

## Schwermetalle in Sedimenten des staugeregelten Neckars

### Veränderungen seit 1974

German Müller

Institut für Sedimentforschung der Universität, D-6900 Heidelberg

1972 wurde in dieser Zeitschrift über die generell hohe Schwermetall-Belastung der Sedimente größerer Flüsse im Bereich der Bundesrepublik Deutschland berichtet und insbesondere auf extreme Cadmium-Gehalte im Schlamm des mittleren und unteren Neckars hingewiesen [1]. Durch detaillierte Untersuchung von Sediment, Wasser und Fischen [2–5] konnte ein Hersteller von Farbpigmenten in Besigheim, dessen Abwässer in die Enz unmittelbar vor deren Einmündung in den Neckar eingeleitet worden waren, als Hauptverursacher der Cadmium-Belastung ermittelt werden. Auch Chrom und Zink waren stark in den Neckar-Sedimenten angereichert. Während für Chrom vor allem punktförmige Emittenten (Lederindustrie) im Einzugsbereich der Murr infrage kamen, wurde für Zink eine übermäßig hohe Belastung des Neckars durch kommunale Abwässer im Großraum Stuttgart angenommen.

Im Oktober 1974 – eineinhalb Jahre nach dem Einsatz einer verbesserten Aufbereitungsanlage in dem Cadmium-verarbeitenden Betrieb – waren zwar die Cadmium-Konzentrationen in den Sedimenten unterhalb der Enzmündung beträchtlich zurückgegangen, doch fand sich weiter flußabwärts ein erneuter Anstieg des Cadmium-Gehaltes, der durch Umlagerung von stark mit Cadmium belasteten Sedimenten gedeutet wurde [6].

Im April 1979 wurden insgesamt 31 Schlammproben aus den Stauhaltungen des 200 km langen staugeregelten Neckarabschnitts zwischen Mannheim und Plochingen entnommen und die Tonfraktion ( $<2 \mu\text{m}$ ) der obersten 5 cm Sedimentschicht mit Hilfe der Atom-Absorptionsspektroskopie auf Schwermetalle untersucht.

Da die Probennahmepunkte nahezu identisch mit denen der Probennahme von 1974 waren, bot sich die Möglichkeit, Verände-

rungen in der Schwermetall-Konzentration der Sedimente innerhalb von viereinhalb Jahren (Okt. 1974–April 1979) aufzuzeigen (Fig. 1, Tabelle 1).

Für Chrom (nicht dargestellt in Fig. 1) liegen von den 1974 entnommenen Proben 13 Analysen vor [7], 4 aus Sedimenten aus dem Neckar oberhalb und 9 unterhalb der Einmündung der Murr.

1974 wie 1979 war der Flußabschnitt unterhalb der Einmündung der Enz etwa doppelt so hoch mit Cadmium belastet wie oberhalb; die Cd-Belastung der Sedimente ist unverändert. Auch für Chrom zeigt in beiden Untersuchungszeiträumen der Neckarabschnitt unterhalb der Einmündung der Murr eine deutlich höhere Belastung als oberhalb. Im Gegensatz zu Cadmium ist jedoch die Chrom-Belastung generell seit 1974 um ca. ein Viertel zurückgegangen. Kupfer ist auf die Hälfte, Zink auf ca. zwei Drittel der Konzentration von 1974 zurückgegangen. Quecksilber, Nickel und Eisen blieben annähernd unverändert. Blei hat gegenüber 1974 um ein Drittel, Kobalt um über die Hälfte zugenommen. Bei Mangan liegt die Zunahme bei 40%.

Dem Trend einer Abnahme von Schwermetallkonzentrationen, wohl dem verstärkten Bau kommunaler und betrieblicher Kläranlagen zuzuschreiben, steht eine zunächst unverständliche Zunahme von Blei, Kobalt und Mangan gegenüber. Unverständlich deshalb, weil neben dem Wirksamwerden zusätzlicher Kläranlagen bei Blei auch das Benzin-Blei-Gesetz zu einer Reduktion der Blei-Emission geführt haben sollte – eine deutliche Qualitätsverbesserung der Luft ist bereits eingetreten [8] – und bei Kobalt seit 1974 keine neuen Anwendungen bekannt wurden, die zu einer Erhöhung des Kobaltgehaltes geführt haben könnten. Die Ursache sehen wir in der gleichzeitigen Erhöhung der Mangan-Konzentration, die durch die Verbesserung

der Sauerstoffverhältnisse im Neckar-Wasser hervorgerufen worden ist: Mangan-Ionen, die bei niedrigem Sauerstoffgehalt des Neckarwassers (und einem entsprechend niedrigen, nur schwach positiven Redox-Potential) aus der Interstitial-Lösung des Sediments in das freie Wasser austreten konnten, ohne oxidiert und ausgefällt zu werden, werden bei den heute wesentlich höheren Sauerstoffgehalten (entsprechend einem höheren Redox-Potential) unmittelbar am Sediment-Wasser-Kontakt als Manganoxide ausgefällt. Es ist bekannt, daß in ozeanischen Manganknollen, die unter stärker oxydierenden Bedingungen gebildet wurden [mineralogisch gekennzeichnet durch das Auftreten von Mn(IV)-oxiden], Kobalt und Blei stark angereichert sind [9].

Der Mechanismus der Aufnahme von Kobalt wird damit erklärt, daß Co(II) durch  $\text{MnO}_2$  zu Co(IV) oxidiert und in die Oktaederschicht des  $\text{MnO}_2$  eingebaut wird [10]. Als Voraussetzung für die Aufnahme von Blei war bereits früher ein ähnlicher Oxydationsprozeß,  $\text{Pb(II)} \rightarrow \text{Pb(IV)}$ , postuliert worden [11, 12], der erst kürzlich experimentell bestätigt wurde [13].

Der direkte Nachweis von Mn(IV)-oxiden im Sediment des Neckars kann wegen der geringen Mn-Konzentration nicht erbracht werden. Nach Untersuchungen von Potter und Rossmann [14] an Mangan-Verbindungen in Flußablagerungen ist Birnessit,  $(\text{Na,Ca,K})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das vorherrschende Mangan(IV)-oxid, was die Annahme erlaubt, daß auch im Neckar-Sediment Mn(IV)-oxide auftreten, bei deren Bildung Blei und Kobalt aus dem Neckarwasser in die Oxidstruktur aufgenommen wurden.

Der im Vergleich zu 1974 noch unvermindert hohe Cadmium-Gehalt der Sedimente unterhalb der Enzmündung deutet darauf hin, daß in den Stauhaltungen noch größere Mengen von stark mit Cadmium belasteten Schlämmen aus der Zeit vor 1972 lagern [15], die bei Hochwässern dem Neckar-Schwebgut zugeführt werden und dem Rückgang der Cadmium-Belastung der Neckar-Sedimente entgegenwirken. Insgesamt zeigen die jetzigen Schwermetallverhältnisse in den Neckar-Sedimenten eine wesentliche Verbesserung der Gewässerqualität seit 1974.

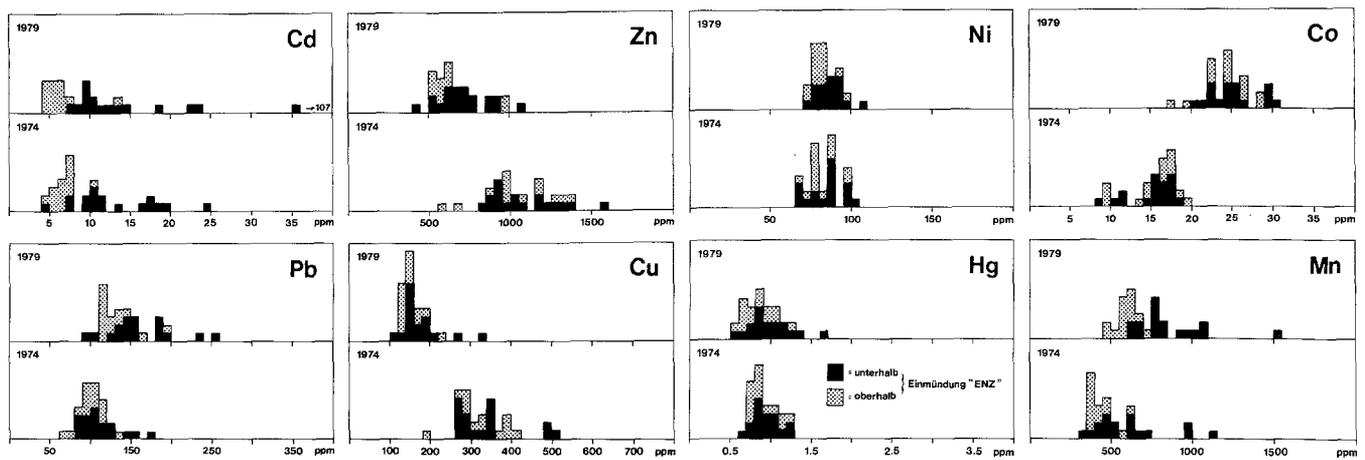


Fig. 1. Häufigkeitsverteilung der Schwermetall-Konzentrationen in der Tonfraktion von Sedimenten im Bereich des staugeregelten Neckars, 1974 (nach [6]) und 1979

Tabelle 1. Zeitliche Änderung der Schwermetallgehalte (in ppm, für Fe in %) in der Tonfraktion der Sedimente im Bereich des staugeregelten Neckars. Angaben für 1974 nach [6], für Cr nach [7]

|  | Fe   |      | Mn    |      | Cd   |                   | Zn    |      | Pb    |      |
|--|------|------|-------|------|------|-------------------|-------|------|-------|------|
|  | 1974 | 1979 | 1974  | 1979 | 1974 | 1979              | 1974  | 1979 | 1974  | 1979 |
| Plochingen bis Enzmündung <sup>b</sup> | 3,50 | 3,11 | 426   | 593  | 6,8  | 6,3               | 1087  | 674  | 104   | 131  |
| Enzmündung bis Rhein <sup>b</sup>      | 3,31 | 3,17 | 622   | 874  | 13,0 | 13,6 <sup>a</sup> | 1068  | 717  | 117   | 161  |
| Gesamt                                 | 3,39 | 3,14 | 534   | 747  | 10,2 | 10,2 <sup>a</sup> | 1077  | 698  | 111   | 147  |
| Veränderung gegenüber 1974 [%]         | -7,3 |      | +39,9 |      | ±0   |                   | -35,2 |      | +32,4 |      |

|  | Cu    |      | Ni   |      | Co    |      | Hg   |      | Cr    |      |
|--|-------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|
|  | 1974  | 1979 | 1974 | 1979 | 1974  | 1979 | 1974 | 1979 | 1974  | 1979 |
| Plochingen bis Enzmündung <sup>b</sup> | 334   | 153  | 84   | 82   | 16    | 25   | 0,94 | 0,83 | 378   | 250  |
| Enzmündung bis Rhein <sup>b</sup>      | 342   | 178  | 87   | 87   | 16    | 26   | 0,99 | 0,98 | 691   | 518  |
| Gesamt                                 | 338   | 167  | 86   | 85   | 16    | 25   | 0,97 | 0,91 | 571   | 430  |
| Veränderung gegenüber 1974 [%]         | -50,6 |      | -1,3 |      | +56,1 |      | -6,2 |      | -24,7 |      |

<sup>a</sup> Durchschnittswert ohne Probe 13 (Kochendorf), in Klammern mit Probe 13

<sup>b</sup> Für Cr: Murr-Mündung

Die Untersuchungen wurden vom Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Umwelt von Baden-Württemberg finanziell unterstützt. Die Analysen wurden von Frau I. Krüll durchgeführt, die Graphik fertigte U. Kästner an.

Eingegangen am 5. März 1980

1. Banat, K., Förstner, U., Müller, G.: *Naturwissenschaften* 59, 525 (1972)
2. Förstner, U., Müller, G.: *Geoforum* 14, 53 (1973)
3. Förstner, U., Müller, G.: *Ruperto Carola*,

*Jahresschrift. Univ. Heidelberg* 51, 67 (1973)

4. Müller, G., Förstner, U.: *Naturwissenschaften* 60, 258 (1973)
5. Förstner, U., Müller, G.: *Schwermetalle in Flüssen Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung*. Berlin Heidelberg New York: Springer 1974
6. Bartelt, R.D., Förstner, U.: *Jber. Mitt. Oberrhein. Geol. Ver.* 59, 447 (1977)
7. Sessler, W.: *Dipl.-Arb. Univ. Heidelberg* 1976
8. Jost, D., Sartorius, R.: *Umwelt* 6, 434 (1978)
9. Cronan, D.S., in: *Marine Manganese Deposits* (Glasby, G.P., ed.). Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier 1977

10. Burns, R.G.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 95 (1976)

11. Goldberg, E.D., in: *Chemical Oceanography*, Vol. 1, p. 163 (Riley, J.P., Skir, G., eds.). London: Academic Press 1967
12. Barnes, S.S.: *PH. D. Thesis, Univ. California, San Diego* 1967
13. Murray, J.W., Dillard, J.G.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 781 (1979)
14. Potter, R.M., Rossman, G.R.: *Am. Mineral.* 64, 1219 (1979)
15. Müller, G.: *Naturwissenschaften* 66, 359 (1979)