

Aus dem Laboratorium für Sedimentforschung der Universität Heidelberg,
Bundesrepublik Deutschland

Schwermetallanreicherungen in datierten Sedimentkernen aus dem Bodensee und aus dem Tegernsee

U. Förstner und German Müller

Mit 4 Abbildungen

Eingegangen am 15. Mai 1974

Zusammenfassung

Der Anstieg der zivilisatorischen Schwermetallbelastung während der vergangenen Jahrzehnte wurde an datierten Sedimentkernen aus dem Bodensee und Tegernsee untersucht.

Die gleichzeitige Entwicklung der Zink/Blei-Gehalte und der Stickstoff/Phosphor-Daten aus früheren Untersuchungen von *Hamm* (1971) und *Wagner* (1972) deutet auf eine gemeinsame Herkunft dieser Substanzen aus kommunalen Abwassereinleitungen hin; der Anstieg der Cadmium- und Chromgehalte im Bodenseekern wird dagegen durch industrielle Emissionen erklärt. Die Ergebnisse von Schwermetalluntersuchungen an feinkörnigen Sedimenten aus Bodensee-Zuflüssen unterstützen diese Ansicht.

Für die starke Mangananreicherung in den obersten Profilizentimetern des zentralen Bodensees wird ein Diagenese-Mechanismus angenommen, bei dem Mangananteile aus dem tiefergelegenen reduzierenden Sedimentbereich in die oberflächliche Oxidationszone abwandern und dort ausgefällt werden.

Summary

Accumulations of Heavy Metals in Dated Sedimentary Cores from Lake Constance and Tegernsee

Civilisational accumulations of heavy metals during the last decades have been studied from dated sedimentary cores from Lake Constance and Tegernsee. Similar trends in both zinc/lead-concentrations and nitrogen/phosphor-data (*Hamm*, 1971; *Wagner*, 1972) indicate that these substances all originate within the public sewage system, whereas the increase of cadmium and chromium within the upper part of the Lake Constance sediments can be explained by industrial emissions. This is backed up by the results of investigations conducted on fine-grained sediments from tributaries of Lake Constance.

The strong increase of manganese in the uppermost sediment layer of central Lake Constance probably is caused by dissolution of manganese within the lower reducing part of the core and subsequent precipitation in the oxidative surface zone.

1. Einführung

Rezente aquatische Sedimente sind mit ihren Interstitiallösungen in starkem Maße „am biogenen und abiogenen Stoffhaushalt beteiligt“ (Ohle, 1963) und können „als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers“ (Züllig, 1956) angesehen werden. Besonders nachhaltig spiegelt sich in den jüngsten Sedimenten der Binnen- und Küstenwasser unserer dichtbesiedelten Industrie-Regionen die steigende Belastung mit zivilisatorischen Abfallprodukten wider.

Spurenmittel-Untersuchungen an feinkörnigen limnischen Ablagerungen können — vergleichbar den Verfahren der geochemischen Lagerstättenprospektion — zum Auffinden von lokalen Emissionen eingesetzt werden (Webb, 1971; Banat et al., 1972a, b). Im Gegensatz zu den wäßrigen Lösungen bleiben in den Sedimenten auch kurzfristige Einflüsse noch längere Zeit erhalten und können unter günstigen Voraussetzungen nachträglich erfaßt werden.

Als Bezugswerte für die anthropogenen Metallanreicherungen dienen die natürlichen Gehalte in den Sedimenten. Die entsprechenden „background-Werte“ können aus fossilen Gesteinsäquivalenten ermittelt werden: entweder als globale Durchschnittswerte („Tongesteinsstandard“) oder regional, unter Einbeziehung lithologischer Besonderheiten (z. B. Material aus Bohrungen in subrezentem Flußablagerungen).

Besonders günstig lassen sich anthropogene Schadstoffanreicherungen in oberflächennahen Profilkernen aus rasch-sedimentierenden Becken-Regionen, besonders im marinen Küstenraum und in Seen, verfolgen. Spurenanalytische Messungen an den obersten Profil-Zentimetern von datierten Sedimentkernen aus dem Lake Michigan (Shimp et al., 1971), aus dem Lake Ontario (Fortescue, 1972; Thomas, 1972; Kemp et al., 1974) aus dem Lake Windermere (Aston et al., 1973) und Lake Washington (Cecelius und Piper, 1973) sowie aus Meeresbecken vor Kalifornien (Chow et al., 1973; Young et al., 1973), aus dem Firth of Clyde (Halcrow et al., 1973) und aus der Kieler Bucht (Erlenkeuser et al., 1974) zeigen eine deutliche Zunahme der Schwermetallverschmutzung, vor allem von Blei, Quecksilber und Zink, während der vergangenen 100 Jahre.

2. Schwermetalluntersuchungen an den Bodensee- und Tegernsee-Sedimenten

Im Mittelpunkt der vorliegenden Spurenmittel-Untersuchungen steht die Bearbeitung von zwei Profilkernen aus den limnologisch und sedimentpetrographisch detailliert erforschten Tegernsee (Lieb-

mann und Mitarb.) und Bodensee (Müller und Mitarb.). Die beiden Sedimentprofile stammen jeweils von der tiefsten Stelle des Obersees im Bodensee (252 m) und des Tegernsees (72 m).

Der 50 cm lange Kern aus dem Bodensee wurde speziell für die vorliegenden Schwermetall-Untersuchungen im Januar 1974 von Herrn Dr. G. Wagner (Langenargen) mit einer Plastikröhre entnommen; seine Gliederung entspricht weitgehend den von Wagner (1972) beschriebenen Profilen aus dem zentralen Obersee:

„Oberste, engzonierte, tonige Lage, ca. 50 mm stark; darunter eine tonige, ca. 20 mm starke Lage, nach oben und unten durch je einen kräftig schwarz gefärbten Horizont begrenzt; darunter z. T. gröberkörnige Lagen und Tonschichten im Wechsel.“

Das Material wurde unmittelbar nach Entnahme unter Vermeidung von Metallkontakten in 20 Einzelproben von 1, 2, 5, 7 und 8 cm Schichtdicke aufgeteilt.

Ein 45 cm langes Stecherprofil aus dem Tegernsee wurde von Herrn Dr. A. Hamm (München) im Rahmen einer detaillierten limnologischen Bearbeitung des Tegernsees (Verschmutzungsindikatoren: org. C, org. N, Gesamt-Phosphor, Gasungsaktivität) im August 1970 gezogen:

„Über weißlich grauen, größtenteils ungeschichteten älteren Ablagerungen liegt eine durch Eisensulfid tief-schwarz gefärbte, z. T. deutlich geschichtete Faulschlammdecke. Die allerjüngsten Ablagerungen sind kaum heller (Hamm, 1971).“

Es lagen uns 9 Einzelproben von 2 bis 12 cm Schichtdicke vor.

Die zeitliche Einordnung der Profile erfolgte vor allem nach textuellen Merkmalen:

Auf die Sedimentbildung im Bodensee wirkten in jüngster Zeit zwei Ereignisse ein (Wagner, 1972): die Verlegung der Alpenrheinmündung aus dem mittleren in den östlichen Seeteil im Jahre 1900 und die starke Trophiezunahme des Sees seit den 50er Jahren. Im tiefsten Teil des Obersees drückt sich die Änderung des Rheinzufusses in einer charakteristischen Verringerung der Korngrößen-Medianwerte der Sedimente aus. Die Untersuchungen von Wagner (1971, 1972) an Sedimentkernen aus diesem Gebiet zeigen unter einer ca. 6 cm dicken Oberflächenschicht mit einer mittleren Korngröße von 3,5 bis 5,5 μm zunächst eine 5 cm dicke Lage mit größerem Material zwischen 7 und 10 μm , darunter mittlere Korngrößen zwischen 6 und 8 μm . In dem vorliegenden Kernprofil ergaben die Sedimentometer-Messungen (schriftl. Mitt. von Dr. G. Wagner) in den oberen 6 cm Korn-

größen-Medianwerte von durchschnittlich $3,7 \mu\text{m}$, unterhalb dieser Grenze liegen die mittleren Korndurchmesser im Durchschnitt bei $4,7 \mu\text{m}$. Da jedoch die Grobkornkomponente — als Indikator für eine stärkere Rheinströmung — bis ca. 4 cm unter die heutige Sedimentoberfläche reicht, kommen alternativ die Sedimentlagen in ca. 4 cm und ca. 6 cm Tiefe als mutmaßliche Zeitmarke „1900“ in Frage. Die zeitliche Zuordnung der einzelnen Sedimentlagen im *Tegernsee-Kern* wurde von *Hamm* (1971) nach einer z. T. deutlich ausgeprägten Jahres-schichtung von dunklen Sommer- und hellen Winterbändern durchgeführt; daneben findet sich in dem untersuchten Kern bei 22,2 bis 22,6 cm Sedimenttiefe eine besonders auffällige, sandige und mit groben Teilen (Pflanzenresten) durchsetzte Schicht, die wahrscheinlich bei dem extremen Hochwasser am 14. 9. 1899 abgelagert wurde.

Auf Grund dieser Beobachtungen ergibt sich für den zentralen Bodensee eine jährliche Sedimentationsrate von z. Zt. 1,5—3,0 mm (*Wagner*, 1972), für den Tegernsee von 4 mm (*Hamm*, 1971).

Die Probenmengen waren bei beiden Sedimentkernen sehr gering. Wir mußten deshalb auf die sonst übliche Abtrennung der Tonfraktion (*Banat et al.*, 1972) verzichten. Ein unmittelbarer Vergleich mit Meßdaten, die sich auf eine Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ beziehen, ist deshalb nicht möglich. Die Medianwerte in unserem Probenmaterial lagen für den Bodensee-Kern bei 3—6 μm , in dem Profil aus dem Tegernsee betragen die mittleren Korngrößen nach unseren Schätzungen zwischen 5 und 15 μm (es handelt sich hier um bereits pulverisiertes Material). Die vergleichsweise hohe Sedimentationsrate und die Ablagerung gröberkörnigen Materials im Tegernsee ist eine Folge der stärkeren Durchströmung des Sees in Längsrichtung durch sehr kräftige Zuflüsse (*Hamm*, 1971).

Zusätzlich zu den Untersuchungen an den beiden Sedimentkernen wurde für den Bodensee eine qualitative Bestandsaufnahme der Schwermetallbelastung einzelner Zuflüsse durchgeführt. Zur Untersuchung gelangte die Tonfraktion von Sedimentproben, die von Herrn Dr. G. *Wagner* im Sommer 1973 aufgesammelt worden waren (Dr. *Wagner* bereitet z. Z. eine eingehende Darstellung der Schwermetallführung von Schwebstoffen in diesen Zuflüssen vor).

Die Schwermetallanalysen erfolgten aus dem Königswasser-Aufschluß der zuvor bei 60°C getrockneten Sedimentproben mit einem Atomabsorptionsspektrometer Perkin-Elmer 300 S, teils konventionell mit Flamme (Fe, Mn, Cu, Zn), teils flammenlos mit der Graphitrohrküvette HGA 72 (Cd, Co, Pb, Ni, Cr); Quecksilber wurde nach dem modifizierten Verfahren von *Hatch* und *Ott* (1968) ebenfalls mit AAS bestimmt. Näheres über die hier verwendeten Aufbereitungs- und Analysenverfahren findet sich in *Förstner* und *Müller* (1974).

3. Meßergebnisse

Die Analysenergebnisse der Schwermetalluntersuchungen an den Profilkernen von Bodensee und Tegernsee sind in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt wiedergegeben. Eine graphische Darstellung von besonders charakteristischen Daten zeigen die Abb. 1 und 2; Meßwerte für die Phosphor- und Stickstoffgehalte in den Sedimentkernen des Bodensees (*Wagner, 1972*) und des Tegernsees (*Hamm, 1971*) wurden den Schwermetalldaten vorangestellt. Auf die Wiedergabe der Quecksilberwerte aus den Bodensee-Sedimenten und der Cadmiumgehalte aus dem Tegernsee-Profil wurde verzichtet, obwohl sich in beiden ein typischer Trend abzuzeichnen scheint; bei den Bodensee-Ablagerungen waren die Substanzmengen zu gering für Mehrfachbestimmungen, bei den Tegernsee-Sedimenten lagen auch die Analysenwerte aus dem untersten Profilabschnitt um das 3—4fache über den sonst üblichen Gehalten, so daß eine Sekundärkontamination bei der Probenahme oder -Aufteilung nicht völlig auszuschließen war.

4. Diskussion der Resultate

4.1 Schwermetalle als Verschmutzungsindikatoren

Ein Ausdruck für die zunehmende Verschmutzung der aquatischen Ökosysteme ist der in vielen Binnen- und Küstengewässern zu beobachtende rapide Anstieg des Trophiegrades, der sich in erhöhten Gehalten von Phosphor und Stickstoff im Wasser und im Sediment niederschlägt.

Die Hauptursache für eine solche „Überdüngung“, die vor allem in stehenden Gewässern einen völligen Entzug des Sauerstoffs aus dem Wasser bewirken kann und damit im Endzustand zu lebensfeindlichen Bedingungen führt, sind die steigenden Abwassermengen aus dem kommunalen und landwirtschaftlichen Bereich mit ihren hohen Anteilen an Waschlösungsmitteln und Fäkal-Rückständen. An verschiedenen Stellen — so auch am Tegernsee, wo im August 1963 eine Ringkanalisation in Betrieb genommen wurde — gelang es, z. B. durch die Einschaltung einer dritten Klärstufe mit Aluminium- und Eisenfällung, den bedrohlichen Anstieg der Phosphor- und Stickstoffgehalte in den Griff zu bekommen und die Gewässer langfristig zu sanieren.

In den beiden hier untersuchten Sedimentprofilen ist die zivili-satorische Belastung durch Stickstoff und Phosphor deutlich zu erkennen (Abb. 1 und 2). Seit 1940 bleiben die Phosphoranteile in den Sedimenten des Tegernsees nahezu konstant (*Hamm, 1971*), während die Profile des zentralen Obersees im Bodensee für den selben Zeitraum einen Anstieg der P-Werte um nahezu das Dreifache anzeigen (*Wagner, 1972*).

Tabelle 1. *Schwermetallgehalte im Sedimentkern Bodensee 252 m Tiefe (ppm, Fe in %)*

Tiefe (cm)	Cd	Hg	Co	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Mn	Fe (%)	
1	0—1	0,68	0,66	7,2	48	34	50	135	380	3881	1,58
2	1—2	0,54	0,83	9,0	52	33	30	153	315	1739	1,88
3	2—3	0,30	0,51	6,1	26	26	44	145	152	766	1,94
4	3—4	0,37	0,50	5,7	31	26	36	132	171	792	1,91
5	4—5	0,50	0,47	6,9	21	31	50	70	155	609	2,11
6	5—6	0,55	1,06	10,0	33	33	50	47	168	807	1,87
7	6—7	0,24	0,69	8,5	20	26	46	37	149	853	1,82
8	7—8	0,23	0,69	8,7	22	34	50	39	123	1021	1,76
9	8—9	0,25	0,85	8,8	21	28	50	35	108	1014	1,65
10	9—10	0,35	0,23	16,2	19	24	38	29	111	869	1,61
12	10—12	0,26	0,83	14,1	23	19	40	41	128	771	1,87
14	12—14	0,21	0,23	14,9	21	31	46	63	123	820	1,80
16	14—16	0,27	0,43	15,9	19	26	50	33	119	918	1,82
18	16—18	0,20	0,28	15,0	20	22	60	39	122	980	1,89
20	18—20	0,25	—	14,4	18	32	40	40	115	980	1,64
25	20—25	0,22	0,52	16,1	19	30	40	35	113	945	1,80
30	25—30	0,28	0,23	18,9	19	40	54	38	123	1103	2,03
35	30—35	0,24	0,56	18,6	21	37	56	38	125	1107	2,06
45	35—45	0,39	0,45	17,4	19	41	66	60	131	1024	2,16
50	45—50	0,21	0,46	16,9	19	31	48	61	124	927	2,04

Tabelle 2. *Schwermetallgehalte im Sedimentkern Tegernsee 72 m Tiefe (ppm, Fe in %, Hg in ppb)*

	Hg	Cd	Co	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Mn	Fe (%)
0—2 cm (1969/70)	186	5,7	6,3	17,5	33	38	26,5	120	1100	1,9
2—5 cm (1960—1969)	143	1,3	7,8	17,5	33	41	37,5	116	1000	2,0
5—8,5 cm (1950—1960)	182	1,0	6,3	16,5	33	35	26,0	124	1030	1,7
8,5—12 cm (1940—1950)	171	1,4	6,0	16,8	27	31	26,0	124	950	1,7
12—17 cm (1920—1940)	200	1,2	5,6	17,5	27	31	22,5	110	920	1,7
17—23 cm (1900—1920)	157	1,4	6,4	14,7	27	35	22,5	98	740	1,8
23—28 cm (19. Jahrh.)	182	1,4	7,0	13,5	29	41	21,5	80	740	1,9
28—33 cm	140	1,4	7,5	12,3	33	43	26,0	72	800	2,0
33—45 cm	163	1,3	8,4	13,0	30	51	21,0	66	810	1,9

Diese unterschiedliche Entwicklung der Phosphorgehalte in den beiden Seen findet bei bestimmten *Schwermetallen* ein charakteristisches Äquivalent: In den Bodensee-Sedimenten nahmen die *Blei-* und *Zinkgehalte* seit dem vergangenen Jahrhundert um das 3—4fache, während der letzten 3 Jahrzehnte um das 2—3fache zu. In den Tegernsee-Ablagerungen beträgt der Anstieg insgesamt beim Blei nur ca. 30%,

bei Zink ungefähr das Doppelte der ursprünglichen Gehalte; seit 1940 ist hier für beide Metalle nahezu keine Veränderung mehr festzustellen.

Die Wechselbeziehungen der verschiedenen *Abwasserindikatoren* werden in der Abb. 3 am Beispiel der *Sedimente des Bodensees und*

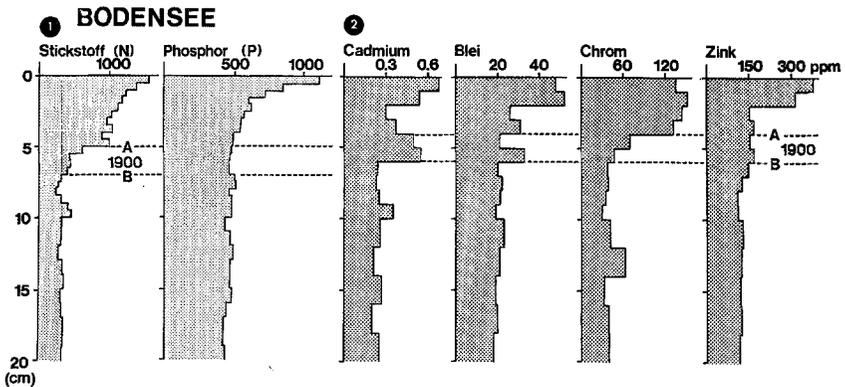


Abb. 1. Stickstoff-, Phosphor- und Schwermetallgehalte in Sedimentkernen aus dem Bodensee (Stationen vgl. Abb. 3; [1] Wagner, 1972; [2] diese Arbeit, Kern aus 252 m Wassertiefe).

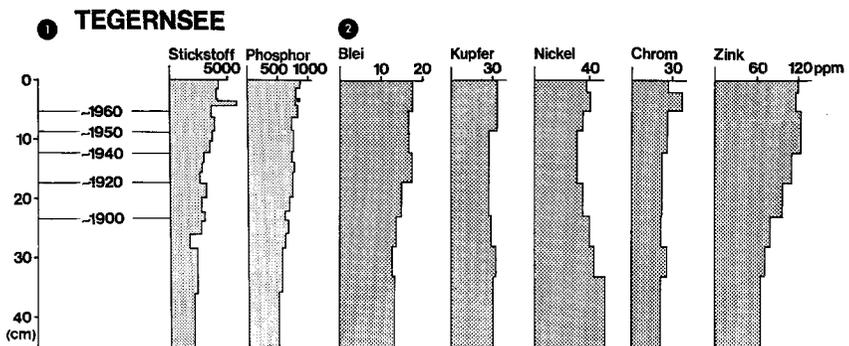


Abb. 2. Stickstoff-, Phosphor- und Schwermetallgehalte in Sedimenten des Tegnsees. Kern aus 72 m Wassertiefe (Stickstoff- und Phosphordaten sowie zeitliche Einordnung nach Hamm, 1971).

seiner Zuflüsse wiedergegeben: Als erstes Klassifizierungs-Schema der Bodensee-Sedimente entsprechend dem Verschmutzungsgrad wurde von Zahner (1964) ein „Gütebild“ nach der Häufigkeit von Schlammrohrwürmern (Tubifiziden) aufgestellt, „Organismen, die für den Bodensee-Obersee geradezu klassische Leitformen zum Auffinden allochthoner (fremdbürtiger) Verschmutzungsherde sind“ (Zahner, 1965). Die Koh-

lenstoff- sowie die Eisenmonosulfid-Werte in den Sedimenten stimmen in ihrer Verteilung weitgehend mit diesem Bild überein (Müller, 1966). Besonders starke Verschmutzungserscheinungen finden sich jeweils vor den Flußmündungen, vor allem vor den Zuflüssen der Steinach, Goldach, Dornbirner Ach, Argen, Schussen und Stockacher Aach sowie in den flachen Seezonen des Untersees.

Nachdem bereits *Stoffers* (1970) in Oberflächensedimenten des Bodensees im Bereich von Flußmündungen erhöhte Gehalte an Kupfer und Zink gemessen hatte, ergaben die Untersuchungen an den Sedimenten der Zuflüsse z. T. sehr starke Metallanreicherungen, insbesondere bei Cadmium, Blei, Chrom und Zink (Abb. 3).

Tabelle 3. *Schwermetalle in Tonsedimenten von Bodenseezuflüssen (in ppm)*

	Cd	Hg	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn
Stockacher Aach	15,3	2,6	216	220	168	1360	1900
Seefeldler Aach	9,6	1,3	40	90	76	80	250
Rotach	1,0	1,1	38	110	76	86	260
Schussen	12,0	1,1	127	125	76	186	400
Argen	9,8	1,4	80	93	56	70	325
Leiblach	3,4	1,0	33	78	52	80	160
Bregenzer Ach	4,4	0,9	40	65	64	60	160
Dornbirner Ach	4,5	1,5	100	343	228	440	2600
Neuer Rhein	3,2	1,1	70	130	56	90	310
Alter Rhein	6,2	1,8	130	160	362	340	775
Goldach	5,1	1,3	100	97	54	90	280
Steinach	15,3	2,6	216	220	168	1360	1900
Salmsach	1,0	1,3	100	105	74	84	355

Stark belastet mit verschiedenen Schwermetallen sind die Sedimente der Steinach und der Dornbirner Ach. Hohe Cadmiumanreicherungen finden sich in den tonigen Ablagerungen von Schussen, Argen und Seefeldler Aach, mit Cd-Gehalten zwischen 10 und 12 ppm. Im Alten Rhein, in der Schussen, der Goldach und der Salmsach fallen deutlich erhöhte Blei-Gehalte auf, ansonsten ist jedoch dort der Verschmutzungsgrad an Schwermetallen als mäßig zu bezeichnen. Noch geringere Kontaminationen zeigen die Tonsedimente der Rotach, der Bregenzer Ach und der Leiblach.

Aus diesen Abstufungen ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Daten des Nährstoff-Gehaltes im Wasser und in den Sedimenten der Bodenseezuflüsse. An der Spitze der Verschmutzung steht bei den Schwermetallen wie bei den Phosphor- und Stickstoffverbindungen die Steinach.

Für die Regulierung des generellen Schwermetall-Pegels in den Bodensee-Sedimenten scheint — wie im Falle der Nährstoffe — der

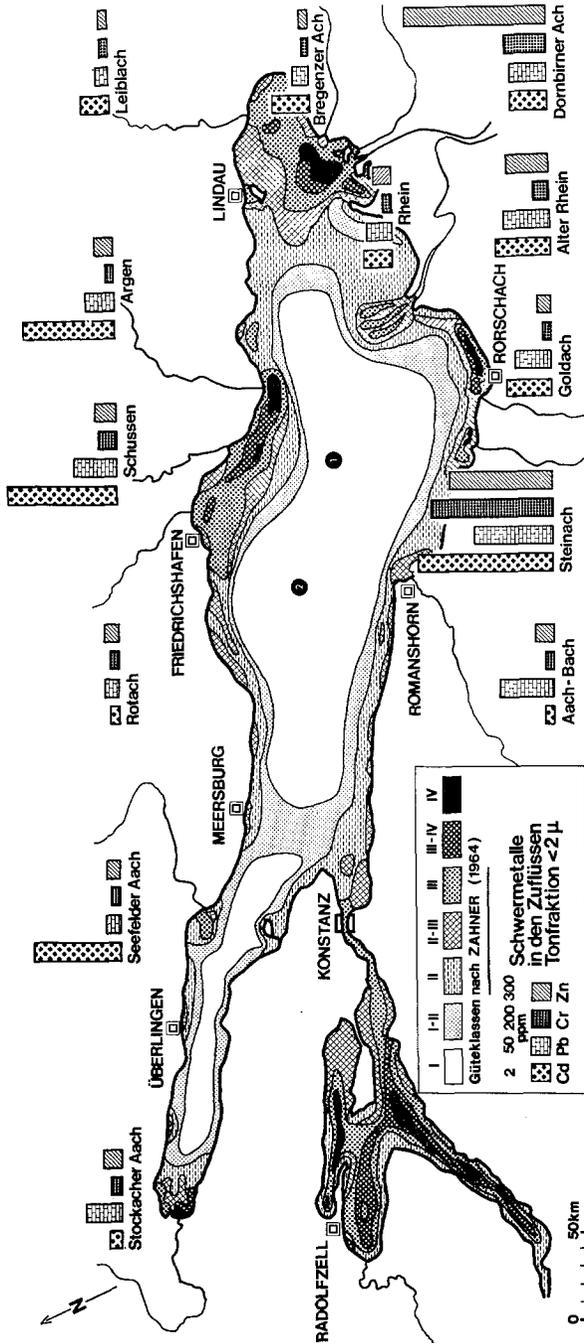


Abb. 3. Schwermetallgehalte in Tonsedimenten von Bodenseezuflüssen. Einteilung der Güteklassen nach Zahner (1964).

stärkste Zufluß, der Alpenrhein maßgebend zu sein (Tab. 4). Dies gilt insbesondere für die Gehalte an Zink, Chrom, Nickel und Blei, wo zwischen den obersten Schichten im Profilkern und den Alpenrhein-Sedimenten eine augenfällige Übereinstimmung besteht.

Tabelle 4. *Mittlere jährliche Wasserführung (in m³/sec) wichtiger Bodensee-zuflüsse nach Kiefer (1955) aus Müller (1966)*

Alpenrhein	227,0	Schussen	9,0
Bregenzer Ach	48,8	Dornbirner Ach	3,0
Argen	17,4	Seefelder Aach	2,9

Bei einem Vergleich der Profilkern von Bodensee und Tegernsee zeigt sich zunächst die unterschiedliche Entwicklung der Chromgehalte: während im Tegernsee nur ein geringer Anstieg zu verzeichnen ist, haben vor 50 bis 70 Jahren die Chromanteile in den Bodensee-Sedimenten um mehr als das 3fache zugenommen, scheinen jedoch seit 20 bis 30 Jahren zu stagnieren bzw. zurückzugehen. Eine deutliche Erhöhung haben auch die Cadmium-Gehalte der Bodensee-Ablagerungen um die Jahrhundertwende erfahren; möglicherweise ist die vorübergehende Reduzierung der Cd-Werte in 3—5 cm Profiltiefe auf Kriegseinflüsse oder auf veränderte Technologien zurückzuführen.

4.2 Faktoren und Mechanismen der Schwermetallanreicherung

Die Frage nach geeigneten Bezugswerten, den natürlichen gesteinsbedingten Schwermetallgehalten, kann für die vorliegenden Profilbeispiele relativ einfach beantwortet werden: Da die Korngröße innerhalb der Profilkern nur wenig variiert und auch der allochthone Stoffbestand sehr einheitlich ist, können die Metallgehalte der tiefergelegenen Profilschichten als „prä-zivilisatorischer background“ (Shimp et al., 1971) eingesetzt werden.

In der Tabelle 5 werden jeweils die Schwermetallgehalte in den oberen (anthropogen stärker beeinflussten) und unteren Sedimentschichten der beiden untersuchten Seen verglichen:

Tabelle 5. *Schwermetallgehalte (in ppm) und Anreicherungsfaktoren*

		Cd	(Hg)	Co	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Mn	Fe (%)
Bodensee	oben	0,68	(0,80)	8	52	34	50	153	380	4000	1,9
	unten	0,23	(0,40)	17	19	30	55	50	124	1000	1,9
	o/u	3	(2)	0,5	3	1	1	3	3	4	1
Tegernsee	oben	(5,7)	0,18	7	18	33	40	26	120	1100	1,9
	unten	(1,4)	0,16	8	13	30	47	23	66	800	1,9
	o/u	(4)	1	1	1,5	1	1	1	2	1,5	1

Für die Sedimente des zentralen Bodensees ergibt sich bei den Cadmium-, Blei-, Chrom-, Zink- und Mangangehalten jeweils eine Anreicherung um das 3—4fache gegenüber den natürlichen Anteilen. In den Ablagerungen des Tegernsees sind Blei, Zink und Mangan ebenfalls angereichert worden, doch ist der Anstieg weniger ausgeprägt als im Bodensee. Die zivilisatorischen Schwermetallanreicherungen der hier untersuchten See-Sedimente sind wesentlich geringer als in den meisten Flußablagerungen. Im Niederrhein-Gebiet beispielsweise wurden für Kupfer, Zink, Blei, Quecksilber und Cadmium Zuwachsraten um den Faktor 10 und mehr gemessen (Förstner und Müller, 1973 a).

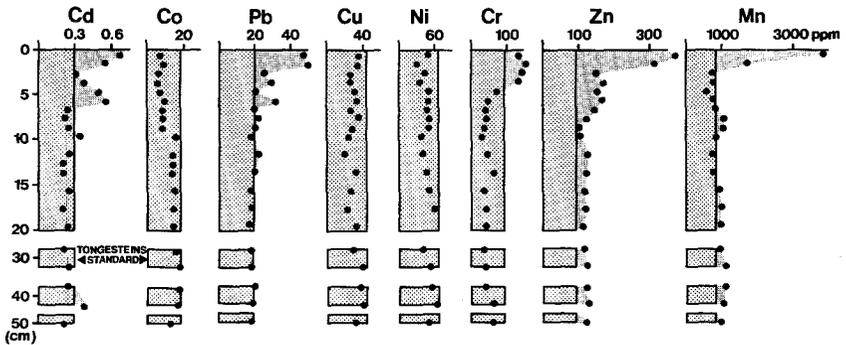


Abb. 4. Schwermetallanreicherungen und „background“-Werte im Sedimentkern (252 m) aus dem zentralen Bodensee. „Tongesteins-Standard“ nach Turekian und Wedepohl (1961).

Ein Vergleich mit globalen Gesteinsstandard-Werten (Tab. 6) zeigt, daß die Schwermetallführung der älteren, zivilisatorisch nur gering belasteten Bodensee-Sedimente weitgehend den durchschnittlichen Gehalten in fossilen Tongesteinen entspricht. In der Abb. 4 ist als Bezugsgröße zu den Bodensee-Daten jeweils der Analysenwert eines Tongesteinsstandards nach Turekian und Wedepohl (1961) dargestellt.

Tabelle 6. Durchschnittliche Schwermetallgehalte in Gesteinen nach Turekian und Wedepohl (1961) und in Illinois-Kohle (Ruch et al., 1973). Außer Fe (%) alle Werte in ppm

	Cd	Hg	Co	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Mn	Fe (%)
Tongestein	0,3	0,4	19	20	45	68	90	95	850	4,72
Basalt	0,22	0,09	48	6	87	130	170	105	1500	8,65
Granit	0,13	0,08	7	19	30	15	22	60	540	2,96
Karbonat-Gestein	0,04	0,04	0,1	9	4	20	11	20	1100	0,38
Kohle (Illinois)	ca. 1	0,24	6	49	15	23	17	342	54	0,36

Die Übereinstimmung von globalen Durchschnittswerten und lokalen Einzelanalysen ist deshalb erstaunlich, weil die Zusammensetzung der Spurenmetalle in Tongesteinen von einer großen Anzahl von Faktoren und Mechanismen beeinflußt wird:

Ausschlaggebend für die späteren Metallgehalte der Tonsedimente ist im allgemeinen die Petrographie des Liefergebiets. Bereits auf dem Transport können die Lösungs- und die Sedimentfracht chemische Differenzierungen erfahren. Unterschiede ergeben sich auch aus dem Ablagerungsraum, ob Süßwasser- oder Meerwasser, durchlüftete oder anaerobe Verhältnisse, ob Flachsee oder Tiefsee (*Wedepohl, 1970*). Innerhalb der Sedimentationsbecken finden Anreicherungsverfahren statt, z. B. Adsorption, chemische Ausfällung oder Akkumulation von organischer Substanz; es tritt aber auch Verdünnung, z. B. durch schwermetallärmere Karbonate oder durch Korngrößeneffekte auf (*Abdul-Razzak, 1974*). Während der Diagenese können Elemente zu- oder abwandern (vgl. *Correns, 1969*).

Der Einfluß des *Liefergebiets* wird in unserem Beispiel aus den relativ niedrigen Gehalten an Kobalt, Nickel und vor allem an Chrom deutlich; dies kann auf die geringe Verbreitung basischer Gesteine (vgl. Tab. 6) im Einzugsgebiet des Alpenrheins zurückgeführt werden. Für den drastischen Rückgang der Kobalt-Anteile in den oberen Profilschichten des Bodenseekerns sind vermutlich die steigenden Gehalte an *authochthonem Calcit* (*Wagner, 1972*) verantwortlich.

Eine Verdünnung durch die gröbere Korngröße ist die Hauptursache der deutlich geringeren natürlichen Quecksilber-, Kobalt-, Blei-, Chrom-, Zink- und Mangangehalte in den Sedimenten des Tegernsee-Profils, verglichen mit den entsprechenden Anteilen des Bodensee-Kerns.

Neben den unterschiedlichen Karbonatanteilen sind Korngrößeneffekte besonders nachteilig für einen Vergleich von Schwermetall-Analysendaten. Die Abtrennung einer bestimmten Kornfraktion, am günstigsten der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$, in der sich die Hauptmenge der Tonminerale, der adsorptionsaktiven Kolloide und organischen Substanzen sowie der aufgefällten Metallverbindungen befindet, bietet eine bessere Vergleichsbasis. (Beim Abschlämmen können jedoch Desorptions- und Lösungsvorgänge auftreten.) Eine Korrektur der Analysendaten ist auch über die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Probe möglich (*Oliver, 1973*).

Die starke Zunahme der *Mangan*-Gehalte in den obersten zwei Profilzentimetern des Bodenseekerns scheint weniger auf eine allochthone Materialzufuhr als vielmehr auf *diagenetische Stoffverschiebungen* innerhalb der Ablagerungen zurückzuführen sein. Mangananreicherungen in fluviatilen Sedimenten werden nur selten beobachtet, selbst in den besonders stark mit Schwermetallen verschmutzten Proben aus dem Niederrhein, aus der Elbe und aus dem Neckar lagen die Mn-Gehalte im Bereich des geochemischen „background-Wertes“. Andererseits besitzt jedoch Mangan bei negativen Redoxpotentialen der Inter-

stitallösungen, wie sie in unzureichend durchgelüfteten Gewässern oder häufig auch als Folge einer zunehmenden Eutrophierung (FeS-Konkretionen in den Bodensee-Sedimenten; vgl. *Wagner*, 1971) auftreten, eine hohe „diagenetische Mobilität“ (*Bonatti et al.*, 1971). Die authochthone Mangan-Konzentration verläuft wahrscheinlich auch in den obersten Sedimentschichten der Bodensee-Ablagerungen nach dem von *Lynn* und *Bonatti* (1965) zuerst für Tiefsee-Sedimente des Pazifik diskutierten Mechanismus: Durch Diffusion oder mit einem Kompaktionsstrom migrieren die Mangangehalte aus dem tiefergelegenen, reduzierenden Sedimentbereich in die Oxidationszone und werden dort ausgefällt.

Für einen solchen Anreicherungsprozeß spricht hier vor allem, daß die Mangan-Werte nur in der obersten Sedimentlage und außerhalb der schwarzgefärbten Reduktionszone drastisch angestiegen sind, während die Zunahme der Cadmium-, Blei-, Zink- und Chromgehalte bereits in ca. 6—7 cm Profiltiefe eingesetzt hat. Der von *Bonatti et al.*, 1971 in den Tiefseekernen beobachtete Effekt eines gleichzeitigen Anstiegs der Kobalt- und Nickelwerte sowie einer Abnahme der Chromgehalte war in dem Bodensee-Profil nicht nachzuweisen; ebenso gibt es Anzeichen für eine Migration von Kupfer in gelöster oder komplexierter Form (vgl. *Cline* und *Upchurch*, 1973).

4.3 Herkunft der Schwermetallverunreinigungen

Rückschlüsse auf eine gemeinsame Herkunft aus kommunalen Abwassereinleitungen ergeben sich aus der gleichsinnigen Entwicklung der Phosphor- und Stickstoffwerte auf der einen Seite und der *Blei- und Zinkdaten* andererseits.

Untersuchungen von *Hellmann* und Mitarb. (1972, 1973) haben gezeigt, daß die generelle Zunahme der Zinkgehalte im Rheinwasser von einem natürlichen „background-Wert“ bei 10—15 µg/l auf 30—50 µg/l vor allem auf eine Korrosion des kommunalen und häuslichen Leitungsnetzes, in geringerem Maße auf den Einfluß menschlicher Ausscheidungen zurückzuführen ist; Zinkanreicherungen über 50 µg/l im Wasser können dagegen mit ziemlicher Sicherheit auf Industrieabwässer zurückgeführt werden, in erster Linie aus Viskosewerken und galvanischen Betrieben. Kommunale Klärschlämme und die daraus abgeleiteten Abwasser-Schwebstoffe enthalten um das 20- bis 40fache höhere Zink- und Bleiwerte als die natürlichen tonigen Sedimente (*Hellmann*, 1972). In den Sedimenten von Stauhaltungen des mittleren Neckars läßt sich der Einfluß einer großen kommunalen Kläranlage im Raum Stuttgart an den charakteristischen Zink-, Blei- und Kupferanreicherungen nachweisen (*Hellmann*, 1971; *Förstner* und *Müller*, 1973b).

Gleichwohl können sich auch bei diesen Metallen spezielle Entwicklungen ergeben, deren Ursachen zunächst in industriellen Ab-

wassereinleitungen zu suchen sind: Die häuslichen Abwässer sind im allgemeinen sehr homogen zusammengesetzt und auch das Blei—Zink-Verhältnis in den Abwasserschwebstoffen ist — ungeachtet der unterschiedlichen Absolutmengen — relativ gleichförmig. Betrachtet man hierzu als Beispiel die Höhe der Blei- und Zinkanteile in den Sedimenten der Bodensee-Zuflüsse (Abb. 3), so fällt besonders der überhöhte Anteil von Zink in den Sedimenten der Dornbirner Ach und der Steinach auf. Eine mögliche Ursache für die starke Zinkanreicherung in den Sedimenten der Dornbirner Ach stellen die Abwässer der dort sehr verbreiteten Textilbetriebe dar. Die extrem hohen Cadmiumanteile in den Zuflüssen der Seefelder Ach, der Schussen, der Argen und der Steinach stammen vermutlich aus galvanischen Betrieben, für die erhöhten Chromgehalte in den Sedimenten der Steinach und der Dornbirner Ach kommen vor allem Gerberei-Abwässer in Frage. Einen signifikanten Einfluß auf die Metallzusammensetzung der Sedimente im zentralen Bodensee scheinen diese vor allem industriell bedingten Anreicherungen nicht auszuüben; hier wirken sich in erster Linie die Schwermetallgehalte in den Schwebstoffen des Alpenrheins aus, der mehr als 90% der gesamten allochthonen Sedimentfracht in den Bodensee einbringt.

Kontrovers ist die Rolle der atmosphären Verunreinigungen beim Zustandekommen der jüngsten Schwermetallanreicherungen in den aquatischen Sedimenten. Dies gilt sowohl für die Herkunft bestimmter Substanzen in der Atmosphäre, für die Transportprozesse von der Luft in die Gewässer und für das Verhältnis von atmosphärisch- zu abwasserbedingten Schwermetallanreicherungen im Sediment.

Der klassische Nachweis von atmosphärischen Bleiverunreinigungen, die in früherer Zeit vor allem bei der Verbrennung von Kohle, später bei der verstärkten Anwendung von Bleialkylzusätzen als Antiklopffmittel im Treibstoff für hochverdichtete Motoren hauptsächlich mit den Motorabgasen emittiert wurden, war von *Murozumi* et al. (1969) in Eis-Profilen von Nordgrönland geführt worden.

Die natürlichen Gehalte an Schwermetallen betragen in den tonigen Ablagerungen das 10^3 - bis 10^5 -fache der entsprechenden Anteile in landfernen Eiskörpern. Erkennbare Schwermetallanreicherungen durch atmosphärische Einflüsse können in den aquatischen Sedimenten nur von solchen Elementen erwartet werden, die durch zivilisatorische Prozesse besonders stark in der Atmosphäre akkumuliert werden. Untersuchungen von *Chester* und *Stoner* (1973a) an Staubpartikeln der unteren Atmosphäre über den Weltmeeren haben gezeigt, daß insbesondere bei Blei und Zink eine starke Anreicherung stattfindet. Die Zunahme bei diesen Metallen gegenüber den Gehalten in normalen Krustengesteinen (*Goldberg*, 1972) betrug im globalen Durchschnitt 49 für Blei und 13 für Zink; die anderen untersuchten Elemente sind viel geringer angereichert (Co: 0,45; Fe = 1,0; Cr: 1,2; Mn: 1,5; Ni: 1,5; Cu: 3,4; Cd und Hg wurden von *Chester* und *Stoner* nicht erfaßt, dürften jedoch in der Größenordnung der Blei- und

Zinkanreicherungsfaktoren liegen). Höhere Anreicherungsraten ergeben sich bei einer regionalen Differenzierung: in einer zweiten Untersuchung konnten *Chester* und *Stoner* (1973 b) nachweisen, daß die Gehalte von Blei in atmosphärischen Staubpartikeln über dem östlichen Atlantik vom Äquator aus (Anreicherungsfaktor: 10) in nördlicher und in südlicher Richtung stark ansteigen; zwischen 0 und 30° südl. Breite ist ein Zuwachs um das 23fache, im Bereich von Windströmungen aus Richtung südafrikanische Küste um das 56fache festzustellen; der Maximalwert wird in 30 bis 50° nördl. Breite mit einem durchschnittlichen Anreicherungsfaktor von 113 gemessen. Ein Zusammenhang mit dem Grad der Industrialisierung des Gebietes, aus dem der Windtransport erfolgt, ist unverkennbar.

Einen unmittelbaren Einfluß erhöhter Bleigehalte in der Atmosphäre auf die Zusammensetzung aquatischer Sedimente stellten *Chow* et al. (1973) in den Ablagerungen der Santa-Monica-, Santa-Barbara- und San-Pedro-Becken vor der Küste Südkaliforniens fest: aus Isotopendaten (vgl. *Chow* und *Patterson*, 1962) konnte nachgewiesen werden, daß der ab 1940 besonders stark zunehmende Bleigehalt der Sedimente zum größten Teil aus Benzin-Additiven stammt. Es wird angenommen, daß ein Transport durch Winde vor allem aus dem Stadtgebiet von Los Angeles vorliegt, in den pro Tag 18,4 Tonnen Blei aus Automobilabgasen an die Atmosphäre abgegeben wird. Auch die Zunahme der Bleikonzentrationen in Sedimentkernen aus dem Lake Washington hat nach *Creelius* und *Piper* (1973) zumindest für die Zeit von 1890 bis 1913 eine eindeutige Ursache in den Abgasen aus der nahegelegenen Tacoma-Kupferhütte; für den weiteren Anstieg der Blei-Werte seit 1920 werden Benzin-Additive verantwortlich gemacht.

Die Hypothese, daß ein Großteil der Schwermetalle in der Atmosphäre aus fossilen Brennstoffen stammen könnte, wurde von *Bertine* und *Goldberg* (1971) in die Diskussion gebracht. Kohleanalysen (vgl. *Ruch* et al., 1973) zeigen eine deutliche Anreicherung von Zink, Blei und Cadmium gegenüber den entsprechenden Anteilen in tonigen Sedimenten (Tab. 6), so daß ein gewisser Einfluß solcher Verbrennungsvorgänge auf die Schwermetallzusammensetzung aquatischer Sedimente durchaus gegeben ist. Fraglich bleibt indessen, ob die z. B. von *Erlenkeuser* et al. (1974) beobachtete Anreicherung von Cadmium, Blei, Zink und Kupfer in Sedimentkernen aus der Ostsee zwangsläufig und ausschließlich von Rückständen aus fossilen Brennstoffen abzuleiten ist, da andere maßgebliche Faktoren für eine zivilisatorische Schwermetallanreicherung — verstärkte Metallgewinnung, höhere Industrieproduktion und Abwasseraufkommen — einen ähnlichen Anstieg wie die Verbrauchsraten von Kohle und Öl in Europa durchgemacht haben.

Nur im Falle lokal konzentrierter Schwermetall-Emissionen in der Atmosphäre, wie sie z. B. die Blei-Rückstände des großstädti-

schen Motorverkehrs oder die Industrie- und Hüttenabgase darstellen, scheint eine direkte Beeinflussung der Sedimentzusammensetzung nahegelegener Gewässer wirksam. Im allgemeinen wird erst eine Aufkonzentrierung der im Einzugsgebiet niedergegangenen, von den Böden und der Vegetation aufgenommenen Schwermetalle (*Buchauer, 1973*) zu einer merklichen Erhöhung der in den aquatischen Sedimenten bereits natürlich vorhandenen Metallgehalte führen. Dabei greifen mehrere Prozesse ineinander: einmal eine mechanische Erosion von Bodenpartikeln, deren Verfrachtung als fluviale Schwebstoffe und eine Ablagerung in Binnensee- und Meeresbecken; zum anderen eine chemische Auslaugung und Freisetzung der Schwermetalle aus Feststoffen, Transport in gelöster oder komplexierter Form und Wiederausfällung bzw. Adsorption an organischen oder mineralischen Sedimentpartikeln im Ablagerungsraum. In dichtbesiedelten Gebieten wird ein beträchtlicher Teil der atmosphärischen Niederschläge mit seinen Metallfrachten über die öffentlichen Kanalisationen in die Abwässer eintreten, was eine Unterscheidung von direkten Abwassereinflüssen und atmosphärisch bedingten Schwermetallkontaminationen schwierig macht.

Die Befunde aus den vorliegenden Beispielen der Bodensee- und Tegernsee-Sedimente lassen sich dahingehend interpretieren, daß im allgemeinen solche Metalle, die lokal oder regional stark angereichert sind, wie z. B. Cadmium und Chrom in einigen der untersuchten Bodenseezuflüsse, in erster Linie aus direkten, vorwiegend industriellen Abwassereinflüssen stammen. Atmosphärische Emissionen spielen vermutlich beim Zustandekommen von Blei- und Zinkanreicherungen in den aquatischen Sedimenten eine stärkere Rolle. Dennoch deuten die Ergebnisse unserer Untersuchungen — wo trotz einer ähnlich hohen atmosphärischen Blei- und Zinkbelastung für beide Arbeitsgebiete im Falle des Bodensees eine viel ausgeprägtere Zunahme dieser Metalle in den Sedimenten festgestellt worden war — darauf hin, daß die Abwassereinflüsse der dominierende Faktor bei den Schwermetallanreicherungen in aquatischen Sedimenten sind. Dabei scheint bei den Blei- und Zinkkontaminationen die kommunale Abwasserkomponente zu überwiegen, was nicht zuletzt durch einen gleichartigen Anstieg der Phosphor- und Stickstoffanteile dokumentiert wird.

Herrn Dr. *A. Hamm* (Bayerische Biologische Versuchsanstalt, München) danken wir für die freundliche Überlassung der Profilproben aus dem Tegernsee, Herrn Dr. *G. Wagner* für die Probenentnahme aus dem Bodensee und aus dessen Zuflüssen. Die Atomabsorptionsspektrometrischen Bestimmungen wurden von Frau *I. Krüll* und Herrn *A. Ruland* durchgeführt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat unsere Untersuchungen in dem Schwerpunktprogramm „Geochemie umweltrelevanter Spurenstoffe“ mit einer Sachbeihilfe unterstützt.

Literatur

- Abdul-Razzak, A. K.*, 1974: Geochemisch-sedimentpetrographischer Vergleich lakustrischer Sedimente aus verschiedenen Klimabereichen. *Chemie der Erde* (im Druck).
- Aston, S. R., D. Bluty, R. A. Chester, and R. C. Paghham*, 1973: Mercury in lake sediments: a possible indicator of technological growth. *Nature* 241, 450—451.
- Banat, K., U. Förstner und G. Müller*, 1972a: Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins. *Umschau Wiss. Techn.* 72, 192—193.
- — — 1972b: Schwermetalle in Sedimenten von Donau, Rhein, Ems, Weser und Elbe im Bereich der Bundesrepublik Deutschland. *Naturwiss.* 59, 525—528.
- Bertine, K. K., and E. D. Goldberg*, 1971: Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle. *Science* 173, 233—234.
- Bonatti, E., D. E. Fisher, O. Joensuu, and H. S. Rydell*, 1971: Postdepositional mobility of some transition elements, phosphorus, uranium, and thorium in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 189—201.
- Buchauer, M. J.*, 1973: Contamination of soil and vegetation near a zinc smelter by zinc, cadmium, copper, and lead. *Environ. Sci. Techn.* 7, 131—135.
- Cecelius, E. A., and D. Z. Piper*, 1973: Particulate lead contamination recorded in sedimentary cores from Lake Washington, Seattle. *Environ. Sci. Techn.* 7, 1053—1055.
- Chester, R., and J. H. Stoner*, 1973a: Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic. *Nature* 245, 27—28.
- — — 1973b: Average trace element composition of low level marine atmospheric particulates. *Nature* 246, 138—139.
- Chow, T. J., and C. Patterson*, 1962: The occurrence and significance of lead isotopes in pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26, 263—293.
- *K. W. Bruland, K. Bertine, A. Soutar, M. Koide, and E. D. Goldberg*, 1973: Lead pollution: records in Southern California coastal sediments. *Science* 181, 551—552 (1973).
- Cline, J. T., and S. B. Upchurch*, 1973: Mode of heavy metal migration in the upper strata of lake sediment. *Proc. 16th Conf. Great Lakes Res.* 1973, 349—356.
- Correns, C. W.*, 1969: Über die Herkunft der Elemente in Sedimentgesteinen. *Geol. Rundschau* 58, 365—378.
- Erlenkeuser, H., E. Suess, and H. Willkomm*, 1974: Industrialization affects heavy metal and carbon isotope concentrations in Recent Baltic Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 823—842.
- Förstner, U., and G. Müller*, 1973a: Heavy metal accumulation in river sediments: a response to environmental pollution. *Geoforum* 14, 53—61.
- — — 1973b: Anorganische Schadstoffe im Neckar. *Ruperto Carola. Jahresschr. Univ. Heidelberg* 51, 67—71.
- — — 1974: Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- Fortescue, J. A. C.*, 1972: The geochemistry of lake sediment cores and stream sediments as a guide to man's effect on the environment of Southern Ontario, Abstract, *Ann. Meeting Geol. Soc. Amer.*, 1972.

- Goldberg, E. D.* (ed.), 1972: Baseline studies of pollutants in the marine environment and research recommendations. The IDOE Baseline Conference, New York.
- Halcrow, W., D. W. Mackay, and I. Thornton*, 1973: The distribution of trace metals and fauna in the Firth of Clyde in relation to the disposal of sewage sludge. *J. Marine Biol. Assoc. U.K.* 53, 721—739.
- Hamm, A.*, 1968: Bisherige Untersuchungen an oberbayrischen Seen im Hinblick auf die Auswirkungen von Seesanieungsmaßnahmen. *Z. Wasser- u. Abwasserforschung* 4, 135—141.
- 1970: Probleme der Abwassereinleitung in stehende Gewässer. Münchn. Beitr. Abwasser-, Fischerei- und Flußbiol. 17, 79—93.
- 1971: Limnologische Untersuchungen am Tegernsee und Schliersee nach der Abwasserfernhaltung (Stand 1970). *Z. Wasser- u. Abwasserforschung* 5, 131—150.
- Hatch, W. R., and W. L. Ott*, 1968: Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic adsorption spectrophotometry. *Anal. Chem.* 40, 2085—2092.
- Hellmann, H.*, 1971: Untersuchungen zum Beitrag von Abwässern an der Schlamm- bildung in Bundeswasserstraßen. *Z. Binnenschiff. Wasserstraßen* 11, 427—431.
- 1972: Herkunft der Sinkstoffablagerungen in Gewässern (1. Mitt.: Chemische Untersuchungen der Schwermetalle). *Deutsche Gewässerkundl. Mitt.* 16, 14—18.
- Kemp, A. L. W., T. W. Anderson, R. L. Thomas, and A. Mudrochova*, 1974: Sedimentation rates and recent sediment history of Lakes Ontario, Erie and Huron. *J. Sediment. Petrol.* 44, 207—218.
- Kiefer, F.*, 1955: Naturkunde des Bodensees. Lindau-Konstanz: Jan Thorbecke.
- Liebmann, H.*, 1955: Die Kartierung der Wassergüte, beschrieben an Seen und Flußstauen Süddeutschlands. *Ber. ATV* 6, 62—69.
- 1963: Die Fernhaltung von Abwässern aus Seen. *Z. Wasser u. Abwasser* 5, 123—126.
- und *A. Hamm*, 1972: Eutrophierung und Eutrophierungsverminderung an bayerischen Seen. *GWF-Wasser/Abwasser* 113, 404—409.
- Lynn, D. C., and E. Bonatti*, 1965: Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. *Marine Geol.* 3, 457—474.
- Müller, G.*, 1963: Die rezenten Sedimente im Obersee des Bodensees. *Naturwiss.* 50, 350.
- 1964: Nicht-mineralische Abfallstoffe in den Ufersanden des Bodensees. *Umschau Wiss. Techn.* 4, 117—199.
- 1966: Die Sedimentbildung im Bodensee. *Naturwiss.* 53, 237—248.
- 1967: Beziehungen zwischen Wasserkörper, Bodensediment und Organismen im Bodensee. *Naturwiss.* 54, 454—466.
- Murozumi, M., T. J. Chow, and C. Patterson*, 1969: Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1247—1294.
- Ohle, W.*, 1963: Kolloidkomplexe als Kationen- und Anionenaustauscher in Binnengewässern. *Jahrb. „Vom Wasser“* 1963, 50—69.
- Oliver, B. G.*, 1973: Heavy metal levels of Ottawa and Rideau River sediments. *Environ. Sci. Techn.* 7, 135—137.

- Piper, D. Z.*, 1971: The distribution of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, and Zn in Framvaren, a Norwegian anoxic fjord. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 531—550.
- Ruch, R. R.*, *H. J. Gluskoter*, and *N. F. Shimp*, 1973: Occurrence and distribution of potentially volatile trace elements in coal. *Environ. Geol. Notes*, Illinois State Geol. Surv. 61, 43 S.
- Schleichert, V.*, und *H. Hellmann*, 1973: Auftreten und Herkunft von Zink in Gewässern, Literaturbericht 1972/73. Koblenz: Bundesanstalt f. Gewässerkunde.
- Shimp, N. F.*, *J. A. Schleicher*, *R. R. Ruch*, *D. B. Heck*, and *H. V. Leland*, 1971: Trace element and organic carbon accumulation in the most recent sediments of Southern Lake Michigan. *Environ. Geol. Notes*, Illinois State Geol. Surv. 41, 25 S.
- Stoffers, P.*, 1970: Geochemische Untersuchungen an Sedimenten des Bodensees. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Thomas, R. L.*, 1972: The distribution of mercury in the sediments of Lake Ontario. *Canad. J. Earth Sci.* 9, 636—651.
- Turekian, K. K.*, and *K. H. Wedepohl*, 1961: Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 72, 175—192.
- Völk, H.*, 1960: Reinhaltemaßnahmen im Gebiet des Tegernsees und des Schliersees als gesamtwirtschaftliche Aufgabe. *Ber. ATV* 12, 41—52.
- Wagner, G.*, 1971: FeS-Konkretionen im Bodensee. *Int. Rev. ges. Hydrobiol.* 56, 265—272.
- 1972: Stratifikation der Sedimente und Sedimentationsrate im Bodensee. *Verh. Intern. Verein. Limnol.* 18, 475—481.
- Webb, J. S.*, 1971: Regional geochemical reconnaissance in medical geography. In: *H. L. Cannon* and *H. C. Hopps* (Eds.), *Environmental geochemistry in health and disease*. *Geol. Soc. Amer. Mem.* 123, 31—42.
- Wedepohl, K. H.*, 1970: Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. *Physics and Chemistry of the Earth* 8, 305—333.
- Wilhelm, F.*, 1972: Verbreitung und Entstehung von Seen in den Bayerischen Alpen und im Alpenvorland. *GWF-Wasser/Abwasser* 113, 393—403.
- Young, D. R.*, *J. N. Johnson*, *A. Soutar*, and *J. D. Isaacs*, 1973: Mercury concentrations in dated varved marine sediments collected off Southern California. *Nature* 244, 273—274.
- Zahner, R.*, 1964: Beziehungen zwischen dem Auftreten von Tubificiden und der Zufuhr organischer Stoffe im Bodensee. *Int. Rev. ges. Hydrobiol.* 49, 417—454.
- Züllig, H.*, 1956: Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers. *Schweiz. Z. Hydrol.* 18, 5—143.

Anschrift der Verfasser: Prof. Dr. *U. Förstner* und Prof. Dr. *German Müller*,
Laboratorium für Sedimentforschung der Universität Heidelberg, Postfach 840,
D-6900 Heidelberg 1, Bundesrepublik Deutschland.