- und Kopräzipitationsprozesse können Eisenoxide mit bis zu 2000 mg/kg hohe Gehalte an Arsen führen (Boyle & Jonasson 1973). Bei amorphen Fe(III)-Oxihydroxiden können die As-Gehalte auf Grund der größeren spezifischen Oberfläche ($>>200 \text{ m}^2/\text{g}$) sogar bis auf 76000 mg/kg ansteigen (Pichler et al., 1999, Smedley & Kinniburgh 2002).

Während Fe-Oxide im oxischen Milieu stabil sind, findet unter anoxischen Redox-Bedingungen die Reduktion von Eisen(III) und damit eine partielle Lösung von Fe(III)-Oxiden und -Oxihydroxiden statt (Abb. 5). Dieser Prozess wird oft durch dissimilatorische Fe-reduzierende Mikroorganismen beschleunigt, die im Rahmen ihres

Stoffwechsels Eisen(III) als Elektronenakzeptor und natürliches organisches Material als Elektronendonator verwenden (Kap. III.2.1). Dabei werden sowohl Eisen(II) als auch an Fe-Oxide adsorbierte Stoffe, wie etwa Arsen, freigesetzt. Eisen(II) kann an verbleibende Fe(III)-Oxide teilweise readsorbiert werden, darüber hinaus kann es zur Bildung von Vivianit ($\text{Fe(III)PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Siderit (Fe(II)CO_3) und Mischvalenzphasen wie Magnetit ($\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$) und Fe(II)Fe(III)-Hydroxid („green rust“) kommen (Cummings et al., 2000, Smedley & Kinniburgh 2002). Diese Minerale haben in der Regel eine geringere Sorptionskapazität als Fe(III)-Oxihydroxide, so dass freigesetztes Arsen nur teilweise readsorbiert wird.

Ein ähnlicher Prozess gilt auch für die reduktive Lösung von Mn(IV)-Oxiden und Mn(IV)-Oxihydroxiden (Smedley & Kinniburgh 2002). Darüber hinaus können Mn(IV)-Oxide durch Arsen(III) reduziert werden, was eine Freisetzung von Mangan(II) und Arsen(V) zur Folge hat (Oscarson et al., 1983, Nesbitt et al., 1998). Auf diesem Wege beeinflussen Mn(IV)-Oxide die Verteilung der anorganischen As-Spezies und damit das Transportverhalten von Arsen im Grundwasser.

III.3.1.2 Oxidative Lösung von Sulfiden

Neben den seltenen As-Sulfiden können Fe-Sulfide sehr hohe As-Gehalte im Kristallgitter einbauen, insbesondere Pyrit (bis zu 77000 mg/kg) und Markasit (bis zu 126000 mg/kg) (Fleet & Mumin 1997, Smedley & Kinniburgh 2002). Daher kann die Lösung As-führender Sulfiden ein wichtiger Prozess der As-Freisetzung darstellen, insbesondere wenn diese Minerale oxidierenden Bedingungen ausgesetzt werden, wie etwa durch die Senkung des GW-Spiegels. Die Pyrit-Oxidation durch Sauerstoff lässt sich durch die nachstehende Reaktion beschreiben, die sowohl die Oxidation von Eisen(II) als auch des Polysulfids (S_2^{2-}) umfasst (Appelo & Postma 1999):

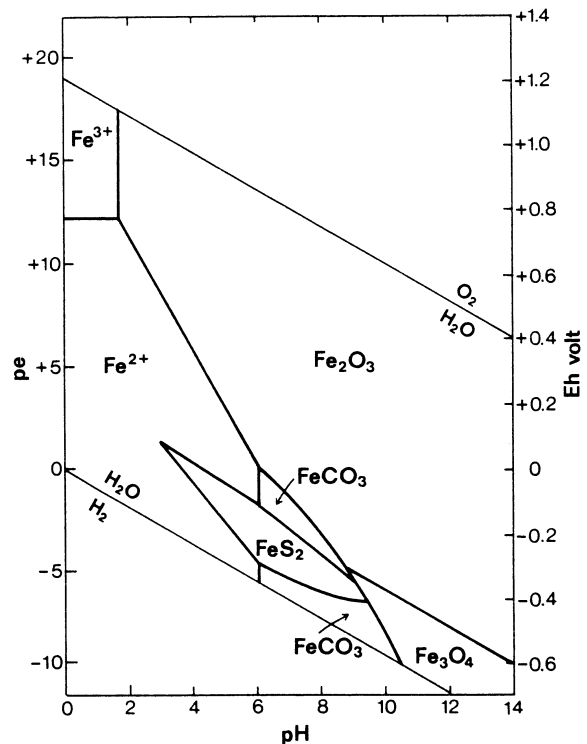
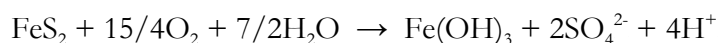


Abb. 5: Eh-pH Stabilitätsdiagramm von Eisen bei 25°C mit $\text{S} = 10^{-6}$ M und $\text{C} = 10^0$ M. Die Phasengrenzen der festen und gelösten Eisenspezies gelten für $\text{Fe} = 10^{-6}$ M (Appelo & Postma 1999).

Wie aus der o.a. Gleichung ersichtlich, führt die Pyrit-Oxidation zur Fällung von Fe-Hydroxiden und zu einer Versauerung des aquatischen Milieus. In extremen Fällen, etwa beim Abbau sulfidischer Lagerstätten, können so sehr saure Grundwässer mit hohen Gehalten an Eisen, Sulfat und Spurenelementen wie etwa Arsen entstehen („acid mine drainage“). Für die Oxidation von Sulfiden sind nicht zwingend oxische Bedingungen nötig; auch im suboxischen Milieu kann die Oxidation von Pyrit bei Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren wie Nitrat oder Eisen(III) stattfinden (Appelo & Postma 1999).

III.3.1.3 Minerallösung durch pH-Änderung

Unabhängig von den vorherrschenden Redox-Bedingungen sind Fe-Oxide/und -Oxihydroxide auch unter sehr sauren pH-Bedingungen instabil. Eisen liegt im aquatischen Milieu bei einem pH-Wert <3 vorwiegend als dreiwertiges oder zweiwertiges Kation in Lösung vor (s. Abb. 5). Dieser Prozess kann in Verbindung mit der Pyrit-Oxidation eine bedeutende Rolle für die As-Mobilisation von sekundären Fe-Oxihydroxiden im sulfat-sauren Milieu darstellen.

Ein alternatives Szenario der As-Mobilisation durch Minerallösung schlagen Sengupta et al. (2004) vor. Die Autoren vermuten Siderit im anoxischen Grundwasserleiter von West-Bengalen als wichtige authigene As-führende Fe-Phase. Auf Grund des engen Stabilitätsfensters von Siderit im pH-neutralen Bereich können pH-Schwankungen zur Lösung von Siderit und Freisetzung von Eisen und Arsen führen (Sengupta et al., 2004).

III.3.2. As-Mobilisation durch Desorptionsprozesse

Die wichtigsten anorganischen Sorbenten in Böden und Sedimenten sind Fe-, Mn- und Al-Oxide/-Oxihydroxide, Tonminerale und Kalzit (Adriano 2001). Die Sorptionskapazität eines Materials wird neben der elementspezifischen Adsorptionsisotherme durch die verfügbaren Sorptionsplätze an der Mineraloberfläche bestimmt. Amorphe Oxihydroxide mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 200 m²/g sind oft die dominierenden Sorbenten in Böden und Sedimenten. Daher beziehen sich die folgenden Prozesse in erster Linie auf das Sorptionsverhalten von Arsen an Metall-Oxiden, in der Regel sind sie aber auch auf andere Sorbenten wie etwa Tonminerale anwendbar.

III.3.2.1 pH-abhängige As-Desorption

Das Sorptionsverhalten von Arsen(V) an amorphen und kristallinen Fe-, Al-Oxihydroxiden und einigen Tonmineralen zeigt maximale Adsorption bei pH-Werten zwischen 3 und 7 (Manning & Goldberg 1997, Halter & Pfeifer 2001, Stollenwerk 2003,

Quaghebeur et al., 2005). In Abhängigkeit des spezifischen Ladungsnulldpunkts sind bei höheren pH-Werten die Oberflächen der verschiedenen Minerale zunehmend negativ geladen, so dass die Bindungskräfte zum ebenfalls negativ geladenen As(V)-Oxyanion schwächer werden (Stollenwerk 2003). Dies äußert sich etwa bei der Bindung von Arsen(V) an Fe-Oxihydroxid in einem starken Abfall der Adsorptionsisotherme mit zunehmendem pH-Wert (Abb. 6). Die Sorption von Arsen(III) an Fe(III)- und Al-Oxihydroxiden ist im pH-neutralen Milieu (pH 7-8) am stärksten und schwächt sich mit zu- oder abnehmendem pH-Wert ab (Adriano 2001, Stollenwerk 2003).

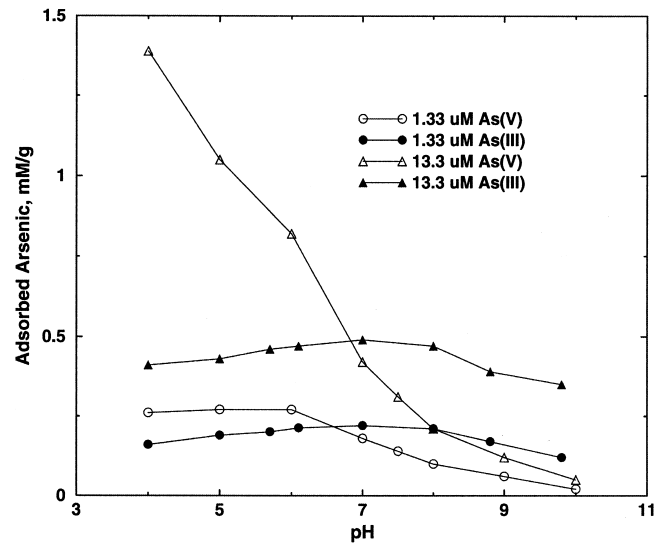


Abb. 6: Adsorption von Arsen(V) und Arsen(III) an Fe-Oxihydroxid als Funktion des pH-Werts; Ionenstärke 0.01 M, Konzentration Fe-Oxihydroxid 0.00445 g/L (Pierce & Moore 1982, verändert aus Stollenwerk 2003).

Daher spielen Änderungen der pH-Bedingungen eine wichtige Rolle im Sorptions- und Desorptionsverhalten von Arsen. Insbesondere im oxischen Milieu kann dieser Prozess entscheidend zu einer As-Freisetzung von stabilen Metall-Oxiden führen. Weltweit sind einige Fälle regionaler As-Anreicherungen im oxischen Grundwasser bekannt, bei denen die Entwicklung alkalischer pH-Bedingungen zu einer massiven Desorption von Arsen(V) im Aquifer geführt hat (Kap. III.1.1.1).

III.3.2.2 Reduktive As-Desorption

Vielfach wurde angenommen, dass Arsen(III) generell weniger stark von Metalloxiden adsorbiert wird als Arsen(V) (z.B. BGS & DPHE 2001, Adriano 2001, Smedley & Kinniburgh 2002). Daher sei die biotische (Kap. III.2.2) oder abiotische (Kap. II.1.1) Reduktion von Arsen(V) zu Arsen(III) mit der Desorption der schwächer gebundenen dreiwertigen As-Spezies verbunden.

Bei Betrachtung der Isothermen für die Adsorption von Arsen(III) und Arsen(V) an Fe-Oxihydroxid (Abb. 6) scheint diese Annahme nur im sauren Milieu gültig zu sein. Bei einem isoelektrischen Punkt $pH_{PZC} = 7.3$ ist die Oberfläche von α -Fe-Oxihydroxid bei einem pH-Wert von 7.3 zu gleichen Anteilen mit positiven und negativen Ladungen besetzt (Appelo & Postma 1999). Im sauren Milieu hingegen überwiegen positive Ladungen (H^+), im alkalischen Milieu negativen Oberflächenladungen (OH^-). Daher

haben negativ geladene As(V)-Oxyanionen im sauren Milieu eine hohe Affinität zu den Sorptionsplätzen von Fe-Oxihydroxiden. Bei höheren pH-Werten ist die neutrale As(III)-Spezies ($\text{H}_3\text{As(III)O}_3^0$) eher in der Lage, Verbindungen mit der Oxihydroxidoberfläche einzugehen (Stollenwerk 2003). Demnach wird Arsen(V) im sauren Milieu stärker an Fe-Oxihydroxide gebunden, Arsen(III) hingegen bei neutralen und alkalischen pH-Bedingungen (Joshi & Chaudhuri 1996, Kneebone et al., 2002, Dixit & Hering 2003).

III.3.2.3 Diagenese von Oxiden

Frisch gefällte amorphe Fe-Oxide sind mit einer Partikelgröße von ~ 5 nm extrem feinkörnig und haben sehr große spezifische Oberflächen mit bis zu >600 m^2/g (Smedley & Kinniburgh 2002). Sie sind instabil und kristallisieren mit der Zeit zu höher geordneten Kristallstrukturen, wie etwa die Umwandlung von amorphem Fe-Oxihydroxid zu Goethit oder Hämatit. Mit der Vergrößerung der Partikelgröße ist eine Verringerung der spezifischen Oberfläche verbunden und damit auch der verfügbaren Sorptionsplätze (Dixit & Hering 2003). Dies kann zur Desorption von Arsen und anderen gebundenen Stoffen führen. Darüber hinaus sind diese frühdiagenetischen Umkristallisationen verbunden mit Veränderungen in der Oberflächenstruktur und damit auch des isoelektrischen Punkts der Oberfläche, was sowohl Adsorption als auch Desorption von Arsen zur Folge haben kann (Smedley & Kinniburgh 2002). Im Labor läuft dieser Prozess relativ schnell ab, im natürlichen System wird er aber durch adsorbierte Ionen stark behindert.

III.3.2.4 Ionenaustausch

Viele anorganische und organische Verbindungen wie Phosphat, Hydrogenkarbonat, Silikat, Sulfat aber auch Fulvin- und Huminsäuren üben Einfluss auf die Adsorption von Arsen aus (z.B. Jain & Loeppert 2000, Adriano 2001, Holm 2002, Appelo et al., 2002, Bauer & Blodau 2004). Diese Stoffe können direkt mit Arsen um die verfügbaren Bindungsplätze konkurrieren oder indirekten Einfluss durch Veränderung der elektrostatischen Oberflächenladung ausüben (Stollenwerk 2003). Darüber hinaus stehen die beiden anorganischen Spezies des Arsen(III) und Arsen(V) in Konkurrenz um verfügbare Bindungsplätze (Jain & Loeppert 2000).

Auf Grund der ähnlichen chemischen Eigenschaften und des ähnlichen Ionenradius ist Phosphat der wichtigste Konkurrent vor allem für Arsenat aber auch Arsenit. Bereits mehrfach wurde die Mobilisation von Arsen durch hohen PO_4^{3-} -Eintrag in Böden und Sedimenten berichtet (Jackson et al., 2000, Alam et al., 2001, Liu et al., 2001, Campos 2002, Gao & Mucci 2003, Yamazaki et al., 2003). Gelöster anorganischer Kohlenstoff

(H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) tritt als wichtiger Lösungsinhalt in vielen natürlichen Wässern auf. Rezente Experimente mit Aquifer-Sedimenten aus Bangladesch haben gezeigt, dass bereits eine 0.1 M CO_3^{2-} -Lösung signifikante Mengen an Arsen von Fe- und Mn-Oxidhydroxiden mobilisieren können (Appelo et al., 2002, Anawar et al., 2004). Dabei formen CO_3^{2-} -Ionen Komplexe auf den Oxid-Oberflächen und substituieren Arsen von potentiellen Sorptionsplätzen (van Geen et al., 1994, Kim et al., 2000, Lee & Nriagu 2003).

Die verschiedenen konkurrierenden Anionen unterscheiden sich in der Effektivität, anorganische As-Spezies auszutauschen. Dabei gilt für Arsenat $\text{PO}_4^{3-} > \text{AsO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ und für Arsenit $\text{PO}_4^{3-} > \text{AsO}_3^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ (Adriano 2001). Schwach gebundene Ionen wie Chlorid oder Nitrat gehen dagegen kaum Austauschreaktionen mit spezifisch gebundenen Anionen ein (BGS & DPHE 2001). Die Anwesenheit von multivalenten Kationen (z.B. Ca^{2+} , Mg^{2+} oder Fe^{2+}) wirken den konkurrierenden Anionen entgegen, vermutlich weil sie die positiven Ladungen auf der Mineraloberfläche erhöhen (Wilkie & Hering 1996, Stollenwerk 2003).

III.3.3. Mikrobielle Mobilisation durch CAOs, HAOs, DARPs

Wie in Kap. III.2 dargestellt, ist der Anteil von Mikroorganismen an der Biogeochemie des Arsen in der Umwelt vielfältig und umfasst verschiedene Oxidations-, Reduktions-, Methylierungs- und Demethylierungs-Reaktionen. Die Relevanz dieser Prozesse und die Rolle von Mikroorganismen für die Mobilität von Arsen ist eine hochkomplexe und bisher noch nicht gelöste Aufgabe (Oremland & Stolz 2003).

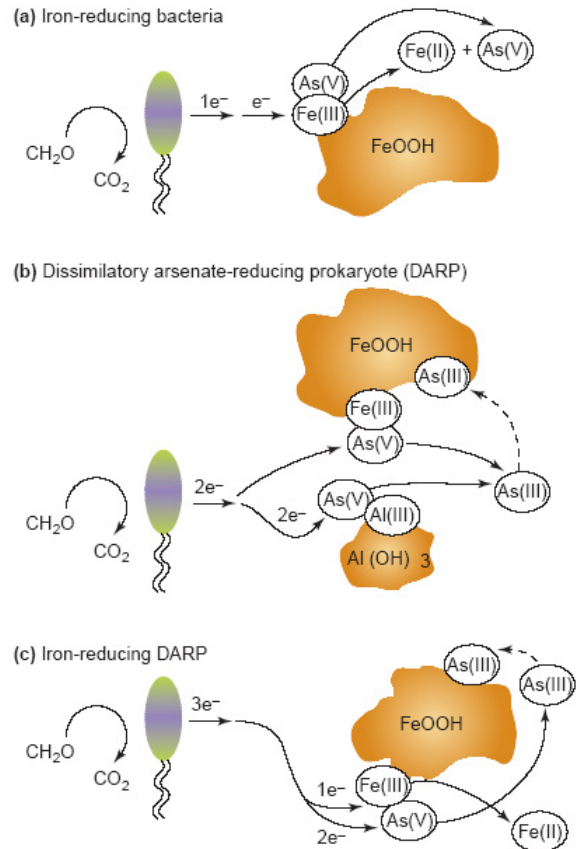


Abb. 7: Drei Prozesse, die durch „Metall-atmende“ Bakterien in einem anoxischen Aquifer zur As-Mobilisation führen können. Die Reaktionen werden durch die NOM-Oxidation gesteuert. (a) Freisetzen von As(V) durch Fe(III)-Reduzierer, z.B. *Geobacter*. (b) Freisetzen von As(III) an Oberflächen von Fe- oder Al-Phasen durch Reduktion von adsorbiertem As(V) durch DARPs. (c) Reduktive Freisetzung von As(III) und Fe(II) durch Fe-reduzierende DARPs, z.B. *Sulfurospirillum barnesii* (Oremland & Stolz 2005).

Auf Grundlage des Kenntnisstands haben Oremland & Stolz (2005) ein konzeptionelles Modell für den Einfluss von As-metabolisierenden Mikroorganismen auf die Mobilisierung und Fixierung von Arsen in einem Aquifer entwickelt (Abb. 7). Hier wird die Oxidation As(III)-führender Sulfide durch CAOs und HAOs als initialer Prozess angenommen, der zur Freisetzung von As(V) führt. Das negativ geladene Oxyanion bindet schnell an den Oberflächen von verbreiteten, oxidierten Fe- oder Al-Phasen. Brunnenbohrungen und Grundwasserabsenkungen können die mikrobielle As(III)-Oxidation beschleunigen, indem sie den Zutritt von Oxidationsmitteln wie Sauerstoff oder (in landwirtschaftlich genutzten Gebieten) Nitrat ermöglichen. Die Folge sind die Ausbildung anoxischer Bedingungen und der Aufbau von mikrobieller Biomasse. Zusätzlich zu anderen geogenen oder anthropogenen Quellen organischen Materials fördert diese Biomasse die dissimilatorische Reduktion von As(V) durch DARPs und die mögliche Auflösung von adsorbierenden Mineralen (z.B. Fe-Oxidhydroxide). Das Zusammenspiel dieser mikrobiellen Prozesse hat die Freisetzung von Arsen in die wässrige Phase zur Folge (vgl. Abb. 7).

Insgesamt ist die Relevanz dieser Prozesse und die Rolle von Mikroorganismen für die Mobilität von Arsen eine hochkomplexe und bisher nur unbefriedigend gelöste Fragestellung (Oremland & Stolz 2003, Oremland & Stolz 2005).

III.4. Umweltgeochemische Aspekte

III.4.1. Toxizität

Die Human-Toxizität der As-Verbindungen im Menschen ist von den verschiedenen negativen Wirkungen im Organismus und der spezifischen Ausscheidungsrate abhängig (WHO 2003). Nicht ausgeschiedenes Arsen reichert sich in Haaren, Nägel und Knochengewebe an. Am giftigsten wirkt Arsin (As(-III)H_3), gefolgt von Arsenit (As(III)O_3^{3-}), MMA(III), DMA(III), Arsenat (As(V)O_4^{3-}) (Korte & Fernando 1991, WHO 2003). Die weiteren organischen As-Verbindungen sind von nur geringer toxischer Wirkung. Letale Dosen reichen je nach Substanz beim Menschen von 1.5 mg/kg Körpergewicht ($\text{As(III)}_2\text{O}_3$) bis zu 500 mg/kg (DMA(V)).

Das flüchtige Arsin verursacht eine Auflösung der Erythrozyten (Hämolyse) und wirkt bei 250 mg/m³ bereits nach etwa 30 Minuten tödlich (Marquardt & Schäfer 1994). Anorganisches Arsen(V) kann auf Grund der chemischen Ähnlichkeit seiner Verbindungen mit dem Nährstoff Phosphat in den ATP-Stoffwechsel (Adenosintriphosphat) eindringen, was zu einem Energieverlust der Zelle führt (Winship

1984). Als Gegenmaßnahme wurde in einigen Zellen die Produktion hoch Phosphat-spezifischer Proteine beobachtet, die den Ausschluss von Arsen(V) deutlich verbessern (Torriani 1990). Anorganisches Arsen(III) dagegen bekommt Zugang zum Zytoplasma durch weniger spezifische Mechanismen, möglicherweise mittels einfacher Diffusion durch die Membran (Winship 1984). Einmal in die Zelle eingedrungen, verbindet es dort Sulfhydryl-Gruppen mit Enzymen, wobei letztere permanent ausgeschaltet werden. Durch diese Wirkung und der höheren Verweildauer im Organismus nimmt man für Arsen(III) eine um den Faktor 60 höhere Toxizität an als für Arsen(V) (Winship 1984, Korte & Fernando 1991).

Arsen war eins der ersten Substanzen, bei dem die karzinogene Wirkung erkannt wurde. Bereits im 19. Jahrhundert wurden Hautkrebserkrankungen auf die medizinische Anwendung von Arsen und den Konsum von As-reichem Trinkwasser zurückgeführt (Hutchinson 1887, Geyer 1898; in WHO 2001). Heute wird Arsen in Bezug auf die Kanzerogenität in die höchste Gefährdungsklasse (EU-Klasse 1, EPA-Klasse A) eingestuft (Umweltbundesamt 1999). Bei langfristiger Aufnahme von erhöhten As-Mengen entwickeln sich Krebserkrankungen, wie Lungen-, Haut-, Leber- oder Nierenkrebs (Goering et al., 1999). Nach einer Studie in Chile hat Tabakkonsum das Lungenkrebsrisiko durch As-belastetes Trinkwasser signifikant erhöht (Ferreccio et al., 2000).

Die As-Gehalte im Trinkwasser Bangladeshs und West-Bengalens sind nicht hoch genug, um akut toxisch zu sein. Eine chronische Vergiftung hingegen führt zu einer langsam fortschreitenden „Arsenikosis“. Erste Symptome wurden in Bengalen nach etwa 5-10 Jahren andauernden Konsum von As-reichem Wasser beobachtet und betreffen maßgeblich das Organ Haut, wie Hautverfärbungen und -verhärtungen an Handflächen, Fußsohlen und Torso. Folgeschäden sind Nerven- und Gefäßschäden an den Gliedmaßen, wie etwa die sogenannte „Schwarzfuß“-Krankheit (Wright & Welbourn 2002). Ferner wirkt Arsen teratogen; es kann während der Schwangerschaft in den Stoffwechsel des ungeborenen Kindes eindringen und Missbildungen hervorrufen (Karim 2000). In Untersuchungen an Patienten in West-Bengalen und Bangladesh wird der typische Krankheitsverlauf einer chronischen As-Vergiftung anhand von vier Stadien beschrieben (Guha Mazumder et al., 1988, Guha Mazumder et al., 1998):

1. Vorklinisches Stadium: Die As-Aufnahme übertrifft die As-Ausscheidung über die Niere. Dadurch wird Arsen im Körper angereichert, der Patient zeigt noch keine Symptome;

2. Klinisches Stadium: Vorwiegend an Händen und Füßen treten dunkle Flecken und Schwellungen (Melanose) auf, oft in Begleitung von Hautverhärtungen (Keratose) an Handflächen und Fußsohlen;
3. Komplikatives Stadium: Klinische Symptome treten verstärkt und am ganzen Körper auf. Darüber hinaus Nerven- und Gefäßschäden, erst Symptome an inneren Organen wie Leber, Niere und Milz;
4. Endstadium: Bösartige Tumor- und Krebserkrankungen befallen Haut und innere Organe;

Die toxischen Auswirkungen auf den Organismus werden von Faktoren wie Alter, Konstitution und vor allem der Ernährung des Patienten beeinflusst. So muss der andauernde Konsum von Wasser mit 400 µg/L Arsen bei einer ausgewogenen Ernährung nicht notwendig zur Ausbildung von Symptomen führen (Hill 2004). Im frühen Stadium können Hautverfärbungen durch einen Wechsel zu sauberem Trinkwasser und nährstoffreicher Ernährung rückgängig gemacht werden.

In kleinsten Dosen kann sich der Körper an den Konsum von Arsen gewöhnen, seine Verbindungen werden auch heute noch in der konventionellen und homöopathischen Medizin eingesetzt (Mallick et al., 2003). Die Rolle des Arsens als Nährstoff wird noch kontrovers diskutiert. Nachgewiesen wurde dies bisher für Rotalgen, Hühner, Ratten und Schweine (Wright & Welbourn 2002), aber auch für den Menschen ist Arsen möglicherweise essentiell (Uthus 1994, Uthus 2003).

III.4.2. Richt- und Grenzwerte

Wenn keine beruflich bedingten Belastungen vorliegen, stammt der größte Anteil der täglichen As-Aufnahme des Menschen in der Regel von Nahrungsmitteln. In einigen Regionen hingegen, wie etwa in Bengalen, sind hohe As-Gehalte im Trinkwasser die dominierende Quelle anorganischen Arsens für die Bevölkerung. Eine weitere häufige As-Quelle in der Umwelt des Menschen sind Böden, die durch den Abraum ehemaliger Bergwerke kontaminiert wurden (Ruede & Puchelt 1995, Stüben et al., 2001, Aguilar et al., 2004).

III.4.2.1 Aufnahme

Sofern das Trinkwasser keine erhöhten As-Gehalte aufweist, ist die feste Nahrung der Haupteintragsweg für Arsen in den menschlichen Körper. Die tägliche As-Aufnahme durch Nahrungsmittel variiert zwischen 20 und 300 µg As, wobei hohe Werte in der Regel auf den Konsum von Fisch und Meeresfrüchten zurückzuführen sind (WHO 2001, Hill

2004). Die durchschnittliche Gesamtaufnahme von Arsen liegt ohne Fischverzehr bei 100-300 ng/(kg d) (Umweltbundesamt 1999).

Dabei kann auch der Anteil anorganischen Arsens je nach Nahrungsmittel stark variieren. In Fisch z.B. liegt der Anteil anorganischen Arsens unter 1%; in Fleisch, Milchprodukten und Getreide dagegen über dem Durchschnitt von etwa 25% (Hazell 1985, WHO 2001). In Gegenden stärkerer Luftverschmutzung nimmt ein Nichtraucher etwa 1 µg As/Tag über die Lunge auf, bei einem Raucher kann dies bis auf >10 µg As/Tag zunehmen (WHO 2001). Das übliche Verfahren, um bei einem Menschen die As-Aufnahme festzustellen, besteht im Nachweis seiner Stoffwechselprodukte im Urin (As(III), As(V), MMA, DMA). In Europa und den USA liegt dieser Wert in der Regel zwischen 5 und 20 µg/L (WHO 2001), in Bengalen wurden im Urin von Patienten einer chronischen As-Vergiftung mehr als 1500 µg/L Arsen festgestellt (Chatterjee et al., 1995, Das et al., 1995, Rahman et al., 2005).

Für eine noch tolerierbare langfristige orale Aufnahme hat das Umweltbundesamt die Referenzdosis der EPA und ATSDR von 0.3 µg/kg Körpergewicht und Tag übernommen. Dabei ist auch mit den ersten chronischen Symptomen (Hyperpigmentierung, Keratose und mögliche vaskuläre Schäden) nicht mehr zu rechnen (Umweltbundesamt 2003). Allerdings kann ein Krebsrisiko nicht ausgeschlossen werden. Hierfür hat die EPA bei durchschnittlicher oraler Aufnahme anorganischer Arsenverbindungen in Höhe von 0.14 µg/(kg d) ein Zusatzrisiko für Hautkrebs mit 2.5×10^{-4} (2.5 zusätzliche Krebsfälle auf 10.000 Menschen) angegeben, allerdings ist dieser Wert noch sehr unsicher (Umweltbundesamt 1999, Umweltbundesamt 2003).

III.4.2.2 *Boden*

Die Prüfwerte für As-Gehalte in Böden liegen auf Grund des geringen Risikos für eine inhalative oder orale Aufnahme relativ hoch und reichen in Deutschland von 25 mg/kg für Kinderspielflächen bis zu 140 mg/kg für Industrie- und Gewerbeflächen (Umweltbundesamt 1999). Untersuchungen über den Einfluss des Arsengehaltes im Boden auf den Menschen zeigten, dass Personen aus Siedlungen mit erhöhtem Arsengehalt im Oberboden (bis 100 mg/kg) im Vergleich zu Kontrollpersonen keinen Unterschied in der Arsenkonzentration im Urin aufweisen (Ewers et al., 1997). In einer anderen Untersuchung führten As-Gehalte im Boden zwischen 237 und 371 mg/kg bei exponierten Personen zu signifikant erhöhten Medianwerten für den As-Gehalt im Urin (3.6 µg/24h), im Vergleich zu Kontrollpersonen (2.4 µg/24h) von unbelasteten Böden (<20 mg As/kg) (Gebel et al., 1998).

III.4.2.3 *Trinkwasser*

Die toxikologische und karzinogene Wirkung von Arsen hat die Weltgesundheitsorganisation (WHO) 1993 zu der Herabsetzung des Richtwerts für Arsen im Trinkwasser von 50 auf 10 µg/L veranlasst (WHO 2003, WHO 2004). Die WHO bezieht sich in der Begründung auf den geschätzten durchschnittlichen As-Gehalt in der Nahrung von Bürgern der USA von 8-14 µg/Tag (Yost et al., 1998). Demnach wäre bei einem täglichen Konsum von zwei Liter Wasser mit 10 µg/L das Trinkwasser zur Haupteintragsquelle für Arsen in den menschlichen Körper. Dieser Wert gilt als provisorisch, da die karzinogene Wirkung von Arsen in Konzentrationen 1-10 µg/L wissenschaftlich nicht eindeutig geklärt ist (WHO 2003).

Mit 10 µg/L (0.75 mM/L) gilt der gleiche Wert seit 1991 in der deutschen Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) sowie seit 1998 in der EU-Trinkwasserrichtlinie (EU 1998). Die Gesundheitsbehörde der USA (United States Public Health Service) erkannte bereits 1962 einen Grenzwert von 10 µg/L aus toxikologischer Sicht als anstrebenswert (Smith et al., 2002). Eine Senkung des bisher gültigen Grenzwerts von 50 µg/L (3.75 mM/L) wurde viele Jahre aus ökonomischen Gründen aufgeschoben, da mit dem niedrigeren Grenzwert eine gesetzliche Verpflichtung zu kostenintensiven Sanierungskonzepten bestand. Schließlich wurde als eine der letzten Amtshandlungen der Regierung unter B. Clinton im Januar 2001 der Grenzwert von 10 µg/L eingeführt. Zwei Monate später hat die Regierung unter Bush dessen Einführung mit dem Verweis auf die hohen Kosten und die Fragwürdigkeit der wissenschaftlichen Begründung verschoben (Smith et al., 2002). Auf Druck des Senats wurde im Oktober schließlich der Grenzwert von 10 µg/L ab dem Jahr 2002 beschlossen. Diese Entwicklung am Beispiel der USA macht deutlich, dass gesundheitsorientierte Grenzwerte weltweit zum Spielball der Politik werden können.

In vielen Ländern, insbesondere Entwicklungs- und Schwellenländern, gilt immer noch der Trinkwasser-Grenzwert von 50 µg/L. Aktuell ist eine kontroverse Diskussion entstanden, ob der WHO-Richtwert von 10 µg/L nun für alle Länder eingeführt werden sollte. In der Tat ist aus toxikologischen Gründen ein Grenzwert von 50 µg/L kritisch zu sehen. Erhöhte Risiken für Hautveränderungen, aber auch für Lungen- und Leberkrebserkrankungen werden bereits mit dem Konsum von Trinkwasser mit weniger als 50 µg As/L berichtet. Jedoch argumentieren Gegner (Smith & Smith 2004), dass geeignete gesetzliche Regulierungsmaßnahmen in Entwicklungsländern mit oft mehr als 100 µg/L Arsen im Trinkwasser komplexer sind. So gibt es besonders in ärmeren Ländern Faktoren, die die Gesundheitsgefährdung durch Arsen drastisch erhöhen, wie etwa Unterernährung oder starker Tabakkonsum. Smith & Smith (2004) empfehlen daher

in solchen Ländern verstärkt diese Probleme anzugehen und den Trinkwasser-Grenzwert für Arsen zunächst bei 50 µg/L zu halten. Durch strikte Trinkwasser-Grenzwerte würde die Zahl der betroffenen Brunnen um ein Vielfaches ansteigen und die knappen Ressourcen könnten kaum mehr auf langfristige Lösungsansätze und die am stärksten betroffenen Regionen konzentriert werden. Vertreter der betroffenen Länder reagieren teilweise mit Empörung auf diese Aussage. Stellvertretend genannt sind hier die Einwände von D. Chakraborti (Jadavpur Universität; Kolkata, Indien). Er bekräftigt vor allem aus toxikologischer Sicht die Notwendigkeit eines Grenzwerts von 10 µg/L und beklagt die Sichtweise der sogenannten ersten Welt mit der Frage „*Are some animals more equal than others?*“ (Chakraborti 2004).

In Bangladesch gilt bisher noch der Trinkwasser Grenzwert von 50 µg/L Arsen, die indische Regierung hingegen strebt bereits in einer Richtlinie des „Bureau of Indian Standards“ den von der WHO empfohlenen Richtwert von 10 µg/L an (BIS 2003). Eine weiterführende Diskussion dieses Themas führen Smith & Smith (2004) und Reimann & Banks (2004).

III.4.3. Sanierungsmaßnahmen in der DEB

Mit dem Bewusstsein für das weltweite Ausmaß der Arsen-Problematik ist die Anzahl der Studien über mögliche Sanierungskonzepte stark angestiegen. In der technischen Wasseraufbereitung werden Fe- und Mn-Oxide/-hydroxide als Standardverfahren eingesetzt, um Arsen aus dem Trinkwasser zu entfernen (Förstner & Haase 1998, Maier et al., 2001). Doch die in Industrieländern verbreiteten Technologien der Wasseraufbereitung sind in Ländern wie Indien oder Bangladesh auf Grund der besonderen soziologischen und ökonomischen Situation und der vorhandenen Infrastruktur oft nicht anwendbar.

Auf Grundlage der im Arbeitsgebiet gemachten Beobachtungen sollten geeignete Gegenmaßnahmen folgende Anforderungen erfüllen:

- **Einsetzbarkeit:** Ein Wasser-Leitungssystem ist in den ländlichen Gebieten Bengalens nicht vorhanden und kurz- bis mittelfristig nicht realisierbar. Da in Bengalen jeder Haushalt in der Regel einen eigenen Brunnen betreibt, sollte ein Lösungsansatz dort ansetzen und dezentral einsetzbar sein, zumindest aber in jeder Dorfgemeinschaft.
- **Kosten:** Auf Grund der hohen Zahl von betroffenen Regionen und Haushalten muss mit einem hohen Aufwand für Anschaffung und Installation einer möglichen Gegenmaßnahme gerechnet werden. Die Kosten sollten dabei aber gering gehalten

werden, so dass lokale Initiativen in der Lage sind, sich selbst zu helfen und nicht ausschließlich auf Hilfe von außen angewiesen sind.

- **Nachhaltigkeit:** Einmal eingerichtete Gegenmaßnahmen müssen in der Regel gewartet, gepflegt, gegebenenfalls erneuert und Verbrauchsmaterialien angeschafft werden. Dies muss von den Betroffenen vor Ort, eventuell unter Anleitung von lokalen Behörden, zu bewältigen sein, um eine nachhaltige Funktionsdauer zu gewährleisten.

In den letzten Jahren wurden einige Konzepte diskutiert, um die As-Problematik in Bengalen zu entschärfen. Sie lassen sich in zwei grundsätzliche Ansätze unterteilen: (i) die Entfernung von Arsen aus dem Trinkwasser und (ii) die Bereitstellung und Verteilung von „As-freien“ Wasserquellen.

III.4.3.1 Technologien der As-Entfernung

Der Einsatz von Metall-Oxiden und/-hydroxiden zur Entfernung von gelöstem Arsen aus Trinkwasser wurde vielfach in Labor- und Feldexperimenten getestet. Dabei zeigten sich insbesondere Filtermaterialien mit Eisen- (Driehaus et al., 1998, Rau et al., 2000, Thirunavukkarasu et al., 2003, Melitas et al., 2003, Su & Puls 2004, Kanel et al., 2005), Mangan- (Driehaus et al., 1995, Raje & Swain 2002, Lenoble et al., 2004) und Aluminium-Phasen (Balaji et al., 2000, Singh & Pant 2004) als effektive Sorbenten. In West-Bengalen wurden bereits 1900 Filtersysteme in betroffenen Dörfern installiert (Rahman et al., 2005), doch hat sich die Situation der Bewohner nur geringfügig verbessert. Rahman et al. (2005) berichten von fehlerhaften oder nur zeitweise funktionierenden Filteranlagen, da die Bewohner nicht in die nötigen Wartungs- und Reparaturarbeiten eingewiesen wurden. In einigen Fällen hatten gefilterte Wässer sogar höhere Fe- und As-Gehalte als vor der Behandlung. Diese Probleme erschweren insgesamt die Akzeptanz der Filteranlagen bei der Bevölkerung (Rahman et al., 2005).

Ein geeigneterer Ansatz scheint der dezentrale Einsatz einfacher Sand-Filter zu sein (Meng et al., 2001, Cheng et al., 2004). Ein sandgefüllter Behälter erlaubt die Belüftung des As- und Fe-haltigen Wassers, so dass Fe-Oxihydroxide präzipitieren und das gelöste Arsen durch Kopräzipitation und Adsorption binden. Test dieses Filtertyps in Bangladesh zeigten, dass zur Verringerung der gelösten As-Gehalt auf weniger als 50 µg/L ein Fe/Al-Verhältnis von mindestens 40 nötig ist (Meng et al., 2001). Konkurrierende Anionen wie Phosphat und Silikat behinderten die Sorption von Arsen an den Fe-Oxihydroxiden. Daher wurde den Brunnenwässern vor der Filtration Eisensulfat und Hypochlorit als Oxidationsmittel zugegeben, um die Effektivität der As-Entfernung durch Fe(III)-Fällung zu verbessern (Meng et al., 2001, Cheng et al., 2004). Neben Arsen wurden auch die

gelösten Gehalte anderer potenziell toxischer Spurenelemente (Cr, Ni, Cu, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Hg, Pb, and U) deutlich gesenkt (Cheng et al., 2004). Die Autoren berichten von einer breiten Akzeptanz dieser Filter bei der Bevölkerung auf Grund seiner kostengünstigen und einfachen Handhabung. Aus Vietnam sind größer angelegte Sand-Filteranlagen bekannt, die von der EAWAG eingesetzt und getestet wurden (Luzy et al., 2004).

Das Potenzial einiger Pflanzen zur Sanierung von As-kontaminierten Böden ist seit ein paar Jahren bekannt (Sharples et al., 2000, Zhang et al., 2002, Visoottiviseth et al., 2002, Francesconi et al., 2002). Ein bekanntes Beispiel ist der Chinesische Farn (*Pteris vittata*), der besonders schnell aufgenommenes Arsen aus dem Wurzelraum bis in die Sprossen transportiert und so seine kontinuierlich hohe As-Aufnahmefähigkeit bewahrt (Ma et al., 2001, Zhang & Cai 2003). Der Einsatz dieser As-hyperakkumulierenden Pflanzen zur Phyto- bzw. Rhizofiltration von Trinkwasser wird auch im Rahmen der As-Problematik in Bengalen diskutiert (Alkorta et al., 2004). In Hydroponik-Kulturen haben die Farne *Pteris vittata* und *Pteris cretia* innerhalb von 24 Stunden die im durchwurzelten Wasser gelösten As-Gehalte von 200 µg/L bis auf weniger als 10 µg/L reduziert (Huang et al., 2004), nach weiteren Stunden sogar bis unter 1 µg/L. Allerdings wird die As-Aufnahme stark durch Anionen wie insbesondere Phosphat beeinflusst. Technische Fragen über den praktischen Einsatz im Haushalt und der Entsorgung des mit Arsen angereicherten Pflanzenmaterials sind noch unbeantwortet.

III.4.3.2 Erschließung „As-freier“ Wasservorräte

Im Rahmen der As-Problematik in Bengalen wird immer wieder die Rückkehr zu den traditionellen Wasserquellen wie Oberflächen- und Regenwasser erwogen (Pandey 2001, Pandey et al., 2003, Chandrasekharam 2005). Das Wasser aus Teichen und Flüssen enthält zwar geringe As-Gehalte aber vielfach andere Kontaminanten und pathogene Keime. Wegen der hohen Kosten für die Wasseraufbereitung und -verteilung ist dieser Ansatz in den ländlichen Gebieten Bengalens kurzfristig nicht anwendbar. Auch das Auffangen von Regenwasser ist problematisch, da jeder Haushalt teure Sammelbehälter anschaffen müsste, um die Trockenzeit zu überdauern (Cheng et al., 2004).

Eine weitere traditionelle Wasserquelle sind die flachgründigen Schachtbrunnen (<10 m u. GOK), die in Bengalen Grundwasser mit As-Gehalte <50 µg/L fördern (BGS & DPHE 2001). Geländeversuche in West-Bengalen haben gezeigt, dass diese Brunnen nach Installation einer Handpumpe sauberes Wasser liefern können (Smith et al., 2003). Die Nachhaltigkeit dieser Maßnahme wird durch Schulungen der Anwohner

gewährleistet, so dass sie in der Lage sind, die Überwachung der Wasserqualität und einfache Gegenmaßnahmen selbst durchzuführen (Smith et al., 2003).

Van Geen et al. (2003a) haben in Bangladesh öffentliche Brunnen installiert, die mit Filtertiefen von 60-140 m u. GOK Grundwasser aus tieferen Bereichen des Aquifers fördern. Von diesen Brunnen wurden täglich 2200 Liter Wasser mit As-Gehalten $<10 \mu\text{g/L}$ und in Ausnahmefällen $<50 \mu\text{g/L}$ gefördert (van Geen et al., 2003a). Jeder Brunnen kann 500 Personen im Umkreis von 150 Metern mit Trinkwasser versorgen, daher schlagen van Geen et al. (2003a) vor, 8000-10000 solcher tiefen Brunnen zu installieren, um sauberes Trinkwasser für 4-5 Millionen Menschen in den am stärksten betroffenen Gebieten zu Verfügung zu stellen. Allerdings ist noch nicht geklärt, ob ein tieferer Aquifer überall in Bengalen verfügbar ist und dessen Grundwasser grundsätzlich niedrige As-Gehalte hat (BGS & DPHE 2001).

IV. Gegenstand der Untersuchung

IV.1. Delta-Ebene von Bengalen

Der Bundesstaat West-Bengalen liegt im Nordosten Indiens und teilt seine Landesgrenze im Osten mit Bangladesh und im Norden mit Nepal. Gemeinsam mit Bangladesh umfasst West-Bengalen die Delta-Ebene von Bengalen (DEB) mit den drei Flüssen Ganges (Padma), Brahmaputra (Jamuna) und Meghna. Die DEB erstreckt sich von 21°30' N bis 26°00' N und 87° E bis 92°30' E und bedeckt eine Fläche von etwa 200 000 km². Mit einer mittleren jährlichen Fracht von etwa 10¹² kg transportieren Ganges, Brahmaputra und Meghna (GBM) die weltweit höchste Sedimentfracht aller Flusssysteme (Goodbred, Jr. & Kuehl 1999, BGS & DPHE 2001). Das progradierende Delta mündet in den weltweit größten submarinen Fächer, der sich im Golf von Bengalen bis etwa 3000 km südlich der Küstenlinie fortsetzt (Reimann 1993).

Die DEB ist reliefarm und liegt nur wenige Meter über dem mittleren Meeresspiegel, so dass ein Meeresspiegelanstieg von 5 Metern bereits zur Überflutung von einem Drittel des Landes Bangladesh führen würde (BGS & DPHE 2001). Das landschaftliche Bild wird dominiert von den drei großen Flüssen GBM und einem dichten Netz von Zuflüssen, Seitenarmen und Kanälen. Der Wasserreichtum der DEB hat die schon vor Jahrtausenden einsetzende intensive landwirtschaftliche Nutzung durch den Menschen begünstigt. Auch heute dominiert Landwirtschaft mit hohem Wasserbedarf wie Reisanbau in Nasskultur, Mango- und Bananenplantagen, aber auch Weizen und Jute werden verbreitet kultiviert. Heute leben etwa 190 Millionen Menschen in West-Bengalen und Bangladesh bei einer hohen Bevölkerungsdichte von rund 850 Personen je km².

In der DEB herrscht ein tropisches Monsun-Klima mit einer Trockenzeit von November bis März und einer Regenzeit von Juni bis Oktober. Der mittlere jährliche Niederschlag nimmt von Westen (<1500 mm) nach Osten (>2500 mm) zu, bei mittleren monatlichen Höchsttemperaturen von 18°C im Januar und 28°C im Juli (Reimann 1993). Die episodischen Starkniederschläge führen zu jährlichen Flutereignissen in West-Bengalen und Bangladesh.

IV.1.1. Geologischer Rahmen

Das Becken von Bengalen ist neben der Himalaya Vortiefe das südlichere von zwei Vorland-Becken des jungen Himalaya Gebirges. Es ist im Osten und Norden umgeben

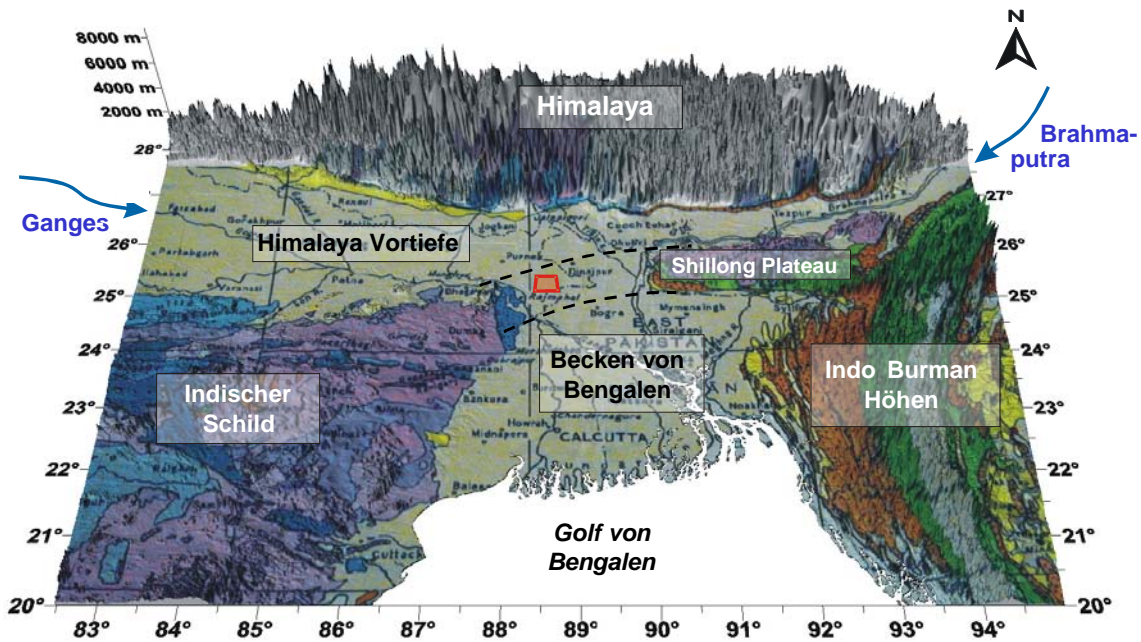


Abb. 8: Überhöhtes digitales Höhenmodell GTOPO30 (USGS) und geologische Übersichtskarte des Beckens von Bengalen und umliegender geotektonischer Einheiten. Der Verlauf des Rangpur-Sattels unter känozoischen Sedimenten ist angedeutet als eine Verbindung von Shillong Plateaus und Indischem Schild. Das Rechteck zeigt die Lage des Arbeitsgebiets (■).

von dem tertiärzeitlichen Faltengürtel der Indo-Burman Höhen und einem aufgeschobenen Block des präkambrischen Schildes (Shillong Plateau), der unter känozoischen Sedimenten durch den Rangpur-Sattel mit dem präkambrischen indischen Schild im Westen verbunden ist (Abb. 8).

Das Falten- und Deckengebirge Himalaya entstand, ähnlich den Indo-Burman Höhen, durch die Kollision der Indischen mit der Eurasischen Platte im Paleozän/Unteren Eozän (Reimann 1993). Bis heute dauert die Driftbewegung der Indischen Platte an, so dass im Himalaya aktuell Hebungsraten von bis zu 1 cm/Jahr gemessen werden (Grujic 1999). Diese Hebung wird durch glaziale und periglaziale Verwitterungs- und Abtragungsprozesse wieder ausgeglichen, denen das ausgeprägte Relief des jungen und tektonisch aktiven Gebirges eine große Angriffsfläche bietet. Das erodierte Material umfasst vorwiegend

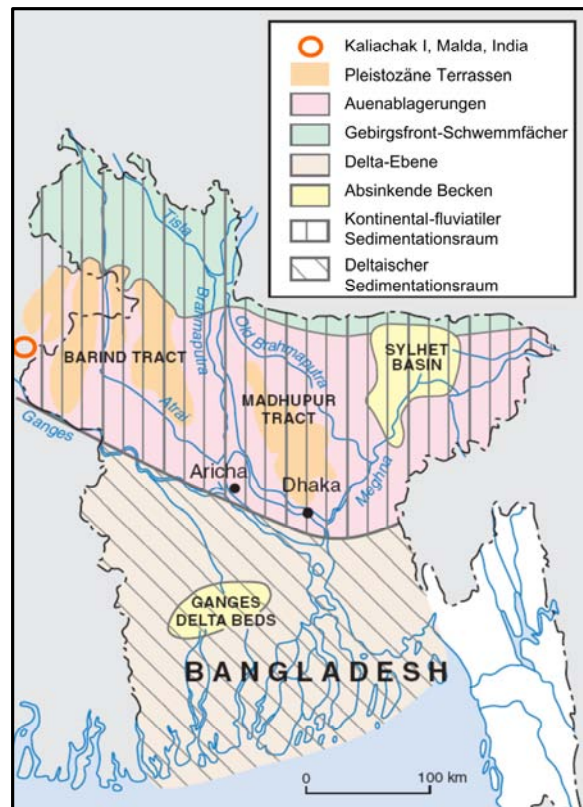


Abb. 9: Ablagerungsräume und geomorphologische Einheiten des Ganges-Brahmaputra-Delta-Systems in Bangladesch. Verändert nach BGS & DPHE (2001).

ultramafische Gesteine aus dem Norden des Hohen Himalayas, granitische und hochmetamorphe Gesteine aus dem zentralen und südlichen Himalaya (BGS & DPHE 2001). So wurden gewaltige Mengen erodierten Gesteinsmaterials über Nebenflüsse von Ganges, Brahmaputra und Meghna (bzw. deren Vorläufer) aufgenommen und in das in Subsidenz begriffene Becken von Bengalen transportiert. Spätestens seit dem Miozän wurden so über 16 km mächtige, synorogene Sedimente abgelagert (Ahmed et al., 2004).

Oberflächennahe Sedimente der DEB stammen vorwiegend aus dem Obersten Pleistozän und Holozän, nur in den morphologischen Erhebungen „Barind Tract“ und „Madhupur Tract“ stehen Relikte älterer pleistozäner Terrassen an (Abb. 9). Die spät-quartärzeitlichen Sedimente können generell in zwei verschiedene Ablagerungsräume unterteilt werden (BGS & DPHE 2001). Im Norden sind fluviatile Sedimente als Schwemmfächer der Gebirgsfronten von Himalaya bzw. Shillong Massiv und Auen- bzw. Überschwemmungsebenen der großen Flüsse abgelagert (Abb. 9). Die südlichen Ablagerungen dagegen sind eher in einem ästuarin-deltaischen Milieu entstanden (Kinniburgh et al., 2003).

Die quartärgeologische und geomorphologische Entwicklung der DEB wurde bestimmt von glazi-eustatischen Meeresspiegel-Schwankungen und der andauernden tektonischen Subsidenz des Beckens. Das Einsetzen des letzten Glazials vor etwa 120 000 a wurde von einer kontinuierlichen Regression des Meeresspiegels begleitet (Abb. 10), der sich bis auf einen Tiefststand vor etwa 18000 a von -120 m unter dem aktuellen Meeresspiegel absenkte (BGS & DPHE 2001). Die Meeresspiegelabsenkung führte zum Einschneiden tiefer Flusstäler, gefolgt von Verwitterung und tiefgreifender Erosion der pleistozänen Sedimente. Während der folgenden raschen Transgression wurden die Flusstäler und erodierten Terrassen im späten Pleistozän und Holozän sukzessiv wieder aufgeschüttet. Zwei kurze Regressionsereignisse zwischen 12000 und 10000 a (Abb. 10) führten zur oberflächennahen Oxidation und grau-braunen Färbung der bis dahin abgelagerten Sedimente (Umitsu 1987, Umitsu 1993). Die alluviale Sedimentation setzte sich bis ins späte

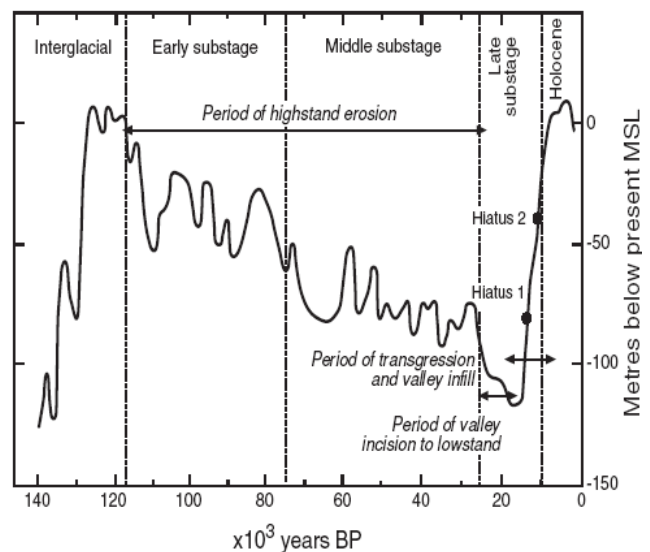


Abb. 10: Meeresspiegel-Schwankungen während des letzten Interglazial-Glazial Übergangs (aus BGS & DPHE 2001, nach Pirazzoli 1999). Hiatus 1 und 2 markiert kurze Regressionsereignisse.

Holozän fort. Abseits der aktiven Flussläufe bildeten sich feinkörnige Auenablagerungen, Torfmoore und in Küstennähe brackische Sümpfe (Hudson-Edwards et al., 2004). ¹⁴C-Datierungen an organischem Material von verschiedenen Sedimentproben aus 15-70 m Tiefe (Bangladesh) ergaben Alter von 3000-10000 a (Umitsu 1993) bzw. 5000-7000 a (Goodbred, Jr. & Kuehl 2000). In den letzten 3000 a blieb die Küstenlinie vermutlich nahezu unverändert.

IV.1.2. Hydrogeologischer Rahmen

Die sandigen alluvialen Lockersedimente aus dem Pleistozän und Holozän der DEB stellen ergiebige Grundwasserspeicher dar. Diese werden durch zahlreiche öffentliche und private Brunnen mit Filtertiefen bis zu 350 m genutzt, jedoch haben die meisten Brunnen Filtertiefen zwischen 15 und 70 m unter GOK. Im küstennahen Gebieten ist der oberflächennahe GW-Leiter häufig brackisch bis salinar, so dass in der südlichen DEB ein tieferer Grundwasserleiter (>150 m u. GOK) für die Wasserversorgung genutzt wird. Vom flachen Aquifer ist dieser durch mächtige Silt- und Tonschichten getrennt (Kinniburgh et al., 2003). Weiter im Norden ist dieser tiefe Aquifer möglicherweise nicht ausgebildet oder nicht signifikant vom oberflächennahen Aquifer getrennt. In Gebieten der siltigen und tonigen pleistozänen Terrassen (Barind Tract, Madhupur Tract, Abb. 9) wird der im Liegenden anstehende plio-pleistozäne feinsandige Dupi-Tila Aquifer genutzt. Wie die tiefen pleistozänen Grundwasserleiter in der DEB ist der Dupi Tila Aquifer gespannt, dagegen sind die oberflächennahen holozänen Grundwasserleiter der fluviatilen und deltaischen Ablagerungsräume im allgemeinen frei bis saisonal gespannt (Ahmed et al., 2004). Diese zusammenfassende Darstellung der hydrogeologischen Situation in der DEB darf aber nicht darüber hinwegtäuschen, dass die komplexe Architektur alluvialer Ablagerungen mit einer engen Verzahnung von fein- und grobkörnigen Schichten im Aquifer engräumig wechselnde hydraulische Eigenschaften zur Folge hat.

Die Grundwasseroberfläche im oberflächennahen Aquifer variiert in ihrer Tiefe in Abhängigkeit von Regen- und Trockenzeit von 1-3 m unter GOK im Süden der DEB bis hin zu 5-15 m unter GOK im Norden (Kinniburgh et al., 2003). Mit dem flachen morphologischen Gefälle sind auch die regionalen hydraulischen Gradienten des Grundwassers sehr niedrig und variieren zwischen etwa 1 m/km im Norden bis zu 0.01 m/km im Süden der DEB (BGS & DPHE 2001). Dabei wurden in der Nähe großer Flussläufe die höchsten hydraulischen Gradienten beobachtet. Die regionale GW-Fließrichtung ist von Norden nach Süden gerichtet und damit übereinstimmend mit dem ungefähren Verlauf der großen Flüsse (Ahmed et al., 2004). Helium/Tritium-Datierungen

ließen auf einen vertikalen hydraulischen Gradienten im oberflächennahen Aquifer zwischen <0.5 und 3 m/a schließen (Dowling et al., 2003), so dass die vertikale Fließgeschwindigkeit vermutlich die horizontale dominiert. Durch extensive Grundwasserentnahme entstandene Gradienten können insbesondere in Trockenzeiten lokal die hydraulische Situation bestimmen (Harvey et al., 2002). Allerdings ist der Einfluss der Grundwasserförderung auf den Grundwasserspiegel in der DEB noch umstritten (Harvey et al., 2003, Aggarwal et al., 2003, van Geen et al., 2003b).

IV.2. Arbeitsgebiet: Kaliachak I, Malda Distrikt (WB)

Das Einsatzgebiet liegt im Block Kaliachak I des Malda Distrikts, der nördlichste der in West-Bengalen von der As-Problematik betroffenen Distrikte (Das et al., 1996, Chakraborti et al., 2002). Kaliachak I liegt im Nordwesten der DEB und nur 5 km westlich der Grenze von Bangladesch entfernt (Abb. 8, 9). Das Klima in Malda ist gekennzeichnet durch heiße Sommer (mittl. monatl. Höchsttemp. 37°C) und jährliche Niederschläge von 1700 mm (BES 2002).

Trotz des ländlichen Charakters ist die Region dicht bevölkert: 2001 wurden im Malda Distrikt 3 290 160 Menschen gezählt ($881 \text{ Pers. km}^{-1}$), das entspricht einem Zuwachs von 25% gegenüber 1991 (BES 2002). Die 107 km^2 große Gemeinde Kaliachak I ist etwa 12 km südwestlich von Malda Town, der Hauptstadt des Distrikts, entfernt und ist erreichbar über den National Highway 34 (Abb. 11). In Kaliachak sind 67% der Bevölkerung Moslems und 33% Hindus bei einer Analphabetenrate von 65% (BES 2002).

Die beste verfügbare Kartengrundlage liefern Aufnahmen des Satelliten IKONOS mit einer Auflösung von 1 Meter. Abbildung 11 zeigt eine verkleinerte Übersicht, in der dicht besiedelte Gebiete von umgebenen Agrarflächen abgegrenzt sind. Die landwirtschaftliche Nutzung basiert hauptsächlich auf verschiedenen Reissorten („Aus“, „Boro“, „Aman“), Raps, Weizen, Mangobäumen und Futterpflanzen für die Zucht von Seidenraupen. Dabei ist der Einsatz von künstlichen Düngemitteln üblich. Im Jahr 2001 wurden im Malda Distrikt 43300 Tonnen Pottasche und Düngemittel auf Stickstoff- und Phosphatbasis auf die Felder gebracht (BES 2002). Darüber hinaus werden einige der zahlreichen Teiche (dunkle Flecken in Abb. 11) zur Fischzucht genutzt.

Geologischer und hydrogeologischer Erkenntnisstand

Kaliachak liegt in einer ehemaligen Überflutungsebene des Flusssystemes Ganges-Pagla-Bhagirati südwestlich der pleistozänen Barind Terrassen (Abb. 9). Das reliefarme Gelände ist bei einer mittleren Höhe von 16.6 m über dem mittleren Meeresspiegel sehr schwach

nach Süden geneigt (Bandyopadhyay & Dhar 1998). In der Geomorphologie des Arbeitsgebiets deuten langgestreckte Senken auf ehemalige Altarme rezenter Flusssysteme hin (Abb. 11): Ein etwa N-S gerichteter Paläo-Altarm im Osten des Arbeitsgebiets, dessen weiterer nördlicher Verlauf durch ausgedehnte Siedlungen nur schwer abschätzbar, ist wahrscheinlich ein inzwischen verlandeter ehemaliger Flusslauf des heute weiter östlich fließenden Bhagirathi. Zwei parallele W-E gerichtete Paläo-Altarme stehen vermutlich im Zusammenhang mit dem Fluss Pagla, der heute etwa drei Kilometer südlich des Kartenrands mit dem Bhagirathi zusammenfließt. Diese ehemaligen Flussläufe sind im Malda Distrikt gewöhnlich mit feinkörnigem Sand, Schluff und Ton aufgefüllt, die nahe der Oberfläche in Moore übergehen können (IIT Kharagpur 2004).

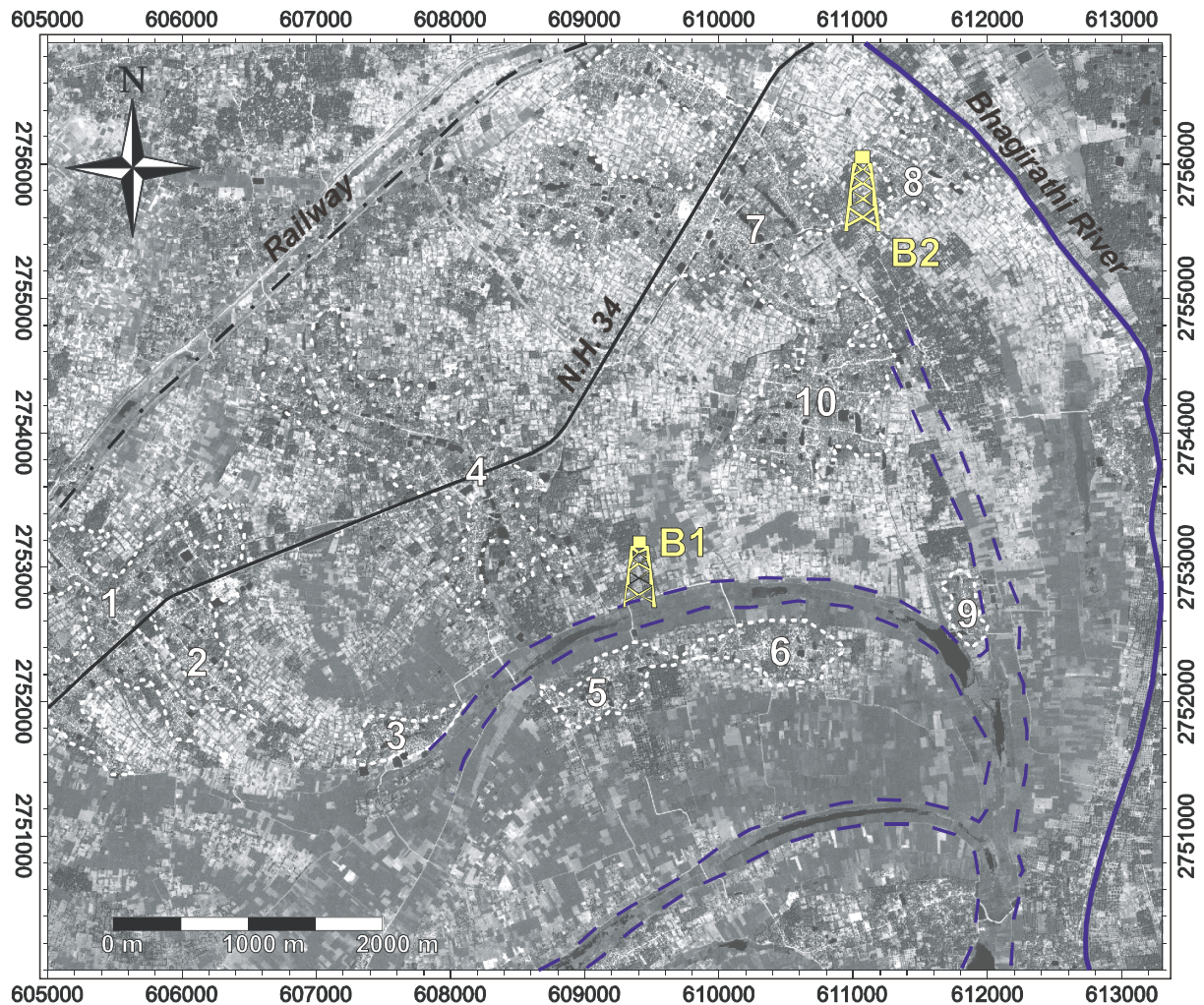


Abb. 11: Satelitenaufnahme (IKONOS, Space Imaging Inc.) des Arbeitsgebietes in Kaliachak Block I (Malda Distrikt, West-Bengalen) mit Lage des National Highway NH 34, des Flusses Bhagirathi und der Bohrungen B1 (28m) und B2 (60m). Koordinatensystem nach UTM (WGS 84), Einheiten in Meter. Dunkle Flächen kennzeichnen Gewässer, größere Siedlungen sind mit hell gepunkteten Linien von umgebenden Feldern abgegrenzt (1: Jodupur, 2: Kashimnagar-Neugram, 3: Baluachara, 4: Jalalpur, 5: Sayedpur, 6: Moksedpur, 7: Sujapur, 8: Nasirpur, 9: Baharpur, 10: Mosimpur-Bamumgram). Gestrichelte Linien markieren vermutete Paläo-Altarme von heute noch existierenden Flusssystemen.

Daten über den Aufbau des Aquifers im Arbeitsgebiet waren nicht verfügbar. Nach einem Bericht des Geological Survey of India (GSI) besteht der holozäne Aquifer in Kaliachak vorwiegend aus Auenablagerungen des Ganges, die stratigraphisch der Shaugaon Formation des Tista-Mahananda Systems zuzuordnen sind (Bandyopadhyay & Dhar 1998). Hydrogeologische Untersuchungen in der nördlichen Gemeinde Harishandrapur Block I zeigen, dass diese Sedimente ab etwa 60 m unter GOK durch einen tieferen sandigen Aquifer abgelöst werden (IIT Kharagpur 2004). Der Grundwasserspiegel lag dort zwischen 2 und 6 m unter der Geländeoberfläche und hatte einen nach Süden gerichteten Gradienten von 0.6 m/km. Durch den Monsun bedingte Schwankungen des Grundwasserspiegels reichten von 0.2 bis 4.9 m bei einem Mittelwert von 0.85 m (IIT Kharagpur 2004).

Die einzigen bekannten Informationen aus dem Arbeitsgebiet über As-Gehalte des Grundwassers stammen von einer stichprobenartigen Beprobung, die PHED und GSI 1994 und 1995 im Malda und Murshidabad Distrikt durchgeführt haben (Bandyopadhyay & Dhar 1998). Im Malda Distrikt stellten sich die Gemeinden Kaliachak I und II im Süden des Distrikts als die am schwersten betroffenen Gebiete heraus. Dort wurden in Grundwasserproben aus 20-43 m Tiefe As-Konzentrationen zwischen 50 und 700 µg/L Grundwasser gemessen.

V. Die As-Problematik in Bengalen

Noch vor 1960 haben die Bengalis ihren Bedarf an Trink- und Brauchwasser fast ausschließlich durch die zahlreichen Teiche, Flüsse und offenen Schachtbrunnen gedeckt. Doch die schlechte bakteriologische Qualität dieser Wässer und die damit verbundenen Epidemien wie Cholera und Typhus führten bald zu einer verstärkten Nutzung der ergiebigen und gut zugänglichen Grundwasservorkommen. Unterstützt durch internationale Organisationen wie etwa WHO, UNICEF und BGS, wurden insbesondere in den 80er und frühen 90er Jahren in der DEB verbreitet oberflächennahe Filterbrunnen installiert. Das Grundwasser schien von guter Qualität und weitgehend keimfrei zu sein, leider wurde Arsen noch nicht als Standardparameter im Rahmen von Trinkwasseruntersuchungen berücksichtigt (Clarke 2001). Die seit 1980 deutlich abnehmende Kindersterblichkeitsrate in West-Bengalen und Bangladesch hatte die Nutzung des Grundwassers zunächst gerechtfertigt. Gleichzeitig wurden neue hochergiebige Reissorten eingeführt („Grünen Revolution“), um den zunehmenden Nahrungsbedarf der stark anwachsenden Bevölkerung zu decken. Durch die Bewässerung dieser Reisfelder mit Grundwasser können jährlich bis zu vier Ernten des wichtigsten Nahrungsmittels der Region eingefahren werden (BGS & DPHE 2001, Kinniburgh et al., 2003).

Heute ist Grundwasser die wichtigste Quelle für Trink- und Brauchwasser in der DEB. Schätzungen gehen allein in Bangladesch von 6-11 Millionen Brunnen aus, die 97% der Bevölkerung mit Trinkwasser versorgen (Yu et al., 2003). Der erste Fall von erhöhten As-Konzentrationen ($>50 \mu\text{g/L}$) im Grundwasser wurde 1978 in West-Bengalen beobachtet, dort wurden 1983 auch die ersten Fälle einer chronischen As-Vergiftung diagnostiziert (Acharyya et al., 2000, Smith et al., 2000). Die ersten Opfer aus Bangladesch wurden 1987 offiziell bestätigt, allerdings lassen Recherchen von ungeklärten Krankheitsbildern aus den 60er Jahren bereits Fälle von chronischen As-Vergiftungen vermuten (Chakraborti et al., 2002). Neben den körperlichen Symptomen einer chronischen As-Vergiftung (Kap. III.4.1) sind die Opfer in der DEB oft zusätzlichen soziologischen Folgen ausgesetzt. Beispielsweise finden Betroffene kaum Ehepartner und auch Arbeitsplätze werden trotz guter Qualifikation verweigert. In Einzelfällen können Verwechslungen mit Symptomen der gefährlichen Lepra sogar zum Ausschluss aus der Familie oder der Dorfgemeinschaft führen (Argos et al., 2004).

Sämtliche betroffenen Brunnen fördern Grundwasser aus dem oberflächennahen holozänen Aquifer. Zunächst ist man von einer Zunahme der gelösten As-Gehalte mit

der Filtertiefe ausgegangen (Nickson et al., 1998). Bald zeigte sich jedoch, dass das Grundwasser im tiefen pleistozänen Aquifer (>100-150 m u. GOK) generell keine erhöhten As-Gehalte aufweist (BGS & DPHE 2001). Heute wird vermutet, dass das Wasser von 25% aller in der DEB installierten Brunnen den gültigen Grenzwert von 50 µg As/L überschreitet. Somit konsumieren etwa 30-35 Millionen Menschen in Bangladesh und 6 Millionen Menschen in West-Bengalen Trinkwasser mit As-Gehalten bis zu 3200 µg/L (Nordstrom 2002, Gaus et al., 2003). Nimmt man den von der WHO empfohlenen Richtwert von 10 µg/L als Grenzwert, so würde sich die Zahl der betroffenen Menschen etwa verdoppeln (Smith et al., 2000).

Erst Mitte der 90er Jahre wurde das Ausmaß der As-Problematik in der DEB auch international bekannt und die Ursachen der As-Belastung in der wissenschaftlichen Gemeinschaft diskutiert. Bengalische Wissenschaftler haben zunächst die Oxidation As-führender Pyrite für die hohen gelösten As-Gehalte im Grundwasser verantwortlich gemacht (Mallick & Rajagopal 1996, Das et al., 1996, Mandal et al., 1998, Chowdhury et al., 1999). Allerdings waren die nötigen Rahmenbedingungen wie ein saures hydrochemisches Milieu, Verfügbarkeit von Sauerstoff oder Nitrat als Elektronenakzeptor und signifikante gelöste SO_4^{2-} -Gehalte nicht mit den Geländebefunden vereinbar.

Des Weiteren wurde Phosphat, das durch Düngemittel auf die Felder ausgetragen wurde, als Verursacher der As-Belastungen herangezogen (Acharyya et al., 1999, Acharyya et al., 2000). Durch starke Grundwasserentnahme könne Phosphat mobilisiert und im Aquifer als konkurrierendes Anion Arsen von Bindungsplätzen austauschen. Der Einfluss von Düngemitteln im Aquifer wird jedoch angezweifelt, da in Gebieten mit besonders intensiver landwirtschaftlicher Nutzung (etwa NW Bangladesh) bisher keine auffällige Anhäufung As-belasteter Brunnen beobachtet wurde (BGS & DPHE 2001).

Mittlerweile ist die reduktive Lösung von As-führenden Fe(III)-Oxidhydroxiden als grundlegendes Modell für die As-Freisetzung in der DEB weitgehend anerkannt (Nickson et al., 1998, Nickson et al., 2000, McArthur et al., 2001). Genauso kann die reduktive Lösung As-führender Mn(IV)-Oxidhydroxide einen Teil zum gelösten As-Gehalt beitragen (Acharyya et al., 1999, Stüben et al., 2003). Dabei übernehmen Mikroorganismen, die natürliches organisches Material im Aquifer mineralisieren, als Katalysator der Mn(IV)- bzw. Fe(III)-Reduktion eine wichtige Rolle (McArthur et al., 2001, Ravenscroft et al., 2001, McArthur et al., 2004). Diese Autoren verbinden hohe gelöste As-Gehalte im Grundwasser mit der Anwesenheit von C_{org} -reichen Lagen im Aquifer (z.B. Torf, Mudde). Harvey et al. (2002) hingegen schlagen einsickernde Oberflächengewässer mit hohem DOC-Anteil als mögliche anthropogene C_{org} -Quelle vor. In einem ausführlichen

Bericht über die As-Problematik in Bangladesh hat der BGS den Begriff der Reduktionstheorie eingeführt (BGS & DPHE 2001). Er kombiniert die As-Freisetzung durch reduktive Fe(III)-Lösung mit der anorganischen As(V)-Reduktion, die von Lösungsprozessen unabhängig zur Desorption von Arsen(III) führt.

Seit der Entdeckung von Bakterien (DARPs, CAOs, HAOs), die zur Energiegewinnung oder Detoxifizierung die anorganischen As-Spezies direkt transformieren (z.B. Silver & Phung 1996, Zobrist et al., 2000, Langner & Inskeep 2000, Silver et al., 2002, Ehrlich 2002, Oremland et al., 2002b), wird Mikroorganismen eine zunehmend bedeutende Rolle im biogeochemischen As-Kreislauf eingeräumt. Insbesondere die Oxidation As-führender Sulfide im anoxischen Milieu durch CAOs und die As(III)-Desorption durch As(V)-reduzierende DARPs wird als relevant für die As-Problematik in der DEB gesehen (Zobrist et al., 2000, Oremland & Stolz 2003, Oremland & Stolz 2005). Doch noch immer besteht die Schwierigkeit, diese Prozesse zu quantifizieren und ihre Bedeutung für die As-Mobilität in der DEB einzuschätzen.

Insgesamt findet die Reduktionstheorie zur Zeit die verbreitetste Akzeptanz. Dennoch sind die vorliegenden hydrochemischen Daten aus der DEB nicht immer mit der Theorie vereinbar. In dem von BGS und DPHE erhobenen umfangreichen hydrochemischen Datensatz aus Bangladesh (3500 Proben) enthalten etwa 3% aller Proben As-Gehalte $>50 \mu\text{g/L}$ trotz niedriger Fe-Gehalte ($<1 \text{ mg/L}$). Umgekehrt sind in 91 Proben mit Fe-Gehalten $>10 \text{ mg/L}$ keine erhöhten As-Gehalte ($<10 \mu\text{g/L}$) festgestellt worden (BGS & DPHE 2001). Demnach ist die Lösung von Fe(III)-Oxi(hydroxi)den für die As-Freisetzung nicht zwingend nötig, genauso ist Fe-Lösung nicht immer begleitet von einem messbaren Anstieg der As-Gehalte. Mögliche Erklärungsansätze umfassen die unmittelbare Fe-Readsorption oder Repräzipitation, oder Ionenaustausch von gebundenem Arsen mit konkurrierenden Anionen wie Hydrogenkarbonat, Phosphat und Sulfat (Jain & Loeppert 2000, Appelo et al., 2002).

V.1. Offene Fragestellungen

Trotz der zahlreichen Studien über die As-Problematik in der DEB ist der genaue Mechanismus der As-Freisetzung und des As-Transports im oberflächennahen Aquifer noch ungeklärt. Die vorwiegende Zahl der Studien sind auf Daten gestützt, die aus verschiedenen Regionen von West-Bengalen oder Bangladesh zusammengetragen wurden. Regionale Unterschiede der jeweiligen geologischen und hydrogeologischen Situation können dabei die Aussagekraft der Ergebnisse einschränken. Daher verfolgt die vorliegende Arbeit den Ansatz, die Datenerhebung auf ein kleines Gebiet zu

konzentrieren, um so die Informationsdichte zu verbessern. Aus dem aktuellen Kenntnisstand lassen sich folgende Fragestellungen ableiten, die die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit darstellen sollen:

- Ist Arsen in bestimmten Horizonten des betroffenen Aquifers angereichert, und in welchen Bindungsformen liegt es vor ?
- Was ist die Ursache der hohen räumlichen Variabilität der gelösten As-Gehalte im Grundwasser ?
- Wie sind die anorganischen As-Spezies (As(III), As(V)) im Grundwasser verteilt, und welchen Einfluss haben sie auf die Mobilität von Arsen im Aquifer ?
- In welchem Maß lassen sich die verschiedenen Szenarien der As-Freisetzung (Oxidationstheorie, Reduktionstheorie, Ionenaustausch) auf das Arbeitsgebiet anwenden ?
- Gibt es Hinweise für einen anthropogenen Einfluss im oberflächennahen Aquifer, und spielt er eine Rolle in der As-Freisetzung ?
- Lassen sich Aussagen über die zeitliche Entwicklung der As-Gehalte im Grundwasser treffen ?

VI. Methodik

Im Malda Distrikt wurde in Abstimmung mit der örtlichen Vertretung des „Public Health Engineering Department“ (PHED) die von Malda Town nur etwa 10 km entfernte Gemeinde Kaliachak Block I für die Probenahme ausgewählt (Kap. IV.2). Das PHED hatte dort in stichprobenartigen Untersuchungen 1994/1995 bereits erhöhte As-Gehalte im Wasser einiger Brunnen festgestellt. Darüber hinaus wird dort Grundwasser intensiv für die Bewässerung in der Agrarwirtschaft eingesetzt, was für eine weitere Studie über den Transportpfad von Arsen über die Pedo- in die Biosphäre relevant war (Norra et al., 2005).

VI.1. Geländearbeit

In Kaliachak Block I (Malda Distrikt, WB, Indien) wurde mit Hilfe eines Arsen-Schnelltests von Merck (Merckoquant 1.10026.0001) ein etwa 35 km² großes Untersuchungsgebiet abgegrenzt, das von der As-Belastung betroffene und nicht betroffene Gebiete umfasst.

Probenahme Grundwasser

Die Probenahmestellen umfassten drei verschiedene Brunnentypen (Abb. 12). Der traditionelle Brunnentyp ist ein nur wenige Meter tiefer und offener Schachtbrunnen, der vor allem in Ortskernen noch zu finden ist. Weitaus häufiger sind die in nahezu jedem Haushalt vorhandenen Bohrbrunnen. Die heute übliche Bauweise besteht aus einer PE-Verrohrung mit 2 Zoll (~5.1 cm) Durchmesser, die bei maximal 30 Metern Endteufe in



Abb. 12: Typische Grundwasser-Probenahmestellen: Traditioneller offener Schachtbrunnen (links), Bohrbrunnen mit Handpumpe als typischer Hausbrunnen (mitte), motorisierter Bewässerungsbrunnen (rechts).

einem 12 Fuß (~ 3.66 m) langen und geschlitzten Filterrohr endet. Dem Brunnenkopf ist eine Handpumpe aufgesetzt, daher konnte die Höhe des Grundwasserspiegels mit den verfügbaren Mitteln nicht aufgenommen werden. Auf landwirtschaftlichen Flächen eingesetzte Bewässerungsbrunnen sind mit typischen Hausbrunnen vergleichbar, nur ersetzt eine motorisierte Pumpe mit max. 1000 L/min Förderleistung die Handpumpe (Abb. 12). Darüber hinaus wurden vereinzelt kommunale Bewässerungsanlagen mit höherer Förderleistung und bis zu 80 m Filtertiefe angetroffen. Die Zugänglichkeit der Bewässerungsbrunnen wurde insgesamt stark von Witterung, Wegsamkeiten und Betrieb eingeschränkt.

Während der ersten Geländekampagne im März 2002 lag eine wesentliche Aufgabe in der Lokalisierung und Abgrenzung von „Arsen-Anomalien“ im Grundwasser. Dabei wurden zwei Schachtbrunnen und 55 Bohrbrunnen, sowohl Haus- als auch Bewässerungsbrunnen, bei einem durchschnittlichen Abstand von ~ 600 m beprobt. Die zweite Kampagne wurde 12 Monate später im März 2003 durchgeführt, um ähnliche klimatische und hydrologische Probenahmebedingungen zu gewährleisten. Sie umfasste die Beprobung von 71 Bohrbrunnen mit einem durchschnittlichen Abstand von 400 m. Darüber hinaus wurde je eine Probe vom naheliegenden Fluss Bhagirathi und einem vom Public Health Engineering Department (PHED) installierten und noch aktiven Filterbrunnen genommen.

Für eine einheitliche und systematische Datenerhebung wurde ein Probenahmeprotokoll in Anlehnung an Bülow et al. (1997) erstellt. Vor der Probenahme wurde mindestens das Volumen der Verrohrung abgepumpt, um im Brunnenrohr stehendes Wasser durch frisches Grundwasser zu ersetzen. Die Bestimmung der physikochemischen Geländeparameter (pH-Wert, spez. elektr. Leitfähigkeit, O_2 , Temperatur) erfolgte mit dem MultiLine P4 340i (WTW). Die Alkalinität wurde in der ersten Kampagne unter Anwendung eines Zwei-Punkt Titrationsverfahrens bestimmt und auf den Hydrogenkarbonat-Gehalt (HCO_3^-) umgerechnet (Van den Berg & Rogers 1987). In der zweiten Kampagne 2003 erwies sich ein geländetauglicher Alkalinitätstest (Aquamerck 11109, Merck) als robuster und praktikabler in der Handhabung. Alle Proben wurden filtriert ($0.45 \mu m$, Millex HV) und in gespülte 50 mL PE-Gefäße abgefüllt. Gefilterte Proben zeigten gegenüber Ungefilterten kaum niedrigere Alkalinitätswerte. Teilproben für die Kationenbestimmung wurden zur Stabilisierung mit Salpetersäure (suprapur) angesäuert. Für die Bestimmung anorganischer As-Spezies wurden vor Ort As(III) und As(V) voneinander getrennt, um den Einfluss späterer Speziesumwandlungen auf die Analytik zu vermeiden. Dazu wurde für jede Probe eine Kartusche mit einem ionenselektiven Alumosilikat (MetalSoft Center, Inc.) eingesetzt (Meng et al., 2001). Die

Probe wurde mittels einer Spritze durch die Kartusche gedrückt. Bei einem pH-Wert zwischen 4-9 wird As(V) vom Alumosilikat adsorbiert, während As(III) in Lösung bleibt (Meng et al., 2001). Darüber hinaus wurde der SO_4^{2-} -Gehalt von ausgewählten Proben ($n_{2002} = 29$, $n_{2003} = 25$) für die Schwefelisotopenanalyse an einem Anionentauscher (AG 1-X8, Bio-Rad) angereichert (Carmody et al., 1998). Je nach SO_4^{2-} -Gehalt im Grundwasser wurden präparierte Kartuschen mit bis zu 20 Litern gespült, um auch bei geringen Konzentration für die Bestimmung der $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte ausreichend Sulfat anzureichern.

Probenahme Lockersediment

Die Beprobung der den Aquifer aufbauenden Lockersedimente erfolgte an Hand zweier Bohrungen, die im Rahmen dieser Arbeit abgeteuft wurden (Lage s. Abb. 11). In der ersten Kampagne ermöglichte eine Handbohrung nach dem in Bengalen traditionellen Bohrverfahren (Horneman et al., 2004) die Beprobung bis in 28 m Teufe. Durch das angewandte Verfahren wurden nur Spülproben gewonnen, Horizonte mit Mächtigkeiten im Zentimeter-Bereich waren daher nicht abgrenzbar. Im nächsten Jahr erschloss eine maschinelle Drehbohrung (Hydro & Geosurvey Consultants Ltd., Gujarat) während der viertägigen Bohrarbeit den Aquifer bis zu einer Teufe von 60 m. Anwohner der nahen Ortschaft unterstützten die Arbeiten durch Bewachung der Bohrlokation und Zimmern von Kisten zur Lagerung der Bohrkerne. Das Bohrgut war in seiner Lagerung wenig gestört, jedoch war es nicht möglich, feine Sedimentstrukturen wie etwa Schichtung zu erkennen. Die aufgenommenen Schichtenverzeichnisse der Bohrungen 1 (2002) und 2 (2003) sind in Anhang 1 zusammengestellt. Die Mischproben wurden etwa in Meter-Intervallen oder bei einem lithologischem Wechsel genommen. Nach der Trocknung wurde das Probenmaterial in versiegelten Plastiktüten transportiert und gelagert.

Tab. 4: Zusammenfassung der erhobenen hydrochemischen Daten: Parameterumfang, Zeitraum der Probenahme und Anzahl der genommenen Proben.

Parameter	Kampagne	Proben
Temp., pH, O_2^* , Leitf., Ca, Mg, Na, K, HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-*} , NO_3^-* , NH_4^{+*} , Fe, Mn, Li*, Ni, Cu, Zn, As_{tot} , As^{3+} , As^{5+} , Rb, Sr, Ba, B, V, Cr, Co, Cd, Mo, Sb, Tl, Pb, U, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}^*$;	März 2002	57
Temp., pH, O_2^* , Leitf., Ca, Mg, Na, K, HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-*} , PO_4^{3-*} , NO_3^-* , NH_4^{+*} , Fe, Mn, Li*, Ni, Cu, Zn, As_{tot} , As^{3+} , As^{5+} , Rb, Sr, Ba, B, V, Cr, Co, Cd, Mo, Sb, Tl, Pb, U, $\delta^{34}\text{S}^*$;	März 2003	73

* Werte dieser Parameter sind nicht für alle Proben vorhanden oder sind aus analytischen Gründen nur eingeschränkt verwendbar.

VI.2. Analytische Methoden

VI.2.1. Wasseranalytik

Eine Übersicht über den Parameterumfang und die Anzahl der Wasserproben in den Probenahmekampagnen liefert Tabelle 4. Die Analysenergebnisse sind im Anhang 6 zusammengestellt.

Hochauflösende Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelter Plasma-Ionisierung (HR-ICP-MS)

Neben den As-Konzentrationen wurden in den Wasserproben die Gehalte sämtlicher Spurenelemente einschließlich Eisen und Mangan (Tab. 4) mit einem doppelt fokussierenden Einzelkollektor-Massenspektrometer (Axiom, VG Elemental) bestimmt. Auch Extraktionslösungen und aufgeschlossenes Sedimentmaterial wurde mit diesem Gerät analysiert. Die Probe wird zunächst in einem induktiv erzeugten Argon-Plasma ionisiert. Durch die Kombination eines elektrostatischen Analysators (ESA) und eines Hochleistungsmagneten in Nier-Johnson-Geometrie erreicht der Detektor Auflösungen $R > 10000$ und ermöglicht damit die analytische Trennung der Massen des Arsenions (74.9216 a.m.u.) und des bei Anwesenheit von Chlor im Plasma entstehenden Argon-Chlor Clusters (75.401 a.m.u.). Die Kalibrierung und Stabilität des Systems wurde anhand der Multielement-Standards P/N 4400-ICP-MSCS und HPS CRM-TMDW gewährleistet bzw. geprüft. Die Nachweisgrenze ($3\sigma_{\text{blank}}$ -Definition; Williams 2001) lag für Bor bei < 1.5 ppb, für Arsen und den übrigen Spuren- und Nebenelementen bei < 0.1 ppb. Die Werte der ICP-MS Messungen ließen sich bei Arsen und den übrigen mit der HR-ICP-MS bestimmten Elementen mit Abweichungen weniger als $\pm 2\text{-}3\%$ reproduzieren, nur in Ausnahmefällen weniger als $\pm 10\%$, bei Bor hingegen bis zu $\pm 25\%$. Die Richtigkeit wurde an Hand der Referenzprobe HPS CRM-TMDW geprüft und zeigte in der Regel eine Abweichung $< 10\%$, die durch Anwendung eines berechneten Korrekturfaktors ausgeglichen wurde.

Ionenchromatographie (IC)

In den Wasserproben wurden die Hauptanionen (Chlorid, Nitrat und Sulfat) mit einem Ionenchromatographen DX100 (Dionex) mit Suppressortechnik bestimmt. Als Retentionsmittel diente der Latex Anionenaustauscher AS4A-SC (IonPac). Der Eluent wurde mit einer Fließrate von 2 mL/min aufgegeben, die Detektion erfolgte anhand der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in einem Messbereich von 1 bis 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Nachweisgrenzen lagen für Chlorid, Sulfat und Nitrat bei 0.2 mg/l. Die

Reproduzierbarkeit der Messungen betrug <1.6% für Chlorid, <1.5% für Nitrat und <0.8% für Sulfat.

Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie (AAS)

In den Wasserproben wurden die Hauptkationen Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium mittels Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie (1100B, Perkin Elmer) bestimmt. Dazu wurden die Proben mit einem Lanthan-Stabilisator versetzt, um Matrix-Effekte zu vermeiden. Die Atomisierung der Probe erfolgte in einer Luft-Acetylen Flamme. Bei einer Nachweisgrenze <0.03 $\mu\text{mol/L}$ ergaben Wiederholungsmessungen eines referenzierten Multielement-Standards eine Präzision <3% und eine Richtigkeit <10%. Durch Berechnung von Korrekturfaktoren wurden die Ergebnisse modifiziert.

Photometrie

Das tragbare Photometer NOVA 30 (Merck) diente während der Geländekampagne 2003 zur Bestimmung der Gehalte von Ammonium, Phosphat und Sulfat vor Ort. Dabei wurde das zu analysierende Ion einer Probe mittels Reagenzien in einer spezifischen Reaktion in eine schwerlösliche oder farbige Verbindung überführt. Die Intensität der Farbreaktion bzw. Trübung ist generell abhängig von der Konzentration der zu bestimmenden Ionen und wurde photometrisch als Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge gemessen. Es wurden bereits präparierte Küvettentests (Spectroquant®, Merck) eingesetzt (Tab. 5), um eine praktikable Handhabung im Gelände zu gewährleisten und Kontaminationen weitgehend auszuschließen.

Tab. 5: Kurzdarstellung der im Rahmen der Geländearbeit eingesetzten Küvettentests zur photometrischen Bestimmung von Ammonium, Phosphat und Sulfat (WL=Messwellenlänge).

Parameter (Art. Nr.) *	Methode	Messbereich h*	Genauigkeit t*(1 σ)	WL [nm]
Ammonium (14739)	Im alkalischen Milieu reagiert Ammonium mit Hypochlorit zu Monochloramin, welches mit Phenol das blaue Indophenol bildet.	0.01-2.58 mg/L NH_4^+	± 0.02 mg/L	710
Phosphat (14543)	In saurer Lösung bildet Phosphat mit Molybdän Molybdophosphorsäure. Diese wird mit Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau (MDB) reduziert.	0.2-15 mg/L PO_4^{3-}	± 0.1 mg/L	710
Sulfat (14548)	Durch Zugabe von Barium entsteht schwerlösliches Bariumsulfat und bildet eine weiße Trübung.	5-250 mg/L SO_4^{2-}	± 2.1 mg/L	520

* Angaben des Herstellers

Gasionenmassenspektrometrie (GI-MS)

Das Verhältnis von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ der Wasserproben wurde mit einem Gas-Ionen-Massenspektrometer (OPTIMA Micromass, UK) bestimmt, das mit einem vollautomatischen Präparationssystem (AQUAPREP) gekoppelt ist. Dabei wurde die Wasserprobe bei einer Temperatur von 40°C mit Kohlendioxid isotopisch äquilibriert. Das Kohlendioxid wurde anschließend in das GI-MS geleitet und gegen ein Referenzgas mit einem definierten $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis gemessen. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte geben die Abweichung des Isotopenverhältnis $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ einer Probe vom Referenzwert SMOW (Standard Mean Ocean Water) in Promille an (s. Formel). Die Genauigkeit der O-Isotopenmessungen auf Grund der wiederholten Messungen der Referenzprobe war besser als $\pm 0.07\text{‰}$.

$$\delta A[\text{‰}] = \left(\frac{R_{Fr}}{R_{Std}} - 1 \right) \cdot 10^3$$

$$A = ^{18}\text{O}, ^{34}\text{S}$$

$$R_{Pr} = \text{Isotopenverhältnis Probe} \\ (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}, ^{34}\text{S}/^{32}\text{S})$$

$$R_{Std} = \text{Isotopenverhältnis Standard} \\ ((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}, (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{CDT}})$$

Zur Bestimmung des $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes an gelöstem Sulfat wurde zunächst nach einer Methode vom USGS im Gelände das gelöste Sulfat einer Probe an einem Ionentauscher fixiert (Carmody et al., 1998), um den Transport großer Wassermengen und Fraktionierungsprozesse während des Transports zu vermeiden. Im Labor wurde das angereicherte Sulfat mit Kaliumchlorid ausgewaschen und unter Zugabe von Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt (Berner et al., 2002). Nach der Filtration ($0.45\ \mu\text{m}$ Cellulose-Acetat) wird das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis des BaSO_4 -Niederschlags mit dem GI-MS bestimmt, das mit einem Element-Analysator (Carlo Erba NA 1500) gekoppelt ist. Die Probe wird unter O_2 -Zugabe bei thermisch dissoziiert, S-führende Verbrennungsprodukte durch eine Reaktionssäule geführt, SO_2 von anderen gasförmigen Reaktionsprodukten über eine Chromatograph-Säule getrennt und in das Massenspektrometer geleitet. Die Messwerte wurden anhand der international zertifizierten Standards IAEA S-1 (-0.3‰), S-2 ($+21.55\text{‰}$) und S-3 (-31.4‰) kalibriert. Die Stabilität des Systems während des Messbetriebs wurde durch wiederholte Messungen des Standards NBS 127 (Bariumsulfat; $\delta^{34}\text{S}$: $+20.3\text{‰}$) verifiziert und bei eventuellen geringen Abweichungen ein Korrekturfaktor angewendet. Die Präzision des Messverfahrens wurde durch wiederholte Messung der Standards IAEA-S-1 und des hauseigenen Standards 105CDS (Cadmiumsulfid) bestimmt und lag bei 0.11‰ bzw. 0.21‰ . Die Reproduzierbarkeit der Messungen an einzelnen Proben wurde durch drei Wiederholungsmessungen bestimmt und die Abweichung war $<0.4\text{‰}$. Die S-Isotopenverhältnisse sind relativ zum

internationalen Standard CDT (Canyon Diablo Troilite) in Promille angegeben (vgl. Formel).

VI.2.2. Feststoffanalytik

Nachstehend werden die Methoden und Geräte der eingesetzten quantitativen Feststoffanalytik beschrieben; die Ergebnisse sind im Anhang 2 tabellarisch zusammengestellt.

Röntgendiffraktometrie (RDA)

Die Hauptmineralzusammensetzung des Aquifer-Materials wurde mit einem Kristalloflex D500 (Siemens) Röntgendiffraktometer an homogenisierten Sedimentproben qualitativ bestimmt. Unter Verwendung einer Cu-Röhre wird eine monochromatische $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda=0.15405$ nm) erzeugt, die an den Kristallgittern der zu bestimmenden Minerale mit einem Beugungswinkel 2θ zwischen 3° und 63° abgelenkt wird. Der Detektor fährt in einer Schrittweite von 0.02° bei 0.1 Sekunde Messzeit je Schritt diesen Beugungsbereich ab. Die gewählte Betriebsspannung lag bei 45 kV und Betriebsstromstärke bei 25 mA. Durch die relativ hohe Nachweisgrenze von etwa 2-5 Gew.% werden mit dieser Methode nur Haupt- und Nebengemengteile erfasst.

Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (ED-RFA)

Die Bestimmung der Gehalte von Haupt- (K, Ca, Fe) und Spurenelementen (Ti, Mn, Sr, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Zr, Sr, Y, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pb, Ga, Cr) erfolgte mit einem energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer (Spectrace 5000, Tracor). Dazu wird das homogenisierte Probenmaterial Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die verschiedenen Elemente einer Probe entsenden charakteristische sekundäre Röntgenstrahlung in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Si(Li)-Detektor (FWHM 154eV bei 5.9 keV). Um eine Optimierung der Fluoreszenz zu erreichen, wurden die Proben jeweils mit einem Aluminium-, einem Kupfer- und einem Palladium-Filter gemessen (Kramar 1997). Die Messungen wurden mit dem international zertifizierten Standard GXR-2 überprüft. Durch die wiederholte Messung der Standardproben wurden für die einzelnen Elemente Messgenauigkeiten und Nachweisgrenzen ermittelt, wie sie in Kramar (1997) beschrieben sind. Demnach ist bei einer Pb-armen Probe von 1.8 ppm als Nachweisgrenze für Arsen auszugehen. Die hier bearbeiteten Proben führen etwa 10-20 ppm Blei, so dass Interferenzeffekte zu einer höheren As-Nachweisgrenze (4 ppm) bei einer Reproduzierbarkeit von ± 2 ppm führen (Kramar, freundl. mündl. Kommunikation). HR-ICP-MS Messungen an Vollaufschlüssen ausgewählter Sedimentproben (Kap.

VI.2.2.1) zeigten, dass die Sedimente teilweise As-Gehalte <4 ppm haben. Daher wurde eine Korrektur der AS_{XRF} -Werte für alle Proben an Hand der Gegenüberstellung von AS_{XRF} - und AS_{ICP-MS} -Werten vorgenommen (Regressionsgerade: $y = 0.864x - 2.307$; $r = 0.92$).

Mikrosonde (MS), Rasterelektronenmikroskop (REM)

Zur qualitativen Untersuchung der Mineralzusammensetzung im μm -Bereich wurden die CAMEBAX SX 50 Mikrosonde mit BSE-Detektor eingesetzt. Dazu wurden Streupräparate von ausgewählten Sedimentproben in ein EPOXIT Kunstharz eingebettet und 100 μm dicke Dünnschliffe erstellt. Um die Leitfähigkeit der Schliffoberflächen zu gewährleisten, wurden sie mit einer Graphitschicht bedampft. Die Identifizierung der Minerale wurde mit Hilfe eines angeschlossenen RFA-Detektors vorgenommen, der die sekundäre Röntgenstrahlung der durch den Elektronenstrahl angeregten Elemente aufnimmt. Die Elemente werden rein qualitativ bestimmt, allerdings kann man von einer Nachweisgrenze von einigen Promille (‰) ausgehen (Zibat, freundl. mündl. Kommunik.). Ausgewählte Mineral-Phasen wurden mit Aufnahmen am REM (Zeiss DSM 960) dokumentiert. Die Untersuchungen an der MS und dem REM wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt.

Kohlenstoff-/Schwefelanalyse

Gesamtkohlenstoff und -schwefelgehalte wurden mit einem CSA 5003 (Leybold Heraeus) bestimmt, der als Karbonat gebundene Kohlenstoff mit einem CWA 5003 (Leybold Heraeus). Die Differenz des Gesamtkohlenstoff- und des Karbonatgehalts der Proben stellt den Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff dar. Die Nachweisgrenzen dieser Geräte für Kohlenstoff liegen bei 0.1 Gew.% (Schwefel: 0.01 Gew.%) bei einer Reproduzierbarkeit von ± 0.05 Gew.% (Schwefel: ± 0.005 Gew.%).

μ -Synchrotron-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ -RFA)

Um die mineralogische Speziation des Arsen in den Sedimentproben zu untersuchen, wurden einige Proben verschiedener Entnahmetiefe mittels μ -Synchrotron-RFA an der ANKA (Forschungszentrums Karlsruhe) und der DESY (HASYLAB Hamburg) untersucht. Dafür wurden beidseitig geschliffene 100 μm Dünnschliffpräparate aus in EPOXIT-Kunstharz eingebettetem Sedimentmaterial erstellt. Die analytische Methode gleicht dem ED-RFA Prinzip, allerdings erlauben die physikalischen Eigenschaften der Synchrotron-Strahlung eine hohe Ortsauflösung von $10 \times 15 \mu\text{m}$. Im Vergleich zu anderen ortsauflösenden zerstörungsfreien Methoden liegt der wesentliche Vorteil der μ -RFA in der niedrigen Nachweisgrenze im ppm-Bereich. Auf Grund von Matrix-Effekten, von

elementspezifischen Eindringtiefen und im μm -Bereich variierenden Schliffmächtigkeiten sind die hier vorgestellten Ergebnisse trotz des Einsatzes zertifizierter Standards (STHS6 und ATHO) nur semi-quantitativ.

VI.2.2.1 $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ -Vollaufschluss

Ausgewählte Proben (D5, D8, D17, D23, Pr8, Pr15, Pr21, Pr28, Pr40) wurden mit dem am IMG üblichen Verfahren aufgeschlossen, um mit Hilfe der HR-ICP-MS genaue Elementgehalte auch für Elemente zu erhalten, deren Konzentration in der Nähe der Nachweisgrenzen der ED-RFA lagen. Dazu wurden 500 mg des homogenisierten Probenmaterials in PTFE-Becher bei 160-180°C mit Salpetersäure (suprapur, 34%) versetzt, um organische Bestandteile zu oxidieren. Anschließend wurden bei anhaltender Temperatur in drei Wiederholungen jeweils 2 mL Perchlorsäure (p.a., 70%) und 10 mL Flusssäure (suprapur, 35%) zugegeben und bis fast zur Trockenheit abgeraucht. Nach dem dritten Abrauchen wurde der Rückstand mit etwa 10 mL Salpetersäure (suprapur, 34%) aufgenommen und in einem 100 mL Messkolben mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Analysenergebnisse wurden durch Abzug der Blindwerte („methodischer Blank“) korrigiert. Die Aufschlüsse wurden mit der HR-ICP-MS (Axiom, VG Elemental) auf ihre Neben- und Spurenelementzusammensetzung analysiert und die Ergebnisse mit denen der ED-RF Analytik und der sequentiellen Extraktion (s.u.) verglichen. Die Richtigkeit des Verfahrens (As: <10%) wurde durch Aufschluss und Messung der zertifizierten Standards GXR-5 und SL-1 ermittelt.

VI.2.2.2 Sequentielles Extraktionsverfahren

Zur Bestimmung der mineralogischen Speziation und der Mobilisierbarkeit von Arsen im Aquifer wurde die sequentielle Extraktion eingesetzt. Die Methode ermöglicht den indirekten Nachweis von Bindungsformen des Arsen, die direkt nur mit einem hohen instrumentellen Aufwand (z.B. XAFS, IR-Spektroskopie) zu erfassen sind. Ein Nachteil der Bestimmung der Speziation durch sequentielle Extraktion ist die mangelnde Selektivität der eingesetzten Lösungsmittel gegenüber den verschiedenen Bindungsformen (Hirner et al., 2000), so dass einige Verbindungen (z.B: Sulfide und organisches Material) zwischen mehreren Fraktionen verteilt sein können.

Als Grundlage des hier angewendeten Extraktionsverfahrens wurde eine Methode gewählt, die speziell für die Bestimmung der As-Speziation im Sediment entwickelt wurde (Keon et al., 2001). Sie unterscheidet im wesentlichen zwischen adsorbierter, reduzierbarer (Mn-/Fe-Oxide), silikatischer und sulfidischer Fraktion. Als wichtige Modifikation wurde das potentiell explosive Lösungsmittel Ti-Citrat-EDTA zur

Ermittlung der residualen reduzierbaren Fraktion (Schritt V) durch das leichter zu handhabende Dithionit-Citrat-Bikarbonat ersetzt (van Herreweghe et al., 2003).

Tabelle 6 liefert eine Zusammenfassung der angewandten Prozedur mit einer kurzen Arbeitsanweisung und den angestrebten Zielphasen jedes Extraktionsschritts. 0.5 mg der homogenisierten Sedimentprobe wird mit 40mL des Extraktionsmittels in einen 50mL PE-Zentrifugenbehälter (Sep-Cor) gegeben. Die Suspension wird für die in Tabelle 6 angegebene Zeit geschüttelt und anschließend für 15 min bei 3500 U/min zentrifugiert. Der Überstand wird abgenommen und gegebenenfalls eine weitere Wiederholung durchgeführt (Tab. 6). Zum Abschluss jedes Extraktionsschritts wird das Restmaterial 30 Minuten mit deionisiertem Wasser geschüttelt und ebenfalls zentrifugiert. Der dekantierte Überstand der einzelnen Wiederholungen zuzüglich der anschließenden H₂O-Spülung ergeben die Fraktion des jeweiligen Extraktionsschritts. Mit dem Restmaterial wird die

Tab. 6: Übersicht des angewandten sequentiellen Extraktionsverfahrens in sieben Schritten. Quellangaben: [1] Keon et al. (2001), modifiziert nach [2] van Herreweghe et al. (2003).

Schritt	Zielphase	Extraktionsmittel, Dauer; Wiederholungen	Quelle
I Cl	Schwach gebundenes Arsen	1M MgCl ₂ , pH8; 2 Std., 25°C; zwei Wiederholungen + eine Bidest-Spülung	[1]
II PO ₄	Stark adsorbiertes Arsen	0,1M NaH ₂ PO ₄ , pH 5, 16 Std. und 24 Std., 25°C; je Zeiteinheit eine Wiederholung + eine Bidest-Spülung	[1]
III HCl	Arsen kopräzipitiert mit Mn-Oxiden/-Hydroxiden, Karbonate, stark amorphe Fe-Hydroxide	1M HCl, 1 Std., 25°C; eine Wiederholung + eine Bidest-Spülung	[1]
IV Ox	Arsen kopräzipitiert mit amorphen Fe-Oxihydroxiden	0,2 M NH ₄ ⁺ - Oxalat / Oxalsäure, pH3, 2 Std., 25°C, mit Alu-Folie abgedunkelt; eine Wiederholung + eine Bidest-Spülung	[1]
V DCB	Arsen kopräzipitiert mit kristallinen Fe-Oxihydroxiden, Fe-Oxide	DCB: 35 mL 0.5 M Na-Zitrat und 2,5mL 1 M NaHCO ₃ auf 85°C erhitzen und 0,5 g Na ₂ S ₂ O ₄ ·x2H ₂ O hinzugeben, 15 min. erhitzen (85°C); eine Wiederholung + eine Bidest-Spülung	[2]
VI HF	An Silikat gebundenes Arsen, As-Oxide	10 M HF, 1h und 24h, 25°C, nach 16h 5g Borsäure zufügen; je Zeiteinheit eine Wiederholung + eine kochende Bidest-Spülung	[1]
VII h. HNO ₃	As-Sulfide, Arsen kopräzipitiert mit Sulfiden, organisches Material	16 M HNO ₃ + 30% H ₂ O ₂ ; Methode nach EPA 3050B	[1] (VII+ VIII)

Prozedur fortgeführt. Die bearbeiteten Proben (D8, D17, D23, Pr21, Pr40) variieren in Entnahmetiefe und Lithologie. Sie wurden in doppelter Wiederholung bearbeitet, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu verifizieren. Die Wiederfindung wurde anhand eines unabhängigen Vollaufschlusses geprüft. Parallel zum Extraktionsversuch wurden Blindwerte ermittelt. Die Multielement-Analyse sämtlicher Fraktionen erfolgte mit der HR-ICP-MS.

I – Cl: Mit der Chlorid-Lösung soll durch Ionenaustausch relativ schwach und unspezifisch gebundenes Arsen mobilisiert werden. Bei der Interpretation der Fraktion sind Umverteilungsprozesse durch eine Readsorption an stärkere spezifische Bindungsplätze (z.B. an Fe-Oxiden) zu berücksichtigen (Ostergren et al., 1999).

II – PO₄: Phosphat ist ein konkurrierendes Anion für die Oxyanionen des dreiwertigen und fünfwertigen Arsens. Diese Fraktion soll stark bzw. spezifisch gebundenes Arsenat oder Arsenit erfassen, die durch Ionenaustausch mit konkurrierenden Anionen wie Phosphat, Hydrogenkarbonat oder Silikat mobilisiert werden können.

III – HCl: Die Probe wird einer schwachen (1 N) Salzsäure ausgesetzt. Nach etwa 1 Stunde sind durch Lösungs- und Komplexierungsprozesse vorwiegend Karbonate, Mn-Oxide und hoch amorphe Fe-Oxihydroxide in dieser Fraktion aufgeschlossen (Keon et al., 2001). Die meisten Metall-Chlor-Komplexe sind sehr gut wasserlöslich. Nach Keon et al. (2001) werden in dieser Fraktion auch sogenannte säurelösliche Sulfide (AVS) erfasst, wie z.B. Fe-Monosulfide. Allerdings würde bei Anwesenheit von As-führenden AVS H₂S entstehen und eine Reaktion mit dem schwachen As-Chlor-Komplex eingehen, was unter niedrigem pH zur Fällung von As-Sulfiden wie etwa Auripigment führt (Wilkin & Ford 2002). Demnach würde der in AVS gebundene As-Anteil erst mit der letzten Fraktion erfasst werden. Unter den in dieser Arbeit nicht vermeidbaren aeroben Bedingungen der Probenahme und -lagerung kann eine partielle Oxidation relativ instabiler AV-Sulfide nicht ausgeschlossen werden.

IV – Oxalat: Die Oxalat-Technik (Borggaard 1988) wird eingesetzt, um insbesondere an die „reaktive“ Fe-Fraktion gebundenes Arsen zu erfassen. Oxalat löst dreiwertiges Eisen durch Komplexierung, es geht aber auch Komplexe mit anderen di- und trivalenten Kationen ein, wie z.B. Aluminium. Das Oxalatsystem ist bei pH 3 gepuffert, bei dem die tris-Oxal-Fe(III)-Komplexe gegenüber unlöslicher Fe(III)-Oxide stabil sind (Borggaard 1988). Oxal-Komplexe sind sehr lichtempfindlich, daher sollte die Fraktion IV auch nach der Extraktion von Licht geschützt und möglichst bald analysiert werden. Untersuchungen an Fe-reichen Böden zeigten, dass diese Fraktion im wesentlichen

amorphe Fe-Oxihydroxide und geringe Mengen von Goethit (α -FeOOH) und Lepidokrokit (γ -FeOOH) enthält (Schwertmann et al., 1982). Bei der Gewinnung dieser Fraktion ist auf die Reaktionszeit zu achten, da bei längerer Dauer die Reaktionsrate sich verlangsamt und verstärkt kristalline Fe-Oxide angegriffen werden (Borggaard 1988).

V – Dithionit-Zitrat-Bikarbonat (DCB): Die fünfte Fraktion soll die residuale, reduzierbare Fe-führende Fraktion erfassen. Dithionit ist ein starkes Reduktionsmittel, das bei pH <9-10 auch schwer lösliche Fe(III)-Oxide (z.B. Goethit, Hämatit) zu Fe(II) reduziert (Borggaard 1988). Da bei einem pH <6 Fe-Sulfide ausfallen können, wird die Lösung mit Bikarbonat im neutralen pH-Bereich gepuffert. Außerdem wird mit Citrat ein starker Ligand benötigt, um eine Repräzipitation des Eisens aus der Extraktionslösung zu vermeiden. Die Dithionit-Citrat-Bikarbonat Technik (DCB) wurde erstmals von (Mehra & Jackson 1960) beschrieben.

VI – HF: Der Einsatz von Flusssäure in diesem Schritt führt zum Aufschluss von Silikaten unter Bildung von flüchtigen SiF_4 -Komplexen in der Lösung. Der Überschuss an Fluoridionen wird durch Zugabe von Borsäure komplexiert, um Lösungsprozesse während der Analytik mit der ICP-MS zu vermeiden. Damit erfasst dieser Schritt in der Gitterstruktur von (Fe-)Silikaten eingebautes Arsen und eventuell vorhandene As-Oxide.

VII – $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, heiß (EPA 3050b): Da durch die Bedingungen der Probenahme und -lagerung eine partielle Oxidation labiler Sulfide nicht ausgeschlossen werden kann, wurden hier die Schritte VII (16 N HNO_3 : amorphe Sulfide) und VIII (EPA 3050b: kristalline Sulfide und NOM) von Keon et al. (2001) zusammengefasst. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) ist ein starkes Oxidant organischer Substanzen. Die anschließend hinzugegebene Salpetersäure führt zur Lösung von Sulfiden durch Oxidation und Abspaltung von H_2S (Bock 1972). An Pyrit gebundenes Arsen oder As-Sulfide (Realgar, Auripigment) werden in dieser Fraktion aufgeschlossen. Darüber hinaus wird mit organischem Material assoziiertes Arsen erfasst. Allerdings ist ein partielles Aufschließen von organischen Verbindungen in vorhergehenden Fraktionen (IV, V) nicht auszuschließen (Borggaard 1988).

VI.3. Datenverwaltung, -auswertung

Eine Einschätzung relevanter Mobilisations- und Fixierungsprozesse benötigt neben Kenntnissen der geochemischen Zusammensetzung des Aquifers die Beschreibung des hydrochemischen Milieus im Umfeld variierender Arsen-Gehalte im Grundwasser. Die Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe werden in [mg/L] bzw. [$\mu\text{g}/\text{L}$] angegeben, bei

Arsen sind zusätzlich die Stoffmengenkonzentrationen [mM/L] aufgeführt. Bei vergleichenden Betrachtungen mehrerer hydrochemischer Parameter werden die Gehalte als Äquivalentkonzentration der Stoffmenge ausgedrückt [meq/L]:

$$c(eq) = \frac{c}{z} = \frac{c}{m} \quad [\text{meq/L}]$$

c(eq) = Äquivalentkonzentration
 c = Massenkonzentration [mg/L, µg/L]
 eq = Stoffäquivalent (= m/z)
 z = Wertigkeit
 m = molare Stoffmasse [g/Mol]

Neben den üblichen Microsoft-Produkten wurden zur Auswertung und -visualisierung im wesentlichen die Softwarepakete SURFER 8, STRATER 1 und GRAPHER 5 (Golden Software Inc.) eingesetzt. Darüber hinaus wurde in AQUACHEM 4 (Waterloo Hydrogeologic Inc.) eine hydrochemische Datenbank mit integrierter Schnittstelle zu PHREEQC2 (Parkhurst & Appelo 1999) angelegt. Die multivariat-statistische Auswertung wurde mit STATISTIKA 6 (StatSoft Inc.) durchgeführt.

VI.3.1. Qualitätssicherung

Vorraussetzung für die Beschreibung und die grafische bzw. statistische Auswertung ist die Vertrauenswürdigkeit der analytischen Daten. Die Genauigkeit einer hydrochemischen Analyse kann über die Elektroneutralität abgeschätzt werden, da die Summe der positiven und negativen Ladungen aller Wasserinhaltsstoffe ausgeglichen sein müssen. Zur Berechnung der Elektroneutralität (E.N.) wurde eine Bilanz aller Ionen nach (Appelo & Postma 1999) durchgeführt, wobei Anionen mit negativem Vorzeichen eingehen:

$$E.N.(%) = \frac{(\sum \text{Kationen}[\text{meq/L}]) + (\sum \text{Anionen}[\text{meq/L}])}{(\sum \text{Kationen}[\text{meq/L}]) - (\sum \text{Anionen}[\text{meq/L}])} \times 100$$

In der Literatur sind verschiedene Vertrauensbereiche für noch tolerierbare Fehler in der Ionenbilanz angegeben. Bei den hier bearbeiteten Wässern mit Ionensummen >5 meq/L gilt nach DVWK (1992) ein noch tolerierbarer Ionenbilanzfehler von ±2 %. Die vorliegende Arbeit hingegen folgt (Mattheß 1990, LAWA 1993, Appelo & Postma 1999), nach denen für eine vertrauenswürdige Analyse ein Fehler von bis zu ±5 % noch akzeptabel ist. Mit AQUACHEM wurden Ionenbilanzen berechnet, die neben den Hauptanionen und -kationen (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻; Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) weitere Parameter wie etwa Fe²⁺, Mn²⁺ und NH₄⁺ einbezogen, da sie einen signifikanten Anteil zur Ionensumme beitragen können. Die PO₄³⁻-Gehalte konnten nicht bei allen Proben bestimmt werden. Grundsätzlich muss eine Ionenbilanzierung auch den Gehalt an H⁺- bzw. OH⁻-Ionen berücksichtigen (Mattheß 1990). Auf Grund des nahezu neutralen pH-

Wertes der beprobten Wässer wurde dies jedoch vernachlässigt. Die Proben RF und TW50 sind nicht berücksichtigt, da für eine Bilanzierung maßgebliche Parameter fehlen.

Die Ergebnisse der Plausibilitätsprüfung sind für jede Wasserprobe in Anhang 6 aufgeführt. Abbildung 13 liefert einen zusammenfassenden Überblick der Ionenbilanzfehler in den Analysen der Probenahmen März 2002 und März 2003. Als Richtwert für einen noch tolerierbaren Bilanzfehler wurde in dieser Arbeit $\pm 5\%$ gewählt. 2002 verfehlen 11% und 2003 knapp 10% aller analysierten Proben diesen Toleranzbereich, jedoch ist keine der hydrochemischen Analysen schlechter als $\pm 10\%$ (Abb. 13). Demnach ist der vorliegende hydrochemische Datensatz grundsätzlich als verlässlich anzusehen. In

beiden Geländekampagnen ist der Median der Analysen < 0 . Dies deutet eine generelle Anionen-Dominanz an, die vermutlich hauptsächlich auf eine ungenaue Titration des Umschlag-Punktes im Rahmen der Alkalinitäts-Bestimmung im Gelände zurückzuführen ist. Dieser Fehler konnte 2003 durch die Anwendung eines Alkalinitätstests (Merck) mit Indikatorlösung reduziert werden.

Als zweite Überprüfung wurde die spezifische elektrische Leitfähigkeit (E.C.) mit einer nach den Wasserinhaltsstoffen berechneten Leitfähigkeit verglichen. Dieser Test soll Aufschluss geben, ob bei fehlerhaften Ionenbilanzen die Anionen bzw. Kationen über- oder unterbewertet wurden. Ein aufwändiges Verfahren dazu berücksichtigt die molare Äquivalentleitfähigkeit und Mobilität der verschiedenen beteiligten Ionen (Rossum 1975, Coury 1999). In dieser Arbeit soll eine Abschätzung genügen, wonach für ein Ca-HCO_3 dominiertes Süßwasser mit $< 1000 \text{ mg/kg}$ gelöster Trockensubstanz und $< 2000 \mu\text{S/cm}$ spez. elektrischer Leitfähigkeit annäherungsweise folgende Beziehung gilt (Appelo & Postma 1999):

$$\Sigma \text{Anionen} [\text{meq} / \text{L}] = \Sigma \text{Kationen} [\text{meq} / \text{L}] = \frac{E.C.}{100} \quad [\mu\text{S/cm}]$$

Gemäß obiger Gleichung sollte das Verhältnis der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (E.C.) mit der Äquivalentsumme der Kationen 100 ($\pm 10\%$) ergeben

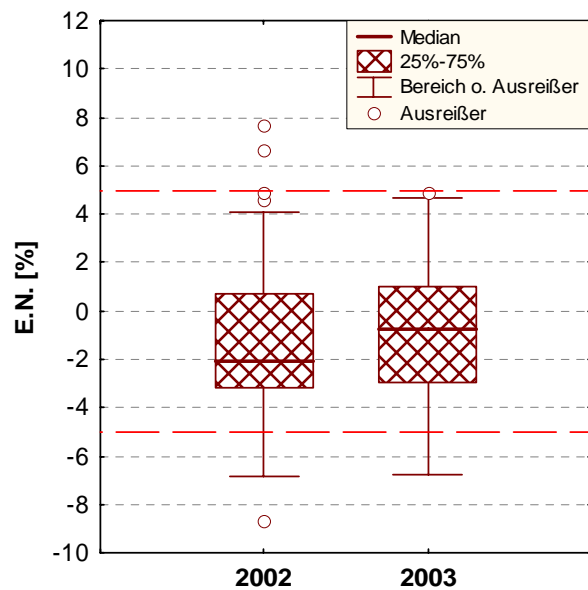


Abb. 13: Ionenbilanzfehler (Elektroneutralität E.N.) der Analysen im Rahmen der Probenahmen März 2002 (n=55) und März 2003 (n=73).

(Hounslow 1995, Appelo & Postma 1999). Einige Proben verfehlen diesen Wert deutlich. Bei gleichzeitig unausgeglichener Ionenbilanz ist nun die Aussage möglich, ob bei der Analytik die Kationen über- ($E.C./\Sigma Kationen \ll 100$; Proben TW22, TW23) oder unterbewertet wurden ($E.C./\Sigma Kationen \gg 100$; Probe B01). Analog dazu deutet das Verhältnis $[E.C./\Sigma Anionen]$ auf eine Überbewertung der Anionen in den Proben TW24, TW26, B39 und B69 hin. Dies wurde bei der Interpretation der Hauptkationen- bzw. Hauptanionenzusammensetzung dieser Proben berücksichtigt. Für die zwei Proben aus den Schachtbrunnen mit Leitfähigkeiten $>2000 \mu S/cm$ ist dieser Test nicht anwendbar (Appelo & Postma 1999).

VI.4. Statistische Methoden

Für eine weitergehende statistische Verarbeitung des erhobenen hydrochemischen Datensatzes wurde zunächst jede Variable auf Normalverteilung geprüft. Variablen mit lognormaler Verteilung wurden einer ln-Transformation unterzogen (Stoyan et al., 1997). Insbesondere bei multivariaten Verfahren kann es problematisch sein, Werte mit verschiedenen Größenordnungen in die Rechnung einzubeziehen. Daher ist es vorteilhaft, jede Variable durch Standardisierung einer einheitlichen Skalierung anzupassen. Bei der sogenannten z-Transformation ist der Mittelwert 0 und die Standardabweichung 1 (Schönwiese 2000):

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad \mu = \text{Erwartungswert}; \quad \sigma = \text{Standardabweichung}$$

Die Korrelationsanalyse ist ein wichtiges statistisches Verfahren zur Interpretation des Zusammenhangs zweier Variablen. Ein Maß für den statistischen Zusammenhang zweier Messgrößen liefert der dimensionslose Korrelationskoeffizient r , der nach dem PEARSON-Verfahren an zwei normalisierten Variablen bestimmt wurde. Definitionsgemäß kann r Werte von -1 bis 1 annehmen. Bei $r = 0$ sind zwei Werte unkorreliert, bei -1 invers und bei $+1$ direkt korreliert.

VI.4.1. Multivariate Methoden

In den vorliegenden Analysen wurden bis zu 27 geochemische und bis zu 37 hydrochemische und physikochemische Parameter bestimmt. Um Strukturen und Beziehungen innerhalb dieser komplexen Datensätze zu erkennen, wurden in dieser Arbeit die multivariat-statistischen Methoden der Faktorenanalyse und Diskriminanzanalyse eingesetzt.

Faktorenanalyse

Hydrochemische Prozesse, wie Wechselwirkungen von Wasser und Gestein oder anthropogener Eintrag, haben oft Auswirkungen auf verschiedene Parameter. Mit der Faktorenanalyse als „variablenreduzierendes“ Verfahren soll die Vielzahl an Parametern (=Variablen) gemäß ihrer korrelativen Beziehung in voneinander unabhängigen Gruppen (=Faktoren) eingeteilt werden (Bortz 1999). Je nach Anwendung können die Faktoren im Aquifer vorherrschende Mineralgruppen beschreiben oder Prozesse repräsentieren, die im Grundwasser den Lösungsinhalt bestimmen. Für die Darstellung und Interpretation der Ergebnisse einer Faktorenanalyse werden folgende Kennwerte verwandt (Bortz 1999):

- **Faktorladungen:** Die Faktorladung entspricht der Korrelation zwischen einer Variablen und einem Faktor für die in der Analyse betrachteten Fälle. Sie liegt zwischen 0 und einer idealen Korrelation von ± 1 , wobei ein negatives Vorzeichen eine inverse Korrelation bedeutet.
- **Faktorwerte:** Für jeden Fall (=Probe) wird der Faktorwert der gefundenen Faktoren berechnet. Je nach Höhe des Faktorwertes ist der Einfluss des dem Faktor zugrunde liegenden Prozesses auf den Lösungsinhalt der Probe groß oder gering.
- **Kommunalität:** Der Grad, in dem die Faktoren eine Variable erklären, wird durch die Kommunalität charakterisiert. Sie liegt zwischen 0 und 1, erwünscht sind Kommunalitäten nahe 1. Im allgemeinen ist jedoch nicht zu erwarten, dass eine Variable durch wenige Faktoren vollständig erklärt wird.

Die für die Faktorenanalyse geeigneten Variablen wurden an Hand der Korrelationsmatrix ausgewählt. Dabei liefern die Korrelationskoeffizienten Hinweise über ungeeignete Variablen, die nicht oder nur sehr gering mit anderen Variablen korrelieren. Da für die Berechnung der Faktorwerte einer Faktorenanalyse die Fälle auszuschließen sind, die nicht für jede Variable Werte aufweisen, können nur teilweise erfasste Parameter ebenfalls nicht berücksichtigt werden. Mit Hilfe des Softwarepakets STATISTICA 6 wurde die Faktorenanalyse rechnerisch durchgeführt. Die Faktorenextraktion erfolgt nach dem Verfahren der Hauptkomponentenanalyse. Dabei wird eine multidimensionale Faktorenmatrix erstellt, bei der jeder extrahierte Faktor (Spalte der Matrix) einer Achse in einem der Anzahl der Faktoren entsprechenden multidimensionalen Raum entspricht. Die Faktorladungen auf einer Achse bestimmen die Positionen der ursprünglichen Variablen (Zeilen der Matrix) in dem der Achse entsprechenden Raumdimension. Zur leichteren Interpretation der Faktoren wird anschließend die Faktorenmatrix (Faktorenachsen) einer Rotation nach dem Varimax-Verfahren unterzogen, so dass die Anzahl der Variablen mit hoher absoluter Faktorladung minimiert wird. Tiefergehende

Erläuterungen der Faktorenanalyse einschließlich mathematischer Herleitung liefern statistische Standardwerke (Stoyan et al., 1997, Brown 1998, Bortz 1999).

Diskriminanzanalyse

Die Diskriminanzanalyse ermittelt diejenigen Gewichte für Variablen, die angesichts wechselseitiger Beziehungen zu einer maximalen Trennung von a priori definierten Gruppen führt (Bortz 1999). Für die hier bearbeitete Problemstellung ist es besonders interessant, der Frage nachzugehen, ob das Auftreten variierender Arsen-Gehalte in den Proben an Hand der durch die Faktorenanalyse ermittelten Faktoren erklärt bzw. diskriminiert werden kann. Dazu wurden in der Diskriminanzanalyse statt die initialen Variablen die Faktorwerte eingesetzt und die Fälle an Hand der Arsen-Konzentrationen in drei Gruppen mit „niedrigen“, „mittleren“ und „hohen“-Gehalten eingeteilt. Die Diskriminanzanalyse berechnet Gewichte für die vier Faktoren, die eine maximale Trennung der Fälle in die drei Arsen-Klassen ermöglichen. Jeder Fall kann nun mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit in eine Klasse eingeordnet werden. Die so prognostizierte Klassifizierung der Fälle wird mit der tatsächlich beobachteten verglichen und liefert so ein Maß für die Aussagekraft der Faktoren für die betrachtete Problemstellung.

K-Means Clustering

Das K-Means Verfahren ist eine Clusteranalyse, bei der eine definierte Anzahl (K) an Clustern vorgegeben werden. Das Verfahren verwendet einen Algorithmus, der um K Zentren N Objekte gruppiert ($K < N$). Ausgehend von einer zufälligen Verteilung der Objekte werden diese iterativ einem der K Cluster zugeordnet. Jeder der K Cluster entspricht dem Mittelwert („Mean“) seiner Objekte (StatSoft 2001). Die Analyse durchläuft mehrere Iterationsschritte, in denen die zufällig gesetzten Objekte so ausgetauscht werden, dass die Streuung innerhalb der Cluster minimiert und der Mittelwerte zwischen den Clustern maximiert wird. Gegenüber dem hierarchischen Verfahren liefert die Festsetzung der Clusteranzahl zwar von den Vorgaben abhängige, dafür aber detailliertere Ergebnisse.

VII. Ergebnisse: Darstellung und Interpretation

VII.1. Aufbau und Geochemie des Aquifers

Obwohl zahlreiche Brunnenbohrungen im Arbeitsgebiet meist von privater aber auch öffentlicher Hand vorgenommen wurden, waren keine lithologischen Informationen aus dem Arbeitsgebiet verfügbar. Die wenigen Daten aus der näheren Umgebung des Arbeitsgebietes sind in Kapitel IV.2. zusammengefasst. Die hier dargestellten Ergebnisse über Zusammensetzung und Architektur des betroffenen Grundwasserleiters im Arbeitsgebiet basieren auf zwei Bohrungen, die im Rahmen dieser Arbeit während der Probenahmen 2002 (28 m) und 2003 (60 m) abgeteuft wurden.

VII.1.1. Zusammensetzung der Sedimente

Die lithologischen Profile der 2002 und 2003 abgeteuften Bohrungen sind in Abbildung 14 dargestellt. Demnach werden die Lockersedimente durch fein- bis mittelkörnigen Sand dominiert, nur in vereinzelten Horizonten sind Grobsand oder Ton bis Schluff die vorherrschenden Korngrößen. Der sandige Aquifer erstreckt sich mit eingeschalteten Silt- und Tonlagen bis zu einer Teufe von mindestens 60 m unter Geländeoberkante (u. GOK). Wie in Abbildung 14 dargestellt, deutet sich eine nach oben abnehmende Korngröße innerhalb der sandigen Schichten an. Diese „fining-upward“ Sequenzen sind für einen fluviatilen Sedimentationsraum charakteristisch und selten vollständig ausgebildet (Miall 1996). In den beiden Bohrprofilen wurde nur jeweils eine Tonlage angetroffen (7 m bzw. 23 m u. GOK), die typischerweise einen fluviatilen Sedimentationszyklus abschließen. Oberflächennah sind die Lockersedimente gelbbraun bis graubraun gefärbt. Die für den tieferen Teil des Aquifers typische graue Farbe dominiert bei Bohrung 1 ab dem Ton-Horizont bei 6 m u. GOK, bei Bohrung 2 ab einem Übergangsbereich zwischen 5 und 12 m u. GOK. Typischerweise sind die „fining-upward“ Sequenzen kreuzgeschichtet und lateral durch jüngere Sequenzen abgeschnitten. Feinkörnige Horizonte können daher lokal eine grundwasserstauende Wirkung haben, regional sind sie von untergeordneter Bedeutung.

VII.1.1.1 Mineralogische Zusammensetzung

Bei der makroskopischen Ansprache der Lockersedimente vor Ort fielen sandkorngroße Glimmer (insb. Biotit, weniger Muskovit) in allen Proben auf. Die Auswertung der röntgendiffraktometrischen Analyse ergab eine hauptmineralogische Zusammensetzung

in etwa folgender quantitativer Reihenfolge: Quarz, Na-reicher Plagioklas (Albit), Kalifeldspat (Orthoklas), Glimmer (Biotit, Muskovit, inkl. Illit), Kalzit, Kaolinit, Chlorit/Vermiculit, Dolomit. Darüber hinaus wurde in einzelnen Proben Hornblende nachgewiesen.

Bei der mikroskaligen Betrachtung ausgewählter Proben mittels Mikrosonde waren an den meisten Mineralen leichte Lösungs- und Verwitterungsspuren zu erkennen. Glimmer zeigten oft eine deutliche plattige Öffnung entlang der Spaltflächen. Durch

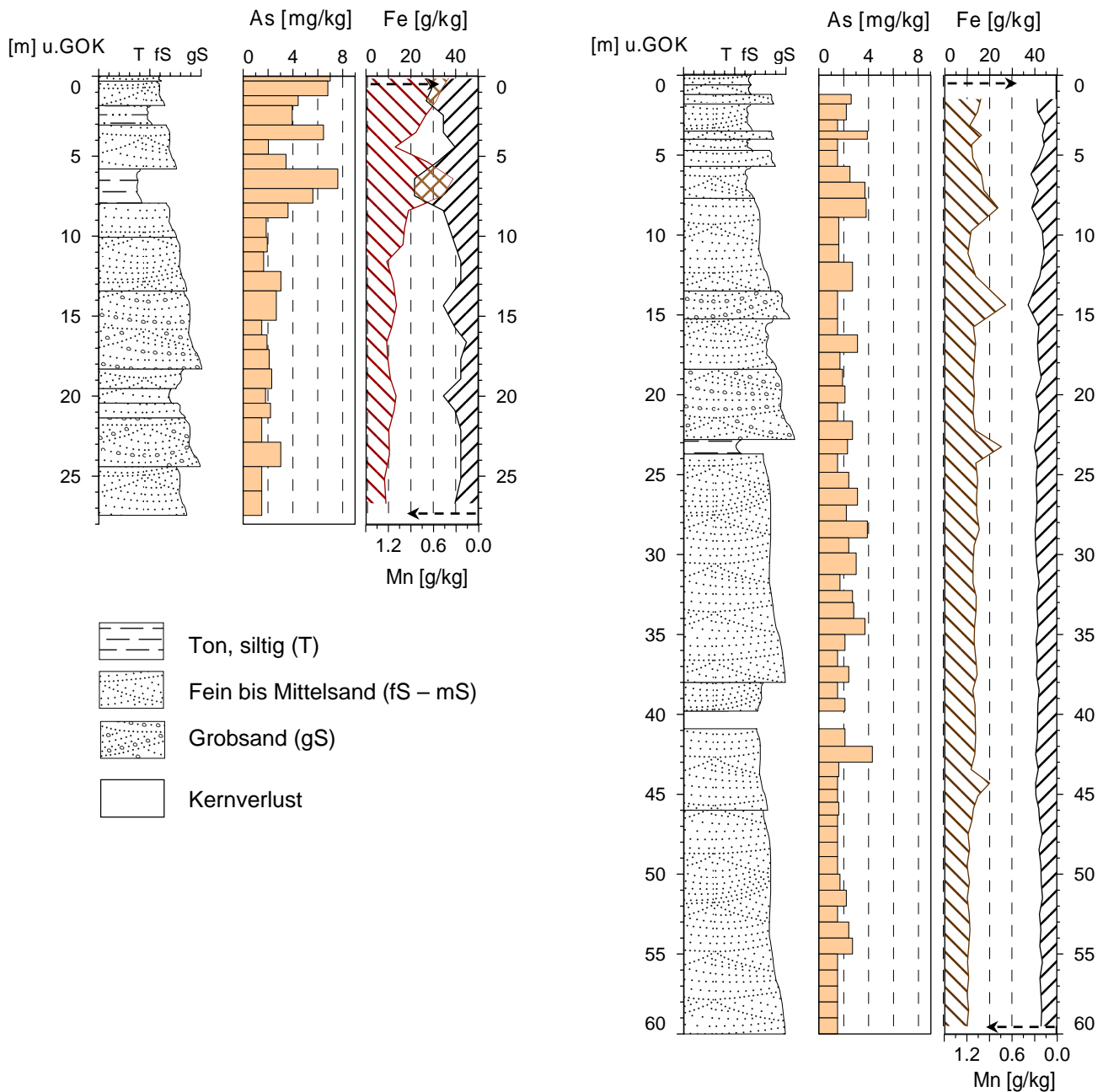


Abb. 14: Lithologisches Profil der Handbohrung 1 (28 m, links) und Drehbohrung 2 (60 m, rechts). Im Litholog wird die vorherrschende Korngröße der einzelnen Schichten durch deren Ausdehnung visualisiert, die von siltigem Ton (T) bis Grobsand (gS) reicht. As-, Fe- und Mn-Gehalte der Sedimente sind entlang des Tiefenprofils aufgetragen.

Messungen an der Mikrosonde wurden zusätzlich zum Hauptmineralbestand folgende Mineralphasen identifiziert: Zirkon (mit hohen Gehalten an SE-Elementen), Ca(Mg)-Phosphat (Apatit), Fe-Phosphat (Vivianit), Fe-führende Ti-Oxide (Ilmenit), Rutileinschlüsse im Quarz, Fe-Oxide, sehr selten Mn-Karbonate und Fe-Sulfide. Häufig waren Mineralagglomerate in Form von lithischen Fragmenten zu finden, was typisch für ein klastisches Sediment ist.

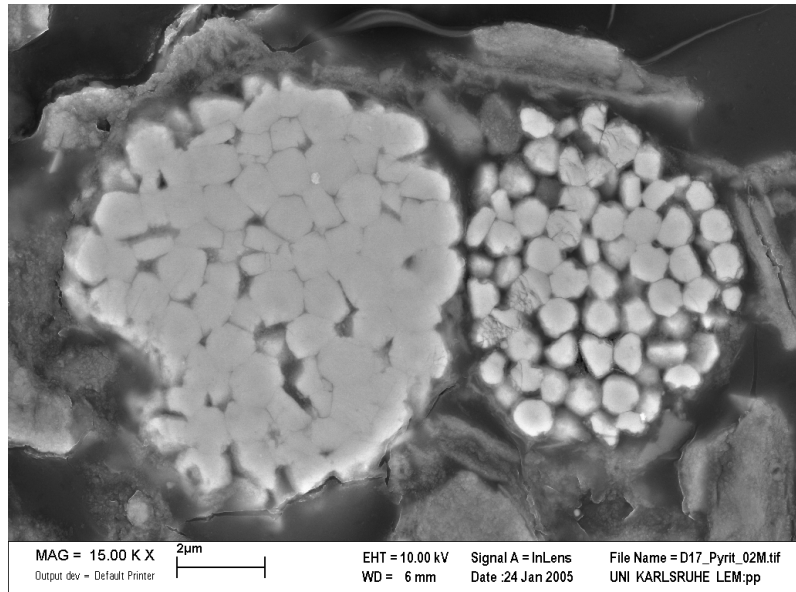


Abb. 15: REM-Aufnahme von zwei typischen framboidalen Pyritkörnern, wie sie in der Probe D17 (Sand-Horizont, 16.2-17.1 m u.GOK) und im Ton-Horizont D8 (5.8-7.0 m u.GOK) der Handbohrung 1 gefunden wurden.

Mit der Mikrosonde konnten authigene oxidische Eisenphasen (z.B. Goethit, Lepidokrokit, Hämatit, Magnetit) nicht identifiziert werden. Die Minerale hatten meist einen Durchmesser $>5 \mu\text{m}$ und wurden insbesondere bei Anwesenheit von Titan als allochthone Fe-Oxide interpretiert. An angewitterten Rändern dieser Fe-Phasen war eine Abnahme der Ti-Gehalte und eine Zunahme der Al- und P-Gehalte typisch. Auch bei Quarz- und Feldspatkörnern wurde an angewitterten Rändern und entlang von Rissen häufig die Zunahme von Eisen, untergeordnet von Phosphor und selten von Mangan nachgewiesen. Auf Grund des niedrigen Phosphor-Gehalts werden diese Phase weniger als Vivianit, vielmehr als Fe(III)-Oxihydroxid mit adsorbiertem Phosphat interpretiert.

Einige Fe-Sulfidkörner wurden auf Grund ihrer Erscheinungsform (Abb. 15) als framboidaler Pyrit (FeS_2) oder als dessen Ausgangsphase Greigit (Fe_3S_4) identifiziert und als sekundäre Bildung interpretiert (Wilkin & Barnes 1997). Sie waren sowohl in einer tonigen Horizont (Probe D8) als auch in einem sandigen Horizont (Probe D17) zu finden. Neben Eisen und Schwefel war im framboidalen Pyrit auch Arsen qualitativ noch nachweisbar, was unter Berücksichtigung der Nachweisgrenze der Mikrosonde einem As-Gehalt von einigen Promille entspricht (Zibat, mündl. Kommunikation).

VII.1.1.2 Geochemie der Sedimente

In Anhang 2 ist die Haupt- und Spurenelementzusammensetzung der Sedimentproben aus Bohrung 1 und Bohrung 2 zusammengestellt. Nach den Ergebnissen der ED-RF Analyse variieren die As-Gehalte zwischen <1.5 und 8 mg/kg mit einem Mittelwert von 2.2 mg/kg. Dabei haben oberflächennahe Proben und ein etwa 2 Meter mächtiger Ton-Horizont bei etwa 7 m u. GOK aus Bohrung 1 die höchsten As-Konzentrationen (8 mg/kg). Insgesamt sind die niedrigen As-Gehalte im Aquifer typisch für junge alluviale Lockersedimente (Smedley & Kinniburgh 2002).

Die höchsten Gehalte an organischem Kohlenstoff (C_{org}) wurden mit bis zu 0.32 % in den oberflächennahen Sedimenten und dem Ton-Horizont der Bohrung 1 festgestellt. In den tieferen sandigen Sedimenten (>9 m u. GOK) der Bohrung 1 und den Sedimenten der Bohrung 2 waren die C_{org} -Gehalte insgesamt <0.1 %. Auch wenn in vereinzelt Proben Pyrit nachgewiesen wurde (Abb. 15), waren mit <0.02 % niedrige Schwefel-Gehalte in den Sedimenten festzustellen.

Im Tiefenprofil der Bohrung 1 (Abb. 14) haben Eisen und Arsen ähnliche Verteilungsmuster ($r_{As,Fe} = 0.88$). Darüber hinaus korrelieren die As-Gehalte gut ($r > 0.75$) mit Hauptelementen wie Kalzium, Titan, Mangan und einer Reihe von Spurenelementen (Cu, Zn, Rb, Sr, Nb und Ba), die zum Teil sehr verschiedene geochemische Eigenschaften haben. Eine Hilfestellung zur Interpretation dieser unspezifischen Korrelationen liefert die Einteilung der Sedimente in eine obere „oxische“ Zone (gelb bis braune Farbe) und eine tiefere „reduzierte“ Zone (graue Farbe). In Bohrung 1 trennt der Ton-Horizont ($6-8$ m u. GOK) die beiden Zonen, in der weiteren Betrachtung wurde er den insgesamt feinerkörnigen „oxischen“ Sedimenten zugeordnet. Abbildung 16a verdeutlicht die

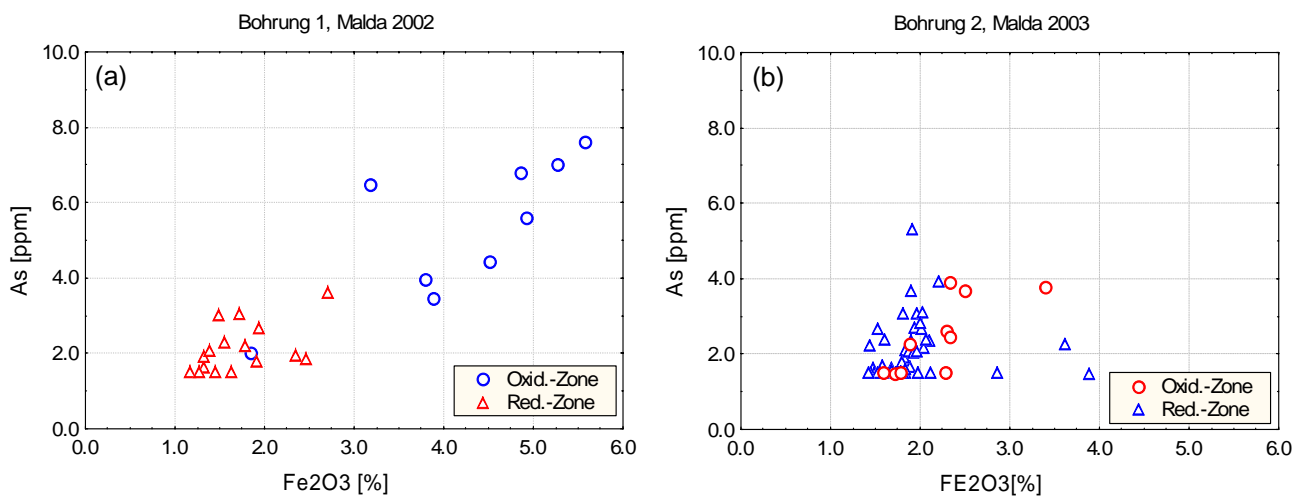


Abb. 16: Darstellung der As- gegen die Fe-Gehalte (als Fe₂O₃) der Proben aus (a) der Bohrung 1 (2002, 28 m) und (b) der Bohrung 2 (2003, 60 m). Proben aus der oberflächennahen „oxischen“ und tieferen „reduzierten“ Zone (Dreieck) sind mit unterschiedlichen Symbolen (Kreis, Dreieck) dargestellt.

signifikante Anreicherung der As- und Fe-Gehalte in der Population der feinerkörnigen oberflächennahen Sedimente. Innerhalb der oxidierten Zone besteht ein deutlicherer Zusammenhang zwischen den Fe- und As-Gehalten ($r_{\text{Fe,As}}=0.68$) als in der reduzierteren Zone ($r_{\text{Fe,As}}=0.54$). Sowohl die Stabilität von As-führenden oxidischen (Fe-) Phasen in einem (sub-)aeroben Milieu als auch der insgesamt höhere Anteil Materials geringerer Korngröße tragen zu den relativ hohen Konzentration von Eisen, Arsen und anderen Haupt- und Spurenelementen bei. Darüber hinaus erschwert der Ton-Horizont die Perkolations von Niederschlag oder Bewässerungswasser und damit die Stoffverfrachtung in tiefere Bereiche des Aquifers. Der positive Zusammenhang vieler Haupt- und Spurenelemente in den Sedimenten der Bohrung 1 (vgl. Anh. 3) ist daher eher eine Folge der gemeinsamen Betrachtung zweier Populationen: zum einen oberflächennahe Sedimente mit höherem Anteil an Tonmineralen, sekundären oxidischen Phasen und organischem Material und zum anderen graue „ausgewaschene“ grobkörnige Sedimente mit einem höheren SiO_2 -Anteil.

In der Bohrung 2 wurde kein oberflächennaher Grundwasserstauer angetroffen. Der einzige deutliche lithologische Wechsel stellt ein 90 cm mächtiger Ton-Horizont bei etwa 23 m u. GOK mit durchschnittlichen As-Gehalten dar (Abb. 14). Die Farbe der Sedimente aus Bohrung 2 deutet einen allmählichen Übergang von einem oxidischen zu einem etwas reduzierenden Milieu zwischen etwa 5 und 12 m u. GOK statt. Die Gegenüberstellung der Fe- und As-Gehalte (Abb. 16b) zeigt, dass die beiden Gruppierungen nicht voneinander zu trennen sind und in ihren Gehalten etwa den reduzierten Sanden aus Bohrung 1 entsprechen. Sowohl mit Eisen als auch mit anderen Haupt- und Spurenelementen steht Arsen in keinem deutlichen Zusammenhang ($r < 0.6$). Da die Proben aus Bohrung 2 vermutlich einer geochemisch einheitlichen Population zuzuordnen sind, wurde zur weiteren Auswertung der 17 Variablen die Faktorenanalyse eingesetzt. Das Ergebnis wird dominiert von zwei Faktoren, die allein 71% der Gesamtvarianz erklären (Abb. 17). Ein Zusammenhang zwischen den Faktorwerten der ersten beiden Faktoren und der Probenahmetiefe bestand nicht.

- *Faktor „Schichtsilikate“ (Tonminerale, Glimmer):* Der Faktor 1 enthält hohe Faktorladungen für Elemente, die vorwiegend in Tonmineralen wie Kaolinit, Illit, Chlorit und Glimmermineralen wie Muskovit und Biotit vorkommen (Rb, K, Ba, Fe, Zn, Ga). Ebenso können noch nicht verwitterte K-Feldspäte zu den hohen Ladungen von Kalium, Barium, Rubidium und Eisen beitragen. Mit einer Faktorladung von 0.5 ist Arsen in diesem Faktor schwach vertreten, was auf ein gemeinsames Auftreten von Arsen mit Schichtsilikaten deutet, allerdings müssen die ED-RFA Werte für Arsen im Sediment unter Vorbehalt verwendet werden (s.u.).

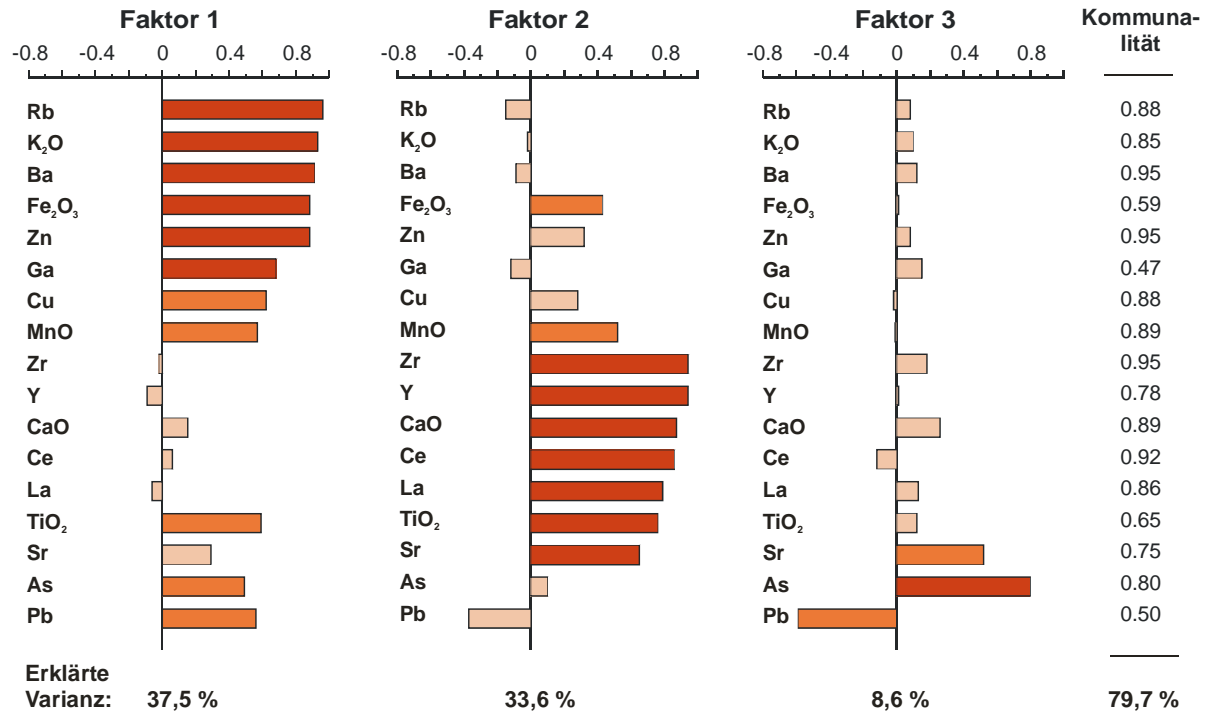


Abb. 17: Ergebnisse der Faktorenanalyse der geochemischen Zusammensetzung von Proben (n=60) aus der Bohrung 2. Die Faktorenmatrix wurde nach der Varimax-Methode rotiert, um leichter interpretierbare Ladungen zu erhalten. Die farbigen Säulen stellen Faktorladungen dar (dunkel, medium, hell: >0.6, 0.6-0.4, <0.4).

- *Faktor „Schwerminerale“:* Die Elemente im zweiten Faktor repräsentieren Schwerminerale und mafische Mineralkomponenten. Sie kommen etwa in Zirkon (Zr, La, Ce, Y), Ilmenit, Rutil (Ti), aber auch in Augit oder Hornblende (Ca, Sr, Fe) vor, deren Vorkommen in den Sedimenten bereits im vorangehenden Kapitel beschrieben wurde. Arsen hat in diesem Faktor eine niedrige Ladung, daher ist ein wesentlicher Beitrag dieser Minerale zum As-Gehalt der Sedimente unwahrscheinlich.
- Ein dritter „Arsen-Faktor“ wird durch hohe Faktorladung für Arsen und Strontium und hohe negative Ladung für Blei beschrieben (Abb. 17). Scheinbar besteht zwischen dem Auftreten von Arsen und anderen Haupt- und Spurenelementen in den Sedimenten kaum ein Zusammenhang. Allerdings ist anzumerken, dass die As-Gehalte in den Sedimenten der Bohrung 2 mit meist <4 mg/kg in einem Analysebereich liegen, bei dem die ED-RF Analytik nur sehr ungenaue Werte liefert (vgl. Kap. VI.2.2). Daher ist möglicherweise die analytische Varianz der As-Gehalte für die Bildung des „As-Faktors“ verantwortlich.

Mangan hat erhöhte Faktorenladungen in den ersten beiden Faktoren und wird mit einer Kommunalität von 0.89 weitgehend erklärt. Somit ist der wesentliche Anteil von Mangan sowohl an den silikatischen Glimmer- und Tonmineralen als auch an

Schwermineralen gebunden. Andere Phasen, wie etwa Mn-Oxide oder –Karbonate, tragen nur im geringen Maß zum Mn-Gehalt der Sedimente bei. Die niedrigen Kommunalitäten (<0.6) von Eisen, Gallium und Blei deuten darauf hin, dass die Verteilung dieser Elemente gleichzeitig von mehreren Faktoren abhängt. Eisen ist demnach zum wesentlichen Anteil in weiteren, möglicherweise sekundären, Mineralphasen enthalten. Im anschließenden Kapitel wird insbesondere auf die Natur dieser Phasen und deren Bedeutung als As-Quelle eingegangen.

VII.1.2. Mineralogische Speziation des Arsen

VII.1.2.1 Ergebnisse der μ -RF Analytik

An freitragenden Dünnschliffpräparaten der Lockersedimente wurde mittels μ -Synchrotron RF Analyse die Verteilung ausgewählter Haupt- und Spurenelemente im mikroskopischen Maßstab untersucht. Dazu wurden an jedem Dünnschliff einige hundert bis zu über tausend Messpunkte als flächenhafte Raster angeordnet. Abhängig vom Durchmesser des Elektronenstrahls und dessen Eintrittswinkel in die Probe von 45° haben die Messpunkte eine ellipsoide Fläche von etwa $10 \times 15 \mu\text{m}$. Daher ist diese Methode zur Analyse von Material mit einer dominierenden Korngröße im Ton- ($<2 \mu\text{m}$) und Schluffbereich ($2\text{--}63 \mu\text{m}$) ungeeignet.

Die Ergebnisse zeigen, dass die As-Gehalte in allen Sand-Proben generell niedrig und diffus verteilt sind. Auf Grund der heterogenen Zusammensetzung der Sedimentproben und des Fehlens eines geeigneten Standards sind die absoluten Gehalte (mg/kg) als semiquantitativ einzustufen (vgl. Kap. VI.2.2.). Die relativen Unterschiede zwischen den einzelnen Messwerten sind dagegen wesentlich verlässlicher. Daher werden in der folgenden Auswertung grundsätzlich standardisierte Werte verwendet. Die höchsten mit der μ -RFA gemessenen As-Konzentrationen liegen mindestens im Bereich von einigen zehner ppm.

In der oberflächennahen Probe D5 (3.1-4.0 m u. GOK, Bohrung 1) lag eine signifikante Korrelation zwischen den Gehalten an Arsen und Eisen ($r_{\text{As,Fe}_2\text{O}_3}=0.79$) vor, genauso zwischen Arsen und Chrom bzw. Nickel ($r_{\text{As,Cr}}=0.76$, $r_{\text{As,Ni}}=0.83$). Bei graphischer Darstellung (Abb. 18a) wird jedoch deutlich, dass die Messpunkte mit hohen Fe-Gehalte zu zwei distinkten Populationen gehören, die wahrscheinlich zwei verschiedene Mineralphasen repräsentieren. Nur eine dieser Phasen führt sehr hohe $\text{As}_{\text{std.}}$ -Gehalte >2 . Hohe $\text{Fe}_{\text{std.}}$ -Gehalte treten in der Probe D5 generell gemeinsam mit hohen Gehalten an Chrom, Nickel (Abb. 18b) und Zink auf ($r_{\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{Cr}}=0.92$, $r_{\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{Ni}}=0.88$, $r_{\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{Zn}}=0.88$).

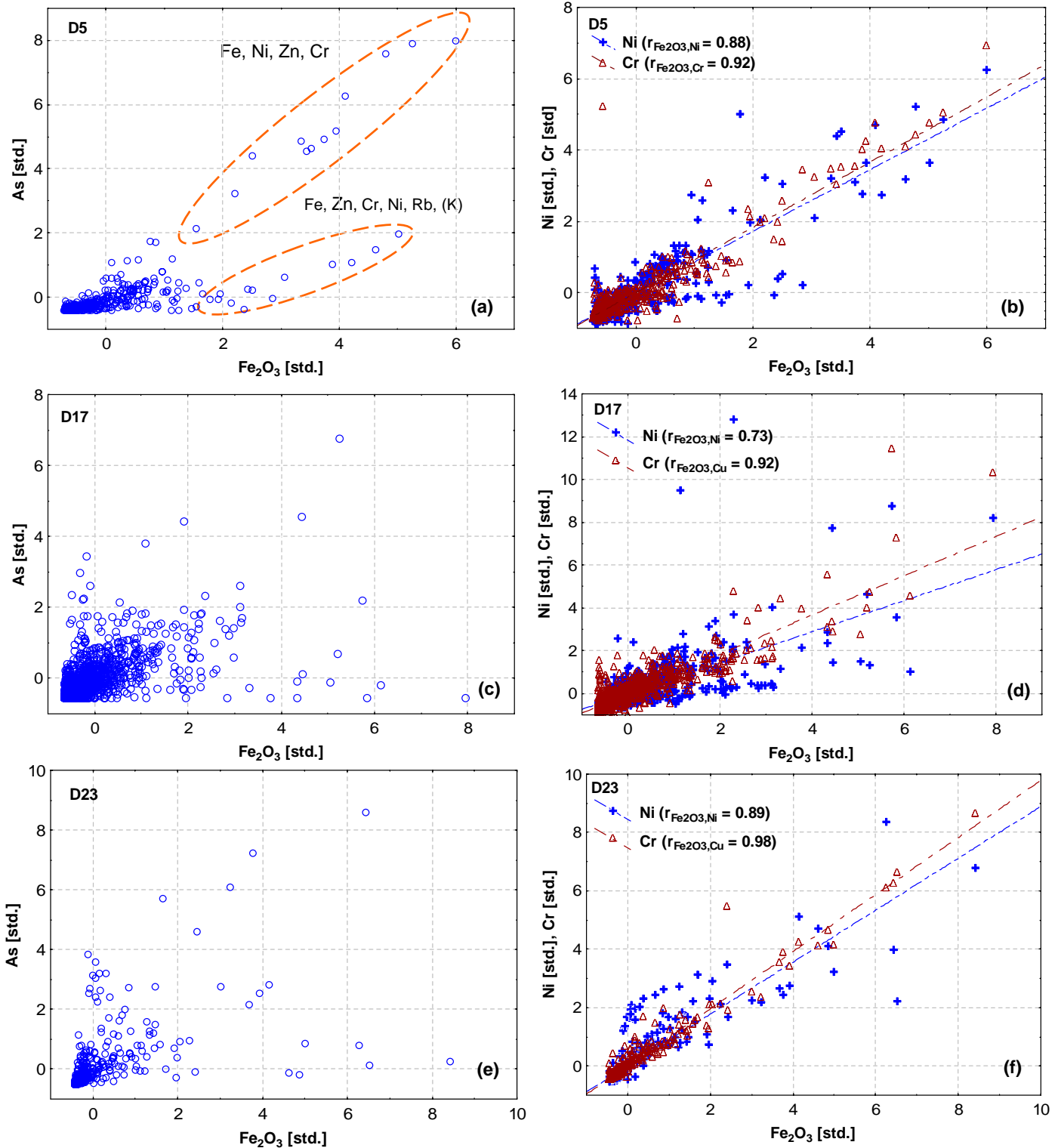


Abb. 18: Ergebnisse der μ -RFA von Dünnschliffpräparaten der Proben von Bohrung 1 (vgl. Abb. 14): Probe D5 (n=437, 3.1-4.0 m u. GOK), Probe D17 (n=1024, 16.2-17.1 m u. GOK), Probe D23 (n=475, 22.9-24.4 m u. GOK). Links sind in Streudiagrammen die standardisierten Werte für Arsen (Kreis), rechts die standardisierten Werte für Chrom (Dreieck) und Nickel (Kreuz), jeweils als Funktionen von Eisen dargestellt.

Von der As-reichen Population unterscheidet sich die Population mit „nur“ überdurchschnittlichen As_{std} -Werten 0-2 durch zusätzlich hohe Gehalte an Rubidium und untergeordnet Kalium. Neben den für mafische Minerale (Biotit, Amphibol) typischen Spurenelementen (Zn, Ni, Cr) weist Rubidium und Kalium gemeinsam mit Eisen auf Biotit (evtl. Chlorit) hin, das in den Sedimenten sehr verbreitet vorkommt. Demnach führt Biotit überdurchschnittlich hohe As-Gehalte (As_{std} . 0-2, $n=437$). Auf Grund des ähnlichen Spurenelement-Gehalts kommt ein Verwitterungsprodukt von Biotit als die relativ As-reiche (As_{std} . >2) Fe(II)-Phase in Frage (Abb. 18a). Bei der anaeroben Verwitterung von Biotit kann Fe-haltiger Chlorit und Vermikulit entstehen (Heim 1990, Nanzyo et al., 1999, Hamer et al., 2003). Röntgendiffraktometrisch wurden bei der Probe D5 die Schichtsilikate Glimmer (inkl. Illit), Kaolinit und Chlorit nachgewiesen. Darüber hinaus ist bei der aeroben Verwitterung von Fe(II)-haltigem Biotit eine Oxidation des Eisens und *in situ* Bildung von Fe(III)-Oxihydroxiden denkbar, die ebenfalls das Spurenelementmuster des Ausgangsmaterials aufweisen können.

In den Proben D17 (16.2-17.1 m u. GOK) und D23 (22.9-24.4 m u. GOK) lassen sich keine nennenswerten Zusammenhänge zwischen erhöhten As-Gehalten und anderen Elementen feststellen. Im Gegensatz zur Probe D5 sind auch im Streudiagramm keine deutlichen Trends zu erkennen, die auf unterschiedliche As-führende Fe-Phasen deuten würden. Ein Grund dafür können Austausch- oder Reduktionsprozesse im Grundwasserraum sein, die möglicherweise im älteren Sediment zu einer Umverteilung des Arsens geführt haben. Erhöhte Fe-Gehalte hingegen treten in beiden Proben wieder gemeinsam mit Nickel, Chrom (Abb. 18d, 18f) und Zink auf (D17: $r_{Fe2O3,Zn}=0.76$, D23: $r_{Fe2O3,Zn}=0.76$). Dies unterstützt die bereits im Gelände gemachte Beobachtung, dass Biotit (und dessen Verwitterungsprodukte) einen wesentlichen Bestandteil des Aquifer-Materials darstellt.

Auf Grund der mangelnden eindeutigen Korrelationen zwischen dem As-Gehalt und der Konzentration anderer Elemente wurde zur weiteren Auswertung ein multivariat-statistischer Ansatz angewandt. Er sollte insbesondere im tieferen Aquifer Hinweise über die Assoziation von Arsen mit verschiedenen Mineralphasen liefern. Mit dem „k-means clustering“ Verfahren (STATISTICA) wurden die einzelnen Datenpunkte nach ihrer chemischen Zusammensetzung zu chemisch homogenen Einheiten gruppiert. Vor der Daten-Verarbeitung wurde jede Variable standardisiert (vgl. Kap. VI.4), so dass der Mittelwert der standardisierten Werte 0 und die Standardabweichung 1 ist.

Als typisches Beispiel wird hier das Ergebnis des Clusterings für Probe D23 (Grobsand, 2.4 mg/kg As) vorgestellt. Für jede der ermittelten „isochemischen“ Gruppen (=Cluster) ist in Abbildung 19 die mittlere Konzentration von Haupt- und

Nebenelementen (K, Ca, Ti, Fe) und Spurenelementen (V, Cr, Ni, Cu, Zn, As) dargestellt. Durch die statistische Analyse wurden sechs Gruppen mit homogenen, charakteristischen geochemischen Eigenschaften definiert, die spezifischen Mineralgruppen/-spezies zugeordnet werden können. Basierend auf der relativen Verteilung der Elemente und in Abstimmung mit den Ergebnissen der Mikrosonde und röntgendiffraktometrischen Analyse können die Cluster mit folgenden Mineralen/Phasen assoziiert werden:

- Cluster I: Hintergrund (Epotek-Kunstharz);
- Cluster II: Muskovit/Serizit, Illit - Hohe K-Gehalte und niedrige Gehalte in den weiteren hier analysierten Elementen;
- Cluster III: Kalzit und/oder Plagioklas, Feldspat - Hohe Gehalte an Kalzium und niedrige bei den weiteren hier analysierten Elementen;
- Cluster IV: zeigt ein ähnliches Element-Muster wie Cluster V, aber mit generell niedrigeren Konzentrationen. Dieser Cluster repräsentiert vermutlich Übergangsbereiche dünner Chlorit-Schuppen. Der Synchrotron-Strahl durchdringt an diesen Punkten sowohl das Mineral als auch des Kunstharz;
- Cluster V: Chlorit/Vermikulit - mäßig hohe Gehalte an Eisen und Kalium, charakteristische Spurenelement-Zusammensetzung mafischer Minerale (Ti, Ni, Cu, Zn, V, As);
- Cluster VI: Biotit (hohe Gehalte von Fe, K, Ti, Ni, Zn, V, Cr).

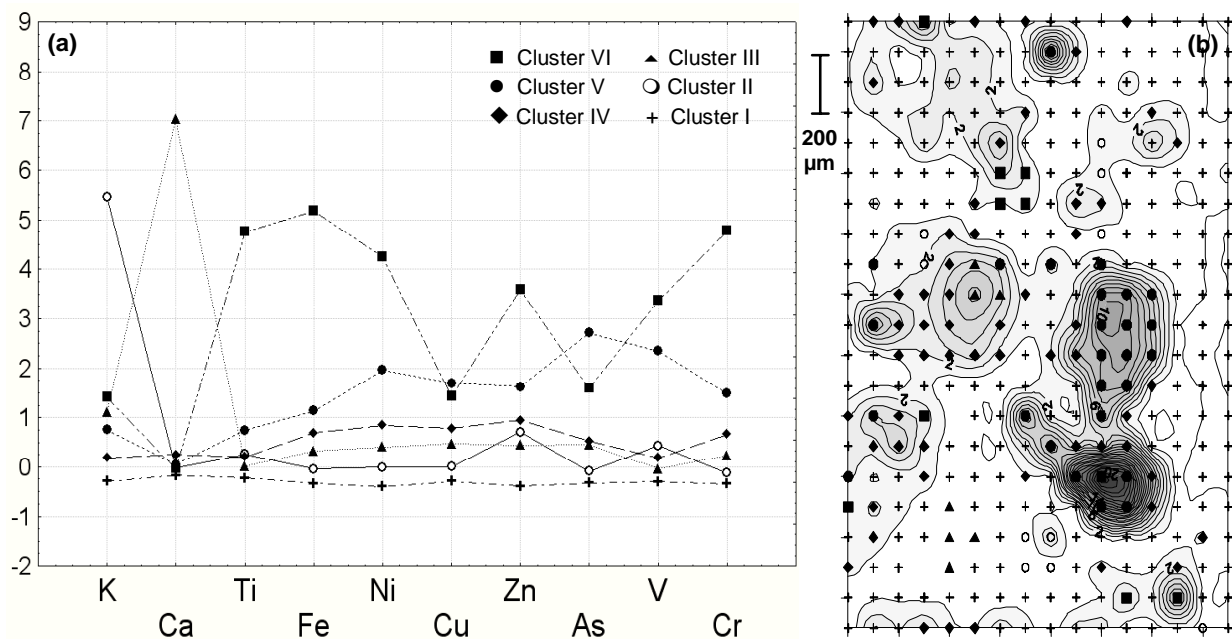


Abb. 19: (a) Mit dem k-Means Verfahren ermittelte mittlere standardisierte Element-Konzentrationen der sechs isochemischen Cluster. (b) Isolinienplan der Verteilung der As-Konzentrationen (semiquantitativ) in einem Dünnschliff der Probe D23 in Relation zu der räumlichen Verteilung der sechs Cluster. Entsprechend der Anordnung der Messpunkte sind die Cluster im Abstand von 100 µm aufgetragen.

Die Verteilung der As-Konzentrationen (Isolinienplan) im Vergleich zur räumlichen Anordnung der Cluster in der untersuchten Fläche (1.5 x 2 mm) ist in Abbildung 19b dargestellt. Die höchsten As-Gehalte sind deutlich mit den Chlorit/Vermikulit-Clustern assoziiert, gefolgt von Biotit. Nur einige ppm sind an Muskovit, Serizit, Kalzit und Feldspat gebunden. Die Ergebnisse der multivariat-statistischen Analyse der Probe D23 sind somit konsistent mit den Korrelationen in der Probe D5 (Abb. 18). Demnach sind auch im Sediment aus tieferen Bereichen des Aquifers Fe-führende Schichtsilikate bedeutende As-führende Komponenten.

Bei der Auswertung dieser Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass die räumliche Auflösung der μ -Synchrotron RFA offensichtlich nicht hoch genug ist, um sehr feinkörnige und im Sediment diffus verteilte Minerale individuell zu erfassen. Beispielsweise können oxidische oder sulfidische Fe-Phasen mit einem Durchmesser $<10 \mu\text{m}$ auf der Oberfläche eines weitaus größeren Träger-Minerals maskiert sein. Daher wird im folgenden Kapitel eine chemische Methode eingesetzt, um die Anwesenheit weiterer As-führender Phasen zu prüfen.

VII.1.2.2 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion

Die sequentielle Extraktion wurde als indirekte Methode zur Bestimmung der mineralogischen Speziation von Arsen im Sediment eingesetzt. Die bearbeiteten Proben wurden so ausgewählt, dass zum einen ein Vergleich zwischen sandigem (D17, D23, Pr40) und tonigem (D8, Pr21) Sediment und zum anderen eine Gegenüberstellung der Sedimente von zwei Bohrlokationen möglich wird. Aus den zahlreichen veröffentlichten Extraktions-Methoden wurde eine leicht modifizierte Version des von Keon et al. (2001) ausgearbeiteten Verfahrens eingesetzt. Es ist in Kapitel VI.2.2.2 eingehender beschrieben. Eine zusammenfassende graphische Darstellung der Ergebnisse liefert Abbildung 20. Anhand unabhängiger Vollaufschlüsse (Kap. VI.2.2.) wurden die absoluten As-Gesamtgehalte ($A_{S_{\text{Tot}}}$) der einzelnen Proben ermittelt. Bei einer Wiederfindung von 100% sollte die Summe der As-Gehalte in den einzelnen Fraktionen mit dem $A_{S_{\text{Tot}}}$ -Gesamtgehalt übereinstimmen. Die Wiederfindung der As-Gesamtgehalte ist mit 90-105% als sehr gut zu bewerten (Abb. 20, unten). Die deutlich höheren Fe-Gehalte (Abb. 20, oben) hingegen konnten mit 82 – 105 % weniger gut wiedergefunden werden.

I – Chlorid Fraktion: In der Fraktion I konnten bei keiner Probe signifikante As-Gehalte bestimmt werden. Dies ist möglicherweise zum Teil analytisch begründet, da das ^{35}Cl -Isotop im Argon-Plasma des ICP-MS einen Argon-Chlor Cluster bildet, dessen Masse mit der des Arsens (75) annähernd identisch ist (Kap. VI.2.1.). Diese miteinander interferierenden Massen sind in dem hochauflösenden ICP-MS bei einer Auflösung

von 7500 prinzipiell gut zu trennen. Auf Grund der relativ zum Arsen viel höheren Cl-Gehalte, war eine saubere Trennung allerdings nicht mehr möglich. Da die Summe der As-Gehalte der einzelnen Fraktionen gut mit den gesamt As-Gehalten der Proben übereinstimmen, ist der Beitrag der Fraktion I jedoch vermutlich gering. Ein Grund für niedrige As-Gehalte dieser Fraktion kann die Readsorption von mobilisiertem Arsen an dem residualen Feststoff sein. Bei der Extraktion von Blei mit Magnesiumchlorid konnte (Ostergren et al., 1999) eine Umverteilung von Blei durch Adsorption an Fe-Oxiden nachweisen. Ein ähnlicher Prozess kann hier nicht ausgeschlossen werden.

II – Phosphat Fraktion: Etwa 20-38% der gesamten As-Menge liegt in dieser Fraktion vor und kann durch Anionenaustausch mit Phosphat mobilisiert werden. Lösungsprozesse

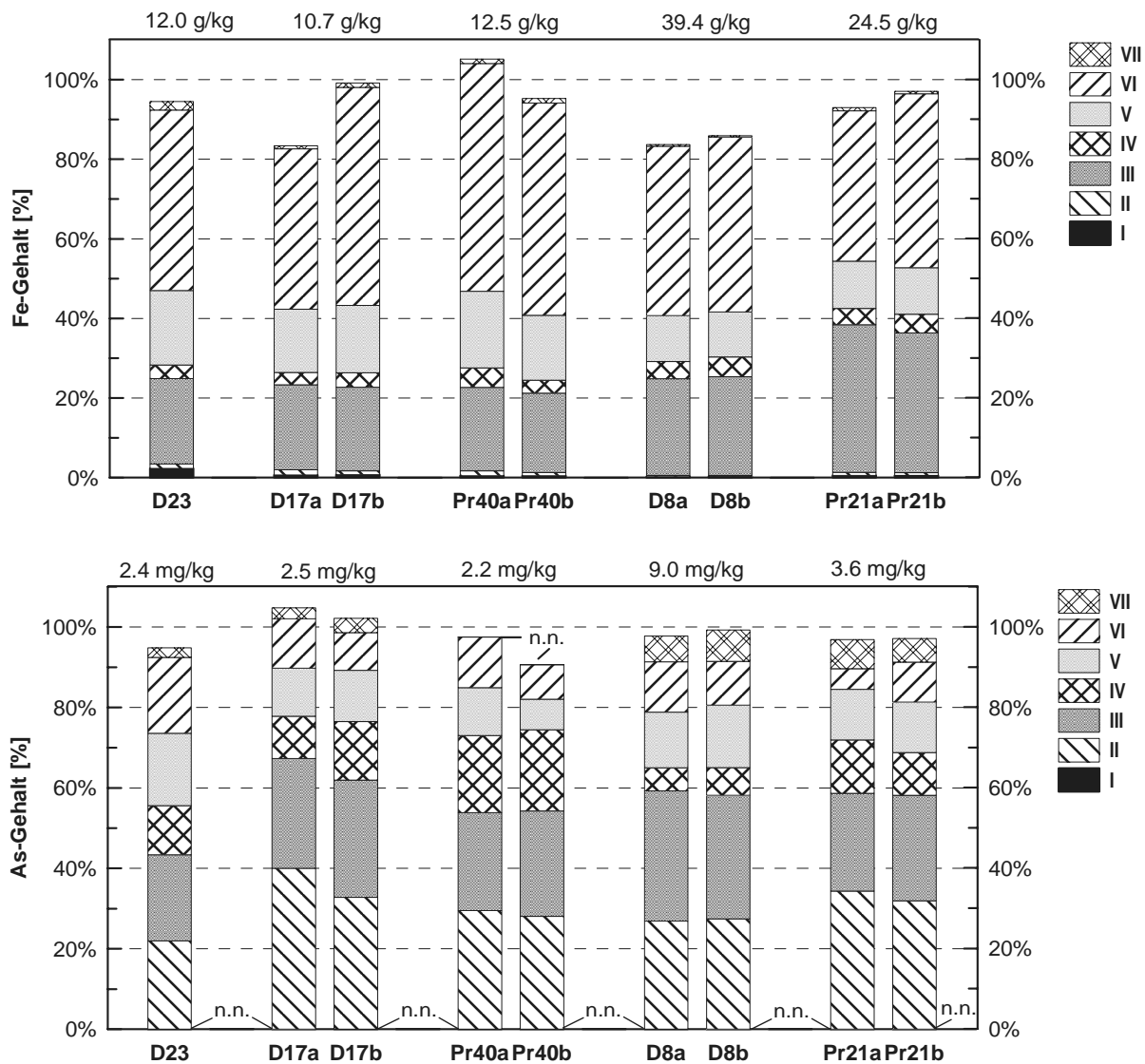


Abb. 20: Summe der extrahierten Gehalte an Arsen (unten) und Eisen (oben) in sieben Fraktionen der Proben D8, D17, D23, P21 und Pr40 (I+II: austauschbare $MgCl_2$ -/ PO_4 -Fraktionen, III: HCl-Fraktion, IV: Oxalat-Fraktion, V: DCB-Fraktion, VI: HF-Fraktion, VII: HNO_3 -Fraktion). Die Angaben sind anteilig an den im Vollaufschluss ermittelten Gesamtgehalten für Arsen [mg/kg] bzw. Eisen [g/kg] dargestellt.

finden dabei nicht statt, daher sind Kationen wie Eisen (Abb. 20, oben) kaum in dieser Fraktion vorhanden. Demnach ist sowohl im tonigen als auch im sandigen Material ein bedeutender As-Anteil als Arsen(III) oder Arsen(V) an der Grenzfläche Porenwasser-Mineral gebunden, z.B. an Tonminerale, Fe- oder Al-Phasen. Bei der Anwesenheit von konkurrierenden Anionen wie Phosphat, Hydrogenkarbonat oder Silikat kann ein Teil des so gebundenen Arsens freigesetzt werden (s. Kap. III.3.2.4).

III – Salzsäure Fraktion: Der Anteil der Fraktion III am As-Gesamtgehalt liegt zwischen 20 und >30%, mit dem höchsten Anteil in der Probe D8 aus dem oberflächennahen Ton. Mit 20-40% wurde auch ein großer Teil des Eisens in dieser Fraktion freigesetzt. Siderit wurde kaum in den Sedimenten nachgewiesen, daher ist der Fe-Gehalt in dieser Fraktion vorwiegend auf die Lösung von As-führenden hoch amorphen Fe-Oxihydroxiden zurückzuführen. Die höchsten Mn-Gehalte sind neben der Fraktion VI in dieser Fraktion zu finden, ein Hinweis auf Lösung von oxidischen und/oder karbonatischen Mn-Phasen. Ein Vergleich der molaren Fe-, Al- und Mn-Gehalten dieser Fraktion verdeutlicht die quantitativ geringe Bedeutung der Mn-Phasen als As-Träger sowohl in den beiden Ton- ($\text{Fe} : \text{Al} : \text{Mn} \approx 32 : 22 : 1$) als auch in den Sandproben ($\text{Fe} : \text{Al} : \text{Mn} \approx 37 : 36 : 1$). Die Lösung von Al-Phasen wie amorphen Al-Hydroxiden hingegen trägt vermutlich zu dem signifikanten Al-Gehalt dieser Fraktion bei. Unter den pH-neutralen Bedingungen im Aquifer ist Aluminium schlecht löslich (Langmuir 1997), doch bei dem sehr sauren pH-Wert im dritten Extraktionsschritt können Al-Phasen in Lösung gehen. Deren Beitrag zur As-Fracht dieser Fraktion bleibt unklar.

IV – Oxalat Fraktion: Der Lösungsinhalt dieser Fraktion ist durch Lösung von vorwiegend amorphen bis wenig kristallinen oxidischen Fe-Phasen bestimmt. In allen Proben enthält diese Fraktion relativ wenig Eisen (Abb. 20, oben). Demnach sind vergleichsweise wenig dieser Fe-Phasen im Sediment vorhanden, deren Lösung aber bedeutende As-Gehalte freisetzt (Abb. 20, unten). Möglicherweise wurde ein Teil des im vorherigen Extraktionsschritt mobilisierten Arsens an resistenteren amorphe Fe-Phasen resorbiert. So kann eine Umverteilung zu den relativ hohen As-Gehalten der hier gelösten Fe-Phasen beitragen. Abbildung 20 (unten) vermittelt den Eindruck stark schwankender As-Gehalte in der Fraktion IV der verschiedenen Proben. Die Berücksichtigung der absoluten Gesamtgehalte hingegen verdeutlicht, dass in allen Proben As-Konzentrationen ähnlicher Größenordnung freigesetzt wurden (Abb. 20).

V – Dithionit-Citrat-Bikarbonat Fraktion (DCB): Die Zielphasen dieser Fraktion sind vorwiegend residuale reduzierbare, kristalline Fe-Oxide und -Oxihydroxide. In ihnen sind zwischen 10 - 15 % der Gesamteisengehalte gebunden. Dabei handelt es sich

vermutlich um allochthone Fe-Mineralen, da eine in-situ Bildung solcher Fe-Phasen unter den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen in dem nur wenige 1000 Jahre jungen Sediment kaum denkbar ist. Der an diese Phasen gebundenen As-Anteil variiert in den Proben zwischen <10 bis 18%.

VI – Flusssäure Fraktion: Mit der Lösung der Silikate wurde in dieser Fraktion ein Großteil der siliziklastischen Bestandteile aufgeschlossen. Diese Phasen beinhalten rund 10-15 % des gesamten Arsens. Silikate sind gegenüber den Reduktionsmitteln der Fraktionen III-V resistent. Demnach ist das an Silikaten gebundene Arsen unter den anoxischen Bedingungen im Aquifer (Kap. VII.2.) als nicht mobil einzustufen. Mit 40 bis >50 % ist der dominierende Fe-Anteil vorwiegend in Silikaten wie etwa Biotit, Chlorit und Hornblende gebunden. Als weiteres Spurenelement zeigt Nickel die höchsten Konzentrationen in dieser Fraktion, ein weiterer Hinweis auf die Lösung Fe-führender mafischer Minerale (vgl. Kap. VII.1.2.1).

VII – Salpetersäure Fraktion (EPA 3050b): Im letzten Extraktions-Schritt nach der EPA-Methode 3050b erfolgte die Oxidation von bisher nicht erfassten Sulfiden und organischem Material. In der Probe aus dem tiefsten Bereich des Aquifers (Pr.40) waren die As-Gehalte in dieser Fraktion nicht nachweisbar, in den übrigen Proben führt die Fraktion mit <10 % nur einen geringen Anteil des gesamten Arsens. Die geringen Fe-Gehalte dieser Fraktion in allen Proben sprechen für eine oxidative Lösung von As-führenden Fe-Sulfiden (vorwiegend Pyrit), deren Existenz sowohl im tonigen als auch sandigen Aquifermaterial in Kapitel VII.1.1.1 (Abb. 15) vereinzelt nachgewiesen wurde. Die Proben aus den C_{org} -reicheren Tonhorizonten (D8, Pr21) haben einen höheren As-Anteil in der Fraktion VII (Abb. 20). Möglicherweise trägt dort NOM zu den höheren As-Gehalten dieser residualen Fraktion bei.

Insgesamt sind die As-Anteile recht ähnlich in den verschiedenen Fraktionen der einzelnen Proben verteilt (Abb. 20). Etwa die Hälfte des insgesamt aufgeschlossenen Arsens ist in den Fraktionen III, IV und V enthalten. Die guten Korrelationen der dort gelösten As- und Fe-Gehalte (Frakt.III: $r_{Fe,As}=0.73$, Frakt.IV: $r_{Fe,As}=0.85$, Frakt.V: $r_{Fe,As}=0.92$) weisen auf die Bedeutung oxidischer Fe-Phasen für die Fixierung bzw. Mobilisation des Arsens hin. Ein Teil des Arsens in der Fraktion III ist möglicherweise pH-sensitiven Al-Hydroxiden zuzuordnen. Rund ein weiteres Drittel des Arsens ist durch Austausch mit konkurrierenden Anionen wie etwa Phosphat mobilisierbar (Fraktion II). Zwar sind die As-Gehalte der Aquifer-Sedimente insgesamt gering, aber bis zu 80% des Arsens kann allein durch Ionenaustausch und Reduktion vorwiegend Fe-oxidischer Phasen in die Porenlösung freigesetzt werden.

Bei der Betrachtung der absoluten extrahierten As-Gehalte im lithologischen Profil (Abb. 21) deutet sich mit zunehmender Teufe eine Abnahme der As-Gehalte in den relativ leicht mobilisierbaren Zielphasen der Fraktionen II und III an. Dies ist als Folge der As-Mobilisation unter reduzierenden Redox-Bedingungen zu werten, auch wenn die Probenzahl zu gering ist, um einen Trend sicher nachzuweisen. Die Probe D8 aus dem oberflächennahen Tonhorizont der Bohrung 1 fällt durch relativ hohe As-Gehalte in allen Fraktionen auf. Allein die Fraktionen II oder III dieser Probe entsprechen etwa dem $AS_{Tot.}$ -Gehalt einer Sandprobe (D17, D23, Pr40). Auch wenn seine geringe Permeabilität zu berücksichtigen ist, stellt dieser Tonhorizont eine potenzielle Quelle für die lokal hohen As-Gehalte im beprobten Grundwasser um Bohrung 1 dar (Kap. VII.2.3, Abb. 28).

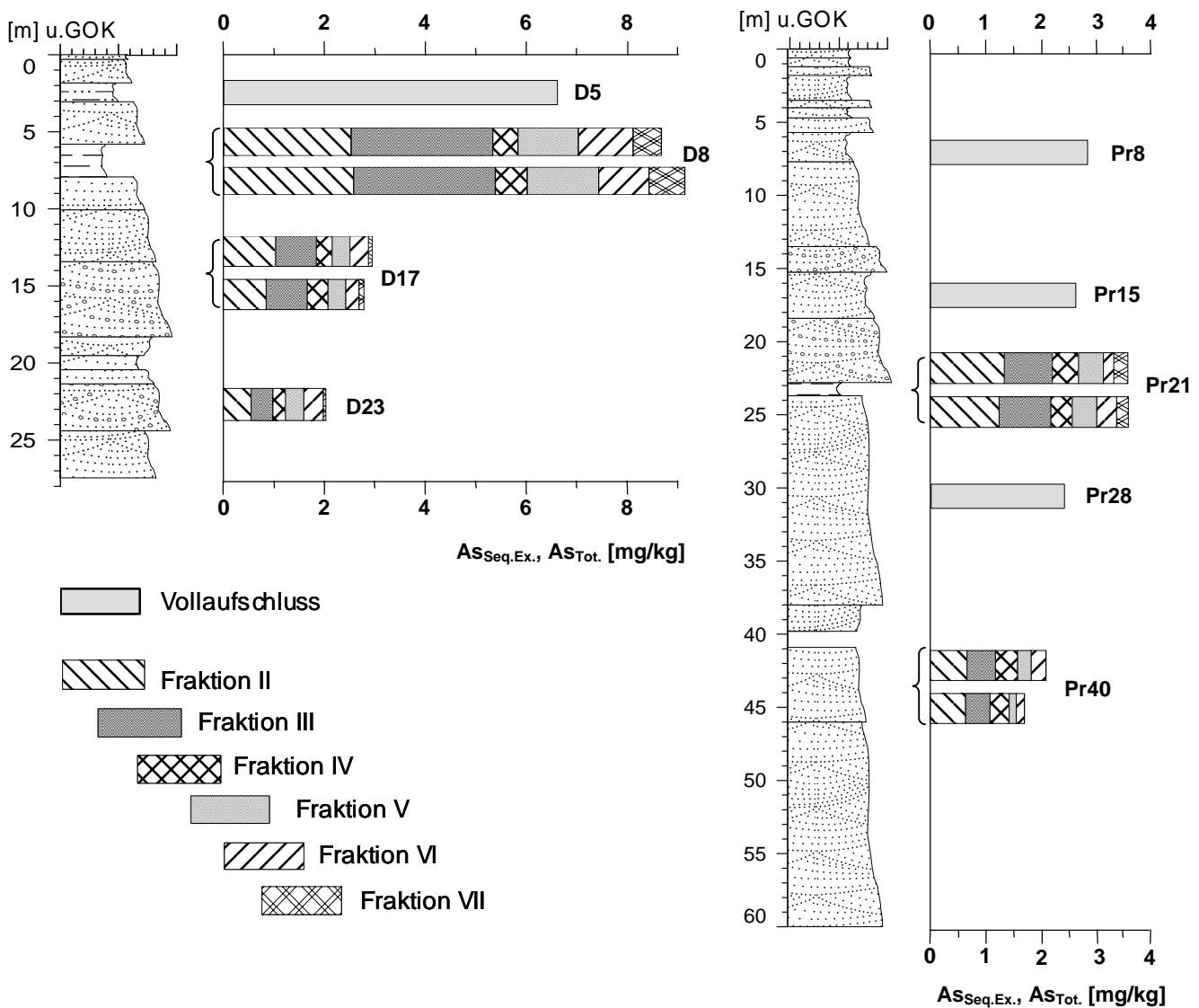


Abb. 21: Lithologisches Profil der Bohrungen 1 und 2 mit den As-Gehalten der Fraktionen II-VII der sequentiellen Extraktion ($AS_{Seq.Ex.}$). Zusätzlich sind die mittels Vollaufschluss ermittelten gesamten As-Gehalte ($AS_{Tot.}$) an ausgewählten Proben dargestellt. Definition der Fraktionen wie in Abbildung 20.

VII.2. Grundwasserchemie

Dieser zweite Teil der Ergebnisdarstellung behandelt nach einer allgemeinen Betrachtung der Wasserinhaltsstoffe insbesondere das Auftreten der gelösten anorganischen As-Spezies in einem gegebenen hydrochemischen Umfeld unter Anwendung multivariat-statistischer Verfahren. Eine vollständige Aufstellung der erhobenen hydrochemischen Daten ist in Anhang 6 zu finden.

VII.2.1. Allgemeine Hydrochemie

Auf Grund der dominierenden Anionen und Kationenzusammensetzung (>10 meq.%) lässt sich das beprobte Grundwasser bis etwa 80 m unter GOK generell als ein Ca-Mg-HCO₃ Typ beschreiben, mit Kalzium als dem vorherrschenden Kation (Median Ca²⁺ 113 mg/L, Median Mg: 27 mg/L). In vereinzelt Brunnen (2002: TW02, TW03, TW42, TW43, TW49, TW51; 2003: B01, B52) tritt Magnesium anteilig zurück und Alkalimetalle wie Natrium (Median 18 mg/L) oder Kalium (Median 5 mg/L) nehmen Gehalte >10 meq% ein. Konzentrationen von Chlorid (Median 5.6 mg/L) und Sulfat (Median 2.5 mg/L) variieren stark und können lokal ebenfalls bis auf >10 meq% zunehmen (TW05,

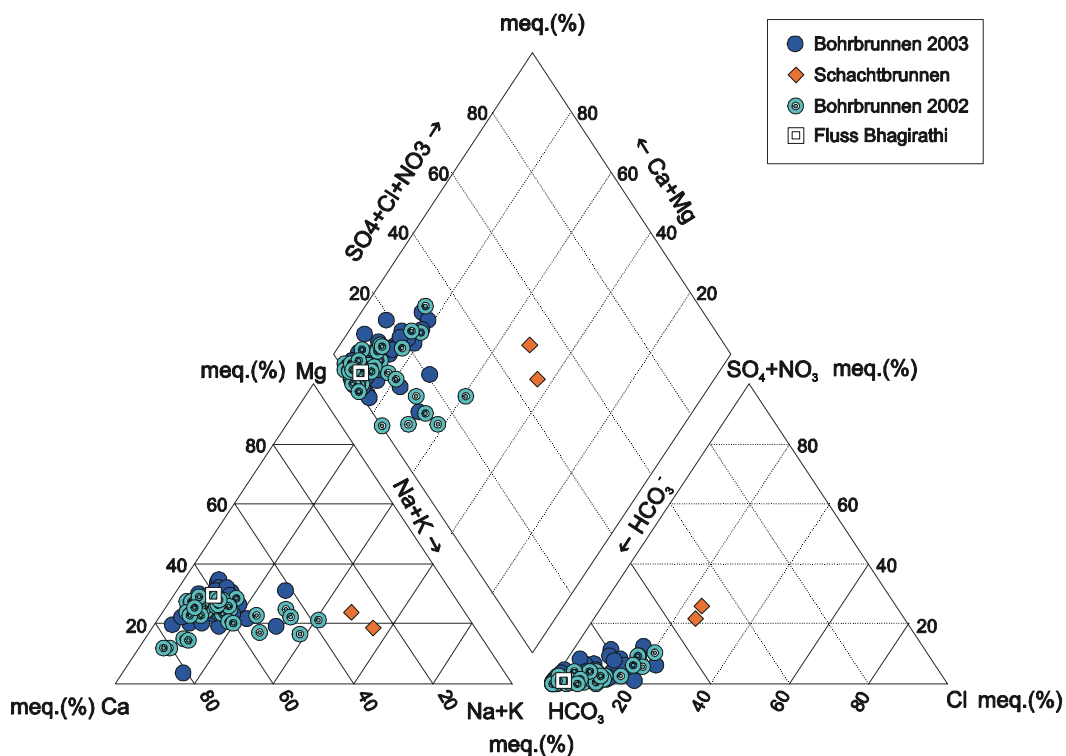


Abb. 22: PIPER-Diagramm zur Darstellung der Verteilung der Hauptinhaltsstoffe in Flusswasser- (River Bhagirathi) und Grundwasserproben von offenen Schacht- und Bohrbrunnen. Nach der Verteilung im Rautendiagramm entsprechen die meisten der in Bohrbrunnen beprobten Wässer einem Ca-Mg-HCO₃ Typ (Furtak & Langguth 1967).

TW08; B05, B27).

Die Verteilung der Hauptinhaltsstoffe ist im PIPER-Diagramm grafisch veranschaulicht (Abb. 22). Nach einer Klassifizierung von Furtak & Langguth (1967) kann das beprobte Grundwasser als überwiegend hydrogenkarbonatisch erdalkalisches Wasser mit lokal höherem Alkaligehalt beschrieben werden. Das Flusswasser des Bhagirathi, welches in niederschlagsarmen Monaten einen bedeutenden Beitrag zur Grundwasserneubildung haben kann, spiegelt in seiner Zusammensetzung einen Ca-Mg-HCO₃ Grundwassertyp wider (Quadrat in Abb. 22). Die offenen und mit 7 bis 8 m unter GOK flachgründigen

Schachtbrunnen (Dreieck, Abb. 22) hingegen haben einen deutlich höheren Anteil an Alkalimetallen und Anionen wie insbesondere Chlorid und Nitrat (K-Ca-Na-HCO₃-Cl Typ). Das Anionen- und Kationen-Dreiecksdiagramm in der Darstellung nach PIPER vermittelt bei einigen Proben den Eindruck einer Mischung zwischen dem typischen Ca-Mg-HCO₃ Wasser und dem Wasser aus den Schachtbrunnen. Allerdings zeigt das Rautendiagramm, dass es sich um verschiedene Proben handelt, die entweder zu einem höheren Gehalt an Alkalimetallen (Na⁺, K⁺) oder an nichtkarbonatischen Anionen (SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻) tendieren. Die Schachtbrunnen hingegen stellen mit ihren hohen Gehalten an Alkalimetallen und Anionen einen relativ isolierten Wasser-Typ dar. Der einheitlich aufgebaute Aquifer bis in 60 m Teufe (Kap. VII.1.1., Bohrung 2) und eine typische Ca-Mg-HCO₃ Wasserprobe aus einem nur etwa 7 m tiefen Brunnen (TW28) sind Argumente gegen einen zweiten generell im Arbeitsgebiet ausgebildeten flachen Grundwasserleiter. Die abweichende Zusammensetzung in den offenen Schachtbrunnen wird hier als Folge von Evaporationsprozessen und Einfluss eines oxischen Milieus verstanden, vermutlich in Kombination mit anthropogener Kontamination.

In Abbildung 23 ist die gemessene spezifische elektrische Leitfähigkeit als Funktion der gelösten Trockensubstanz (TDS) in den Proben 2002 und 2003 aufgetragen. Dabei wurde TDS nicht im Labor bestimmt, sondern mit AQUACHEM aus den Gehalten [mg/L] von Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Kalzium-, Chlorid-, Sulfat- und Karbonationen für jede Probe berechnet (TDS_{cal}) und die entsprechende Festphase

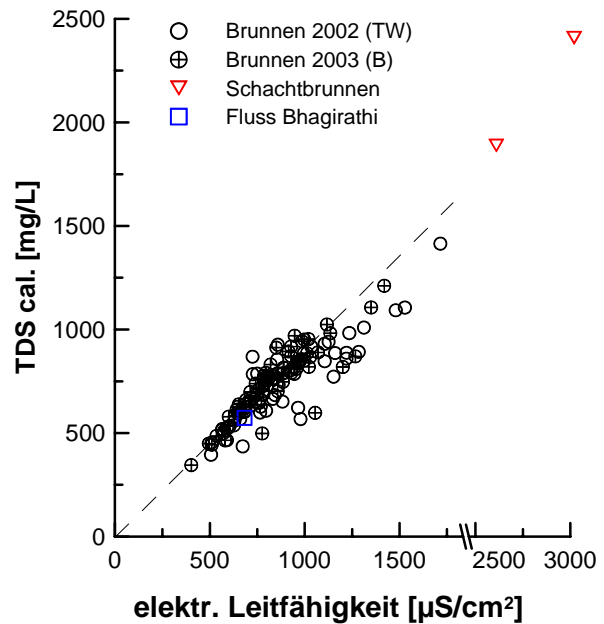


Abb. 23: Berechnete Trockensubstanz (TDS_{cal}) als Funktion der elektrischen Leitfähigkeit. Die Abszisse ist bei 2000 µS/cm unterbrochen.

bestimmt. Wenn dabei die Bedingung $[Ca^{2+}+Mg^{2+}-SO_4^{2-}] > [HCO_3^-]$ [mol/L] nicht zutrifft, ist nach der simulierten Präzipitation von Gips ($CaSO_4+2H_2O$) nicht mehr genügend ($Ca^{2+}+Mg^{2+}$) vorhanden, um Kalzit und Dolomit zu bilden, so dass überschüssiges Hydrogenkarbonat aus dem System als CO_2 entgast (WHI 2003). Die aus den Bohrbrunnen entnommenen Grundwasserproben haben sehr unterschiedliche Werte für elektrische Leitfähigkeit und TDS_{cal} (400 bis 1700 $\mu S/cm$ bzw. <0.4 bis zu 1.3 g/L; Abb. 23). In den offenen und flachgründigen Schachtbrunnen sind mit bis zu 3000 $\mu S/cm$ bzw. 2.4 g/L deutlich mehr Wasserinhaltsstoffe gelöst.

An Hand der Alkalinitäts-Werte wurden die gelösten Karbonat-Gehalte (CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3) im Grundwasser berechnet und im Folgenden als Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) zusammengefasst. Unter den neutralen pH-Bedingungen variiert der HCO_3^- -Gehalt zwischen etwa 300 und 800 mg/L. Ein Teil der Proben in Abbildung 23 zeigen gegenüber dem allgemeinen Trend (gestrichelte Linie) eine relativ zu TDS_{cal} erhöhte Leitfähigkeit. Dies ist vermutlich auf einen Überschuss an Hydrogenkarbonat zurückzuführen, der mangels geeigneter Kationen (vor allem Ca^{2+} , Mg^{2+}) nicht als Karbonat ausfallen kann, sondern als CO_2 entgast und bei der TDS_{cal} -Berechnung nicht eingeht. Zusätzlich zur Karbonatlösung wird Hydrogenkarbonat durch den mikrobiellen Abbau von organischem Material gebildet (Kap. III.2.1, Tab. 3). Unter anoxischen Bedingungen ist demnach die Produktion von HCO_3^- an die Anwesenheit von potentiellen Elektronenakzeptoren gebunden (NO_3^- , Mn(IV), Fe(III), SO_4^{2-}), was zu einer Anreicherung von Spezies wie Ammonium, Mangan(II), Eisen(II) oder Schwefelwasserstoff im Grundwasser führt. Etwa 70% aller Proben haben ein Moläquivalentverhältnis $[HCO_3^-]/[Ca^{2+}+Mg^{2+}] > 1$ (bis zu 1.4). Damit sind mehr Karbonationen in Lösung als durch Kalzit oder Dolomitlösung freigesetzt werden können. Darüber hinaus wird ein Teil des gelösten Kalziums durch die Verwitterung der im Aquifer verbreiteten Plagioklase und Ca-Feldspäte stammen. Somit muss in den meisten Proben ein bedeutender Teil des im Wasser gelösten HCO_3^- durch den Abbau organischen Materials entstanden sein.

Neben der isotopischen Zusammensetzung des Schwefels ($\delta^{34}S_{SO_4}$, s. Kap. VII.2.4) wurde auch die des Sauerstoffs ($\delta^{18}O_{H_2O}$) im Grundwasser bestimmt. Gemeinsam mit Deuterium eignet sich $\delta^{18}O_{H_2O}$ zur genetischen Unterscheidung von Grundwässern, so nehmen die Werte von δD_{H_2O} und $\delta^{18}O_{H_2O}$ in ausgedehnten klastischen Becken häufig mit der Tiefe ab (Criss 1999). Der Parameter Deuterium konnte aus analytischen Gründen leider nicht bestimmt werden. Die $\delta^{18}O_{H_2O}$ -Werte der Proben reichen von -4.5 ‰ bis -7.2 ‰ mit einem Median von -5.6 ‰ (SMOW) und liegen damit im Bereich (0 bis

-8 ‰, SMOW) der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Monsunregens (Bhattacharya et al., 2003). Darüber hinaus ist aus anderen Arbeiten bekannt, dass die isotopische Zusammensetzung des Wasserstoffs und Sauerstoffs in den Grundwässern der DEB auf der sogenannten Niederschlagsgerade (MWL, meteoric water line) liegen (Aggarwal et al., 2000, Basu et al., 2002), was für die direkte Neubildung des Grundwassers durch Niederschlags- und Oberflächenwasser spricht. Die Korrelationsanalyse ergab keinen nennenswerten Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten und der Entnahmetiefe (bis zu etwa 80 m u. GOK) oder anderen Parametern (Anhang 7).

Weitere typische Merkmale des vorliegenden Grundwassertyps sind relativ hohe Mn- (>0.5 mg/L bis zu 2 mg/L) und Fe- Gehalte (>>1 mg/L bis zu 12 mg/L). Auch Phosphat kann mit bis zu 5 mg/L lokal bedeutende Konzentrationen im Grundwasser erreichen. Die genannten Kationen werden in Kapitel VII.2.4 einer detaillierten Betrachtung unterzogen; der Zusammenhang von Phosphat und anderen Parametern wird in Kapitel VII.2.5 diskutiert.

VII.2.2. Spurenelemente

Von lokalen Ausnahmen abgesehen zeigt das untersuchte Grundwasser eine charakteristische Spurenelementzusammensetzung. Die Erdalkalimetalle Strontium und Barium sind mit einem Median von 445 $\mu\text{g/L}$ bzw. 229 $\mu\text{g/L}$ die Spurenelemente mit den höchsten Gehalten. Die Konzentrationen der Alkalimetalle Lithium und Rubidium sind mit <4 $\mu\text{g/L}$ in 90 % aller Proben vergleichsweise niedrig. Besonders hohe Gehalte sind allerdings in den beiden Schachtbrunnen zu finden (Li: 37 bzw. 57 $\mu\text{g/L}$; Rb: 66 bzw. 143 $\mu\text{g/L}$).

Chalkophile Schwermetalle wie Kupfer, Nickel, Kadmium, Kobalt und Blei sind im Grundwasser generell niedrig konzentriert. Die meisten (90%) der aus Bohrbrunnen entnommenen Proben haben niedrige Konzentrationen an Kupfer (<3 $\mu\text{g/L}$), Nickel (<1.6 $\mu\text{g/L}$), Cadmium (<0.5 $\mu\text{g/L}$), Kobalt (<0.5 $\mu\text{g/L}$) und Blei (<1.2 $\mu\text{g/L}$).

Andere Halb- oder Übergangsmetalle sind im Grundwasser gewöhnlich mit ebenfalls niedrigen Gehalten vertreten. Dies sind etwa Chrom und Vanadium (90% <0.5 $\mu\text{g/L}$) und Antimon (90% <0.6 $\mu\text{g/L}$). Höhere Konzentrationen als die der meisten genannten Spurenelemente hat Molybdän (90% bis zu 13 $\mu\text{g/L}$, Median 2.6 $\mu\text{g/L}$), das ähnlich dem Arsen in wässriger Lösung Oxyanionen bildet. Auch Uran tritt in höheren Konzentrationen (bis zu 16 $\mu\text{g/L}$) auf und steht in einem bemerkenswerten Zusammenhang mit den As-Gehalten im Grundwasser (s. Kap. VII.2.4).

Die Zink-Gehalte im Grundwasser variieren stark und liegen typischerweise bei $<70 \mu\text{g/L}$ (Median $10.8 \mu\text{g/L}$), es wurden aber auch Konzentrationen $>200 \mu\text{g/L}$ beobachtet (DW18, TW19, TW22, TW29, B36, B53). Extrem hohe Zink-Gehalte $>1 \text{ mg/L}$ bei einem neutralen pH-Wert (TW19, TW22 und TW29) haben ihren Ursprung weniger in natürlichen Prozessen, sondern deuten auf eine Kontamination im Rahmen der Probenahme oder möglicherweise durch korrodierende Verrohrungen hin. Bor ist generell mit $<40 \mu\text{g/L}$ im Grundwasser gelöst, extreme Bor-Gehalte finden sich in den Schachtbrunnen, TW29 ($210\text{-}350 \mu\text{g/L}$) und den Proben TW19 und TW22 ($\sim 1000 \mu\text{g/L}$). Diese Proben zeigen ebenfalls ungewöhnlich hohe Gehalte u.a. an Vanadium, Chrom, Kobalt und Cadmium und werden bei der multivariaten Analyse ausgeschlossen.

VII.2.3. Arsen im Grundwasser

Sowohl während der Probenahme 2002 als auch 2003 wurden im Grundwasser der Trinkwasserbrunnen As-Konzentrationen bis etwa $800 \mu\text{g/L}$ (60 mM/L) gemessen. In 91% aller Grundwasserproben ($n=130$) wurden As-Gehalte $>10 \mu\text{g/L}$ (0.75 mM/L ; WHO-Richtwert) festgestellt, 72% der Proben lagen über dem in Indien gültigen Grenzwert von $50 \mu\text{g/L}$ (3.75 mM/L). Demnach ist das bearbeitete Gebiet in Kaliachak Block I von der As-Problematik im Grundwasser stark betroffen. Während der Probenahme haben Anwohner von Symptomen berichtet, die typisch sind für eine chronische Arsen-Vergiftung. Im Rahmen dieser Untersuchung gemachte Beobachtungen beschränkten sich auf vereinzelte Fälle mit Hautgewächsen und Läsionen und Überpigmentierungen der Haut an Füßen und Handflächen bei Kindern und älteren Erwachsenen (Abb. 24).



Abb. 24: Erste Symptome einer chronischen As-Vergiftung: Läsionen auf der Haut eines achtjährigen Jungen aus Jalalpur (Foto: März 2003, fw).

Die während beider Kampagnen gemessenen As-Gehalte sind in einem Histogramm zusammengefasst (Abb. 25). Dabei zeichnet sich eine rechtsschiefe, annähernd lognormale Verteilung ab. Darüber hinaus ist eine trimodale Verteilung ange-

deutet, möglicherweise eine Folge der geringen Anzahl von Proben mit As-Gehalten $>200 \mu\text{g/L}$ ($>15 \text{ mM/L}$).

Das dreiwertige Arsenit (As(III)) ist mit 76% (2002) und 86% (2003) die dominierende Arsen-Spezies im Grundwasser (Abb. 26). 90% aller Proben, einschließlich der Proben mit den höchsten As-Gehalten, zeigen ein As(III)/As_{tot} Verhältnis zwischen 0.6 und 1.0. Organische Arsen-Spezies (z.B. MMA, DMA) wurden

in dieser Studie nicht erfasst, da sie auf Grund früherer Untersuchungen des Grundwassers der Region als vernachlässigbar eingestuft wurden (Samanta et al., 1999, Shraim et al., 2002). Der hohe Anteil von Arsen(III) relativ zu Arsen(V) spricht für eine Mobilisierung des Arsens oder zumindest eine längere Verweildauer in Lösung unter einem reduzierenden Milieu. Dies gilt nicht für alle Proben aus dem Arbeitsgebiet: Neben den offenen Schachtbrunnen (DW15, DW18) dominiert in 8 Proben aus Bohrbrunnen

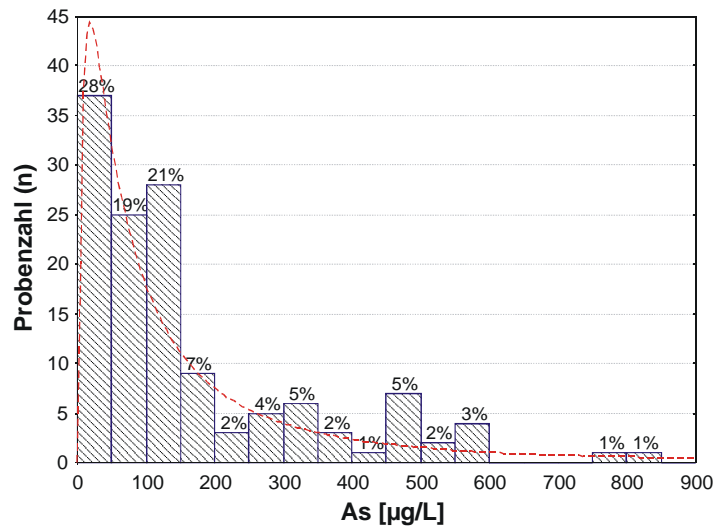


Abb. 25: Histogramm der As-Gehalte im Grundwasser während der Probenahmen 2002 und 2003 (n=130), mit lognormaler Anpassung.

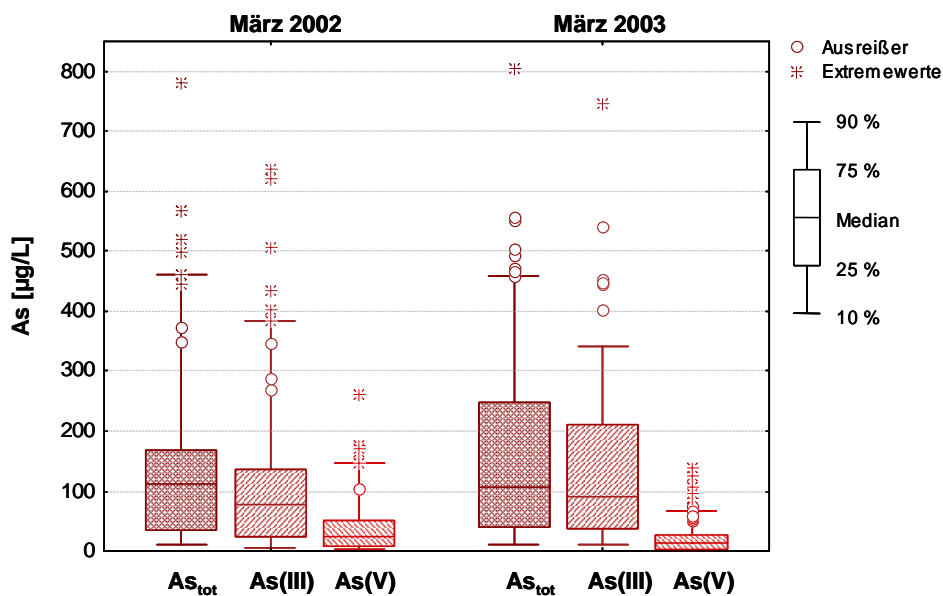


Abb. 26: Box-Whisker Diagramm stellt die Verteilung von As_{tot} und seiner anorganischen Spezies As(III) und As(V) im Grundwasser während der Probenahmen März 2002 (n=55) und März 2003 (n=71) dar.

die As(V)-Spezies ($As(III)/As(V) < 1$), davon haben vier Proben hohe As-Gehalte $> 100 \mu\text{g/L}$ ($> 7.5 \text{ mM/L}$; TW33, TW34, TW37, B38). Als mögliche Erklärung kommen wegen der langsamen Reaktionskinetik einer Oxidation von Arsen(III) durch Sauerstoff (Kap. II.1.1.) eher andere Elektronenakzeptoren wie etwa Nitrat oder Mn(IV)-Oxide in Frage. Die Nitrat-Gehalte waren in diesen Proben durchweg niedrig ($< 0.5 \text{ mg/L}$), doch zeigten die betreffenden Proben einen erhöhten Mn-Gehalt (0.75, 0.84, 0.95, 1.35 mg/L) gegenüber dem Medianwert für Mangan (0.7 mg/L). Dies kann als Hinweis für die As(III)-Oxidation durch Mn-Oxide gewertet werden, da bei diesem Prozess neben Arsen(V) Mangan(II) mobilisiert wird.

Insgesamt ist eine signifikante Tiefenabhängigkeit der Arsen-Konzentrationen im Grundwasser zu erkennen (Abb. 27a), die vorherige Arbeiten aus der DEB (Acharyya et al., 1999, BGS & DPHE 2001, van Geen et al., 2003c) bestätigt. Tiefenabhängige Beprobungen früherer Untersuchungen (McArthur et al., 2004) haben gezeigt, dass As-Gehalte im flachen Grundwasserleiter der DEB sogar innerhalb von zehner Zentimetern stark variieren können. Durch die in der DEB übliche Installation flacher Bohrbrunnen mit einer typischen Filterlänge von 12 Fuß ($\sim 3.7 \text{ m}$) repräsentieren Proben aus diesen Brunnen eine über die gesamte Filterlänge integrierte hydrochemische Zusammensetzung des Grundwassers. Pumpstationen mit einer Filtertiefe $> 60 \text{ m}$ sind in Kaliachak mit einem 36 Fuß ($\sim 11 \text{ m}$) langen Filterrohr ausgestattet.

As-Gehalte $> 50 \mu\text{g/L}$ ($> 3.75 \text{ mM/L}$) wurden generell ab einer Tiefe von 10 m u. GOK beobachtet, wobei die höchsten As-Konzentrationen zwischen 12 und 35 m u.

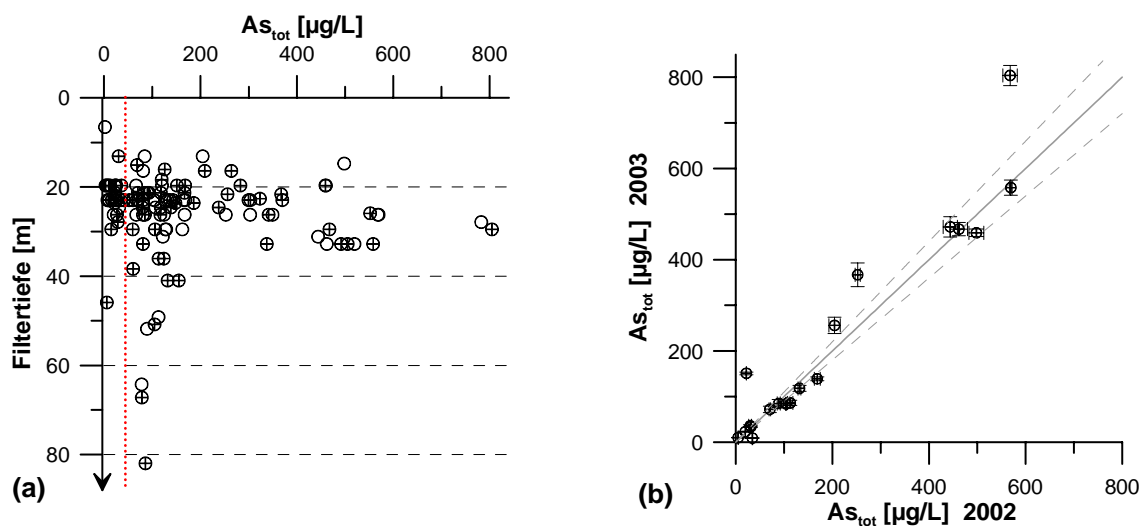


Abb. 27: (a) Tiefenverteilung von As_{tot} in den Probenahmestellen im März 2002 (offenes Kreissymbol) und 2003 (gekreuztes Kreissymbol). Die Punktlinie repräsentiert den lokalen Grenzwert $50 \mu\text{g/L}$. (b) Vergleichende Darstellung der As_{tot} -Gehalte im Grundwasser von Brunnen, die sowohl 2002 als auch 2003 beprobt wurden. Gestrichelte Linien markieren $\pm 5\%$ Abweichung von unveränderten As-Gehalten, Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung.

GOK auftreten. Auch wenn die geringe Anzahl von Proben aus größerer Tiefe (bis zu 85 m u. GOK) keine statistisch repräsentative Aussage für das Arbeitsgebiet zulässt, deuten die vorhandenen Daten auf relativ niedrige As-Gehalte im Grundwasser aus Tiefen >40 m unter GOK. Allerdings bleiben in vielen dieser tiefen Grundwasserproben die gemessenen As-Gehalte über dem in Indien und Bangladesh gültigen Grenzwert von 50 µg/L (3.75 mM/L). Im Wasser aus den beiden mit 7 bzw. 8 m Tiefe flach gegründeten Ziehbrunnen hingegen lagen die As-Gehalte unter 10 µg/L (0.75 mM/L).

Auf Grund abweichender Zugangsmöglichkeiten konnten 2003 die Probenahmestellen aus dem Vorjahr oft nicht angefahren werden. Nur 19 Brunnen wurden mit einem zeitlichen Abstand von 12 Monaten in beiden Geländearbeiten beprobt. Ein Vergleich dieser Daten zeigt im Wasser von 14 der 19 beprobten Brunnen stabile As-Gehalte mit $<\pm 5\%$ Abweichung. In den verbleibenden fünf Brunnen stiegen die in der zweiten Geländekampagne gemessenen As-Werte gegenüber dem Vorjahr deutlich an (Abb. 27b). Der A_{Stor} -Gehalt in einem dieser Brunnen (TW03 bzw. B52) stieg von 22 µg/L (1.65 mM/L) bis auf 151 µg/L (11.33 mM/L) an und überschritt damit erst in der Kampagne 2003 den gültigen Grenzwert.

In früheren Arbeiten (Fazal et al., 2001, van Geen et al., 2003c) führten statistische Analysen großer Datensätze zu der Annahme, dass zwischen dem Arsen-Gehalt und dem Alter der beprobten Brunnen eine leicht positive Korrelation existiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat eine Betrachtung von Brunnen mit einer Filtertiefe zwischen 12 und 35 u. GOK keine signifikante Korrelation zwischen dem Brunnenalter und dem As-Gehalt im geförderten Wasser gezeigt.

Die räumliche Verteilung der 2002 und 2003 beobachteten Arsen-Gehalte im Grundwasser ist in Abbildung 28 dargestellt. In weiten Teilen des Arbeitsgebietes überschreiten die As-Gehalte im Brunnenwasser deutlich den aktuell in Indien gültigen Grenzwert (50 µg/L bzw. 3.75 mM/L). Ausgedehnte nicht betroffene Gebiete liegen entlang und nördlich des National Highway NH 34. Südlich und östlich vom N.H.34 hingegen überschreiten die As-Gehalte im Grundwasser der beprobten Brunnen vielfach den lokalen Grenzwert, einschließlich einiger Gebiete, in denen Brunnen mit sehr hohen As-Gehalten (>200 µg/L bzw. 15 mM/L) konzentriert sind. An dieser Stelle sei noch einmal betont, dass die As-Konzentrationen im Brunnenwasser die über eine Filterlänge von 12 Fuß (~3.7 m) integrierten As-Gehalte im Grundwasser repräsentieren.

Einen besseren Überblick der räumlichen Verteilung von Arsen im Grundwasser liefert eine Interpolation (lineares Kriging) der während der Probenahme 2003 beobachteten As-Konzentrationen (Abb. 28b). Dabei sind nur Proben berücksichtigt, die

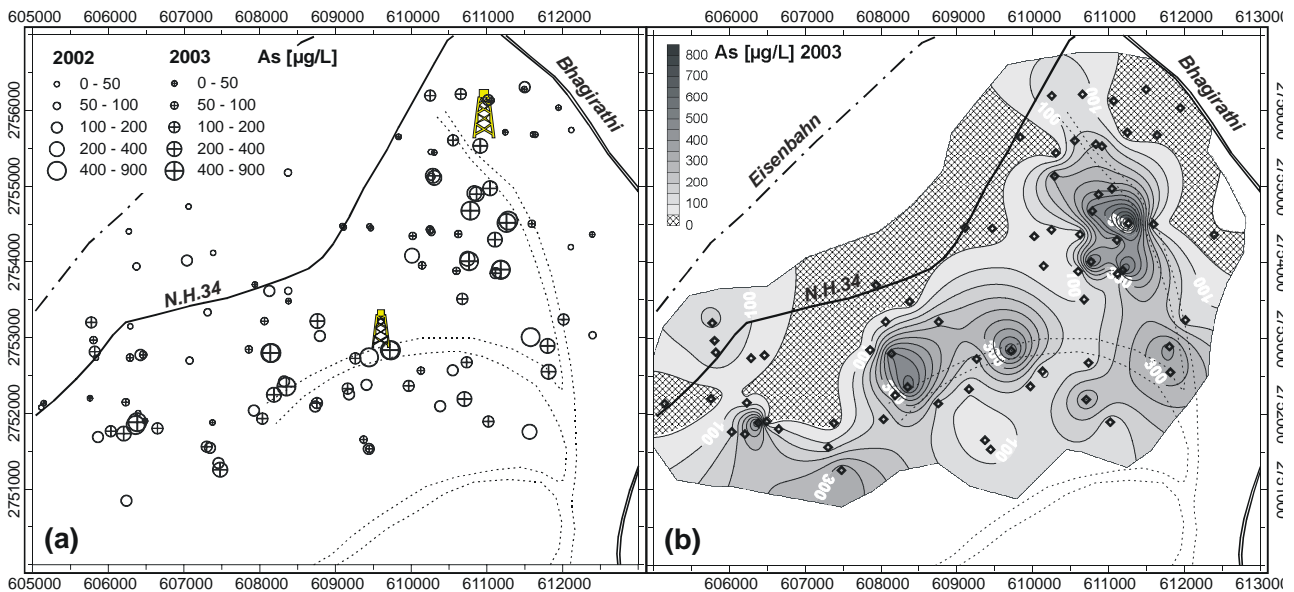


Abb. 28: Räumliche Verteilung der As_{tot} -Gehalte im oberflächennahen Grundwasser (UTM, WGS 84). (a) Klassifizierte Punktkarte der Probenahmestellen 2002 ($n=55$, offenes Symbol) und 2003 ($n=71$, gekreuztes Symbol) mit Lokation der Bohrungen 1 und 2. Symbolgrößen sind proportional zu den beobachteten As-Gehalten dargestellt. (b) Gleichenplan der 2003 beobachteten As-Verteilung (Interpolation mit linearem Kriging). Es sind nur Brunnen, die innerhalb des betroffenen Teufenbereichs verfiltert sind (12-35m) berücksichtigt. Gekreuzte Schraffur markiert Flächen $<50 \mu\text{g As/L}$.

aus dem betroffenen Teufenbereich 12-35 m u. GOK entnommen wurden. Die Interpolation ist nur sinnvoll, da die vorhandenen Bohrdaten auf einen homogenen und weitgehend ungestörten Aquifer bis zu einer Tiefe von mindestens 60 m vermuten lassen (Kap. VII.1.1.). Berücksichtigt man die Annahme eines homogenen Aquifers in diesem Teufenbereich im gesamten Arbeitsgebiet und den mittleren Probenabstand von etwa 400 Meter, kann ein Gleichenplan nur ein vereinfachtes Bild der realen Situation wiedergeben. So können etwa im geschlossen „unbelasteten“ Gebiet im NW (gekreuzte Flächenfüllung) lokal erhöhte As-Konzentrationen im Grundwasser nicht ausgeschlossen werden, dennoch ist diese Region den vorhandenen Daten zufolge als gering belastet einzustufen. Der Zweck von Abbildung 28b ist vielmehr die Veranschaulichung lokal begrenzter Gebiete mit sehr hohen As-Gehalten im Grundwasser, sogenannter „hot spots“.

Tatsächlich scheint die Lage der Brunnen mit den höchsten As-Gehalten bemerkenswert gut mit dem Verlauf ehemaliger Altarme rezenter Flusssysteme assoziiert zu sein. So liegt das 2003 am stärksten betroffene Gebiet im Osten der Ortschaft Mosimpur an dem N-S gerichteten Paläo-Altarm des Bhagirathi Flusses und folgt seinem Verlauf bis in den Südosten des Arbeitsgebietes (Abb. 28b). Darüber hinaus liegen zwei hoch „belastete“ Brunnen nördlich von Sayedpur-Makulpur und südlich von Jalalpur am nördlichen Rand des E-W gerichteten Paläo-Altarms. Da sein weiterer Verlauf im Westen schwer zu verfolgen ist, kann nicht sicher eine Beziehung des Paläo-Altarms zu den

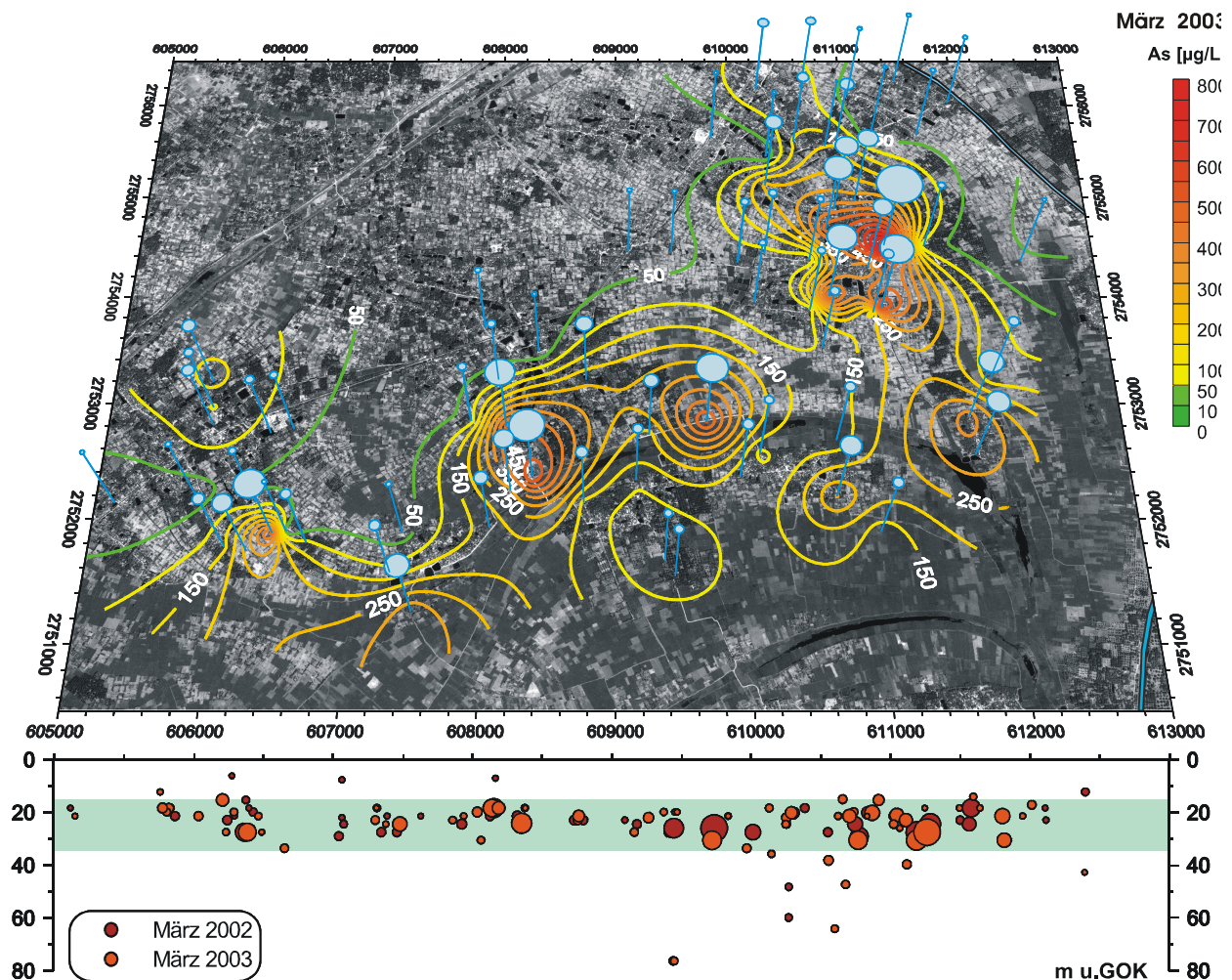


Abb. 29: Zusammenfassende Darstellung der räumlichen Verteilung von Arsen im Grundwasser von Kaliachak I (UTM, WGS 84). Die Symbolgröße repräsentiert relative As-Gehalte in den Probenahmestellen. Die Tiefenverteilung von Arsen als Funktion des Rechtswerts veranschaulicht die Ergebnisse beider Probenahmekampagnen. Hohe Konzentrationen treten zwischen 12-35 m auf. Zur besseren Übersicht sind in der Kartendarstellung nur Proben aus 2003 berücksichtigt, im Isolinenplot nur Proben aus dem betroffenen Tiefenbereich. Die As-Anomalien sind vorwiegend entlang der Paläoaltarme angeordnet. Im Satellitenbild sind diese als schmale E-W und N-S gerichtete dunkle Streifen zu erkennen.

hochbelasteten Brunnen im Südwesten hergestellt werden. Als Kombination der Abbildungen 26, 28a und 28b liefert Abbildung 29 eine zusammenfassende Darstellung der räumlichen As-Verteilung im Grundwasser. Hohe As-Gehalte treten im gesamten Arbeitsgebiet in einer Tiefe von 12 bis 35 m u. GOK auf. Die ausgeprägtesten As-Anomalien sind im wesentlichen entlang von vermuteten Paläoaltarmen angeordnet, die im Satellitenbild durch dunkle Streifen und langgestreckt angelegte Teiche angedeutet sind.

VII.2.4. Arsen im hydrochemischen Umfeld

VII.2.4.1 Redox-sensitive Wasserinhaltsstoffe

Wie in Kapitel III.3.1 zusammengefasst, ist **Eisen** für das aquatische Milieu ein wichtiges redox-sensitives Metall, das in seiner oxidierten Form (Fe(III)) kaum löslich ist und schnell als Oxihydroxid ausfällt. In beiden Geländekampagnen traten hohe Arsen-Gehalte im Grundwasser vielfach gemeinsam mit erhöhten Eisen-Gehalten auf (As, Fe: $r_{2002} = 0.64$; $r_{2003} = 0.65$), was in zahlreichen Untersuchungen als Argument für die Lösung von As-führenden Fe-Phasen gewertet wurde. Bei einer genaueren

Betrachtung der wenigen Proben mit niedrigem Fe-Gehalt < 2 mg/L wird deutlich, dass in diesen Wässern durchaus As-Gehalte > 100 $\mu\text{g/L}$ (> 7.5 mM/L) vorkommen können (Abb. 30). Auf der anderen Seite bedeuten sehr hohe Eisen-Gehalte nicht zwingend eine entsprechend hohe Anreicherung von Arsen. Demnach kann die Lösung As-führender Fe-Phasen im Aquifer als ein wichtiger, aber nicht als einziger für die Mobilisierung von Arsen verantwortlicher Prozess gewertet werden.

Mangan ist ein weiteres redox-sensitives Metall, das im Sediment authigene Mn-Oxihydroxide bilden kann. Daher sind in Abbildung 31 die in beiden Kampagnen

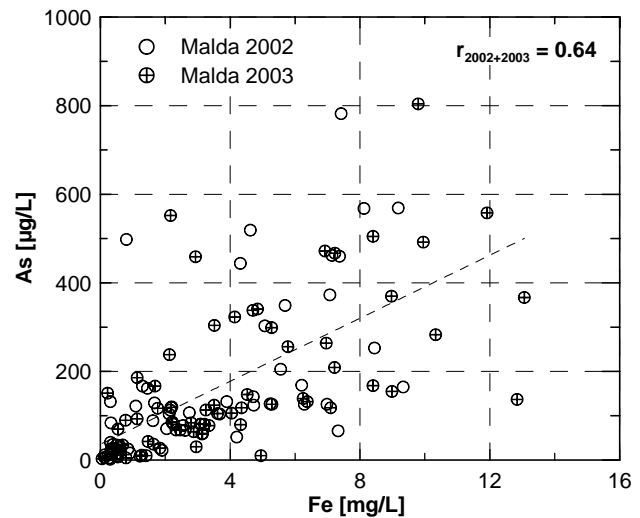


Abb. 30: As-Gehalte als Funktion der Fe-Gehalte im Grundwasser während der Kampagnen März 2002 und März 2003.

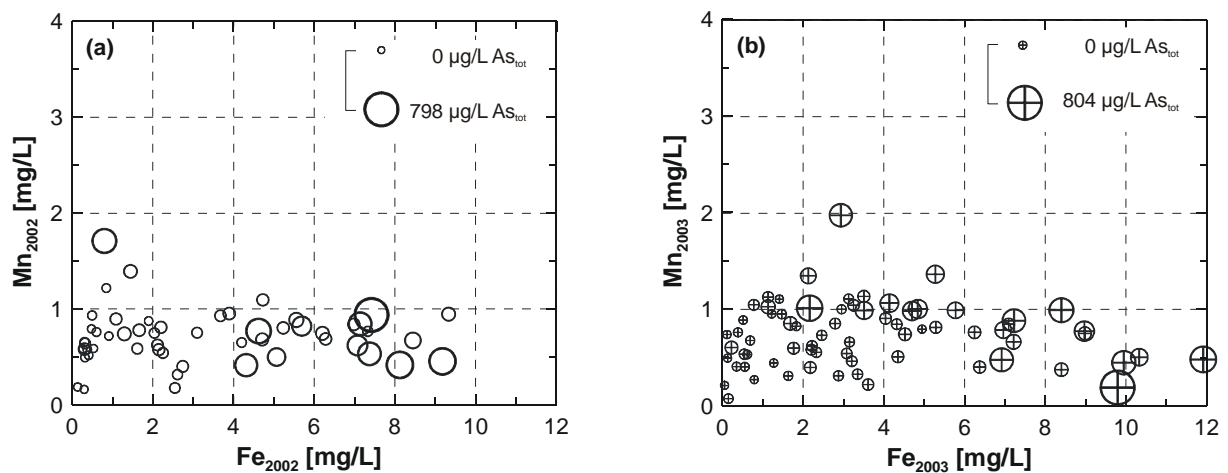


Abb. 31: Verteilung der Fe- und Mn-Konzentrationen in den Grundwasser-Proben von Bohrbrunnen während der Probenahme 2002 (a) $n=54$ und 2003 (b) $n=71$. Symbolgröße ist proportional zum As-Gehalt dargestellt.

ermittelten Mn-Gehalte der Grundwasserproben als Funktion der Fe-Gehalte aufgetragen. Während der beiden Kampagnen standen die Mn- und Fe-Gehalte im Grundwasser in keinem Zusammenhang ($\text{Fe, Mn: } r_{2002} = 0.03; r_{2003} = -0.04$). Mangan(IV) kann relativ zu Eisen(III) bei einem höheren Eh-Wert reduziert und dementsprechend mobilisiert werden (Kap. III.2.1). Das Fehlen von hohen Mn-Gehalten in Fe-reichem Grundwasser kann durch den Abtransport mit dem Grundwasserstrom begründet sein. Berücksichtigt man einen sehr langsamen Grundwasserstrom (Kap. IV.1.2), wäre auch die Präzipitation nicht-oxidischer Mn(II)-Phasen denkbar, wie etwa von MnCO_3 . Die Modellierung des Sättigungsindex (SI) unter Anwendung von PHREEQC ergab bei einem angenommenen $\text{Eh}=0$ für 94% aller Grundwasserproben einen positiven SI für Rhodochrosit und bestätigt damit die Tendenz von Mangan als Rhodochrosit auszufallen (Median $\text{SI}_{\text{rhod.}} = 0.73$).

Mit **Ammonium** (NH_4^+) wird hier ein weiteres Kation näher betrachtet. Erst nach Abschluss der Kampagne 2002 wurde es mittels Ionenchromatographie am IMG analysiert ($n=55$), in diesem Zeitraum ist eine Veränderung der NH_4^+ -Gehalte durch mikrobielle Aktivität durchaus möglich. Um die Vertrauenswürdigkeit der Werte zu verbessern, wurde 2003 ein Photometer für die NH_4^+ -Analyse an ausgewählten Proben

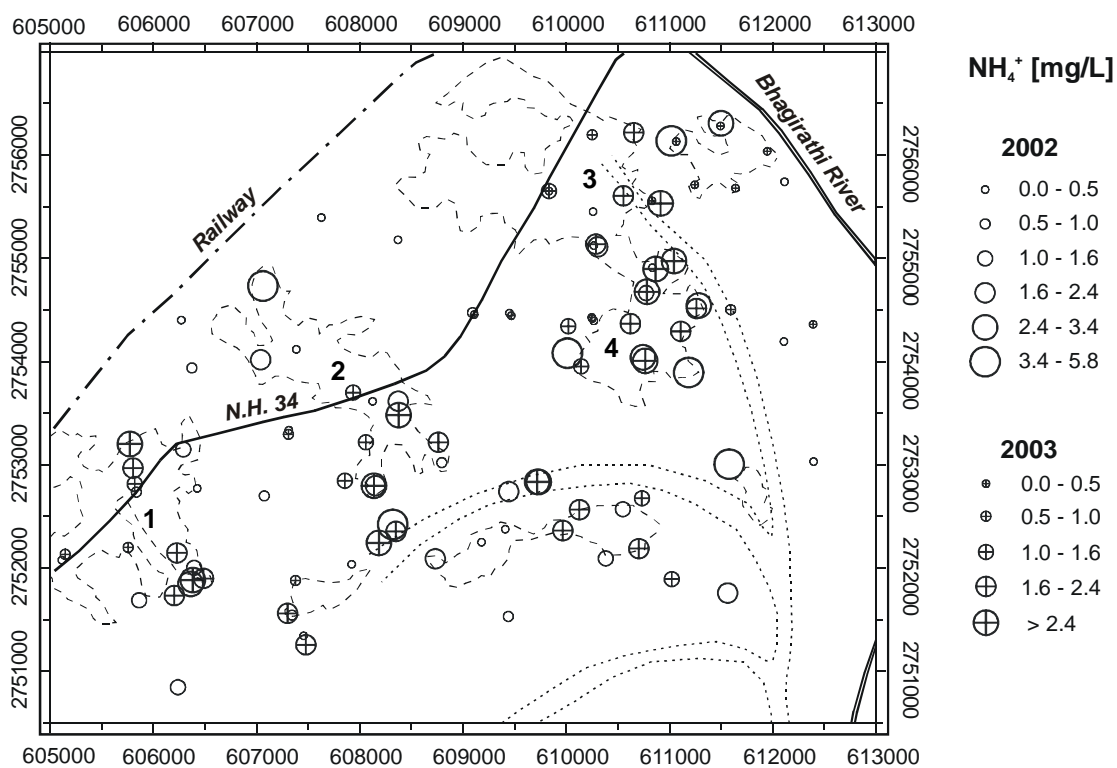


Abb. 32: Räumliche Verteilung der NH_4^+ -Konzentrationen im Grundwasser während der Probenahme 2002 ($n=55$) und 2003 ($n=54$). Palao-Altarme sind mit gepunkteten Linien, Siedlungen mit gestrichelten Linien gegenüber Agrarflächen abgegrenzt (1: Kashimnagar-Neugram, 2: Jalalpur, 3: Sujapur, 4: Mosimpur-Bamumgram); Koordinaten in Meter (UTM, WGS 84).

(n=54) vor Ort eingesetzt, mit dem Nachteil einer oberen Nachweisgrenze von 2.58 mg/L (s. Kap. VI.2.1). Trotz dieser Einschränkungen korreliert Ammonium gut mit Arsen ($r_{2002}=0.62$; $r_{2003}=0.72$). Hohe NH_4^+ -Gehalte wurden im Arbeitsgebiet häufiger in Siedlungsgebieten als in landwirtschaftlichen Flächen angetroffen (Abb. 32). Daher scheinen Düngemittel eine untergeordnete Rolle als N-Quelle im Aquifer zu spielen, möglicherweise wegen der raschen N-Aufnahme durch landwirtschaftliche Nutzpflanzen. Eine andere denkbare N-Quelle ist natürliches organisches Material (NOM), das fein im Aquifer-Sediment verteilt oder in einzelnen lithologischen Horizonten angereichert ist. Durch die mikrobielle Mineralisation organisch gebundenen Stickstoffs kann Ammonium freigesetzt werden (Harvey et al., 2002), entweder durch direkte Ammonifizierung (Bashkin 2002) oder durch den Umweg der Denitrifizierung von Nitrat zu Ammonium (Sigg & Stumm 1996). Demnach sind erhöhte gelöste NH_4^+ -Konzentrationen (>1 mg/L) im Arbeitsgebiet insbesondere auf die mikrobielle Mineralisation von NOM im Grundwasserleiter zurückzuführen. Darüber hinaus kann Ammonium durch den mikrobiellen Abbau nährstoffreicher Abwässern entstehen (Bashkin 2002). Mangels einer funktionierenden Kanalisation im Arbeitsgebiet filtrieren anthropogene Abwässer in einfachen Sickergruben teilweise unweit von Trinkwasserbrunnen in den Untergrund. Eine Verstärkung dieses Prozesses ist durch intensive Grundwasserförderung und undichte Brunnenbohrungen denkbar.

Die räumliche Gruppierung von Brunnen mit hohen NH_4^+ -Gehalten, etwa in dem Gebiet der Ortschaft Mosimpur-Bamumgram (Abb. 32) und entlang des E-W streichenden Paläo-Altarms, sind Hinweise einer relativ ausgedehnten und daher vermutlich geogenen N-Quelle. Im Gegensatz dazu kann bei punktförmigen NH_4^+ -Anreicherungen wie etwa im südlichen Kashimnagar-Neugram (TW33 bzw. B27) und in der Mitte von Jalalpur (TW14 bzw. B10) eher ein lokaler anthropogener Eintrag vermutet werden (Abb. 32). Leider erlaubte das im Jahr 2003 angewandte analytische Verfahren nicht, besonders hohe NH_4^+ -Gehalte (>2.58 mg/L) festzustellen. Jedoch stützen extreme Chlor-Gehalte (B27: 48 mg/L, B10: 101 mg/L; Cl-Median₂₀₀₃: 5.6 mg/L) in den beiden Brunnen mit As-Gehalten >400 µg/L die Annahme eines lokalen anthropogenen Einflusses in diesen beiden Brunnen. Möglicherweise liefert hier der Eintrag von Abwässern zusätzliche Nährstoffe und führt zu einer Beschleunigung der natürlichen mikrobiellen Aktivität im Aquifer.

Die Gehalte des im Grundwasser gelösten **Sulfats** schwanken stark und reichen von <1 mg/L bis zu 90 mg/L (Median: 5 mg/L). Die Genese der Sedimente in diesem Teil des Beckens von Bengalen schließt marine Ablagerungen als SO_4^{2-} -Quelle weitgehend aus. Um das Vorliegen mikrobieller Sulfat-Reduktion (Kap. III.2.1) zu verifizieren, wurde die

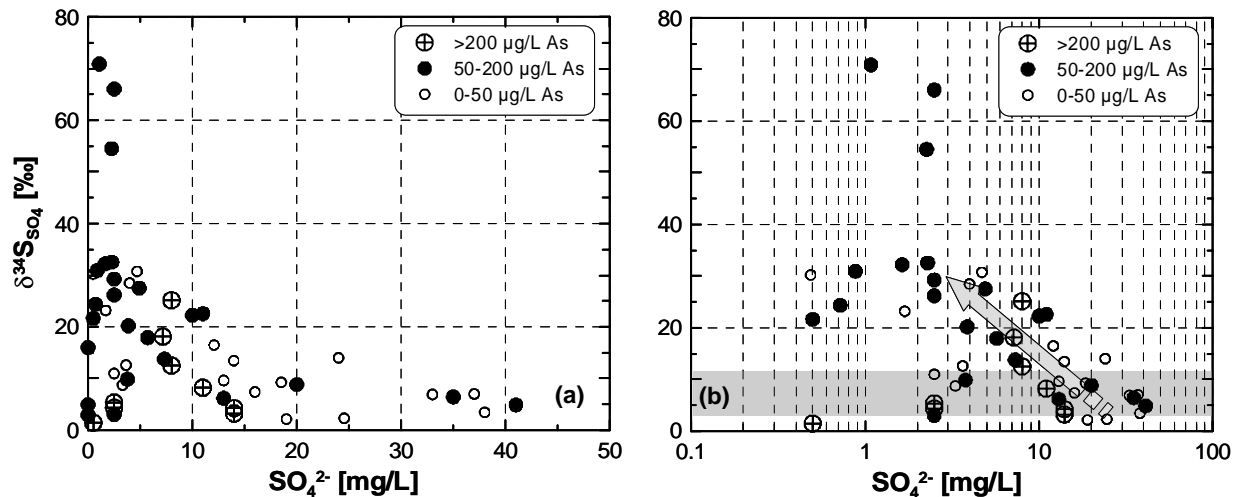


Abb. 33: $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte als Funktion der SO_4^{2-} -Konzentrationen ((a) linear, (b) halblogarithmisch skaliert) in Proben der Probenahmen 2002 ($n=29$) und 2003 ($n=25$). Symbole sind nach den As-Gehalten in „niedrige“ (0-50 $\mu\text{g/L}$), „mittlere“ (50-200 $\mu\text{g/L}$) und „hohe“ (>200 $\mu\text{g/L}$) As-Gehalte klassifiziert. Der Pfeil in der halblogarithmischen Darstellung deutet einen Trend der Sulfatreduktion an. Der Bereich bisher gemessener $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte im Monsun-Regenwasser und Flusswasser von Bengalen ist grau markiert (Jacks et al., 1994, Zheng et al., 2004).

isotopische Zusammensetzung des SO_4^{2-} -Schwefels in einer begrenzten Anzahl der Proben analysiert ($n_{2002}=29$, $n_{2003}=25$). Wegen des bevorzugten Verbrauchs an isotopisch leichterem SO_4^{2-} -Schwefel ($^{32}\text{SO}_4^{2-}$) durch sulfatreduzierende Bakterien wird residuales Sulfat in einem geschlossenen System zunehmend an ^{34}S angereichert.

Nach Abbildung 33 besteht kein direkter Zusammenhang zwischen $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werten und den As-Gehalten im Grundwasser. Erhöhte As-Konzentrationen (>50 $\mu\text{g/L}$ bzw. >3.75 mM/L) treten in Proben mit hohen als auch niedrigen $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werten auf. Auch Proben mit sehr hohen As-Gehalten (>200 $\mu\text{g/L}$ bzw. >15 mM/L) haben variierende $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werten (1.5-25 ‰), sie scheinen insgesamt jedoch mit relativ niedrigen SO_4^{2-} -Gehalten (<15 mg/L) verbunden zu sein (Abb. 33). Dieser Trend wird in sämtlichen Proben beider Kampagnen bestätigt, mit der Ausnahme von vier Proben aus drei Brunnen (B8, B18, B10 bzw. TW14). An diesen Brunnen lassen besonders hohe Chlorid und NH_4^+ -Gehalte auf einen lokalen anthropogenen Einfluss schließen, wie das am Beispiel von B10/TW14 bereits durch einen äußerlich schlechten Zustand des Brunnens angedeutet ist. Die Mehrzahl der Proben haben gegenüber der isotopischen Zusammensetzung des Schwefels im örtlichen Monsun-Regen (10 ‰) und Wasser des Ganges-Brahmaputra Fluss-Systems (~3-12 ‰; Jacks et al. 1994, Zheng et al. 2004; Abb. 33, rechts) erhöhte $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte. Diese Wässer sind die maßgeblichen Quellen für die Grundwasserneubildung, daher ist der Trend in Abbildung 33 ein Hinweis für die bakterielle Sulfatreduktion. Demnach sind in einigen Stellen des Aquifers stark reduzierende Bedingungen ($E_h \sim < -150$ mV) erreicht (Postgate 1984). Bemerkenswert ist

das Auftreten extrem hoher $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte (>50) in drei Proben, die ohne weitere Untersuchungen nicht zu erklären sind.

Der letzte detailliert behandelte Wasserinhaltsstoff ist das redox-sensitive **Uran**. Es kommt in natürlichen Wässern als Uran(IV) und Uran(VI) vor, wobei die oxidierte Form die löslichere ist (Langmuir 1997). Durch die hohe Alkalinität des Grundwassers im Arbeitsgebiet tritt gelöstes Uran vermutlich vorwiegend in Form von Uranyl-Karbonat-Komplexen auf (Langmuir 1997). Hohe As-Gehalte ($>100 \mu\text{g/L}$ bzw. $>7.5 \text{ mM/L}$) treten nur in Verbindung mit U-Gehalten $<3 \mu\text{g/L}$ auf (Abb. 34), insgesamt schließen sich erhöhte gelöste Gehalte dieser beiden Spurenelemente gegenseitig aus ($r_{\text{As,U}} = -0.63$). Dies ist ein weiteres stützendes Argument für die Mobilisation von Arsen unter reduzierenden Bedingungen.

VII.2.4.2 Detailbetrachtung Kashimnagar-Neugram

Im vorstehenden Abschnitt wurden verschiedene Hinweise für das Auftreten von erhöhten As-Konzentrationen unter einem reduzierenden Redox-Milieu im Grundwasser vorgestellt. Als Maß für die vorherrschenden Redox-Bedingungen wird üblicherweise der Eh bzw. pe-Wert verwandt. Eine direkte elektrochemische Bestimmung von Eh ist mit grundsätzlichen Schwierigkeiten behaftet, da z.B. die Voraussetzung eines thermodynamischen Gleichgewichts der teilnehmenden Redox-Paare sowohl im Grundwasserleiter als auch an der Messelektrode meist nicht erfüllt ist (Sigg 2000). Darüber hinaus verhinderten die Probenahmebedingungen, wie etwa das Fehlen einer Durchflusszelle, eine verlässliche Bestimmung des Eh-Wertes vor Ort.

Daher wird im Folgenden ein grafischer Ansatz zur Eingrenzung des vorherrschenden Redox-Milieus verfolgt. Dazu wird an Hand der Gegenüberstellung redox-sensitiver Wasserinhaltsstoffe wie Ammonium, Mangan(II), Eisen(II) und Sulfat in einem Radial-Diagramm zwischen den jeweils dominierenden Redox-Milieus unterschieden (Abb. 35). Die vier Achsen dieses Diagramms sind logarithmisch skaliert, da sich die Gehalte von Mangan ($<1 \text{ mg/L}$) bis hin zu Sulfat ($>10 \text{ mg/L}$) über drei Größenordnungen erstrecken können.

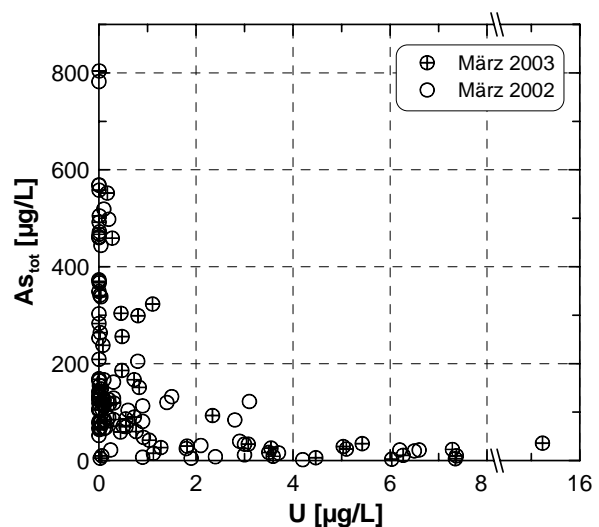


Abb. 34: As-Gehalte im Grundwasser als Funktion von gelöstem Uran ($\text{As,U: } r = -0,63$).

Das Produkt des für das jeweilige Redox-Milieu typischen Prozesses ist in Abbildung 35 mit einem Pfeil markiert, wie etwa Zunahme der Mn(II)-Konzentration durch Mn(IV)-Reduktion oder Abnahme des SO_4^{2-} -Gehalts durch Sulfatreduktion. Die verschiedenen Redox-Prozesse sind in Kapitel III.2.1 beschrieben. Eine Einschränkung ist, dass keine Informationen über Hintergrundwerte unter einem oxidischen Milieu vorhanden sind und daher die Ausgangswerte der vier Parameter nicht bekannt sind. Diese Methode zur Visualisierung verschiedener Redox-Milieus wird nun auf einen Ausschnitt im Südwesten des Arbeitsgebiets angewandt. Dieses Gebiet zeichnet sich durch eine relativ isolierte As-Anomalie aus und mit 10 Proben (2002 und 2003) auf etwa 1 km² existiert eine vergleichsweise hohe Informationsdichte (Abb. 36).

Ein Brunnen bei einem Wohnhaus in Neugram hat während der Probenahme 2002 Wasser mit sehr hohen As-Gehalten gefördert (TW33: 462 µg/L). Der Brunnen lag nur wenige Meter von einem kleinen und stark eutrophierten Teich entfernt, wie sie im Arbeitsgebiet häufig vorkommen (dunkle Flächen in Abb. 36). Die ansässige Familie berichtete, dass ihr Wasser wegen hoher Fe-Gehalte schwer verträglich sei, daher hätten sie den Brunnen von ehemals 40 Fuß auf 60 Fuß und nun auf 90 Fuß vertieft - ohne Erfolg. Bei der Probenahme ein Jahr später blieb der As-Gehalt mit 467 µg/L (35 mM/L) konstant (B27, vgl. Abb. 36). Charakteristisch waren in beiden Jahren die hohen Gehalte an Ammonium und Eisen (>2 mg/L bzw. >7 mg/L). Auch die übrigen Wasserinhaltsstoffe haben sich innerhalb von 12 Monaten kaum verändert, bis auf Sulfat (2002: n. n.; 2003: 8 mg/L). Dabei kann durch die späte SO_4^{2-} -Bestimmung nach der Probenahme 2002 ein mikrobieller SO_4^{2-} -Abbau vor der Analytik nicht ausgeschlossen werden. Insgesamt ist das Grundwasser dort sehr wahrscheinlich in einem Fe(III)-reduzierenden Milieu. Der $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 2003 liegt mit 12.3 ‰ an der oberen Grenze der Hintergrundwerte (Kap. VII.2.4.1; Jacks et al., 1994) und deutet möglicherweise auf eine einsetzende Sulfatreduktion an dieser Stelle des Aquifers hin. Ob eine Kontamination durch einsickerndes nährstoffreiches Teichwasser oder anthropogene Abwässer hier eine Rolle spielt, kann abschließend nicht belegt werden. Hohe Gehalte an Chlorid (>40 mg/L) liefern ein weiteres Indiz dazu.

Wie engräumig sich das Redox-Milieu im Aquifer ändern kann, zeigt der Vergleich der Probe B27 mit der Probe B28, die von einem nur 100 m entfernten Brunnen mit ebenfalls 90 Fuß Filtertiefe stammt. Mit 15 µg/L (1.1 mM/L) ist die As-Konzentration hier sehr niedrig und auch die übrigen Parameter sprechen für ein weniger reduzierendes Milieu (Abb. 36). Das Grundwasser aus den Brunnen im Südwesten dagegen zeigte einen ähnlichen Chemismus wie B27 und kann ebenfalls dem Fe(III)-reduzierenden Milieu zugeordnet werden. Die As-Gehalte sind mit >100 µg/L noch deutlich erhöht. Das von

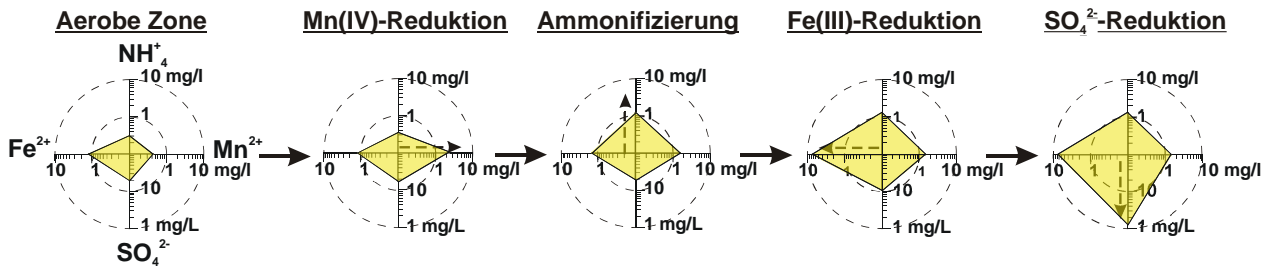


Abb. 35: Gelöste Mn^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} und SO_4^{2-} -Gehalte in einem logarithmisch skalierten Radialdiagramm. Die fünf Diagramme repräsentieren für das jeweilige Milieu eine idealisierte Zusammensetzung der vier Wasserinhaltsstoffe. Sulfat ist invers skaliert, damit die Flächengröße mit einem negativeren Redox-Milieu proportional ist.

TW46 geförderte Grundwasser scheint mit dem niedrigen SO_4^{2-} -Gehalt und $\delta^{34}S_{SO_4}$ -Wert von 21.6‰ durch Sulfatreduktion beeinflusst zu sein. An dieser Stelle ist eine Kopräzipitation von Arsen mit Fe-Sulfiden nicht auszuschließen, was zu einem As-Gehalt von „nur“ 126 $\mu g/L$ (9.5 mM/L) führt.

In Abbildung 36 sind die in den Probenahmestellen dominierenden Milieus in der Karte aufgetragen und zu drei Hauptzonen zusammengefasst. Es zeichnet sich eine Zonierung verschiedener Redox-Milieus ab, die offensichtlich in engem Zusammenhang mit den As-Gehalten im Grundwasser stehen. Sicherlich liegt ebenso eine vertikale

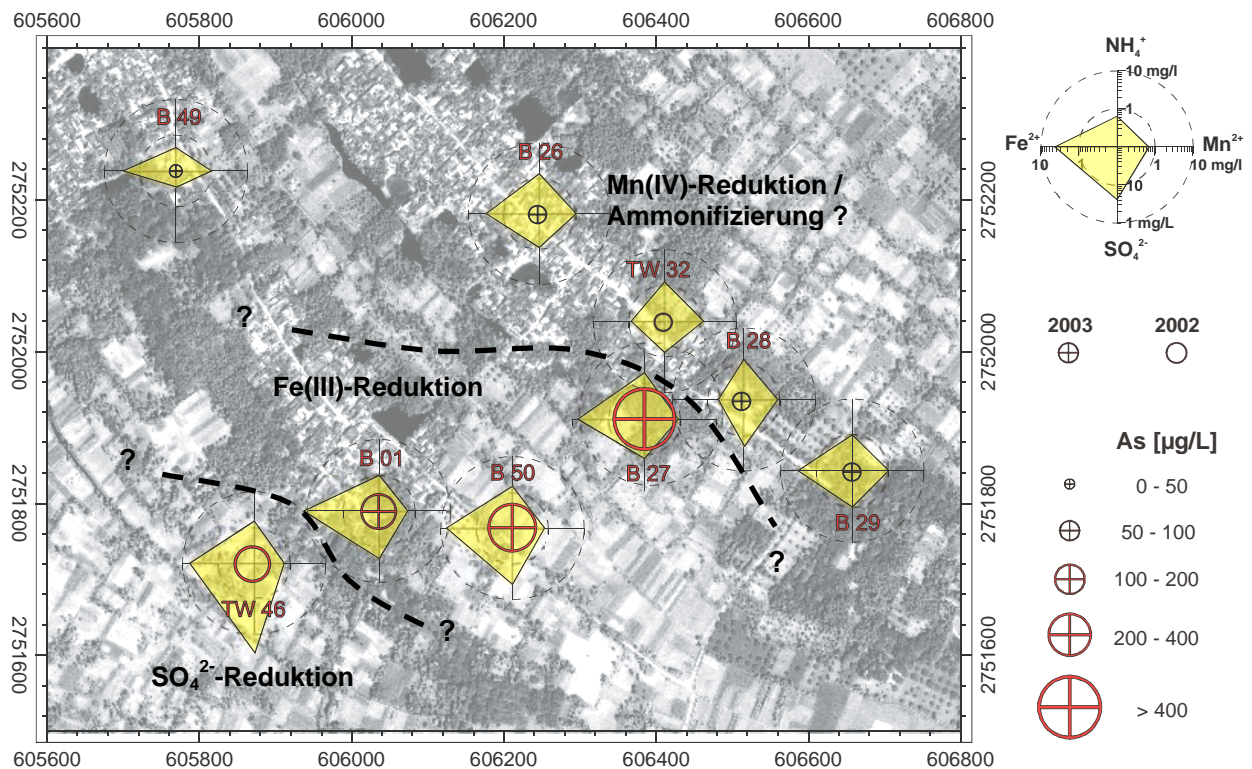


Abb. 36: Ausschnittsvergrößerung Kashimnagar-Neugram mit kategorisierten As-Gehalten in den Probenahmestellen (2002 bzw. 2003). Logarithmisch skalierte Radial-Diagramme stellen die Verteilung der redox-sensitiven Spezies Mn^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} und SO_4^{2-} in den Probenahmestellen dar. Auf Grund der dominierenden Redox-Prozesse können drei Redox-Zonen definiert werden. Anmerkung: B27 wurde 2002 als TW33 beprobt.

Redox-Zonierung vor, in der zweidimensionalen Darstellung ist diese jedoch nicht darstellbar.

Insgesamt ist also eine sowohl horizontal als auch vertikal engräumige Zonierung von Redoxmilieus zu erkennen, die von Mn(IV)-reduzierenden bis hin zu mindestens SO_4^{2-} -reduzierenden Bedingungen reicht. Das jeweilige Redox-Milieu prägt maßgeblich die hydrochemische Zusammensetzung und damit auch den As-Gehalt im Grundwasser. So ist die engräumig wechselnde Redox-Zonierung eine Ursache für die heterogene Verteilung von gelöstem Arsen im Aquifer.

VII.2.5. Anwendung multivariat-statistischer Verfahren

Die multivariat-statistische Betrachtung der physikochemischen Parameter und Wasserinhaltsstoffe setzt annähernd normal verteilte Werte voraus. Die in dieser Arbeit erhobenen Werte für Kalzium, Magnesium, Mangan, Strontium und Hydrogenkarbonat sind normalverteilt, hier genügt eine einfache z-Transformation, um die Werte zu standardisieren. Die überwiegenden Parameter hingegen zeigen eine rechtsschiefe Verteilung, so dass eine Transformation mit dem natürlichen Logarithmus notwendig ist.

Die Auswahl der geeigneten Parameter erfolgte an Hand der Korrelationsmatrix der transformierten Werte (Anh. 7). Demnach zeigten die Parameter Temperatur, pH-Wert, Lithium, Rubidium, Nitrat und Antimon niedrige Korrelationskoeffizienten zu den übrigen Variablen und wurden aus der weiteren Analyse ausgeschlossen. Ebenso wurden Zink und Kobalt ausgelassen, da diese Elemente sowohl siderophilen als auch chalkophilen Charakter haben und die Bildung von einer sinnvoll interpretierbaren Zahl von Faktoren in der Faktorenanalyse erschwert haben.

Durch Verlust von Teilproben während des Transports und abweichenden Probenahmestrategien während der beiden Geländekampagnen (s. Kap. VI.1.) liegt nicht für jede Probenahmestelle der komplette Parameterumfang vor. Deshalb wurde für die multivariat-statistische Analyse ein Ansatz in zwei Schritten verfolgt: zunächst wurde eine Faktorenanalyse an 20 ausgewählten Variablen durchgeführt, die für 118 Proben vollständig vorliegen. Die Bedeutung der ermittelten Faktoren für die As-Problematik wurde anschließend unter Anwendung der Diskriminanzanalyse geprüft. In einer zweiten Faktorenanalyse wurden vier weitere Parameter (NH_4^+ , SO_4^{2-} , $\delta^{34}\text{S}$, Pb) berücksichtigt, wodurch in der Analyse nur 44 Fälle einbezogen werden konnten.

In die erste Faktorenanalyse gingen 118 Fälle und 20 Variablen ein. In ihr konnten die Variablen auf vier neue unabhängige Variablen (=Faktoren) reduziert werden. 70 % der Gesamtvarianz aller betrachteten Variablen kann durch diese vier Faktoren erklärt

werden. Die Relevanz der einzelnen Variablen für den jeweiligen Faktor ist durch die Faktorladung ausgedrückt (Abb. 37), wobei ± 1 für eine maximale und 0 für eine minimale Erklärung der Varianz der Variable durch den entsprechenden Faktor steht. Die Kommunalitäten geben an, in welchem Umfang die Varianz einer Variable durch alle Faktoren erklärt wird. Die Variablen deren Varianz nur zu $\leq 54\%$ erklärt werden, sind Chlor, Mangan, Molybdän und Vanadium (Abb. 37). Die vier Faktoren lassen sich wie folgt interpretieren:

- Faktor 1 - Hauptlösungsinhalt:** Viele der in diesem Faktor enthaltenen Anionen und Kationen dominieren den Lösungsinhalt des beprobten Grundwassers, was auch durch die hohe Ladung der elektrischen Leitfähigkeit in diesem Faktor zum Ausdruck kommt. Die wichtigsten Parameter sind hier die Ionen Kalzium, Magnesium und Hydrogencarbonat, so dass die Lösung von $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$ vermutlich der maßgebliche Prozess für den Lösungsinhalt des Grundwassers ist. Dazu passt die hohe Faktorladung von Strontium und untergeordnet Mangan (Abb. 37), deren Ionenradius dem Kalzium bzw. Magnesium ähneln und sie daher in der Kristallstruktur von Kalzit/Dolomit diese Elemente substituieren können (Krauskopf & Bird 1995). Auch das Auftreten von Mangan im Grundwasser scheint zum Teil an die Lösung bzw. Fällung von Karbonaten gebunden zu sein. Bei HCO_3^- -reichen Wässern bildet ein Teil des gelösten Mangans einen Mn-HCO_3^- -Komplex, was bei HCO_3^- -Gehalten um 1000 mg/L die Hälfte des gelösten Mangans

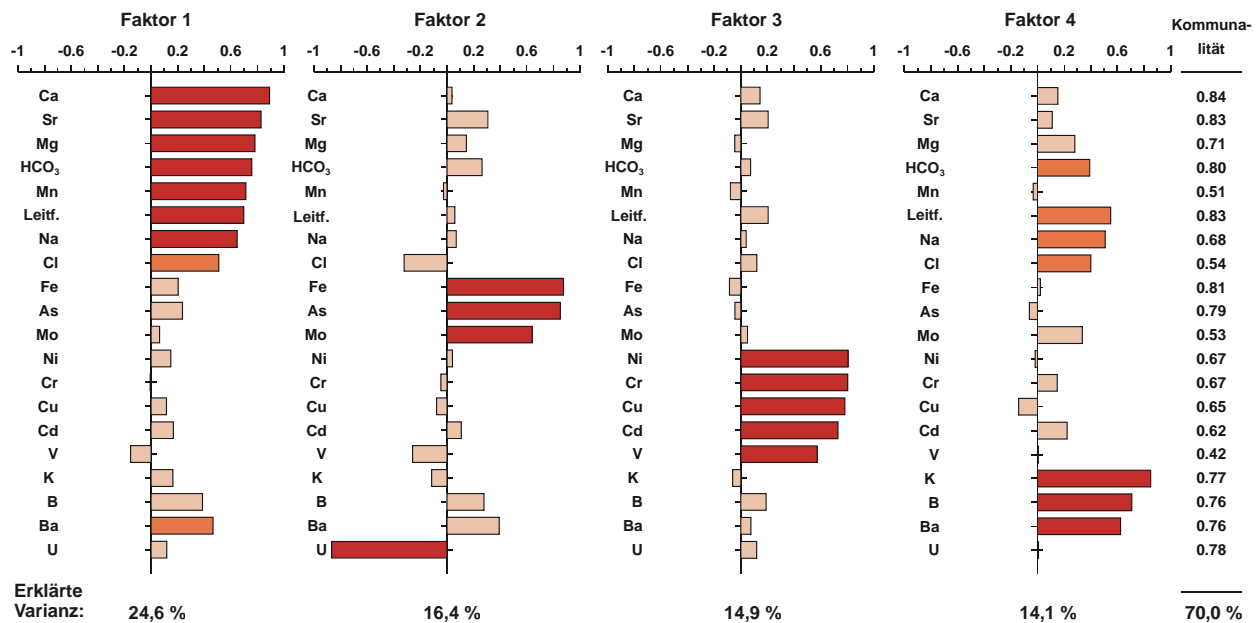


Abb. 37: Zusammenfassung der Faktorenanalyse I für 118 Fälle: Faktorladungen von 20 hydrochemischen Variablen in vier unabhängigen Faktoren. Die Farbintensität unterscheidet zwischen Variablen mit hoher (0.6-1), mäßiger (0.4-0.6) und schwacher (<0.4) Bedeutung. Darstellungsart verändert nach Berner (1993).

ausmachen kann (Mattheß 1990). So kann gelöstes Mangan teilweise durch die Bildung von Karbonat-Komplexen stabilisiert werden. Weitere wichtige Hauptionen in diesem Faktor sind Natrium und Chlor. Da marine Ablagerungen weitgehend auszuschließen sind, wird Natrium im Aquifer vorwiegend durch Verwitterung von Albit und Na-reichen Plagioklasen freigesetzt. Als sehr mobiles Element wird Chlor durch Sorption und Präzipitation kaum zurückgehalten. Sein Beitrag zu diesem Faktor kann auf Evaporations- bzw. Verdünnungseffekte beruhen, die neben Chlor auch die weiteren Hauptanionen und -kationen anreichern. Darüber hinaus ist auch Barium mit einer noch nennenswerten Faktorladung >0.4 in dem Faktor 1 vertreten. Da Schwerspat in den Sedimenten nicht gefunden wurde, wird Barium eher durch Verwitterung von Silikaten, insbesondere von Feldspäten freigesetzt. Insgesamt erklärt dieser Faktor 25% der Gesamtvarianz aller einbezogenen Variablen.

- **Faktor 2 – (Fe-)Reduktion:** Dieser Faktor liefert eine gute Übersicht über das hydrochemische Umfeld, an das generell hohe As-Konzentrationen gebunden sind. Neben Arsen ist als wichtigste Variable hier Eisen zu nennen, untergeordnet auch Molybdän und mit stark negativer Faktorladung Uran. Wie bereits erläutert, liefert die negative Korrelation zu Uran einen weiteren Hinweis für die As-Mobilisation unter reduzierenden Bedingungen (Kap. VII.2.4.1). Das negative Redox-Potential führt zu einer mikrobiell katalysierten Reduktion von in Fe-Oxiden und -Oxihydroxiden gebundenem Eisen(III) zum besser löslichen Eisen(II). Molybdän ist zwar im aquatischen Milieu grundsätzlich unter oxidischen Bedingungen mobil, aber es kopräzipitiert mit Fe- und Mn-Oxihydroxiden (DVWK 1998). Bei Reduktion kann Molybdän gemeinsam mit dem ebenfalls an Eisenhydroxide gebundenen Arsen in Lösung gehen. Als weitere Variable zur Charakterisierung des Faktors 2 eignet sich die Entnahmetiefe (Abb. 38). Während die meisten relativ flachen Proben in ihren Faktorwerten stark streuen, zeigen die Werte der tiefen Brunnen (>100 Fuß) einen signifikanten abnehmenden Trend mit zunehmender Tiefe. Demnach treten dort die Randbedingungen für die Fe(III)-Reduktion graduell zurück, was als Hinweis für eine vertikale Redox-Zonierung verstanden werden kann.
- **Faktor 3 – Wechselwirkung mit Schichtsilikaten:** In diesem Faktor treten sowohl chalkophile (Cu, Cd, Ni) als auch lithophile (Cr, V) Elemente auf. Als Trägerphase dieser Elemente kommen fein verteilte Tonminerale wie Smekтите (Montmorillonit) und Illit in Frage, die an geladenen Bindungsplätzen hohe Konzentrationen an Spurenelementen wie Vanadium, Nickel, Kobalt, Chrom,

Kupfer und Blei haben können (Siegel 2002). Die große Varianz der Faktorwerte in oberflächennahen Proben (Abb. 38) ist vermutlich mit verschiedenen lithologischen Rahmenbedingungen zu erklären. Mit zunehmender Tiefe ist das Grundwasser länger der Wechselwirkung mit dem Sediment ausgesetzt, so dass die an Schichtsilikaten gebundenen Spurenelemente sich im Porenwasser anreichern können. Dies äußert sich in dem zunehmenden Trend der Faktorwerte in Proben aus größerer Tiefe des Aquifers (Abb. 38). Die meisten der Spurenelemente in Faktor 3 könnten auch an Sulfiden oder Fe- und Mn-Oxihydroxiden gebunden sein (Mattheß 1990, DVWK 1998). Da sowohl Eisen als auch Mangan in diesem Faktor mit sehr schwach negativer Ladung vertreten ist, ist es aber unwahrscheinlich, dass dieser Faktor eine Wechselwirkung des Grundwassers mit Fe-führenden Mineralen darstellt. Auch eine Mobilisierung dieser Elemente durch Oxidation von Eisensulfiden (z.B. Pyrit) ist schwer zu begründen, da Eisen und Sulfat (vgl. Faktorenanalyse II., Abb. 40) in diesem Faktor fehlen. Ferner könnten insbesondere Vanadium, Nickel und Kupfer (Krauskopf & Bird 1995, Siegel 2002) auch an organischem Material (NOM) gebunden sein. Doch sind im Faktor 3 auch die im Rahmen des anaeroben Abbaus von NOM verbundenen Reduktionsprodukte (Mn(II), Fe(II), NH_4^+ , SO_4^{2-} ; vgl. Abb. 37, Abb. 40) nur sehr schwach vertreten. Daher beschreiben die den Faktor 3 dominierenden Variablen insgesamt die Wechselwirkung des Porenwassers mit Schichtsilikaten.

- **Faktor 4 – Verwitterung K-Silikate:** Dieser Faktor steht für Prozesse, die zwar im Vergleich zu Elementen des Faktors 1 für den Hauptlösungsinhalt des Grundwassers eine untergeordnete Rolle spielen, dennoch tragen sie im bedeutenden Maß zur Leitfähigkeit des Grundwassers bei. Neben der Leitfähigkeit gehen hier vor allem Kalium, Bor und Barium ein, untergeordnet auch Natrium und Chlor. Kalium wird vermutlich durch die Verwitterung der im Aquifer verbreiteten K-führenden Silikate mobilisiert, insbesondere Kalifeldspäte (Orthoklas, Mikroklin), Glimmer (Muskovit, Biotit) und Tonminerale (Illit). Barium hat in diesem Faktor eine höhere Ladung als in Faktor 1, da es auf Grund seiner nahezu identischen Atomgröße Kalium in K-Feldspäten oder Glimmern gut ersetzen kann (Krauskopf & Bird 1995) und bei Verwitterung gemeinsam mit Kalium mobilisiert wird. Darüber hinaus ist bei den hohen K-Gehalten des Grundwassers durch Kationenaustausch eine Mobilisation von Barium aus Tonmineralen denkbar. Das Element Bor ist in klastischen Sedimenten hauptsächlich in Glimmermineralen gebunden (Bashkin 2002). Da ein vulkanischer Einfluss und Lösung von evaporitischen Gesteinen unwahrscheinlich ist, ist die hohe Faktorladung für Bor

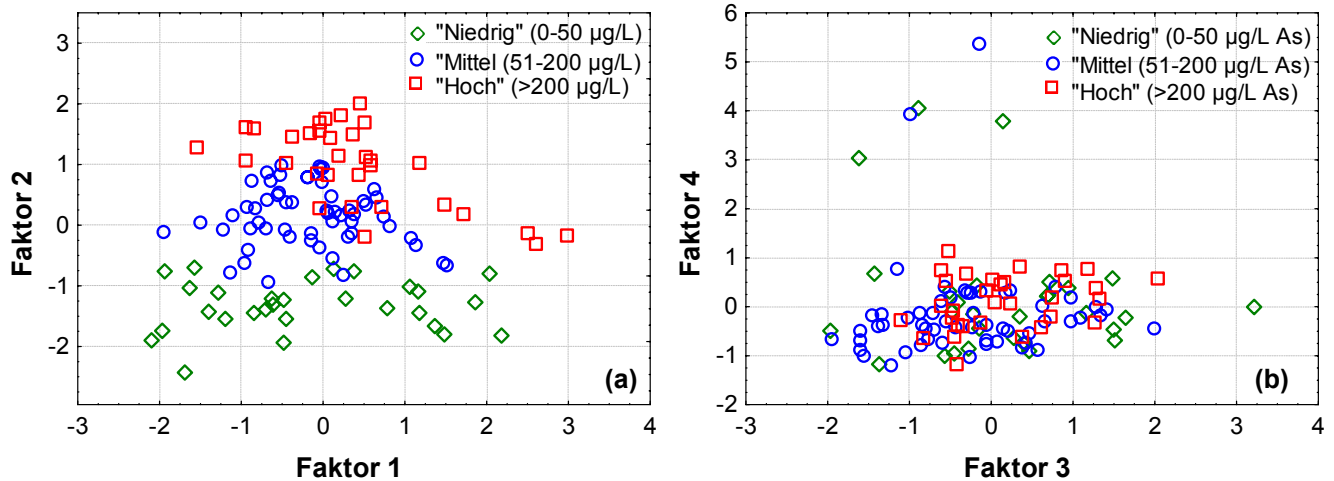


Abb. 38: Faktorwerte der vier Faktoren paarweise für 118 Probenahmestellen aufgetragen. Nur Faktor 2 (a) trennt die Proben an Hand der drei As-Gehalte, dargestellt in den Kategorien „Niedrig“ (Raute: 0-50 µg/L), „Mittel“ (Kreis: 51-200 µg/L) und „Hoch“ (Quadrat: >200 µg/L).

insbesondere auf den Beitrag der Glimmer-Verwitterung zurückzuführen. Allerdings ist Bor auch ein Indikator für eine anthropogene Grundwasser-Verunreinigung (Mattheß 1990), da es zur Herstellung von Wasch- und Düngemitteln eingesetzt wird (DVWK 1998).

Die Faktorenanalyse liefert neben den Faktorladungen für jeden der 118 Fälle jeweils vier Faktorwerte. Die Einteilung der Proben nach ihren As-Gehalten in drei Kategorien (niedrig/ mittel/ hoch) und die Darstellung ihrer Faktorwerte in Streudiagramme ermöglicht Aussagen über die Bedeutung der vier Faktoren hinsichtlich der As-Problematik (Abb. 39). Faktor 2 ist demnach der einzige Faktor, mit dem eine gute Trennung der drei Gruppen möglich ist. Lediglich die Bereiche mit „mittlerer“ und

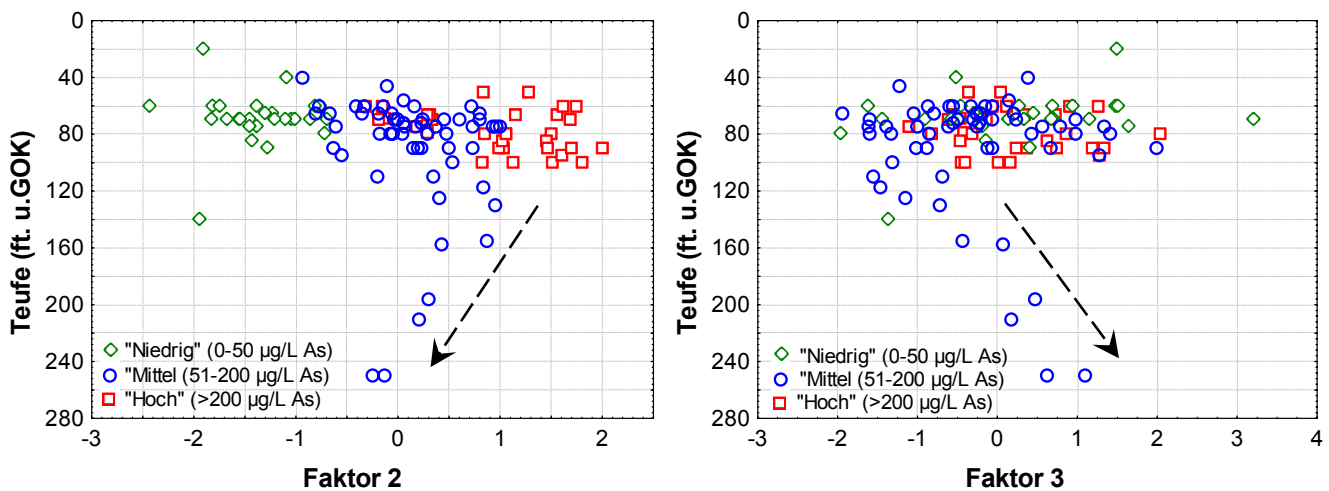


Abb. 39: Teufenabhängige Darstellung der Faktorwerte für die Faktoren 2 und 3 (Faktorenanalyse 1). Aus größerer Teufe (>100 Fuß ~ 35 m) entnommen Proben zeigen in ihren Faktorwerten einen deutlichen tiefenabhängigen Trend.

„hoher“ As-Konzentration überschneiden sich teilweise (Abb. 39a). Darüber hinaus ist die Verteilung der Faktorwerte für Faktor 4 auffällig (Abb. 39b). Die meisten Faktorwerte des Faktors 4 für die einzelnen Probenahmestellen streuen zwischen -1 und $+1$, hier trägt vermutlich die Wechselwirkung des Grundwassers mit Verwitterungsprodukten von Feldspäten bzw. mit Tonmineralen zum Grundwasserchemismus bei. Fünf Probenahmestellen (TW42, TW43, TW51; B5, B37) mit niedrigen bis mittleren As-Gehalten haben hingegen Faktorwerte >3 , demnach sind die Variablen des Faktors 4 dort besonders stark ausgeprägt. Ob die hohen Kalium, Barium und Bor-Gehalte dort auf anthropogene Kontamination zurückzuführen sind, kann mit den vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden; erhöhte Chlorid-Gehalte sind nur ein weiteres Indiz.

Eine Einschätzung der Signifikanz der Faktoren für die Trennung der Proben nach ihren As-Gehalten liefert auch die Diskriminanzanalyse. Hierzu wurden die vier Faktoren verwendet, die sich auf 118 Proben (=Fälle) stützen. Dazu wurde eine gruppierende Variable erstellt, die die Wasserproben nach ihren As-Konzentrationen als „Niedrig“ ($0-50 \mu\text{g/L}$ bzw. $0-3.75 \text{ mM/L}$), „Mittel“ ($51-200 \mu\text{g/L}$ bzw. $3.76-15 \text{ mM/L}$) und „Hoch“ ($>200 \mu\text{g/L}$ bzw. $>15 \text{ mM/L}$) einstuft. Die Diskriminanzanalyse versucht dieselbe Einteilung zu reproduzieren, allerdings auf Grund der Faktorenwerte der vier unabhängigen Faktoren. In Tabelle 7 sind die beobachteten Gruppen und die durch die Diskriminanzanalyse prognostizierten Klassen miteinander verglichen. 83 % aller Fälle wurden korrekt eingestuft, was für die Möglichkeit einer signifikanten Trennung der Proben nach ihrem As-Gehalt an Hand der vier Faktoren spricht. Während die Diskriminanzanalyse die Proben in den „niedrigen“ und „mittleren“ As-Kategorien sehr gut voneinander trennt, wurden knapp ein Drittel aller Proben der Kategorie „hoch“ ($>200 \mu\text{g/L}$ As bzw. $>15 \text{ mM/L}$) in die mittlere Kategorie eingestuft. Die vier Faktoren eignen sich also gut zur Trennung von niedrigen und mittleren As-Konzentrationen, Einschätzungen besonders hoher As-Gehalte sind anhand der vorliegenden Variablen jedoch weniger sicher vorzunehmen.

Tab. 7: Klassifikationsmatrix: Vergleich von beobachteten mit prognostizierten As-Klassen (Low: $0-50 \mu\text{g/L}$; Med: $51-200 \mu\text{g/L}$; High: $>200 \mu\text{g/L}$) in 118 Probenahmestellen.

Beobachtete Gruppe	Prognostizierte Klasse			
	korrekt (%)	Niedrig p=.25	Mittel p=.49	Hoch p=.26
Low	93,3	27	2	0
Med	86,0	4	49	4
High	68,8	0	10	22
Gesamt	83,0	31	61	26

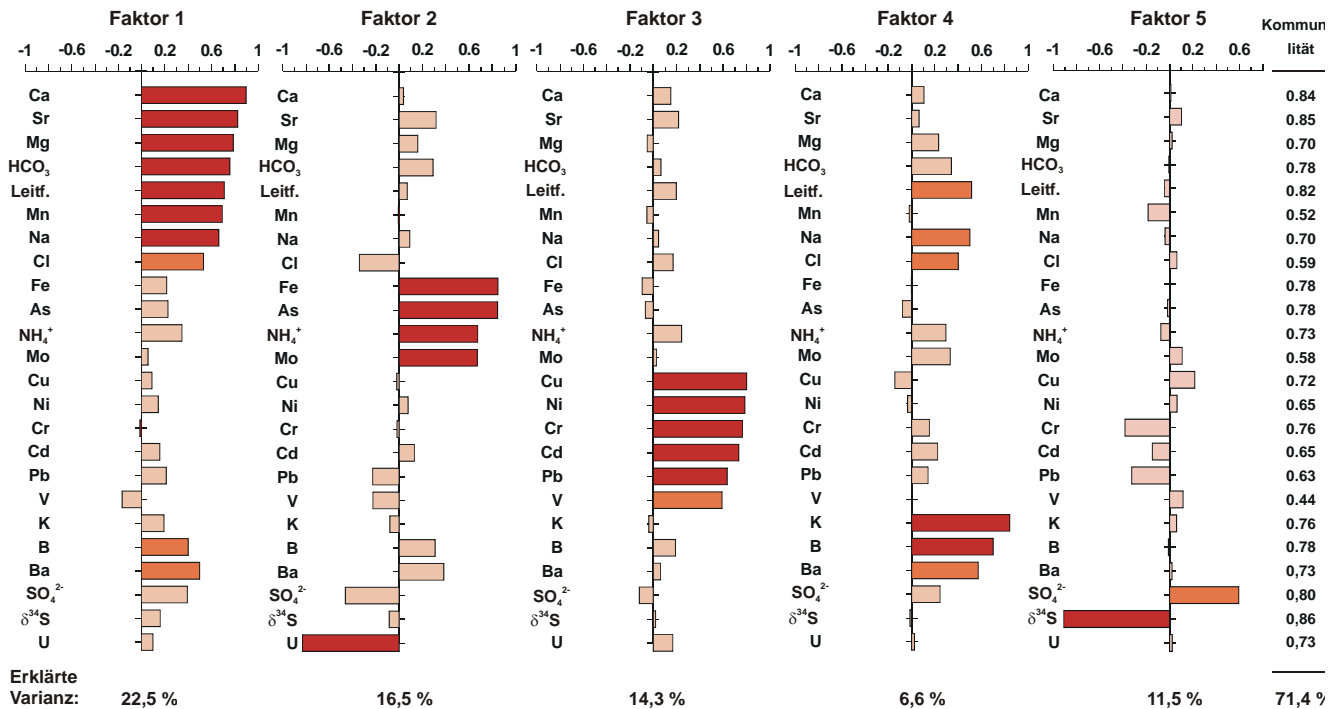


Abb. 40: Zusammenfassung der Faktorenanalyse II für 44 Fälle: Faktorladungen von 24 hydrochemischen Variablen in fünf unabhängigen Faktoren. Die Farbintensität unterscheidet zwischen Variablen mit hoher (0.6-1), mäßiger (0.4-0.6) und schwacher (<0.4) Bedeutung.

In einer zweiten Faktorenanalyse wurden vier weitere Parameter (NH₄⁺, SO₄²⁻, δ³⁴S und Pb) hinzugefügt. Es sind zum Teil wichtige redox-sensitive Parameter, die jedoch nur für eine begrenzte Anzahl von Fällen vorliegen. Daher können in dieser Analyse nur 44 Fälle berücksichtigt werden. Die fünf Faktoren dieser Faktorenanalyse erklären 71,4 % der Gesamtvarianz aller 24 Variablen (Abb. 40). Insgesamt bleiben die vier Faktoren aus der ersten Faktorenanalyse erhalten, darüber hinaus wurde ein fünfter Faktor gebildet:

- **Faktor 5 – Sulfatreduktion:** Mit Sulfat und der isotopischen Zusammensetzung des Schwefels (δ³⁴S) sind zwei neue Variablen in diesem Faktor dominierend. Sie korrelieren negativ miteinander, was eindeutig für die bakterielle Sulfatreduktion spricht (vgl. Kap. III.2.1). Das dabei entstehende H₂S führt in Anwesenheit von gelöstem Eisen zur Ausfällung von Eisensulfiden, deren Existenz im Aquifer-Sediment nachgewiesen wurde (Abb. 15). Dieser Prozess scheint für die Fixierung von gelösten chalkophilen Spurenelementen wie Kupfer, Cadmium oder Blei eine untergeordnete Rolle gespielt zu haben. Diese Elemente sind vielmehr in Faktor 3 vertreten, so dass deren Präsenz im Grundwasser eher durch die Wechselwirkung mit den verbreiteten Tonmineralen kontrolliert wird.

Neben dem fünften Faktor ist in dieser Analyse Ammonium als bedeutender Bestandteil des Faktors 2 hinzugekommen, der das hydrochemische Umfeld der Variable Arsen beschreibt. Die Bedeutung des Ammonium in diesem Faktor wird in zweifacher Hinsicht interpretiert. Zum einen als ein Produkt der mikrobiellen Mineralisation von organisch gebundenem Stickstoff (Bashkin 2002) und zum anderen als ein Indikator für ein anoxisches Milieu (<250 meV bei pH7), bei der Ammonium stabil ist und Nitrat zu Ammonium reduziert werden kann (Sigg & Stumm 1996).

In dieser Faktorenanalyse wurde zu Gunsten der Variable $\delta^{34}\text{S}$ auf den Parameter Phosphat verzichtet. Obwohl 48 PO_4^{3-} -Messungen vorliegen, wären für alle Parameter nur noch insgesamt 22 Fälle vorhanden, wodurch die Signifikanz der Analyse in Frage gestellt würde. Phosphat kann auf Grund seiner chemischen Ähnlichkeit bei der Mobilisation von Arsen eine Rolle spielen (Kap. III.3.2.4). Mit bis zu 5 mg/L erreicht Phosphat im Grundwasser lokal relativ hohe gelöste Gehalte. Bei der bivariaten Betrachtung zeigt Phosphat bereits einen recht guten Zusammenhang mit Arsen und Eisen ($r_{\text{As,PO}_4} = 0.61$; $r_{\text{Fe,PO}_4} = 0.75$). Diese Elemente sind auch im „Arsen-Faktor“ stark vertreten, doch besteht eine bessere positive Korrelation zwischen Phosphat und diesem Faktor 2 ($r_{\text{PO}_4,\text{F2}} = 0.88$; s. Abb. 41). Die Affinität des Phosphors gegenüber sekundären Eisenphasen hat sich bereits bei Untersuchungen des Sedimentmaterials angedeutet (Kapitel VII.1.1.1.). Die sehr gute Korrelation mit dem Faktor 2 deutet auf die Mobilisation von einem wesentlichen Teil des gelösten Phosphats durch reduktive Fe(III)-Lösung hin. Daneben sind aber auch weitere P-Quellen denkbar, wie etwa die mikrobielle Mineralisation von organisch gebundenem Phosphor (Bashkin 2002). Phosphat ist im Vergleich zu Arsen etwa eine Größenordnung höher im Grundwasser konzentriert und steht dabei in Konkurrenz zu noch gebundenem Arsen(III) und

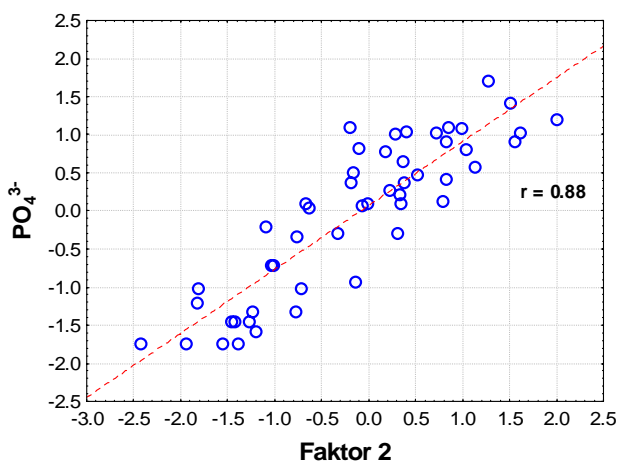


Abb. 41: PO_4^{3-} (ln-norm.) als Funktion der Faktorwerte für Faktor 2 (n=48, Probenahme 2003).

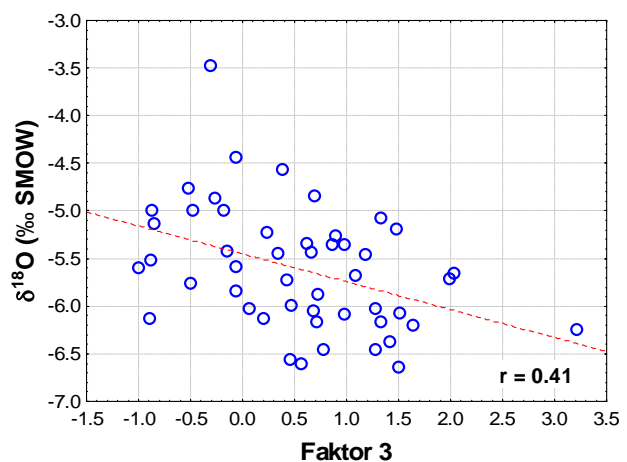


Abb. 42: $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ (‰SMOW) als Funktion der Faktorwerte für Faktor 3 (n=49, Probenahme 2002).

Arsen(V) (Jain & Loeppert 2000). Mit den übrigen Faktoren steht Phosphat in keinem Zusammenhang ($r_{\text{PO}_4, \text{F1}} = -0.02$, $r_{\text{PO}_4, \text{F3}} = -0.12$, $r_{\text{PO}_4, \text{F4}} = -0.15$).

Abschließend wird die isotopische Zusammensetzung des Sauerstoffs ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) mit den Faktorwerten der ersten Faktorenanalyse in Beziehung gesetzt. Meist repräsentieren oberflächennahe Grundwässer die isotopische Zusammensetzung des Wasserstoffs und Sauerstoffs im örtlichen Niederschlag (Criss 1999). Im Grundwasser der DEB liegen die $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte nach einem Bericht der Internationalen Atomenergiebehörde (Aggarwal et al., 2000) auf der globalen Niederschlagsgeraden (MWL, meteoric water line). Wie in Kapitel VII.2.1. diskutiert, wurde in der Korrelationsanalyse bisher kein nennenswerter Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werten und anderen Parametern gefunden. Die Gegenüberstellung mit den Faktorwerten der vier unabhängigen Faktoren aus der ersten Faktorenanalyse ergab nur bei Faktor 3 eine mäßig gute negative Korrelation (Abb. 42; $r_{\text{d}^{18}\text{O}, \text{F3}} = 0.41$; $r_{\text{d}^{18}\text{O}, \text{F1}} = 0.19$, $r_{\text{d}^{18}\text{O}, \text{F2}} = 0.25$, $r_{\text{d}^{18}\text{O}, \text{F4}} = 0.06$). Daher ist möglicherweise der isotopische Austausch von Sauerstoff mit Tonmineralen für die Varianz der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Grundwasser mitverantwortlich.

VIII. Diskussion der Ergebnisse

VIII.1. As-führende Phasen im Aquifer

In einigen Arbeiten wurde spekuliert, dass die Ursache hoher As-Konzentrationen im Grundwasser der Delta-Ebene von Bengalen in den hohen As-Gehalten einiger Gesteine im Anstrom der betroffenen Gebiete zu suchen ist (Gosh & De 1995, Acharyya et al., 1999). Dagegen spricht, dass mit Ganges, Meghna und Brahmaputra drei Flusssysteme mit unterschiedlichen Einzugsgebieten von der Problematik betroffen sind. Die durchschnittlichen As-Gehalte der betroffenen Grundwasserleiter liegen vielmehr unter den weltweit für Flussablagerungen bekannten Konzentrationen (BGS & DPHE 2001, Smedley & Kinniburgh 2002).

Die As-Gehalte des im Arbeitsgebiet untersuchten Grundwasserleiters liegen mit einem Mittelwert von 2.2 mg/kg im Rahmen der durchschnittlichen Konzentration alluvialer Sande in Bangladesh (BGS & DPHE 2001). Mit zunehmender Teufe haben die As-Gehalte einen generell abnehmenden Trend. Da das Sedimentalter mit der Teufe zunimmt, waren die Sedimente im tieferen Teil des Aquifers über längere Zeit dem Porenwasseraustausch und allmählichen Ausspülen von Arsen (und anderen mobilen Elementen) ausgesetzt.

Insgesamt ist für die Freisetzung von Arsen weniger der absolute As-Gehalt der Sedimente als vielmehr die mineralogische Speziation des Arsen entscheidend. Oxidische Fe-, Al- oder Mn-Phasen mit einem hohen As-Gehalt konnten mit den in dieser Arbeit angewandten hochauflösenden Methoden (MS, REM, μ -RFA) nicht direkt identifiziert werden. Dies ist zumindest zum Teil eine Folge der sehr kleinen Größe von Fe-Oxidhydroxid Partikeln, die einen Durchmesser von nur 50 nm haben können (BGS & DPHE 2001). Die Charakterisierung dieser Phasen und deren Rolle für den As-Zyklus im Grundwasserleiter wird daher vorwiegend durch Auswertung der Ergebnisse der sequentiellen Extraktion vorgenommen. Dabei zeigte sich, dass das im Sediment gebundene Arsen in den Proben unterschiedlicher Teufe und Lithologie zu ähnlichen Anteilen in den Fraktionen verteilt ist.

Adsorbiertes Arsen

Über 20% bis hin zu einem Drittel des gesamten As-Gehalts ist im untersuchten Sediment durch Physi- oder Chemisorption gebunden (MgCl_2 - und PO_4^{3-} -extrahierbare Fraktion). Neben einer möglichen Umverteilung (Ostergren et al., 1999) sind die nicht

nachweisbaren As-Gehalte in der $MgCl_2$ -Fraktion vermutlich in der Bindungsform von Arsen an die Sorbenten begründet. Sowohl die Arsensäure als auch die arsenige Säure bilden durch Ligandenaustausch mit OH-Gruppen an den Oberflächen von Metalloxiden innersphärische Oberflächenkomplexe (Dzombak & Morel 1990, Foster 2003, Stollenwerk 2003). Diese spezifische Bindungsform, auch Chemisorption genannt, ist relativ stark im Vergleich zur Physisorption, bei der elektrostatische Kräfte zu unspezifischen Bindungen (außersphärische Komplexe) führen. Spezifisch gebundenes Arsen ist bei einem neutralen pH-Wert insbesondere durch konkurrierende Anionen wie Phosphat, Hydrogenkarbonat oder Silikat austauschbar (Jain & Loeppert 2000, Appelo et al., 2002). Auch an Tonmineralen wie Illit und Kaolinit wurde die spezifische Bindung von Arsen nachgewiesen (Manning & Goldberg 1996, Manning & Goldberg 1997), an Smektit hingegen Physisorption beider anorganischen As-Spezies (Foster 2003). In den untersuchten Sandproben sollten Tonminerale auf Grund ihrer kleineren Oberfläche ($<30 \text{ m}^2/\text{g}$) als Sorbenten von geringerer Bedeutung sein als Al- oder Fe-Oxihydroxide ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$).

Die hohen As-Gehalte in der „austauschbaren“ Fraktion sind konsistent mit Ergebnissen anderer Arbeiten, wonach die Sorptionskapazität eines oberflächennahen Aquifers in Bangladesh bei hohen gelösten As-Konzentrationen weitgehend erschöpft war (Harvey et al., 2002, Swartz et al., 2004). Die wichtigsten Sorbenten im Aquifer sind insbesondere Oxihydroxide des Eisens, Aluminiums, Mangans und der Tonminerale. Amorphe Oxihydroxide des Eisens und Aluminiums sind strukturell ähnlich und haben mit einer spezifischen Oberfläche von oft $>100 \text{ m}^2/\text{g}$ eine hohe Sorptionskapazität und zeigen sowohl für As(III) als auch für As(V) ähnliche pH-abhängige Sorptionsisothermen auf (Stollenwerk 2003). Bei besser kristallisierten (Fe,Al,Mn)-Oxiden nimmt die Sorptionskapazität bedingt durch die kleinere spezifische Mineraloberfläche stark ab. Während unter sauren pH-Bedingungen As(V) gegenüber As(III) eine stärkere Affinität zu den Bindungsplätzen an Oberflächen von Fe-Oxihydroxiden hat, wird As(III) bei einem $\text{pH} > 7$ bevorzugt gebunden (Pierce & Moore 1982, Jain & Loeppert 2000, Dixit & Hering 2003). Goethit und Magnetit haben eine ähnlich hohe Sorptionskapazität für As(III) (Dixit & Hering 2003). Auf Grund ihres niedrigen isoelektrischen Punktes haben Mn-Oxide/Oxihydroxide bei den im Grundwasser üblichen pH-Werten eine negative Oberflächenladung. Arsensäure ($H_2AsO_4^-$) kann diese elektrische Barriere nur schwer überwinden. Für die unter den gegebenen pH-Bedingungen neutral geladene arsenige Säure hingegen ist es energetisch leichter, Bindungen mit den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von z.B. Birnessit einzugehen (Oscarson et al., 1983). Neben der Sorption von Arsen(III) findet ein Elektronenaustausch bzw. die Oxidation von Arsen(III) zu

Arsen(V) und die Reduktion von Mangan(IV) zu Mangan(II) statt. Dies führt zur Freisetzung von Arsen(V) und Mangan(II), wobei letzteres zum Teil wieder readsorbiert wird (Nesbitt et al., 1998, Manning et al., 2002, Manning et al., 2003). Das gemeinsame Auftreten erhöhter As(V)- und Mn(II)-Gehalten in vereinzelt Grundwasserproben bestätigt diesen Prozess im Arbeitsgebiet.

Arsen in oxidischen Phasen

Makroskopisch lässt sich das Aquifer-Material auf Grund der Färbung unterscheiden in oberflächennahe braune Sedimente (bis wenige m u. GOK), die mit zunehmender Tiefe eine graue Färbung annehmen. Diese Beobachtung spricht für eine Zunahme von reduzierten Fe(II)-Phasen oder Mischvalenz-Phasen, wie dem schwarzen Magnetit (Fe_3O_4), gegenüber den von bräunlichen Fe(III)-Oxiden dominierten oberflächennahen Sedimenten.

20-30% des Arsens wurde mit der HCl-Fraktion eluiert. Dieser Extraktionsschritt zielt vorwiegend auf den Aufschluss von Karbonaten, Mn-Oxihydroxiden, hoch amorphe Fe-Oxihydroxide und Säure-Volatile-Sulfide (AVS) ab (Keon et al., 2001). Aus Bangladesh sind selbst bei hohen gelösten As-Gehalten im oberflächennahen Grundwasserleiter Spuren ($<0.1 \mu\text{mol/g}$) von AVS bekannt (Harvey et al., 2002, Swartz et al., 2004). Unter den nicht vermeidbaren aeroben Bedingungen der Probenahme und –lagerung kann eine teilweise Oxidation von AVS nicht ausgeschlossen werden. Bei der Reaktion von As-führenden AVS mit Salzsäure entsteht H_2S und ein relativ schwacher As-Chlor-Komplex, der unter dem niedrigen pH-Wert zur Fällung von As-Sulfiden wie etwa Auripigment führt (Wilkin & Ford 2002). Somit sollte das als AVS gebundene Arsen im wesentlichen erst mit der Fraktion VII erfasst werden. Phasen wie Mn-Oxihydroxid oder Rhodochrosit führen möglicherweise Arsen, jedoch spielen diese Phasen auf Grund des niedrigen Mn-Gehalts der Fraktion III für den As-Zyklus quantitativ eine nur untergeordnete Rolle. Die hohen Al-Gehalte der HCl-Fraktion sind Hinweise für die Lösung von amorphen Al-Oxihydroxiden. Während die Chemisorption von Arsen an amorphen und kristallinen Al-Oxihydroxiden beobachtet wurde, konnte eine Kopräzipitation von Arsen mit diesen Phasen bisher noch nicht sicher nachgewiesen werden (Foster 2003). An Al-Oxihydroxiden adsorbiertes Arsen hingegen sollte in der sequentiellen Extraktion bereits in der PO_4^{3-} -Fraktion weitgehend ausgetauscht sein. Auf Grund des hohen Fe-Gehalts der HCl-Fraktion, ist der Großteil des Arsens auf leicht lösliche Fe-Phasen zurückzuführen. Dafür kommen insbesondere hoch amorphe Fe-Oxihydroxide in Frage (Keon et al., 2001), aber auch Fe(II)-Phasen wie Siderit und Mischvalenzphasen wie authigener Magnetit (Swartz et al., 2004).

Höher geordnete Fe-Oxihydroxide wurden mit der Oxalat-Fraktion aufgeschlossen. Es handelt sich dabei um weniger amorphe Fe-Oxihydroxide mit geringen Mengen an Goethit (α -FeOOH) und Lepidokrokit (γ -FeOOH) (Schwertmann et al., 1982), in deren Gitter 10-20 % des gesamten Arsens eingebaut sind. Auch frisch gebildete authigene Silikate wie etwa Tonminerale können von Oxalat geringfügig angegriffen werden (Borggaard 1988) worauf der Al-Gehalt in dieser Fraktion zurückzuführen ist. Andere Extraktionsversuche an Sedimenten der DEB haben ergeben, dass graue (reduzierte) Sedimente einen höheren Anteil an oxalat-extrahierbarem Arsen und Eisen enthalten als braune (oxische oder weniger stark reduzierte) Sedimente (BGS & DPHE 2001). Swartz et al. (2004) haben in der oxalat-extrahierbaren Fe-Fraktion einen beträchtlichen Anteil an Fe(II) festgestellt. Dies kann als Indiz für die Lösung von Fe(II)-Phasen wie Siderit oder Mischvalenzphasen wie authigenem Magnetit gewertet werden, da Oxalat Eisen aus dem Oberflächengitter unter Bildung eines Ligandenkomplexes löst, ohne dabei die Oxidationszahl zu ändern (Sigg & Stumm 1996). Die DCB-Fraktion erfasst als residuale reduzierbare Fraktion vor allem kristalline Fe-Oxide wie Goethit, Hämatit oder primären Magnetit, die rund 15 % des gesamten Arsens enthalten.

Arsen in Fe-Silikaten

Untersuchungen mit der μ -Synchrotron RF Analyse bestätigen eine diffuse Verteilung von Arsen auch im μ m-Maßstab. In den untersuchten Probenpräparaten wurden höchste As-Gehalte von einigen 10er ppm nur in wenigen Stellen gemessen. Fe-führende Silikate wie Biotit und Chlorit erscheinen als wichtige As-Träger im Aquifer-Sediment. Dabei muss berücksichtigt werden, dass der in der μ -RFA eingesetzte Synchrotron-Strahl mit einem Durchmesser um 10 μ m nicht oberflächensensitiv ist. Daher ist bei dieser Methode möglicherweise von einem Maskierungs-Effekt von feinkörnigen Mineralphasen auszugehen, die auf Oberflächen von quantitativ bedeutenden Fe-Silikaten haften. Dennoch sind die in den verschiedenen Proben übereinstimmenden Ergebnisse ein Hinweis auf die Bedeutung verwitterungsanfälliger Fe-Silikate wie Biotit und Chlorit als primäre As-Quelle. Deren Zersetzung führt zur Bildung von Al-, Fe-Oxihydroxiden und sekundären Tonmineralen wie Fe-reicher Vermikulit und Smektit (Banfield & Murakami 1998, Nanzyo et al., 1999, Murakami et al., 2003, Murakami et al., 2004), die die Mobilität von Arsen und anderen Spurenelementen (z.B. Nickel, Chrom, Zink) im Grundwasserraum beeinflussen. Nach den Ergebnissen der sequentiellen Extraktion scheinen nur 10-15% des Arsens in silikatischen Phasen vorzuliegen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass authigene, sekundäre Schichtsilikate möglicherweise bereits in vorherigen Schritten aufgeschlossen sind, was durch den hohen Al-Gehalt der Oxalat- und DCB-Fraktionen angedeutet ist. Insgesamt ist die unterschiedliche Verteilung von

Arsen und Eisen in den verschiedenen Fraktionen ein Grund, weswegen die Fe- und As-Gehalte in siliziklastischen Sedimenten nicht zwingend miteinander korrelieren.

Arsen in Sulfiden

Mehrere bengalische Autoren berichteten von As-führendem Pyrit und Arsenopyrit in den Aquifer-Sedimenten West-Bengalens und deuteten diese als Quelle der hohen As-Konzentrationen im Grundwasser (Mallick & Rajagopal 1996, Das et al., 1996, Chowdhury et al., 1999, Fazal et al., 2001). Demnach soll eine regionale Absenkung des Grundwasserspiegels, hervorgerufen durch die extensive Grundwasserförderung, zur Oxidation des Pyrits und damit zur Freisetzung des sulfidisch gebundenen Arsens führen. Allerdings wird unter den gegebenen hydraulischen und hydrogeologischen Bedingungen in der DEB eine signifikante Absenkung des Grundwasserspiegels durch landwirtschaftliche Nutzung des Grundwassers noch kontrovers diskutiert (Harvey et al., 2002, Harvey et al., 2003, Aggarwal et al., 2003, van Geen et al., 2003b). Auch in der vorliegenden Arbeit wurde framboidaler Pyrit mit signifikanten As-Gehalten nachgewiesen. Die Präsenz von AVS (Swartz et al., 2004) und Pyrit ist eher ein Hinweis auf stabile stark reduzierende Bedingungen im Aquifer, unter der Sulfat-Reduktion und Fe(II)S-Präzipitation einsetzen kann. Da Arsen mit Fe(II)-Sulfiden kopräzipitieren kann, stellen diese Phasen im anoxischen GW-Leiter eher eine As-Senke als As-Quelle dar. Zwar ist eine Oxidation der Fe(II)-Sulfide nicht auszuschließen, doch würde dabei das oxidierte Eisen als oxidische Phase ausfallen und zuvor sulfidisch gebundenes Arsen wieder fixieren. So wurde etwa bei der Oxidation von As(III) und Fe(II)S durch Nitrat die Bildung von partikulären Fe(III)-Oxihydroxiden beobachtet (Harvey et al., 2002, Senn & Hemond 2002), was eine weitgehende Sorption von Arsen zur Folge hatte.

Insgesamt sind rund 70% des im Aquifer gebundenen Arsens durch Ionenaustausch und reduktive Lösung von Redox-sensitiven Trägerphasen mobilisierbar. Eine einfache Bilanzierung vermittelt die potenziellen Auswirkungen der Freisetzung dieses Arsens auf die As-Konzentrationen des Porenwassers: Ausgehend von einem Fein- bis Mittelsand (angenommene Trockendichte $1.6 \text{ g/cm}^3 = 1.6 \text{ kg/L}$, Porosität 20%) mit einem mittleren As-Gehalt von 2.2 mg/kg füllt 1 Liter Porenwasser den Porenraum von 5 Litern Lockersediment, in dem durch Ionenaustausch und Reduktionsprozesse bis zu 12.3 mg Arsen gelöst werden kann. Bei einer mittleren As-Konzentration von $200 \text{ } \mu\text{g/L}$ müsste das Porenwasser rund 60 mal ausgetauscht werden, bis diese As-Menge ausgewaschen ist. Unter der Annahme der rezenten jährliche GW-Neubildungsrate von $60 \pm 20 \text{ cm}$ für die letzten 100 ka berechnen Dowling et al. (2002), dass das Porenwasser in den holozänen Sedimenten weniger als 20fach ausgetauscht wurde. Im von der As-Problematik nicht

betroffenen pleistozänen Grundwasserleiter hingegen wurde das Porenwasser bereits um mehr als das 100fache Porenvolumen ausgetauscht. Möglicherweise ist dies ein Grund für die wesentlich geringeren Arsen-Gehalte, die im Grundwasser aus älteren pleistozänen Sedimenten der DEB festgestellt wurden (BGS & DPHE 2001, Dowling et al., 2002, Kinniburgh et al., 2003).

VIII.2. As-Mobilität und kontrollierende Mechanismen

Ein typisches Merkmal von Regionen der DEB mit hohen As-Gehalten im Grundwasser ist die starke räumliche Variabilität der gelösten As-Konzentrationen. Nach Smedley & Kinniburgh (2002) ist es schwierig bis unmöglich, den wahrscheinlichen As-Gehalt eines bestimmten Brunnenwassers aus den Ergebnissen benachbarter Brunnen vorherzusagen. In der vorliegenden Arbeit wurden Hinweise für einen Zusammenhang der heterogen verteilten gelösten As-Gehalte mit einer engräumigen horizontalen und vertikalen Redox-Zonierung im Aquifer gefunden. Dabei dienten erhöhte gelöste Mn(II)- und Fe(II)-Gehalte, genauso wie hohe $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte als indirekte Indikatoren für niedrige Redox-Bedingungen, unter denen die mikrobiell gesteuerte Reduktion von Mangan(IV), Eisen(III) und Sulfat stattfindet.

Ein wesentlicher Anteil des fixierten Arsens ist mit Fe(III)-Oxiden und -Oxihydroxiden kopräzipitiert oder an diese Phasen spezifisch gebunden. Sie sind im Rahmen der fluviatilen Sedimentation mit abgelagert oder bilden sich durch Verwitterung und Oxidation von allogenen Fe(II)-Sulfiden oder Fe(II)-Schichtsilikaten, wie dem im Sediment häufigen Mineral Biotit und dessen Verwitterungsprodukte (Vermikulit, Chlorit). Dabei wird neben Eisen(III) auch aus verwitterten Fe-Sulfiden oder Fe-Silikaten freigesetztes Arsen wieder gebunden.

As-Mobilität im anoxischen Aquifer

Bei der multivariat-statistischen Auswertung der vorliegenden hydrochemischen Daten zeigten sich die reduktive Lösung von Eisen(III)-Phasen (Abb. 37, 40) und der Ionenaustausch durch konkurrierende Anionen wie etwa Phosphat (Abb. 41) als maßgebliche Prozesse, die die Freisetzung der As-Oxyanionen kontrollieren. Die Fe(III)-Reduktion ist ein mikrobieller Prozess, der durch den Metabolismus von NOM gesteuert wird und vermutlich begleitet ist von einer mikrobiellen Reduktion von Arsen(V) zu Arsen(III) durch sogenannte DARPs (Zobrist et al., 2000, Oremland & Stolz 2003). Vielfach wurde argumentiert (Korte & Fernando 1991, Zobrist et al., 2000, BGS & DPHE 2001, Smedley & Kinniburgh 2002, Bhattacharyya et al., 2003), dass im

natürlichen Grundwasserraum die meist neutrale arsenige Säure ($\text{H}_3\text{As(III)O}_3^0$) generell mobiler ist als die negativ geladene Arsensäure ($\text{H}_2\text{As(V)O}_4^-$, HAs(V)O_4^{2-}). Dieser verallgemeinerten Aussage widerspricht der Beobachtung in Fe- und As-reichen Sedimenten, dass eine As(V)-Reduktion zu keiner As-Anreicherung im Porenwasser führte; erst nach der Fe(III)-Reduktion und -Lösung fand die Freisetzung von Arsen(III) statt (Kneebone et al., 2002). In Laborstudien zeigte Arsen(III) bei pH-Bedingungen, die typisch für natürliche Grundwässer (zwischen 6 und 9) sind, eine stärkere Affinität zu amorphen Fe-Oxihydroxiden und Goethit als Arsen(V) (Dixit & Hering 2003).

Bereits an dem Wechsel der Sedimentfarbe von bräunlich zu grau macht sich die Reduktion von Fe(III)-Oxiden und -Oxihydroxiden bemerkbar. Neben gelöstem Eisen(II) sind authigene Fe(II,III)-Oxide wie „Green Rust“ oder Magnetit mögliche Endprodukte der mikrobiellen Fe(III)-Reduktion (Lovley & Phillips 1986, Lovley 1987, Smedley & Kinniburgh 2002). Möglicherweise ist die graue Farbe auf eine zunehmende Pigmentierung durch schwarzen Magnetit zurückzuführen. Wegen des hohen Anteils an detritischem Magnetit konnte authigener Magnetit in den Sedimenten der DEB bisher nicht nachgewiesen werden (Horneman et al., 2004). Magnetit hat bzgl. Arsen(III) eine mit Fe-Oxihydroxiden vergleichbare Sorptionskapazität (Dixit & Hering 2003), doch nach einer reduktiven Lösung amorpher Fe-Oxihydroxide und Bildung von Magnetit stehen auf Grund der geringeren spezifischen Oberfläche des Magnetits weniger Sorptionsplätze zur Verfügung. Harvey et al. (2002) und Swartz et al. (2004) erklärten das Sorptionsverhalten von Arsen im Sediment der DEB anhand einer nichtlinearen Langmuir-Isotherme, deren Plateau bei gelösten As-Konzentrationen von etwa 100 $\mu\text{g/L}$ erreicht und die Sorptionskapazität somit weitgehend erschöpft ist. Eine weitere As-Freisetzung oder Verringerung verfügbarer Sorptionsplätze führt unmittelbar zur Anreicherung von Arsen im Porenwasser. Aus diesem Grund treten im Aquifer des Arbeitsgebietes erhöhte gelöste As-Gehalte erst bei Teufen auf, bei denen die Sedimente in ihrer Farbe deutliche Spuren der Fe(III)-Reduktion zeigen (>12 m u. GOK).

Vereinzelt hohes Auftreten hoher gelöster As-Gehalte unter einem relativ hohem Redox-Milieu (Mn(II) bis zu 2 mg/L, Abb. 31) impliziert die Anwesenheit von As-führenden Mn(IV)-Oxiden im Aquifer (z.B. Mn-Oxihydroxide, Birnessit, Kryptomelan). Die mikrobiell katalysierte Reduktion von Mangan(IV) führt dabei zur Freisetzung von Mangan(II) und der gebundenen As-Fracht. Darüber hinaus gibt es Anzeichen von As(III)-Oxidation durch Mn(IV)-Phasen, wobei Arsen(V) und Mangan(II) freigesetzt werden (Oscarson et al., 1983, Manning et al., 2002, Manning et al., 2003). Dieser abiotische Prozess kann einen „Motor“ für den As-Speziationszyklus im suboxischen Milieu unter Beteiligung von As-reduzierenden Mikroorganismen (DARPs) darstellen.

Dass trotz der biotischen und abiotischen reduktiven Lösung von Mn(IV) erhöhte gelöste Mn- und As-Gehalte nur selten nebeneinander auftreten, liegt vermutlich (i.) an den insgesamt niedrigen Gehalten an oxidischen Mn(IV)-Phasen, (ii.) an einer signifikanten Readsorption von Mangan(II) an verbleibenden Mn(IV)-Oxihydroxiden bei einem pH >6 (Nesbitt et al., 1998) und (iii.) an der Präzipitation von im anoxischen Milieu stabilen sekundären Mn(II)-Phasen wie Rhodochrosit (Mn(II)CO₃). Die laufende Diskussion über die Rolle von Mn(IV)-Oxiden für den As-Kreislauf im anoxischen Grundwasserleiter (Stüben et al., 2003, Akai et al., 2004, McArthur et al., 2004) ist ohne die Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen nicht abzuschließen.

Es wurden auch Hinweise auf deutlich stärker reduzierende Bedingungen gefunden, die die mikrobielle Sulfatreduktion ermöglichen. Diese stark reduzierenden Verhältnisse sind durch das lokale Auftreten niedriger SO₄²⁻-Gehalte und/oder hoher $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte angedeutet. Dabei kann lokal auch Arsen angereichert sein (Abb. 33), möglicherweise weil verfügbares Fe(II) nicht ausreichte, um gelöstes Arsen durch Kopräzipitation mit Fe-Sulfiden vollständig zu binden. Die gleichzeitige Mobilisation von Arsen aus Fe-oxidischen Phasen unter so negativen Redox-Bedingungen kann eine geringe Abnahme der gelösten As-Konzentration durch As-Kopräzipitation mit Fe-Sulfiden komplett maskieren. Zheng et al. (2004) führen das Auftreten hoher As-Gehalte neben niedrigen $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werten auf die Reoxidation von As-führenden Sulfiden zu Sulfat zurück. Das Fehlen genauer Werte von gelöstem Sauerstoff und Eh erlaubt an dieser Stelle keine Bewertung dieses Szenarios.

Einfluss organischen Materials

Der starke Einfluss mikrobieller Oxidation von organischem Material auf das Redox-Potential des geochemischen Milieus ist allgemein bekannt (Langmuir 1997, Appelo & Postma 1999). Daher steht der engräumige Wechsel des hydrochemischen Milieus im engen Zusammenhang mit Faktoren, die die Abbaurate des organischen Materials kontrollieren. Verteilung und Menge, Verfügbarkeit und Qualität des natürlichen organischen Materials innerhalb des Aquifers werden damit zu wichtigen, auch den As-Kreislauf beeinflussenden Faktoren. In den vorliegenden Bohrungen wurden keine Horizonte mit besonders hohen C_{org.}-Gehalten nachgewiesen, daher wird von einer diffusen Verteilung von nur wenige 1000 Jahre alten NOM ausgegangen. Dennoch sind Ton-Linsen mit höherem C_{org.}-Anteil oder lokale eingeschaltete Torf-Lagen in den Aquifer-Sedimenten von Kaliachak I nicht auszuschließen. Diese natürlichen Bedingungen können durch punktuellen Eintrag von anthropogenen Abwässern überlagert werden, die von den zahlreichen Sickergruben der Siedlungen möglicherweise

lokal den Grundwasserraum erreichen. Nach der lithologischen Aufnahme der erbohrten Sedimente kann eine lokale hydraulische Verbindung der Oberfläche mit dem Grundwasserraum zumindest nicht ausgeschlossen werden. Der vertikale Gradient <0.5 bis 3 m a^{-1} ist vermutlich größer als die horizontale Fließgeschwindigkeit (Dowling et al., 2003). Dabei ist eine lokale Verstärkung des vertikalen Gradienten durch extensive Grundwasserentnahme durchaus denkbar (Harvey et al., 2002). Insgesamt werden die hydraulischen Auswirkungen der Grundwasserentnahme in der DEB aber noch kontrovers diskutiert (Harvey et al., 2003, Aggarwal et al., 2003, van Geen et al., 2003b).

Eine Betrachtung der räumlichen Verteilung stark betroffener Brunnen im Arbeitsgebiet deutet auf einen Zusammenhang zwischen hohen As-Gehalten im Grundwasser und oberflächennahen Paläo-Altarmen hin. Der Grund dafür ist vermutlich in der lithologischen Zusammensetzung der Sedimente in diesen geomorphologischen Einheiten zu suchen. Nach der Bildung eines neuen Flusslaufs wird der alte Flussarm unter Bildung eines Altwassers abgeschnitten. Der Altarm unterliegt nunmehr der Stillwassersedimentation mit typischerweise hohen Gehalten an feinkörnigem und organischem Material (Miall 1996). In den heute weitgehend zum Reisanbau genutzten Paläo-Altarmen sind in Form von langgestreckten Teichen noch Relikte solcher Altwasser vorhanden (vgl. Abb. 11). Die Entwicklung eines reduzierenden Milieus im Untergrund von Paläo-Altarmen wird möglicherweise beschleunigt durch ein größeres Angebot an natürlichem organischem Material und einer geringeren Eindringtiefe von gelöstem Sauerstoff durch den höheren Anteil feinkörniger Sedimente und/oder den verbreiteten Reisanbau (Nasskultur) in solchen Paläo-Altarmen. Das Auftreten erhöhter gelöster NH_4^+ -Gehalte entlang dieser ehemaligen Flussläufe, vermutlich durch Mineralisation organisch gebundenen Stickstoff freigesetzt (Sigg & Stumm 1996, Bashkin 2002), unterstützt diese Annahme. Darüber hinaus ist ein möglicher lokaler Eintrag anthropogener Abwässer als zusätzliche Nährstoffquelle in Teilen des Aquifers mit niedrigem NOM-Anteil denkbar. Ein Zusammentreffen beider Fälle würde die Entwicklung von anoxischen Redox-Bedingungen im Aquifer beschleunigen und zu hohen gelösten As-Gehalten im Grundwasser führen. Dieses Szenario trifft möglicherweise auf die dicht besiedelte Ortschaft Mosimpur zu, die sich im Nordosten des Arbeitsgebietes über einen Paläo-Altarm des Bhagirathi Flusses ausdehnt und in der die höchsten gelösten As-Gehalte beobachtet wurden. Künftige Studien könnten sich als Ziel setzen, zwischen anthropogen eingetragenen und natürlichen C_{org} -Quellen im Aquifer zu unterscheiden und die Auswirkung der Paläo-Altarme auf die lokale Hydrochemie abzuschätzen.

Zusammenfassung

Abbildung 43 fasst die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen in einer qualitativen Modellvorstellung zusammen. Nach der Sedimentation führen Verwitterungs- und Oxidationsprozesse an primären Sulfiden und Fe-führenden Silikaten mit variierenden As-Gehalten zur Freisetzung von Eisen(III) und Arsen(V). Arsen kopräzipitiert mit Fe(III)-Oxihydroxiden oder wird an Mineraloberflächen von vorwiegend Al-, Fe-Oxi(hydroxi)den oder Tonmineralen gebunden. Im Rahmen der Mineralisation von dispers im Aquifer verteiltem organischen Material reduzieren die beteiligten Mikroorganismen zunächst gelösten Sauerstoff und Nitrat. Sind diese weitgehend aufgebraucht dienen As-führende Mn(IV)- und Fe(III)-Oxi(hydroxi)de, Arsen(V) und schließlich Sulfat als Elektronenakzeptoren. Neben Eisen(II), Arsen(III) und untergeordnet Mangan(II) werden dabei Hydrogenkarbonat und Phosphat freigesetzt, die durch Ionenaustausch noch gebundenes Arsen(III) und Arsen(V) mobilisieren können. Die Verteilung der anorganischen As-Spezies im anoxischen Grundwasser kann durch ein Wechselspiel von biotischen (DARPs, HAOs, CAOs) und abiotischen Prozessen (Oxidation an Mn(IV)-Oxiden) beeinflusst werden. Die Zufuhr von organischem Material, geogen oder anthropogen, fördert die mikrobielle Aktivität und die Ausbildung anoxischer Bedingungen. Neben der geologischen Situation

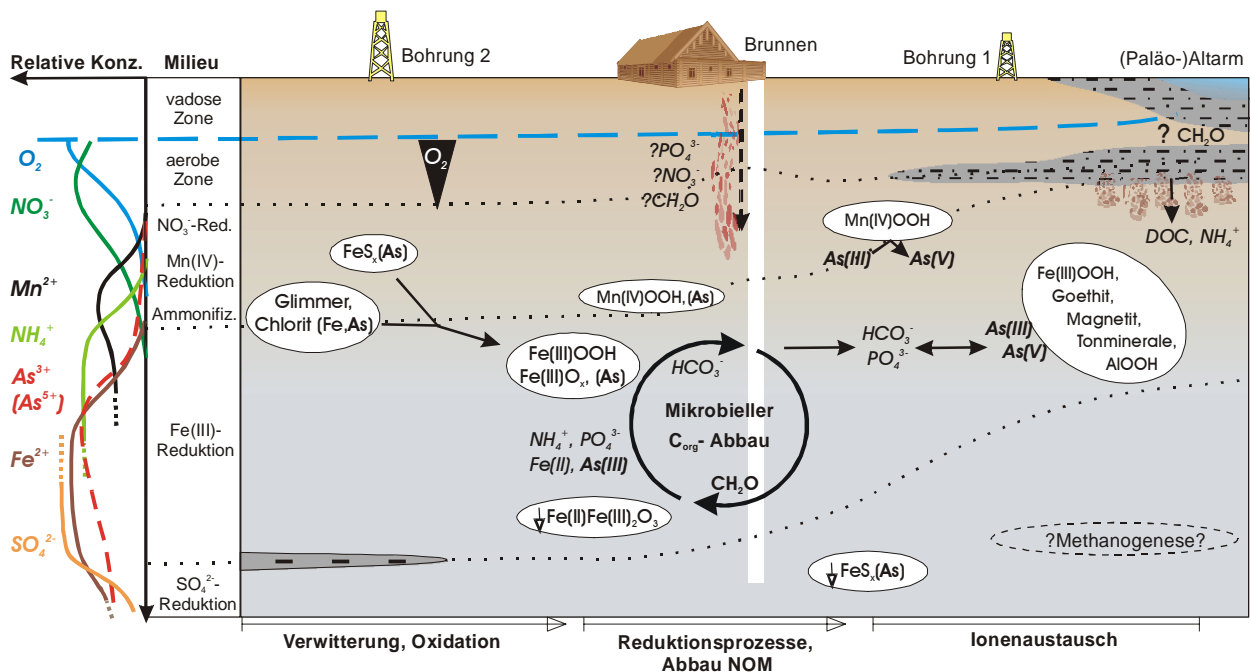


Abb. 43: Zusammenfassendes qualitatives Modell des As-Kreislaufs im oberflächennahen GW-Leiter in Kaliachak I (ohne Maßstab): Fe-Silikate oder Sulfide sind primäre As,Fe-Quellen (links). Im Rahmen der Mineralisation von organischem Material (als CH₂O dargestellt) und Reduktion von Fe(III) und Mn(IV) durch Mikroorganismen (mitte) werden Arsen und Anionen freigesetzt, die als Ionentauscher anorganische As-Spezies freisetzen können (rechts). Siehe auch Erläuterung im Text. Gelöste Spezies sind kursiv, Festphasen umrandet dargestellt. Der stark vereinfachte geologische Rahmen ist aus den Bohrungen 1 und 2 abgeleitet.

beeinflusst dies, wie in Abbildung 43 angedeutet, die Ausbildung einer meist engräumigen horizontalen und vertikalen Redox-Zonierung.

Ausblick

Ein direkter Vergleich der während der beiden Geländekampagnen beprobten Brunnen ergab lokal ansteigende As-Konzentrationen innerhalb von 12 Monaten. Auch wenn ein Einfluss klimatischer Faktoren wie unterschiedliche jährliche Niederschläge als Ursache nicht ausgeschlossen werden kann, zeigt diese Beobachtung, dass die As-Freisetzung ins Grundwasser ein dynamischer und kontinuierlich stattfindender Prozess ist. Daher sollten auch scheinbar nicht betroffene Brunnen in regelmäßigen Intervallen kontrolliert werden, um eine sichere Versorgung mit „As-freiem“ Grundwasser zu gewährleisten. Auch wenn die tiefsten beprobten Brunnen (40–80 m u. GOK) während beider Kampagnen Grundwasser mit vergleichsweise niedrigen As-Gehalten förderten, ist der Konsum dieser Wässer mit $>50 \mu\text{g/L}$ As nicht als unbedenklich einzustufen. Im Arbeitsgebiet sind diese Brunnen zu leistungsstarken Pumpstationen ausgebaut, um die Bewässerung für umgebende landwirtschaftlich genutzte Flächen zu gewährleisten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die hohe Förderleistung zu einer hydraulischen Anbindung an flache und As-belastete Bereiche des Aquifers führt, mit der Folge einer lokalen Kontamination des tieferen Aquifers. Die Installation weiterer tiefer Brunnen zur „As-freien“ Trinkwasserversorgung der Bevölkerung (van Geen et al., 2003a) sollte daher mit Sorgfalt und unter Berücksichtigung der lokalen hydrogeologischen Situation entschieden werden.

VIII.3. Vorschläge für Gegenmaßnahmen

Die Erarbeitung und Evaluierung geeigneter Konzepte, um dieser Katastrophe entgegenzuwirken, war nicht die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit. Dennoch ist die Frage nach geeigneten Gegenmaßnahmen wesentlich für die betroffene Bevölkerung und dadurch nicht von dieser Problematik zu trennen. Während in Kapitel III.4.3. verschiedene Sanierungskonzepte vorgestellt wurden, wird nachstehend ein Beitrag zu dieser Diskussion durch die vor Ort gewonnenen Beobachtungen geliefert. Schließlich wird in Kapitel VIII.3.3. durch Anwendung des Konzepts der Geoindikatoren ein Ansatz vorgestellt, der die Identifizierung potenziell gefährdeter Grundwasserleiter erleichtern soll.

VIII.3.1. Brunnenbeobachtung

Um eine gezielte Probenahme zu ermöglichen, wurde für die As-Bestimmung vor Ort in beiden Geländekampagnen ein Schnelltest von Merck eingesetzt. Dabei wurde an Hand der Farbintensität des Teststäbchens im Vergleich mit einer groben Farbskala (0-0.1-0.5-1-1.7-3 mg/L) eine halbquantitative Abschätzung der gelösten As-Gehalte vorgenommen. Eine Gegenüberstellung der vor Ort abgeschätzten und der mittels ICP-MS bestimmten As-Gehalte (Abb. 44) zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der Werte, wobei im mittleren Skalenbereich (etwa 50-500 µg/L bzw. 3.75-37.5 mM) die As-Gehalte vor Ort generell überschätzt wurden. Vielfach wird der Einsatz solcher Schnelltests in den von der As-Problematik betroffenen Gebieten im Rahmen von periodischen und flächen-deckenden Brunnenüberwachungen diskutiert (van Geen et al., 2005). Das Histogramm in Abbildung 40 zeigt, dass die As-Gehalte bei der Mehrzahl der in dieser Arbeit untersuchten Proben unter 150 µg/L (<11.25 mM) liegen. Der eingesetzte Schnelltest eignet sich zwar, um eine ungefähre Abschätzung der As-Gehalte vorzunehmen, jedoch ist die Ungenauigkeit zu groß, um verlässlich As-Gehalte über oder unter dem vor Ort gültigen Grenzwert von 50 µg/L (3.75 mM/L) einzuordnen.

Inzwischen werden jedoch von verschiedenen Firmen „Field-Kits“ angeboten, die eine höhere Empfindlichkeit im unteren zehner ppb Bereich aufweisen. Die nach Abschluss der Geländearbeiten übrigen As-Schnelltests wurden der betroffenen Bevölkerung überlassen. Nach einer kurzen Einführung in das einfache Bestimmungsverfahren konnten Interessierte auch ohne schulische Vorbildung die Teststäbchen selbständig anwenden. Daher ist ein einfacher und ausreichend genauer Schnelltest eine geeignete Sofortmaßnahme zur Beobachtung der As-Konzentrationen im Brunnenwasser durch die betroffene Bevölkerung und die in dieser Aufgabe überforderten Behörden wären somit entlastet. Die hohe räumliche Variabilität der As-Gehalte im Grundwasser bietet auch Möglichkeiten für die Wasserversorgung: Eine Langzeitstudie von

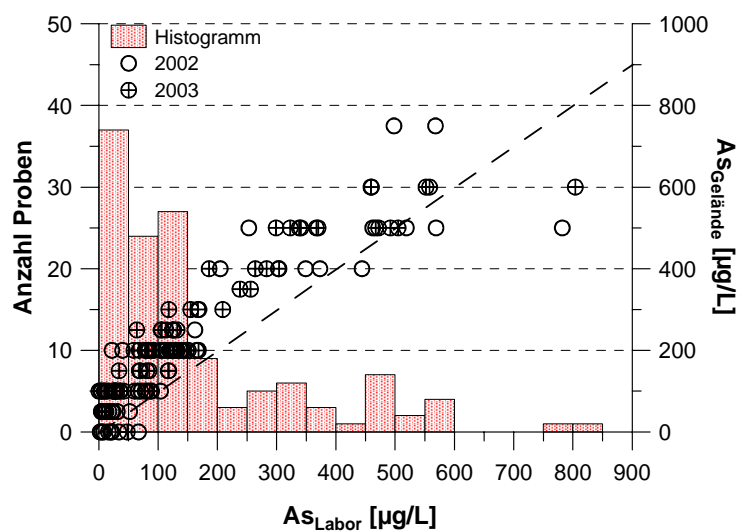


Abb. 44: Histogramm der As-Gehalte (n=130) im Grundwasser (Ordinate links) und Gegenüberstellung mit den vor Ort semiquantitativ bestimmten Werten im Punkt-Diagramm (Ordinate rechts).

5000 Brunnen in einer Gemeinde in Bangladesh ergab, dass 90% der Bevölkerung innerhalb von 100 m Zugang zu einem nicht belasteten Brunnen ($<50 \mu\text{g/L As}$) hat (van Geen et al., 2002). Durch die Verteilung solcher Tests an betroffene Dörfer könnten die am stärksten belasteten Brunnen gemieden und darüber hinaus das Bewusstsein der Bevölkerung für die As-Problematik und die Bereitschaft zur Eigeninitiative erhöht werden.



Abb. 45: Nutzer eines selbstgebauten As-/Fe-Sandfilters in Jodupur, Kaliachak I (Malda, West-Bengalen).

VIII.3.2. Primitiver Sand-Filter als Sofortmaßnahme

Obwohl die As-Problematik in der dicht bevölkerten Delta-Ebene von Bengalen bereits seit fast zwei Jahrzehnten bekannt ist, hat sich noch keine Sanierungsmaßnahme im praktischen Einsatz durchgesetzt. Auf Grund der besonderen soziologischen und ökonomischen Situation in den betroffenen Gebieten müssen erfolgreiche Konzepte vor Ort eine Reihe von Anforderungen erfüllen (vgl. Kap. III.4.3).

Bei einer Probenahmestelle (B59) in einem Haushalt der Ortschaft Jodupur wurde zur Reinigung des Grundwassers ein selbstgebauter Sand-Filter eingesetzt (Abb. 45). Dazu wurde ein einfacher 10-20 Liter fassender Behälter mit einem Auslauf versehen und der Boden mit einer Kieslage bedeckt. Der restliche Hohlraum wurde mit mittel- bis grobkörnigem Sand und etwas Holzkohle aufgefüllt. Nach Angaben der Anwohner wird dieser Filtertyp im Arbeitsgebiet selten und nur zur Fe-Entfernung bei sehr Fe-reichen Grundwässern verwendet. Mittels des As-Schnelltest stellte sich heraus, dass der As-Gehalt des Grundwassers nach Durchlaufen des Filters von $170 \mu\text{g/L}$ (12.75 mM/L) auf $<50 \mu\text{g/L}$ ($<3.75 \text{ mM/L}$) signifikant reduziert wurde.

Durch seine Einfachheit verbindet dieser Filtertyp entscheidende Vorteile, die einen dezentralen Einsatz an jedem betroffenen Hausbrunnen ermöglicht:

- Preiswerte Materialien – der Bau dieses Filtertyps ist auch für mittellose Betroffene möglich, da weder der Behälter (gebrauchter Eimer, Kanister o.ä.) noch das Filtermaterial gekauft werden müssen.

- Einfache Herstellung – die einfache Bauweise ist leicht verständlich und durch mündliche Überlieferung gut weiterzugeben.
- Effizienz – durch einen einfachen und schnellen Filtervorgang können sowohl Eisen als auch Arsen effektiv aus dem Wasser entfernt werden. Die zunehmende rotbraune Färbung des Filtermaterials lässt den Anwender die Filterwirkung gut nachvollziehen. Jedoch ist bei niedrigen Fe-Gehalten der Einsatz nicht sinnvoll.
- Wartung – in regelmäßigen Abständen kann das Filtermaterial durch den Betroffenen leicht und ohne Kosten ausgetauscht werden. Solange das Filtermaterial keinen anoxischen Bedingungen ausgeliefert wird, bleibt das adsorbierte Arsen fixiert.

Möglicherweise wird durch den Einsatz bei den Betroffenen vor Ort auch das Bewusstsein für die As-Problematik und die Eigeninitiative gefördert. Allerdings kann es sich bei diesem primitiven Sand-Filter nur um eine provisorische Maßnahme handeln. Insbesondere bei stärker genutzten öffentlichen Brunnen, wie z.B. in Schulen ist die Leistung eines solchen Filters nicht ausreichend. Weitergehende Erfahrungen von Geländestudien in Bangladesh (Meng et al., 2001, Cheng et al., 2004) und Vietnam (Luzy et al., 2004) sind in Kapitel III.4.3.1 zusammengefasst.

VIII.3.3. Präventiver Einsatz von Geoindikatoren

In den letzten 15 Jahren ist mit dem Bewusstsein für die As-Problematik die Anzahl der durch As-reiches Grundwasser bekannt gewordenen Gebiete weltweit dramatisch angestiegen (Smedley & Kinniburgh 2002). Noch immer besteht das Problem, potenziell gefährdete Gebiete zu identifizieren, um insbesondere in Entwicklungs- und Schwellenländern die begrenzte Kapazität für Wasseranalytik möglichst effektiv einsetzen zu können.

Anhand des Fallbeispiels im Malda Distrikt wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Prozesse herausgearbeitet, die für den As-Kreislauf im anoxischen Aquifer von großer Bedeutung sind. Unter Anwendung des Geoindikator-Ansatzes der IUGS (Berger & Iams 1996) lassen sich anhand dieser Beobachtungen Risiko-Faktoren für eine natürliche As-Anreicherung im anoxischen Grundwasserraum ableiten:

- *Geologie*: Junger (holozäner) klastischer Aquifer, unreifes Sediment, Horizonte mit hohem C_{org} -Gehalt (z.B. Torf);
- *Geomorphologie*: verlandende Flussläufe, Altwasser, Paläo-Altarme;

- *Hydrogeologie*: sehr schwacher hydraulischer Gradient, langsame bis quasi-stagnierende Fließgeschwindigkeit des Grundwassers;
- *Hydrochemisches Milieu (Redox)*: suboxisch bis anoxisch – niedriger Eh-Wert und gelöster Sauerstoff, niedriges $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$, hohe Eisen(II)- und Mangan(II)-Gehalte, andere Redox-sensitive (Spuren)elemente;
- *Eintrag org. Materials*: Nitrat, Ammonium, gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), Sulfat, Phosphat, molares Verhältnis $\text{HCO}_3^-/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}) >1$; anthropogen: coliforme Keime, $\delta^{15}\text{N}$.

Beim Zusammentreffen mehrerer dieser Geoindikatoren können Gebiete mit potentiell gefährdeten Grundwasserleitern auch ohne verfügbare Daten über die gelösten As-Gehalte identifiziert und mit besonderer Priorität untersucht werden. Streng genommen gelten die genannten Geoindikatoren nur in der Delta-Ebene von Bengalen. Eine Anwendung auf andere betroffene Gebiete in SE-Asien mit vergleichbaren Aquifer-Material ist durchaus möglich. Bei anderen Mechanismen der As-Mobilisation, wie sie etwa unter einem oxisch-alkalischen Milieu oder einem sauren Milieu auftreten können, sind die vorgeschlagenen Indikatoren nicht anwendbar.

IX. Schlussfolgerung

Die vorliegende Untersuchung liefert einen Einblick in die geochemischen und hydrochemischen Rahmenbedingungen, die zur As-Anreicherung im Grundwasser eines holozänen Aquifers führen können. In dem bearbeiteten Gebiet treten Anomalien mit As-angereichertem Grundwasser in unmittelbarer Nähe zu unbelasteten Bereichen auf. Das dreiwertige Arsenit dominiert insbesondere bei hohen As-Konzentrationen die As-Spezies im Grundwasser, was als Indiz für die Bedeutung anoxischer Redox-Bedingungen in Verbindung mit mikrobieller As(V)-Reduktion (DARPs) gewertet werden kann. Insgesamt wird die Verteilung der anorganischen As-Spezies im anoxischen Grundwasser vermutlich durch das Wechselspiel von biotischen (DARPs, HAOs, CAOs) und abiotischen Speziestransformationen (insb. Oxidation an Mn(IV)-Oxiden) gesteuert.

Die räumliche und multivariat-statistische Analyse der hydrochemischen Daten belegt die Ausprägung verschiedener Redox-Zonen, in denen die selektive Reduktion von Mangan(IV), Eisen(III) oder Sulfat stattfindet. Unter den spezifischen lokalen Bedingungen stellen Fe-Oxihydroxide und untergeordnet Mn-Oxihydroxide wichtige As-führende Phasen im oberflächennahen Aquifer. Diese horizontale und vertikale Redox-Zonierung ist maßgeblich für die hohe räumliche Variabilität der gelösten As-Gehalte im Grundwasser verantwortlich. Der niedrige hydraulische Gradient im Grundwasserraum ermöglicht erst die Ausbildung dieser hydrochemischen Bedingungen und verhindert einen raschen Abtransport des gelösten Arsens. Vielfach wird die Dominanz von Arsen(III) als Hinweis für eine höhere Mobilität dieser As-Spezies gewertet. Diese verallgemeinerte Aussage ist zumindest bei der Anwesenheit von Sorbenten wie Fe-Oxihydroxid und Magnetit im pH-neutralen und alkalischen Milieu nicht gültig. Vielmehr führt der Abbau redox-sensitiver Sorbenten zur Mobilisation der gebundenen As-Spezies. Zusätzlich steuern nicht redox-sensitive Sorbenten wie etwa Al-Oxihydroxide und Tonminerale und der Ionenaustausch mit konkurrierenden Anionen wie Phosphat und Hydrogenkarbonat die Mobilität von Arsen.

Hohe As-Konzentrationen im oberflächennahen Grundwasser sind offenbar an die verlassenen Rinnen ehemaliger Flussläufe gebunden. Solche Paläo-Altarme enthalten typischerweise feinkörnige und C_{org} -reiche Sedimente, was die Entwicklung eines reduzierenden Milieus durch die mikrobielle Mineralisation von organischem Material begünstigt. Die lokale Perkolation von Abwässern in den Aquifer kann zusätzliche anthropogene Nährstoffquellen liefern und die Ausbildung reduzierender Bedingungen fördern. Dabei hat die Qualität des organischen Materials maßgeblichen Einfluss auf die

mikrobielle Aktivität. Künftige Untersuchungen könnten mit der Unterscheidung verschiedener Nährstoffquellen und deren Zusammensetzung ergänzende Aussagen über deren Einfluss auf das hydrochemische Milieu treffen. Zur Zeit ist die Bedeutung verschiedener C_{org} -Quellen für die As-Problematik in Anbetracht ihrer regionalen Dimension noch schwer abzuschätzen.

Das Ausmaß und die Intensität dieser As-Belastung im Becken von Bengalen ist auf das sehr junge und unreife Sedimentmaterial zurückzuführen. Arsen ist dort diffus und in niedrigen Konzentrationen verteilt, nur in oberflächennahen feinkörnigen Horizonten mit hohem C_{org} -Anteil ist es etwas angereichert. In den Aquifer-Sedimenten wurde die Anwesenheit von As-führenden Pyriten nachgewiesen. Allerdings wird er bezüglich des lokalen As-Kreislaufs unter den gegebenen hydrochemischen Bedingungen eher als eine Senke als eine Quelle verstanden. Die statistische Auswertung von μ -RFA Daten deutet auf Fe-führende Silikate (z.B. Chlorit und Biotit) als bedeutende primäre As-führende Mineralphasen in den Sedimenten. Verwitterung, Oxidation und Lösung dieser Silikate führen zu einer Freisetzung von Aluminium, Eisen und Arsen, die zum Teil als Oxihydroxide repräzipitieren. Bei der Ausbildung eines reduzierenden Milieus ist die redox-sensitive Mobilisation von Arsen von diffus verteilten Fe- und Mn-Oxihydroxiden als der maßgebliche Antreiber für die As-Anreicherung im Grundwasser anzusehen. Dadurch werden auch Anionen wie Phosphat und Hydrogenkarbonat im Grundwasser freigesetzt, die als konkurrierende Anionen zur weiteren Erhöhung der gelösten As-Gehalte führen können.

Der Vergleich der Ergebnisse aus den beiden Geländeaufenthalten im März 2002 und März 2003 deutet einen lokalen Anstieg der gelösten As-Gehalte an, möglicherweise verbunden mit einer lokalen Entwicklung zu stärker reduzierenden Redox-Bedingungen im Aquifer. Demnach ist die As-Mobilisation ein fortschreitender Prozess, so dass geeignete Überwachungs- und Gegenmaßnahmen dringend notwendig sind. Die aus den Ergebnissen dieser Arbeit abgeleiteten Geoindikatoren können bei der Identifizierung potentiell betroffener Grundwasserleiter helfen, um solche Maßnahmen möglichst zielgerichtet einleiten zu können.

X. Bibliographie

- ABDRASHITOVA S.A., Abdullina G.G., Mynbaeva B.N., Ilyaletdinov A.N. (1990): Oxidation of Iron and Manganese by Arsenic-Oxidizing Bacteria. *Microbiology* **59**, 1: 59-62.
- ABDRASHITOVA S.A., Mynbaeva B.N., Ilyaletdinov A.N. (1981): Oxidation of Arsenic by the Meterotrophic Bacteria *Pseudomonas-Putida* and *Alcaligenes-Eutrophus*. *Microbiology* **50**, 1: 28-31.
- ABEDIN M.J., Cotter-Howells J., Meharg A.A. (2002): Arsenic Uptake and Accumulation in Rice (*Oryza Sativa* L.) Irrigated With Contaminated Water. *Plant and Soil* **240**, 2: 311-319.
- ACHARYYA S.K., Chakraborty P., Lahiri S., Raymahashay B.C., Guha S., Bhowmik A. (1999): Arsenic Poisoning in the Ganges Delta. *Nature* **401**, 6753: 545.
- ACHARYYA S.K., Lahiri S., Raymahashay B.C., Bhowmik A. (2000): Arsenic Toxicity of Groundwater in Parts of the Bengal Basin in India and Bangladesh: the Role of Quaternary Stratigraphy and Holocene Sea-Level Fluctuation. *Environmental Geology* **39**, 10: 1127-1137.
- ADRIANO D.C. (2001): Arsenic. In: *Trace Elements in Terrestrial Environments - Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*: 219-262, Springer, New York.
- AGGARWAL P.K., Basu A.R., Kulkarni K.M. (2003): Comment on "Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh" (I). *Science* **300**, 5619: 584B.
- AGGARWAL P.K. et al. (2000): Isotope Hydrology of Groundwater in Bangladesh: Implications for Characterization and Mitigation of Arsenic in Groundwater. **IAEA – TC Project (BGD/8/016)**: 61 S., International Atomic Energy Agency, Vienna.
- AGUILAR J., Dorronsoro C., Fernandez E., Fernandez J., Garcia I., Martin F., Simon M. (2004): Soil Pollution by a Pyrite Mine Spill in Spain: Evolution in Time. *Environ. Pollut.* **132**, 3: 395-401.
- AHMANN D., Krumholz L.R., Hemond H.F., Lovley D.R., Morel F.M.M. (1997): Microbial Mobilization of Arsenic From Sediments of the Aberjona Watershed. *Environmental Science & Technology* **31**, 10: 2923-2930.
- AHMED K.M., Bhattacharya P., Hasan M.A., Akhter S.H., Alam S.M.M., Bhuyian M.A.H., Imam M.B., Khan A.A., Sracek O. (2004): Arsenic Enrichment in Groundwater of the Alluvial Aquifers in Bangladesh: an Overview. *Applied Geochemistry* **19**, 2: 181-200.
- AKAI J., Izumi K., Fukuhara H., Masuda H., Nakano S., Yoshimura T., Ohfuji H., Anawar H.M., Akai K. (2004): Mineralogical and Geomicrobiological Investigations on Groundwater Arsenic Enrichment in Bangladesh. *Applied Geochemistry* **19**, 2: 215-230.
- ALAM M.G., Tokunaga S., Maekawa T. (2001): Extraction of Arsenic in a Synthetic Arsenic-Contaminated Soil Using Phosphate. *Chemosphere* **43**, 8: 1035-1041.
- ALKORTA I., Hernandez-Allica J., Garbisu C. (2004): Plants Against the Global Epidemic of Arsenic Poisoning. *Environ. Int.* **30**, 7: 949-951.
- ANAWAR H.M., Akai J., Sakugawa H. (2004): Mobilization of Arsenic From Subsurface Sediments by Effect of Bicarbonate Ions in Groundwater. *Chemosphere* **54**, 6: 753-762.
- ANDREAE M.O. (1980): Arsenic in Rain and the Atmospheric Mass Balance of Arsenic. *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres* **85**, NC8: 4512-4518.
- APPELO C.A.J. & Postma D. (1999): *Geochemistry, groundwater and pollution*: 536 S., Balkema, Rotterdam.

- APPELO C.A.J., van der Weiden M.J.J., Tournassat C., Charlet L. (2002): Surface Complexation of Ferrous Iron and Carbonate on Ferrihydrite and the Mobilization of Arsenic. *Environmental Science & Technology* **36**, 14: 3096-3103.
- ARGOS M., Ahsan H., Parvez F., Chen Y., Hussain I., Momotaj H., Howe G., Graziano J. (2004): The Association Between Arsenic Exposure and Premalignant Skin Lesions Is Modified by Socioeconomic Status in a Bangladeshi Population. *American Journal of Epidemiology* **159**, 11: S21.
- ARNORSSON S. (2003): Arsenic in Surface- and Up to 90 Degrees C Ground Waters in a Basalt Area, N-Iceland; Processes Controlling Its Mobility. *Applied Geochemistry* **18**, 9: 1297-1312.
- AZCUE J.M. & Nriagu J.O. (1995): Impact of Abandoned Mine Tailings on the Arsenic Concentrations in Moira Lake, Ontario. *Journal of Geochemical Exploration* **52**, 1-2: 81-89.
- BALAJI S., Ghosh B., Das M.C., Gangopadhyay A.K., Singh K., Lal S., Das A., Chatterjee S.K., Banerjee N.N. (2000): Removal Kinetics of Arsenic From Aqueous Media on Modified Alumina. *Indian Journal of Chemical Technology* **7**, 1: 30-34.
- BANDYOPADHYAY A.K. & Dhar N. (1998): Report on the Studies on Arsenic Pollution in Ground Water in Parts of Murshidabad and Malda District, West Bengal (Progress Report for Field Season 1994-'95). **553.497.1 (541.2) MAL B223**: 13 S., Geological Survey of India, (unpublished).
- BANFIELD J.F. & Murakami T. (1998): Atomic-Resolution Transmission Electron Microscope Evidence for the Mechanism by Which Chlorite Weathers to 1 : 1 Semi-Regular Chlorite-Vermiculite. *American Mineralogist* **83**, 3-4: 348-357.
- BASHKIN V.N. (2002) Modern Biogeochemistry. 561 S., Kluwer, Dordrecht.
- BASU A.R., Jacobsen S.B., Poreda R.J., Dowling C.B., Aggarwal P.K. (2002): Groundwater Flow in the Ganges Delta - Response. *Science* **296**, 5573.
- BATTAGLIA-BRUNET F., Dictor M.C., Garrido F., Crouzet C., Morin D., Dekeyser K., Clarens M., Baranger P. (2002): An Arsenic(III)-Oxidizing Bacterial Population: Selection, Characterization, and Performance in Reactors. *Journal of Applied Microbiology* **93**, 4: 656-667.
- BAUER M. & Blodau C. (2004): Mobilisation of Arsenic From Solid Phases With NOM Solution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**, 11: A519.
- BEDNAR A.J., Garbarino J.R., Burkhardt M.R., Ranville J.F., Wildeman T.R. (2004): Field and Laboratory Arsenic Speciation Methods and Their Application to Natural-Water Analysis. *Water Research* **38**, 2: 355-364.
- BERG M., Tran H.C., Nguyen T.C., Pham H.V., Schertenleib R., Giger W. (2001): Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat. *Environmental Science & Technology* **35**, 13: 2621-2626.
- BERGER A.R. & Iams W.J. (1996) Geoinicators: Assessing Rapid Environmental Changes in Earth Systems. 466 S., Balmema, Rotterdam.
- BERNER Z. (1993): S-Isotopengeochemie in der KTB - Vorbohrung und Beziehungen zu den Spurenelementmustern der Pyrite. In: *Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte* 2: 201 S., Karlsruhe.
- BERNER Z.A., Stuben D., Leosson M.A., Klinge H. (2002): S- and O-Isotopic Character of Dissolved Sulphate in the Cover Rock Aquifers of a Zechstein Salt Dome. *Applied Geochemistry* **17**, 12: 1515-1528.
- BES (2002): District Statistical Handbook 2001 - Malda., Bureau of Applied Economics & Statistics, Government of West Bengal, India, Kolkata.
- BEVERIDGE T.J. (1989): Role of Cellular Design in Bacterial Metal Accumulation and Mineralization. *Annual Review of Microbiology* **43**, 147-171.

- BGS & DPHE (2001): Arsenic contamination of groundwater in Bangladesh. (Eds.: D.G. Kinniburgh & P.L. Smedley). Technical Report **WC/00/19**, British Geological Survey.
- BHATTACHARYA S.K., Froehlich K., Aggarwal P.K., Kulkarni K.M. (2003): Isotopic Variation in Indian Monsoon Precipitation: Records From Bombay and New Delhi. *Geophysical Research Letters* **30**, 24.
- BHATTACHARYYA R., Chatterjee D., Nath B., Jana J., Jacks G., Vahter M. (2003): High Arsenic Groundwater: Mobilization, Metabolism and Mitigation - an Overview in the Bengal Delta Plain. *Molecular and Cellular Biochemistry* **253**, 1-2: 347-355.
- BIS (2003): Drinking Water Specification (First revision incorporating Amendments 1 and 2). **ISO 10500:1991, ed.2.2**, Bureau of Indian Standards.
- BOCK R. (1972): Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie. Verlag Chemie, Wiesbaden.
- BORGAARD O.K. (1988): Phase identification by selective dissolution techniques. In: *Iron in soils and clay minerals* (Ed.: J.W.Stucki): 83-98, Reidel, Dordrecht.
- BORTZ J. (1999): Statistik für Sozialwissenschaftler.: 836 S., Springer, Berlin.
- BOYLE D.R., Turner R.J.W., Hall G.E.M. (1998): Anomalous Arsenic Concentrations in Groundwaters of an Island Community, Bowen Island, British Columbia. *Environmental Geochemistry and Health* **20**, 4: 199-212.
- BOYLE R.W. & Jonasson I.R. (1973): The Geochemistry of Arsenic and Its Use As an Indicator Element in Geochemical Prospecting. *Journal of Geochemical Exploration* **2**, 3: 251-296.
- BROWN C.E. (1998): Applied Multivariate Statistics in Geohydrology and Related Sciences.: 248 S., Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- BÜLOW W. et al. (1997): Wissenschaftlich-technische Grundlagen der Erkundung. In: *Altlastenhandbuch des Landes Niedersachsen Niedersachsen 2*: 557 S., Springer, Berlin.
- CAMPOS V. (2002): Arsenic in Groundwater Affected by Phosphate Fertilizers at Sao Paulo, Brazil. *Environmental Geology* **42**, 1: 83-87.
- CARMODY R.W., Plummer L.N., Busenberg E., Coplen T.B. (1998): Methods for collection of dissolved sulfate and sulfide and analysis of their sulfur isotopic composition. **97-234**: 91 S., U.S. Geological Survey.
- CHAKRABORTI, D. 16/10/04: Our comments on a recent publication, "Arsenic drinking water regulations in developing countries with extensive exposure", Smith, A. H. and Smith, H. M., 2004. <http://groups.yahoo.com/group/arsenic-crisis/>, 16/10/04.
- CHAKRABORTI D., Rahman M.M., Paul K., Chowdhury U.K., Sengupta M.K., Lodh D., Chanda C.R., Saha K.C., Mukherjee S.C. (2002): Arsenic Calamity in the Indian Subcontinent - What Lessons Have Been Learned? *Talanta* **58**, 1: 3-22.
- CHANDRASEKHARAM D. (2005): Arsenic pollution in groundwater of West Bengal, India: Where we stand? In: *Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, Remediation and Management* (Eds.: J.Bundschuh, P.Bhattacharya, D.Chandrasedkharam): 25-30, Balkema, Leiden.
- CHAPELLE F.H. (2000): The Significance of Microbial Processes in Hydrogeology and Geochemistry. *Hydrogeology Journal* **8**, 1: 41-46.
- CHATTERJEE A., Das D., Mandal B.K., Chowdhury T.R., Samanta G., Chakraborti D. (1995): Arsenic in Ground-Water in 6 Districts of West-Bengal, India - the Biggest Arsenic Calamity in the World .1. Arsenic Species in Drinking-Water and Urine of the Affected People. *Analyst* **120**, 3: 643-650.
- CHEN S.L., Dzung S.R., Yang M.H., Chiu K.H., Shieh G.M., Wai C.M. (1994): Arsenic Species in Groundwaters of the Blackfoot Disease Area, Taiwan. *Environmental Science & Technology* **28**, 5: 877-881.

- CHENG Z.Q., van Geen A., Jing C.Y., Meng X.G., Seddique A., Ahmed K.M. (2004): Performance of a Household-Level Arsenic Removal System During 4-Month Deployments in Bangladesh. *Environmental Science & Technology* **38**, 12: 3442-3448.
- CHERRY J.A., Shaikh A.U., Tallman D.E., Nicholson R.V. (1979): Arsenic Species As an Indicator of Redox Conditions in Groundwater. *Journal of Hydrology* **43**, 1-4: 373-392.
- CHIU V.Q. & Hering J.G. (2000): Arsenic Adsorption and Oxidation at Manganite Surfaces. 1. Method for Simultaneous Determination of Adsorbed and Dissolved Arsenic Species. *Environmental Science & Technology* **34**, 10: 2029-2034.
- CHOWDHURY T.R., Basu G.K., Mandal B.K., Biswas B.K., Samanta G., Chowdhury U.K., Chanda C.R., Lodh D., Lal Roy S., Saha K.C., Roy S., Kabir S., Quamruzzaman Q., Chakraborti D. (1999): Arsenic Poisoning in the Ganges Delta. *Nature* **401**, 6753: 545-546.
- CHRISTEN K. (2001): Chickens, Manure, and Arsenic. *Environmental Science & Technology* **35**, 9: 184A-185A.
- CLARKE T. (2001): Bangladeshis to Sue Over Arsenic Poisoning. *Nature* **413**, 6856: 556.
- COURY L. (1999): Conductance Measurements Part 1: Theory. **18**, 3: 91-96, Bioanalytical Systems Inc..
- CRECELIUS E.A. (1975): The Geochemical Cycle of Arsenic in Lake Washington and Its Relation to Other Elements. *Limnology and Oceanography* **20**, 3: 441-451.
- CRIAUD A. & Fouillac C. (1989): The Distribution of Arsenic (III) and Arsenic (V) in Geothermal Waters; Examples From the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, U.S.A., and Southwest Bulgaria. *Chemical Geology* **76**, 3-4: 259-269.
- CRISS R.E. (1999): Principles of stable isotope distribution.: 254 S., Oxford University Press, New York.
- CROSSMAN E.L. & Desrocher S. (2001): Microbial Sulfur Cycling in Terrestrial Subsurface. In: *Subsurface Microbiology and Biogeochemistry* (Eds.: J.K.Fredrikson & M.F.Fletcher): 219-248, Widely, New York.
- CULLEN W.R. & Reimer K.J. (1989): Arsenic Speciation in the Environment. *Chemical Reviews* **89**, 4: 713-764.
- CUMMINGS D.E., Caccavo F., Fendorf S., Rosenzweig R.F. (1999): Arsenic Mobilization by the Dissimilatory Fe(III)-Reducing Bacterium *Shewanella Alga* BrY. *Environmental Science & Technology* **33**, 5: 723-729.
- CUMMINGS D.E., March A.W., Bostick B., Spring S., Caccavo F., Fendorf S., Rosenzweig R.F. (2000): Evidence for Microbial Fe(III) Reduction in Anoxic, Mining-Impacted Lake Sediments (Lake Coeur D'Alene, Idaho). *Applied and Environmental Microbiology* **66**, 1: 154-162.
- DAS D., Chatterjee A., Mandal B.K., Samanta G., Chakraborti D., Chanda B. (1995): Arsenic in Ground-Water in 6 Districts of West-Bengal, India - the Biggest Arsenic Calamity in the World .2. Arsenic Concentration in Drinking-Water, Hair, Nails, Urine, Skin-Scale and Liver-Tissue (Biopsy) of the Affected People. *Analyst* **120**, 3: 917-924.
- DAS D., Samanta G., Mandal B.K., Chowdhury T.R., Chanda C.R., Chowdhury P.P., Basu G.K., Chakraborti D. (1996): Arsenic in Groundwater in Six Districts of West Bengal, India. *Environmental Geochemistry and Health* **18**, 1: 5-15.
- DATTA R., Sarkar D., Sarkar D., Stollenwerk K.G., Colman J.A. (2004): Arsenic Geochemistry in Three Soils Contaminated With Sodium Arsenite Pesticide; an Incubation Study. *Environmental Geosciences* **11**, 2: 87-97.
- DE VITRE R., Belzile N., Tessier A. (1991): Speciation and Adsorption of Arsenic on Diagenetic Iron Oxyhydroxides. *Limnology and Oceanography* **36**, 7: 1480-1485.

- DING Z., Zheng B., Long J., Belkin H.E., Finkelman R.B., Chen C., Zhou D., Zhou Y. (2001): Geological and Geochemical Characteristics of High Arsenic Coals From Endemic Arsenosis Areas in Southwestern Guizhou Province, China. *Applied Geochemistry* **16**, 11-12: 1353-1360.
- DIXIT S. & Hering J.G. (2003): Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption Onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environmental Science & Technology* **37**, 18: 4182-4189.
- DOMBROWSKI P.M., Long W., Farley K.J., Mahony J.D., Capitani J.F., Di Toro D.M. (2005): Thermodynamic Analysis of Arsenic Methylation. *Environmental Science & Technology* **39**, 7: 2169-2176.
- DOWDLE P.R., Laverman A.M., Oremland R.S. (1996): Bacterial Dissimilatory Reduction of Arsenic(V) to Arsenic(III) in Anoxic Sediments. *Applied and Environmental Microbiology* **62**, 5: 1664-1669.
- DOWLING C.B., Poreda R.J., Basu A.R. (2003): The Groundwater Geochemistry of the Bengal Basin: Weathering, Chemosorption, and Trace Metal Flux to the Oceans. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **67**, 12: 2117-2136.
- DOWLING C.B., Poreda R.J., Basu A.R., Peters S.L., Aggarwal P.K. (2002): Geochemical Study of Arsenic Release Mechanisms in the Bengal Basin Groundwater. *Water Resources Research* **38**, 9: 1173.
- DRIEHAUS W., Jekel M., Hildebrandt U. (1998): Granular Ferric Hydroxide; a New Adsorbent for the Removal of Arsenic From Natural Water. *Aqua (London)* **47**, 1: 30-35.
- DRIEHAUS W., Seith R., Jekel M. (1995): Oxidation of Arsenate(III) With Manganese Oxides in Water-Treatment. *Water Research* **29**, 1: 297-305.
- DUDAS M.J., Warren C.J., Spiers G.A. (1988): Chemistry of Arsenic in Acid Sulphate Soils of Northern Alberta. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **19**, 7-12: 887-895.
- DVWK (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben, DK556.32.001.5 Grundwasseruntersuchung, DK 543.3.053 Probenahme. 128: 36 S., Parey, Hamburg.
- DVWK (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme Teil II.: 261 S., Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbG, Bonn.
- DZOMBAK D.A. & Morel F.M.M. (1990) Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. 393 S., Wiley, New York.
- EARY L.E. & Schramke J.A. (1990): Rates of Inorganic Oxidation Reactions Involving Dissolved-Oxygen. *ACS Symposium Series* **416**, 379-396.
- EHRlich H.L. (2002): Bacterial Oxidation of As(III) Compounds. In: *Environmental Chemistry of Arsenic* (Ed.: W.T.Frankenberger): 313-328, Dekker, New York - Basel.
- EU (1998): Richtlinie 98/83/EG Vom 3. Nov. 1998 Des Rates Über Die Qualität Von Wasser Für Den Menschlichen Gebrauch. *Amtsblatt Der Europäischen Gemeinschaften* **L 330**, 32-54.
- EWERS U., Wittsiepe J., Hens-Bischoff G., Balzer W., Alger B., Urban U. (1997): Human Biomonitoring--Studies of Arsenic, Lead and PCDD/F in Inhabitants of a Contaminated Residential Area. *Gesundheitswesen* **59**, 1: 41-50.
- FALBE J.H. (1996): Römpp-Lexikon Chemie. In: *Stuttgart - New York* 1 Thieme.
- FAZAL M.A., Kawachi T., Ichion E. (2001): Validity of the Latest Research Findings on Causes of Groundwater Arsenic Contamination in Bangladesh. *Water International* **26**, 3: 380-389.
- FERGUSON J.F. & Gavis J. (1972): Review of Arsenic Cycle in Natural Waters. *Water Research* **6**, 11: 1259-&.

- FERRECCIO C., Gonzalez C., Milosavjlevic V., Marshall G., Sancha A.M., Smith A.H. (2000): Lung Cancer and Arsenic Concentrations in Drinking Water in Chile. *Epidemiology* **11**, 6: 673-679.
- FINKELMAN R.B., Orem W., Castranova V., Tatu C.A., Belkin H.E., Zheng B.S., Lerch H.E., Maharaj S.V., Bates A.L. (2002): Health Impacts of Coal and Coal Use: Possible Solutions. *International Journal of Coal Geology* **50**, 1-4: 425-443.
- FLEET M.E. & Mumin A.H. (1997): Gold-Bearing Arsenian Pyrite and Marcasite and Arsenopyrite From Carlin Trend Gold Deposits and Laboratory Synthesis. *American Mineralogist* **82**, 1-2: 182-193.
- FLYNN H.C., McMahon V., Diaz G.C., Demergasso C.S., Corbisier P., Meharg A.A., Paton G.I. (2002): Assessment of Bioavailable Arsenic and Copper in Soils and Sediments From the Antofagasta Region of Northern Chile. *Sci. Total Environ.* **286**, 1-3: 51-59.
- FÖRSTNER U. & Haase I. (1998): Geochemical Demobilization of Metallic Pollutants in Solid Waste - Implications for Arsenic in Waterworks Sludges. *Journal of Geochemical Exploration* **62**, 1-3: 29-36.
- FOSTER A.L. (2003): Spectroscopic Investigations of Arsenic Species in Solid Phases. In: *Arsenic in Groundwater - Geochemistry and Occurrence* (Eds.: A.H.Welch & K.G.Stollenwerk): 27-65, Kluwer, Dordrecht.
- FRANCESCONI K. & Kuehnelt D. (2002): Arsenic Compounds in the Environment. In: *Environmental Chemistry of Arsenic* (Ed.: W.T.Frankenberger): 51-94, Dekker, New York - Basel.
- FRANCESCONI K., Visoottiviseth P., Sridokchan W., Goessler W. (2002): Arsenic Species in an Arsenic Hyperaccumulating Fern, *Pityrogramma Calomelanos*: a Potential Phytoremediator of Arsenic-Contaminated Soils. *Sci. Total Environ.* **284**, 1-3: 27-35.
- FURTAK H. & Langguth H.R. (1967): Zur Hydrochemischen Kennzeichnung Von Grundwässern Und Grundwassertypen Mittels Kennzahlen. *International Association Hydrogeology Congress, 1965 VII*, 86-96.
- GAO Y. & Mucci A. (2003): Individual and Competitive Adsorption of Phosphate and Arsenate on Goethite in Artificial Seawater. *Chemical Geology* **199**, 1-2: 91-109.
- GAUS I., Kinniburgh D.G., Talbot J.C., Webster R. (2003): Geostatistical Analysis of Arsenic Concentration in Groundwater in Bangladesh Using Disjunctive Kriging. *Environmental Geology* **44**, 8: 939-948.
- GEBEL T.W., Suchenwirth R.H., Bolten C., Dunkelberg H.H. (1998): Human Biomonitoring of Arsenic and Antimony in Case of an Elevated Geogenic Exposure. *Environ. Health Perspect.* **106**, 1: 33-39.
- GEYER L. (1898): Über Die Chronischen Hautveränderungen Beim Arsenicismus Und Betrachtungen Über Die Masserkrankungen in Reichenstein in Schlesien. *Archives of Dermatology and Syphilology* **48**, 221-280.
- GOERING P.L., Aposhian H.V., Mass M.J., Cebrian M., Beck B.D., Waalkes M.P. (1999): The Enigma of Arsenic Carcinogenesis: Role of Metabolism. *Toxicological Sciences* **49**, 1: 5-14.
- GOODBRED S.L., JR. & Kuehl S.A. (2000): The Significance of Large Sediment Supply, Active Tectonism, and Eustasy on Margin Sequence Development; Late Quaternary Stratigraphy and Evolution of the Ganges-Brahmaputra Delta. *Sedimentary Geology* **133**, 3-4: 227-248.
- GOODBRED S.L., JR. & Kuehl S.A. (1999): Holocene and Modern Sediment Budgets for the Ganges-Brahmaputra River System; Evidence for Highstand Dispersal to Flood-Plain, Shelf, and Deep-Sea Depocenters. *Geology (Boulder)* **27**, 6: 559-562.
- GRUJIC D. (1999): Aufstieg Und Niedergang Des Himalaya Am Beispiel Bhutans. *Die Alpen* **8**, 32-45.

- GUHA MAZUMDER D.N., Chakraborty A.K., Ghose A., Gupta J.D., Chakraborty D.P., Dey S.B., Chattopadhyay N. (1988): Chronic Arsenic Toxicity From Drinking Tubewell Water in Rural West Bengal. *Bull. World Health Organ* **66**, 4: 499-506.
- GUHA MAZUMDER D.N., Haque R., Ghosh N., De B.K., Santra A., Chakraborty D., Smith A.H. (1998): Arsenic Levels in Drinking Water and the Prevalence of Skin Lesions in West Bengal, India. *Int. J. Epidemiol.* **27**, 5: 871-877.
- GUO H.M., Wang Y.X., Shpeizer G.M., Yan S.L. (2003): Natural Occurrence of Arsenic in Shallow Groundwater, Shanyin, Datong Basin, China. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **38**, 11: 2565-2580.
- HALL L.L., George S.E., Kohan M.J., Styblo M., Thomas D.J. (1997): In Vitro Methylation of Inorganic Arsenic in Mouse Intestinal Cecum. *Toxicology and Applied Pharmacology* **147**, 1: 101-109.
- HALTER W.E. & Pfeifer H.R. (2001): Arsenic(V) Adsorption Onto Alpha -Al (Sub 2) O (Sub 3) Between 25 and 70 Degrees C. *Applied Geochemistry* **16**, 7-8: 793-802.
- HAMER M., Graham R.C., Amrhein C., Bozhilov K.N. (2003): Dissolution of Ripidolite (Mg, Fe-Chlorite) in Organic and Inorganic Acid Solutions. *Soil Science Society of America Journal* **67**, 2: 654-661.
- HARVEY C.F., Swartz C., Badruzzaman A.B.M., Keon-Blute N., Yu W., Ali M.A., Jay J., Beckie R., Niedan V., Brabander D., Oates P., Ashfaq K., Islam S., Hemond H., Ahmed M.F. (2003): Response to Comments on "Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh". *Science* **300**, 5619: 584D-58U3.
- HARVEY C.F., Swartz C.H., Badruzzaman A.B.M., Keon-Blute N., Yu W., Ali M.A., Jay J., Beckie R., Niedan V., Brabander D., Oates P.M., Ashfaq K.N., Islam S., Hemond H.F., Ahmed M.F. (2002): Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh. *Science* **298**, 5598: 1602-1606.
- HAZELL T. (1985): Minerals in Foods: Dietary Sources, Chemical Forms, Interactions, Bioavailability. *World Rev. Nutr. Diet.* **46**, 1-123.
- HEIM D. (1990) Tone und Tonmineralogie: Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie. 157 S., Enke, Stuttgart.
- HEINRICHS G. & Udluft P. (1996): Geogenes Arsen in Grundwässern Deutschlands Unter Berücksichtigung Der Aquifergeologie. *Zeitschrift Der Deutschen Geologischen Gesellschaft* **147**, 4: 519-530.
- HILL M.K. (2004): Understanding Environmental Pollution.: 468 S., Cambridge University Press, Cambridge.
- HIRNER A.V., Rehage H., Sukowski M. (2000): Umweltgeochemie - Herkunft, Mobilität und Analyse von Schadstoffen in der Geosphäre.: 836 S., Steinkopff, Darmstadt.
- HOLLIBAUGH J.T., Carini S., Gurleyuk H., Jellison R., Joye S.B., LeClerc G., Meile C., Vasquez L., Wallschläger D. (2005): Arsenic Speciation in Mono Lake, California: Response to Seasonal Stratification and Anoxia. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**, 8: 1925-1937.
- HOLM T.R. (2002): Effects of CO₃²⁻/Bicarbonate, Si, and PO₄³⁻ on Arsenic Sorption to HFO. *Journal American Water Works Association* **94**, 4: 174-181.
- HORNEMAN A., van Geen A., Kent D.V., Mathe P.E., Zheng Y., Dhar R.K., O'Connell S., Hoque M.A., Aziz Z., Shamsudduha M., Seddique A.A., Ahmed K.M. (2004): Decoupling of As and Fe Release to Bangladesh Groundwater Under Reducing Conditions. Part 1: Evidence From Sediment Profiles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**, 17: 3459-3473.
- HOUNSLOW A.W. (1995): Water Quality Data - Analysis and Interpretation. CRC Press LLC.

- HUANG J.W.W., Poynton C.Y., Kochian L.V., Elless M.P. (2004): Phytofiltration of Arsenic From Drinking Water Using Arsenic-Hyperaccumulating Ferns. *Environmental Science & Technology* **38**, 12: 3412-3417.
- HUDSON-EDWARDS K.A., Banerjee D.M., Ravenscroft P., McArthur J.M., Carter A., Mishra R., Pirohit R., Chatterjee A., Talukder A., Houghton S. (2004): A Sedimentary Framework for Arsenic-Contaminated Groundwater in West Bengal. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**, 11: A515.
- HUTCHINSON J. (1887): Arsenic Cancer. *British Medical Journal* **2**, 1280-1281.
- HWANG Y.H., Bornschein R.L., Grote J., Menrath W., Roda S. (1997): Environmental Arsenic Exposure of Children Around a Former Copper Smelter Site. *Environ. Res.* **72**, 1: 72-81.
- IIT KHARAGPUR (2004): Semi-detailed ground water survey in Malda & W. Dinajpur Dts, Harishandrapur (I) Block.: 32 S., Rural Development Centre, Indian Institute of Technology Kharagpur, (unveröffentlicht).
- ILYALETDINOV A.N. & Abdrashitova S.A. (1981): Autotrophic Oxidation of Arsenic by A Culture of Pseudomonas-Arsenitoxidans. *Microbiology* **50**, 2: 135-140.
- INSKEEP W.P., McDermott T.R., Fendorf S. (2002): Arsenic (V)/(III) Cycling in Soils and Natural Waters: Chemical and Microbiological Processes. In: *Environmental Chemistry of Arsenic* (Ed.: W.T.Frankenberger): 183-216, Dekker, New York - Basel.
- ISLAM F.S., Gault A.G., Boothman C., Polya D.A., Charnock J.M., Chatterjee D., Lloyd J.R. (2004a): Role of Metal-Reducing Bacteria in Arsenic Release From Bengal Delta Sediments. *Nature* **430**, 6995: 68-71.
- ISLAM F.S., Pederick R.L., Polya D.A., Charnock J.M., Gault A.G., Wincott P.L., Rowland H.A.L., Lloyd J.R. (2004b): Reduction of Fe(III) by *Geobacter Sulfurreducens* and the Capture of Arsenic by Biogenic Fe(II) Minerals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**, 11: A518.
- JACKS G., Sharma V.P., Torssander P., Aberg G. (1994): Origin of Sulfur in Soil and Water in A Precambrian Terrain, South India. *Geochemical Journal* **28**, 4: 351-358.
- JACKSON B.P., Miller W.P., Haack S.K., Rachol C.M. (2000): Effectiveness of Phosphate and Hydroxide for Desorption of Arsenic and Selenium Species From Iron Oxides. *Soil Science Society of America Journal* **64**, 5: 1616-1622.
- JACKSON C.R., Langner H.W., Donahoe-Christiansen J., Inskeep W.P., McDermott T.R. (2001): Molecular Analysis of Microbial Community Structure in an Arsenite-Oxidizing Acidic Thermal Spring. *Environmental Microbiology* **3**, 8: 532-542.
- JAIN A. & Loeppert R.H. (2000): Effect of Competing Anions on the Adsorption of Arsenate and Arsenite by Ferrihydrite. *Journal of Environmental Quality* **29**, 5: 1422-1430.
- JI G.Y. & Silver S. (1995): Bacterial-Resistance Mechanisms for Heavy-Metals of Environmental Concern. *Journal of Industrial Microbiology* **14**, 2: 61-75.
- JOSHI A. & Chaudhuri M. (1996): Removal of Arsenic From Ground Water by Iron Oxide-Coated Sand. *Journal of Environmental Engineering* **122**, 8: 769-711.
- JUNG W., Knitzschke G., Gerlach R. (1974): Zu Den "Schadstoffkomponenten" Arsen, Antimon, Wismut, Tellur Und Quecksilber Im Kupferschiefer Des Suedostharzvorlands. The Toxic Components in the Kupferschiefer of the Southeastern Harz Forelands; Arsenic, Antimony, Bismuth, Tellurium, and Mercury. *Zeitschrift Fuer Angewandte Geologie* **20**, 5: 205-211.
- KANEL S.R., Manning B., Charlet L., Choi H. (2005): Removal of Arsenic(III) From Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology* **39**, 5: 1291-1298.
- KARIM M. (2000): Arsenic in Groundwater and Health Problems in Bangladesh. *Water Research* **34**, 1: 304-310.

- KEON N.E., Swartz C.H., Brabander D.J., Harvey C., Hemond H.F. (2001): Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 13: 2778-2784.
- KIM M.J., Nriagu J., Haack S. (2000): Carbonate Ions and Arsenic Dissolution by Groundwater. *Environmental Science & Technology* **34**, 15: 3094-3100.
- KINNIBURGH D.G. et al. (2003): The scale and causes of the groundwater arsenic problem in Bangladesh. In: *Arsenic in Groundwater - Geochemistry and Occurrence* (Eds.: A.H.Welch & K.G.Stollenwerk): 211-258, Kluwer, Dordrecht.
- KNEEBONE P.E., O'Day P.A., Jones N., Hering J.G. (2002): Deposition and Fate of Arsenic in Iron- and Arsenic-Enriched Reservoir Sediments. *Environmental Science & Technology* **36**, 3: 381-386.
- KORTE N.E. & Fernando Q. (1991): A Review of Arsenic(III) in Groundwater. *Critical Reviews in Environmental Control* **21**, 1: 1-39.
- KRAMAR U. (1997): Advances in Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence. *Journal of Geochemical Exploration* **58**, 1: 73-80.
- KRAUSKOPF K.B. & Bird D.K. (1995): Introduction to Geochemistry.: 647 S., McGraw-Hill, Singapur.
- LANGMUIR D. (1997) Aquous Environmental Geochemistry. 600 S., Prentice Hall, New Jersey.
- LANGNER H.W. & Inskeep W.P. (2000): Microbial Reduction of Arsenate in the Presence of Ferrihydrite. *Environmental Science & Technology* **34**, 15: 3131-3136.
- LAWA (1993): Grundwasser, Richtlinien für Beobachtung und Auswertung. Teil 3 - Grundwasserbeschaffenheit. Kulturbuchverlag, Berlin.
- LE X.C. (2002): Arsenic Speciation in the Environment and Humans. In: *Environmental Chemistry of Arsenic* (Ed.: W.T.Frankenberger): 95-116, Dekker, Nex York - Basel.
- LEE J.S. & Nriagu J.O. (2003): Arsenic Carbonate Complexes in Aqueous Systems. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements* **835**, 33-41.
- LENOBLE W., Laclautre C., Serpaud B., Deluchat V., Bollinger J.C. (2004): As(V) Retention and As(III) Simultaneous Oxidation and Removal on a MnO₂-Loaded Polystyrene Resin. *Science of the Total Environment* **326**, 1-3: 197-207.
- LIU F., De Cristofaro A., Violante A. (2001): Effect of PH, Phosphate and Oxalate on the Adsorption/Desorption of Arsenate on/From Goethite. *Soil Science* **166**, 3: 197-208.
- LOVLEY D.R. (1987): Organic-Matter Mineralization With the Reduction of Ferric Iron - A Review. *Geomicrobiology Journal* **5**, 3-4: 375-399.
- LOVLEY D.R. (1993a): Anaerobes Into Heavy-Metal - Dissimilatory Metal Reduction in Anoxic Environments. *Trends in Ecology & Evolution* **8**, 6: 213-217.
- LOVLEY D.R. (1993b): Dissimilatory Metal Reduction. *Annual Review of Microbiology* **47**, 263-290.
- LOVLEY D.R. & Chapelle F.H. (1995): Deep Subsurface Microbial Processes. *Reviews of Geophysics* **33**, 3: 365-381.
- LOVLEY D.R. & Phillips E.J.P. (1986): Availability of Ferric Iron for Microbial Reduction in Bottom Sediments of the Fresh-Water Tidal Potomac River. *Applied and Environmental Microbiology* **52**, 4: 751-757.
- LUZI S., Berg M., Pham T.T.K., Pham V.H., Schertenleib R. (2004): Household Sand-Filters for Arsenic Removal - An option to mitigate arsenic from iron-rich groundwater., Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG).
- MA L.Q., Komar K.M., Tu C., Zhang W.H., Cai Y., Kennelley E.D. (2001): A Fern That Hyperaccumulates Arsenic - A Hardy, Versatile, Fast-Growing Plant Helps to Remove Arsenic From Contaminated Soils. *Nature* **409**, 6820: 579.

- MAEST A.S., Pasilis S.P., Miller L.G., Nordstrom D.K. (1992): Redox Geochemistry of Arsenic and Iron in Mono Lake, California, USA. *Proceedings - International Symposium on Water-Rock Interaction* **7**, 507-511.
- MAIER D., Maier M., Oberacker F. (2001): New Application of a Traditional Analytical Method - Arsenic Removal From Water Works Sludge During Iron(III) Chloride Coagulant Production. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **371**, 5: 629-636.
- MALASARN D., Saltikov C.W., Campbell K.M., Santini J.M., Hering J.G., Newman D.K. (2004): *ArrA* Is a Reliable Marker for As(V) Respiration. *Science* **306**, 455.
- MALLICK P., Mallick J.C., Guha B., Khuda-Bukhsh A.R. (2003): Ameliorating Effect of Microdoses of a Potentized Homeopathic Drug, Arsenicum Album, on Arsenic-Induced Toxicity in Mice. *BMC Complement Altern. Med.* **3**, 1: 7.
- MALLICK S. & Rajagopal N.R. (1996): Groundwater Development in the Arsenic-Affected Alluvial Belt of West Bengal - Some Questions. *Current Science* **70**, 11: 956-958.
- MANDAL B.K., Chowdhury T.R., Samanta G., Mukherjee D.P., Chanda C.R., Saha K.C., Chakraborti D. (1998): Impact of Safe Water for Drinking and Cooking on Five Arsenic-Affected Families for 2 Years in West Bengal, India. *Science of the Total Environment* **218**, 2-3: 185-201.
- MANNING B.A., Fendorf S.E., Bostick B., Suarez D.L. (2002): Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite. *Environmental Science & Technology* **36**, 5: 976-981.
- MANNING B.A., Fendorf S.E., Suarez D.L. (2003): Arsenic(III) Complexation and Oxidation Reactions on Soil. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements* **835**, 57-69.
- MANNING B.A. & Goldberg S. (1996): Modeling Arsenate Competitive Adsorption on Kaolinite, Montmorillonite and Illite. *Clays and Clay Minerals* **44**, 5: 609-623.
- MANNING B.A. & Goldberg S. (1997): Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the Clay Mineral-Water Interface. *Environmental Science & Technology* **31**, 7: 2005-2011.
- MARQUARDT H. & Schäfer S. (1994) Lehrbuch der Toxikologie. 1004 S., Spektrum, Mannheim.
- MATSCHULLAT J., Borba R.P., Deschamps E., Figueiredo B.R., Gabrio T., Schwenk M. (2000): Human and Environmental Contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry* **15**, 2: 181-190.
- MATSCHULLAT J. (1999): Arsen in Der Geosphäre. Arsenic in the Geosphere. *Schriftenreihe Der Deutschen Geologischen Gesellschaft* **6**, 5-20.
- MATSCHULLAT J. & Rodrigues-Filho S. (2001): Mercury and Arsenic, Heavy Metals and Pesticides; What About Soil and Sediment Research in Brazil? *Journal of Soils and Sediments* **1**, 4: 199-200.
- MATTHEß G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers. In: *Lehrbuch der Hydrogeologie* 2: 498 S., Borntraeger, Berlin - Stuttgart.
- MCARTHUR J.M., Banerjee D.M., Hudson-Edwards K.A., Mishra R., Purohit R., Ravenscroft P., Cronin A., Howarth R.J., Chatterjee A., Talukder T., Lowry D., Houghton S., Chadha D.K. (2004): Natural Organic Matter in Sedimentary Basins and Its Relation to Arsenic in Anoxic Ground Water: the Example of West Bengal and Its Worldwide Implications. *Applied Geochemistry* **19**, 8: 1255-1293.
- MCARTHUR J.M., Ravenscroft P., Safiulla S., Thirlwall M.F. (2001): Arsenic in Groundwater: Testing Pollution Mechanisms for Sedimentary Aquifers in Bangladesh. *Water Resources Research* **37**, 1: 109-117.

- MEHARG A.A. & Rahman M. (2003): Arsenic Contamination of Bangladesh Paddy Field Soils: Implications for Rice Contribution to Arsenic Consumption. *Environmental Science & Technology* **37**, 2: 229-234.
- MEHRA O.P. & Jackson M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrat system buffered with sodium-bicarbonate. (Ed.: A. Swineford). **1958**: 317-322, Pergamon Press, New York.
- MELITAS N., Conklin M., Farrell J. (2003): Understanding the Mechanisms Controlling the Kinetics of Arsenate and Chromate Removal From Solution Using Zero Valent Iron. *Chlorinated Solvent and Dnopl Remediation* **837**, 165-180.
- MENG X., Korfiatis G.P., Christodoulatos C., Bang S. (2001): Treatment of Arsenic in Bangladesh Well Water Using a Household Co-Precipitation and Filtration System. *Water Research* **35**, 12: 2805-2810.
- MIALL A.D. (1996) *The Geology of Fluvial Deposits - Sedimentary Facies, Basin Analysis and Petroleum Geology*. 582 S., Springer, Berlin.
- MIGDISOV A.A. & Bychkov A.Y. (1998): The Behaviour of Metals and Sulphur During the Formation of Hydrothermal Mercury-Antimony-Arsenic Mineralization, Uzon Caldera, Kamchatka, Russia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **84**, 1-2: 153-171.
- MOORE J.N., Ficklin W.H., Johns C. (1988): Partitioning of Arsenic and Metals in Reducing Sulfidic Sediments. *Environmental Science & Technology* **22**, 4: 432-437.
- MOORE J.N., Walker J.R., Hayes T.H. (1990): Reaction Scheme for the Oxidation of As(III) to As(V) by Birnessite. *Clays and Clay Minerals* **38**, 5: 549-555.
- MROCZEK E.K. (2000): Chloride and Arsenic Fluxes From the Kawerau Geothermal Field into the Tarawera River, New Zealand. *Proceedings - Annual PNOC-EDC Geothermal Conference* **21**, 61-68.
- MUKHOPADHYAY R., Rosen B.P., Pung L.T., Silver S. (2002): Microbial Arsenic: From Geocycles to Genes and Enzymes. *Fems Microbiology Reviews* **26**, 3: 311-325.
- MURAKAMI T., Ito J.I., Utsunomiya S., Kasama T., Kozai N., Ohnuki T. (2004): Anoxic Dissolution Processes of Biotite: Implications for Fe Behavior During Archean Weathering. *Earth and Planetary Science Letters* **224**, 1-2: 117-129.
- MURAKAMI T., Utsunomiya S., Yokoyama T., Kasama T. (2003): Biotite Dissolution Processes and Mechanisms in the Laboratory and in Nature: Early Stage Weathering Environment and Vermiculitization. *American Mineralogist* **88**, 2-3: 377-386.
- NANZYO M., Nakamaru Y., Yamasaki S., Samonte H.P. (1999): Effect of Reducing Conditions on the Weathering of Fe³⁺-Rich Biotite in the New Lahar Deposit From Mt. Pinatubo, Philippines. *Soil Science* **164**, 3: 206-214.
- NESBITT H.W., Canning G.W., Bancroft G.M. (1998): XPS Study of Reductive Dissolution of 7 Angstrom-Birnessite by H₃AsO₃, With Constraints on Reaction Mechanism. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **62**, 12: 2097-2110.
- NEWMAN D.K., Beveridge T.J., Morel F.M.M. (1997): Precipitation of Arsenic Trisulfide by Desulfotomaculum Auripigmentum. *Applied and Environmental Microbiology* **63**, 5: 2022-2028.
- NICKSON R., McArthur J., Burgess W., Ahmed K.M., Ravenscroft P., Rahman M. (1998): Arsenic Poisoning of Bangladesh Groundwater. *Nature* **395**, 6700: 338.
- NICKSON R.T., McArthur J.M., Ravenscroft P., Burgess W.G., Ahmed K.M. (2000): Mechanism of Arsenic Release to Groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry* **15**, 4: 403-413.
- NORDSTROM D.K. (2002): Public Health - Worldwide Occurrences of Arsenic in Ground Water. *Science* **296**, 5576: 2143-2145.

- NORDSTROM D.K., McCleskey R.B., Ball J.W. (2004): Processes Governing Arsenic Geochemistry in Thermal Waters of Yellowstone National Park. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**, 11: A262.
- NORRA S., Aggarwala P., Berner Z., Wagner F., Stüben D., Chandrasekharam D. (2005): Impact of Irrigation With As Rich Groundwater on Soil and Crops: a Geochemical Case Study in Maldah District, West Bengal. *Applied Geochemistry* (accepted).
- NRIAGU J. (2002): Arsenic Poisoning Through the Ages. In: *Environmental Chemistry of Arsenic* (Ed.: W.T.Frankenberger): 1-26, Dekker, New York - Basel.
- OBERACKER F., Maier D., Maier M. (2002): Arsen Und Trinkwasser, Teil 1 - Ein Überblick Über Vorkommen, Verteilung Und Verhalten Von Arsen In Der Umwelt. *Vom Wasser* **99**, 79-110.
- OREMLAND R.S., Hoefft S.E., Santini J.A., Bano N., Hollibaugh R.A., Hollibaugh J.T. (2002a): Anaerobic Oxidation of Arsenite in Mono Lake Water and by Facultative, Arsenite-Oxidizing Chemoautotroph, Strain MLHE-1. *Applied and Environmental Microbiology* **68**, 10: 4795-4802.
- OREMLAND R.S., Newman D.K., Kail B.W., Stolz J.F. (2002b): Bacterial Respiration of Arsenate and Its Significance in the Environment. In: *Environmental Chemistry of Arsenic* (Ed.: W.T.Frankenberger): 273-296, Dekker, New York - Basel.
- OREMLAND R.S. & Stolz J.F. (2003): The Ecology of Arsenic. *Science* **300**, 5621: 939-944.
- OREMLAND R.S. & Stolz J.F. (2005): Arsenic, Microbes and Contaminated Aquifers. *TRENDS in Microbiology* **13**, 2: 45-49.
- OREMLAND R.S., Stolz J.F., Hollibaugh J.T. (2004): The Microbial Arsenic Cycle in Mono Lake, California. *Fems Microbiology Ecology* **48**, 1: 15-27.
- OSCARSON D.W., Huang P.M., Liaw W.K., Hammer U.T. (1983): Kinetics of Oxidation of Arsenite by Various Manganese Dioxides. *Soil Science Society of America Journal* **47**, 4: 644-648.
- OSTERGREN J.D., Brown G.E., Parks G.A., Tingle T.N. (1999): Quantitative Speciation of Lead in Selected Mine Tailings From Leadville, CO. *Environmental Science & Technology* **33**, 10: 1627-1636.
- PANDEY D.N. (2001): A Bountiful, Harvest of Rainwater. *Science* **293**, 5536: 1763.
- PANDEY D.N., Gupta A.K., Anderson D.M. (2003): Rainwater Harvesting As an Adaptation to Climate Change. *Current Science* **85**, 1: 46-59.
- PARKHURST D.L. & Appelo C.A. (1999): Users's guide to PHREEQC (version 2). **99-4259**: 312 S., U.S. Geological Survey.
- PICHLER T., Veizer J., Hall G.E.M. (1999): Natural Input of Arsenic into a Coral Reef Ecosystem by Hydrothermal Fluids and Its Removal by Fe(III) Oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology* **33**, 9: 1373-1378.
- PIERCE M.L. & Moore C.B. (1982): Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Hydroxide. *Water Research* **16**, 7: 1247-1253.
- PIRAZZOLI P.A. (1999): World Atlas of Holocene Sea-level Changes. In: *Elsevier Oceanography Series* 58: 300 S., Elsevier, London.
- POSTGATE J.R. (1984): The Sulphate Reducing Bacteria. Cambridge University Press., London.
- PREUSS H., Vinken R., Voss H.H., Barckhausen J., Beckmann A., Hennig E.W., Hinze C., Homann H.H., Reuter G. (1991): Symbolschlüssel Gologie. Symbole für die Dokumentation und Automatische Datenverarbeitung geologischer Feld- und Aufschlussdaten. - NLFb, BGR [Hrg.]: 328 S., Schweizerbart, Hannover.
- QUAGHEBEUR M., Rate A., Rengel Z., Hinz C. (2005): Desorption Kinetics of Arsenate From Kaolinite As Influenced by PH. *Journal of Environmental Quality* **34**, 2: 479-486.

- RAHMAN M.M., Sengupta M.K., Ahamed S., Chowdhury U.K., Lodh D., Hossain A., Das B., Roy N., Saha K.C., Palit S.K., Chakraborti D. (2005): Arsenic Contamination of Groundwater and Its Health Impact on Residents in a Village in West Bengal, India. *Bulletin of the World Health Organization* **83**, 1: 49-57.
- RAJE N. & Swain K.K. (2002): Purification of Arsenic Contaminated Ground Water Using Hydrated Manganese Dioxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **253**, 1: 77-80.
- RAU I., Gonzalo A., Valiente M. (2000): Arsenic(V) Removal From Aqueous Solutions by Iron(III) Loaded Chelating Resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **246**, 3: 597-600.
- RAVENSCROFT P., McArthur J.M., Hoque B.A. (2001): Geochemical and palaeohydrological controls on pollution of groundwater by arsenic. In: *Arsenic Exposure and Health Effects IV*: 63-77, Elsevier Science Ltd., Oxford.
- REIMANN C. & Banks D. (2004): Setting Action Levels for Drinking Water: Are We Protecting Our Health or Our Economy (or Our Backs!)? *Science of the Total Environment* **332**, 1-3: 13-21.
- REIMANN K.-U. (1993): Geology of Bangladesh. In: *Beiträge zur Regionalen Geologie der Erde* 20: 160 S., Bornträger, Berlin, Stuttgart.
- RITTLE K.A., Drever J.I., Colberg P.J.S. (1995): Precipitation of Arsenic During Bacterial Sulfate Reduction. *Geomicrobiology Journal* **13**, 1: 1-11.
- ROBERTSON F.N. (1989): Arsenic in Ground-Water Under Oxidizing Conditions, South-West United States. *Environmental Geochemistry and Health* **11**, 3-4: 171-185.
- ROCHETTE E.A., Bostick B.C., Li G., Fendorf S. (2000): Kinetics of Arsenate Reduction by Dissolved Sulfide. *Environmental Science & Technology* **34**, 4714-4720.
- ROSAS I., Belmont R., Armienta A., Baez A. (1999): Arsenic Concentrations in Water, Soil, Milk and Forage in Comarca Lagunera, Mexico. *Water Air and Soil Pollution* **112**, 1-2: 133-149.
- ROSEN B.P. (2002): Biochemistry of Arsenic Detoxification. *Febs Letters* **529**, 1: 86-92.
- ROSSUM J.R. (1975): Checking Accuracy of Water Analyses Through Use of Conductivity. *Journal American Water Works Association* **67**, 4: 204-205.
- RUEDE T.R. & Puchelt H. (1995): The Fate of Arsenic Derived From Mine Tailings in Soils; a Case Study. *Soil & Environment* **5**, 413-414.
- SADIQ M. (1997): Arsenic Chemistry in Soils; an Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. *Water* **93**, 1-4: 117-136.
- SALMASSI T.M., Venkateswaren K., Satomi M., Nealson K.H., Newman D.K., Hering J.G. (2002): Oxidation of Arsenite by *Agrobacterium* Albertimagni, AOL15, Sp Nov., Isolated From Hot Creek, California. *Geomicrobiology Journal* **19**, 1: 53-66.
- SALTIKOV C.W., Cifuentes A., Venkateswaran K., Newman D.K. (2003): The Ars Detoxification System Is Advantageous but Not Required for As(V) Respiration by the Genetically Tractable *Shewanella* Species Strain ANA-3. *Applied and Environmental Microbiology* **69**, 5: 2800-2809.
- SAMANTA G., Chowdhury T.R., Mandal B.K., Biswas B.K., Chowdhury U.K., Basu G.K., Chanda C.R., Lodh D., Chakraborti D. (1999): Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Arsenic in Water and Biological Samples From Arsenic-Affected Districts of West Bengal, India, and Bangladesh. *Microchemical Journal* **62**, 1: 174-191.
- SCHÖNWIESE C.D. (2000): *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*: 298 S., Bornträger, Berlin, Stuttgart.

- SCHWERTMANN U., Schulze D.G., Murad E. (1982): Identification of Ferrihydrite in Soils by Dissolution Kinetics, Differential X-Ray-Diffraction, and Mossbauer-Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* **46**, 4: 869-875.
- SCOTT M.J. & Morgan J.J. (1995): Reactions at Oxide Surfaces .1. Oxidation of As(III) by Synthetic Birnessite. *Environmental Science & Technology* **29**, 8: 1898-1905.
- SEHLIN H.M. & Lindstrom E.B. (1992): Oxidation and Reduction of Arsenic by Sulfolobus-Acidocaldarius Strain Bc. *Fems Microbiology Letters* **93**, 1: 87-92.
- SENGUPTA S., Mukherjee P.K., Pal T., Shome S. (2004): Nature and Origin of Arsenic Carriers in Shallow Aquifer Sediments of Bengal Delta, India. *Environmental Geology* **45**, 8: 1071-1081.
- SENN D.B. & Hemond H.F. (2002): Nitrate Controls on Iron and Arsenic in an Urban Lake. *Science* **296**, 5577: 2373-2376.
- SHARPLES J.M., Meharg A.A., Chambers S.M., Cairney J.W.G. (2000): Evolution - Symbiotic Solution to Arsenic Contamination. *Nature* **404**, 6781: 951-952.
- SHRAIM A., Sekaran N.C., Anuradha C.D., Hirano S. (2002): Speciation of Arsenic in Tube-Well Water Samples Collected From West Bengal, India, by High-Performance Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Applied Organometallic Chemistry* **16**, 4: 202-209.
- SIEGEL F.R. (2002): Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals.: 218 S., Springer, Berlin - Heidelberg - New York.
- SIGG L. (2000): Redox Potential Measurements in Natural Waters. In: *Redox - Fundamentals, Processes and Applications* (Eds.: J.Schüring, H.D.Schulz, W.R.Fischer, J.Böttcher, W.H.M.Duijnsveld): 1-12, Springer, Heidelberg.
- SIGG L. & Stumm W. (1996) *Aquatische Chemie - Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*. 498 S., Teubner, Stuttgart.
- SILVER S. & Phung L.T. (1996): Bacterial Heavy Metal Resistance: New Surprises. *Annual Review of Microbiology* **50**, 753-789.
- SILVER S., Phung L.T., Ghurye G. (2002): Arsenic Metabolism: Resistance, Reduction, and Oxidation. In: *Environmental Chemistry of Arsenic* (Ed.: W.T.Frankenberger): 247-272, Dekker, New York - Basel.
- SINGH T.S. & Pant K.K. (2004): Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Alumina. *Separation and Purification Technology* **36**, 2: 139-147.
- SMEDLEY P.L. & Kinniburgh D.G. (2002): A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. *Applied Geochemistry* **17**, 5: 517-568.
- SMEDLEY P.L., Nicolli H.B., Macdonald D.M.J., Barros A.J., Tullio J.O. (2002): Hydrogeochemistry of Arsenic and Other Inorganic Constituents in Groundwaters From La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry* **17**, 3: 259-284.
- SMEDLEY P.L., Zhang M., Zhang G., Luo Z. (2003): Mobilisation of Arsenic and Other Trace Elements in Fluvio-lacustrine Aquifers of the Huhhot Basin, Inner Mongolia. *Applied Geochemistry* **18**, 9: 1453-1477.
- SMITH A.H., Goycolea M., Haque R., Biggs M.L. (1998): Marked Increase in Bladder and Lung Cancer Mortality in a Region of Northern Chile Due to Arsenic in Drinking Water. *Am. J. Epidemiol.* **147**, 7: 660-669.
- SMITH A.H., Lingas E.O., Rahman M. (2000): Contamination of Drinking-Water by Arsenic in Bangladesh: a Public Health Emergency. *Bulletin of the World Health Organization* **78**, 9: 1093-1103.

- SMITH A.H., Lopipero P.A., Bates M.N., Steinmaus C.M. (2002): Arsenic Epidemiology and Drinking Water Standards. *Science* **296**, 2145-2146.
- SMITH A.H. & Smith M.M.H. (2004): Arsenic Drinking Water Regulations in Developing Countries With Extensive Exposure, 2004, *Toxicology*, Vol. 198, Pp. 39-44. *Toxicology* **198**, 39-44.
- SMITH M.M.H., Hore T., Chakraborty P., Chakraborty D.K., Savarimuthu X., Smith A.H. (2003): A Dugwell Program to Provide Arsenic-Safe Water in West Bengal, India: Preliminary Results. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **38**, 1: 289-299.
- STATSOFT (2001): STATISTICA - System Reference.: 1098 S., StatSoft, Tulsa.
- STOLLENWERK K.G. (2003): Geochemical Processes Controlling Transport of Arsenic in Groundwater: A Review of Adsorption. In: *Arsenic in Groundwater - Geochemistry and Occurrence* (Eds.: A.H.Welch & K.G.Stollenwerk): 67-100, Kluwer, Dordrecht.
- STOYAN D., Stoyan H., Jansen U. (1997): Umweltstatistik - Statistische Verarbeitung und Analyse von Umweltdaten.: -348 S., Teubner, Stuttgart, Leipzig.
- STÜBEN D., Berner Z., Chandrasekharam D., Karmakar J. (2003): Arsenic Enrichment in Groundwater of West Bengal, India: Geochemical Evidence for Mobilization of As Under Reducing Conditions. *Applied Geochemistry* **18**, 9: 1417-1434.
- STÜBEN D., Berner Z., Kappes B., Puchelt H. (2001): Environmental Monitoring of Heavy Metals and Arsenic From Ag-Pb-Zn Mining. A Case Study Over Two Millennia. *Environmental Monitoring and Assessment* **70**, 1-2: 181-200.
- SU C.M. & Puls R.W. (2004): Significance of Iron(II,III) Hydroxycarbonate Green Rust in Arsenic Remediation Using Zerovalent Iron in Laboratory Column Tests. *Environmental Science & Technology* **38**, 19: 5224-5231.
- SWARTZ C.H., Blute N.K., Badruzzaman B., Ali A., Brabander D., Jay J., Besancon J., Islam S., Hemond H.F., Harvey C.F. (2004): Mobility of Arsenic in a Bangladesh Aquifer: Inferences From Geochemical Profiles, Leaching Data, and Mineralogical Characterization. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**, 22: 4539-4557.
- THIRUNAVUKKARASU O.S., Viraraghavan T., Subramanian K.S. (2003): Arsenic Removal From Drinking Water Using Iron Oxide-Coated Sand. *Water* **142**, 1-4: 95-111.
- TORRIANI A.M. (1990): From Cell-Membrane to Nucleotides - the Phosphate Regulon in Escherichia-Coli. *Bioessays* **12**, 8: 371-376.
- TRINKWV (2001): Verordnung Über Die Qualität Von Wasser Für Den Menschlichen Gebrauch. *Bundesgesetzblatt I*, 24: 959-981.
- UMITSU M. (1993): Late Quaternary Sedimentary Environments and Landforms in the Ganges Delta. *Sedimentary Geology* **83**, 3-4: 177-186.
- UMITSU M. (1987): Late Quaternary Sedimentary Environment and Landform Evolution in the Bengal Lowland. *Chirigaku Hyoron = Geographical Review of Japan* **60**, 2: 164-178.
- UMWELTBUNDESAMT (2003): Stoffmonographie Arsen - Referenzwert Für Urin, Stellungnahme Der Kommission „Human-Biomonitoring“ Des Umweltbundesamtes. *Bundesgesundheitsblätter Gesundheitsforschung Gesundheitschutz* **46**, 1098-1106.
- UMWELTBUNDESAMT (1999): Arsen und Verbindungen. In: *Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten: Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden - Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und -maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 25. August 1999* F095: 13 S., Erich Schmidt, Berlin.

- UTHUS E.O. (1994): Arsenic essentiality and factors affecting its importance. In: *Science and Technology Letters* (Eds.: W.R. Chappell, C.O. Abernathy, C.R. Cothorn): 199-208, Northwood.
- UTHUS E.O. (2003): Arsenic Essentiality: A Role Affecting Methionine Metabolism. *Journal of Trace Elements in Experimental Medicine* **16**, 4: 345-355.
- VAN DEN BERG C.M.G. & Rogers H. (1987): Determination of Alkalinities of Estuarine Waters by A 2-Point Potentiometric Titration. *Marine Chemistry* **20**, 3: 219-226.
- VAN GEEN A., Ahmed K.M., Seddique A.A., Shamsudduha M. (2003a): Community Wells to Mitigate the Arsenic Crisis in Bangladesh. *Bulletin of the World Health Organization* **81**, 9: 632-638.
- VAN GEEN A., Ahsan H., Horneman A.H., Dhar R.K., Zheng Y., Hussain I., Ahmed K.M., Gelman A., Stute M., Simpson H.J., Wallace S., Small C., Parvez F., Slavkovich V., Lolocono N.J., Becker M., Cheng Z., Momotaj H., Shahnewaz M., Seddique A.A., Graziano J.H. (2002): Promotion of Well-Switching to Mitigate the Current Arsenic Crisis in Bangladesh. *Bulletin of the World Health Organization* **80**, 9: 732-737.
- VAN GEEN A., Cheng Z., Seddique A.A., Hoque M.A., Gelman A., Graziano J.H., Ahsan H., Parvez F., Ahmed K.M. (2005): Reliability of a Commercial Kit to Test Groundwater for Arsenic in Bangladesh. *Environmental Science & Technology* **39**, 1: 299-303.
- VAN GEEN A., Robertson A.P., Leckie J.O. (1994): Complexation of Carbonate Species at the Goethite Surface - Implications for Adsorption of Metal-Ions in Natural-Waters. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**, 9: 2073-2086.
- VAN GEEN A., Zheng Y., Stute M., Ahmed K.M. (2003b): Comment on "Arsenic Mobility and Groundwater Extraction in Bangladesh" (II). *Science* **300**, 5619: 584C.
- VAN GEEN A., Zheng Y., Versteeg R., Stute M., Horneman A., Dhar R., Steckler M., Gelman A., Small C., Ahsan H., Graziano J.H., Hussain I., Ahmed K.M. (2003c): Spatial Variability of Arsenic in 6000 Tube Wells in a 25 Km(2) Area of Bangladesh. *Water Resources Research* **39**, 5: 15.
- VAN HERREWEGHE S., Swennen R., Vandecasteele C., Cappuyns V. (2003): Solid Phase Speciation of Arsenic by Sequential Extraction in Standard Reference Materials and Industrially Contaminated Soil Samples. *Environmental Pollution* **122**, 3: 323-342.
- VARSANYI I., Fodre Z., Bartha A. (1991): Arsenic in Drinking-Water and Mortality in the Southern Great Plain, Hungary. *Environmental Geochemistry and Health* **13**, 1: 14-22.
- VISOOTIVISETH P., Francesconi K., Sridokchan W. (2002): The Potential of Thai Indigenous Plant Species for the Phytoremediation of Arsenic Contaminated Land. *Environ. Pollut.* **118**, 3: 453-461.
- WAGNER F., Berner Z., Stüben D. (2005): Arsenic in groundwater of the Bengal Delta Plain: Geochemical evidences for small scale redox zonation in the aquifer. In: *Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, remediation and management* (Eds.: J.Bundschuh, P.Bhattacharya, D.Chandrasekharam): 3-15, Balkema, Leiden.
- WALLSCHLAGER D. & Staley C.J. (2004): Arsenic Geochemistry in Reducing Environments - Influence of Arsenic-Sulfide Interaction on Mobility. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **68**, 11: A513.
- WEBSTER J.G. & Nordstrom D.K. (2003): Geothermal arsenic; the source, transport and fate of arsenic in geothermal systems. In: *Arsenic in Groundwater - Geochemistry and Occurrence* (Eds.: A.H.Welch & K.G.Stollenwerk): 101-127, Kluwer, Dordrecht.
- WELCH A.H., Westjohn D.B., Helsel D.R., Wanty R.B. (2000): Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry. *Ground Water* **38**, 4: 589-604.

- WHI (2003): AquaChem User's Manual - Water Quality Data Analysis, Plotting, & Modelling, 4.0, Waterloo Hydrogeologic, Inc., Waterloo.
- WHO (2001): Arsenic and Arsenic Compounds. In: *Environmental Health Criteria* 224: 512 S., World Health Organisation, Geneva.
- WHO (2003): Arsenic in Drinking-water, Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. **WHO/SDE/WSH/03.04/75**: 11 S., World Health Organisation.
- WHO (2004): Guidelines for Drinking-water Quality. 1 World Health Organisation, Geneva.
- WILKIE J.A. & Hering J.G. (1996): Adsorption of Arsenic Onto Hydrous Ferric Oxide: Effects of Adsorbate/Adsorbent Ratios and Co-Occurring Solutes. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **107**, 97-110.
- WILKIE J.A. & Hering J.G. (1998): Rapid Oxidation of Geothermal Arsenic(III) in Streamwaters of the Eastern Sierra Nevada. *Environmental Science & Technology* **32**, 5: 657-662.
- WILKIN R.T. & Barnes H.L. (1997): Formation Processes of Framboidal Pyrite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **61**, 2: 323-339.
- WILKIN R.T. & Ford R.G. (2002): Use of Hydrochloric Acid for Determining Solid-Phase Arsenic Partitioning in Sulfidic Sediments. *Environmental Science & Technology* **36**, 22: 4921-4927.
- WILKIN R.T., Wallschlager D., Ford R.G. (2003): Speciation of Arsenic in Sulfidic Waters. *Geochemical Transactions* **4**, 1-7.
- WILLIAMS I. (2001): Environmental Chemistry.: 388 S., Wiley, London.
- WILLIAMS M., Fordyce F., Pajitprapapon A., Charoenchaisri P. (1996): Arsenic Contamination in Surface Drainage and Groundwater in Part of the Southeast Asian Tin Belt, Nakhon Si Thammarat Province, Southern Thailand. *Environmental Geology* **27**, 1: 16-33.
- WINSHIP K.A. (1984): Toxicity of Inorganic Arsenic Salts. *Adverse Drug Reactions and Toxicological Reviews* **3**, 3: 129-160.
- WOOD S.A., Tait C.D., Janecky D.R. (2002): A Raman Spectroscopic Study of Arsenite and Thioarsenite Species in Aqueous Solution at 25 Degrees C. *Geochemical Transactions* **3**, 31-39.
- WRIGHT D.A. & Welbourn P. (2002): Environmental Toxicology.: 630 S., Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- YAMAZAKI C., Itoh K., Higashi N., Ishiga H., Suyama K., Yamamoto H. (2003): Arsenic Extractability With Phosphate and Citrate From Peat Collected in Bangladesh. *Soil Science and Plant Nutrition* **49**, 6: 859-865.
- YOKEL J. & Delistraty D.A. (2003): Arsenic, Lead, and Other Trace Elements in Soils Contaminated With Pesticide Residues at the Hanford Site (USA). *Environ. Toxicol.* **18**, 2: 104-114.
- YOST L.J., Schoof R.A., Aucoin R. (1998): Intake of Inorganic Arsenic in the North American Diet. *Human and Ecological Risk Assessment* **4**, 1: 137-152.
- YU W.H., Harvey C.M., Harvey C.F. (2003): Arsenic in Groundwater in Bangladesh: A Geostatistical and Epidemiological Framework for Evaluating Health Effects and Potential Remedies. *Water Resources Research* **39**, 6.
- ZHANG W., Cai Y., Tu C., Ma L.Q. (2002): Arsenic Speciation and Distribution in an Arsenic Hyperaccumulating Plant. *Sci. Total Environ.* **300**, 1-3: 167-177.
- ZHANG W.H. & Cai Y. (2003): Fast Method for Purification and Characterization of Thiols Induced Under Arsenic Exposure in an Arsenic Hyperaccumulator-Chinese Brake Fern. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **225**, U117.

- ZHENG Y., Stute M., van Geen A., Gavrieli I., Dhar R., Simpson H.J., Schlosser P., Ahmed K.M. (2004): Redox Control of Arsenic Mobilization in Bangladesh Groundwater. *Applied Geochemistry* **19**, 2: 201-214.
- ZOBRIST J., Dowdle P.R., Davis J.A., Oremland R.S. (2000): Mobilization of Arsenite by Dissimilatory Reduction of Adsorbed Arsenate. *Environmental Science & Technology* **34**, 22: 4747-4753.

Anhang

ANHANG 1: Dokumentation der Schichtenverzeichnisse

Anh. 1-1: Schichtenverzeichnis Bohrung 1

Anh. 1-2: Schichtenverzeichnis Bohrung 2

ANHANG 2: Zusammenstellung der geochemischen Daten

Anh. 2-1: Geochemische Daten, Bohrung 1

Anh. 2-2: Geochemische Daten, Bohrung 2

Anh. 2-3: Vollaufschluss ausgewählter Sedimentproben

Anh. 2-4 Sequentielle Extraktion

ANHANG 3: Korrelationsanalysen der geochemischen Daten

Anh. 3-1: Korrelationsanalyse Bohrung 1

Anh. 3-1: Korrelationsanalyse Bohrung 2

ANHANG 4: Faktorenanalyse der geochemischen Daten Bohrung

ANHANG 5: Probenahmestellen der Wasserprobenahme

Anh. 5-1: Beschreibung der Probenahmestellen 2002

Anh. 5-2: Beschreibung der Probenahmestellen 2003

ANHANG 6: Zusammenstellung hydrochemischer Daten

Anh. 6-1: Hydrochemische Daten, Kampagne März 2002

Anh. 6-2: Hydrochemische Daten, Kampagne März 2003

ANHANG 7: Korrelationsanalyse der transformierten hydrochemischen Daten

ANHANG 8: Faktorenanalysen der hydrochemischen Daten

ANHANG 9: Probenahmeprotokoll

Anhang 1-1: Schichtenverzeichnis Bohrung 2002

Bohrdatum 21.3.2002

Lokation (UTM, WGS 84): Rechts 609794

Hoch 2752585

Teufe [m u. GOK]		Probe		Sedimentansprache	
von	bis	lfd. Nr.	Name	Lithologie	Farbe
0	0.3	1	D1	U; t, fs', ms-gs'' (gl.)#	dgrbn
0.3	1.2	2	D1-4	U-T; fs', ms-gs'' (gl.)	dgrbn
1.2	1.8	3	D4-6	U-T; fs', ms-gs'' (gl.)	dgrbn
1.8	3.1	4	D6-10	U; fs#, t, (gl.)'	dgr
3.1	4.0	5	D10-13	mS-fS, u', (gl.)'	dgrbn
4.0	4.9	6	D13-16	mS, fs,gs', voe(T,lins.)	grbn
4.9	5.8	7	D16-19	mS; fs, gs', lag(T,lins.)	grbn
5.8	7.0	8	D19-23	T, u'	gr-bl
7.0	7.9	9	D23-26	T; u, fs'	gr
7.9	8.8	10	D26-29	mS; fs'	bngr
8.8	10.1	11	D29-33	mS; fs#	bngr
10.1	11.0	12	D33-36	mS; gs', fs (maf. Min., gl.)	dbngr
11.0	12.2	13	D36-40	mS; gs#, fs'	gr
12.2	13.4	14	D40-44	mS; gs#, fs' (biot.)	gr
13.4	15.3	15	D44-50	mS, gs (gl.)#	gr
15.3	16.2	16	D50-53	mS; gs# (gl.)#	gr
16.2	17.1	17	D53-56	mS; gs# (gl.)#	gr
17.1	18.3	18	D56-60	gS; ms# (gl.)#	gr
18.3	19.5	19	D60-64	mS; fs, gs, (gl.)#	gr
19.5	20.4	20	D64-67	mS; fs' (gl)''	gr
20.4	21.4	21	D67-70	mS, fs, gs' (gl.)	gr
21.4	22.9	22	D70-75	gS; ms (gl.)#	gr
22.9	24.4	23	D75-80	gS; ms (gl.)#	gr
24.4	25.9	24	D80-85	mS; gs, fs (gl.)#	gr
25.9	27.5	25	D85-90	mS; gs, fs (gl.)#	gr

Erläuterungen der verwendeten Kürzel, in Anlehnung an Preuss et al. (1991):

Korngröße	Sonstiges	Farbe	Identifizierte Minerale
T, t: Ton, tonig	' : schwach	gr: braun	gl.: Glimmer
U, u: Silt, siltig	'' : sehr schwach	bn: braun	biot.: Biotit
S, s: Sand, sandig	# : stark	bl: blau	musk.: Muskovit
G, g: Kies, kiesig	## : sehr stark	ge: gelb	maf.Min.: mafische Minerale
fS, fs: Feinsand, feinsandig	voe: vereinzelt	sw: schwarz	
mS, ms: Mittelsand, mittelsandig	lag: lagig	fl: fleckig	
gS, gs: Grobsand, grobsandig	lins: linsenförmig	schl: schlierig	
		he: hell	
		d: dunkel	

Anhang 1-2: Schichtenverzeichnis Bohrung 2003

Bohrdatum 16.-19.3.2003

Lokation (UTM, WGS 84): Rechts 609794 Hoch 2752585

Teufe [m u. GOK]		Probe		Sedimentansprache ¹		Farbe
von	Bis	lfd. Nr.	Name	Lithologie		
0.0	0.6			fS; ms#, u (gl#: musk.)		geb
0.6	1.2			fS, ms', u" (gl': musk.)		hegegr
1.2	1.8	1	AS1	fS, ms# (gl.#: musk.', biot., maf.Min.)		gegr
1.8	2.2			fS, ms, u, voe(U-T, linsig)		grbn
2.2	2.8	2	AS2	fS, ms#, u (gl', maf.Min.)		geb
2.8	3.5	3	AS3	fS, ms#, u (gl', maf.Min.)		geb, gr.schl.
3.5	4.0	4	AS4	mS, fs, gs' (gl#: musk#, biot, maf.Min.); 3.60-3.70: gS, ms, fs, dgr-fl.)		grbn, gr.schl.
4.0	4.7	5	AS5	fS, ms, u# (gl)		bn
4.7	5.7	6	AS6	mS, fs, gs' (gl.)		grbn, gr-fl.
5.7	6.7	7	AS7	fS, ms, u' (gl.)		grbn
6.7	7.7	8	AS8	fS, ms#, u' (gl.)		grbn
7.7	8.9	9	AS9	mS, fs#, gs' (gl.), 8.60: lag(gl#, musk#, biot. maf.Min.)		grbn
8.9	10.6	10	AS10	mS, fs#, gs' (gl.#)		grbn
10.6	11.7	11	AS11	mS; fs#, gs' (gl.#)		grbn
11.7	13.5	12	AS12	fS; ms# (gl.)		grbn
13.5	15.25	13	AS13	mS-gS, fs (gl, lag(gl.#): musk.)		dgr
15.25	16.25	14	AS14	mS; gs, fs' (gl.#: musk, biot, maf.Min?)		bngr, sw-fl.
16.25	17.35	15	AS15	mS; gs, fs' (gl.#: musk, biot, maf.Min?)		bngr, lag(dgr-fl.)
17.35	18.4	16	AS16	mS; gs, fs' (gl.#: musk, biot, maf.Min?)		bngr, lag(dgr-fl.)
18.4	19.45	17	AS17	mS-gS, fs' (gl.: musk, biot, maf.Min)		bngr-gr
19.45	20.5	18	AS18	mS-gS, fs' (gl.: musk, biot, maf.Min)		bngr-gr
20.5	21.65	19	AS19	mS, gs#, fs' (gl#: musk, biot, maf.Min)		dbngr
21.65	22.8	20	AS20	mS, gs#, fs' (gl#: musk, biot, maf.Min), lag(gl###)		dbngr
22.8	23.7	21	AS21	U, t#, fs' (gl)		dbngr
23.7	24.85	22	AS22	mS, fs, gs' (gl, maf.Min)		dgegr
24.85	25.85	23	AS23	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr
25.85	26.9	24	AS24	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr
26.9	27.9	25	AS25	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr
27.9	28.95	26	AS26	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr
28.95	29.9	27	AS27	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr
29.9	31.25	28	AS28	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr
31.25	32.25	29	AS29	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr
32.25	33.0	30	AS30	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr
33.0	34.0	31	AS31	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr
34.0	35.0	32	AS32	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr
35.0	36.0	33	AS33	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl###)		dgegr

Fortsetzung nächste Seite

¹ Erläuterungen der verwendeten Kürzel in Anlehnung an Preuss et al. (1991), vgl. Anhang 1-1.

Teufe [m u. GOK]		Probe		Sedimentansprache ²	
von	Bis	lfd. Nr.	Name	Lithologie	Farbe
<i>Fortsetzung</i>					
36.0	37.0	34	AS34	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl##)	dgegr
37.0	38.0	35	AS35	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl##)	dgegr
38.0	39.0	36	AS36	mS, gs, fs (gl#: musk., biot, maf.Min), lag(gl##)	dgegr
39.0	39.8	37	AS37	mS, gs', fs#, lag(gl(biot, musk), maf.Min')	gegr
39.8	42.0	-	-	Kernverlust	
42.0	43.0	39	AS39	mS, gs', fs#, lag(gl(biot, musk), maf.Min')	gr
43.0	44.4	40	AS40	mS, gs', fs#, lag(gl(biot, musk), maf.Min')	gr
44.4	45.1	41	AS41	fS, ms, u' (gl':musk)	grbn
45.1	46.0	42	AS42	mS, fs#, gs' (gl(musk), maf. Min')	gr
46.0	47.0	43	AS43	mS, gs#, fs (gl(musk), maf.Min.')	gr
47.0	48.0	44	AS44	mS, gs#, fs (gl(musk), maf.Min.')	gr
48.0	48.9	45	AS45	mS, gs#, fs (gl(musk), maf.Min.')	gr
48.9	50.0	46	AS46	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr
50.0	51.0	47	AS47	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr
51.0	52.0	48	AS48	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr
52.0	53.0	49	AS49	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr
53.0	54.0	50	AS50	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr
54.0	55.0	51	AS51	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr
55.0	56.0	52	AS52	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr
56.0	57.0	53	AS53	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr
57.0	58.0	54	AS54	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr
58.0	59.0	56	AS56	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr
59.0	60.0	57	AS57	mS, fs, gs' (gl(musk), maf.Min.')	gr

² Erläuterungen der verwendeten Kürzel in Anlehnung an Preuss et al. (1991), vgl. Anhang 1-1.

Anhang 2-1: Geochemische Daten Bohrung 1

Probe	CaO [%]	TiO ₂ [%]	MnO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	As [ppm]	Rb [ppm]	Sr [ppm]	Y [ppm]	Zr [ppm]	Nb [ppm]	Sn [ppm]	Ba [ppm]	La [ppm]	Ce [ppm]	Pb [ppm]	C _{tot} [%]	C _{org} [%]
D1	4.50	0.58	0.09	5.27	53.2	76.6	7.0	148.1	115.3	27.0	184.0	9.0	6.1	466.6	45.8	81.7	17.9	1.44	0.24
D1-4	5.35	0.60	0.08	4.86	33.9	66.4	6.8	138.4	120.1	26.6	174.9	8.9	4.3	487.9	39.9	85.9	17.9	1.56	0.32
D4-6	6.17	0.53	0.09	4.51	27.6	65.5	4.4	142.0	133.8	28.0	196.8	8.5	3.8	478.6	54.4	86.7	20.8	1.68	0.15
D6-10	5.68	0.48	0.06	3.80	24.1	71.2	4.0	132.3	134.9	26.3	246.0	8.0	5.5	432.9	58.6	83.8	18.2	1.37	<0.1
D10-13	3.89	0.40	0.06	3.18	13.0	48.8	6.5	114.1	114.5	27.4	303.7	6.2	4.4	386.6	46.5	96.3	13.2	1.03	0.10
D13-16	2.30	0.28	0.04	1.85	11.1	31.4	2.0	96.1	93.8	21.6	217.5	5.0	3.7	330.1	45.4	84.7	10.5	0.61	<0.1
D16-19	4.35	0.49	0.07	3.88	25.0	57.0	3.5	129.8	107.6	25.6	222.1	8.0	3.9	421.7	48.7	96.3	18.1	0.99	<0.1
D19-23	7.28	0.58	0.11	5.58	42.7	78.2	7.6	166.1	146.3	28.8	158.3	9.9	5.6	524.1	36.5	78.9	22.6	2.14	0.21
D23-26	6.05	0.58	0.11	4.92	35.8	67.9	5.6	145.4	131.9	28.9	186.5	10.1	4.1	502.2	50.4	81.6	20.9	1.94	0.32
D26-29	3.49	0.44	0.06	2.70	21.6	41.1	3.6	104.4	113.8	23.3	262.7	6.2	3.5	368.7	50.9	96.6	13.7	1.04	0.13
D29-33	3.65	0.38	0.05	2.46	21.0	44.4	1.9	97.6	114.3	25.3	282.2	6.8	4.0	366.2	56.2	104.7	11.7	0.99	<0.1
D33-36	3.13	0.34	0.04	2.35	<7	38.4	1.9	99.6	110.8	23.9	248.3	5.9	3.1	360.3	39.2	77.4	14.7	0.77	<0.1
D36-40	1.57	0.15	0.03	1.32	8.1	26.1	1.6	90.7	86.7	13.4	95.0	2.4	2.5	324.3	32.0	46.7	14.6	0.46	<0.1
D40-44	1.10	0.23	0.03	1.72	13.0	30.7	3.0	114.2	82.7	11.9	87.9	2.5	4.2	378.8	19.1	38.5	15.2	0.30	<0.1
D44-50	1.76	0.25	0.06	1.94	10.3	26.1	2.7	92.2	79.5	19.6	112.0	4.8	3.3	293.0	25.2	47.1	12.3	0.47	<0.1
D50-53	1.48	0.21	0.04	1.63	12.4	29.2	<1.5	83.2	80.6	17.2	114.3	4.6	4.4	300.0	33.8	41.5	13.5	0.42	<0.1
D53-56	1.40	0.17	0.02	1.32	12.1	21.2	1.9	95.5	89.0	13.0	93.9	3.5	3.3	349.3	22.2	49.6	14.2	0.40	<0.1
D56-60	1.02	0.15	0.03	1.39	17.5	26.5	2.1	94.4	75.3	14.4	104.7	3.0	3.7	335.0	19.7	54.4	14.8	0.31	<0.1
D60-64	1.47	0.17	0.03	1.55	8.2	32.6	2.3	96.2	80.4	15.2	110.6	<2	2.8	339.8	25.4	44.3	16.2	0.41	<0.1
D64-67	2.06	0.28	0.06	1.91	14.2	31.6	1.8	83.5	83.3	24.3	135.8	5.1	3.4	297.7	37.3	64.8	13.8	0.50	<0.1
D67-70	1.45	0.22	0.04	1.78	11.4	30.6	2.2	97.7	80.1	17.6	110.2	3.6	4.5	340.1	30.5	64.4	15.2	0.40	<0.1
D70-75	1.36	0.14	0.03	1.45	<7	54.0	<1.5	91.7	78.6	14.0	89.4	3.2	3.5	322.8	21.0	41.6	16.2	0.33	<0.1
D75-80	1.46	0.18	0.03	1.49	9.7	42.6	3.0	94.4	77.8	14.6	114.2	3.9	3.2	339.6	31.7	44.4	11.1	0.38	<0.1
D80-85	1.17	0.13	0.03	1.17	8.3	30.3	<1.5	86.4	75.4	12.4	89.1	2.8	3.0	311.3	31.7	48.6	16.3	0.27	<0.1
D85-90	1.05	0.16	0.04	1.27	10.6	25.8	<1.5	77.5	66.9	15.7	84.0	2.1	2.3	277.5	14.3	39.7	10.9	0.27	<0.1

Anhang 2-2: Geochemische Daten Bohrung 2

Probe	K ₂ O [%]	CaO [%]	TiO ₂ [%]	MnO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	As [ppm]	Rb [ppm]	Sr [ppm]	Y [ppm]	Zr [ppm]	Nb [ppm]	Sn [ppm]	Ba [ppm]	La [ppm]	Ce [ppm]	Pb [ppm]	Ga [ppm]	C _{tot} [%]	C _{org} [%]
AS1	1.86	4.18	0.34	0.03	2.29	12.5	36.1	2.6	97.4	104.0	24.2	284.0	4.3	4.7	357.8	45.0	99.2	9.6	9.1	0.660	<0.1
AS2	1.54	4.56	0.33	0.03	1.88	9.2	23.0	2.3	71.1	100.1	26.4	287.5	3.9	4.1	291.4	50.0	94.2	8.5	7.1	0.907	<0.1
AS3	1.64	3.34	0.21	0.02	1.60	14.4	29.3	<1.5	89.1	97.1	14.7	120.2	2.7	3.1	326.5	25.1	48.7	11.9	7.5	0.849	<0.1
AS4	2.43	2.73	0.27	0.02	2.34	16.9	41.7	3.9	136.4	98.3	12.4	95.5	6.2	4.4	414.8	12.1	47.6	15.7	11.5	0.480	<0.1
AS5	1.64	2.72	0.21	0.02	1.71	<7	29.7	1.5	93.9	86.9	13.4	100.4	3.2	4.0	342.5	21.6	61.3	13.6	9.1	0.418	<0.1
AS6	1.44	5.26	0.33	0.03	1.79	<7	24.6	<1.5	66.4	104.4	27.9	261.4	4.8	3.3	266.9	43.5	95.1	9.6	7.3	0.568	<0.1
AS7	1.57	6.25	0.49	0.04	2.33	25.4	44.2	2.5	71.7	119.6	46.1	475.8	10.1	3.3	295.2	69.9	149.3	7.5	9.5	0.655	<0.1
AS8	2.11	3.35	0.29	0.03	2.49	64.8	68.8	3.7	113.0	104.5	18.8	175.2	3.6	2.7	363.2	26.1	66.7	17.9	10.8	0.629	<0.1
AS9	2.32	3.50	0.39	0.04	3.40	81.2	53.3	3.8	129.3	94.2	18.4	187.3	5.7	6.8	412.9	46.4	71.1	16.7	12.1	0.550	<0.1
AS10	1.87	3.27	0.20	0.02	1.68	7.7	27.6	1.6	93.3	92.3	14.2	98.2	3.7	2.9	346.7	32.6	36.6	11.1	7.8	0.535	<0.1
AS11	1.49	4.06	0.25	0.02	1.48	<7	22.3	1.6	72.0	99.8	18.3	196.6	3.1	3.6	311.0	40.6	72.8	9.7	7.1	0.682	<0.1
AS12	1.63	4.62	0.32	0.03	1.99	13.4	27.5	2.7	73.7	103.0	24.2	239.7	3.1	3.9	299.3	55.3	86.7	10.3	7.7	0.726	<0.1
AS13	2.52	2.78	0.40	0.05	3.89	16.3	57.2	1.5	148.4	84.2	16.8	122.5	7.7	9.0	444.7	27.5	70.0	19.0	14.8	0.492	<0.1
AS14	1.87	3.32	0.25	0.03	1.83	12.8	30.0	<1.5	88.2	95.5	17.2	141.0	4.5	3.3	315.0	33.7	71.2	14.1	10.7	0.508	<0.1
AS15	1.86	3.22	0.26	0.03	1.97	8.9	27.3	3.1	90.8	99.5	19.0	168.4	5.9	3.9	309.3	31.3	63.3	11.2	8.2	0.456	<0.1
AS16	1.79	3.14	0.25	0.03	1.88	9.8	26.9	1.7	92.3	96.8	17.1	141.7	3.5	2.7	336.8	39.2	43.9	11.9	9.0	0.468	<0.1
AS17	1.67	3.12	0.23	0.03	1.82	<7	27.5	1.9	88.1	98.0	16.5	158.0	3.8	2.5	318.5	45.0	74.6	11.3	7.5	0.461	<0.1
AS18	1.69	3.12	0.24	0.04	1.89	25.7	29.7	2.1	90.5	95.3	17.6	139.1	4.1	4.3	333.0	30.2	67.0	12.0	10.7	0.473	<0.1
AS19	1.60	2.94	0.24	0.03	1.81	7.3	28.3	<1.5	88.0	94.1	16.2	158.1	3.7	3.4	323.5	34.7	55.1	12.6	11.0	0.475	<0.1
AS20	1.70	3.27	0.25	0.03	1.93	10.0	30.4	2.7	93.7	103.0	17.5	156.6	4.4	4.2	324.9	35.3	53.5	14.7	10.7	0.486	<0.1
AS21	2.45	5.23	0.47	0.04	3.62	24.9	61.5	2.3	131.1	111.4	22.1	205.7	8.6	5.7	419.5	41.4	86.7	13.1	10.9	0.958	<0.1
AS22	1.87	3.16	0.27	0.03	1.98	10.0	28.8	1.5	95.7	99.3	17.6	175.4	4.2	5.0	314.4	27.4	72.2	16.6	8.9	0.470	<0.1
AS23	1.97	3.29	0.27	0.04	2.10	11.2	32.2	2.4	100.6	102.2	18.2	156.2	4.5	4.3	326.5	21.7	61.0	14.0	9.3	0.465	<0.1
AS24	1.68	2.98	0.25	0.03	2.03	10.7	34.2	3.1	94.8	97.8	16.2	143.5	4.8	3.9	346.4	29.2	53.1	9.4	9.1	0.470	<0.1
AS25	1.87	3.33	0.27	0.03	2.04	<7	28.9	2.2	92.1	98.1	16.7	161.7	3.2	2.8	321.7	29.4	83.3	12.6	8.8	0.505	<0.1
AS26	1.95	3.42	0.28	0.04	2.21	<7	35.0	3.9	100.3	104.3	17.0	152.7	3.6	4.1	338.6	36.0	60.9	13.5	12.1	0.490	<0.1
AS27A	1.70	3.20	0.25	0.04	1.90	20.0	31.4	2.4	91.4	100.2	17.4	154.9	5.5	3.4	326.0	31.2	58.5	13.7	12.1	0.478	<0.1
AS27B	1.72	3.27	0.25	0.03	1.84	13.0	30.4	2.1	91.3	99.2	18.1	153.9	5.4	3.3	329.5	35.3	89.5	11.2	9.9		
AS28	1.82	3.23	0.23	0.03	1.81	7.7	26.5	3.1	86.9	96.0	16.1	151.1	4.0	4.4	321.6	33.7	44.8	9.6	9.4	0.488	<0.1
AS29	1.69	3.26	0.24	0.03	1.80	7.9	28.2	1.8	88.5	100.8	18.4	158.4	5.4	5.9	324.9	25.0	64.1	12.1	9.4	0.478	<0.1
AS30	1.81	3.44	0.26	0.03	2.01	9.6	31.4	2.7	94.0	103.4	17.1	175.8	4.4	2.8	324.4	34.8	54.5	11.9	10.2	0.497	<0.1
AS31	1.79	3.25	0.26	0.03	2.00	10.1	32.2	2.8	96.3	98.4	16.0	156.0	4.4	3.8	328.1	22.6	55.6	12.2	12.3	0.487	<0.1

Fortsetzung nächste Seite

Probe	K ₂ O [%]	CaO [%]	TiO ₂ [%]	MnO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	As [ppm]	Rb [ppm]	Sr [ppm]	Y [ppm]	Zr [ppm]	Nb [ppm]	Sn [ppm]	Ba [ppm]	La [ppm]	Ce [ppm]	Pb [ppm]	Ga [ppm]	C _{tot} [%]	C _{org} [%]
AS32	1.83	2.97	0.25	0.03	1.90	11.0	25.4	3.7	92.4	95.3	16.7	141.4	4.3	3.8	326.5	33.7	72.1	11.1	9.6	0.451	<0.1
AS33	1.64	3.11	0.25	0.04	1.87	13.4	30.8	2.1	85.2	95.4	18.4	162.7	4.3	3.0	321.0	35.6	63.5	12.0	10.1	0.47	<0.1
AS34	1.79	3.19	0.26	0.03	1.98	13.3	33.2	<1.5	90.3	97.6	16.5	145.6	5.1	4.7	331.6	26.0	55.2	12.9	9.7	0.49	<0.1
AS35	1.89	3.55	0.27	0.04	2.06	29.2	34.6	2.4	93.0	103.9	17.5	159.9	3.1	4.3	325.6	37.7	71.0	8.5	10.8	0.53	<0.1
AS36	1.66	3.07	0.23	0.03	1.79	7.4	24.7	1.5	88.5	96.8	16.9	175.0	4.4	4.7	299.4	25.0	72.0	10.7	7.2	0.46	<0.1
AS37	1.85	3.36	0.26	0.03	1.92	<7	28.3	2.1	91.9	101.2	18.6	143.8	3.0	3.4	313.5	35.8	66.7	12.7	9.7	0.485	<0.1
AS38	1.80	3.25	0.25	0.03	1.97	8.1	32.0	2.1	95.1	102.0	17.5	176.5	3.9	4.1	327.3	26.6	65.8	13.0	10.9	0.47	<0.1
AS39	1.84	3.28	0.26	0.04	1.91	11.0	27.9	5.3	93.7	103.5	20.9	177.3	4.0	2.4	322.3	24.0	58.1	8.5	9.1	0.475	<0.1
AS40	1.58	3.13	0.23	0.03	1.68	8.9	28.6	1.6	85.4	93.4	16.4	164.8	4.0	4.4	303.2	31.8	72.9	9.3	9.2	0.48	<0.1
AS41	2.06	4.72	0.41	0.04	2.86	13.5	43.1	<1.5	96.6	108.2	22.2	214.6	8.1	4.7	357.1	42.8	75.8	14.1	9.2	0.765	<0.1
AS42	1.69	4.16	0.27	0.04	2.11	9.2	28.8	<1.5	84.7	90.0	20.5	152.4	4.5	3.7	304.1	24.6	74.6	11.9	8.7	0.648	<0.1
AS43	1.73	3.55	0.25	0.03	1.83	11.6	27.7	1.6	90.8	101.4	20.4	165.1	4.0	4.9	318.2	29.1	65.7	14.0	6.8	0.52	<0.1
AS44	1.56	2.99	0.23	0.03	1.73	19.0	22.3	<1.5	81.5	92.7	18.1	158.5	3.7	4.7	305.8	37.4	66.9	11.6	7.2	0.47	<0.1
AS45	1.51	2.66	0.19	0.03	1.49	11.1	28.2	<1.5	76.8	90.1	16.8	127.7	3.1	3.2	305.2	27.5	58.8	12.7	9.2	0.41	<0.1
AS46A	1.63	2.50	0.18	0.03	1.59	10.2	21.8	<1.5	78.3	86.3	19.3	134.3	2.7	2.2	274.5	26.1	85.1	13.6	9.8	0.349	<0.1
AS46B	1.57	2.49	0.21	0.03	1.58	9.2	20.2	<1.5	77.3	84.7	17.6	142.4	3.0	3.6	281.2	25.5	46.3	11.2	8.5	0.346	<0.1
AS47	1.58	2.56	0.18	0.03	1.42	<7	20.0	<1.5	75.0	84.2	17.3	129.2	3.8	3.7	286.0	24.3	48.4	11.8	8.7	0.365	<0.1
AS48	1.60	2.67	0.20	0.03	1.58	<7	25.3	1.7	79.4	89.8	16.4	124.2	5.5	3.7	304.7	21.1	45.5	11.9	9.5	0.406	<0.1
AS49	1.62	2.63	0.18	0.02	1.44	<7	24.5	2.2	76.4	87.6	15.6	110.9	3.9	3.7	312.0	24.8	46.5	9.3	8.9	0.406	<0.1
AS50	1.61	2.79	0.21	0.03	1.56	9.1	21.5	<1.5	76.2	88.3	16.6	137.6	3.7	2.8	305.2	27.7	70.0	12.4	7.1	0.41	<0.1
AS51	1.88	2.92	0.21	0.03	1.60	8.1	22.0	2.4	87.5	96.3	18.3	146.2	2.7	1.8	311.4	21.4	42.6	12.9	12.1	0.408	<0.1
AS52	1.62	2.84	0.20	0.03	1.53	19.1	23.8	2.7	82.6	86.6	16.2	123.8	4.0	2.7	303.3	31.1	48.6	11.4	12.7	0.409	<0.1
AS53	1.56	2.59	0.19	0.02	1.45	10.2	21.3	<1.5	78.7	88.5	15.8	129.5	<2	3.5	308.6	34.4	68.3	10.8	8.1	0.408	<0.1
AS54	1.52	2.41	0.18	0.03	1.52	<7	20.1	<1.5	76.5	82.6	16.1	131.9	2.5	3.6	290.8	20.0	52.0	13.0	9.3	0.347	<0.1
AS55	1.50	2.48	0.17	0.03	1.43	8.3	20.3	<1.5	76.4	86.8	15.3	118.5	<2	3.3	302.9	24.8	43.5	14.2	8.1	0.362	<0.1
AS56	1.62	2.62	0.19	0.03	1.52	<7	23.2	<1.5	83.1	88.3	16.3	118.6	4.3	3.5	299.7	20.3	57.6	15.1	5.5	0.373	<0.1
AS57	1.50	2.29	0.18	0.03	1.42	8.5	21.3	<1.5	74.4	80.0	16.6	113.8	3.7	1.8	295.7	29.4	52.4	14.5	7.5	0.35	<0.1

Fortsetzung

Anhang 2-3: Vollaufschluss ausgewählter Sedimentproben

Aufschlussreihe ausgewählter Proben, aufgeschlossen mit HClO₄/HNO₃/HF-Säuregemisch

Probe	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Cd	Sb	Ba
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
As08	39958	44	26	382	16456	6.5	12.2	5.3	5.2	30	2.8	126	105	0.2	0.1	0.4	252
As15	37161	36	21	341	13483	6.1	10.2	3.7	3.8	23	2.6	125	104	0.2	0.1	0.3	273
As21	51513	68	45	423	24538	11.2	22.1	19.7	19.5	53	3.6	152	121	0.3	0.1	0.6	358
As 28	36934	34	20	343	12794	5.7	9.4	3.2	3.3	23	2.4	134	102	0.2	0.1	0.3	263
As 40	37553	33	19	348	12542	5.5	8.9	2.9	3.2	23	2.2	135	104	0.1	0.1	0.4	263
D05	53243	66	41	517	24278	10.0	20.1	11.1	11.3	45	6.6	171	127	0.3	0.1	0.6	343
D08	81088	126	82	836	39423	17	39	34	34	77	9.0	231	165	0.7	0.2	1.4	481
D17	34407	30	20	219	10729	4.2	8.7	3.2	3.2	22	2.5	110	81	0.1	0.1	0.4	291
D23	38933	34	20	324	12006	4.9	8.7	3.0	3.3	42	2.4	116	83	0.1	0.1	0.4	288

Anhang 2-4: Sequentielle Extraktion

Probe	Al [ppm]	Mn [ppm]	Fe [ppm]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	As [ppm]	Sr [ppm]	Pb [ppm]
D-23									
Fr. 1	8.85	9.88	77.25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	7.03	n.n.
Fr. 2	81.59	59.61	137.03	1.39	0.30	5.34	0.527	4.00	0.13
Fr. 3	1380.82	52.22	2575.24	1.97	1.41	26.66	0.417	2.83	2.52
Fr. 4	183.87	5.76	407.16	0.43	0.34	3.62	0.237	0.10	-2.23
Fr. 5	687.30	13.58	2250.27	0.97	0.40	5.31	0.349	2.57	-0.80
Fr. 6			5444				0.367		
Fr. 7	127.21	21.23	253.93	-0.08	0.28	1.55	0.046	0.13	-0.10
D17-1									
Fr. 1	37.20	8.77	72.30	10.24	1.50	2.31	n.n.	4.42	0.48
Fr. 2	115.44	39.16	136.76	1.19	7.28	1.27	1.001	6.10	0.20
Fr. 3	832.00	35.10	2292.94	1.47	1.29	10.43	0.774	3.01	2.38
Fr. 4	105.78	3.47	333.84	0.96	0.29	2.08	0.298	0.43	0.43
Fr. 5	488.60	10.12	1706.88	0.93	45.02	1.62	0.339	5.55	0.32
Fr. 6	29880.00	72.10	4320.00	7.08	0.99	8.38	0.349	69.40	9.14
Fr. 7	30.83	6.02	85.96	0.31	0.32	1.03	0.077	0.14	0.11
D17-2									
Fr. 1	41.91	9.79	80.66	7.34	n.n.	1.76	n.n.	4.14	0.70
Fr. 2	87.50	35.15	101.65	1.10	7.76	1.42	0.820	4.58	0.15
Fr. 3	812.20	36.04	2257.06	1.60	1.54	12.21	0.781	3.84	2.48
Fr. 4	102.16	4.71	388.70	1.10	0.24	2.28	0.391	0.46	0.49
Fr. 5	555.20	9.70	1818.24	1.06	43.92	1.35	0.341	5.74	0.38
Fr. 6	18038.00	66.42	5872.80	3.43	0.84	6.20	0.252	59.50	8.79
Fr. 7	46.11	9.22	125.32	0.16	0.35	0.95	0.096	0.20	0.14
Pr40-1									
Fr. 1	33.64	7.49	58.42	6.31	n.n.	2.33	n.n.	5.86	10.62
Fr. 2	116.64	43.00	152.52	1.48	9.92	0.96	0.649	7.97	0.47
Fr. 3	942.00	65.50	2633.80	1.93	1.29	14.14	0.495	6.51	0.25
Fr. 4	110.96	17.29	611.52	1.30	0.27	2.32	0.389	0.65	0.33
Fr. 5	484.20	17.40	2421.60	1.69	89.78	3.20	0.242	9.64	10.82
Fr. 6	27020.00	98.26	7173.60	5.45	0.88	6.05	0.255	68.74	0.39
Fr. 7	51.20	12.08	140.10	0.28	0.28	1.10	n.n.	0.14	0.77
Pr40-2									
Fr. 1	32.48	8.12	62.81	7.60	1.23	1.73	n.n.	8.03	13.29
Fr. 2	90.96	41.20	97.88	1.43	8.78	1.76	0.619	8.06	0.50
Fr. 3	925.60	62.76	2501.98	1.82	1.28	12.45	0.432	6.61	0.25
Fr. 4	90.82	10.59	405.86	1.10	0.24	1.99	0.334	0.54	0.35
Fr. 5	417.00	16.92	2049.84	1.39	40.04	1.94	0.125	6.44	11.14
Fr. 6	14944.00	54.30	4015.20	2.92	0.38	4.71	0.142	40.22	0.27
Fr. 7	51.30	11.75	138.90	0.50	0.30	0.74	n.n.	0.18	0.73
D8-1									
Fr. 1	35.21	68.39	94.35	6.49	n.n.	2.08	n.n.	8.03	26.47
Fr. 2	138.00	73.53	141.02	1.27	2.70	1.07	2.420	9.85	0.78
Fr. 3	1971.60	320.80	9562.80	6.76	19.00	25.06	2.691	69.22	0.34
Fr. 4	1070.59	11.66	1704.44	2.68	1.44	4.38	0.479	0.75	0.39
Fr. 5	1285.60	18.91	4545.60	2.43	36.90	3.47	1.151	5.51	18.76
Fr. 6	32200.00	119.52	16783.20	21.22	5.35	21.44	1.041	23.64	0.70
Fr. 7	1517.50	3.84	174.50	0.37	1.31	1.43	0.535	11.19	0.79
D8-2									
Fr. 1	49.92	71.74	118.50	5.92	1.03	2.44	n.n.	11.58	28.03
Fr. 2	107.20	76.95	107.90	1.34	2.35	0.56	2.469	10.15	0.87
Fr. 3	1934.40	320.80	9776.00	6.71	19.10	23.32	2.693	68.50	0.35
Fr. 4	1061.40	12.28	1935.44	2.83	1.42	4.10	0.605	0.65	0.41
Fr. 5	1192.60	17.20	4468.80	2.97	25.72	3.00	1.359	3.72	21.64
Fr. 6	32180.00	127.68	17318.40	21.88	5.31	22.20	0.956	27.76	0.80
Fr. 7	793.00	2.62	146.80	0.72	1.27	1.19	0.680	10.50	0.76

Fortsetzung nächste Seite

Probe	Al [ppm]	Mn [ppm]	Fe [ppm]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	As [ppm]	Sr [ppm]	Pb [ppm]
<i>Fortsetzung</i>									
Pr21-1									
Fr. 1	67.90	17.16	142.50	8.12	0.67	1.52	n.n.	6.76	25.70
Fr. 2	131.70	48.12	182.75	2.78	7.52	1.02	1.237	7.64	0.70
Fr. 3	2760.00	112.56	9094.80	7.12	14.98	32.36	0.803	26.24	0.27
Fr. 4	434.20	8.54	1018.68	1.86	0.84	2.95	0.437	0.60	0.37
Fr. 5	857.00	17.97	2906.40	1.91	44.54	2.51	0.417	5.80	17.56
Fr. 6	14888.00	62.30	11126.40	5.26	1.38	8.28	0.169	29.24	0.47
Fr. 7	62.40	16.15	194.15	0.32	0.52	1.11	0.238	0.41	0.76
Pr21-2									
Fr. 1	70.63	20.04	145.50	7.73	12.87	7.02	n.n.	11.35	28.66
Fr. 2	94.40	40.85	164.30	1.27	0.70	1.27	1.150	5.80	0.79
Fr. 3	2576.00	114.10	8608.60	7.76	14.63	31.62	0.867	24.06	0.30
Fr. 4	396.80	11.55	1157.78	2.04	0.95	3.39	0.353	0.66	0.37
Fr. 5	914.20	17.59	2875.20	2.14	38.74	2.18	0.415	5.14	17.60
Fr. 6	27600.00	111.56	10716.00	10.90	1.72	13.95	0.329	51.18	0.63
Fr. 7	60.05	10.78	156.60	0.16	0.54	1.04	0.194	0.27	0.80

Anhang 3-1: Korrelationsanalyse der geochemischen Daten, Bohrung 1

Korrelationsmatrix Bohrung02 (N=25), Markierte Korrelationen für $r > .60$, kursiv nicht mehr signifikant ($p < 0.05$)

	Teufe	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Sn	Ba	La	Ce	Pb		
Teufe	1.00																			
CaO	-0.79	1.00																		
TiO ₂	-0.85	0.95	1.00																	
MnO	-0.67	0.90	0.91	1.00																
Fe ₂ O ₃	-0.79	0.95	0.97	0.94	1.00															
Cu	-0.67	0.80	0.86	0.86	0.91	1.00														
Zn	-0.68	0.90	0.87	0.82	0.92	0.82	1.00													
As	-0.74	0.80	0.83	0.79	0.88	0.79	0.79	1.00												
Rb	-0.76	0.91	0.89	0.85	0.95	0.87	0.90	0.87	1.00											
Sr	-0.84	0.97	0.92	0.81	0.89	0.74	0.84	0.77	0.87	1.00										
Y	-0.78	0.90	0.92	0.87	0.86	0.70	0.76	0.72	0.72	0.87	1.00									
Zr	-0.72	0.62	0.66	0.44	0.51	0.33	0.47	0.47	0.40	0.71	0.78	1.00								
Nb	-0.80	0.95	0.97	0.92	0.95	0.84	0.87	0.78	0.86	0.91	0.93	0.64	1.00							
Sn	-0.62	0.63	0.67	0.60	0.72	0.75	0.72	0.71	0.74	0.63	0.58	0.36	0.68	1.00						
Ba	-0.76	0.92	0.90	0.83	0.94	0.85	0.89	0.85	0.98	0.89	0.73	0.44	0.87	0.68	1.00					
La	-0.75	0.75	0.75	0.60	0.64	0.51	0.62	0.47	0.53	0.79	0.82	0.86	0.77	0.46	0.57	1.00				
Ce	-0.78	0.75	0.80	0.62	0.68	0.55	0.59	0.57	0.57	0.79	0.87	0.92	0.78	0.46	0.61	0.88	1.00			
Pb	-0.45	0.73	0.64	0.69	0.75	0.67	0.75	0.58	0.83	0.67	0.47	0.07	0.63	0.52	0.82	0.31	0.27	1.00		

Anhang 3-2: Korrelationsanalyse der geochemischen Daten, Bohrung 2

Korrelationsmatrix Bohrung 2003 (N=55), Markierte Korrelationen für $r > .60$, kursiv nicht mehr signifikant ($p > 0.05$)

	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Sn	Ba	La	Ce	Pb	Ga		
K ₂ O	1.00																				
CaO	0.21	1.00																			
TiO ₂	0.66	0.79	1.00																		
MnO	0.56	0.29	0.65	1.00																	
Fe ₂ O ₃	0.85	0.47	0.89	0.74	1.00																
Cu	0.40	0.20	0.38	0.37	0.43	1.00															
Zn	0.85	0.40	0.81	0.62	0.94	0.50	1.00														
As	0.42	0.16	0.29	0.34	0.28	0.20	0.30	1.00													
Rb	0.94	0.07	0.57	0.53	0.83	0.40	0.87	0.41	1.00												
Sr	0.38	0.74	0.66	0.35	0.43	0.25	0.44	0.54	0.28	1.00											
Y	-0.04	0.80	0.60	0.32	0.26	0.08	0.10	0.01	-0.19	0.50	1.00										
Zr	-0.03	0.81	0.63	0.30	0.27	0.05	0.14	0.17	-0.13	0.64	0.89	1.00									
Nb	0.67	0.39	0.72	0.54	0.77	0.34	0.77	0.22	0.64	0.36	0.22	0.19	1.00								
Sn	0.53	0.23	0.58	0.52	0.70	0.29	0.65	0.09	0.60	0.18	0.11	0.16	0.59	1.00							
Ba	0.87	0.13	0.60	0.43	0.82	0.43	0.89	0.37	0.94	0.27	-0.18	-0.09	0.64	0.60	1.00						
La	-0.07	0.68	0.50	0.19	0.22	0.16	0.12	0.09	-0.18	0.47	0.64	0.71	0.05	0.04	-0.05	1.00					
Ce	0.06	0.65	0.59	0.31	0.36	0.15	0.22	-0.04	-0.01	0.38	0.73	0.74	0.18	0.26	-0.03	0.58	1.00				
Pb	0.44	-0.29	0.09	0.21	0.36	0.04	0.35	-0.30	0.50	-0.21	-0.31	-0.40	0.30	0.31	0.40	-0.40	-0.17	1.00			
Ga	0.56	-0.12	0.26	0.53	0.48	0.39	0.53	0.36	0.59	0.08	-0.21	-0.19	0.33	0.27	0.53	-0.18	-0.19	0.34	1.00		

Anhang 4: Faktorenanalyse der geochemischen Daten, Bohrung 1

Faktorenloadungen nach Varimax-Rotation und erklärte Varianz der normierten geochemischen Daten aus Bohrung 2 (n=60). Markierte Faktorloadungen > 0.50.

Variable	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Kommunalität
K ₂ O	0.93	-0.02	0.10	0.88
CaO	0.15	0.87	0.26	0.85
TiO ₂	0.59	0.76	0.12	0.94
MnO	0.57	0.52	-0.01	0.59
Fe ₂ O ₃	0.88	0.43	0.01	0.95
Cu	0.62	0.28	-0.02	0.47
Zn	0.88	0.32	0.08	0.88
As	0.49	0.10	0.80	0.89
Rb	0.96	-0.15	0.08	0.95
Sr	0.29	0.65	0.52	0.78
Y	0.09	0.94	0.01	0.89
Zr	-0.02	0.94	0.18	0.92
Ba	0.91	-0.09	0.12	0.86
La	-0.06	0.79	0.13	0.65
Ce	0.06	0.86	-0.12	0.75
Pb	0.56	-0.37	-0.59	0.80
Ga	0.68	-0.12	0.15	0.50
Anteil Gesamtvarianz (%)	37.5	33.6	8.6	79,7

Anhang 5-1: Probenahmestellen, Wasserprobenahme 2002

Name	UTM-WGS84; 45 R		Teufe		Bemerkung
	Rechts	Hoch	(ft.)	(m)	
TW1	610775	2754666	95	29.0	Mosimpur; Haus des Bohrmeisters Ignus, beim Stehen wird Wasser leicht weiss-trüb, in Umgebung, mehrere Wasserlöcher/Teiche mit niedrigem, trübem Wasserspiegel
TW2	605114	2752078	60	18.3	Duriapur, S' NH34;
TW3	605837	2752736	60	18.3	Jadupur
TW4	608125	2753616	70	21.3	Jalalpur
TW5	609092	2754476	75	22.9	Moschee, N' NH34
TW6	610252	2754418	80	24.4	Mussimpur-village I
TW7	610268	2754396	158	48.2	Mussimpur-village II
TW8	609833	2755653	70	21.3	Sujanpur, Bevölkerung wurde von PHED Belastung von 0,3-0,5 ppm berichtet
TW9	610835	2754910	75	22.9	Baliharpu, PO von Sujanpur; Haus v. Zullus Rahman
TW10	611283	2754546	80	24.4	E Mushimpur, angeblich keine Krankheitsbilder
TW11	610744	2754043	80	24.4	Bamumgram-village; Brunnenwasser wird in Teich eingeleitet, TW etwa 5-8 a alt.
TW12	611185	2753896	75	22.9	Bamumgram
TW13	609449	2754471	80	24.4	Danga, Mangoplantage außerhalb der Ortschaft
TW14	608152	2752798	45	13.7	Selimpur; innerhalb Ortschaft, verdrecktes (Algen, org. Mat.) Wasserloch um TW
DW15	608163	2752803	23	7.0	Selimpur; von Bevölkerung genutzter Dugwell,
TW16	607922	2752038	80	24.4	Reisfeld E' Selimpur; Bewässerung per Förderpumpe (1000L/min), Probennahme aus Förderstrahl!
TW17	607386	2754120	70	21.3	Fatehkani
DW18	607062	2754733	25	7.6	Fatehkani-Mandalpara; Dugwell
TW19	607062	2754733	72	21.9	Fatehkani-Mandalpara; Innenhof von Wohnhaus, gut in Beton eingefasst
TW20	607628	2755396	70	21.3	Jamilgata, bei Straße mit Ziegel und Lehm eingefasster TW
TW21	608371	2755180	75	22.9	Kushabari; Primary School
TW22	611017	2756140	70	21.3	Nazipur; TW im Wohnhaus einer Familie
TW23	611498	2756310	75	22.9	Nazipur; schlammiger TW, mit Algen bewachsen, kein Ausbau
TW24	612114	2755743	70	21.3	S' Nazimpur; Feldbewässerung, aus laufender Förderung entnommen, Bäume zur Fütterung der Seidenmaden
TW25	609179	2752252	80	24.4	Aturchowdury, Hof einer Familie, mit ein paar Ziegeln u. Lehm ausgebaut;
TW26	609409	2752378	90	27.4	Mukulpur, Innenhof der Familie Afzal, gut einbetoniert. Ortsrand, weiter S Felder
TW27	607040	2754019	95	29.0	Kashimnagar, Wohnhaus
TW28	606272	2754404	20	6.1	W' Kashimnagar, kleiner Hof
TW29	606373	2753940	50	15.2	Weizenfeld, aus laufender Pumpe entnommen
TW30	606291	2753150	70	21.3	Shukdepur, TW neben verschlammtem Wasserloch; O2: Messfehler? Nach Rühren stabil bei 1,25
TW31	606425	2752772	70	21.3	Neugram - Kacharipara; Wohnhaus
TW32	606395	2752004	60	18.3	Neugram; Innenhof, TW komplett einzementiert; O2-Wert erst nach langem Warten eingestellt

Fortsetzung nächste Seite

Name	UTM-WGS84; 45 R		Teufe		Bemerkung
	Rechts	Hoch	(ft.)	(m)	
<i>Fortsetzung</i>					
TW33	606362	2751848	100	30.5	Neugram II, TW bei Wasserloch, mehrfach wurde versucht, Brunnen zu vertiefen (40 ft, 60 ft. Jetzt 100 ft.); Anwohner berichten von Krankheiten
TW34	607344	2751545	70	21.3	Baluachara; Gehöft, in kleinem Wasserloch stehender TW
TW35	607456	2751345	90	27.4	Reisfelder; Probe direkt aus Feldbewässerung entnommen
TW36	608320	2752423	70	21.3	Dhulauri
TW37	608731	2752091	70	21.3	Makulpur?, einbetonierter Brunnen von Wohnhaus
TW38	609439	2751532	160	48.8	Soydpur, Pumphaus; Probe aus laufendem Förderstrahl entnommen
TW39	609443	2752741	85	25.9	Pumpe zw. Reis- und Weizenfeld
TW40	609733	2752834	85	25.9	Pumpe zw. Reis- und Weizenfeld
TW41	610549	2752570	90	27.4	Bibigram, TW im Innenhof einer Familie nahe Kuhstall
TW42	608793	2753022		0.0	Kahleadoba; Innenhof-Wohnhaus
TW43	608374	2753617	60	18.3	Jalalpur-Narayanpur; schmutziger Innenhof, nahe WC-Häuschen
TW44	607313	2753336	70	21.3	Familienhaus S' NH34
TW45	607075	2752699	80	24.4	Pumpanlage in Weizenfeldern, Gehäuse der Pumpe stark korrodiert, Probe direkt aus undichten Stellen der Anlage entnommen
TW46	605864	2751689	70	21.3	Direkt aus Feldbewässerung entnommen
TW47	606240	2750846	70	21.3	Probennahme aus Förderung, As-Spez. 1h später getrennt;
TW48	610383	2752095	60	18.3	nahe Weizenfeld; Messung u. Probennahme aus 1L PE Flasche
TW49	611563	2751759	80	24.4	Weizenfeld; direkt von Förderpumpe, sämtliche Felder der Gegend sind mit Pumpen ausgestattet.
TW50	611609	2755684	60	18.3	Batali; TW Hinterhof einer Familie
TW51	610260	2755453	70	21.3	Sujapur; "Snack-Shop" inmitten Ortschaft
TW52	612108	2754196	60	18.3	Weizenfeld, aus gerade beginnender Förderung entnommen
TW53	612396	2753032	40	12.2	Weizenfeld, aus laufender Förderung entnommen
TW54	611577	2753007	60	18.3	Baharpur; Bewässerung Reisfeld, aus laufender Förderung entnommen
TW55	610305	2755112	40	12.2	Baro-Sujapur; TW gut einbetoniert in Hinterhof einer Familie, direkt bei altem As-Filterbrunnen und Tümpel,
TW56	610267	2755124	196	59.7	Baro-Sujapur; Hinterhof einer reichen Familie, dort auch Dug Well mit As=0
TW57	610011	2754083	90	27.4	Bamumgram; Felder, aus laufender Förderung entnommen
RF	609562	2752772			

Anhang 5-2: Probenahmestellen, Wasserprobenahme 2003

Name	UTM-WGS84; 45 R		Alter (a, mon.)	Teufe		Bemerkungen
	Rechts	Hoch		(ft.)	(m)	
B-1	606033	2751766	3	70	21.3	Kashimnagar, TW bei kleinem Gehöft mit Teich, S'Ort
B-2	610866	2754897	7	66	20.1	Baliarpur, =TW9
B-3	610655	2756219	1	49	14.9	Chatpona Bramattar, TW im Hinterhaus
B-4	610830	2755559	9	70	21.3	Bromattar, Gehöft, Probenahme aus Eimer
B-5	610305	2755445	4	70	21.3	Sujapur - Jogimur, gepflegter TW im Hinterhof
B-6	610783	2754678			0.0	Mosimpur, =TW1
B-7	610913	2755534	2	50	15.2	nahe Bohrung, verwaorlostes Grundstück nahe Teich
B-8	611043	2754974	1	69	21.0	Baliharpur, Mr. Abdul Karim
B-9	611244	2755714	7	60	18.3	Najepur - Jamamgram
B-10	608138	2752798	2	60	18.3	Jalalpur, =TW14, schlechter Zustand, nicht mehr in Betrieb
B-11	608351	2752356		79	24.1	Jalalpur, N' Raipur
B-12	608754	2752137		75	22.9	Sayedpur, =TW37, Rand Reisfeld,
B-13	609446	2751532		250	76.2	Pumpstation, =TW38, Probenahme aus laufender Förderung
B-14	609371	2751655	6 Mon.	65	19.8	Sayedpur S', Lager für Straßenarbeiter
B-15	609160	2752328	1 Monat	90	27.4	Moksedpur - Makolpur, umgesetzter TW26 (auch 90 ft.), As u. Fe Symptome bekannt
B-16	609262	2752727	1	72	21.9	Zalalpur colony, Haus am N-Rand Reisfeld
B-17	610622	2754369	3	70	21.3	Mosimpur - Bamumgram, Innenhof bei T-Kreuzung
B-18	610766	2754009	5	100	30.5	Bamumgram, Moschee, öffentlicher TW
B-19	610676	2753512		155	47.2	Bamumgram, south new colony
B-20	610598	2753882	5	210	64.0	Bamumgram, south new colony, sehr gut ausgebauter TW
B-21	611185	2753898		100	30.5	Bamumgram, =TW12, wird seit survey2002 nicht mehr benutzt
B-22	611115	2753851	6	130	39.6	Bamumgram, nahe TW12/B-21
B-23	611801	2752891		70	21.3	Baharpur, öffentl. TW N' Ortseingang
B-24	612012	2753240.7		56	17.1	Reisfeld - Bewässerung, Probenahme aus laufender Förderung
B-25	611814	2752551	1.5	100	30.5	S' Baharpur, Wohngebiet bei Teichen
B-26	606230	2752148	5	90	27.4	Neugram
B-27	606383	2751885	7	90	27.4	wie TW33
B-28	606486	2751901	3	90	27.4	S' Neugram, Hinterhof,
B-29	606650	2751804	5?	110	33.5	S' Neugram, TW bei Teich im Friedhof, H
B-30	606287	2752737	3	65	19.8	Jodupur - Kacharipur, =TW31,
B-31	606462	2752775	4	70	21.3	Jodupur - Kacharipur, E' Ortsrand, letztes Haus,
B-32	608033	2751932	3	65	19.8	Baluachara, E' Ortsrand
B-33	607478	2751257	2	80	24.4	Baluachara, Friedhof, TW nahe Feldern
B-34	607301	2751562	3	75	22.9	Baluachara, W' Ortsrand, nahe TW34, Innenhof Wohnhaus
B-35	607377	2751881	1	80	24.4	Baluachara N'

Fortsetzung nächste Seite

Name	UTM-WGS84; 45 R		Alter (a, mon.)	Teufe		Bemerkungen
	Rechts	Hoch		(ft.)	(m)	
<i>Fortsetzung</i>						
B-36	610554	2755607	25	125	38.1	Sujapur - Brohmottor, Daud Hussein, Bewohner nutzen PHE water supply von Bachalpur (N' NH34)
B-37	608378	2753483	10	60	18.3	Jalalpur - Hakpara, Wohnhaus nahe Teich
B-38	608761	2753219	2	75	22.9	Jalalpur - Kolitala, TW bei Strasse, schlecht ausgebaut, verschlammmt
B-39	609718	2752836	5	100	30.5	Bewässerung Reisfeld, Rand Weizenfelder, Probenahme aus laufender Förderung
B-40	610128	2752565	10-12 a	65	19.8	Moksithpur, S' Ortsrand
B-41	610734	2752676	20	65	19.8	Bewässerung Reisfelder, aus laufender Förderung entnommen
B-42	610704	2752190	1a, 7 Mon.	70	21.3	Bibigram - Kishtopur, SE' Ortsrand, Innenhof
B-43	611021	2751894	4	80	24.4	Bewässerung Reisfeld, Rand Weizenfelder, Probenahme aus laufender Förderung
B-44	609967	2752364	10	110	33.5	Mirjapur S' Ortsrand, Innenhof
B-45	607309	2753296	12	60	18.3	Jalalpur - Noktepur, wie TW44
B-46	607856	2752846	3	75	22.9	Jalalpur - Volitola
B-47	608060	2753219	7	100	30.5	Jalalpur - Shelimpur, schlecht ausgebauter öffentl. TW bei Teich
B-48	608186	2752246	7	60	18.3	Jalalpur - Baluachara, umliegende Gräben mit schmutzigem stehenden Wasser
B-49	605758	2752201	1	40	12.2	Kashimnagar, primary school
B-50	606205	2751735	10	50	15.2	Kashimnagar, S' Ortsrand, letztes Haus
B-51	605147	2752136	15	70	21.3	NH 34, =TW2?, verschlammmt
B-52	605821	2752815	1	60	18.3	NH 34, =TW3?,
B-53	610251	2756199	0.5	72	21.9	Sujapur Hospital
B-54	610218	2756244	6	72	21.9	Sujapur Hospital, nahe B-53, PHE Filteranlage (Alter: 2 a)
B-55	609833	2755653		70	21.3	Sujapur, =TW8, Hinterhof von Kokspressen
B-56	609108	2754457			0.0	NH34, =TW5, Moschee
B-57	607936	2753701	6	70	21.3	Jalalpu N, verwahrloster TW
B-58	605805	2752968	1.5	65	19.8	Jodupur - Bardiatola
B-59	605775	2753202	8 Mon.	60	18.3	Jodupur N, Nachbarn klagen über As- und Fe-Probleme, Bewohner nutzen selbstgebauten Sand/Kohle/Kies-Filter: Test As<0.1
B-60	611064	2756133	2	85	25.9	Nasirpur Br. H., schlecht ausgebauter TW zw. Haus und Strasse
B-61	611493	2756284	4	60	18.3	Nasirpu, TW-Wasser versickert in schmutziger Grube nebenan
B-62	611946	2756038	10	70	21.3	Nasirpur, Haus nahe River Bhagirathi
B-63	611639	2755681	5	60	18.3	Batali, =TW50, TW in verschlammtem Weg/Graben
B-64	610944	2757108	-	-		River Bhagirathi, Schöpfprobe, sehr träge Fließgeschwindigkeit
B-65	610287	2755138	5	66	20.1	Sujapur, =TW55, verschlammter TW bei Teich
B-66	611260	2754516	1	90	27.4	Mosimpur, nahe TW10, gut ausgebaut

Fortsetzung nächste Seite

Name	UTM-WGS84; 45 R		Alter (a, mon.)	Teufe		Bemerkungen
	Rechts	Hoch		(ft.)	(m)	
<i>Fortsetzung</i>						
B-68	611108	2754295	3		0.0	Bamumgram, E' Ortsrand
B-69	612391	2754363	6	140	42.7	Gemüse-Felder Mokoi, aus laufender Förderung entnommen
B-70	611592	2754505	1	46	14.0	Mosimpur, E' Ortsrand
B-71	610247	2754430	2	80	24.4	Mosimpur, W' Ortsrand, =TW 6
B-72	610020	2754344			0.0	Seide-Manufaktur, W' Mosimpur
B-73	609467	2754447	5	65	19.8	Mosimpur - Didi, =TW13, TW am Straßenrand

Name	As _{tot} [µg/L]	As ³⁺ [µg/L]	As ⁵⁺ [µg/L]	Rb [µg/L]	Sr [µg/L]	Ba [µg/L]	Cl ⁻ [mg/L]	NO ₃ ⁻ [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]	HCO ₃ ⁻ [mg/L]	B [µg/L]	V [µg/L]	Cr [µg/L]	Co [µg/L]
DW 15	17	7	10	66.0	650	241	203.0	231.3	110.2	697	212	40.96	2.84	0.13
DW 18	24	4	20	143.8	826	378	267.6	297.4	77.2	959	263	47.96	10.05	0.85
RF	16	2	14	3.2	422	7	31.8	4.2	1.9		31	4.04	0.50	0.39
TW 01	444	269	175	2.7	548	238	0.4	n.n.	n.n.	503	41	0.19	0.26	0.30
TW 02	5	4	1	1.4	401	165	44.8	n.n.	12.1	739	50	0.43	0.34	0.80
TW 03	22	17	5	1.0	210	114	24.6	0.8	3.8	296	23	0.30	0.54	0.29
TW 04	126	104	22	2.1	505	394	27.2	0.8	1.1	635	25	0.14	0.36	0.34
TW 05	31	24	9	0.7	455	244	85.0	n.n.	57.1	484	22	0.07	0.24	0.16
TW 06	89	85	4	1.1	306	152	1.0	1.4	0.7	438	16	0.06	0.18	0.18
TW 07	67	67	0	4.4	401	276	0.3	0.4	n.n.	478	17	0.07	0.20	0.31
TW 08	34	34	0	2.1	584	245	87.5	n.n.	31.0	547	25	0.12	0.41	0.31
TW 09	253	225	28	1.6	507	293	13.2	n.n.	0.2	582	24	0.17	0.32	0.70
TW 10	568	507	61	2.2	655	386	49.4	3.3	n.n.	670	37	0.19	0.38	0.33
TW 11	349	349	0	3.2	591	352	26.6	n.n.	0.2	659	36	0.18	0.31	0.20
TW 12	569	569	0	2.7	562	325	1.6	1.3	n.n.	684	41	0.21	0.38	0.42
TW 13	20	20	0	0.7	328	156	1.2	n.n.	3.6	472	12	0.10	0.24	0.25
TW 14	498	402	96	1.1	716	372	93.4	n.n.	42.4	694	60	0.14	0.45	0.29
TW 16	167	128	39	2.2	252	195	0.3	n.n.	n.n.	482	21	0.11	0.35	0.18
TW 17	16	13	3	1.1	476	206	32.1	7.1	13.0	510	33	0.42	0.85	0.31
TW 19	22	1	20	5.6	907	339	51.4	0.3	14.0	671	1067	16.04	11.14	5.45
TW 20	8	6	2	2.6	333	165	23.5	n.n.	16.0	469	35	0.17	0.35	0.27
TW 21	52	40	12	2.0	276	118	2.4	n.n.	n.n.	404	21	0.11	0.21	0.30
TW 22	104	-	-	6.1	722	256	9.8	9.8	7.3	606	961	8.28	6.94	4.64
TW 23	107	89	18	4.3	322	230	19.1	n.n.	2.3	648	34	0.11	0.28	0.30
TW 24	22	18	5	2.2	336	170	2.4	n.n.	9.1	501	20	0.30	0.55	0.30
TW 25	124	117	7	3.0	488	335	13.3	0.3	n.n.	471	35	0.13	0.43	0.35
TW 26	162	136	27	1.5	543	258	17.3	5.9	0.8	604	39	0.18	0.42	0.50
TW 27	122	86	36	3.5	476	196	17.3	n.n.	5.7	487	31	0.51	0.14	0.21
TW 28	2	1	1	0.9	210	93	2.0	0.3	1.7	290	11	1.14	0.20	0.18
TW 29	81	58	23	3.5	512	190	1.0	n.n.	1.6	364	349	6.89	5.07	2.82
TW 30	7	7	0	0.9	282	110	2.7	4.1	0.5	399	33	0.11	0.20	0.10
TW 31	104	94	10	1.5	269	133	16.9	0.4	n.n.	340	20	0.08	0.15	0.26
TW 32	25	24	1	0.6	807	285	74.3	n.n.	15.2	647	46	0.21	0.28	0.80
TW 33	462	200	262	2.1	669	292	40.2	n.n.	n.n.	554	34	0.15	0.17	0.16
TW 34	132	49	83	2.2	346	169	0.4	n.n.	n.n.	462	28	0.07	0.11	0.24
TW 35	127	82	45	2.9	380	249	1.7	4.3	0.4	495	23	0.12	0.26	0.24
TW 36	165	n.n.	165	3.1	450	272	6.2	0.8	n.n.	512	25	0.11	0.08	0.33
TW 37	169	64	104	2.5	447	340	4.0	0.2	n.n.	577	30	0.16	0.32	0.21
TW 38	113	78	35	5.2	423	215	9.2	5.0	4.9	540	22	0.28	0.37	0.10
TW 39	519	435	85	1.9	412	216	2.3	0.4	n.n.	505	22	0.08	0.08	0.29
TW 40	782	636	147	1.8	493	223	1.6	2.2	0.3	584	35	0.08	0.10	0.35
TW 41	129	100	29	2.5	425	177	0.2	1.5	n.n.	597	33	0.05	0.10	0.19
TW 42	132	100	32	0.7	368	523	27.1	n.n.	3.9	634	46	0.07	0.11	0.13
TW 43	66	66	0	1.9	516	845	108.4	n.n.	80.9	809	144	0.13	0.29	0.13
TW 44	71	64	6	1.1	259	168	1.0	n.n.	2.3	398	14	0.10	0.10	0.08
TW 45	81	55	26	4.4	302	180	2.5	0.9	0.9	433	18	0.04	0.08	0.04
TW 46	126	92	34	1.4	423	238	5.0	n.n.	n.n.	604	17	0.13	0.12	0.09
TW 47	143	91	52	1.5	312	167	0.6	n.n.	n.n.	432	17	0.08	0.10	0.15
TW 48	120	106	14	1.8	453	169	1.0	n.n.	0.8	589	26	0.13	0.14	0.24
TW 49	303	225	78	2.2	365	176	0.7	n.n.	n.n.	547	42	0.12	0.11	0.22
TW 50		5					34.6	2.2	24.5	521				
TW 51	40	28	13	0.4	422	560	40.4	0.4	18.5	608	59	0.06	0.09	0.10
TW 52	12	8	4	1.3	181	124	0.5	4.8	3.3	339	13	1.77	0.25	0.04
TW 53	84	70	14	2.2	328	134	0.2	0.2	3.8	442	18	0.14	0.22	0.14
TW 54	460	289	171	9.4	530	292	0.2	n.n.	n.n.	659	30	0.11	0.12	0.32
TW 55	205	190	15	1.0	637	224	37.3	n.n.	7.2	621	48	0.08	0.10	0.23
TW 56	78	69	9	6.8	371	206	0.7	n.n.	n.n.	477	16	0.08	0.11	0.06
TW 57	373	347	26	2.8	511	248	0.5	n.n.	n.n.	579	37	0.16	0.17	0.63

Fortsetzung

Fortsetzung nächste Seite

Name	Cd	Mo	Sb	Tl	Pb	U	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{34}\text{S}$	TDS _{cat}	Ionenbilanz	$\Sigma\text{Anion.}$	$\Sigma\text{Kation.}$
	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]	(SMOW‰)	(‰CD)	[mg/L]	(%)	[meq./L]	[meq./L]
DW 15	0.08	24.0	0.54	4.0	3.40	3.45	-5.55		1889	7.6	23.2	27.0
DW 18	0.18	27.7	0.72	22.1	22.10	5.06	-5.03		2409	2.5	29.7	31.2
RF	0.80	3.7	4.20	0.1	0.91		-6.23		102	55.1	1.0	3.5
TW 01	0.06	8.3	4.14	1.0	0.89	0.04	-6.46		665	2.3	8.3	8.6
TW 02	0.05	1.9	1.88	10.7	1.02	1.91	-4.55	16.50	1093	4.0	13.6	14.8
TW 03	0.03	4.2	0.12	6.4	0.34	0.24	-5.19	28.50	435	-1.5	5.6	5.5
TW 04	0.04	1.9	0.30	6.1	2.40	0.04	-6.08	70.90	859	-4.3	11.2	10.3
TW 05	0.02	1.6	0.11	10.0	0.47	2.06	-4.99		847	0.0	11.5	11.5
TW 06	0.02	2.1	0.12	0.8	0.31	0.22	-5.72	24.40	568	-4.0	7.2	6.7
TW 07	0.01	1.0	0.08	0.4	0.26	0.01	-6.02		627	0.7	7.8	8.0
TW 08	0.01	0.8	0.08	9.8	0.29	2.98	-5.45	17.40	886	-3.0	12.1	11.4
TW 09	0.02	5.0	0.20	0.2	0.93	0.01	-5.88		772	-2.5	9.9	9.4
TW 10	0.07	4.8	0.23	3.4	1.18	0.01	-5.66		931	-5.7	12.4	11.1
TW 11	0.03	4.8	0.08	2.1	0.36	0.01	-5.35		892	-2.9	11.6	10.9
TW 12	0.03	6.0	0.10	0.4	0.46	0.01	-5.46		888	-3.2	11.3	10.6
TW 13	0.02	1.3	0.04	0.3	0.13	6.52	-6.56	12.60	608	-5.2	7.8	7.1
TW 14	0.03	2.6	0.12	3.7	0.69	0.23	-5.26	18.90	1106	-1.0	14.9	14.6
TW 16	0.02	2.6	0.13	0.2	0.33	0.11	-5.35	-5.35	622	-4.4	7.9	7.2
TW 17	0.06	3.5	0.17	1.9	0.74	3.71	-6.24	9.62	732	-4.0	9.7	8.9
TW 19	1.02	1.4	0.27	5.7	2.02	6.18	-5.14	13.40	1009	3.8	12.7	13.7
TW 20	0.03	1.4	0.18	3.2	0.81	2.42	-6.17	7.40	665	-4.1	8.7	8.0
TW 21	0.03	1.2	0.15	0.7	0.87	0.02	-6.61	2.90	525	-3.2	6.7	6.3
TW 22	0.78	1.6	0.23	2.8	1.60	0.60	-6.23	13.76	869	6.7	10.5	12.0
TW 23	0.03	1.5	0.19	2.5	1.38	0.01	-6.46	54.50	927	8.4	11.2	13.3
TW 24	0.03	0.9	0.21	0.8	1.23	6.64	-6.20	13.80	650	-8.7	8.5	7.1
TW 25	0.05	2.5	0.22	3.1	1.26	0.08	-6.37	54.50	652	4.6	8.1	8.9
TW 26	0.03	4.0	0.25	3.1	1.28	0.34	-5.71		803	-6.9	10.5	9.2
TW 27	0.03	3.3	0.21	3.2	1.27	3.10	-6.03	17.90	683	3.2	8.6	9.2
TW 28	0.03	1.5	0.22	0.3	0.99	4.23	-6.64	23.20	395	4.9	4.8	5.3
TW 29	0.75	1.8	0.13	0.9	1.19	0.88	-5.44	32.20	499	4.1	6.0	6.5
TW 30	0.04	1.6	0.27	0.3	1.91	0.90	-6.05	30.20	528	-2.1	6.7	6.4
TW 31	0.02	1.5	0.15	2.3	0.76	0.05	-6.13		465	-3.9	6.1	5.6
TW 32	0.02	4.8	0.09	5.1	0.51	1.81	-4.84	31.90	983	0.9	13.0	13.3
TW 33	0.02	3.4	0.13	2.2	0.84	0.01	-5.23		786	-0.7	10.2	10.1
TW 34	0.03	3.0	0.26	0.4	1.71	0.03	-4.44		599	-2.6	7.6	7.2
TW 35	0.02	2.1	0.15	0.2	0.81	0.07	-5.44		646	-4.8	8.2	7.5
TW 36	0.02	2.8	0.21	0.6	0.78	0.01	-5.76		687	1.0	8.6	8.7
TW 37	0.02	4.1	0.07	0.4	0.49	0.02	-6.16		762	-0.5	9.6	9.5
TW 38	0.02	2.0	0.12	0.7	0.81	0.85	-5.68	27.50	727	-1.5	9.3	9.0
TW 39	0.02	6.6	0.25	0.4	0.72	0.10	-4.99		661	-2.7	8.3	7.9
TW 40	0.02	5.8	0.23	0.2	0.64	0.02	-5.34	1.50	761	-3.5	9.7	9.0
TW 41	0.01	3.7	0.11	0.1	0.33	0.33	-5.51		773	-2.6	9.8	9.3
TW 42	0.01	6.0	0.09	1.6	0.39	1.48	-5.60	20.20	917	-0.6	11.2	11.1
TW 43	0.02	5.8	0.15	2.9	0.58	0.14	-5.42		1414	0.0	18.0	18.0
TW 44	0.01	1.4	0.12	0.4	0.41	0.46	-7.20	32.50	519	-2.8	6.6	6.2
TW 45	0.01	1.7	0.14	0.1	0.54	0.07	-5.13	30.90	568	-2.2	7.2	6.9
TW 46	0.01	2.2	0.10	0.4	0.45	0.24	-5.84	21.60	787	-2.6	10.0	9.5
TW 47	0.01	1.8	0.07	0.1	0.20	0.01	-4.87	15.97	561	-2.5	7.1	6.8
TW 48	0.01	2.6	0.11	0.2	0.45	1.39	-5.59		763	-2.1	9.7	9.3
TW 49	0.01	5.1	0.16	0.2	0.42	0.04	-3.48		714	-3.2	9.0	8.4
TW 50		2.9			0.00		-6.34	2.30	784	-0.4	10.1	10.0
TW 51	0.02	2.9	0.06	1.5	0.23	2.87	-6.13	9.30	941	1.4	11.5	11.8
TW 52	0.01	0.8	0.17	0.2	0.47	3.05	-6.07	8.70	453	-1.5	5.7	5.5
TW 53	0.03	0.9	0.25	0.2	0.64	2.76	-4.57	9.80	580	-1.9	7.3	7.1
TW 54	0.02	6.1	0.13	0.2	0.38	0.02			856	-1.6	10.8	10.5
TW 55	0.02	6.5	0.16	2.9	0.78	0.78	-4.76	18.10	887	0.2	11.4	11.4
TW 56	0.01	1.4	0.08	0.4	0.34	0.05	-5.99	4.90	617	-2.8	7.8	7.4
TW 57	0.04	4.3	0.20	0.3	0.56	0.01	-5.08		765	0.8	9.5	9.7

Fortsetzung

Anhang 7: Korrelationsanalyse der transformierten hydrochemischen Daten

Korrelationsmatrix der normierten und standardisierten hydrochemischen Daten von Grundwasserproben aus den Kampagnen 2002 und 2003 (n=123); markierte Korrelationen für $r > .60$, kursive nicht signifikant ($p > 0.05$). Anmerkung: Korrelationskoeffizienten der absoluten Gehalte (s.Text) sind nicht identisch mit denen der normierten Werte.

r	Temp	pH	Leitf.	Li	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Temp	1.00													
pH	0.20	1.00												
Leitf.	-0.13	-0.36	1.00											
Li	-0.20	-0.31	0.36	1.00										
Na⁺	-0.17	-0.27	0.72	0.35	1.00									
K⁺	-0.19	-0.12	0.49	0.48	0.43	1.00								
NH₄⁺*	-0.10	-0.27	0.41	0.03	0.53	0.29	1.00							
Ca²⁺	-0.02	-0.33	0.74	0.38	0.62	0.26	0.35	1.00						
Mg²⁺	0.00	-0.41	0.66	0.30	0.58	0.37	0.39	0.69	1.00					
Mn	0.04	-0.18	0.43	0.00	0.45	0.16	0.35	0.48	0.44	1.00				
Fe	-0.09	-0.24	0.19	-0.14	0.21	-0.03	0.61	0.21	0.24	0.12	1.00			
Ni	0.07	-0.01	0.27	0.24	0.17	0.04	0.29	0.26	0.10	0.00	-0.06	1.00		
Cu	0.03	0.13	0.09	0.16	0.02	0.00	0.22	0.16	0.02	0.00	-0.10	0.61	1.00	
Zn	-0.05	0.17	0.06	0.17	-0.03	0.02	-0.06	0.10	-0.16	-0.09	-0.12	0.37	0.48	1.00
As³⁺	0.01	-0.23	0.16	-0.39	0.16	-0.06	0.54	0.16	0.26	0.24	0.69	-0.12	-0.17	-0.26
As⁵⁺	-0.08	0.07	0.05	-0.32	0.12	0.07	0.52	0.08	0.18	0.21	0.55	0.02	-0.03	-0.13
Rb	0.02	-0.07	-0.04	0.23	0.03	-0.12	0.21	0.20	0.07	-0.22	0.47	0.20	0.13	0.07
Sr	-0.09	-0.43	0.67	0.37	0.59	0.19	0.53	0.78	0.71	0.44	0.41	0.27	0.25	0.13
Ba	-0.16	-0.40	0.72	0.40	0.53	0.62	0.49	0.59	0.59	0.19	0.50	0.13	0.04	-0.03
Cl⁻	-0.17	-0.21	0.59	0.32	0.54	0.36	0.11	0.49	0.33	0.37	-0.07	0.16	0.09	0.26
NO₃^{-*}	0.13	-0.01	-0.12	0.13	-0.13	0.10	0.20	0.06	-0.13	0.00	-0.07	0.23	0.34	0.18
SO₄²⁻	-0.19	-0.28	0.30	0.42	0.35	0.31	-0.09	0.33	0.25	0.21	-0.24	0.02	0.01	0.08
HCO₃⁻	0.04	-0.37	0.77	0.35	0.62	0.44	0.51	0.81	0.82	0.40	0.33	0.22	0.06	-0.09
B	-0.13	-0.08	0.45	0.47	0.54	0.44	0.52	0.42	0.29	0.26	0.21	0.48	0.43	0.39
V	0.04	0.12	0.02	0.31	-0.03	0.05	0.10	0.09	-0.11	-0.05	-0.19	0.55	0.54	0.49
Cr	0.21	0.17	0.26	0.14	0.17	0.09	0.29	0.17	-0.03	0.05	-0.10	0.66	0.66	0.48
Co	0.02	-0.09	0.35	0.14	0.34	0.02	0.54	0.33	0.18	0.30	0.27	0.53	0.43	0.31
As_{tot}	0.01	-0.18	0.16	-0.33	0.16	-0.04	0.59	0.19	0.27	0.25	0.72	-0.06	-0.09	-0.21
Cd	-0.04	0.05	0.28	0.32	0.25	0.16	0.37	0.30	0.05	0.14	0.06	0.61	0.63	0.55
Mo	-0.24	-0.11	0.21	-0.11	0.26	0.18	0.56	0.08	0.30	0.12	0.44	-0.01	-0.02	-0.26
Sb	-0.11	-0.02	0.13	0.15	0.13	-0.01	0.19	0.10	-0.12	0.07	0.11	0.34	0.21	0.11
Tl	-0.12	-0.01	0.51	0.23	0.38	0.27	0.12	0.33	0.11	0.18	-0.17	0.43	0.31	0.44
Pb	-0.01	0.06	0.29	0.22	0.20	0.13	0.11	0.26	0.05	0.20	-0.07	0.38	0.40	0.46
U	0.07	0.23	0.00	0.33	0.00	0.18	-0.44	0.05	0.00	0.13	-0.78	0.10	0.21	0.17
¹⁸O*	0.03	-0.03	0.28	0.00	0.50	0.04	0.26	0.06	0.21	0.21	0.11	0.03	-0.18	-0.14
³⁴S*	0.27	0.13	0.10	-0.15	0.13	0.01	0.12	0.15	0.12	0.19	-0.06	0.09	-0.12	-0.01
PO₄^{3-*}	-0.05	-0.31	<i>0.10</i>	-0.33	0.05	0.08	0.71	-0.07	0.07	<i>0.14</i>	0.82	<i>-0.01</i>	-0.22	-0.24

Fortsetzung nächste Seite

* Markierte Parameter liegen nicht für alle Proben vor; Korrelationskoeffizient bezieht sich demnach auf die geringere Stichprobe.

	As ³⁺	As ⁵⁺	Rb	Sr	Ba	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	B	V	Cr	Co	As _{tot}
Temp														
pH														
Leitf.														
Li														
Na ⁺														
K ⁺														
NH ₄ ⁺														
Ca ²⁺														
Mg ²⁺														
Mn														
Fe														
Ni														
Cu														
Zn														
As ³⁺	1.00													
As ⁵⁺	0.65	1.00												
Rb	0.23	0.21	1.00											
Sr	0.36	0.24	0.26	1.00										
Ba	0.33	0.27	0.28	0.63	1.00									
Cl ⁻	-0.15	-0.19	-0.25	0.40	0.35	1.00								
NO ₃ ⁻	-0.10	-0.03	0.07	0.04	0.03	0.13	1.00							
SO ₄ ²⁻	-0.29	-0.37	-0.15	0.18	0.14	0.54	0.06	1.00						
HCO ₃ ⁻	0.33	0.26	0.22	0.74	0.72	0.29	-0.05	0.13	1.00					
B	0.02	0.24	0.19	0.55	0.44	0.28	0.14	0.14	0.43	1.00				
V	-0.37	-0.05	0.09	0.17	-0.03	0.10	0.18	0.01	-0.04	0.51	1.00			
Cr	-0.16	0.06	0.05	0.24	0.12	0.13	0.29	-0.16	0.11	0.57	0.58	1.00		
Co	0.20	0.23	0.11	0.51	0.21	0.16	0.02	-0.03	0.30	0.67	0.47	0.55	1.00	
As _{tot}	0.96	0.78	0.27	0.41	0.36	-0.16	-0.11	-0.30	0.35	0.12	-0.21	-0.08	0.26	1.00
Cd	-0.11	0.10	0.16	0.42	0.20	0.21	0.20	-0.04	0.18	0.74	0.68	0.74	0.70	0.00
Mo	0.60	0.49	0.04	0.31	0.34	-0.03	-0.12	-0.18	0.37	0.19	-0.16	-0.07	0.26	0.60
Sb	0.01	0.16	0.17	0.11	0.04	0.12	0.17	-0.11	0.04	0.35	0.27	0.32	0.40	0.05
Tl	-0.18	-0.10	-0.22	0.29	0.25	0.68	0.00	0.18	0.19	0.42	0.33	0.60	0.36	-0.16
Pb	-0.19	0.00	-0.01	0.23	0.13	0.45	0.15	-0.01	0.12	0.35	0.40	0.56	0.32	-0.13
U	-0.63	-0.47	-0.43	-0.12	-0.31	0.25	0.10	0.33	-0.09	0.00	0.29	0.19	-0.11	-0.63
¹⁸ O*	0.22	0.23	0.00	0.23	0.06	-0.01	-0.18	0.00	0.26	0.16	-0.09	-0.10	0.10	0.28
³⁴ S*	-0.01	0.00	-0.05	0.04	0.07	0.05	-0.18	-0.39	0.09	0.07	0.02	0.29	-0.02	-0.06
PO ₄ ³⁻ *	0.77	0.60	0.33	0.24	0.43	-0.23	-	-0.27	0.17	0.32	-0.20	-0.11	0.39	0.76

Fortsetzung

Fortsetzung nächste Seite

* Markierte Parameter liegen nicht für alle Proben vor; Korrelationskoeffizient bezieht sich demnach auf die geringere Stichprobe.

	Cd	Mo	Sb	Tl	Pb	U	¹⁸ O	³⁴ S	PO ₄ ³⁻
Temp									
pH									
Leitf.									
Li									
Na ⁺									
K ⁺									
NH ₄ ⁺ *									
Ca ²⁺									
Mg ²⁺									
Mn									
Fe									
Ni									
Cu									
Zn									
As ³⁺									
As ⁵⁺									
Rb									
Sr									
Ba									
Cl ⁻									
NO ₃ ^{-*}									
SO ₄ ²⁻									
HCO ₃ ⁻									
B									
V									
Cr									
Co									
As _{tot}									
Cd	1.00								
Mo	0.06	1.00							
Sb	0.42	0.09	1.00						
Tl	0.49	-0.04	0.36	1.00					
Pb	0.56	-0.15	0.53	0.69	1.00				
U	0.13	-0.35	-0.02	0.28	0.27	1.00			
¹⁸ O*	-0.04	0.31	0.06	-0.01	-0.08	-0.10	1.00		
³⁴ S*	0.12	-0.13	-0.12	0.31	0.27	0.05	0.04	1.00	
PO ₄ ^{3-*}	0.15	0.55	0.09	-0.22	-0.30	-0.85	-	0.08	1.00

Fortsetzung

* Markierte Parameter liegen nicht für alle Proben vor; Korrelationskoeffizient bezieht sich demnach auf die geringere Stichprobe.

Anhang 8: Faktorenanalysen der hydrochemischen Daten

Faktorenanalyse 1 - Faktorenloadungen nach Varimax-Rotation und erklärte Varianz für die Grundwasseranalysen 2002 und 2003 (n=118). Markierte Faktorloadungen > 0.50.

Variable	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4	Kommunalität
Leitfähigkeit	0.70	0.06	0.21	0.55	0.84
Na ⁺	0.65	0.07	0.04	0.51	0.83
K ⁺	0.16	-0.12	-0.06	0.85	0.71
Ca ²⁺	0.89	0.04	0.14	0.15	0.80
Mg ²⁺	0.78	0.15	-0.05	0.30	0.51
Mn	0.71	-0.03	-0.08	-0.03	0.83
Fe	0.20	0.87	-0.09	0.02	0.68
Ni	0.15	0.04	0.81	-0.02	0.54
Cu	0.12	-0.08	0.78	-0.14	0.81
Sr	0.83	0.31	0.21	0.11	0.79
Ba	0.46	0.39	0.08	0.62	0.53
Cl ⁻	0.51	-0.32	0.12	0.40	0.67
HCO ₃ ⁻	0.76	0.26	0.07	0.39	0.67
B	0.39	0.28	0.19	0.71	0.65
V	-0.15	-0.26	0.57	0.01	0.62
Cr	-0.01	-0.05	0.80	0.15	0.42
As	0.24	0.85	-0.04	-0.06	0.77
Cd	0.17	0.11	0.73	0.22	0.76
Mo	0.06	0.64	0.05	0.34	0.76
U	0.12	-0.87	0.12	0.01	0.78
Anteil Ges.Varianz (%)	24,58	16,38	14,86	14,05	70.0

Faktorenanalyse 2 - Faktorenloadungen nach Varimax-Rotation und erklärte Varianz für die Grundwasseranalysen 2002 und 2003 (n=44). Markierte Faktorloadungen > 0.50.

Variable	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4	Faktor 5	Kommunalität
Ca ²⁺	0.90	0.04	0.15	0.11	0.01	0.84
Sr	0.83	0.32	0.22	0.06	0.10	0.85
Mg	0.79	0.16	-0.05	0.23	0.02	0.70
HCO ₃ ⁻	0.76	0.29	0.07	0.34	-0.01	0.78
Leitfähigkeit	0.71	0.07	0.20	0.51	-0.04	0.82
Mn	0.69	-0.01	-0.05	-0.02	-0.18	0.52
Na	0.66	0.09	0.05	0.50	-0.04	0.70
Cl ⁻	0.53	-0.34	0.17	0.40	0.06	0.59
Fe	0.22	0.85	-0.10	0.00	0.00	0.78
As	0.23	0.84	-0.07	-0.08	-0.02	0.78
NH ₄ ⁺	0.35	0.67	0.24	0.29	-0.08	0.73
Mo	0.06	0.67	0.03	0.33	0.11	0.58
Cu	0.09	-0.02	0.80	-0.14	0.22	0.72
Ni	0.14	0.08	0.79	-0.03	0.06	0.65
Cr	-0.01	-0.02	0.76	0.15	-0.38	0.76
Ca	0.16	0.13	0.73	0.22	-0.15	0.65
Pb	0.21	-0.23	0.63	0.14	-0.33	0.63
V	-0.17	-0.23	0.59	0.00	0.12	0.44
K ⁺	0.19	-0.08	-0.04	0.84	0.06	0.76
B	0.40	0.31	0.19	0.70	-0.01	0.78
Ba	0.50	0.38	0.06	0.57	0.02	0,73
SO ₄ ²⁻	0.39	-0.46	-0.12	0.24	0.59	0,80
δ ³⁴ S _{SO4}	0.16	-0.09	0.02	-0.01	-0.91	0,86
U	0.10	-0.83	0.17	0.02	0.02	0,73
Anteil Ges.Varianz (%)	22.45	16.52	14.34	11.50	6.63	71.4

Anhang 9: Probenahmeprotokoll

Ort : _____ Datum : _____
 Bezeichnung des Brunnens : _____
 Genaue Lage des Brunnens (z.B. Rechts-/Hochwert) : _____
 Pumpbeginn /-ende : _____ Uhr /- _____ Uhr
 Probenahmebeginn /-ende : _____ Uhr /- _____ Uhr
 Probenehmer (Unterschrift) : _____
 Lufttemperatur : _____ °C Witterung : _____

Brunnenausbau :

Durchmesser : 2" / 4" / 5"
 Filter (u. ROK) : -von _____ bis _____ m
 Ausbautiefe (lt.Plan) : _____ m
 Höhe ü. NN (ROK) : _____ m
 Abstand ROK-Brunnensohle (gemessen) : _____ m
 Höhe ü. NN (GOK) : _____ m

Probenahme :

Art der Probenahme : _____
 Gerätebezeichnung : _____
 Förderleistung : _____ l/Min. ; Pumpdauer vor Entnahme : _____ Min.
 Wasserspiegel vor Pumpbeginn /
 nach Pumpbeginn (ROK) : _____ m / _____ m
 Gesamtfördermenge : _____ l
 Entnahmetiefe (ROK) : _____ m ; Anzahl der Leerpumpvorgänge : _____ /
 bzw. Beharrungszustand erreicht : ja / nein
 Zuvor beprobter Brunnen : _____

Messungen vor Ort :

Aussehen / Farbe : _____ ; Geruch : _____
 Temperatur : _____, _____ °C ; pH-Wert : _____, _____
 elektrische Leitfähigkeit (µS/cm) : _____
 zu Beginn : _____ / während der Probenahme : _____
 Redoxpotential (mV) : +/- _____ (abgelesener Wert)
 Bodensatz : ja / nein
 Sauerstoffgehalt (mg/l) : _____, _____
 vor Ort Parameter konstant : ja / nein
 Konservierung : _____
 Bemerkungen : _____
 NH₄: _____ mg/L
 PO₄: _____ mg/L
 SO₄: _____ mg/L
 As_{test}: _____ mg/L

Unterschrift / Datum : _____

Ort : _____ Datum : _____
 Bezeichnung des Brunnens : _____
 Genaue Lage des Brunnens (z.B. Rechts-/Hochwert) : _____
 Pumpbeginn /-ende : _____ Uhr /- _____ Uhr
 Probenahmebeginn /-ende : _____ Uhr /- _____ Uhr
 Probenehmer (Unterschrift) : _____
 Lufttemperatur : _____ °C Witterung : _____

Brunnenausbau :

Durchmesser : 2" / 4" / 5"
 Filter (u. ROK) : -von _____ bis _____ m
 Ausbautiefe (lt.Plan) : _____ m
 Höhe ü. NN (ROK) : _____ m
 Abstand ROK-Brunnensohle (gemessen) : _____ m
 Höhe ü. NN (GOK) : _____ m

Probenahme :

Art der Probenahme : _____
 Gerätebezeichnung : _____
 Förderleistung : _____ l/Min. ; Pumpdauer vor Entnahme : _____ Min.
 Wasserspiegel vor Pumpbeginn /
 nach Pumpbeginn (ROK) : _____ m / _____ m
 Gesamtfördermenge : _____ l
 Entnahmetiefe (ROK) : _____ m ; Anzahl der Leerpumpvorgänge : _____ /
 bzw. Beharrungszustand erreicht : ja / nein
 Zuvor beprobter Brunnen : _____

Messungen vor Ort :

Aussehen / Farbe : _____ ; Geruch : _____
 Temperatur : _____, _____ °C ; pH-Wert : _____, _____
 elektrische Leitfähigkeit (µS/cm) : _____
 zu Beginn : _____ / während der Probenahme : _____
 Redoxpotential (mV) : +/- _____ (abgelesener Wert)
 Bodensatz : ja / nein
 Sauerstoffgehalt (mg/l) : _____, _____
 vor Ort Parameter konstant : ja / nein
 Konservierung : _____
 Bemerkungen : _____
 NH₄: _____ mg/L
 PO₄: _____ mg/L
 SO₄: _____ mg/L
 As_{test}: _____ mg/L

Unterschrift / Datum : _____

LEBENS LAUF

Frank Wagner geboren am 21.12.1972 in Hannover; ledig.

Hochschulausbildung

- 11/2001 – 07/2005 Promotion am Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe (TH)
Forschungsprojekt: Geochemische Indikatoren einer Naturkatastrophe: eine Untersuchung der Entstehungs- und Ausbreitungsmechanismen der regionalen Arsen-Grundwasserkontamination in West-Bengalen, Indien (Prof. D. Stüben, PD T. Pichler)
- 10/1994 – 06/2001 Studiengang Geologie/Paläontologie an der Universität Hannover, Abschluss: Diplom-Geologe; Schwerpunkte: Geochemie, Hydrogeologie, Bodenkunde, Sedimentologie
Diplomarbeit: Geologie und Strukturen im Raum Alfeld (Leine) - Eine orientierende Untersuchung zur Abschätzung der Grundwassergefährdung (Prof. J. Winsemann, Prof. D. Hennigsen)
Diplomkartierung: Geologische Kartierung der nördlichen Sierra Veta Grande in Zacatecas, Mexiko (Prof. D. Michalzik, Prof. R. Fischer)

Berufliche Tätigkeiten

- 11/2004 – 06/2005 Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe (TH), wissenschaftlicher Mitarbeiter
- 11/2001 – 10/2004 Stipendiat am Graduiertenkolleg Naturkatastrophen (GK 450)
- 12/1996 – 9/2001 DEKRA Umwelt GmbH, Standorte Hannover, Frankfurt; Boden- und Grundwasseruntersuchungen als freier Mitarbeiter
- 09/1998 – 12/1998 Consejo de Recursos Minerales (Zacatecas, Mexiko), geologische und lagerstättenkundliche Kartierung der Sierra Veta Grande
- 10/1993 – 09/1994 HAAS Consulting GmbH, vermessungstechnischer Mitarbeiter

Schulbildung, Wehrdienst

- 07/1992 – 06/1993 Grundwehrdienst in Munster, Niedersachsen
- 1985 – 1992 Besuch des Goethe-Gymnasiums in Hannover, Niedersachsen
Abschluss allgemeine Hochschulreife (06/1992)
- 1979 – 1985 Grund- und Orientierungsstufe in Hannover, Niedersachsen.

***In der Reihe "Karlsruher Geochemische Hefte" (ISSN 0943-8599)
sind erschienen:***

Band 1: U. Kramar (1993)

Methoden zur Interpretation von Daten der geochemischen Bachsedimentprospektion am Beispiel der Sierra de San Carlos/ Tamaulipas Mexiko

Band 2: Z. Berner (1993)

S-Isotopengeochemie in der KTB - Vorbohrung und Beziehungen zu den Spurenelementmustern der Pyrite

Band 3: J.-D. Eckhardt (1993)

Geochemische Untersuchungen an jungen Sedimenten von der Galapagos-Mikroplatte:

Hydrothermale und stratigraphisch signifikante Signale

Band 4: B. Bergfeldt (1994)

Lösungs- und Austauschprozesse in der ungesättigten Bodenwasserzone und Auswirkungen auf das Grundwasser

Band 5: M. Hodel (1994)

Untersuchungen zur Festlegung und Mobilisierung der Elemente As, Cd, Ni und Pb an ausgewählten Festphasen unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Huminstoffen.

Band 6: T. Bergfeldt (1995)

Untersuchungen der Arsen- und Schwermetallmobilität in Bergbauhalden und kontaminierten Böden im Gebiet des Mittleren Schwarzwaldes.

Band 7: M. Manz (1995)

Umweltbelastungen durch Arsen und Schwermetalle in Böden, Halden, Pflanzen und Schlacken ehemaliger Bergbaugebiete des Mittleren und Südlichen Schwarzwaldes.

Band 8: J. Ritter (1995)

Genese der Mineralisation Herrmanngang im Albtalgranit (SE-Schwarzwald) und Wechselwirkungen mit dem Nebengestein.

Band 9: J. Castro (1995)

Umweltauswirkungen des Bergbaus im semiariden Gebiet von Santa Maria de la Paz, Mexiko.

Band 10: T. Rüde (1996)

Beiträge zur Geochemie des Arsens.

Band 11: J. Schäfer (1998)

Einträge und Kontaminationspfade Kfz-emittierter Platin-Gruppen-Elemente (PGE) in verschiedenen Umweltkompartimenten.

Band 12: M. A. Leosson (1999)

A Contribution to the Sulphur Isotope Geochemistry of the Upper Continental Crust: The KTB Main Hole - A Case Study

Band 13: B. A. Kappes (2000)

Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen durch saure Grubenabwässer in Bergbauatlasten der Ag-Pb-Zn-Lagerstätte in Wiesloch

Band 14: H. Philipp (2000)

The behaviour of platinum-group elements in petrogenetic processes:
A case study from the seaward-dipping reflector sequence (SDRS), Southeast
Greenland volcanic rifted margin

Band 15: E. Walpersdorf (2000)

Nähr- und Spurenelementdynamik im Sediment/Wasser-Kontaktbereich nach einer
Seekreideaufspülung - Pilotstudie Arendsee -

Band 16: R. H. Kölbl (2000)

Models of hydrothermal plumes by submarine diffuse venting in a coastal area: A
case study for Milos, South Aegean Volcanic Arc, Greece

Band 17: U. Heiser (2000)

Calcium-rich Rhodochrosite layers in Sediments of the Gotland Deep, Baltic Sea, as
Indicators for Seawater Inflow

*In der Fortsetzungsreihe "Karlsruher Mineralogische und Geochemische Hefte"
(ISSN 1618-2677) sind bisher erschienen:*

Band 18: S. Norra (2001)

Umweltgeochemische Signale urbaner Systeme am Beispiel von Böden, Pflanzen,
und Stäuben in Karlsruhe

Band 19: M. von Wagner, Alexander Salichow, Doris Stüben (2001)

Geochemische Reinigung kleiner Fließgewässer mit Mangankiesen, einem Abfalls-
produkt aus Wasserwerken (GReiFMan)

Band 20: U. Berg (2002)

Die Kalzitapplikation als Restaurierungsmaßnahme für eutrophe Seen – ihre Opti-
mierung und Bewertung

Band 21: Ch. Menzel (2002)

Bestimmung und Verteilung aquatischer PGE-Spezies in urbanen Systemen

Band 22: P. Graf (2002)

Meta-Kaolinit als latent-hydraulische Komponente in Kalkmörtel

Band 23: D. Buqezi-Ahmeti (2003)

Die Fluidgehalte der Mantel-Xenolithe des Alkaligesteins-Komplexes der Persani-
Berge, Ostkarpaten, Rumänien: Untersuchungen an Fluid-Einschlüssen

Band 24: B. Scheibner (2003)

Das geochemische Verhalten der Platingruppenelemente bei der Entstehung und
Differenzierung der Magmen der Kerguelen-Flutbasaltprovinz (Indischer Ozean)

Ab Band 25 erscheinen die Karlsruher Mineralogischen und Geochemischen Hefte im Karlsruher Universitätsverlag online unter der Internetadresse

<http://www.uvka.de/univerlag/institut.php?fakultaet=1>

Auf Wunsch sind beim Karlsruher Universitätsverlag gedruckte Exemplare erhältlich („print on demand“).

Band 25: A. Stögbauer (2005)

Schwefelisotopenfraktionierung in abwasserbelasteten Sedimenten - Biogeochemische Umsetzungen und deren Auswirkung auf den Schwermetallhaushalt

Band 26: X. Xie (2005)

Assessment of an ultramicroelectrode array (UMEA) sensor for the determination of trace concentrations of heavy metals in water

Band 27: F. Friedrich (2005)

Spectroscopic investigations of delaminated and intercalated phyllosilicates

Band 28: L. Niemann (2005)

Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab

Band 29: F. Wagner (2005)

Prozessverständnis einer Naturkatastrophe: eine geo- und hydrochemische Untersuchung der regionalen Arsen-Anreicherung im Grundwasser West-Bengalens (Indien)