

Mitt. österr. geol. Ges.	83 (1990) Themenband Umweltgeologie	S. 267-281 7 Abb., 8 Tab.	Wien, Februar 1991
--------------------------	---	------------------------------	--------------------

Zur Geochemie, Mineralogie und Sedimentologie von Feinsedimenten aus dem Donaustauraum Altenwörth, Niederösterreich

Von Manfred SAGER und R. BELOCKY^{*)}

Mit 7 Abbildungen und 8 Tabellen

Zusammenfassung

Im Zeitraum zwischen November 1986 und September 1987 wurden im Donaustauraum Altenwörth/Niederösterreich an drei Probenahmepunkten geochemische, mineralogische und sedimentologische Parameter des Sediments, gesiebt in die Fraktionen $< 20\mu\text{m}$, $20-60\mu\text{m}$ und $60-200\mu\text{m}$, erfaßt. Die Elementgehalte sind, unabhängig vom Probenahmepunkt, innerhalb der einzelnen Fraktionen sehr ähnlich, speziell die Fraktion $< 20\mu\text{m}$ ist auch mineralogisch äußerst einheitlich zusammengesetzt. Variationen in den Gehalten im Gesamtsediment lassen sich durch die unterschiedlichen Korngrößenverteilungen erklären. Während bei einer Korngröße $< 20\mu\text{m}$ Schichtsilikate und Karbonate vorherrschen, dominieren bei $60-200\mu\text{m}$ Quarz und Schichtsilikate. Signifikant ist die gute Korrelation nahezu aller Elementgehalte mit den Mean-Werten der Kornsummenkurven. Zum Vergleich von Sedimentproben unterschiedlicher Herkunft und Korngrößenverteilungen wird daher der „korngrößenneutrale Elementgehalt“ vorgeschlagen. Speziell die Schwermetalle zeigen einen deutlichen Konzentrationsanstieg mit sinkender Korngröße bzw. steigendem Glühverlust, was auf die wichtige Rolle aktiver Oberflächen und organischer Substanzen für die Schwermetallbindung hinweist. Im Vergleich zu vorindustriellen Sedimenten ähnlicher geochemischer Zusammensetzung ist in den Sedimenten des Stauresumes Altenwörth eine Erhöhung der Gehalte von Zn, Pb und Cu festzustellen.

Abstract

Between November 1986 and December 1987 geochemical, mineralogical and sedimentological data from sediments of the Altenwörth reservoir (Danube, Lower Austria) from three localities, sieved in the fractions $< 20\mu\text{m}$, $20-60\mu\text{m}$ and $60-200\mu\text{m}$, were evaluated. The mineralogical composition especially of the fraction $< 20\mu\text{m}$ is rather constant. Concerning the chemical composition, the sediments of equal grain size are of similar composition on either site. Variations in the element contents of the unsieved samples are mainly due to different grain size distributions. Whereas at grain size $< 20\mu\text{m}$, layered silicates and carbonates prevail, at $20-60\mu\text{m}$ quartz and layered silicates are dominant. Nearly all element contents are highly correlated with the mean of the grain size distribution. To obtain an objective parameter for comparison of the element contents of sediment samples of

^{*)} Adresse der Verfasser: Dr. M. SAGER, Geotechnisches Institut der BVFA-Arsenal, Objekt 214, A-1030 Wien; Mag. R. BELOCKY, Institut für Geologie und Paläontologie, TU Braunschweig, Pokelstraße 4, D-3300 Braunschweig.

different localities apart from grain size distributions, the "grain-size independent element content" is evaluated. Especially the heavy metal contents show a distinct rise in concentration towards small grain sizes and high ignition loss, thus indicating the important role of active surfaces and organic substances for heavy metal adsorption. In comparison with pre-industrial sediments of similar geochemical composition, the contents of Zn, Pb and Cu are elevated because of anthropogenic input.

Vorwort

Im Rahmen der Ökosystemstudie Altenwörth, initiiert von der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und gefördert vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, wurde versucht, die Auswirkungen der umfangreichen baulichen Maßnahmen im Zusammenhang mit der von 1973-1976 erfolgten Errichtung des Donaukraftwerkes Altenwörth auf den Strom selbst sowie auf das Biotop „Donauau“ zu erfassen (vgl. WEBER 1973). Der Hauptstrom wurde durch Dämme von der Au getrennt, die Strömungsgeschwindigkeit verlangsamt und die Wasserführung nivelliert. Seit Errichtung des Staus kommt es zur vermehrten Anlandung von Feinsediment, dessen Korngröße von Sand bei Krems über Silt bis zu starkem Tonanteil im Schleusenvorraum reicht (HERZIG 1987).

Das Sediment dient wichtigen Fischnährtieren, wie Oligochaeten (*Tubifex tubifex*, *Limnodrilus hoffmeisteri*), Chironomidenlarven u. a. als Nahrungsquelle, die den organischen Detritus verwerten (HERZIG et al. 1987). Es steht somit am Beginn einer aquatischen Nahrungskette. Mikrobielle Aktivitäten sowie die Durchströmung mit Porenwasser infolge der Atemtätigkeit der benthischen Organismen bestimmen Redoxpotential, Textur und Mineralogie mit (REAVES 1986).

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Projektes „Bindungsformen in Sedimenten“, in dessen Zusammenhang insbesondere die Ermittlung der Bindungsformen der Schwermetalle durch sequentielle Löseverfahren (SAGER, PUCSKO & BELOCKY 1990), aber auch die Ökologie des Nährstoffes Phosphat (SAGER & PUCSKO 1990) sowie die Schwermetallgehalte des Makrozoobenthos untersucht wurden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, Zusammenhänge zwischen der chemischen Elementanalyse und sedimentologischen sowie mineralogischen Parametern aufzuzeigen und Möglichkeiten der Vergleichbarkeit chemischer Analysen von Sedimentproben darzulegen.

Einleitung

Durch Verwitterung entstehen aus den primären Mineralen Tonminerale und amorphe Hydroxide. Verwitterung und Mineralneubildung werden unter anderem vom Redoxpotential beeinflusst. Die Verwitterung von Fe-Silikaten ist unter oxidischen Bedingungen viel langsamer als unter anoxischen, weil sich eine Schutzschicht aus Fe(III)-Verbindungen bildet (POSTMA & BROCKENHUUS-SCHRACK 1987). Hingegen wird Kalk in durchlüfteter Umgebung durch die CO₂-Produktion aus der aeroben Atmung gelöst. Umgekehrt kommt es im anaeroben Sediment zur Konservierung von Karbonat sowie häufig zur Fällung von Pyrit durch Sulfatreduktion (BERNER, 1978).

Organischer Detritus, Hydroxide und Tonminerale sind die Hauptträger von Spurenelementen und Nährstoffen, die für das Leben im Sediment von entscheidender Bedeutung sind. Die Metallbindung an Tonminerale ist im allgemeinen weniger stark als an die hydra-

tisierten Oxide von Fe und Mn (LUOMA & DAVIS 1983). Die Bindungskapazität des organischen Anteils ist schwer vorherzusagen, weil viele Stellen schon von Fe und Al besetzt sind. Auch Kalzit kann adsorptiv Stoffe binden, vor allem Phosphate und organische Verbindungen (MORSE 1986).

Insbesondere die kleinsten Teilchen sind häufig Aggregate, zusammengesetzt aus mineralischer und organischer Substanz. Da bereits der natürliche Gehalt der Spurenstoffe infolge der hohen Adsorptionskapazität verwitterter Oberflächenphasen stark von der Korngröße und den Hauptkomponenten abhängt, ist eine Aussage über anthropogene Belastungen nur bei gleicher Korngröße und ähnlicher Zusammensetzung sinnvoll (vgl. HELLMANN 1983).

Material und Methodik

Mit Hilfe eines Multicorers (HERZIG et al. 1987) wurden von Oktober 1986 bis Oktober 1987 in Abständen von etwa zwei Monaten Sedimentproben aus der Stromsohle des Stauraumes Altenwörth entnommen. Die Probennahme erfolgte jeweils an drei gleichbleibenden Lokalitäten, und zwar bei Stromkilometer 1980 (Schleusenvorraum), Stromkm. 1984 und Stromkm. 1994. Die gewonnene Kernlänge war abhängig von der Kornzusammensetzung des Sediments und betrug zwischen 10 cm (feinsandiges Material bei Stromkm. 1994) und 30 cm (Schlick im Schleusenvorraum).

Das Sediment zeigt deutliche Schichtung anhand von farblichen Schattierungen und hellbraun über graubraun bis dunkelbraun; tiefschwarze Partien können als Hinweis für reduzierende Bedingungen gelten. Auch Korngrößenmäßige Unterschiede in den einzelnen Lagen sind erkennbar. Generell ist, als Auswirkung der sich ändernden Transportkapazität, eine Zunahme der Korngröße von der Staumauer stromaufwärts festzustellen. Finden sich im Schleusenvorraum nur einige feinsandige Einschaltungen im tonigsiltigen Sediment, so bestehen die Proben bei Stromkm. 1994 fast ausschließlich aus feinsandigem Material. (Abb. 1). Stellenweise treten glimmerreiche Lagen auf. Während bei den im Schleusenvorraum genommenen Cores durchwegs ungestörte Sedimentation vorliegt, können bei Stromkm. 1994 auch erosive Zonen im Sediment beobachtet werden, die auf das Pendeln der Strömung zurückzuführen sind; obwohl auch für diesen Bereich, auf die ganze Stromsohle bezogen, Sedimentation stattfindet (Abb. 2).

Der Wassergehalt des Frischsediments beträgt 32-68 Gew.%, im Mittel 48%. Der pH-Wert liegt im Bereich 6,6-7,4 und sinkt mit zunehmender Sedimenttiefe geringfügig um 0,1-0,4 Einheiten. Die homogenisierten Proben wurden mit Donauwasser in 3 Kornfraktionen gesiebt: < 20 μm , 20-60 μm und 60-200 μm . Eine Homogenisation der Proben ist zulässig, da sich die Elementgehalte mit der Sedimenttiefe nicht ändern (COLLEY 1988).

Von den Gesamtproben und den einzelnen Fraktionen wurde die mineralogische Zusammensetzung mit RDA bestimmt, wobei die Schichtsilikate (Tonminerale und Glimmer) nicht weiter unterschieden wurden. Die Bestimmung des Glühverlustes, als Maß für die organische Substanz, erfolgte bei 420°C/2h, da unter diesen Bedingungen, wie aus DTA-Aufnahmen zu entnehmen ist, Tonminerale und Karbonate nicht angegriffen werden. Die Kornsummenkurven wurden bis zu einer Korngröße von 20 μm durch Naßsiebung, darunter mittels Sedigraph bestimmt. Die Bestimmung der Elementgehalte erfolgte bei Pb, Zn und As mittels AAS; P wurde photometrisch, alle anderen Elemente wurden am ICP bestimmt.

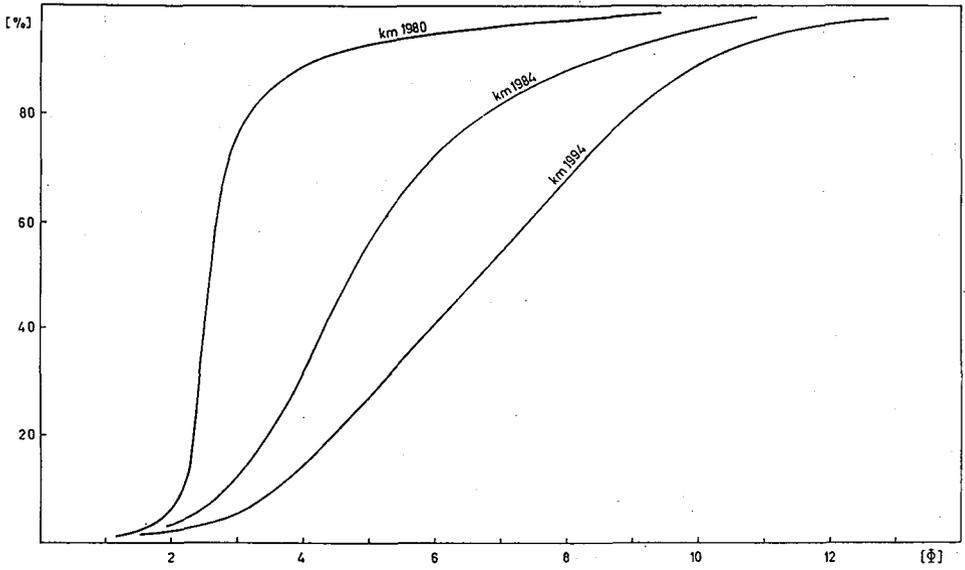


Abb. 1: Gemittelte Kornsummenkurven der Sedimente an den Probenahmeorten im Donau-stauraum Altenwörth.

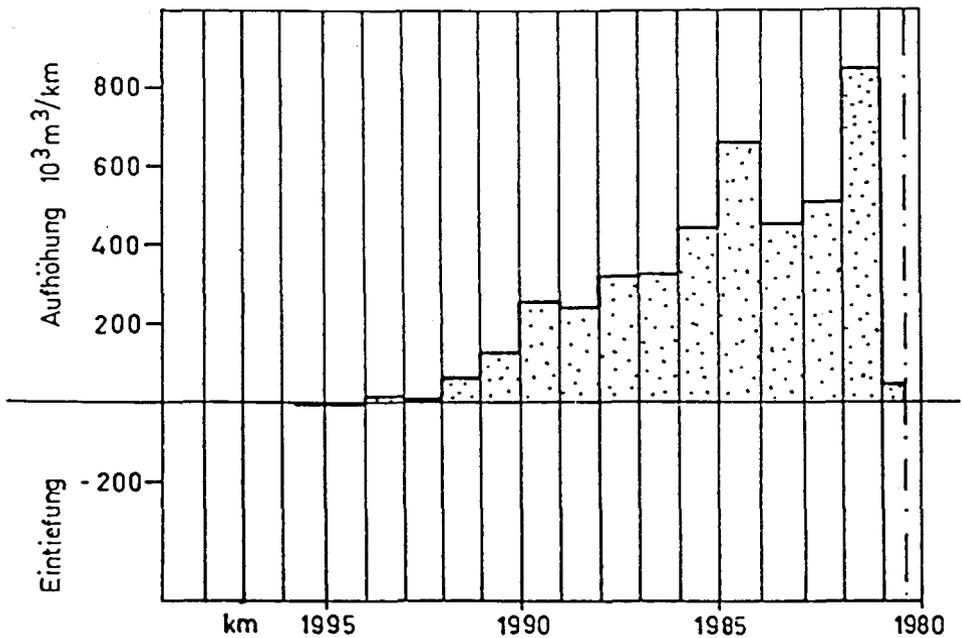


Abb. 2: Stromsohlenänderung oberhalb Kraftwerk Altenwörth (Daten: Wasserstraßendi- rektion).

Die mineralogische Zusammensetzung

Betrachtet man die Gesamtprobe, so ist von der Staumauer stromaufwärts eine Zunahme des Quarzgehaltes von 20% auf 30%, sowie eine leichte Abnahme des Kalzitgehaltes sowie des Glühverlustes festzustellen (Abb. 3). Unter den Glimmern tritt fast ausschließlich Hellglimmer auf; Illit bildet den Hauptanteil der Tonminerale (AUGUSTIN-GYURITS & KRALIK 1986).

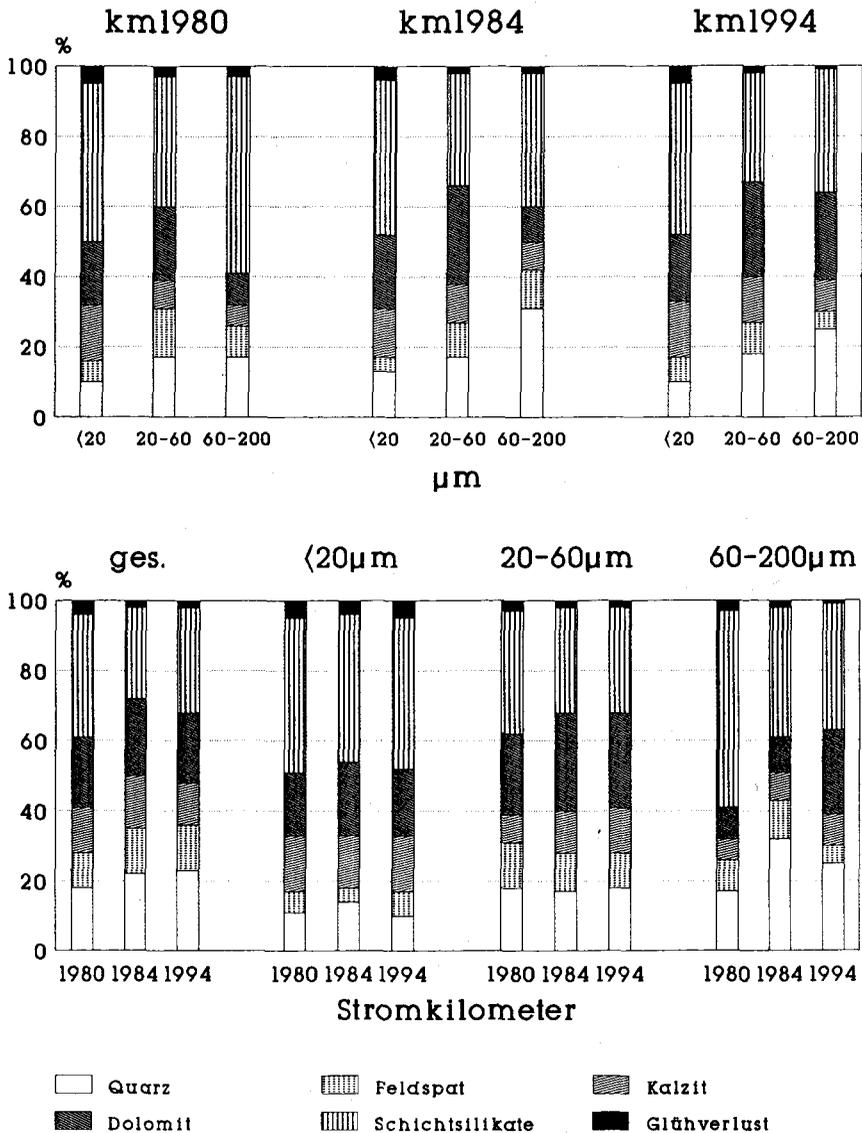


Abb. 3: Mineralogische Zusammensetzung der Sedimente aus dem Donaustauraum Altenwörth, aufgeschlüsselt nach Probenahmeorten und Kornfraktionen.

Bemerkenswert ist, daß die Fraktion $< 20 \mu$, die mengenmäßig bei den einzelnen Probenahmepunkten zwischen 10% und 60% schwankt, mineralogisch äußerst einheitlich zusammengesetzt ist (Tab. 1). Die Fraktionen $20-60 \mu$ und $60-200 \mu$ zeigen eine größere Schwankungsbreite der mineralogischen Zusammensetzung.

Quarz	12%
Feldspat	6%
Kalzit	15%
Dolomit	19%
Schichtsilikate	44%
Glühverlust	4%

Tab. 1: Durchschnittliche mineralogische Zusammensetzung der Kornfraktion $< 20 \mu$, Donaustauraum Altenwörth.

Betrachtet man die mineralogische Zusammensetzung der einzelnen Kornfraktionen an den verschiedenen Probenahmepunkten, so ist, von fein nach grob, im allgemeinen eine deutliche Zunahme des Gehaltes an Quarz, sowie eine deutliche Abnahme des Kalzitgehaltes und des Glühverlustes festzustellen (Abb. 3).

Die bestimmenden Faktoren für die mineralogische Zusammensetzung der Fraktion $< 20 \mu$ sind die Gehalte an Karbonaten einerseits und Schichtsilikaten andererseits; der Gehalt an Raumsilikaten (Quarz+Feldspat) bleibt annähernd konstant. Im Gegensatz dazu wird die Zusammensetzung der Fraktion $60-200 \mu$ durch die Gehalte an Quarz einerseits und Schichtsilikaten andererseits bestimmt, der Karbonatgehalt bleibt gering. Auf die Zusammensetzung der Fraktion $20-60 \mu$ haben alle 3 Faktoren, nämlich Raumsilikate, Schichtsilikate und Karbonate, annähernd gleichen Einfluß (Abb. 4, Tab. 2).

Fraktion	Raumsilikate	Schichtsil.	Karbonat
$< 20 \mu$	13-22%	30-60%	30-50%
$20-60 \mu$	18-35%	18-45%	24-55%
$60-200 \mu$	15-55%	30-80%	10-20%
gesamt	15-60%	10-60%	15-40%

Tab. 2: Schwankungsbreite der mineralogische Zusammensetzung des Gesamtsediments und der einzelnen Kornfraktionen, Donaustauraum Altenwörth.

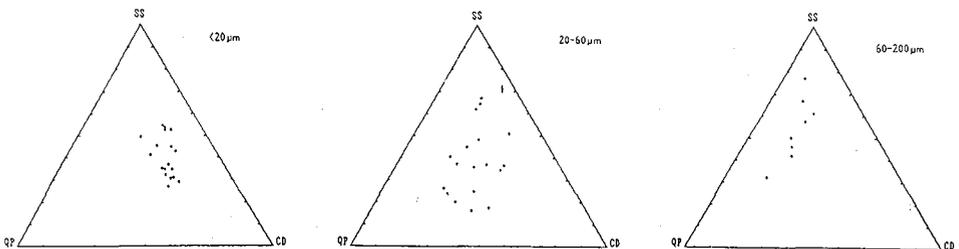


Abb. 4: Variation der mineralogischen Zusammensetzung in den unterschiedlichen Kornfraktionen, Donaustauraum Altenwörth. (QP=Quarz+Plagioklas, CD=Calcit+Dolomit, SS=Schichtsilikate).

Die Korngrößenverteilung

Wird die Zusammensetzung von der Korngröße dominiert, befindet man sich in einer Zone der chemischen Verwitterung, da die kleinen Körner infolge der größeren spezifischen Oberfläche relativ leichter verwittern als die großen. Tritt dieselbe Zusammensetzung jedoch in verschiedenen Korngrößen auf, so läßt diese auf lokalen mechanischen Eintrag schließen (WHETTEN 1966).

Sämtliche Gesamtgehalte des ungesiebten Sediments, ausgenommen Na, Ca, Sr und Ba, korrelieren stark positiv ($R > 0,8$) sowohl untereinander, als auch mit dem Mean der Kornsummenkurven, ausgedrückt in Φ -Einheiten (Tab. 3).

		<20 μm	20-60 μm	60-200 μm	ges
Al	%	7.17	6.16	6.22	6.21
Ca	%	8.21	7.00	5.14	6.37
Fe	%	3.44	2.01	1.55	2.13
K	%	2.33	1.86	2.00	2.06
Mg	%	3.58	2.97	2.46	2.67
Ti	%	0.357	0.283	0.217	0.298
PO ₄	$\mu\text{g/g}$	3787	3244	1928	2648
Mn		874	623	569	663
Ba		476	401	427	452
As	$\mu\text{g/g}$	17.1	7.7	4.3	8.1
Co		30.3	21.1	17.8	20.4
Cr		113	73	65	83
Cu		65	32	23	35
Ni		63	45	46	51
Pb		115	43	25	52
Zn		354	159	126	191

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung des Gesamtsediments und der einzelnen Kornfraktionen, Donaustauraum Altenwörth

Die Berechnung der granulometrischen Parameter erfolgte nach FOLK 1966. In den Sedimenten des Stauraumes Altenwörth ist eine \pm lineare Abhängigkeit des Mean von der Standardabweichung festzustellen (Abb. 5). Proben mit einem Mean um 2Φ weisen die beste Sortierung auf, während die Standardabweichung bei Sedimenten mit einem Mean von $6-7\Phi$ am größten ist. Andere Autoren (SLY 1978) fanden ebenfalls die besten Sortierungen bei Korngrößen um $2-2,5\Phi$. Dies steht auch in Übereinstimmung mit der von HJULLSTRÖM 1939 gefundenen Beziehung zwischen sedimentierbarer Korngröße und Strömungsgeschwindigkeit, wobei das Material bei Korngrößen um $2,5\Phi$ am leichtesten erodiert wird. Eine Verbesserung der Sortierung bei einem Mean von über $4,5\Phi$ (SLY 1977) kann in Altenwörth nicht festgestellt werden.

Trägt man die Skewness, als Maß für die Symmetrie der Kornsummenkurve, gegen den Mean auf (Abb. 6), so zeigt sich, daß Proben mit einem Mean bei $4,5\Phi$ eine maximale Schiefe aufweisen. Sowohl bei größeren als auch bei feineren Sedimenten nimmt die Symmetrie wieder zu. Eine mögliche Erklärung wäre, daß bei der Sedimentation naturgemäß zuerst die größeren Teilchen absinken, dann bei der sich im Stauraum kontinuierlich verlangsamen Strömungsgeschwindigkeit zunehmend die feineren, wodurch es zu einer Verstärkung der Asymmetrie kommt. An der Staumauer wird schließlich eine Strömungs-

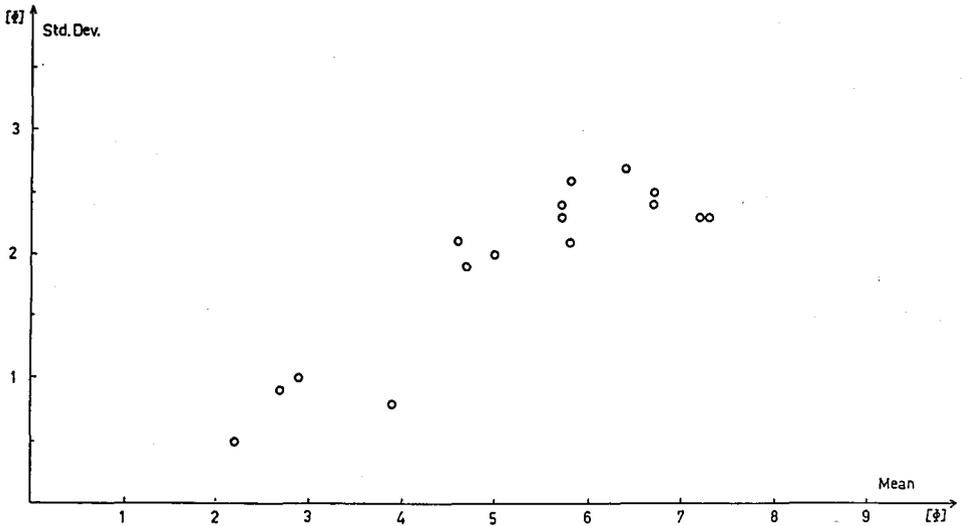


Abb. 5: Beziehung zwischen Mean und Standardabweichung der Sedimente, Donaustauraum Altenwörth.

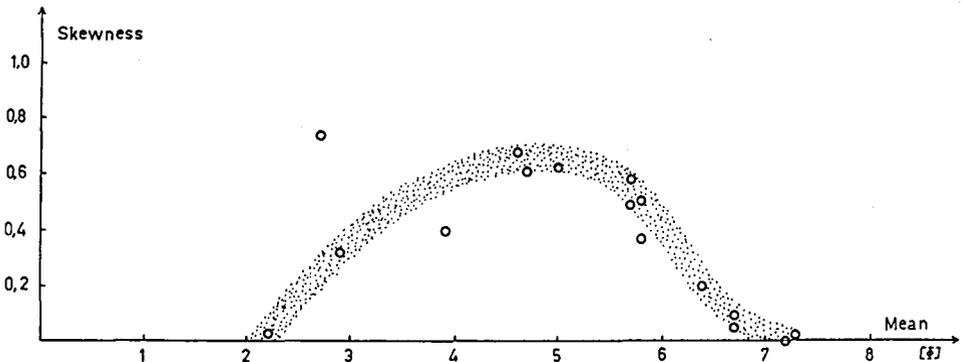


Abb. 6: Beziehung zwischen Mean und Skewness der Sedimente, Donaustauraum Altenwörth.

geschwindigkeit erreicht, bei der ein gewisser Anteil der feinsten Korngrößen in Schwebelagung bleibt; es werden also zunehmend relativ größere Teilchen sedimentiert, die Schiefe nimmt wiederum ab und kann auch leicht negative Werte einnehmen.

Die chemische Zusammensetzung

Gleiche Kornfraktionen unterschiedlicher Sedimente unterscheiden sich in chemischer Hinsicht kaum nach dem Probenahmeort (Tab. 2). Unterschiede im Gesamtsediment ergeben sich ausschließlich aus der verschiedenen Größenverteilung der Sedimentpartikel an den einzelnen Stellen. Nur Cu in der Feinfraktion liegt bei der Stauwurzel etwa höher als bei der Staumauer (69 ± 2 bzw. $60 \pm 3 \mu\text{g/g}$). Bei den meisten untersuchten Elementen,

sowie auch bei der Mineralzusammensetzung, ist ein jahreszeitlicher Zyklus nicht feststellbar. Die Standardabweichungen der Analysendaten etlicher Elemente bewegt sich, mit sämtlichen Werten einer Kornfraktion, unter 20 Prozent relativ.

Nur bei Cr, Cu, Pb und Zn werden Schwankungen von 30 Prozent deutlich überschritten. Hier treten auch vereinzelt Spitzen auf, die unter Umständen auf temporären anthropogenen Eintrag zurückzuführen sind.

Das Problem der Korngrößenabhängigkeit der Elementgehalte

Ein oft diskutiertes Problem ist die Vergleichbarkeit von Sedimentproben unterschiedlicher Herkunft bezüglich ihres Schwermetallgehaltes. Als eine Möglichkeit wird die Siebung in verschiedene Korngrößen in Betracht gezogen, wobei manche Autoren die Fraktion $> 2\mu\text{m}$ heranziehen, andere wieder bevorzugen $> 20\mu\text{m}$ oder $> 60\mu\text{m}$. Der Vorteil dieser feinen Fraktionen besteht einerseits darin, daß die mineralogische Zusammensetzung relativ einheitlich ist sowie andererseits in relativ hohen Schwermetallgehalten, was die Analytik erleichtert. Außerdem sind die feinsten Fraktionen wegen ihrer großen spezifischen Oberfläche am stärksten durch Adsorption aus der Wasserphase beeinflusst, was für das Aufspüren lokaler Emittenten gelöster Stoffe bedeutsam ist. Als Gegenargument für die Überbewertung der Feinfraktionen kann erstens angeführt werden, daß diese Fraktionen in natürlichen Sedimentproben völlig unterschiedliche Mengenanteile vom Gesamtsediment ausmachen (in Altenwörth bei der Fraktion $> 20\mu\text{m}$ zwischen fünf Prozent und 60 Prozent), die so erhaltenen Werte also keinesfalls für das Gesamtsediment repräsentativ sind. Zweitens ist im Stauraum Altenwörth zu beobachten, daß in Sedimentproben mit

		<20 μm	20-60 μm	60-200 μm	ges
Co	km 1980	27	22	20	25
	km 1984	27	21	19	22
	km 1994	26	21	17	20
Cr	km 1980	121	84	76	106
	km 1984	111	66	66	80
	km 1994	123	72	48	65
Cu	km 1980	59	39	29	48
	km 1984	61	37	25	37
	km 1994		48	23	33
Ni	km 1980	62	49	51	55
	km 1984	65	45	49	55
	km 1994	62	48	37	45
Pb	km 1980	107	41	25	66
	km 1984	109	36	25	45
	km 1994	135	45	24	45
Zn	km 1980	339	187	140	239
	km 1984	308	129	121	154
	km 1994	447	153	103	171

Tab. 4: Abhängigkeit der Schwermetallgehalte vom Probennahmeort (in $\mu\text{g/g}$).

sehr geringen Mengenanteilen der Fraktion $> 20\mu\text{m}$ in dieser Fraktion die Schwermetallgehalte zum Teil überdurchschnittlich hoch sind, was wiederum zu einer Verzerrung des Bildes führt. Aus dem Vergleich von Gesamtproben kann daher zwar die Gesamtmenge an deponierten Spurenelementen, nicht aber schlüssig das Ausmaß einer Anreicherung gegenüber geogenen Gehalten abgeschätzt werden.

Der vermutete starke Einfluß der Korngrößenverteilung auf die Elementgehalte konnte durch eine Regressionsanalyse mit dem Mean der Korngrößenverteilung (in ϕ -Einheiten) als unabhängige und dem Elementgehalt als abhängige Variable bei nahezu allen Elementen bestätigt werden (vergl. Tab. 5). Nur bei Na ist keine Abhängigkeit feststellbar, bei Ca, Sr und Ba ist die Beziehung relativ schwach, bei allen anderen Elementen jedoch sehr stark ausgebildet. Die Bedingung für die Elimination des Einflusses der Korngrößenverteilung auf den Elementgehalt ist die Minimierung der Korrelation zwischen Mean und Elementgehalt, was einer horizontal verlaufenden Regressionsgeraden entspricht. Die Horizontierung der Regressionsgeraden erfolgt durch Subtraktion des korngrößenabhängigen Anteils des Elementgehaltes, erhalten durch die Multiplikation des jeweiligen Mean mit der Steigung der Regressionsgeraden (=Korrekturfaktor $K_{1\text{El}}$).

Element	Korrelationskoeff.	Korrekturfaktoren	
		$K_{1\text{El}}$	$K_{2\text{El}}$
Al	0,841	6292	25640
Ba	0,751	(39,37)	200,7
Ca	0,533	---	---
Co	0,890	2,193	9,873
Cr	0,810	15,26	2,606
Cu	0,947	8,111	-6,691
Fe	0,929	4055	7811
K	0,831	2279	6355
Mg	0,815	1758	16050
Mn	0,925	68,46	276,5
Na	-0,09	---	---
Ni	0,830	4,911	23,13
P	0,836	411,7	369,5
Pb	0,870	11,59	-7,121
Sr	0,621	(9,974)	(142,9)
Ti	0,831	304,1	996,8
Zn	0,826	43,3	-35,58

Tab. 5: Korrelationskoeffizienten und Korrekturfaktoren zur Berechnung des korngrößenneutralen Elementgehaltes, Donaustauraum Altenwörth.

Der korngrößenneutrale Elementgehalt der Probe i bezüglich des Elements El berechnet sich also folgendermaßen:

$$\text{Korngrößenneutraler Elementgehalt}_i = \text{Elementgehalt}_i - \text{Mean}_i \cdot [] \times K_{1\text{El}} (-K_{2\text{El}})$$

Der zweite Korrekturfaktor $K_{2\text{El}}$ ist optional und reduziert den Mittelwert der Verteilung auf 0. Alle Proben mit reduzierten korngrößenneutralen Elementgehalten > 0 sind als relativ angereichert, solche mit reduzierten korngrößenneutralen Elementgehalten < 0 als relativ abgereichert zu betrachten. Im Prinzip entspricht diese Vorgangsweise der Bildung der Residuen der Regression (vgl. Abb. 7).

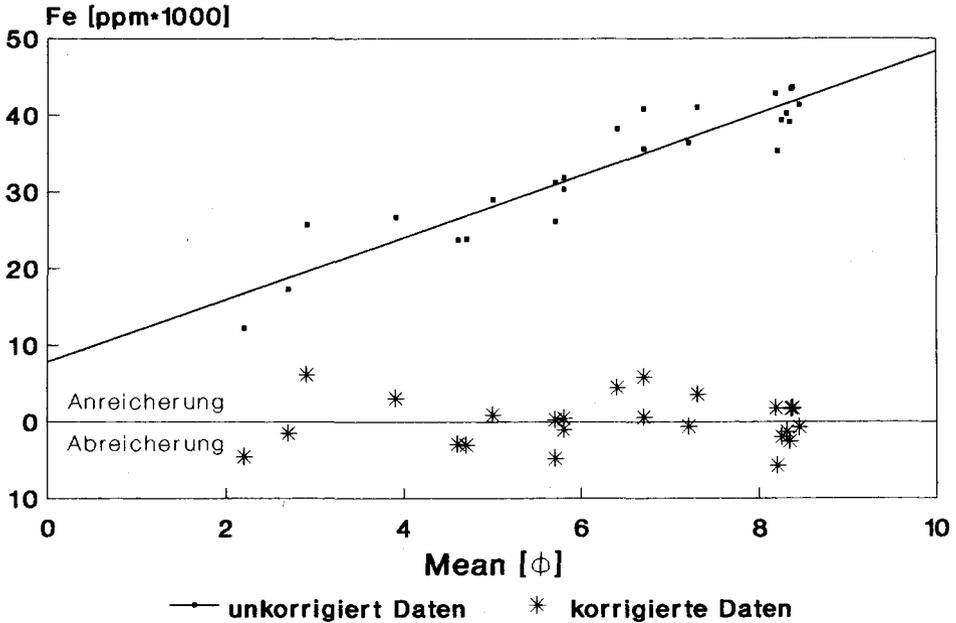


Abb. 7: Beispiel für die Bestimmung des korngroßenneutralen Elementgehaltes durch Elimination des Einflusses des Mean unter Verwendung der Korrekturfaktoren aus Tab. 5 am Element Fe.

Die Bedeutung der Elimination des Korngroßeneffektes zeigt sich, wenn man die Beziehungen zwischen den Elementen mittels Faktorenanalyse vor und nach Beseitigung des korngroßenabhängigen Anteils betrachtet (Tab. 6). Bei Verwendung der ursprünglichen, unkorrigierten Daten werden 91,5 Prozent der Gesamtvarianz des Datensatzes durch die ersten drei Faktoren erklärt, davon fallen auf den ersten Faktor bereits 76,8 Prozent. Betrachtet man die einzelnen Faktoren, so zeigt sich eine extrem starke Ladung aller Elemente außer Na bezüglich des ersten Faktors. Dies bedeutet nun keineswegs eine starke Beziehung aller dieser Elemente zueinander, sondern ist ganz einfach Ausdruck der Abhängigkeit all dieser Elemente von einem gemeinsamen Parameter, nämlich dem Mean der Korngroßenverteilung. Nur das vom Mean unabhängige Na hat als einziges Element eine starke Ladung am zweiten Faktor, das vom Mean schwächer abhängige Ca eine zusätzliche Ladung am dritten Faktor.

Ein wesentlich anderes und geochemisch differenzierteres Bild ergibt die Faktorenanalyse der korngroßenneutralen Elementgehalte. Die ersten vier Faktoren erklären 84,4 Prozent der Varianz des Datensatzes, auf den ersten Faktor fallen 55,5 Prozent. Der erste Faktor hat die höchsten Ladungen bei Ba, Al, K, Sr, Ti, Na, Mg und Fe sowie in geringerer Stärke Cr und Cu und läßt sich als Faktor der primären silikatischen Minerale interpretieren. Der zweite Faktor hat hohe Ladungen ausschließlich bei Zn und Pb, den Schwermetallen mit dem stärksten anthropogenen Eintrag. Der dritte Faktor enthält Co und Ni als geogene Schwermetalle. Beim vierten Faktor finden sich einerseits Mn mit stark positiver Ladung sowie P mit negativer Ladung. Die Elemente Ca, Cr, Cu und P zeigen ein relativ uncharak-

teristisches Verhalten. Dies dürfte bei Ca auf den unterschiedlichen Anteil an neugebildetem biogenem Kalzit zurückzuführen sein, der ja vor allem von Faktoren wie Temperatur, Sauerstoffgehalt, Strömungsverhältnissen und Nährstoffangebot abhängig ist.

Element	ursprüngliche Daten			korrigierte Daten				
	Faktor	1	2	3	1	2	3	4
Al		0,967	0,169	-0,115	0,912	0,018	0,353	-0,065
Ba		0,937	0,306	0,012	0,945	0,137	0,209	0,050
Ca		0,784	0,108	0,548	0,586	0,587	0,134	0,314
Co		0,741	-0,039	-0,225	0,565	0,030	0,735	0,133
Cr		0,960	-0,012	0,225	0,704	0,667	0,085	-0,053
Cu		0,961	-0,198	-0,115	0,617	0,362	0,534	0,099
Fe		0,969	-0,120	-0,100	0,764	0,237	0,341	0,290
K		0,940	0,242	0,070	0,907	0,179	0,135	0,054
Mg		0,961	0,145	0,049	0,815	0,240	0,372	0,056
Mn		0,842	-0,356	-0,175	0,064	0,019	0,140	0,848
Na		0,272	0,897	-0,222	0,838	-0,175	0,242	-0,242
Ni		0,804	-0,356	-0,175	0,126	0,075	0,950	-0,035
P		0,848	-0,250	-0,139	0,195	0,451	0,268	-0,613
Pb		0,831	-0,442	0,093	-0,135	0,864	-0,022	-0,043
Sr		0,885	0,368	0,247	0,882	0,372	0,194	0,046
Ti		0,873	0,188	-0,181	0,857	0,372	0,194	0,046
Zn		0,880	-0,326	0,169	0,163	0,912	0,134	-0,109

Tab. 6: Faktorenanalysen der ursprünglichen Daten und der auf den Korngrößenneutralen Elementgehalt korrigierten Daten.

Beziehungen zwischen Elementgehalt und Mineralogie

Da den Mineralen, die das Donausediment aufbauen, nicht eindeutig eine Haupt- bzw. eine Spurenkomponeute zugeordnet werden kann, gibt es naturgemäß wenige Beziehungen zwischen den Mineralgehalten und der chemischen Zusammensetzung.

Die organische Substanz, bestimmt durch den Glühverlust, weist die meisten Korrelationen zu chemischen Daten auf. Positive Korrelationen bestehen mit dem Gesamtstickstoff, sowie mit Co, Cu, Pb und Zn, nicht jedoch mit Ni, As, Mn und den Hauptelementen.

Vergleich mit Daten aus anderen Gebieten

Obwohl die Anreicherung im Sediment nicht nur vom Ausmaß des Eintrags in die Wasserphase, sondern auch vom Schwebstoffgehalt, den pH- und Redoxverhältnissen, sowie dem Anteil an organischer Substanz, Tonmineralien und Feinsediment abhängt, dient der Vergleich mit Literaturdaten dazu, das vorliegende Stauraumsediment an Hand der Zusammensetzung aus den Hauptelementen bzw. Hauptmineralien geochemisch einzuordnen, um die Gehalte an Spurenelementen und Nährstoffen besser qualifizieren zu können als durch Vergleiche mit dem globalen geochemischen Durchschnitt. Leider fehlen bei vielen Daten zusätzliche Angaben über Mineralbestand, Korngrößenverteilung, organischer Kohlenstoff etc., die alle für den Transport und die Aufnahme von Spuren aus der Wasserphase von Bedeutung sind. Der Eintrag antropogener Schadstoffe wirkt sich in einem Fluß mit hoher Schwebstofffracht, niedriger Fließgeschwindigkeit und feinem Sediment auf einer viel kleineren Fläche aus als z. B. bei klarem Wasser auf Kiesgrund. Aus der starken Abhän-

	Tongestein (TUREKIAN)	Skagerrak vor 1860 (MÜLLER)	Altenwörth (1985) (KRALIK & SAGER)	Altenwörth (1987 <20 µm) (diese Arbeit)
Cr	90	86	160	114
Co	19	20	-	27
Ni	68	55	104	63
Cu	45	24	68	63
Zn	95	137	464	341
Pb	20	65	181	114

Tab.7: Vergleich Schwermetallanalysen an Sedimenten <2µm (in µg/g).

	Rhein (DISSANAYAKE)	Nordsee (MÜLLER)	Lago di Varese (PROVINI)	Altenwörth (diese Arbeit)
Na %		0.53		1.11
K %		1.76		1.97
Ca %		2.0		6.84
Ba		280		439
Fe %		3.57		3.06
Mn		635		644
Cr	77	104	34	77
Co		12		22
Ni	33	38		50
Cu	21	43	37	38
Zn	93	177	123	180
Pb	31		43	50
N %			0.24	
P			600	850

Tab.8: Vergleich der Elementgehalte mit Gesamtproben vorindustrieller Sedimente (in µg/g)

gigkeit der Zusammensetzung des Donausediments von der Korngröße folgt, daß nur Proben gleicher Korngröße miteinander sinnvoll verglichen werden können (Tab. 4-5).

Nach oben ist die Skala der möglichen Anreicherungen an Schwermetallen ziemlich offen und kann bis in die Prozente gehen (Cu im oberitalienischen Lago di Orta [PROVINI et al. 1986], Zn im Hafenschlick von Hamburg oder Rotterdam etc. [FÖRSTNER & CALMANO 1982]). Viel schwieriger zu beantworten ist die Frage nach dem natürlichen Gehalt, also jenem, der vor der menschlichen Besiedlung, oder zumindestens vor der industriellen Entwicklung, dem Einsetzen großflächiger antropogener Emissionen, vorhanden war.

Da Angaben über die Korngröße fehlen, werden die aus dem Gesamtsediment gewonnenen Werte herangezogen.

Der Rhein enthält im Vergleich etwa ähnliche Gehalte an Fe, Ti und Mn wie die Donau, jedoch weniger Ca und mehr Ba. Gegenüber dem mittelalterlichen Rheinsediment haben wir in Altenwörth eine Erhöhung von Cu und Zn auf das Doppelte und bei Pb auf das Ein- einhalbfache, während Cr und Ni konstant blieben. Heute ist der Rhein hingegen mit Cr, Ni, Cu, Zn, Cd und Pb bis zur zehnfachen ursprünglichen Menge verschmutzt (DISSANAYAKE et al. 1983).

Das Donausediment liegt auch mit seinen Spuren und dem Fe-Gehalt, mit Ausnahme des Mn, auf dem Niveau eines von 1820 datierten Sediments aus dem Skagerrak (MÜLLER & IRION 1984). Ähnlichkeiten findet man auch mit dem vorindustriellen Sediment aus dem

Lago di Varese im Hinblick auf Nährstoffe und Spuren, ausgenommen Cr, wobei aber die Hauptelemente nicht angegeben sind (PROVINI et al. 1986). Der Nordseedurchschnitt hat gegenüber der Donau weniger Na, Ca, Sr und Ba, ist aber sonst der Donau sehr ähnlich.

Die Sedimente des Nils im Ässuanstausee haben vergleichbare Gehalte an Na, Ca, Mg, Ba, La, Al, jedoch wesentlich mehr Ti und Fe. Co, Ni, Zn und Cu sind niedriger als in der Donau, das Cr jedoch um etliches höher (SHERIEF, AWADALLAH & GRASS 1981).

Ein Vergleich mit anderen Daten aus dem Gesamtverlauf der Donau zeigt, daß die Spurenelementgehalte im beobachteten Abschnitt verhältnismäßig niedrig sind. Die 1971 in der deutschen Donau gefundenen Werte werden im österreichischen Abschnitt nicht erreicht (BANAT, FÖRSTNER & MÜLLER 1972). In Aschach sind Ni und Cr etwas höher als in Altenwörth, die übrigen Werte sind vergleichbar. Der Einfluß Wiens äußert sich im Anstieg von Pb und Zn (KRALIK & SAGER 1986). Die höheren Werte von Pb, Zn, Cd, Cu und Cr am Eisernen Tor könnten durch den Eintrag von Belgrad und Umgebung, aber auch durch den möglicherweise höheren Feinanteil in diesem Gebiet begründet ein, zumal sie so wie unsere Fraktion $< 20 \mu\text{m}$ liegen (PETROVIC & SCHLEICHERT 1981).

Der häufig als „Normalwert“ herangezogene Tongesteinstandard (TUREKIAN & WEDE-POHL 1961) bezieht sich auf die Fraktion $< 2 \mu\text{m}$. Im Vergleich dazu zeigt das Sediment von Altenwörth bei den meisten Schwermetallen, speziell bei Pb und Zn, sogar in den größeren Fraktionen deutlich erhöhte Gehalte.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen des vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung geförderten Projekts „Bindungsformen in Sedimenten“, wofür aufrichtigst gedankt wird.

Die Autoren danken Dr. R. PUCSKO für die praktische Mitwirkung an den Versuchen, Dr. P. DOLEZEL für ICP-Analysen, Dr. K. AUGUSTIN-GYURITS für RDA-Aufnahmen, sowie Herrn Prof. Dr. E. SCHROLL für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Besonderer Dank gilt Doz. Dr. HERZIG und seiner Arbeitsgruppe für die kostenlose Überlassung der Sedimentproben.

Literaturverzeichnis

- AUGUSTIN-GYURITS, K. & KRALIK, M. (1986): Untersuchungen der rezenten Donausedimente im Stauraum des Donaukraftwerks Aschach. — Bericht der BVFA-Arsenal, Wien 1986.
- BANAT, K., FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1972): Schwermetalle von Donau, Rhein, Ems, Weser und Elbe im Bereich der BRD. — Naturwiss., **59**, 525-528, 1972.
- BERNER, R. A. (1978): Rate Control of Mineral Dissolution under Earth Surface Conditions. — Am. J. Sci., **278**, 1235-1252, 1978.
- COLLEY, R. (1988): Heavy Metal Distribution in the Altenwörth Reservoir. — Acta hydrochim. hydrobiol., 1988, in Druck.
- DISSANAYAKE, C. B., TOBSCHALL, H. J., PALME, H., RAST, U. & SPETTEL, B. (1983): The Abundance of some Major and Trace Elements in Highly Polluted Sediments from the Rhine River near Mainz, West Germany. — Sci. Tot. Environm., **29**, 243-260, 1983.
- FOLK, R. L. (1966): A Review of grain-size parameters. — Sedimentology, **6**, 73-93, 1966.
- FÖRSTNER, U. & CALMANO, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Baggerschlämmen. — Vom Wasser, **59**, 83-92, 1982.
- HELLMANN, H. (1983): Korngrößenverteilung und organische Spurenstoffe in Gewässersedimenten und Böden. — Fresenius Z. Anal. Chem., **316**, 286-289, 1983.

- HERZIG, A. (1987): Donaustau Altenwörth — Zur Limnologie eines stauregulierten Flusses. — Wasser und Abwasser, **31**, 1987.
- HERZIG, A., BRETSCCHKO, G., GAVIRIA, E. A., STIPANITS, B. & ZOUFAL, W. (1987): Quantitative Zoonbenthosbestimmung im Stauraum Altenwörth. — 26. Arbeitstagung der IAD, Passau 1987.
- KRALIK, M. & SAGER, M. (1986): Schwermetalle in Donau- und Donaukanalsedimenten in und östlich von Wien. — Österr. Wasserwirtschaft, **38**, 8-14, 1986.
- KRALIK, M., SAGER, M. (1986): Umweltindikator „Schwermetalle“: Gesamtgehalte und Mobilität in österreichischen Donausedimenten. — Mitt. österr. geol. Ges., **79**, 77-90, 1986.
- LUOMA, S. N. & DAVIS, J. A. (1983): Requirements for Modelling Trace Metal Partitioning in Oxidized Estuarine Sediments. — Mar. Chem., **12**, 159-181, 1983.
- MORSE, J. W.: The Surface Chemistry of CaCO₃-Minerals in Natural Waters: an Overview. Mar. Chem. **20**, 91-112, 1986
- MÜLLER, G. & IRION, G. (1983): Chronology of Heavy Metal Contamination in Sediments from the Skagerrak (North Sea). — Mitt. geol. paläontol. Inst. Univ. Hamburg, **56**, 413-421, 1984.
- PETROVIC, G. & SCHLEICHERT, U. (1981): Die Schwermetallbelastung von Sedimenten der Donau. — Arch. Hydrobiol. Suppl., **52**, 323-331, 1981.
- POSTMA, D. & BROCKENHUUS-SCHACK B. S. (1987): Diagenesis of Fe in Proglacial Sand Deposits of Late and Post-Weichsellian Age. — J. Sed. Petrol., **57**, 1040-1053, 1987.
- PROVINI, A., PREMAZZI, G., GALASSI, S. & GAGGINO, G. F.: pers. commun. 1986.
- REAVES, C. R. (1986): Organic Matter Metabolizability and CaCO₃ Dissolution in Nearshore Marine Muds. — J. Sed. Petrol., **56**, 486-494, 1986.
- SAGER, M., PUCSKO, R. & BELOCKY, R. (1990): Evaluation of the Speciation of Inorganic Constituents in Sediments of the Reservoir at Altenwörth of the River Danube. — Arch. Hydrobiol. Suppl., **84**, 37-72.
- SAGER, M. & PUCSKO, R. (1990): Speciation of Phosphorus in the Altenwörth Reservoir of the River Danube. — Arch. Hydrobiol. Suppl., **84**, 21-36.
- SHERIEF, M. K., AWADALLAH, R. M. & GRASS, F. (1981): Traced Elements in Sediment Samples of the Aswan High Dam Lake. — Chem. Erde, **40**, 178-194, 1981.
- SLY, P. G. (1978): Sedimentary Processes in Lakes. — [In:] LERMAN, A. [ed.]: Lakes — Chemistry, Geology, Physics, 65-90, Springer, New York 1978.
- TUREKIAN, K. K. & WEDEPOHL, K. H. (1961): Distribution of Elements in some Major Units of the Earth's crust. — Bull. geol. Soc. Amer., **72**, 175-192, 1961.
- WEBER, E. (1973): Auswirkungen der Stauhaltungen und sonstiger technischer Eingriffe auf den Gewässerhaushalt. — Arch. Hydrobiol., Suppl., **44**, 184-198, 1973.
- WHETTEN, J. T. (1966): Sediments from the Lower Columbia River and Origin of Graywacke. — Science, **152**, 1057-1058, 1966.

Bei der Schriftleitung eingelangt am 26. Juli 1990