

Geogenes Arsen in Grundwässern Deutschlands unter Berücksichtigung der Aquifergeologie

GEROLD HEINRICHS & PETER UDLUFT*

HEINRICHS, G. & UDLUFT, P. (1996): Geogenes Arsen in Grundwässern Deutschlands unter Berücksichtigung der Aquifergeologie. [Natural arsenic concentrations in groundwaters in Germany with reference to aquifer geology.] – Z. dt. geol. Ges., **147**, 519–530; Stuttgart.

Kurzfassung: In Deutschland werden 1,5 Mio. Menschen von Wasserversorgungen mit Trinkwasser versorgt, die im Rohwasser einzelner Brunnen bei den Arsenkonzentrationen über dem neuen ab 1996 gültigen Grenzwert von 10 µg/l liegen. Mit der durchgeführten Bestandsaufnahme wird ein Überblick über die hydrogeologischen Ursachen für erhöhte Arsenvorkommen gegeben. Von geogenen Arsenkonzentrationen sind vor allem klastische Ablagerungen (Rotliegendesandstein, Buntsandstein, Sandsteinkeuper, Kreide, Tertiär, Quartär) betroffen. Desweiteren treten sie unter dem Einfluß von junger aktiver Tektonik auf (z.B. Rheintal-Graben). In den Kluftgrundwässern des kristallinen Grundgebirges und des Rheinischen Schiefergebirges treten vereinzelt besonders hohe Arsenkonzentrationen hervor, die auf Gangvererzungen zurückgeführt werden können. Lokal erhöhte Konzentrationen in Grundwässern (z.B. Muschelkalkaquifer) werden mit der Zuwanderung allochthoner Wässer aus unterlagernden Formationen in Verbindung gebracht.

Abstract: Approximately 1.5 mio. inhabitants in German are affected by changes in maximum allowances for arsenic in drinking water to 10 µg/l effective January 1996. In response arsenic concentrations in groundwater were investigated to establish causes of arsenic occurrence for each respective hydrogeological situation. Primarily Permian and Triassic, as well as Cretaceous, Tertiary, and Quaternary clastic sediments exhibit naturally elevated arsenic concentrations. Moreover, the influence of young active

tectonics (Rheintalgraben) on these sediments appears to be relevant. Because of mineralized veins, particularly high arsenic concentrations occur occasionally in the joint aquifer systems of the crystalline basement and the Rheinisches Schiefergebirge. Locally elevated arsenic concentrations within some aquifers (e.g. Muschelkalk) are possibly due to groundwater mixing from underlying formations.

Keywords: Inventory, groundwater, concentration, arsenic, geochemical background, aquifers, clastic rocks, neotectonics, mineralized veins, joint aquifer systems, thermal waters, mineral waters, drinking water.

West Germany.

1. Einführung

Durch die Senkung des Arsengrenzwertes im Trinkwasser (Trinkwasserverordnung – TVO 1991) ab dem 1.1.1996 von zur Zeit 40 µg/l auf dann 10 µg/l (DIETER 1991) werden etwa 1,5 Mio. Menschen in Deutschland von der Arsenproblematik betroffen. Ziel der Untersuchungen ist die Erstellung einer Übersicht der geogenen Ursachen für Arsen im Grundwasser.

Die Datenerhebung erfolgte in den einzelnen Bundesländern durch Anfragen bei den Wasserwirtschafts- und Geologiebehörden, die i.d.R. Auszüge aus den jeweiligen Rohwasser- oder Wassergüte-Meßprogrammen zur Verfügung stellten. Für die neuen Bundesländer wurden Daten von der Fachkommission Soforthilfe Trinkwasser (FKST 1994) beim Bundesministerium für Gesundheit zur Verfügung gestellt. In Franken wurden im Rahmen einer umfassenden Detailbetrachtung verschiedene Ursachen für Arsengehalte im Trinkwasser im Raum Nürnberg festgestellt (HEINRICHS 1994, 1996). Da häufig auch Mineral- und Thermalwässer von erhöhten Arsenkonzentrationen betroffen

* Anschrift der Verfasser: Dr. G. HEINRICHS und Prof. Dr. P. UDLUFT, Institut für Geologie, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Pleicherwall 1, D-97070 Würzburg.

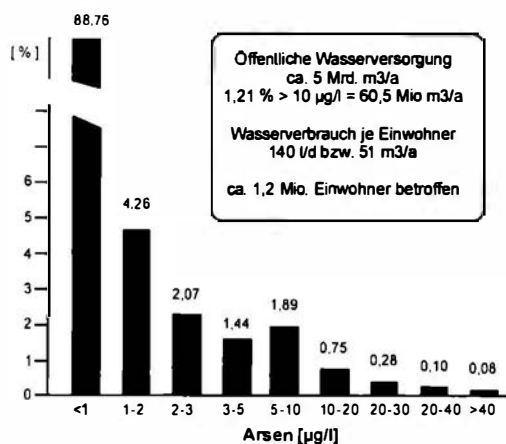


Abb. 1: Gemeldete As-Konzentrationen von Trinkwasser in Deutschland, Stand 1990 (alte Bundesländer), Datenbank BIBIDAT (ergänzt nach Bundesgesundheitsamt 1990; in DIETER 1991).

Fig. 1: Reported arsenic concentrations of drinking water in West-Germany (modified after Bundesgesundheitsamt 1990; in DIETER 1991).

sind (QUENTIN 1970; CARLÉ 1975; BRAEUNING 1979; KÖHLER 1992), werden diese Vorkommen mit berücksichtigt. Auch wenn die Datenerhebung nicht vollständig sein kann, läßt sie einen Überblick über die geogene Arsenproblematik zu. Aus dem besseren Verständnis der hydrogeologischen Ursachen ergibt sich die leichtere Entwicklung einer Verminderungsstrategie für Arsenkonzentrationen bei der Neuerschließung von Grundwasser.

2. Element Arsen

Arsen ist ein bekanntes ubiquitäres Element, welches früher als Mordgift berühmt war und als Umweltgift eine Rolle spielt (GREENWOOD & EARNSHAW 1990). Seine Wirkung auf den Menschen ist abhängig von der Arsenbindungsform, von der Arsenoxidationsstufe und von der Aufnahmeart und Dosis (DIETER 1991). Der geogene durchschnittliche Gehalt der Erdkruste liegt bei etwa 2 mg/kg (WEDEPOHL 1978). Im Mittel liegen die Konzentrationen in Gesteinen bei 1–15 mg/kg, in Böden bei etwa 5 mg/kg, im Grundwasser bei 1–5 µg/l und in Thermalwässern bei 1–10 µg/l (RADEMACHER et al. 1983). Maximale Konzentrationen liegen etwa beim

Tausendfachen der Hintergrundwerte. Zur Begründung der Grenzwertsenkung erläutert DIETER (1991), daß Arsen durch das gemeinsame Auftreten einer hohen Toxizität, hoher geogener Konzentrationen und eines hohen akkumulativen Potentials besondere Vorsichtsmaßnahmen benötigt. Ein Grenzwert infolge einer beobachtbaren Humankanzerogenität, welche unter den normalen Lebensbedingungen in Europa auch bei erhöhten Konzentrationen im Wasser nicht zu erwarten ist, wird daher durch das Schwellenwertkonzept ersetzt.

3. Datenerhebung Grundwasser/Trinkwasser

Einen Überblick über Arsen im Grundwasser bzw. Trinkwasser in der Bundesrepublik gaben RADEMACHER et al. (1983) und DIETER (1991), letzterer im Rahmen der Erläuterungen zur novellierten Trinkwasserverordnung. Abb. 1 stellt die Verteilung von Arsen in Wasserversorgungen in Deutschland dar (Stand 1990, alte Bundesländer). Danach werden etwa 1,2 % der Trinkwassergewinnungsanlagen Probleme mit dem neuen Grenzwert haben. Bei einer öffentlichen Wasserversorgung von etwa 5 Mrd. m³/a bedeutet dies einen Anteil von 60,5 Mio. m³/a, der über dem neuen Arsengrenzwert liegt. Bei einem mittleren Tagesverbrauch von 140 l sind demnach 1,2 Mio. Einwohner in den alten Bundesländern betroffen. Von der Fachkommission Soforthilfe Trinkwasser (FKST 1994) liegen ab 1996 flächendeckend Analysen zur Wasserqualität der Wasserversorgungen in den neuen Bundesländern vor. Aus der Verteilungsdarstellung (freundl. Vorabüberlassung der thematischen Karte durch die FKST) des Parameters Arsen läßt sich erkennen, daß erhöhte Arsenkonzentrationen (> 10 µg/l) relativ häufig in Teilen des Erzgebirges und am südlichen Harzrand auftreten. Eine geringfügige Erhöhung (5–10 µg/l) liegt bei relativ vielen Trinkwassererschließungen im Bereich von Greifswald an der Ostseeküste vor, vereinzelte im Bereich von Halle-Leipzig. Während Erzgebirgs- und Harzvorkommen vermutlich auf die Lösung von Gangvererzungen zurückzuführen sind, ist das Ostseevorkommen vorläufig ungeklärt. Im Bereich von Halle-Leipzig sind eventuell anthropogene Ursachen zu suchen. Aus der graphi-

schen Darstellung läßt sich abschätzen, daß in den neuen Bundesländern etwa 300 000 Einwohner, in Deutschland insgesamt ca. 1,5 Mio. Menschen von der Arsenproblematik bzw. Grenzwertsenkung ab dem 1.1.96 betroffen sind.

Schleswig-Holstein: Vom Landesamt für Wasserhaushalt und Küsten Schleswig-Holstein wurden 1991 im Rohwasser der Versorgungsbrunnen und in den Meßstellen des Basismeßnetzes die As-Konzentrationen bestimmt. Dabei traten in 3 der insgesamt 54 Meßstellen des Basismeßnetzes As-Konzentrationen zwischen 10 und 30 µg/l auf, die vom Landesamt auf eine anthropogene Herkunft zurückgeführt werden (freundl. schriftl. Mitt. Landesamt für Wasserhaushalt und Küsten Schleswig-Holstein).

Niedersachsen: In Niedersachsen sind nach Auskunft (freundl. schriftl. Mitt.) des Niedersächsischen Landesamtes für Wasser und Abfall erhöhte As-Konzentrationen (10 bis 40 µg/l) im Grundwasser im Bereich des Solling (Buntsandstein) und im südlichen Harzvorland (Buntsandstein) bekannt. Generelle Auswertungen der As-Konzentrationen in Niedersachsen liegen nicht vor. Im Bereich des Staatlichen Amtes für Wasser und Abfall, Hildesheim, wurde eine Pilotanlage zur Entarsenierung an der Wassergewinnungsanlage der Samtgemeinde Bevern im Solling installiert (STÖVER 1993). Es wird Wasser aus dem Buntsandstein mit As-Konzentrationen von 20 bis 25 µg/l gefördert. Messungen zur Wertigkeit des Arsens durch verschiedene Labors ergaben keine nennenswerten Konzentrationen von dreiwertigem Arsen. Vor dem Hintergrund der erhöhten As-Konzentrationen im Wasser wurden im Bereich Holzminden/Bevern gezielt geochemische Untersuchungen verschiedener lithostratigraphischer Abschnitte des Mittleren Buntsandsteines Südniedersachsens untersucht (GOLDBERG, LEPPER & RÖHLING 1995). Die Ergebnisse zeigen z.T. extrem hohe geogene As- und Schwermetallkonzentrationen, gebunden an feinkörnige Schichtabschnitte in den Solling- und Hargedgen-Folgen, zum Beispiel in den grauen Tonen der Solling-Basis. In einem weiteren in Niedersachsen angesiedelten Forschungsvorhaben zur Wasseraufbereitung werden ebenfalls

As-Konzentrationen von 10 bis 40 µg/l im Rohwasser von drei Gewinnungsanlagen gemessen (HILDEBRANDT & HÖLZEL 1993). Angaben zur Hydrogeologie und zur genauen Lokalität werden von diesen Autoren nicht gemacht.

Nordrhein-Westfalen: Dem Geologischen Landesamt Nordrhein-Westfalen liegen laut Auskunft (freundl. schriftl. Mitt.) keine Kenntnisse über „außergewöhnliche Mengen von Arsen im Grundwasser“ vor. Vom Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen wird ein Meßprogramm zur Rohwasserüberwachung durchgeführt. 22 Meßstellen weisen As-Konzentrationen > 5 µg/l im Rohwasser auf (freundl. Zusendung eines Datenausdruckes). Bei einigen Brunnen scheint eine anthropogene Ursache der erhöhten Konzentrationen wahrscheinlich. Erhöhte As-Konzentrationen treten in verschiedenen geologischen Einheiten Nordrhein-Westfalens auf: Quartär (7 Meßstellen; davon vermutlich 3 anthropogen), Tertiär (2 Meßstellen), Kreide (4 Meßstellen) vor allem in den Halterner Sanden, Trias/Muschelkalk (1 Meßstelle), Paläozoikum (8 Meßstellen) vor allem im Rheinischen Schiefergebirge.

Hessen: Vom Hessischen Ministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit und der Hessischen Landesanstalt für Umwelt wurde der Bericht „LAWA – Erfassung der Gütesituation in der öffentlichen Wasserversorgung, Stand 1986“ herausgegeben (freundl. Zusendung von Kopien): in den Jahren 1980 bis 1982 wiesen 8 Wassergewinnungsanlagen (7 Brunnen, 1 Quelle) Grenzwertüberschreitungen (> 40 µg As/l) auf; max. 221 µg/l. Im Rahmen des Landesgrundwasserdienstes Hessen wird ein Grundwassermeßnetz betrieben, welches die Erhebung der Grundwasserbeschaffenheit im allgemeinen und die Rohwasserbeschaffenheit im besonderen zum Ziel hat (PAPE, SCHÄFER & SCHULT 1992). Nach diesen Daten sind etwa 3% (10 Mio. m³) der hessischen Trinkwasserförderung (Stand 1982) als problematisch im Sinne des neuen Arsengrenzwertes zu sehen. Erhöhte As-Konzentrationen treten im südlichen Hessen auf, vor allem gebunden an quartäre Grundwasserleiter. Genauer untersucht ist hier die Situation des Stadtgebietes Wiesbaden durch das Hessische Landesamt für Bodenforschung. Im Bereich der quartären Füllung des

Rheintal-Grabens werden als Ursache für erhöhte As-Konzentrationen quartäre, inzwischen versiegt Thermalwasserquellen gesehen, die Arsen in Sand und Kies zugeführt haben (freundl. mündl. Mitt. Dr. HOPPE, Hessisches Landesamt für Bodenforschung). Andere quartäre Vorkommen z.B. im Raum Darmstadt werden auf anthropogene Herkunft zurückgeführt. Daneben liegen Befunde aus Buntsandsteinwässern, aus dem Zechstein und dem Muschelkalk vor.

Saarland: Nach Unterlagen vom Landesamt für Umweltschutz, Saarland, weisen etwa 10 % der Entnahmestellen des Grundwassergütemeßnetzes erhöhte (5 bis 15 µg/l) As-Konzentrationen auf (freundl. schriftl. Mitt.). Bei den Entnahmestellen handelt es sich zum Teil um Trinkwasserbrunnen. Bei weitgehend gleicher genereller Wasserbeschaffenheit treten erhöhte As-Konzentrationen vor allem in Rotliegend-Grundwasserleitern auf.

Rheinland-Pfalz: Dem Geologischen Landesamt Rheinland-Pfalz liegen die Befunde (freundl. schriftl. Mitt.) von zwei Trinkwassergewinnungsanlagen mit erhöhten As-Konzentrationen vor, die sich im Bereich des Oberrhein-Grabens mit seinen plio-pleistozänen Lockergesteinsstockwerken und tertiären randlichen Bruchstufen befinden. Die Herkunft des Arsens wird in erster Linie auf die Zuwanderung aufsteigender Tiefengrundwässer aus dem älteren tertiären Unterbau (Eozän-Oligozän) des Oberrhein-Grabens zurückgeführt, wobei vermutlich eine Verbindung zu jungem Vulkanismus besteht.

Baden-Württemberg: Durch das Geologische Landesamt Baden-Württemberg wurde freundlicherweise eine Datenrecherche (Grundwasserdatei – Chemie des GLA BW) nach Wasseranalysen mit As-Konzentrationen von > 10 µg/l durchgeführt. Danach weisen in Baden-Württemberg 4 Trinkwasserbrunnen im Mittleren Buntsandstein und im Unteren und Mittleren Muschelkalk As-Konzentrationen von 50–100 (max. 118) µg/l auf, eine Grundwassermessstelle in quartären Schottern hat As-Konzentrationen von 81 µg/l. Die Chemische Landesuntersuchungsanstalt Baden-Württemberg stellte einen Auszug aus der Trinkwasserdaten-

bank Baden-Württemberg zur Verfügung. In dem Auszug wurden im Zeitraum 1.1.1985–28.11.1990 insgesamt 2548 Entnahmestellen für Trink- und Brauchwasser auf den Inhaltsstoff Arsen überprüft. 411 Entnahmestellen lagen über der Bestimmungsgrenze von 0,2 µg/l. 239 Entnahmestellen weisen As-Konzentrationen von > 1 µg/l auf. Bei 21 Entnahmestellen wurden As-Konzentrationen von > 10 µg/l gemessen. Bei einem Brunnen werden 40 µg/l im Wasser überschritten. Daten zu arsenführenden Grundwassermessstellen des Basismeßstellen-netzes von Baden-Württemberg wurden aus dem Handbuch Hydrogeologie Baden-Württemberg (113 Meßpunkte) der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1990) und der Arbeit von KÖHLER (1992) entnommen. Die zum Basisnetz gehörenden GW-Meßstellen sollen die natürliche, von anthropogenen Einflüssen möglichst unbeeinflusste Bandbreite der Grundwasserbeschaffenheit wiedergeben. Sie sind daher auf die Grundwasserlandschaften Baden-Württembergs repräsentativ verteilt. KÖHLER (1992) macht in seiner Arbeit Angaben zur jeweiligen geologischen Lokalität der Grundwassermessstellen. Sechs der 113 Meßstellen weisen über 5 µg/l As auf, vier über 10 µg/l.

In Baden-Württemberg tritt Arsen in Grundwässern der geologischen Formationen Kristallin, Buntsandstein und Muschelkalk vereinzelt in erhöhten Konzentrationen auf, lokal auch im Quartär, Tertiär und Keuper. Regional flächenhafte Arsenvorkommen liegen nicht vor.

Im Rahmen eines Forschungs- und Entwicklungsvorhabens des Umweltbundesamtes wurde für die Tiefbrunnen Riedbrunnen 1 und 2 in Wachenheim/Weinstraße eine Entarsenierungsanlage installiert (BOHRER & DAHLKE 1992). Im Rohwasser der Brunnen liegen die Konzentrationen von Gesamtarsen bei bis zu 150 µg/l. Die getrennte Analyse der Oxidationsstufen ergab ein Verhältnis As(III):As(V) von 1:1,5 bis 1:3. Dies machte eine Entarsenierung mit Voroxidation erforderlich. Die Herkunft des Wassers und der geogene Ursprung wird von BOHRER & DAHLKE (1992) nicht diskutiert. Sie ist jedoch aus der Lage von Wachenheim am westlichen Rand des Rheintal-Grabens vermutlich auf die tektonisch bedingte Zuwanderung von Tiefenwässern mit erhöhter As-Konzentration zurückzuführen.

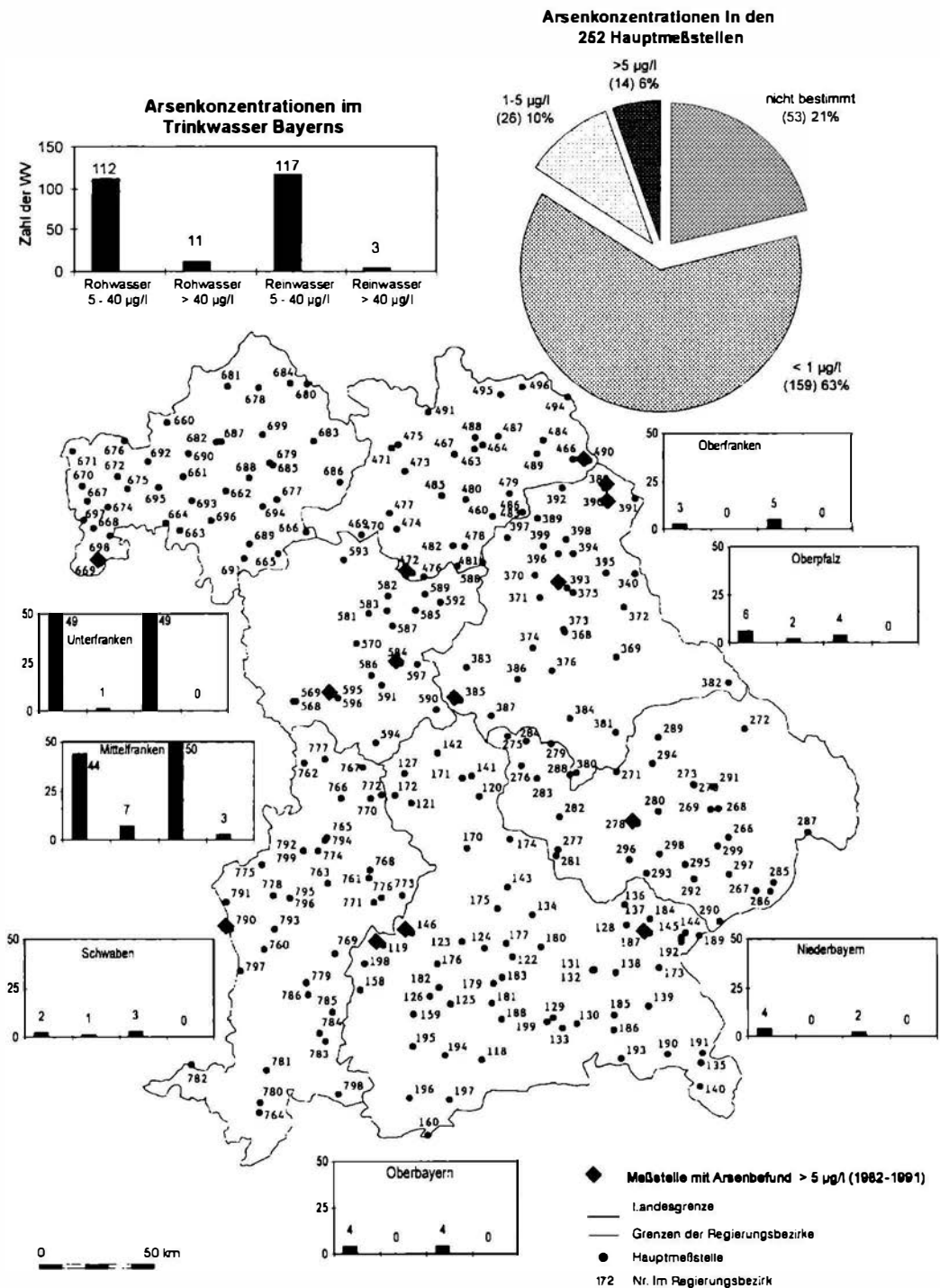


Abb. 2: Arsenkonzentrationen im Grundwasser Bayerns in den Hauptmeßstellen des Grundnetzes und im Trinkwasser (ergänzt und umgezeichnet nach Karten und Daten des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft 1992).

Fig. 2: Arsenic concentrations in ground water of Bavaria: analyzed in observation wells and drinking water supplies (modified after Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft 1992).

Bayern: Das Bayerische Landesamt für Wasserwirtschaft (1992) führte 1989 und 1990 eine schriftliche Befragung der Landrats-, Gesundheits- und Wasserwirtschaftsämter bezüglich erhöhter As-Konzentrationen im Trinkwasser des jeweiligen Amtsbezirkes durch (Tab. 1 und Abb. 2).

Die Art der Datenerhebung ist naturgemäß mit einigen Ungenauigkeiten behaftet: Art und Alter der Analysen; fehlende Trennung von Roh-, Rohmisch- und Reinwasser; fehlende Rohwasseranalysen etc. Jedoch zeigt die Befragung, daß erhöhte As-Konzentrationen (5–10 µg/l) im Trinkwasser bzw. Grundwasser Bayerns relativ häufig vorkommen: bei 112 Wasserversorgungen im Rohwasser. Konzentrationen über 40 µg/l treten hingegen nur relativ selten hervor. Eindeutig liegt der Schwerpunkt der Problematik in Unter- und Mittelfranken, vor allem im mittelfränkischen Keuperbecken (Abb. 2). Dort hat die detaillierte Rohwasser-Bestandsaufnahme von 529 Brunnen durch HEINRICHS (1996) bei 158 Brunnen Mittelwerte über 10 µg/l ergeben und bei 26 Brunnen über 40 µg/l. Die geologische Zuordnung der Wasserversorgungsanlagen in Bayern zeigt, daß Arsen überwiegend im Buntsandstein und Keuper sowie in tertiären (evtl. quartären) Lockergesteinsaquiferen auftritt. Hohe Konzentrationen (> 40 µg/l) werden vor allem im Keuper festgestellt.

In Bayern wird ein Grundwassermeßstellen-netz zur Beobachtung der Rohwasserbeschaffenheit betrieben. 252 Meßstellen, über Bayern weitgehend gleichmäßig verteilt, ermitteln die Beschaffenheit des Grundwassers (Abb. 2). Als Meßstellen werden sowohl ausgewählte Trinkwasserbrunnen als auch extra errichtete Grundwasserpegel benutzt. Grundwasserbeschaffenheitsdaten dieses Netzes aus den Jahren 1982–1991 wurden für den Parameter Arsen ausgewertet (freundl. Überlassung eines Datenausdruckes). Von 53 Meßstellen lagen keine Angaben über den Parameter Arsen vor. Bei 199 Meßstellen waren Angaben zu einer oder mehreren Analysen verfügbar. Bei 26 Meßstellen lagen die maximal gemessenen As-Konzentrationen zwischen 1 und 5 µg/l und bei 14 Meßstellen größer als 5 µg/l. In Abb. 2 sind die Ergebnisse aus Trinkwasser-Umfrage und Rohwasserbeschaffenheit im Meßstellennetz gemeinsam dargestellt. Der deutliche Schwerpunkt in

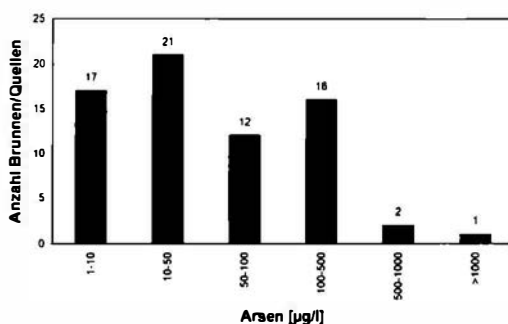


Abb. 3: Arsenkonzentrationen in Thermal- und Mineralwässern Deutschlands (alte Bundesländer, Daten ergänzt nach BRAEUNING 1979).

Fig. 3: Arsenic concentrations in thermal and mineral waters in West-Germany (modified after BRAEUNING 1979).

Mittelfranken, der sich in den Trinkwasseranalysen zeigt, ist mit den Daten des Meßnetzes nicht auszumachen.

4. Datenerhebung Thermal- und Mineralwasser

Arsen tritt in höherer Konzentration häufig in Thermal- und Mineralwässern auf. Übersichten zu den Inhaltsstoffen solcher Wässer geben QUENTIN (1970), CARLÉ (1975) und BRAEUNING (1979). BRAEUNING (1979) hat unter Nutzung der Daten der beiden anderen Autoren 339 Thermal- und Mineralwasseranalysen von 149 Lokalisationen in Deutschland (alte Bundesländer) genauer untersucht. Das Hauptproblem der Übersichtsarbeiten ist ihr Alter. Analysenwerte von vor 1970 für Arsen sind unterhalb einer Konzentration von 50 µg/l mit großer Vorsicht zu behandeln. Erst mit Einführung der Atomabsorptionsspektroskopie (ASS) in die Analytik ist eine entscheidende Verbesserung in die analytische Genauigkeit eingetreten.

BRAEUNING (1979) wertete die Inhaltsstoffe von 339 Thermal- und Mineralwasseranalysen von 149 Lokalisationen in Deutschland (alte Bundesländer) unter Berücksichtigung der geologischen Zuordnung statistisch aus. Der Parameter Arsen ist als Arsenat (HAsO_4) in 125 Analysen zu finden. Der Konzentrationsbereich liegt zwischen 0,05 µg/l und 13 108 µg/l. Nach einer logarithmischen Transformation zeigen die

Tab. 1: Erhöhte Arsengehalte im Trinkwasser Bayerns (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft 1992).

Tab. 1: Increased contents of arsenic in drinking water of Bavaria (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft 1992).

Reg.Beizirk	GesA,LRA	As-Konz. im Rohwasser ³		As-Konz. im Reinwasser ⁴		Geologie ²
		> 10 µg/l ¹	> 40 µg/l ¹	> 10 µg/l ¹	> 40 µg/l ¹	
Oberbay.		4		4		
Niederbay.		4		2		
Oberpfalz		6	2	4		
Oberfr.		5		3		
Mittelfr.		44	7	50	3	
Unterfr.		49	1	49		
Schwaben		2	1	3		
Bayern		112	11	117	3	
Ober-bayern	Rosenheim	2		1		q(?)
	Neuburg/D.	1				t
	Miesbach			3		q(?)
	Traunstein	1				q(?)
Nieder-bayern	Landshut	2				t
	Passau	2		2		t,g
Oberpfalz	Neumarkt	3	2			k
	Weiden	3				k,s
Ober-franken	Bayreuth	1		1		k,s
	Coburg	2		1		k,s
	Kulmbach			3		k,s
Mittel-franken	Ansbach	14		2		k
	Fürth	4				k
	Erl.-Höchst.	4	3	8	1	k
	Lauf	9		25	2	k
	Neustadt/A.			1		k
	Roth	2		14		k
	Weiß.-Gunz.	11	4			k
Unter-franken	Aschaffenb.	2	1	6		s evtl. z
	Kissingen	1				s
	Haßberge			39		k
	Main-Spess.	9		4		s
	Würzburg	37				s
Schwaben	Augsburg	1				t,q
	Neu Ulm	1	1	3		t,q

¹ Zahl der Wasserversorgungen im Landkreis² vereinfachte stratigraphische Zuordnung: q = Quartär, t = Tertiär, k = Keuper, s = Buntsandstein, z = Zechstein, g = prä-permisches Grundgebirge³ Grund-(Trink-)wasser aus Einzelbrunnen und Mischwasser aus mehreren Brunnen ohne Wasseraufbereitung⁴ Trinkwasser (aus einem oder mehreren Brunnen) nach der Wasseraufbereitung (z.B. Enteisenung, Entmanganung, Belüftung)

Tab. 2: Zusammenstellung der arsenführenden Mineral- und Thermalwässer der Bundesrepublik Deutschland, alte Bundesländer (ergänzt nach Daten von BRAEUNING 1979; KÖHLER 1992): Nr. = Nummer in Abb. 4; As tw. umgerechnet von HAsO_4 .

Tab. 2: Compilation of arsenical mineral and thermal waters of West-Germany (modified after BRAEUNING 1979; KÖHLER 1992): Nr. = Number in Fig. 4; As partly converted from HAsO_4 .

Nr.	Lokalität	As µg/l	Nr.	Lokalität	As µg/l
4	Berlin	43	85	Bad Nenndorf/Deister	5
6	Burgwallbronn	57	86	Bad Eilsen/Wesergebirge	5
10	Waldliesborn	198	89	Bad Salzgitter	1
18	Ravensberg/Osning	1	90	Förste (Bad Grund)/Harz	2
19	Rothenfelde/Osning	11	94	Bad Hersfeld/Fulda	54
23	Rheine	4	95	Bad Salzschlirf/Vogelsb.	20
25	Bad Aachen	70	96	Großenluder/Vogelsberg	20
29	Bad Goseberg	1	97	Bad Orb/Spessart	294
31	Bad Neuenahr	86	98	Malsfeld/Fulda	250
32	Kripp/Remagen	8	99	Bad Nauheim	488
33	Hönningen/Rhein	320	102	Gronau b. Bad Vilbel	54
36	Sinzig-Bodendorf	13	103	Offenbach a. Main	150
37	Rheinbrohl	118	105	Heppenheim/Rheintal	99
38	Mendig/Laacher See	11	107	Baden-Baden	300
41	Bad Ems	2	109	Waldkirch/Schwarzwald	5
42	Fachingen	28	110	Badenweiler	48
44	Rhens	15	113	Bad Griesbach/Schwarzw.	342
45	Gerolstein/Westeifel	11	117	Bad Kreuznach	16
46	Birresborn/Westeifel	5	119	Bad Dürkheim	13 108
48	Dreis/Ahr	12	120	Bad Steben/Fichtelgeb.	5
49	Bad Bertrich/Eifel	20	122	Bad Wiesau/Fichtelgeb.	134
54	Bad Wildungen	7	123	Kondrau b. Waldsassen	5
59	Schlangenbad	41	125	Bad Brückenau	21
60	Wiesbaden	80	126	Bad Kissingen	86
61	Kiedrich b. Wiesbaden	88	127	Bad Neustadt a.d. Saale	209
63	Soden/Taunus	79	128	Fürth/Espan	107
65	Bad Homburg	16	133	Bad Mergentheim	17
75	Bad Oeynhausen	653	135	Bad Cannstatt	82
76	Bad Salzuflen	198	142	Bad Abbach/Donau	16
77	Bad Pyrmont	27	143	Füssing	3
78	Bad Driburg	16	145	Bad Faulenbach b. Füssen	5
80	Bad Meinberg	5	201	Staffelstein I	535

Werte weitgehend Normalverteilung. Eigene Analysen und einzelne Ergebnisse neuerer Arbeiten ergänzen in Tab. 2 die Daten von BRAEUNING (1979). Es sind 64 Brunnen aufgelistet, deren Arsenkonzentration über 1 µg/l liegt. Die 49 Brunnen, die Werte deutlich über 5 µg/l zeigen, sind in Abb. 4 räumlich dargestellt.

Die Zuordnung der Wasserbeschaffenheit zu geologischen Einheiten erfolgte durch BRAEUNING (1979) nach Literaturangaben und bezieht sich nur auf die Aquifere, die von der jeweiligen Bohrung direkt genutzt oder einer Quelle entwässert werden. Die Zuwanderung der Wä-

ser aus anderen stratigraphischen Einheiten wurde nicht berücksichtigt.

BRAEUNING (1979) zeigt anhand verschiedener Korrelations- und Regressionsanalysen mit den Hauptelementen, daß Arsenat mit Kalium positiv und mit Hydrogenkarbonat negativ korreliert; eine negative Beziehung zu Calcium und Magnesium ist deutlich. Die Arsenatkonzentrationen korrelieren weder mit der Temperatur noch mit den Kohlensäuregehalten oder den pH-Werten. BRAEUNING (1979) beschreibt für Arsenat eine angedeutete Konzentrationsabhängigkeit zwischen Spurenelement und geo-

12026107-110701
F4/32171/2D0BC5F

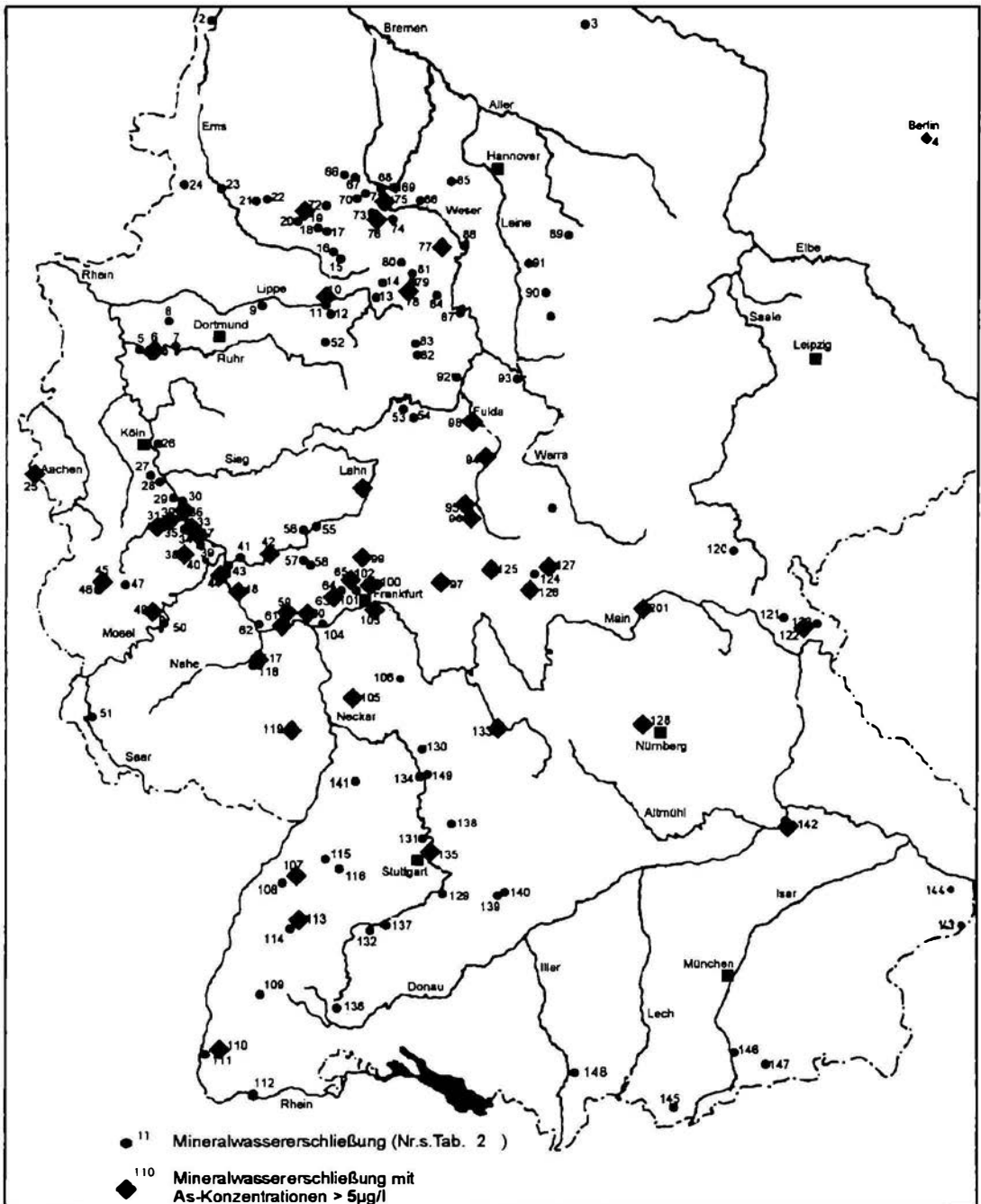


Abb. 4: Arsenführende Mineral- und Thermalwassererschließungen in Deutschland, alte Bundesländer (umgezeichnet und ergänzt nach BRAEUNING 1979).

Fig. 4: Arsenical mineral and thermal water developments in West-Germany (modified after BRAEUNING 1979).

gischer Einheit: „Es zeigt sich ein Trend, demnach eine Erhöhung der As-Konzentrationen mit zunehmender Tiefe, evtl. auch mit zunehmendem stratigraphischen Alter eintritt.“ Die direkte Zuordnung der Arsenkonzentrationen in den Thermal-/Mineralwässern zur Geologie ist aufgrund der heterogenen und oft fraglichen Datengrundlage nur unter Vorbehalt möglich: Arsenat tritt in geringeren Konzentrationen in Evaporiten, Sanden und Sandsteinen sowie Quarzit, Phyllit und Tonschiefern auf; etwas höhere Konzentrationen treten in Dolomit und Kalk auf; generell höhere Konzentrationen treten in Tonen und Mergeln sowie magmatischen und metamorphen Gesteinen auf.

Die regionale Darstellung der Arsenkonzentrationen in Abb. 4 zeigt Schwerpunkte im Bereich des Rheintales bei Koblenz, Wiesbaden und Frankfurt, im Weserbergland südwestlich von Hannover und im Bereich der Rhön östlich des Vogelsberges zwischen Kassel und dem Main. Einzelne Vorkommen finden sich in anderen Regionen. Werden in diese Betrachtungen die geologischen Verhältnisse mit einbezogen, zeigt sich, daß Arsen in Thermal- und Mineralwässern vor allem im Bereich junger aktiver Tektonik und junger vulkanischer Tätigkeit (Rheintal-Graben, Rhön, Vogelsberg) auftritt. Bei den Vorkommen im Bereich des Weserberglandes läßt sich möglicherweise eine Verbindung zu Gangvererzungen mesozoischer Intrusivkörper diskutieren. Die durch die Zechsteinablagung in Südhessen und Thüringen mineralisierten Wässer sind ein Beispiel für die Wanderungsfähigkeiten solcher Wässer (UDLUFT 1979). Die Südwanderung dieser Sole führt zu erhöhten Mineralisationen und Arsenkonzentrationen im Grundwasser im nördlichen Bayern (HEINRICHS 1996).

5. Zusammenfassende Bewertung

Das Element Arsen tritt in Konzentrationen über $1 \mu\text{g/l}$ im Grundwasser (Süßwasser) in verschiedenen aquiferbildenden geologischen Formationen in der Bundesrepublik auf und betrifft in Konzentrationen von $> 10 \mu\text{g/l}$ die Wasserversorgung von etwa 1,5 Mio. Menschen in Deutschland. Betroffen sind klastische Ablagerungen unterschiedlicher geologischer Einhei-

ten sowie Bereiche, die durch tiefe Zirkulationssysteme im Zusammenhang mit junger Tektonik (möglicherweise auch mit jungem Vulkanismus) beeinflusst werden. Bei vulkanischem Material sind erhöhte Arsenkonzentrationen aus der Verwitterungszone und dem Bodenbereich bekannt (z.B. SAUERBECK 1986). In Kluftgrundwässern in kristallinem Grundgebirge und im Rheinischen Schiefergebirge, möglicherweise auch im Erzgebirge und Teilen des Harzes, treten zwar nur selten, dann aber oft besonders hohe As-Konzentrationen auf. Diese werden auf den Einfluß von oxidierenden Bedingungen auf sulfidische Gangvererzungen zurückgeführt. Hohe Arsenkonzentrationen (neben anderen Metallen) sind von fast jedem Grubenwasser zu berichten und zeigen sich auch in den Ausblübereichen in den Böden (z.B. HORION & FRIEDRICH 1986). Bei verschiedenen Einzelvorkommen (z.B. in Muschelkalkaquiferen) spielen möglicherweise zugewanderte allochthone Wässer aus unterlagernden Formationen eine Rolle. Neben der hydrothermalen und sekundär sedimentären Anreicherung treten Sonderentwicklungen wie z.B. in Wiesbaden auf, wo das Quartär durch ehemalige Thermen kontaminiert ist.

Die Arsengehalte in Mineral- und Thermalwässern erreichen deutlich höhere Konzentrationen als im normalen Grundwasser. Die wesentlichen Arsenregionen von Thermal- und Mineralwasser sind verbunden mit jungen tektonisch aktiven Zonen (Vulkanismus?), wie z.B. deutlich bei Bad Dürkheim. Wenn sich die Thermal-/Mineralwässer aus Sedimenten ableiten lassen, so zeigt sich häufig eine Beziehung zwischen Buntmetallen und Arsen. Das läßt sich aus der Lösung von Buntmetallvererzungen erklären, wie sie zum Beispiel der Kupferschiefer im Zechstein bietet. Die von der Zechsteinauslaugung in Südhessen und Südthüringen mineralisierten Wässer sind auch ein gutes Beispiel für die Wanderungen von Mineralwässern. Die Südwanderung der Zechsteinsole (UDLUFT 1979) führt zu erhöhten Mineralisationen und As-Konzentrationen im Tiefengrundwasser im nördlichen Bayern.

Die Datenerhebung macht deutlich, daß der Raum Mittelfranken, bezogen auf den Parameter Arsen, im Grundwasser in Deutschland die konzentrations- und flächenmäßig bedeutsamste Region ist.

6. Danksagung

Die vorliegende Arbeit konnte nur mit Hilfe der Datenrecherchen verschiedener Institutionen zustande kommen. Wir sind dabei ausnahmslos sehr freundlich, interessiert und rasch unterstützt worden. Die Autoren danken den verschiedenen Mitarbeitern in den Behörden für diese fruchtbare Zusammenarbeit. Unser Dank gilt auch der Ludwig-Maximilians-Universität Würzburg, die die vorgestellten Untersuchungen mit Mitteln aus der Graduiertenförderung finanziert hat.

7. Schriftenverzeichnis

- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (1992): Ergebnisse der Umfrage gemäß IMS v. 20.01.89: IE3-5279-41/19/88 Erhöhte Arsengehalte im Trinkwasser. – 5 S.; Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München.
- BOHRER, H. & DAHLKE, H. (1992): Entarsenierungsanlage Riedbrunnen der Stadt Wachenheim/Weinstraße. – Umweltbundesamt, Texte, 53/92: 27 S.; Berlin.
- BRAEUNING, E. (1979): Statistische Auswertung von Haupt- und Spurenelementen in Mineral- und Thermalwasseranalysen der Bundesrepublik Deutschland. – In: Kernforschungsanlage Jülich-KFA, Projektleitung nichtnukleare Energieforschung (Hrsg.): Jül-Spez-60: 189 S.; Jülich.
- CARLÉ, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa; Geologie, Chemismus, Genese. – 2 Bände: 643 S.; Darmstadt (Wiss. Verlagsgesellschaft).
- DIETER, H. H. (1991): Vorkommen und Toxikologie von Arsen und seine gesundheitliche Bedeutung im Trinkwasser. – In: AURAND, K., HÄSSELBARTH, U., LANGE-ASSCHENFELDT, H., STEUER, W. (Hrsg.): Die Trinkwasserverordnung. – 3., neubearb. Aufl.: 1154–1171; Berlin (Erich Schmidt Verlag).
- Fachkommission Soforthilfe Trinkwasser (FKST) des Bundesministers für Gesundheit (Hrsg.) (1994): Tätigkeitsbericht der Fachkommission Soforthilfe Trinkwasser – November 1990 bis Oktober 1994. – 31 S.; Berlin (Sekretariat der FKST, Umweltbundesamt, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene).
- GOLDBERG, G., LEPPER, J. & RÖHLING, H.-G. (1995): Geogene Arsengehalte in Gesteinen und Grundwässern des Buntsandstein in Südniedersachsen. – Z. angew. Geol., **41**: 118–124; Hannover.
- GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A. (1990): Chemie der Elemente. – 1707 S.; Weinheim (VCH).
- HEINRICHS, G. (1994): Arsen im Grundwasser Nordbayerns. – Hydrogeologie und Umwelt, **7**: 47–71; Würzburg.
- (1996): Hydrogeochemische Untersuchungen zu geogenen Arsenkonzentrationen in Keupergrundwässern Frankens. – Hydrogeologie und Umwelt, **12**: 157 S.; Würzburg.
- HILDEBRANDT, G. & HÖLZEL, U. (1993): Adsorptionsverfahren und Membranverfahren zur Arsenentfernung. – DVWG Schriftenr. Wasser, **82**: 107–138; Eschborn.
- HORION, B. & FRIEDERICH, G. (1986): Die Verteilung von Schwermetallen, Arsen, Quecksilber und Jod im Nebengestein und in Böden im Bereich sulfidischer Erzgänge im nordöstlichen Siegerland. – Fortschr. Geol. Rheinl. Westf., **34**: 319–336; Krefeld.
- JEKEL, M. R. (1994): Removal of arsenic in drinking water treatment. – In: NRIAGU, J. O. (Hrsg.): Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization. – Vol. **26** Wiley Series in Advances in Environmental Science and Technology: 119–132; New York (J. Wiley & Sons Inc.).
- KÖHLER, W.-R. (1992): Beschaffenheit ausgewählter, nicht direkt anthropogen beeinflusster oberflächennaher und tiefer Grundwasservorkommen in Baden-Württemberg. – Tübinger Geowiss. Arb., **C 10**: 143 S.; Tübingen.
- Landesanstalt für Umweltschutz/Institut für Wasser- und Abfallwirtschaft (Hrsg.) (1990): Handbuch Hydrogeologie Baden-Württemberg – Grundwasserüberwachungsprogramm – Analyseergebnisse der Basismeßstellen 1986/89. – Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Stuttgart.
- PAPE, W.-P. V., SCHÄFER, E. M. & SCHULT, E. (1992): Landesgrundwasserdienst Hessen, Verzeichnis der Grundwassermeßstellen – Stammdaten – Stand Mai 1992. – 120 S.; Wiesbaden (Hessische Landesanstalt für Umwelt, Dezernat Hydrologie).
- QUENTIN, K.-E. (1970): Die Heil- und Mineralquellen Nordbayerns. – Geologica Bavarica, **62**: 312 S.; München.
- RADEMACHER, E., BUNGE, T., BUSSE, A., FOCK, J., LUCKS, U.-J., MARKARD, C., PUDEK, F., SCHAAF, R., SCHMIDT, B. & SELLIN, J. (1983): Umweltbelastung durch Arsen in der Bundesrepublik Deutschland. – UBA Berichte, **4/83**: 236 S.; Berlin.
- SAUERBECK, D. (1986): Vorkommen, Verhalten und Bedeutung von anorganischen Schadstoffen in Böden. – Hohenheimer Arb., Schriften. Univ. Hohenheim, Allgem. Reihe, **77**: 96 S.; Hohenheim.

- STÖVER, T. (1993): Arsenentfernung aus Trinkwasser.
– DVGW-Schriftenrh. Wasser, **82**: 159–169;
Eschborn.
- UDLUFT, P. (1979): Das Grundwasser Frankens und
angrenzender Gebiete. – Steir. Beitr. Hydrogeolo-
gie, **31**: 5–128; Graz.

WEDEPOHL, K. H. (1978): Handbook of Geochemis-
try. – II-3: fortlauf.; Berlin, Heidelberg, New York
(Springer).

Manuskript eingegangen: 10.1.1996
Annahme zum Druck: 15.10.1996