

Zur Selenverteilung in Böden der DDR

B. Voland, I. Metzner und G. Bombach

Bergakademie Freiberg Sektion Geowissenschaften

Wissenschaftsbereich Geochemie/Mineralogie

Nachdem das Element Selen bis vor 30 Jahren nur als toxisch und cancerogen bekannt war (5), wurde ihm in den letzten Jahren auf Grund der neuen Erkenntnisse über seine essentielle Bedeutung für den Stoffwechsel pflanzlicher und tierischer Organismen, insbesondere als Bestandteil des Selenoenzyms Glutathionperoxidase, ein ständig wachsendes Interesse zuteil. Es rückte vor allem im Zusammenhang mit dem Auftreten endemischer Erkrankungen des Herz-Kreislauf-Systems unter der Bevölkerung verschiedener Regionen in den Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen. Von richtungsweisender Bedeutung sind hierbei die Arbeiten von CHEN u. a. (5), die die Verbreitung der sogenannten KESHAN-Krankheit (endemische Kardiomyopathie) in China eindeutig auf Gebiete mit allgemeinem Selenmangel in der natürlichen Umwelt und speziell in den dort entwickelten Böden zurückführen konnten. Es erfolgte erstmalig der unwiderlegbare Beweis der primär geochemischen Bedingtheit dieser Erkrankungen. Im komplizierten System der Wechselwirkung von Organismus und Umwelt paust sich der geogene Selenmangel der Umwelt über die Nahrungskette bis in den menschlichen Organismus durch und wird in Form endemischer Erkrankungen unter der Bevölkerung manifest.

Das Auftreten von endemischem Selenmangel konnte in der DDR bisher nicht nachgewiesen werden, jedoch gibt es in allen Nachbarländern Hinweise auf akute Mangelsituationen.

Die auf dem Territorium der DDR verbreiteten Böden sind hinsichtlich ihres Selen-Status bisher nur sporadisch und ungenügend untersucht.

Diese Tatsache gab den Anstoß zur Durchführung systematischer Untersuchungen der Selenverteilung in heimischen Böden, deren erste Ergebnisse hier dargestellt werden sollen.

Im Mittelpunkt der Arbeit steht die Charakterisierung des geochemischen Selen-Status verschiedener Böden ausgewählter Gebiete der DDR mit dem Ziel einer Herausstellung geogen, pedogen oder auch technogen bedingter regionaler Unterschiede. Weiterhin soll das Verhalten des Elementes im Profil betrachtet werden, um daraus allgemeingültige Aussagen zu Wechselwirkungen mit den Bodenkomponten in Bezug auf seine Pflanzenverfügbarkeit abzuleiten. Die Untersuchungen dienen der Erarbeitung von Grundlagen für eine komplexe, auch das Element Selen umfassende, geochemische Regionalisierung der DDR auf der Basis der im Territorium verbreiteten Bodengesellschaften.

Probenahme und Probearbeitung

Zur Charakterisierung des natürlichen, geogen bzw. pedogen bedingten Selengehaltes der Böden wurden insgesamt 14 typische und flächenrepräsentative Boden-Vertikalprofile aus den Bezirken Rostock (R), Gera (G), Erfurt (E), und Suhl (S) ausgewählt. Zusätzlich wurde zur Untersuchung des anthropogenen Eintrages von Selen in die Böden ein Horizontalprofil in W-E-Richtung über ein technogen beeinflusstes Gebiet gelegt, das hinsichtlich des verbreiteten Bodentyps als homogen einordenbar ist. Die Beprobung der Vertikalprofile erfolgte lückenlos horizontgebunden über den gesamten Profilbereich mit einer Probemenge von 1 kg. Im Horizontalprofil wurden je eine Mischprobe von ebenfalls 1 kg Probemenge für den A- bzw. den B-Horizont entnommen. Nach Entfernung größerer Steine und organischer Reste werden 100 g der luftgetrockneten Probe eingewogen und einer schrittweisen Naßsiebung mit insgesamt 1 l bidestilliertem H₂O zur Abtrennung der zur Untersuchung vorgesehenen

Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ unterzogen. Die als Suspension gewonnene Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ wird durch eine 90-minütige Zentrifugation mit der Laborzentrifuge S 70 (JANETZKI) sedimentiert, dekantiert, getrocknet und erneut bis auf die erforderliche Korngröße $< 63 \mu\text{m}$ aufgemahlen.

Methodik zur Bestimmung des Selengehaltes in Silikaten und Böden

Aufschluß durch Verflüchtigung im Quarzrohr nach HEINRICHS u. a. (1)

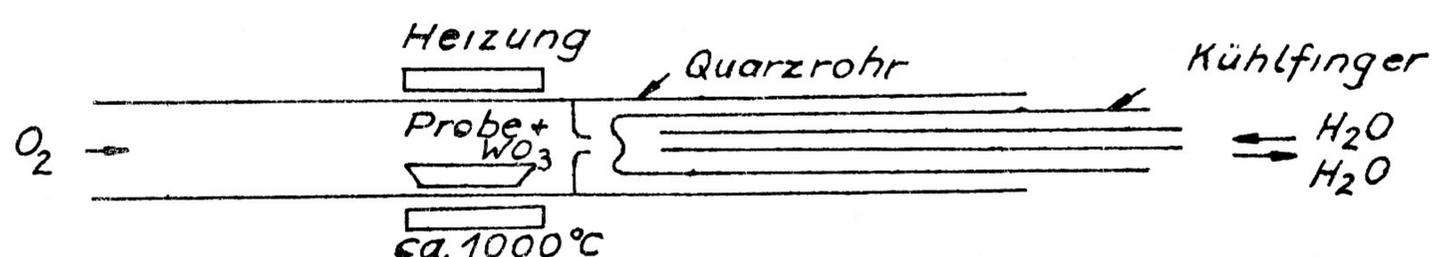


Bild 1: Schematische Darstellung des Aufschlußverfahrens

Bis 0.5 g Probematerial werden mit WO_3 gemischt und im Quarzrohr in einem Quarzschiffchen unter oxidierenden Bedingungen langsam auf 1000°C aufgeheizt. Das als Oxid verflüchtigte Se wird im Sauerstoffstrom transportiert und in einer Vertiefung des Kühl-fingers niedergeschlagen. Zum Lösen des Niederschlages genügen $2 \times 50 \mu\text{l}$ HNO_3 (dest.). Die Reduktion des Se VI zum Se IV erfolgt mit HCl unterhalb der Siedehitze. Der Selengehalt temperatur-stabiler Verbindungen ($> 1000^\circ\text{C}$) wird mit dieser Aufschlußmethode nicht erfaßt.

Bestimmung des Selens mittels Eigenbau-Hydridsystem und AAS

Die Analyse des gelösten Selens erfolgt durch Reduktion mittels NaBH_4 in einem inertgasdurchstömten Entwicklergefäß im sauren Medium. Das mit Carriergas ausgetriebene SeH_2 wird in einer offenen Quarzküvette bei 1000°C atomisiert, die sich im Srahlengang des AAS-Gerätes (PYE UNICAM SP 1950) befindet.

Nachweisgrenze: 20 ng bzw. 0.05 ppm

relative Standardabweichung: 5 % (bei \bar{x} = 0.42 ppm)

Richtigkeit:

Standardprobe	verw. Methode	and. Autoren
Granodiorit GSP-1	0.09 ppm	0.074/0.06/0.09 ppm
Diabas W-1	0.13 ppm	0.13/0.07/0.11/0.10 ppm

Ergebnisse und Diskussion

Der Boden-Clarkewert, der die mittlere Konzentration eines Elementes im Boden repräsentiert, wird von LEVINSON (5) für das Selen mit 0.2 ppm angegeben. Im Vergleich zu diesem als Bezugsgröße verwendeten Wert sind die Durchschnittsgehalte der Vertikalprofile in fast allen untersuchten Bodentypen leicht erhöht.

Die maximale Anreicherung wurde mit 1.94 ppm (!) im mittleren Bereich (50-60 cm) des Vega-Profiles G14 gefunden. Dieses Profil zeigte auch in den anderen Spurenelementgehalten stark abweichende Verhältnisse. Diese Differenzen sind auf die besondere geochemische Position der Aueböden zurückzuführen. Einerseits repräsentieren sie die geologischen Verhältnisse des Einzugsgebietes, sind jedoch andererseits stark vom oft bevorzugt anthropogenen Elementeintrag durch die Flüsse geprägt.

Ebenso wurden erhöhte Gehalte im Braunerde-Profil S 13 auf präkambrischem Schiefer nachgewiesen. Hinweise auf die offensichtlich auch hier vorliegende lithogene Beeinflussung der Selengehalte der Böden finden sich bereits bei LEUTWEIN u. a.(3), die in einem Horizontal-Bodenprofil in NNE-SSW-Richtung über anstehend verwitterten Schichten des Rotliegenden und Zechstein in unmittelbarer Nähe des Ausbisses des Kupferschiefer an der Basis des Zechstein sowie im Bereich einer ehemaligen Halde stark erhöhte Selengehalte im Boden nachweisen konnten (Bild 1).

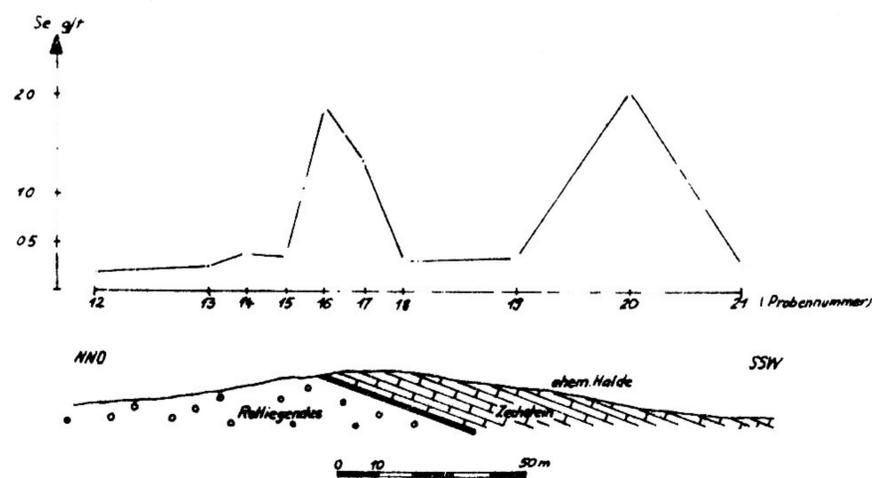


Bild 1: Selengehalte des Bodens im Horizontalprofil über anstehend verwitterten Schichten des Perm nach LEUTWEIN u. a.(3)

Im Gegensatz dazu wurde im einzigen untersuchten Schwarzerde-Profil E 9 auf Löß eine schwache, aber dennoch vergleichsweise deutliche Verarmung festgestellt.

Die gefundenen Gehalte der untersuchten Vertikalprofile liegen im Bereich der von BYERS sowie WILLIAMS u. a.(2) in Böden außerhalb der Selenprovinzen der USA mit 0.01 - 0.5 ppm bestimmten Werte. Auch SHACKLETTE u. a.(4) ermitteln mit einer Anzahl von 1267 Proben für die Böden der USA einen vergleichbaren Durchschnittsgehalt von 0.26 ppm.

TRELEASE u. a. finden in den Böden der Selenprovinzen der USA Konzentrationen von 1 - 3 ppm, die bei basischer Bodenreaktion und freiem CaCO_3 bereits toxische Wirkungen hervorrufen können (2). Diese Gefahr besteht hier sowohl im Falle des untersuchten Auelehm-Vertikalprofiles als auch bei den noch zu diskutierenden technogen beeinflussten Böden mit stark erhöhten Selengehalten auf Grund der vorherrschenden sauren Bodenreaktion und der daraus resultierenden wesentlich schlechteren Verfügbarkeit des Selens nicht.

Die entscheidende Bedeutung für eine landwirtschaftliche Nutzung kommt dem Selengehalt des A-Horizontes zu.(Tabelle 1).

Weiterhin müssen zur Erlangung realer Ergebnisse die flächenmäßige Verbreitung und der Grad der landwirtschaftlichen Nutzung des betreffenden Bodentyps in der untersuchten Region einbezogen werden.

Tabelle 1: Selengehalt der A-Horizonte verschiedener Bodentypen aus den Bezirken Rostock (R), Gera (G), Erfurt (E) und Suhl (S) /ppm/

Profil Nr.	Ort/Bezirk	Bodentyp	Geologie	A-Horizont Tiefe /cm/	Selen-gehalt /ppm/
3	Wissower Klinken (R)	Lehm-Rendzina	Schreibkreide Maastricht (Kreide)	0 - 20	0,54
5	Ammerbacher Platte (G)	Fels-Rendzina	Unterer Muschelkalk mu_2 (Trias)	0 - 20	0,34
6	Ammerbach (G)	Ton-Rendzina	Oberer Bunt-sandstein (Trias)	0 - 20	0,33
7	Sulza (G)	Berglehmsand-Braunerde	Mittlerer Bunt-sandstein sm_2 (Trias)	0 - 20	0,20
10	Finsterbergen (E)	Bergsandlehm-Braunerde	Konglomerate Oberrotliegendes (Perm)	0 - 15	0,31
11	Schmiedefeld (S)	Bergsalm-Braunerde	Granit	0 - 20	0,30
12	Neustadt a. R. (S)	Bergschlufflehm-Braunerde	Porphyr P_f	0 - 20	0,18
13	Gillersdorf (S)	Bergschlufflehm-Braunerde	Schiefer Katzhütter Schichten (Präkambrium)	0 - 20	0,53
1	Doberan (R)	Fahlerde	Geschiebemergel Würm (Quartär)	2 - 7	0,09
2	Doberan (R)	Staugley	Geschiebemergel Würm (Quartär)	0 - 10	0,21
4	Wiethagen (R)	Sand-Gley podsol	Dünensand Holozän (Quartär)	0 - 15	0,27
8	Quirla (G)	Löß-Fahlerde	Löß Weichsel (Quartär)	0 - 15	0,43
9	Berlstedt (E)	Löß-Braun-schwarzerde	Löß Weichsel (Quartär)	0 - 25	0,19
14	Orlamünde (G)	Lehmsand-Vega	Auensedimente Holozän (Quartär)	0 - 10	0,45

So unterliegen im Thüringer Raum sowohl ein großer Teil der Braunerden der Mittelgebirgsregion als auch die Rendzinen der Steilstufen des Unteren Muschelkalk einer vorwiegend forstlichen Nutzung, wohingegen die Böden auf Buntsandstein, Keuper und quartären Edukten in wesentlich stärkerem Maße landwirtschaftlich genutzt werden. Eine Vernachlässigung dieser Relationen bewirkt eine starke Verzerrung der realen Verhältnisse.

Die Tatsache, daß der durch das Vertikalprofil R 1 repräsentierte Bodentyp der Fahlerden mit großer flächenmäßiger Verbreitung in den Bezirken Rostock, Schwerin und Neubrandenburg eine starke Verarmung des A-Horizontes zeigt, legt die Vermutung der Existenz eines vergleichsweise erniedrigten Selen-Status der Böden der Nordbezirke nahe. Im Gegensatz dazu konnte in den A-Horizonten der untersuchten Bodentypen des Thüringer Raumes mit Konzentrationen im Bereich von 0.18 - 0.53 ppm ein derartiger Mangel nicht nachgewiesen werden.

Innerhalb der einzelnen Vertikalprofile zeigt Selen ein sehr differenziertes Verhalten.

In allen untersuchten Rendzinen wurden bei allgemein hohen Selenkonzentrationen ohne regionale Unterschiede stets Maximalgehalte im A-Horizont bei gleichzeitiger starker Verarmung des C-Horizontes gefunden (Bild 2).

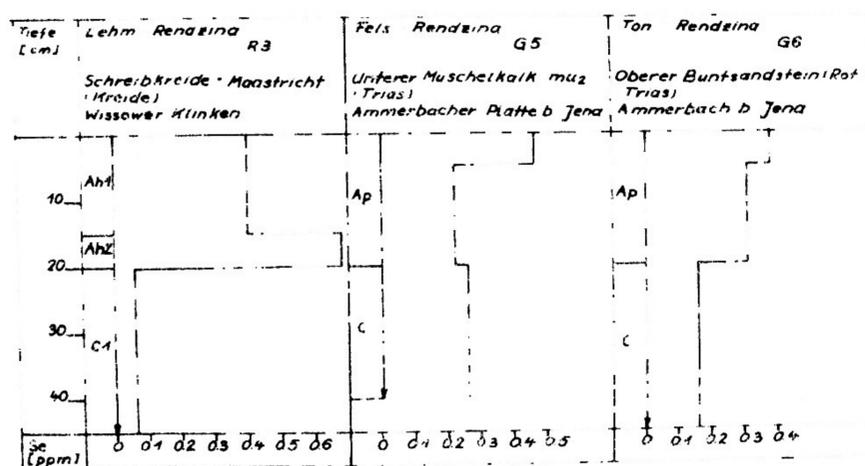


Bild 2: Selenverteilung in Rendzinen

Die fünf untersuchten Braunerden auf verschiedenen geologischen Ausgangsmaterialien zeigen sowohl im Bereich des A-Horizontes (S 13) als auch im Bv-Horizont (E 10, S 12) Maximalgehalte. In den Profilen S 11 und G 8 ist Selen in beiden Horizonten angereichert. Dieses Verhalten läßt sowohl auf eine Bindung an die organische Bodensubstanz als auch auf eine gleichzeitige Sorption an kolloidale Eisenoxide und -oxidhydrate schließen (Bild 3).

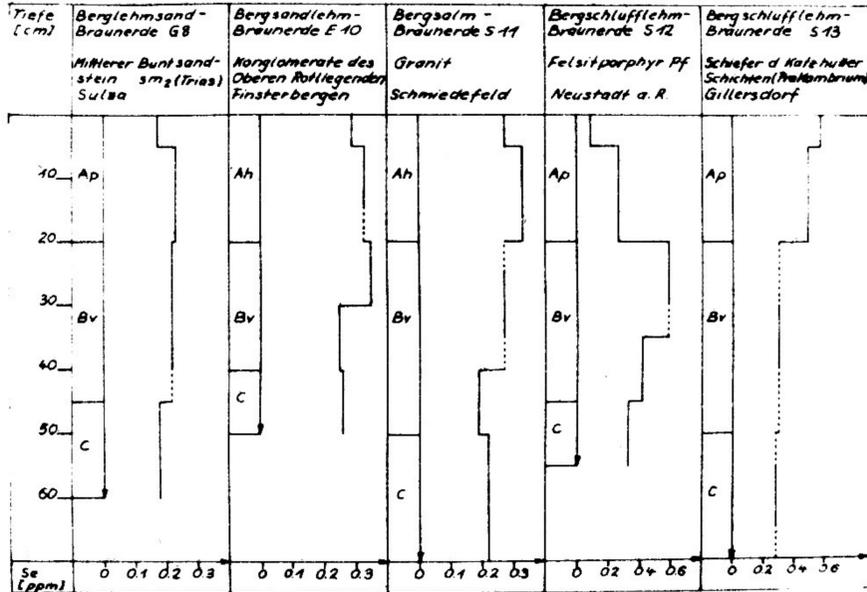


Bild 3: Selenverteilung in Braunerden

Die größten Heterogenitäten treten unter den sechs untersuchten Bodentypen auf quartären Edukten auf (Bild 4).

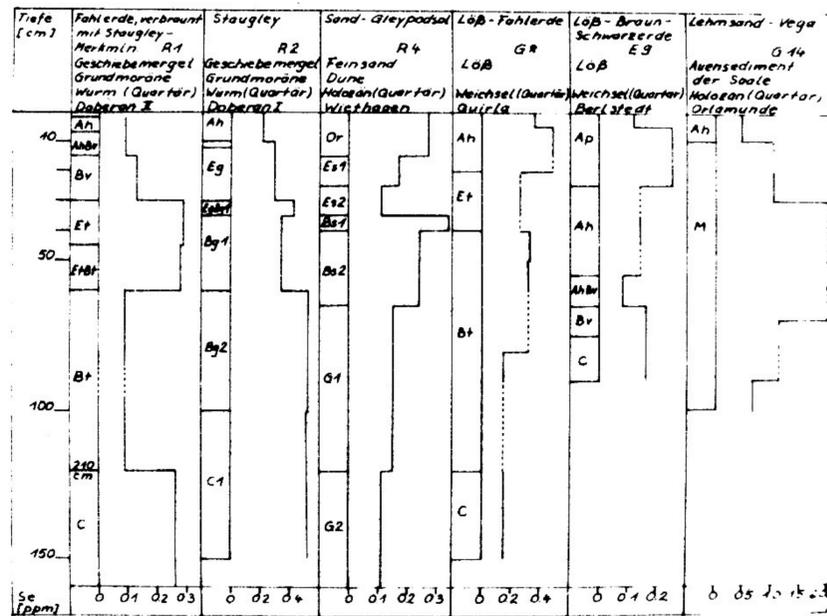


Bild 4: Selenverteilung in verschiedenen Bodentypen auf quartären Edukten

Während das Podsol-Profil R 4 durch Anreicherungen im Or-Horizont (Rohhumusauflage) und im Bs-Horizont (Sesquioxidanreicherungs-horizont) gekennzeichnet ist, zeigen die beiden Profile auf würm-glazialen Geschiebemergel der Grundmoränen R 1 und R 2 zusätzlich zur Akkumulation im mittleren Profilbereich stark erhöhte Gehalte im C-Horizont. In den Profilen auf Löß G 8 und E 9 bleibt die Anreicherung auf den A-Horizont beschränkt.

Die Untersuchungen der technogenen Kontamination von Böden in der Umgebung von Emittenten der Hüttenindustrie erbrachten die in Bild 5 dargestellten Ergebnisse.

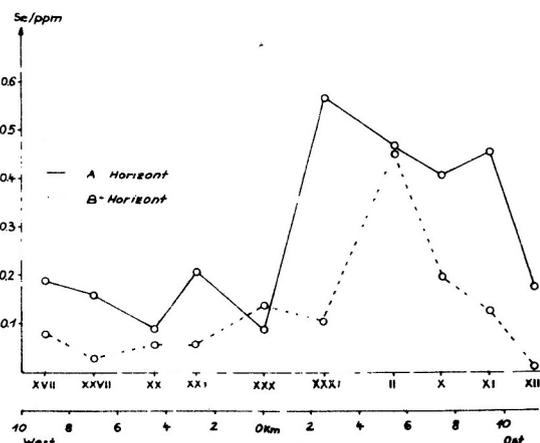


Bild 5: Selenverteilung in Böden eines technogen beeinflussten Gebietes

Das Horizontalprofil zeigt deutlich die unmittelbar durch die technogene Beeinflussung hervorgerufene Anomalie im A-Horizont im Bereich des Emittenten (Punkte XXXI und II). Auffallend ist auch die zweite Anomalie in den Punkten X und XI, die auf eine eolische Verlagerung der Anomalie entsprechend der vorherrschenden Windrichtung hinweist.

Die Anomalie im B-Horizont am Punkt II kann eindeutig auf eine geogene Ursache zurückgeführt werden.

Die Selenverteilung im A-Horizont eines derartigen Horizontal-profiles ist demnach sehr gut zur Bestimmung des Grades der technogenen Kontamination eines Gebietes geeignet.

Zusammenfassung

Konzentrationen und Verteilung von Selen in den untersuchten Bodenprofilen sind durch starke Heterogenitäten gekennzeichnet. Erste Anzeichen für die Existenz einer ausgeprägten Selenarmut des A-Horizontes wurden in einem besonders in den Nordbezirken weit verbreiteten Bodentyp (Fahlerde) gefunden.

Die Untersuchung der Selenverteilung im A-Horizont von durch Emittenten der Hüttenindustrie technogen beeinflussten Böden bietet die Möglichkeit zur Charakterisierung des Kontaminationsgrades eines Gebietes.

Die Bodenkomponenten haben einen bedeutenden Einfluß auf die Verfügbarkeit des Selens. Eine Festlegung erfolgt sowohl durch die organische Bodensubstanz als auch durch die kolloidalen Eisenhydroxide und -oxidhydrate.

Literatur

1. HEINRICHS, H. und H. KELTSCH: Determination of Arsenic, Bismut, Cadmium, Selenium and Thallium by Atomic Absorption Spectrometry with a Volatilisation Technique. Anal. Chem. 54 (1982), 1211
2. KOVALSKIJ, V.M.: Geochemische Ökologie - Biogeochemie. Hrsg. von A. Hennig (deutschsprachige Ausgabe). VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag 1977.
3. LEUTWEIN, F. und R. STARKE: Über die Möglichkeit der geochemischen Prospektion auf Selen, untersucht am Beispiel des Kupferschiefers und des Tilkeröder Erzbezirkes. Geologie 4 (1957) 349
4. SHACKELETTE, H.T. und J.G. BOERNGEN: Element Concentrations in Soils and Other Surficial Materials of the Conterminous United States. U.S. GEOLOGICAL SURVEY PROFESSIONAL PAPER 1270. UNITED STATES GOVERNMENT PRINTING OFFICE, WASHINGTON 1984.
5. THORNTON, I.: Applied Environmental Geochemistry. Academic Press. Inc. Ltd., London 1983.