

of herbicides at sublethal concentrations. Such methods should be standardized. Whenever possible the use of organic solvents should be avoided.

This study was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Received March 18, 1976

Schwermetalle in den Sedimenten der Elbe bei Stade: Veränderungen seit 1973

German Müller und U. Förstner
Laboratorium für Sedimentforschung der Universität Heidelberg

Es kann weltweit ein Anstieg der Schwermetallgehalte in aquatischen Sedimenten seit 1900 festgestellt werden [1]. Nach [2] hat sich im holländischen Rheingebiet der an Sedimente gebundene Schwermetallgehalt von 1960 bis 1970 charakteristisch verändert: Cadmium nahm überproportional um 94% zu, für Nickel, Quecksilber, Chrom und Kupfer liegen die entsprechenden Zuwachsraten bei 47, 29, 25 bzw. 23%. Für Blei und Zink hingegen wurde eine Abnahme um 15 bzw. 23% im Untersuchungszeitraum festgestellt.

Über die Schwermetallführung der Sedimente der Elbe im Bereich der Bundesrepublik Deutschland wurden mehrere Untersuchungen durchgeführt [1, 3, 4]. Es konnte gezeigt werden [4], daß der flußabwärts stark ansteigende Schwermetallgehalt beim Eintritt der Elbe in das Ästuar abnimmt, und zwar so lange, bis die für die Nordsee-Sedimente charakteristischen Werte erreicht werden; ein Vorgang, der wohl durch Vermischung von Nordsee- mit Elbesinkstoffen im Ästuarbereich zustande kommt. Zur Beweissicherung wurden am 26.1.1973, am 18.6.1974 sowie am 31.10.1975 im Gebiet Bützflether Sand und Stader Sand (Landkreis Stade) jeweils 9–10 Sedimentproben auf der linken Elbseite, über eine Strecke von ca. 6 km verteilt, aus Wassertiefen zwischen 2 und 12 m entnommen. Die Schwermetalle wurden atomabsorptionsspektrometrisch [1] in der Fraktion < 2 µm bestimmt.

Der Zeitraum von nahezu drei Jahren zwischen der 1. und 3. Probenahme ermöglicht einen Vergleich der Analysendaten (Fig. 1, Tabelle 1) und erlaubt – trotz der z.Tl. großen Streuung der Einzelwerte für bestimmte Elemente bei den einzelnen Probenahmen – Aussagen über generelle Trends für das Gebiet der Unterelbe bei Stade: Über den gesamten Untersuchungszeitraum unverändert geblieben sind Blei und Nickel. Kobalt zeigt einen schwachen Anstieg zwischen 1974 und 1975. Bei Chrom tritt von 1973 bis 1974 nahezu eine Verdoppelung ein,

1. Sanders, H.O.: J. Wat. Poll. 42, 1544 (1970)
2. Kersting, K.: Hydrobiol. Bull. 9, 102 (1975)
3. Grosch, D.: Science 155, 592 (1967)
4. Biesinger, K.E., Christensen, G.M.: J. Fish. Res. Bd. Can. 29, 1691 (1972)
5. Sanders, H.O., et al.: Environm. Res. 6, 84 (1973)
6. Morgan, J.R.: Bull. Environm. Contam. Toxicol. 8, 129 (1972)

1975 wird wieder der Mittelwert von 1973 erreicht. Eine eindeutige Zunahme weist lediglich Quecksilber auf, dessen Mittelwert sich innerhalb von drei Jahren verdreifacht hat; der stärkste Anstieg liegt zwischen 1973 und 1974. Eine schwach abnehmende Tendenz deutet sich für Kupfer an, ebenso für Zink, wo zumindest zwischen 1973 und 1974 eine signifikante Abnahme auftritt, die sich jedoch nicht nach 1975 fortsetzt. Eindeutig abgenommen hat Cadmium, zwischen Probenahme II und III ist ein Rückgang auf weniger als die Hälfte zu verzeichnen. Die bei Probenahme I gefundenen – sehr hohen – Cadmium-Werte wurden hier nicht berücksichtigt, da sie mit einer anderen

Tabelle 1. Arithmetischer Mittelwert (\bar{x}), Zahlenangaben in ppm, und Standardabweichung (s) für Schwermetalle bei verschiedenen Probenahmen. Die Probenzahl beträgt bei der Probenahme I und II jeweils 10 (Ausnahme Blei bei Probenahme I: 8 Proben), bei Probenahme III 9 Einzelproben

Probenahme	Co		Cd		Cu		Zn		Hg		Ni		Cr		Pb	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
I.																
26.1.																
1973					77,1	30,1	497,1	147,8	0,60	0,30	83,8	11,3	128,8	41,1	109,5	86,0
II.																
18.6.																
1974	16,1	4,12	3,15	0,72	84,8	37,7	305,8	58,9	1,70	0,75	99,2	20,9	216,7	74,0	107,5	42,5
III.																
31.10.																
1975	21,9	4,22	1,12	0,21	59,1	12,4	342	173	1,93	1,13	72,4	6,78	114,6	28,4	118,6	20,5

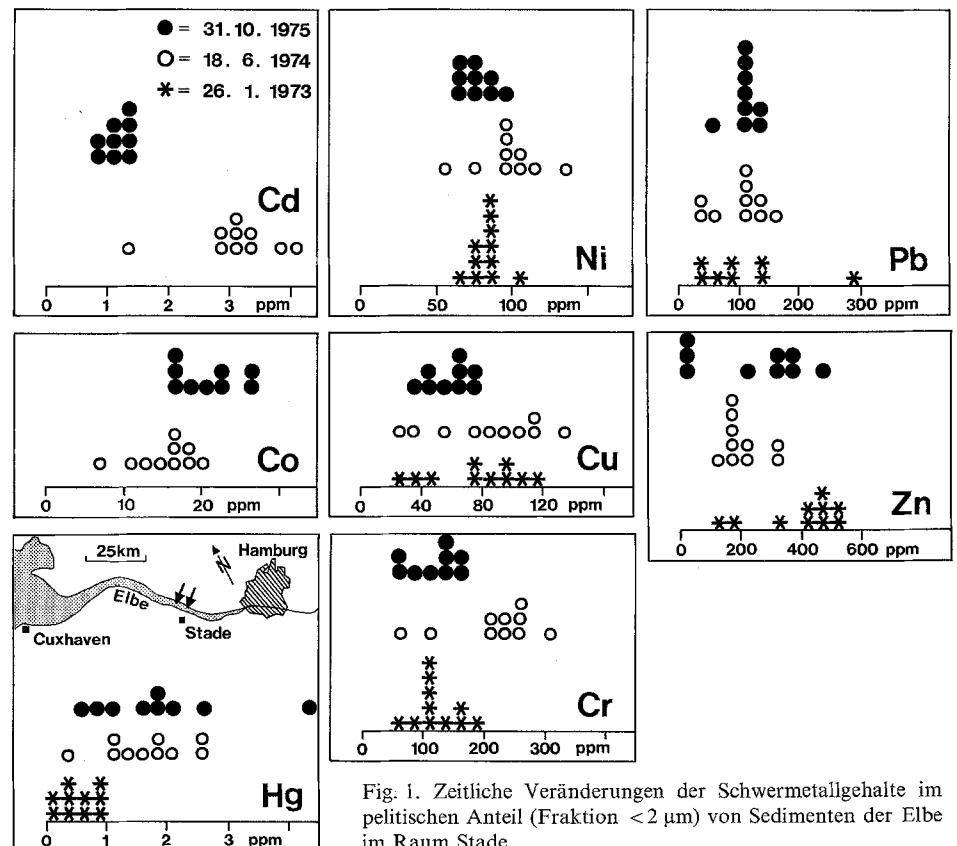


Fig. 1. Zeitliche Veränderungen der Schwermetallgehalte im pelitischen Anteil (Fraktion < 2 µm) von Sedimenten der Elbe im Raum Stade

Methodik erhalten wurden, die keinen direkten Vergleich mit den Ergebnissen der II. und III. Probennahme zuläßt.

Auf Grund dieser Befunde sollte dem besonders toxischen Quecksilber, dessen Anstieg nicht unbedenklich erscheint, besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die Untersuchung von Proben, die unmittelbar an Abwasser-Einleitungen in die Elbe entnommen wurden, liefert keinen Hinweis auf eine unzulässige Schwermetallbelastung durch Industriebetriebe, die im Untersuchungsgebiet angesiedelt sind.

Die Kristallstruktur von Chudobait, (Mg, Zn)₅H₂[AsO₄]₄ · 10H₂O

R. Dorner [1] und K. Weber

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Technischen Universität Berlin

Die Untersuchung wurde mit dem von H. Strunz [2] in der zweiten Oxydationszone der Tsumeb-Mine (SWA) entdeckten und von ihm lebenswürdigerweise zur Verfügung gestellten, äußerst seltenen Originalmaterial durchgeführt. — Chudobait kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zelldaten:

$$a = 7,797(9), \quad b = 11,440(5)$$

$$c = 6,616(3)\text{Å}, \quad Z = 1,$$

$$\alpha = 115,31^\circ(10), \quad \beta = 95,77^\circ(10),$$

$$\gamma = 93,87^\circ(10), \quad V = 526,8\text{Å}^3,$$

$$D_{\text{röntg}} = 2,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3},$$

$$D_{\text{exp}} = 2,94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{nach [2]})$$

(Atomverhältnis Mg:Zn \approx 7:3, Pulverdiagramm, Fehlerangaben in Klammern in Einheiten der letzten Stelle).

Die Auswertung der 3d-Patterson-Synthese führte auf die As- und die (Mg, Zn)-Lagen, die Auswertung der anschließenden Fourier-Synthesen auf die Lagen der Sauerstoffatome. In mehreren Cyclen sank der R-Wert bei 2682 Reflexdaten auf 3%. Da die Lagen der Wasserstoffatome aus der Differenzsynthese nicht zu erkennen waren, wurden sie unter Berücksichtigung der elektrostatischen Gitterkräfte sowie der häufigsten Abstände und Winkel bekannter kristallwasserhaltiger Strukturen [3] berechnet. Bis auf zwei Lagen

Eingegangen am 8. März 1976

1. Förstner, U., Müller, G.: Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Heidelberg: Springer 1974
2. De Groot, A.G., Allersma, I.E., Van Driel, W.: Sympos. Waterloopkunde in dienst van industrie en milieu, Publ. No 110 N, Sekt. 5 (1973)
3. Banat, K., Förstner, U., Müller, G.: Naturwissenschaften 59, 525 (1972)
4. Müller, G., Förstner, U.: Environment. Geol. 1, 33 (1975)

Die unseres Wissens bisher unbekannte Struktur baut sich parallel (010) (beste Spaltbarkeit!) aus Schichten auf mit vier (Mg, Zn)O₆-Oktaedern, die untereinander über Kanten und mit den AsO₄-Tetraedern über Ecken verbunden sind. Die Schichten werden durch ein fünftes (zentrosymmetrisches) (Mg, Zn)O₆-Oktaeder und durch Kristallwassermoleküle zusammengehalten.

Dr. Ch. Zaminer, BAM (Berlin), danken wir für die Analyse mit der Mikrosonde, nach der die chemische Zusammensetzung (bis auf den H₂O-Gehalt) bestätigt werden konnte. Dr. Löns, Universität Münster, danken wir für die Ausführung der Einkristall-Diffraktometer-Messungen an einem Gerät der Stiftung VW-Werk, dessen Benutzung Prof. Dr. W. Hoffmann (Münster) in dankenswerter Weise gestattet hat.

Eingegangen am 27. Februar 1976

(H 10 und H 11) stabilisierten sich die Werte in der Verfeinerung bei R=2,4% und ergaben O-H-Abstände und -Winkel, die mit Literaturangaben gut übereinstimmen (Tabelle 1).

1. Dorner, R.: Teil der Dissertation, Techn. Univ. Berlin
2. Strunz, H.: N. Jb. Min., Mh. 1, 1 (1960)
3. Hamilton, W.-C., Ibers, J.A.: Hydrogen Bonding in Solids. New York: Benjamin 1968

Tabelle 1. Punktlagentabelle von Chudobait

Atom	x/a	y/b	z/c	B[A ²]
As (1)	0,03719 (6)	0,33476 (5)	0,25668 (8)	0,35 (2)
As (2)	0,36510 (6)	0,36929 (5)	0,22421 (8)	0,45 (2)
MgZn(1)	0,0	0,0	0,0	0,70 (8)
MgZn(2)	0,08270(12)	0,40626 (9)	0,19531(16)	0,23 (4)
MgZn(3)	0,36190(13)	0,56202(11)	0,33033(18)	0,70 (4)
O (1)	0,0470 (5)	0,4292 (3)	0,1206 (6)	0,63(12)
O (2)	0,1732 (4)	0,3035 (4)	0,2838 (6)	0,67(12)
O (3)	0,4345 (5)	0,4473 (4)	0,3752 (6)	0,77(13)
O (4)	0,1575 (5)	0,2226 (4)	0,7061 (7)	1,00(13)
O (5)	0,3141 (4)	0,4674 (4)	0,0518 (6)	0,66(12)
O (6)	0,1143 (5)	0,1941 (4)	0,1064 (6)	0,82(12)
O (7)	0,1790 (4)	0,3072 (4)	0,3311 (6)	0,74(12)
O (8)	0,1522 (5)	0,5888 (4)	0,5173 (6)	0,74(12)
O (9)	0,5273 (5)	0,2557 (4)	0,1417 (7)	1,24(14)
O (10)	0,5001 (5)	0,2385 (4)	0,2680 (7)	0,99(13)
O (11)	0,0781 (6)	0,0433 (4)	0,6876 (8)	1,50(15)
O (12)	0,2285 (6)	0,0572 (4)	0,0944 (8)	1,98(17)
O (13)	0,4440 (6)	0,0650 (5)	0,6893 (9)	2,48(18)
H (1)	0,235 (15)	0,149 (11)	0,014 (20)	
H (2)	0,132 (11)	0,191 (8)	0,816 (21)	
H (3)	0,515 (9)	0,231 (9)	0,019 (16)	
H (4)	0,424 (20)	0,110 (9)	0,199 (19)	
H (5)	0,431 (14)	0,073 (10)	0,568 (14)	
H (6)	0,314 (14)	0,016 (8)	0,141 (14)	
H (7)	0,184 (10)	0,306 (9)	0,507 (17)	
H (8)	0,258 (13)	0,217 (8)	0,696 (15)	
H (9)	0,364 (15)	0,221 (11)	0,135 (16)	
H (10)	0,200	0,050	0,689	} berechnet
H (11)	0,0	0,103	0,554	