

**Akkumulation und Transport des durch Goldwaschaktivitäten eingebrachten
Quecksilbers in Flüssen des Quadrilátero Ferrífero,
Minas Gerais, Brasilien**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Jane Zeferino
aus São Paulo/Brasilien
1997

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 1.12.1997

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. D. Kölzow

Erstberichterstatter: Professor Dr. H. J. Tobschall

Zweitberichterstatter: Professor Dr. R. Roßner

Für Antonio, Maria und José

Wer uns den Lebensraum zerstört und die Bäume nimmt,
nimmt uns alles !

Wir sind mit den Bäumen direkt verbunden.

Sie geben Leben.

Sie tragen uns.

Fluß, Wald und Himmel sind nicht leer !

(Iracema, Indianerin aus dem Volk der Kaingang,
Amazonien, Brasilien)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Verzeichnis der Abbildungen	VIII
Verzeichnis der Tabellen	XI
Zusammenfassung	XIII
Abstract	XV
Resumo	XVII
1. Einführung	1
1.1- Problematik der Goldgewinnung in Brasilien	1
1.1.1- Goldabbaumethoden der <i>Garimpeiros</i>	3
1.2- Fragestellung und Zielsetzung	5
1.3- Lage des Arbeitsgebietes	6
1.4- Regionale Geologie	7
1.5- Klima und Vegetation	12
1.6- Geomorphologie	13
2. Biogeochemie von Hg	16
2.1- Allgemeines	16
2.1.1- Physikalische und chemische Eigenschaften von Hg	16
2.1.2- Natürliche und anthropogene Emissionen von Hg	18
2.2- Hg in Wasser-Sediment- Systemen	21
2.2.1- Speziation	21
2.2.2- Bindung von Hg an Sedimente	25
2.2.2.1- Organisches Material	26
2.2.2.2- Tonminerale und Korngrößen	27
2.2.2.3- Fe-, Mn- und Al-Oxide und Hydroxide	28
2.2.2.4- Sulfide	29
2.2.3- Bindung von Hg an Schwebstoff	30
2.3- Toxizität von Hg	30
3. Probenahme und Probenkonservierung	33
3.1- Sedimentproben	33

3.2- Schwebstoffproben	35
3.3- <i>In-situ</i> -Parameter	35
4. Präparative und analytische Methoden	36
4.1- Korngrößenverteilung	36
4.2- Mineralogie	36
4.2.1- Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	36
4.2.1.1- Probenaufbereitung für die XRD - Analyse	37
4.2.2- Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	37
4.3- Chemische Zusammensetzung der Sedimente	38
4.3.1-Bestimmung der Haupt- und Spurenelementgehalte mittels ICP-AES.....	38
4.3.1.1- Aufschlußmethode	38
4.4- Quecksilberuntersuchungen	39
4.4.1- Bestimmung der Quecksilbergesamtgehalte der Sedimente	39
4.4.2- Spezielle Quecksilberuntersuchungen	41
4.4.2.1- Bestimmung der Gehalte an metallischem Quecksilber (Hg°)	42
4.4.2.2- Bestimmung des an Eisenoxide gebundenen Quecksilbers	43
4.4.2.3- Bestimmung des an Schwebstoffe gebundenen Quecksilbers.....	43
4.5- Organisch gebundener Kohlenstoff	44
4.6- Angaben zur Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Analysendaten	44
4.6.1- Nachweisgrenzen der verwendeten Analysenmethoden	44
4.6.2- Fehlerbetrachtung	48
4.6.3- Reproduzierbarkeit der Analysen	48
4.6.4- Richtigkeit der Analysen	50
5. Ergebnisse	53
5.1- Physikochemische Parameter der Flußwässer	53
5.2- Korngrößenverteilung der Sedimente	55
5.3- Mineralogie	58
5.3.1- Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	58
5.4- Chemische Zusammensetzung der Sedimente	59
5.5- Quecksilberuntersuchungen	64
5.5.1- Geogene Hg-Konzentrationen	64

5.5.2- Quecksilbergehalte der Flußsedimente	65
5.5.3- Spezielle Quecksilberuntersuchungen	71
5.5.3.1- Metallisches Quecksilber	71
5.5.3.2- An Eisenoxide gebundenes Quecksilber	72
5.5.3.3- An Schwebstoffe gebundenes Quecksilber	73
5.6- Organisch gebundener Kohlenstoff	74
6. Diskussion der Ergebnisse	78
6.1- Physikochemische Parameter	78
6.2- Organisch gebundener Kohlenstoff	81
6.3- Mineralogische und chemische Zusammensetzung der Sedimente	84
6.4- Quecksilber	91
6.4.1- Grad der Hg-Belastung der Flußsedimente	91
6.4.2- Hg vs. organisch gebundener Kohlenstoff	95
6.4.3- Abhängigkeit der Hg-Gehalte von den Korngrößen der Sedimente	100
6.4.4- Metallisches Quecksilber	105
6.4.5- Quecksilbergehalte der Eisen- und Manganoxide bzw. -oxidhydrate	108
6.4.6- Quecksilbergehalte der Schwebstoffe	112
6.4.7- Jahreszeitliche Veränderungen der Quecksilberverteilung	115
7. Schlußfolgerungen und Ausblick	120
8. Literatur	123
9. Anhang	137
I - Physikochemische Parameter des Wassers	137
II - Quecksilberuntersuchungen	139
III - Haupt- und Spurenelementgehalte der Flußsedimente	145
IV - Organisch gebundener Kohlenstoff	163
V - REM - Aufnahmen	166

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1.1: Bilanz des jährlichen Verbrauchs an Hg in Brasilien in den 80er Jahren.....	2
Abb. 1.2: Übersichtskarte der Goldabbaugebiete Brasiliens	3
Abb. 1.3: Goldgewinnungsprozeß im untersuchten Gebiet	4
Abb. 1.4: Relative Anteile der während der Arbeitsschritte zur Goldgewinnung freigesetzten Quecksilbermengen im untersuchten Gebiet	5
Abb. 1.5: Lage des Eisernen Vierecks auf dem südamerikanischen Kontinent	6
Abb. 1.6: Lage des Arbeitsgebietes mit den beprobten Flüssen und den wichtigsten Städten der Region	7
Abb. 1.7: Geologische Übersichtskarte des Arbeitsgebiets	9
Abb. 1.8: Mittelwerte der Niederschläge (mm) und Durchschnittstemperaturen während der letzten 10 Jahre	12
Abb. 2.1: Natürliche Hg-Emissionsquellen und -vorkommen	19
Abb. 2.2: Die im Wasser vorherrschenden gelösten Quecksilberspezies	22
Abb. 2.3: Die mit Wasser im Gleichgewicht stehenden festen Quecksilberphasen	22
Abb. 2.4: Quecksilberspezies im Sediment-Wasser-Luft-System	24
Abb. 3.1: Die untersuchten Flußabschnitte mit den Probenbezeichnungen im Arbeitsgebiet	34
Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Quecksilberanalysators AMA 254	40
Abb. 4.2: Meßprinzip des Kaltdampf-AAS mit Hg-Voranreicherung am Goldnetz	41
Abb. 5.1a: Korngrößenverteilungskurven der Flußsedimente	56
Abb. 5.1b: Korngrößenverteilungskurven der Flußsedimente	57
Abb. 5.2: Mittelwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Korngrößen- fraktionen der während des Sommers genommenen Flußsedimente	68
Abb. 5.3: Mittelwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Korngrößen- fraktionen der während des Winters genommenen Flußsedimente	68
Abb. 5.4: Gesamtquecksilbergehalte in den Sedimenten (Fraktion < 2 µm) des Água Suja Flusses in Abhängigkeit von den Probenahmestellen	69
Abb. 5.5: Gesamtquecksilbergehalte in Sedimenten (Fraktion < 2 µm) des Gualaxo do Norte in Abhängigkeit von den Probenahmestellen	70
Abb. 5.6: Gesamtquecksilbergehalte in Sedimenten (Fraktion < 2 µm) des Carmo Flusses in Abhängigkeit von den Probenahmestellen	70
Abb. 5.7: Mittelwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in den Korngrößenfraktionen der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Flußsedimente	77
Abb. 5.8: Mittelwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in den Korngrößenfraktionen der während des Winters (Trockenzeit) genommenen Flußsedimente	77
Abb. 6.1: Vergleich der pH-Werte und Redoxpotentiale des Wassers des Água Suja Flusses, gemessen im Sommer (Regenzeit) und Winter (Trockenzeit)	79

Abb. 6.2: Mittelwerte des pH-Wertes und Redoxpotentials in den verschiedenen Jahreszeiten für die Flüsse des Untersuchungsgebietes	80
Abb. 6.3: Mittelwerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur des Wassers während des Sommers und Winters in den untersuchten Flüssen	81
Abb. 6.4: Organisch gebundener Kohlenstoff gegen die Anteile der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ an den Korngrößen $< 63 \mu\text{m}$ des Gualaxo do Norte Flusses	82
Abb. 6.5: Medianwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in den Kornfraktionen der untersuchten Flußsedimente	83
Abb. 6.6: Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ der Sedimente des Água Suja Flusses während des Winters und Sommers	84
Abb. 6.7: Vergleich der Hauptelementkonzentrationen in den untersuchten Flußsedimenten (Fraktion $< 63 \mu\text{m}$) mit der mittleren Zusammensetzung der kontinentalen Erdkruste	86
Abb. 6.8: Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den untersuchten Flußsedimenten (Fraktion $< 63 \mu\text{m}$) mit der mittleren Zusammensetzung der kontinentalen Erdkruste	86
Abb. 6.9: Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen der untersuchten Flußsedimente (Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$) während der Trockenzeit (Winter) und Regenzeit (Sommer)	89
Abb. 6.10: Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen der Korngrößenfraktionen der untersuchten Flußsedimente während des Sommers	89
Abb. 6.11: Medianwerte der Hauptelementgehalte der Sedimente des Untersuchungsgebietes	90
Abb. 6.12: Hg-Anreicherungsfaktoren für Flußsedimente (Fraktion $< 63 \mu\text{m}$) während des Sommers (Regenzeit).....	93
Abb. 6.13: Gesamtquecksilberkonzentrationen in den während des Sommers genommenen Sedimenten der Flüsse des Quadrilátero Ferrífero (Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$)	95
Abb. 6.14: Medianwerte der Gesamtquecksilbergehalte und der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in den verschiedenen Korngrößenfraktionen der Flußsedimente	97
Abb. 6.15: Gesamtquecksilbergehalte gegen die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ der während des Sommers genommenen Sedimente der untersuchten Flüsse	98
Abb. 6.16: Gesamtquecksilbergehalte gegen die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in der Fraktion $2 - 6 \mu\text{m}$	99
Abb. 6.17: Mittlere Gehalte der wichtigsten Minerale in verschiedenen Kornfraktionen	102
Abb. 6.18: Mittelwerte der Gesamtquecksilbergehalte in den verschiedenen Korngrößenfraktionen der untersuchten Flußsedimente	102
Abb. 6.19: Mittelwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den untersuchten Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 6,3 \mu\text{m}$, $6,3 - 20 \mu\text{m}$ und $20 - 63 \mu\text{m}$ der während des Sommers entnommenen Flußsedimente	103

Abb. 6.20: Stabilität von Hg-Verbindungen als Funktion von Eh und pH	106
Abb. 6.21: Anteile des metallischen Quecksilbers an den Gesamtquecksilber-gehalten.	107
Abb. 6.22: Gesamtquecksilbergehalte gegen die Gehalte an Fe_2O_3 und MnO in den Kornfraktionen Fein- (2 - 6 μm) und Mittelsilt (6 - 20 μm) während des Sommers.....	109
Abb. 6.23: Gesamtquecksilbergehalte gegen die Gehalte an Fe_2O_3 und MnO in den Kornfraktionen Ton (< 2 μm), Fein- (2 - 6 μm) und Mittelsilt (6 - 20 μm) der während des Sommers genommenen Sedimente des Gualaxo Flusses	109
Abb. 6.24: Der an Eisenoxide gebundene Quecksilberanteil gegen die Summe der Gehalte der Eisenoxidphasen (Hämatit, Magnetit und Goethit) der untersuchten Sedimentproben	110
Abb. 6.25: Prozentsatz des Gesamtquecksilbergehaltes, der an Eisenoxide gebunden ist	111
Abb. 6.26: Medianwerte der Gesamtquecksilbergehalte der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Sedimente und Schwebstoffe in den untersuchten Flußsedimenten	113
Abb. 6.27: Gesamtquecksilbergehalte in während des Sommers (Regenzeit) genommenen Sediment- und Schwebstoffproben ausgewählter Flußabschnitte....	113
Abb. 6.28: Medianwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Korngrößenfraktionen der im Winter und Sommer genommenen Sedimente und Schwebstoffe	116
Abb. 6.29: Zur Anreicherung von Hg in den Sedimenten der beprobten Flüsse während des Winters (Trockenzeit): Medianwerte der Faktoren Konzentration in der "Winterprobe"/ Konzentration in der "Sommerprobe"	117
Abb. 6.30: Mittelwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Korngrößenfraktionen der während des Winters und Sommers genommenen Sedimente der Uferbereiche der untersuchten Flüsse	118

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1.1: Schematische Gesteinsabfolge des <i>Quadrilátero Ferrífero</i>	11
Tab. 1.2: Erosionszyklen und Höhenlagen der "Plateaus" im <i>Quadrilátero Ferrífero</i> ...	14
Tab. 2.1: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Hg und seine Anwendung	17
Tab. 2.2: Durchschnittliche Hg-Gehalte in Gesteinsarten, Boden und Wässern	18
Tab. 2.3: Löslichkeitsprodukte bei 25 °C	28
Tab. 4.1: In der ICP-AES verwendete Analysenlinien und die Nachweisgrenzen der einzelnen Elemente in der Lösung und im Sediment	47
Tab. 4.2: Reproduzierbarkeit (rel. Standardabweichung $\sigma\%$) der Messung mit der ICP-AES und des Analysenganges	49
Tab. 4.3: Reproduzierbarkeit (rel. Standardabweichung $\sigma\%$) der Hg-Messungen mit der AAS und dem AMA 254 und der Extraktionsmethode	50
Tab. 4.4: Bestimmung der Richtigkeit der Hg-Gehalte anhand der Analyse von 2 Standardreferenzproben von Flußsedimenten	51
Tab. 4.5: Richtigkeit der mit der ICP-AES an 2 Standardreferenzproben von Flußsedimenten durchgeführten Gehaltsbestimmungen	52
Tab. 5.1: Physikochemische Parameter des Wassers des Água Suja Flusses	53
Tab. 5.2: Median-, Minimal- und Maximalwerte der Parameter pH, Eh, spezifische elektrische Leitfähigkeit und Wassertemperatur im untersuchten Gebiet	54
Tab. 5.3: In Pulverdiffraktogrammen identifizierte Minerale der Flußsedimente (Korngrößenfraktion < 63 μm) des untersuchten Gebietes	58
Tab. 5.4: In Texturpräparaten der Tonfraktionen der Flußsedimente des untersuchten Gebietes identifizierte Minerale	58
Tab. 5.5: Medianwerte der Konzentrationen der Hauptelemente in verschiedenen Korngrößenfraktionen der Flußsedimente, die während des Sommers (Regenzeit) genommen wurden	60
Tab. 5.6: Medianwerte der Konzentrationen der Spurenelemente in verschiedenen Korngrößenfraktionen der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Flußsedimente	61
Tab. 5.7: Medianwerte der Konzentrationen der Hauptelemente in verschiedenen Korngrößenfraktionen der während des Winters (Trockenzeit) genommenen Flußsedimente	63
Tab. 5.8: Medianwerte der Konzentrationen der Spurenelemente in Korngrößenfraktionen der Flußsedimente, die während des Winters (Trockenzeit) entnommen wurden	64
Tab. 5.9: Gesamtquecksilberkonzentrationen der Korngrößenfraktion < 63 μm in Sedimente der nicht durch die Goldgewinnung betroffenen Gewässerabschnitte (Nebenflüsse) des untersuchten Gebietes	65
Tab. 5.10: Schwankungsbreiten, Mittel- und Medianwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Korngrößenfraktionen der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Sedimente	66

Tab. 5.11: Schwankungsbreiten, Mittel- und Medianwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den während des Winters (Trockenzeit) genommenen Sedimenten	67
Tab. 5.12: Gesamt- und metallisches Quecksilber in ausgewählten Flußsedimenten (Fraktion < 63 µm)	71
Tab. 5.13: Gesamtquecksilbergehalte und Quecksilbergehalte der Eisenoxide ausgewählter Flußsedimente (Fraktion < 63 µm)	72
Tab. 5.14: Gesamtquecksilberkonzentrationen der im Sommer und Winter genommenen Schwebstoffe der untersuchten Flüsse	74
Tab. 5.15: Schwankungsbreiten, Mittel- und Medianwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in den Fraktionen der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Sedimentproben	75
Tab. 5.16: Schwankungsbreiten, Mittel- und Medianwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in den Fraktionen der während des Winters (Trockenzeit) genommenen Sedimentproben	76
Tab. 6.1: Mittlere chemische Zusammensetzung der kontinentalen Kruste, Sedimentgesteine und Böden im Vergleich zur mittleren Zusammensetzung der hier untersuchten Flußsedimente	85
Tab. 6.2: Eisengehalte der verschiedenen Eisenerztypen im Arbeitsgebiet	87
Tab. 6.3: Pearsonsche Korrelationskoeffizientenmatrix für Hauptelementgehalte der untersuchten Flußsedimente (Fraktion < 63 µm)	91
Tab. 6.4: Gesamtquecksilberkonzentrationen in Flußsedimenten (Korngrößenfraktion < 63 µm) von verschiedenen Goldabbaugebieten	94
Tab. 6.5: Pearsonsche Korrelationskoeffizienten für Gesamtquecksilbergehalte vs. Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff aller untersuchten Kornfraktionen der Flußsedimente	100
Tab. 6.6: Spezifische Oberfläche und Austauschkapazität von Sand und einigen Mineralen	101
Tab. 6.7: Pearsonsche Korrelationskoeffizienten für Gesamtquecksilbergehalte vs. Gehalte an Eisen- und Manganoxiden in den Korngrößenfraktionen der Flußsedimente	108
Tab. 6.8: Gesamtquecksilbergehalte der Schwebstoffe von Flüssen verschiedener Goldabbaugebiete Brasiliens	115

Zusammenfassung

Der seit Ende der 70er Jahre auf dem Weltmarkt drastisch gestiegene Goldpreis bewirkte überall in Brasilien einen Goldrausch. Die *Garimpeiros* (Goldwäscher) benutzen zur Trennung und Anreicherung von feinen Goldpartikeln Quecksilber. Das führt dazu, daß dieses Metall direkt beim Waschen des Goldes oder bei der Röstung des entstandenen Amalgams freigesetzt wird.

Um die saisonale geochemische Verteilung und den Transport des Quecksilbers zu erkunden, haben zwei Probenahmekampagnen (während der Sommer-Regenzeit 1992/93 und der Winter-Trockenzeit 1994) stattgefunden. Sediment- und Schwebstoffproben wurden im östlichen Teil des *Quadrilátero Ferrífero* aus fünf Flüssen des Einzugsgebietes des *Rio Doce* genommen. Die Sedimentproben wurden in die Korngrößenklassen $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 6,3 \mu\text{m}$, $6,3 - 20 \mu\text{m}$ und $20 - 63 \mu\text{m}$ separiert. Die Hg-Gehalte dieser Korngrößenfraktionen wurden mittels des Analysators AMA 254 bestimmt. Unter Verwendung der ICP-OES wurden die Haupt- und Spurenelementgehalte und titrimetrisch wurde die Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff bestimmt. Die Bestimmung der Hg-Gehalte in den Schwebstoffproben sowie des metallischen und des an Eisenminerale gebundenen Quecksilbers erfolgten mittels Kaltdampf-AAS nach Anreicherung des Hg an Goldnetzen.

Die Sedimente weisen Gesamtquecksilberkonzentrationen bis zu $55 \mu\text{g/g}$ (Fraktion $< 63 \mu\text{m}$) auf. Dies entspricht dem 550-fachen des für die Sedimente dieses Gebietes ermittelten natürlichen Hintergrundwertes von ca. $0,1 \mu\text{g/g}$.

Die Feinfraktionen, insbesondere die Fraktion $< 2 \mu\text{m}$, zeigen eine Hg-Anreicherung gegenüber den gröberen Kornfraktionen der Flußsedimente. Diese Feinfraktion besteht hauptsächlich aus Tonmineralen (vor allem Kaolinit), Eisen- und Manganoxiden/hydroxiden sowie höheren Gehalten an organisch gebundenem Kohlenstoff, dessen Gehalte positiv mit den Gesamtquecksilbergehalten dieser Fraktion korrelieren.

Die extrem hohen Gehalte an Eisen- (bis zu ca. 70 Gew. %) und Manganoxiden (bis zu ca. 4 Gew. %) der Flußsedimente sind auf die präkambrischen Ablagerungen von BIFs zurückzuführen. Bis zu 70 % des Gesamtquecksilbers sind an Eisenminerale gebunden, die in allen Fraktionen der Sedimente stark vertreten sind.

Ein hoher Prozentsatz des Gesamtquecksilbergehaltes (bis zu 98 Gew. %) der Flußsedimente in der Nähe von Goldwaschstellen besteht aus metallischem Quecksilber. Entfernt von den Goldwaschstellen sind die Anteile des metallischen Quecksilbers an den Gesamtquecksilbergehalten der Sedimente nur gering. Dies ist ein Hinweis dafür, daß das in das Wasser-Sediment-

System eingebrachte elementare Quecksilber oxidiert wird und für weitere anorganische und/oder organische Umwandlungsprozesse zur Verfügung steht.

Die stark mit Quecksilber belasteten Schwebstoffe (bis zu 10 µg/g während des Winters) der untersuchten Gewässer zeigen, daß ein Teil des in die Flüsse eingebrachten Quecksilbers über die Suspensionsfracht in die durch Goldabbau nicht direkt betroffenen Gewässerabschnitte getragen wird.

Die Ergebnisse der Analysen zeigen, daß die Hg-Belastung im Winter weit höher ist als im Sommer. Die zunehmende Strömung während der Regenzeit verursacht Erosion und Remobilisierung der feineren Fraktionen der Sedimente. Die steigenden oxidierenden Bedingungen sowie die sinkenden pH-Werte der Gewässer in dieser Jahreszeit sind für die niedrigeren Hg-Konzentrationen in den Flußsedimenten verantwortlich. Während der Hochwasserereignisse der Regenzeit werden die mit Quecksilber stark belasteten Schwebstoffe in den Überschwemmungsgebieten der Flüsse sedimentiert, was eine Erhöhung der Hg-Gehalte in diesen Bereichen zur Folge hat.

Während der Trockenzeit, der Hauptgoldwaschaison im Untersuchungsgebiet, sind die Hg-Gehalte der Flußsedimente und Schwebstoffe viel höher als in der Regenzeit. Im Gegensatz dazu sinken die Hg-Konzentrationen in den ufernahen Sedimenten, da sie in dieser Jahreszeit trocken fallen, so daß es zu Verlusten von metallischem Quecksilber durch Evaporation kommt.

Abstract

Accumulation and transport of mercury in rivers of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil, introduced by gold processing activities

The elevated price of gold in the world market in late 1970s and early 1980s triggered a gold rush all over in Brazil. Mercury is used by gold prospectors (garimpeiros) for the separation and purification of fine gold particles. As a result, mercury is lost directly by washing and by volatilization during amalgam burning.

In order to investigate the level of pollution and the seasonal mercury distribution, two sampling campaigns were performed (during summer/rainy season 1992/93 and during winter/dry season 1994). Sediment samples and suspended material were collected from five tributaries of the Doce river in the eastern region of Quadrilátero Ferrífero. The samples were fractionated in four grain size classes: $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 6.3 \mu\text{m}$, $6.3 - 20 \mu\text{m}$ and $20 - 63 \mu\text{m}$. All these fractions were analysed for total mercury by a Hg-analyser AMA 254. Major and trace elements were determined by ICP-OES. Organic carbon was determined by a titration method. Total mercury of suspended matter, metallic mercury and mercury bound to iron minerals were determined by a cold vapour method using AAS with Hg enrichment at a gold net.

The sediments contain total mercury concentrations upto $55 \mu\text{g/g}$ (Fraction $<63 \mu\text{m}$). This concentration is 550 times higher than that of the natural regional background value of about $0.1 \mu\text{g/g}$.

The finer fractions of the river sediments, especially the fraction of $<2 \mu\text{m}$, show high concentrations of mercury as compared to those of coarser fractions. These fine fractions contain mainly clay minerals (mostly kaolinite), Fe- and Mn-oxy-hydroxides. This fraction also shows high contents of organic carbon whose contents are positively correlated with the total contents of mercury.

High contents of Fe- (upto 70 wt. %) and Mn-oxide minerals (upto 4 wt. %) of the river sediments stem from the pre-Cambrian deposits of BIF. Upto 70 % of the total mercury contents are bound to iron minerals which are mostly present in all size fractions of the sediments.

A high percentage of the total mercury contents (upto 98 wt. %) is metallic mercury in river sediments which are very close to gold processing sites. The percentage of metallic Hg in total Hg is low in sediments far from the gold processing sites. This indicates that discharged Hg is oxidized in the water-sediment system and then is subjected to a transformation to other organic

or inorganic Hg-species.

Suspended matter of the surface water in the study area is highly polluted with Hg (upto 10 $\mu\text{g/g}$ during winter time) which is transported further downstream from the gold mining site.

The results of this analysis illustrate that mercury pollution is more intensive in winter as compared to summer. Storm floods during rainy time enhance the erosion and remobilization of finer fractions of the sediments. The high redox potential and the low pH of the surface water during the rainy season are the cause of the low concentrations of Hg in river sediments. During high water level of the rainy season suspended load which is highly polluted with Hg is deposited near to the flood plain areas in which the mercury contents increase substantially.

During the dry season, a time of intensive mining activities, the river sediments and suspended matter show higher mercury contents as compared to those of the rainy season. Contrary to it, the mercury concentrations of sediments of the flood plain decrease considerably during the dry season which is due to the loss of elemental mercury by evaporation.

Resumo

Acumulação e transporte de mercúrio devido à atividade garimpeira em sistemas fluviais no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil.

Estimulada pelo aumento do preço do ouro no mercado internacional no final da década de 70 e começo de 80, a atividade garimpeira no Brasil se expandiu.

O uso de mercúrio metálico na separação do ouro de granulometria fina tem se mostrado importante fonte poluidora dos sistemas fluviais do Quadrilátero Ferrífero.

Com o objetivo de investigar a distribuição geoquímica, bem como o transporte de mercúrio nos sistemas fluviais da área em estudo, foram realizadas duas campanhas de amostragem durante as estações das chuvas (verão 1992/93) e seca (inverno 1994).

Amostras de Sedimento e material em suspensão foram coletadas em cinco rios da parte leste do Quadrilátero Ferrífero, os quais fazem parte da bacia hidrográfica do Rio Doce. As amostras de sedimento foram separadas nas frações granulométricas $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 6,3 \mu\text{m}$, $6,3 - 20 \mu\text{m}$ e $20 - 63 \mu\text{m}$. A concentração de mercúrio total nas frações do sedimento foram medidas usando o analisador específico AMA 254. Elementos principais e traços foram analisados por aparelho ICP-OES. Carbono orgânico foi determinado por titração. As concentrações de mercúrio no material em suspensão, bem como o mercúrio metálico e o mercúrio total associado a minerais de ferro foram determinados através de AAS-geração de Hidretos com pré-concentração de mercúrio em rede de ouro.

As amostras de sedimento apresentam concentrações de mercúrio até $55 \mu\text{g/g}$ (na fração $< 63 \mu\text{m}$). Isso representa um fator de cerca 550 vezes o valor do background da região, que foi determinado em torno de $0,1 \mu\text{g/g}$.

As frações mais finas do sedimento, especialmente a fração $< 2 \mu\text{m}$, apresentam-se enriquecidas em mercúrio quando comparadas com as frações grosseiras. Responsáveis por isso são, de um lado a composição mineralógica destas frações, que são constituídas principalmente por argilominerais (como a Kaolinita), óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, que possuem uma grande superfície específica e capacidade de troca catiônica. De outro lado, o enriquecimento de carbono orgânico nas frações mais finas do sedimento determina uma maior sorção de mercúrio.

De fundamental importância para a distribuição geoquímica do Mercúrio nos sedimentos em estudo é a grande ocorrência de minerais de ferro e manganês associados aos BIF's pré-cambrianos

da região. A análise das frações de minerais de ferro separadas magneticamente obtiveram como resultado, que o mercúrio total das amostras está associado em até 70 % aos minerais ferruginosos.

Análises de especiação do mercúrio apresentam que, nos sedimentos da região, uma elevada porcentagem do mercúrio (até 98 %) está em sua forma metálica nas proximidades dos garimpos. Longe da influência dos garimpos, a porcentagem de mercúrio metálico em relação ao mercúrio total das amostras decai rapidamente. Isso significa que a maior parte do mercúrio metálico perdido para o sistema água-sedimento é oxidado, estando assim à disposição para transformações como adsorção em superfície mineral, complexação ou transformações com componentes orgânicos do sistema.

As elevadas concentrações de mercúrio encontradas no material em suspensão (valores de até 10 µg/g) indicam que parte do mercúrio que entra no sistema é transportado para jusante podendo atingir regiões onde a atividade garimpeira inexistente.

As análises de mercúrio durante as estações extremas da região resultaram que a contaminação dos rios é muito maior nos meses secos do que nos chuvosos. Durante o período das chuvas há uma maior erosão e remobilização dos sedimentos finos do leito dos rios, que vão fazer parte do material em suspensão. Um aumento da oxigenação das águas associado a uma queda dos valores de pH durante as chuvas, determinam uma remobilização do mercúrio dos sedimentos, o que acarreta nas menores concentrações deste metal encontradas nos sedimentos fluviais durante esta época do ano. O material em suspensão remobilizado do leito dos rios é depositado nas planícies de inundação dos mesmos, o que determina um aumento nas concentrações de mercúrio neste compartimento durante o período chuvoso.

Durante o inverno (período seco) os sedimentos das margens dos rios permanecem um longo período expostos, o que acarreta em perda de mercúrio metálico por evaporação. Como resultado, estes sedimentos apresentam uma menor concentração de mercúrio durante o inverno. Já os sedimentos dos leitos dos rios, bem como o material em suspensão, são extremamente enriquecidos em mercúrio durante as secas, o que coincide com o auge da atividade garimpeira na região.

1 - Einführung

Die Eisenerzprovinz im südöstlichen Teil des brasilianischen Bundesstaates Minas Gerais, die ein nahezu rechteckiges Gebiet von ca. 7000 km² einnimmt, wurde von GONZAGA DE CAMPOS (1943) *Quadrilátero Ferrífero* (Eisernes Viereck) genannt. Das *Quadrilátero Ferrífero* ist in der internationalen Literatur sowohl als eines der klassischen Gebiete des Präkambriums Südamerikas als auch für seine Vorkommen an Eisen- und Manganerz, Gold, Silber und Edelsteinen (z.B. des Imperial Topases) bekannt.

Hunderte von Tonnen Gold der reichen Seifenvorkommen dieses Gebietes wurden während der Kolonialzeit abgebaut und dadurch die schnelle Ausbreitung des portugiesischen Kaiserreiches im 18. und beginnenden 19. Jahrhundert gefördert. Nachdem der Abbau von Seifengold mit der damaligen Technik unrentabel geworden war, wurde europäisches Kapital in die Anlage von Goldminen investiert.

Die Preisentwicklung und die geringe Effizienz der Goldminen und Goldwaschstellen führten zum Rückgang der Goldproduktion ab 1820 (SIMONSEN 1962). Nach der Unabhängigkeitserklärung Brasiliens im Jahr 1822 war das Gold in diesem Gebiet immer noch eine wichtige Einkommensquelle für die arme Bevölkerung, die die Tradition der Goldgewinnung fortgeführt hat. Diejenigen Stellen entlang der Flüsse, an denen Gold gewonnen wird, werden als *Garimpo* bezeichnet, bzw. die Goldwäscher als *Garimpeiros*.

Der seit dem Ende der 70er Jahre dieses Jahrhunderts auf dem Weltmarkt drastisch gestiegene Goldpreis bewirkte überall in Brasilien, im Amazonasgebiet und auch an den alten Fundstätten einen Goldrausch.

Um feine detritische Goldpartikel zu gewinnen, wird Quecksilber zu dem Gewinnungsprozeß gegeben. Das Verfahren, Amalgamierung oder auch Amalgamation genannt, ist technisch einfach, aber höchst umweltschädlich. Neue Untersuchungen in den durch Goldabbau belasteten Regionen Brasiliens zeigen, daß die Abbauaktivitäten zu einer hohen Umweltbelastung durch Quecksilber sowohl im aquatischen als auch im terrestrischen Bereich geführt haben.

1.1 - Problematik der Goldgewinnung in Brasilien

Die Entdeckung neuer Goldvorkommen im brasilianischen Amazonasbecken Ende der 70er Jahre und die parallele Steigerung des Goldpreises auf dem Weltmarkt sind für einen neuen Goldrausch auf dem südamerikanischen Kontinent verantwortlich. So wurden in zunehmendem Maße Sedimente der Flüsse des Amazonas-Stromgebietes durch intensiven Goldabbau ausgebeutet. Die

Goldabbauaktivitäten lebten auch in den alten Goldregionen Brasiliens wieder auf, wie z.B. im *Quadrilátero Ferrífero*, in dem bereits im Jahr 1680 in der Nähe der Stadt Ouro Preto (Schwarzes Gold) von den Portugiesen Gold gefunden wurde.

Mit dem Amalgamierungsprozeß gelingt es den *Garimpeiros* von heute, feine Goldpartikel zu gewinnen. Da Brasilien selbst über keine Quecksilberlagerstätten verfügt, wird der gesamte Quecksilberbedarf importiert. FERREIRA & APPEL (1990) haben eine Bilanz über den Import von Quecksilber und dessen Einsatz erstellt (Abb. 1.1). Diesen Autoren zufolge wurden allein im Jahr 1989 210 t Hg in die Umwelt Brasiliens freigesetzt. Von dieser Menge gehen ca. 80 % (168 t) zu Lasten der Garimpos.

Unter Weiterverkauf ist auch die Quecksilberabgabe an Personen bzw. Firmen erfaßt, die den Verwendungszweck nicht offenlegen. Diese Menge kann daher auch zu den Garimpos gelangen.

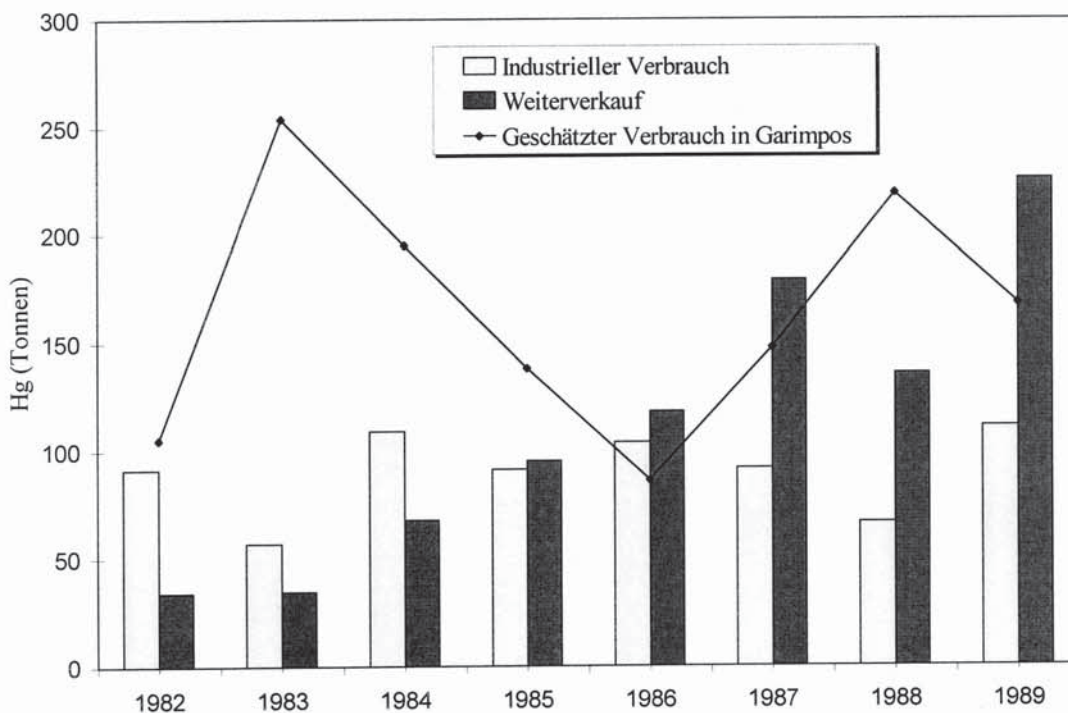


Abb.1.1: Bilanz des jährlichen Verbrauchs an Hg in Brasilien in den 80er Jahren (nach FERREIRA & APPEL 1990).

Es wird geschätzt, daß heute in Brasilien rund 1 Million *Garimpeiros* (Goldwäscher) allein in Amazonien tätig sind und weitere 3,5 Millionen Menschen indirekt vom Goldabbau leben.

Gegenwärtig sind die in Abbildung 1.2 dargestellten Goldgewinnungsgebiete in Brasilien von wirtschaftlicher Bedeutung.

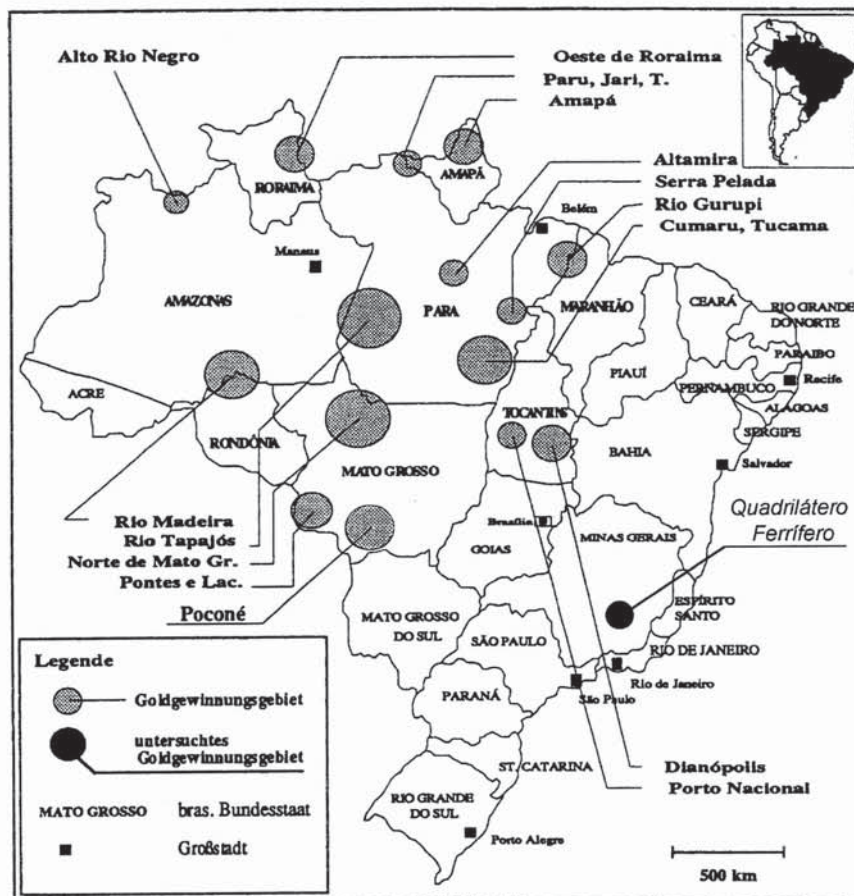


Abb. 1.2: Übersichtskarte der Goldabbaugebiete Brasiliens (modifiziert aus TÜMLING 1995).

1.1.1 - Goldabbbaumethoden der *Garimpeiros*

Um die feinen Goldpartikel aus den Seifenvorkommen zu gewinnen, wird zunächst beim Waschen des Sedimentes eine Schweretrennung durchgeführt. Als Werkzeuge für diese Schweretrennung dienen eine Goldwaschpfanne oder eine einfache Konstruktion, bei der der Wasserstrom über einen mit Teppichboden bedeckten Tisch fließt (die Geschwindigkeit des Stromes kontrolliert man durch Neigung des Tisches). Die schwereren Goldpartikel sedimentieren auf dem Tisch bei niedriger Wassergeschwindigkeit. Zu dem Schwerekonzentrat wird Quecksilber gemischt. Quecksilber löst nur Gold auf und es entsteht dadurch eine bei der Umgebungstemperatur flüssige Legierung. Diese Gold-Quecksilber-Legierung wird dann erhitzt: während das Gold zurückbleibt, verdampft das Quecksilber in die Luft, breitet sich dort aus und gelangt dann in aquatische und terrestrische Ökosysteme. Ein hoher Anteil dieses hochtoxischen Metalls gelangt im Zuge des Amalgamierungsprozesses direkt in die Flüsse. Die Abbildung 1.3 zeigt schematisch den Goldgewinnungsprozeß im untersuchten Gebiet.

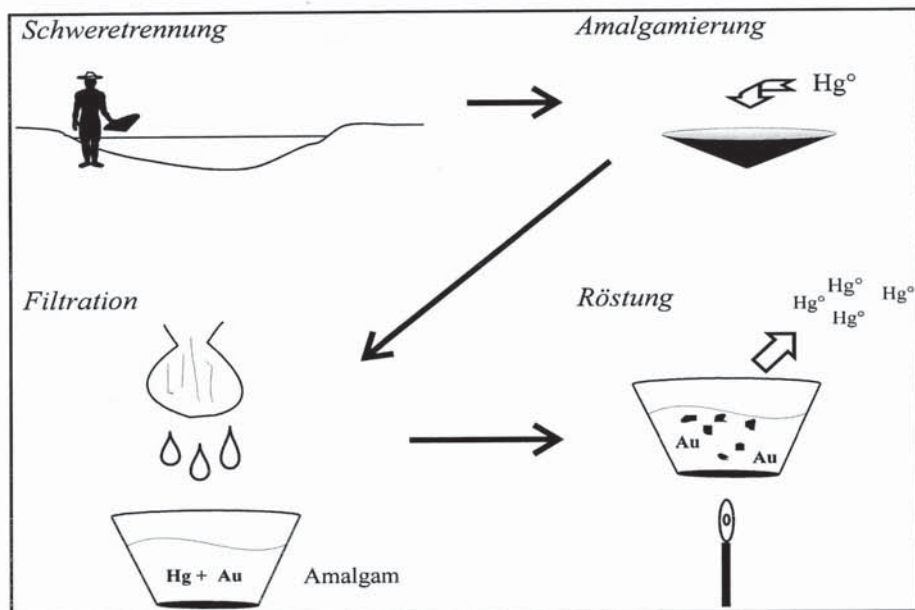


Abb. 1.3: Goldgewinnungsprozeß im untersuchten Gebiet.

Im größten Teil der *Garimpos* im Arbeitsgebiet wird der Goldabbau in Familien- und Gemeinschaftsbetrieben von Hand durchgeführt. Der Einsatz von Maschinen in den *Garimpos* ist selten.

Über den Verlust von Quecksilber durch Goldwaschaktivitäten im nordwestlichen Amazonasgebiet haben PFEIFFER und LACERDA (1988) berichtet. Sie schätzten, daß der größte Verlust an Quecksilber bei der Röstung des Au-Hg-Amalgams auftritt (50 - 60 %). Zwischen 40 und 50 % des gesamten verbrauchten Quecksilbers gelangt direkt bei der Amalgamierung in die Flüsse.

In dem hier untersuchten Arbeitsgebiet wird schätzungsweise zwischen 1 und 2 kg Hg für jedes kg gewonnenen Goldes verbraucht. Das entspricht einem jährlichen Verlust von ca. 80 kg Quecksilber nur in den Flußabschnitten in der Nähe der Stadt Ouro Preto (BUSHHER 1992).

In der nachfolgenden Abbildung 1.4 sind die bei den o.g. Arbeitsschritten geschätzten prozentualen Quecksilberverluste schematisch dargestellt.

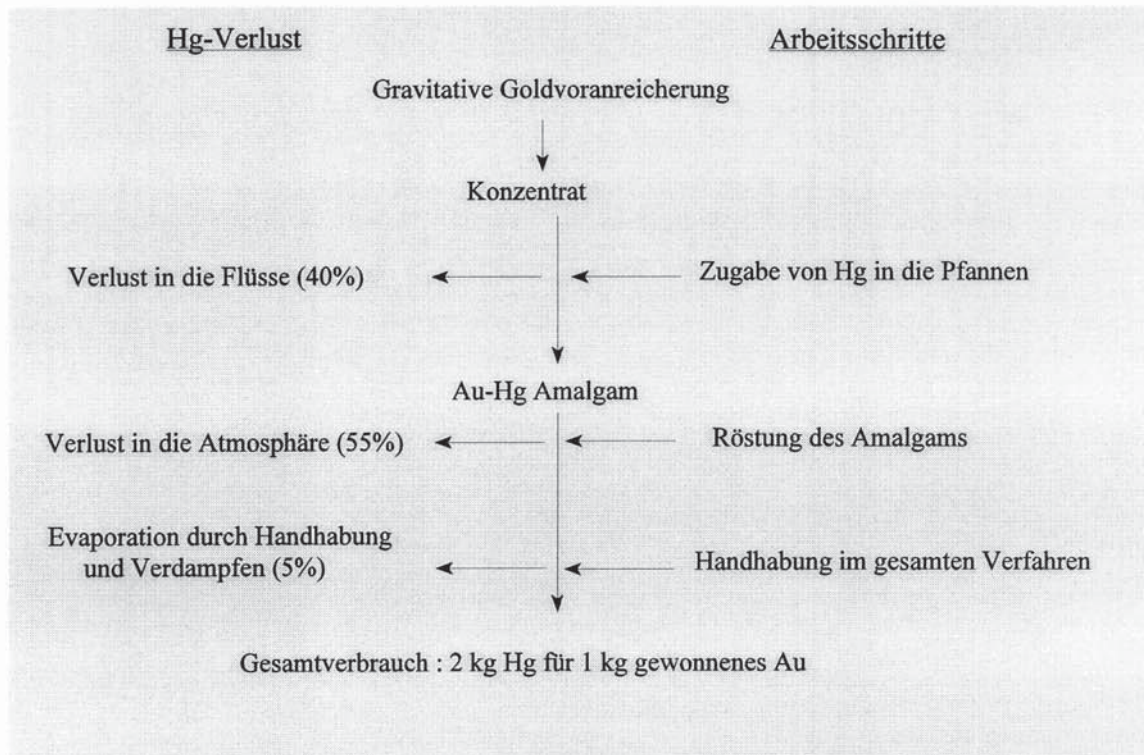


Abb. 1.4: Relative Anteile der während der Arbeitsschritte zur Goldgewinnung freigesetzten Quecksilbermengen im untersuchten Gebiet (modifiziert aus PFEIFFER & LACERDA 1988).

1.2 - Fragestellung und Zielsetzung

Da Quecksilber in den letzten Jahren intensiv für die Goldgewinnung im *Quadrilátero Ferrífero* eingesetzt wurde, wurden im Sommer 1992/93 und im Winter 1994 Probenahmekampagnen zur Ermittlung des Ausmaßes der Hg-Belastung im Quadrilátero Ferrífero durchgeführt. Hierbei wurden sowohl Sediment- als auch Schwebstoffproben in den durch den unkontrollierten Goldabbau mit Quecksilber belasteten Fließgewässern des Einzugsgebietes des *Doce* Flusses genommen.

Über das Umweltverhalten von Quecksilber in tropischen Regionen ist wenig bekannt. Es ist anzunehmen, daß sich das Verhalten dieses Schwermetalles in den Tropen von jenem in gemäßigten Breiten unterscheidet. Die wechselfeuchten Tropen mit hohen Tagesdurchschnittstemperaturen, starken Regenfällen und erhöhter biologischer Aktivität beeinflussen das Verhalten des Quecksilbers. Höhere Durchschnittstemperaturen können zu verstärkter Evaporation von Quecksilber aus den Böden und Flüssen, starke Regenfälle zu anderem Transportverhalten, erhöhte biologische Aktivität zu größeren Methylierungsraten und andere Bodenarten zu verändertem Adsorptions- und Desorptionsverhalten des Quecksilbers führen.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, Untersuchungen zum Verhalten des Quecksilbers in den Umweltkompartimenten der durch Goldabbau belasteten Regionen des *Quadrilátero Ferrífero* durchzuführen.

Zielsetzung der Beprobung ist im wesentlichen eine Bestandsaufnahme der Gesamtquecksilberkonzentrationen in Sedimenten und Schwebstoffen, um seine geochemische Verteilung in den untersuchten Flußsystemen und seinen Transport flußabwärts quantifizieren zu können.

Weitere Ziele dieser Arbeit sind die Untersuchung des saisonalen Verhaltens dieses Metalls (Beobachtung in zwei extremen Jahreszeiten) und die Adsorption des Quecksilbers an Minerale mit großen spezifischen Oberflächen (Tonminerale und Eisenoxide).

1.3 - Lage des Arbeitsgebietes

Das *Quadrilátero Ferrífero* liegt im Südosten Brasiliens im Bundesstaat Minas Gerais. Dieses nahezu rechteckige Gebiet wird etwa durch die südlichen Breitengrade $19^{\circ}45'$ und $20^{\circ}30'$ und die westlichen Längengrade $43^{\circ}22'30''$ und $44^{\circ}7'30''$ begrenzt (Abb. 1.5).



Abb. 1.5: Lage des Eisernen Vierecks auf dem südamerikanischen Kontinent.

Die untersuchten Proben stammen aus den östlichen Flußsystemen des *Quadrilátero Ferrífero* (Abb. 1.6), und zwar

1. aus dem im Südosten gelegenen Flußsystem *Gualaxo do Norte-Rio do Carmo*, zwischen den Städten Ouro Preto und Monsenhor Horta sowie zwischen Antonio Pereira und Paracatu;
2. aus dem im Nordosten gelegenen Flußsystem *Piracicaba-Santa Bárbara* in der Nähe der Städte Santa Rita Durão, Santa Bárbara und Rio Piracicaba.

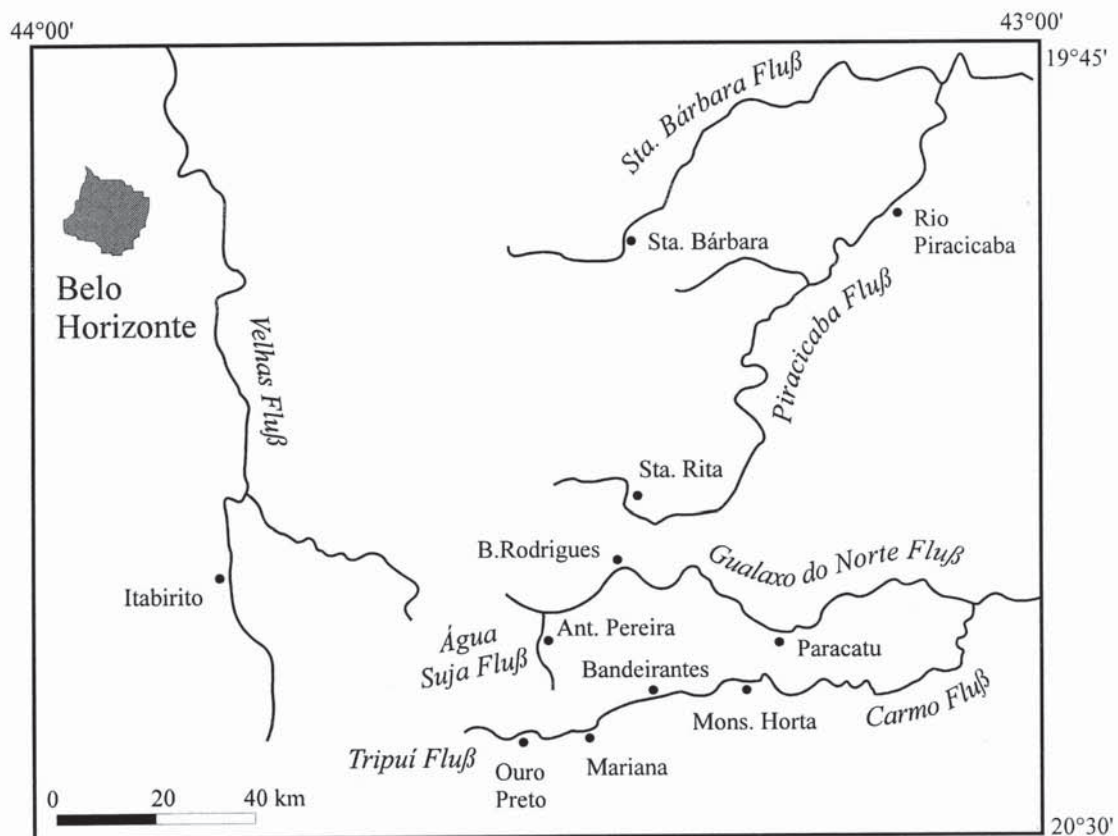


Abb. 1.6: Lage des Arbeitsgebietes mit den beprobten Flüssen und den wichtigsten Städten der Region.

1.4 - Regionale Geologie

Geotektonisch ist das *Quadrilátero Ferrífero* die südliche Verlängerung der *Cordilheira do Espinhaço*, die die östliche Grenze des *São Francisco* Kratons bildet. In diesem Bereich treten archaische und proterozoische Gesteinsfolgen auf. Geochronologische Untersuchungen an diesen Gesteinen ergaben Alter von 2,7, 2,0 und 0,6-0,5 Ga (HERZ 1970, CORDANI et al. 1980), die den thermotektonischen Zyklen Jequié, Transamazonisch und Brazilianidisch entsprechen

(ALMEIDA 1976, ALMEIDA & HASUI 1984). Das höchste radiometrisch ermittelte Alter von 2,7 Ga repräsentiert eine hochgradige metamorphe Überprägung, begleitet von einer weitverbreiteten Migmatitisierung. Das Alter von 2,0 Ga entspricht der grünschiefer- bis amphibolitfaziel- len sogenannten *Minas*-Metamorphose. Um 0,6-0,5 Ga fand eine retrograde Metamorphose statt. Die Grenzen des *Quadrilátero Ferrífero* und auch sein Kern im Zentrum (*Baçaõ* Komplex) sind die ältesten geologischen Einheiten des brasilianischen Schildes. Die Basement-Gesteinsserie setzt sich überwiegend aus Gneisen, Migmatiten, Amphiboliten, Charnockiten und Grünschiefern zusammen.

Die archaische *Rio das Velhas Supergruppe* (Abb. 1.7) überlagert diskordant den Basementkomplex. Diese Supergruppe ist eine Gesteinsfolge von Grünschiefern, Metavulkaniten, "banded iron formations" des Algoma-Typs, Amphiboliten, Graphitschiefern, Metagrauwacken und Quarziten (DORR et al. 1957, DORR 1969, LADEIRA 1980), die in zwei Gruppen (*Maquiné* und *Nova Lima*) aufgeteilt ist. ALMEIDA (1976), SCHORSCHER (1976, 1978), PIRES (1977) und LADEIRA (1980) interpretieren die untere *Nova Lima* Gruppe als einen "greenstone-belt". LADEIRA erkannte folgende Dreigliederung der *Nova Lima* Abfolge:

- eine untere metavulkanische Einheit mit Chloritschiefern, Serpentiniten, Komatiiten, Talkschiefern und Amphiboliten;
- eine mittlere chemisch-sedimentäre Einheit, die aus karbonatreichen Schiefern und Phylliten (*Formation Lapa Seca*) sowie "banded iron formations" (*Formation Raposos*) besteht;
- eine obere klastisch-sedimentäre Einheit mit Glimmerschiefern, Phylliten, quarzreichen Metasandsteinen und Metakonglomeraten.

Die obere *Maquiné Gruppe*, mit den Formationen *Casa Forte* und *Palmital*, besteht hauptsächlich aus Metagrauwacken und Glimmerschiefern. Die Gesteine der *Rio das Velhas Supergruppe* wurden während des transamazonischen Zyklus deformiert und bis zur Grünschiefer- und Amphibolitfazies metamorph überprägt.

Das Proterozoikum ist im *Quadrilátero Ferrífero* durch die auf den *Rio das Velhas*-Gesteinen diskordant liegende *Minas Supergruppe* vertreten. Sie umfaßt eine über 6000 m mächtige Abfolge aus Metasedimenten und wird in die vier Gruppen *Tamanduá*, *Caraça*, *Itabira* und *Piracicaba* untergliedert (DORR 1969).

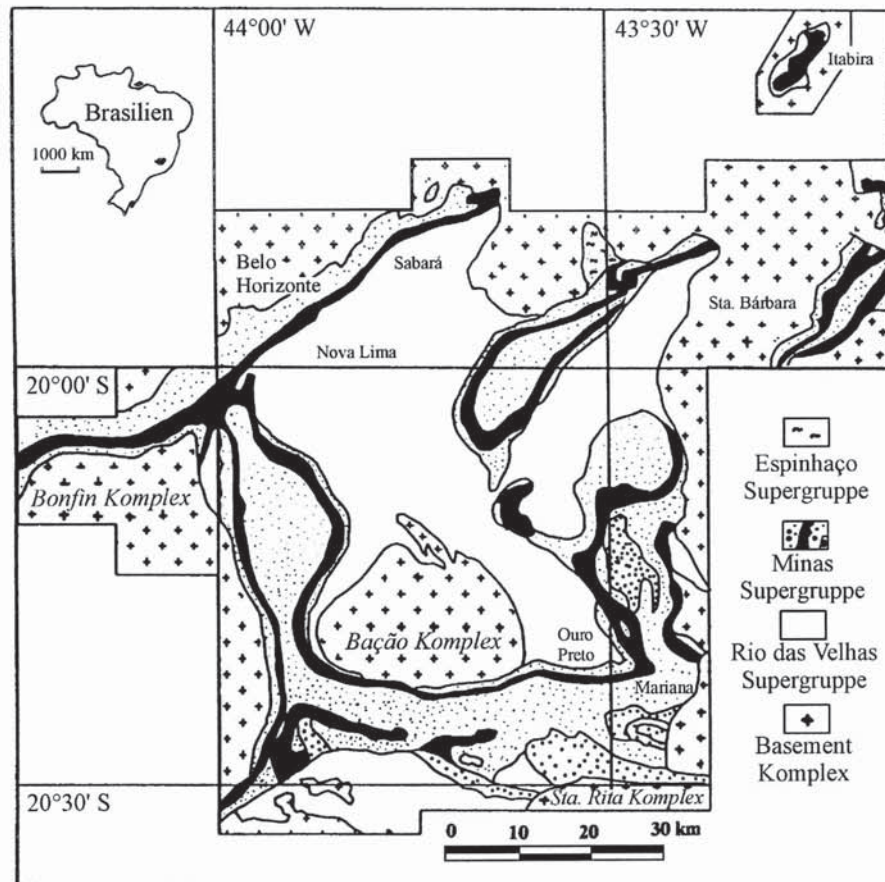


Abb. 1.7: Geologische Übersichtskarte des Arbeitsgebiets.

Die *Tamanduá Gruppe* ist eine mächtige Quarzit-Abfolge mit Einschaltungen von Phylliten, Glimmerschiefern, karbonatischen “banded iron formations” sowie Konglomeraten. Sie tritt besonders im Westen bis Nordwesten des Arbeitsgebietes auf. Außer dem “locus typicus”, der *Serra do Tamanduá*, erwähnte DORR (1969) als weitere Vorkommen der *Tamanduá Gruppe* die Gebiete der *Serra das Cambotas*, der *Serra do Caraça* und der *Serra de Ouro Branco*.

Die *Caraça Gruppe* stellt eine weitere klastische, metasedimentäre Folge der *Minas Supergruppe* dar und wird in zwei Formationen untergliedert: *Moeda* und *Batatal*. Die *Moeda Formation*, die überwiegend aus Serizit-Quarziten besteht, überlagert diskordant die Gesteinsserie der *Nova Lima Gruppe* im Süden und Westen (DORR 1969). WALLACE (1958, 1965) unterteilte die *Moeda Formation* in der *Serra da Moeda* in drei Einheiten:

- eine basale Einheit, die sich aus mittel- bis grobkörnigen Quarziten mit Konglomeratlagen zusammensetzt;
- eine mittlere Einheit, die aus Phylliten mit Einschaltungen von feinkörnigem Serizit-Quarzit

besteht;

- eine obere Einheit, die mittel- bis grobkörnige Quarzite mit Konglomeratlinsen aufweist;

Die *Moeda* Abfolge wird als fluviatile Ablagerung mit einem Übergang in marine Flachseesedimente interpretiert (VILLAÇA 1981).

Die *Batatal Formation* gilt im *Quadrilátero Ferrífero* als ein Leithorizont. In unterschiedlicher Mächtigkeit kommt fast überall ein hell- bis dunkelgrauer Serizit-Phyllit vor, der stellenweise karbonat- oder graphitreich sein kann. PIRES (1984) untersuchte die *Batatal Formation* in der *Serra da Moeda* und fand dabei Hinweise auf eine vulkanische Herkunft dieser Einheit.

Die *Itabira Gruppe* stellt eine Sequenz chemischer Metasedimente dar und wird in die liegende *Cauê* und die hangende *Gandarela Formation* gegliedert. Die *Cauê Formation* ist charakterisiert durch feingebänderte Itabirite vom Typ "Lake Superior", sowie durch amphibolitische und dolomitische Itabirite, manganreiche Horizonte, Hämatit-Phyllite und Eisenreicherze. Die *Gandarela Formation* wird als überwiegend karbonatführender Horizont beschrieben; sie beinhaltet mächtige Marmor-Lagen, dolomitische Phyllite und dolomitischen Itabirit. Stromatolithe verschiedener Typen treten im mittleren Teil der *Gandarela Formation* an ihrem "locus typicus", der Fazenda do Gandarela, im nordöstlichen Teil des *Quadrilátero Ferrífero* auf.

Die *Piracicaba Gruppe* umfaßt eine Wechselfolge sand- und tonreicher Metasedimente, die mit der über 1000 m mächtigen *Sabará Formation* abschließt.

Die Gesteine der *Minas Supergruppe* wurden im Verlauf des Transamazonischen Zyklus progressiv metamorph überprägt. Die sogenannte *Minas-Metamorphose* zeigt mit dem Übergang von der Grünschieferfazies im Westen zur Amphibolitfazies im Osten steigende p-T-Bedingungen an (HERZ 1978, MÜLLER et al. 1982).

Eine weitere stratigraphische Einheit des Proterozoikums in diesem Gebiet stellt die *Itacolomi Gruppe* dar. GUIMARÃES (1931) erkannte an der Basis des Itacolomi-Quarzits bei Ouro Preto eine Winkeldiskordanz zur liegenden *Minas Supergruppe* und postulierte eine neue eigenständige stratigraphische Einheit, die *Itacolomi-Serie*. DORR (1969) interpretierte die *Itacolomi-Serie* als Molasse-Fazies der *Minas-Geosynklinale*. GLÖCKNER (1981) kam zu dem Schluß, daß diese Gesteinsfolge bei Ouro Preto als allochthone Deckeneinheit vorliegt und lithofaziell sowie strukturell durchaus der *Minas Supergruppe* zugeordnet werden kann. Dieser Autor unterteilte die *Itacolomi Supergruppe* in drei Stufen:

- eine untere Quarzitstufe mit Konglomeratlagen,
- eine mittlere Quarzitstufe mit Itabiritkonglomeraten und Phyllitfragmenten,

- eine obere Quarzitstufe mit fein- und teilweise grobkonglomeratischen Horizonten.

Die Tabelle 1.1 zeigt die stratigraphischen Einheiten des *Quadrilátero Ferrífero*.

Tab. 1.1: Schematische Gesteinsabfolge des *Quadrilátero Ferrífero*.

Zeit- alter	Super- gruppe	Gruppe	Formation	Lithologie
Protero- zoikum	Itacolomi		ungegliedert	Quarzite, konglomeratische Quarzite und Itabirite
	Minas	Piracicaba	Sabará	Schiefer, Metagrauwacken, Quarzite
			Barreiro	Phyllite, Graphitphyllite
			Taboões	Quarzite
			Fecho Funil	Phyllite, Siltite, Dolomite
			Cercadinho	Quarzite, Phyllite, Konglom., Dolom.
		Itabira	Gandarela	Dolomite
			Cauê	Itabirite
		Caraça	Batatal	serizitische Phyllite
			Moeda	konglomeratische Quarzite, Schiefer, Phyllite
		Tamanduá	ungegliedert	karbonatische Eisenformation, Dolomite, konglomeratische Quarzite, Phyllite
Archai- kum	Rio das Velhas	Maquiné	Casa Forte	Konglomerate
			Palmital	Phyllite, Quarzphyllite, Grauwacken
		Nova Lima	ungegliedert	Phyllite, Grauwacken, Metavulkanite, Quarzite, Banded Iron Formations, Dolomite, Konglomerate
	Kristallines Basement			Migmatite, Granitgneise, Bändergneise

1.5 - Klima und Vegetation

Das Klima im *Quadrilátero Ferrífero* ist subtropisch und charakterisiert durch zwei sehr unterschiedliche Jahreszeiten. Von November bis Februar, in der Sommerzeit, herrscht Regenzeit. Der Rest des Jahres ist meistens trocken und kühler. Die Temperaturen und Regenfälle sind stark von der "Serra do Espinhaço" beeinflusst, die als natürliche Barriere das Eindringen atlantischer Luftmassen ins Landesinnere blockiert.

Extreme Temperaturen über 30 °C oder unter 0 °C sind selten. Durchschnittliche Temperaturen im Sommer liegen über 20 °C, im Winter ca. 5 °C niedriger. Schneefall ist in der Region nicht bekannt, obwohl es vereinzelt Frost gibt.

Die Jahresniederschläge im *Quadrilátero Ferrífero* variieren stark von Jahr zu Jahr und liegen durchschnittlich um 2000 mm. Fast 70 % davon fallen in den vier Sommermonaten (Abb.1.8).

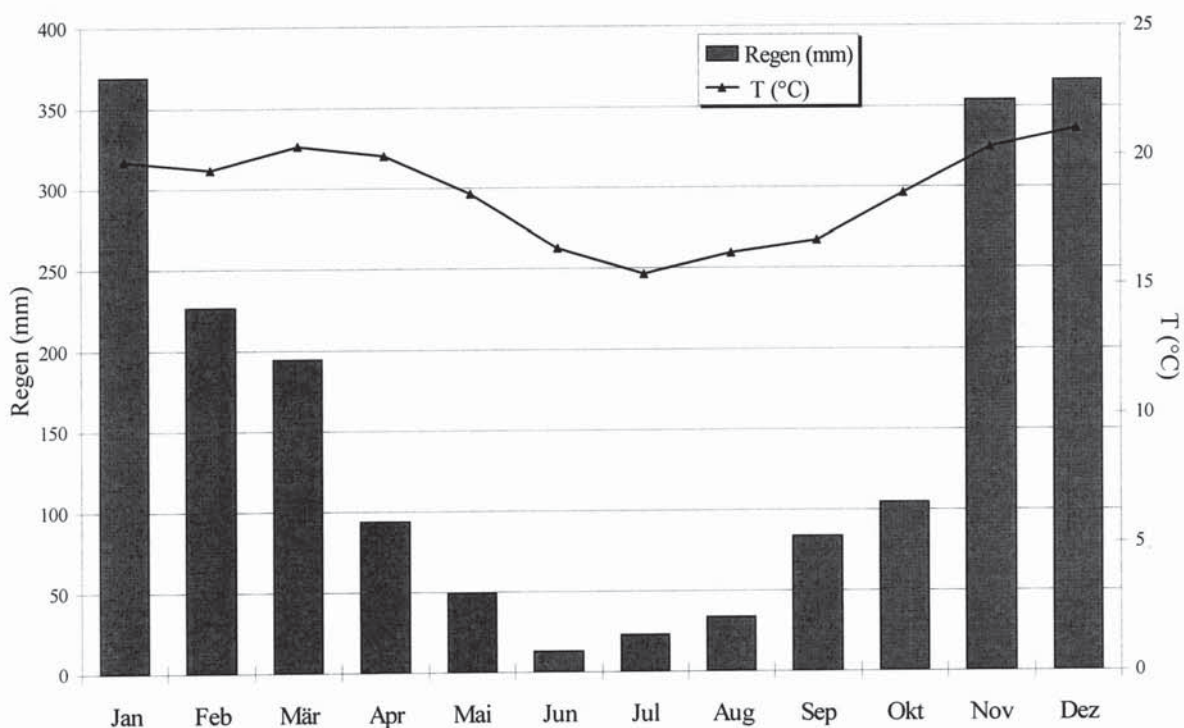


Abb.1.8: Mittelwerte der Niederschläge (mm) und Durchschnittstemperaturen während der letzten 10 Jahre (Daten aus den Meßstationen der Fa. Alcan und Univ. Fed. Ouro Preto).

BARBOSA & RODRIGUES (1965) haben diese Region 2 klimatischen Typen zugeordnet: Cwa und Cwb. Der Typ Cwa, weit verbreitet, ist charakterisiert durch starke Regenfälle zwischen Januar und März und eine trockene Periode zwischen Juni und August. Die jährlichen Regenfälle variieren von 1500 - 1600 mm in der Nähe der Stadt Belo Horizonte bis 2000 mm oder mehr in Richtung

Ost/Südost in Ouro Preto und Itacolomi.

Der zweite Klimatyp Cwb unterscheidet sich von Cwa durch seine niedrigeren durchschnittlichen Tagestemperaturen. Es ist der klimatische Typ "Tropical de Altitude", den man in den höchsten Lagen des *Quadrilátero Ferrífero* findet.

Lithologisch sind sandreiche, saure Böden bestimmend, auf denen drei verschiedene Vegetationszonen zu finden sind:

- "*Campos Limpos*" : Hochgebirgsvegetation des alpinen Typs in den hohen Gebirgen von Ouro Branco, Caraça, Itacolomi und Moeda. Hier dominiert Graslandschaft.
- Wälder in den Tälern und an den Talhängen: Bäume mit großen Blättern in feuchten Tälern und an Talhängen, z.B. in der Antiklinale von Rio das Velhas und der Synklinale von Moeda.
- "*Cerrado*" : Vegetation über verhärteten eisenhaltigen Böden (*Canga*). "Cerrado" ist als eine Synthese von Steppe und Wald, mit verschiedenen Anteilen von Gras- und Waldlandschaften zu verstehen. In diesem Gebiet finden sich Bäume oftmals einzeln oder in Gruppen, die Graslandschaft ist dominierend.

1.6 - Geomorphologie

In Abhängigkeit von den Gesteinstypen, der Tektonik und dem Klima variiert die Topographie im *Quadrilátero Ferrífero* sehr stark.

Die meisten granitischen Gesteine in dieser Region sind an ihren rosafarbenen tonigen Böden und Saprolithen erkennbar und bilden eine sehr stark verwitterte und erodierte Landoberfläche. Die Verwitterungsdecke über diesen Gesteinen erreicht oft Mächtigkeiten von über 50 m. Entwässert werden diese Gebiete über dendritische Flußsysteme. Landwirtschaft im *Quadrilátero Ferrífero* wird meistens nur bei diesen lithologischen Voraussetzungen betrieben.

Die Phyllite und Schiefer sind auch intensiv verwittert und können saprolithische Schichten von bis zu 100 m Tiefe aufweisen. Auf diesen Gesteinstypen, z.B. der *Piracicaba Gruppe*, entstehen, vor allem während der Regenzeit, zahlreiche Hangrutschungen.

Die quarzreichen Gesteine, z.B. die der *Itacolomi Supergruppe*, sind am verwitterungsresistentesten. Deswegen bauen sie die größten Höhen wie die *Serra do Caraça* und *Serra do Itacolomi* auf.

Die karbonatischen Gesteine variieren stark in ihrer Zusammensetzung und bilden unterschiedliche

Landschaftsformen. Massendolomite bauen Steilstufen auf und verwittern je nach Eisen- oder Mangangehalt zu braun oder schwarz gefärbten Mergeln.

Canga ist ein Verwitterungsprodukt von Itabirit und anderen eisenhaltigen Gesteinen. Es besteht vor allem aus Eisenoxidhydraten. Dieses Gestein ist extrem hart und bildet in den mittleren Höhen "Plateaus".

Die höchsten Punkte im *Quadrilátero Ferrífero* liegen über 2100 m in der *Serra do Caraça*, die tiefsten bei 600 m in der Ebene des *Piracicaba* Flusses.

KING (1956) hat für das *Quadrilátero Ferrífero* ein Konzept von acht Erosionsniveaus aufgestellt, die 4 Erosionszyklen zugeordnet werden (Tab. 1.2).

Tab.1.2: Erosionszyklen und Höhenlagen der "Plateaus" im Quadrilátero Ferrífero (aus DORR 1969).

Höhe über NN (m)	Erosionsniveaus	Alter nach KING	Erosionszyklen
2000 - 2100	Serra do Caraça	-----	-----
1750 - 1850	Se. Caraça-Itacolomi	-----	-----
1500 - 1650	Conta História	Trias	Gondwana
1250 - 1400	Moeda Synklinale	Kreide	Post-Gondwana
1100 - 1200	Serra do Curral	-----	-----
1000 - 1100	Gandarela Synklina-	-----	-----
850 - 950	Chapada de Canga	Mittleres Tertiär	Sul-Americano
700 - 750	Rio das Velhas Tal	Oberes Tertiär	Velhas

Die großen Flußsysteme im *Quadrilátero Ferrífero* sind meistens tektonisch orientiert und relativ jung. Der größte Teil des Gebietes (Abb. 1.6) wird entwässert von den Flüssen *Paraopeba* und *Velhas* (Einzugsgebiet des *São Francisco* Flusses) sowie, östlich davon, von den Flüssen *Rio do Carmo*, *Gualaxo* und *Piracicaba* (Einzugsgebiet des *Doce* Flusses).

Östlich der *Serra dos Cambotas* und nördlich von Bento Rodrigues fließt der *Rio Piracicaba* (Abb. 1.6), welcher nahe der Synklinale von *Conta História* entspringt. Der Oberlauf des *Rio Piracicaba* fließt durch spektakuläre "Canyons" und folgt meistens tektonischen Strukturen; der

Unterlauf des *Piracicaba* kreuzt tektonische Strukturen und mäandriert.

Das *Rio do Carmo-Gualaxo* Flußsystem liegt im Südosten des Gebietes (Abb. 1.6) und wird charakterisiert durch tiefe, schmale Täler, die teilweise tektonisch angelegt sind.

Beide Flüsse münden in den *Rio Doce*: Der *Piracicaba* 75 km nordöstlich von Molevade, der *Carmo-Gualaxo* 60 km östlich von Antonio Pereira.

2. Die Biogeochemie von Quecksilber

2.1 - Allgemeines

Unter den Schwermetallen ist das Element Hg wegen seiner Toxizität und der Häufigkeit seines Auftretens von besonderer Bedeutung. Die Toxizität dieses Metalls war jedoch viele Jahrtausende wenig bekannt. Das Interesse an Quecksilber, seinen Bindungsformen, seinem Zyklus in der Biosphäre und seiner Toxizität ist in den letzten Jahrzehnten sehr gestiegen.

Anorganische Quecksilberverbindungen können sich in der Umwelt in organischen Hg-Spezies umwandeln und letztere über die Nahrungskette zum Menschen gelangen. Außerdem besitzt es die Fähigkeit, sich in der Nahrungskette anzureichern (Bioakkumulation).

Erst durch spektakuläre und katastrophale Vergiftungsfälle, z.B. in der Minamata Bucht in Japan ab Jahr 1953, wurde die Gefährlichkeit des Umweltgiftes Hg vielen Menschen bewußt (OECHSLE 1982). Hier wurde durch die Chloralkaliindustrie Hg-reiches Abwasser direkt in die Bucht von Minamata geleitet. Organische Hg-Verbindungen, vor allem Monomethylquecksilber, haben Schalentiere und Fische, die die Hauptnahrungsquelle der Einwohner waren, kontaminiert. Das hat zu vielen Todesfällen und Erkrankungen geführt.

2.1.1 - Physikalische und chemische Eigenschaften

Quecksilber (Hg), Ordnungszahl 80, hat eine Dichte von 13,55 g/cm³, eine Schmelztemperatur von -38,9 °C und eine Siedetemperatur von 357 °C. Es bildet ein natürliches Isotopengemisch mit einem Atomgewicht von 200,59 (GREENWOOD & VON BURG 1984). Metalle lösen sich in Quecksilber unter Bildung von Amalgamen.

Es ist charakterisiert durch seinen geringen elektrischen Widerstand, eine hohe Oberflächenspannung, hohe Wärmeleitfähigkeit und einen gleichbleibenden Ausdehnungskoeffizienten über seinen gesamten Flüssigkeitsbereich. Weiterhin besitzen Quecksilber sowie viele seiner Salze katalytische Eigenschaften.

Elementares Quecksilber besitzt einen hohen Dampfdruck (0,0016 mbar (0,16 Pa) bei 20 °C).

Alle diese Eigenschaften bestimmen seine vielfältige Anwendung in der Industrie und Landwirtschaft (Tab.2.1).

Tab.2.1: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Hg und seine Anwendung (MITRA 1986).

Physikalisch-chemische Eigenschaften	Anwendung
flüssig bei Raumtemperatur hohe Oberflächenspannung gleichbleibende Volumenausdehnung haftet nicht auf Glas	Druckmeßgeräte Temperaturmeßgeräte
Hohe elektrische Leitfähigkeit	elektrische Konduktoren, Schalter
Hohe thermale Leitfähigkeit	Kühler
Fähigkeit zu Amalgambildung mit anderen Metallen	Extraktion, Anreicherung von Metallen
Bildung von stark toxischen Verbindungen	Bakterizide, Fungizide, Insektizide und Pharmazeutika

Dank seiner Eigenschaften bildet Hg sehr viele chemische Verbindungen, die meistens aufgrund ihrer unterschiedlichen Giftigkeit in drei Gruppen eingeteilt werden (VON BURG & GREENWOOD 1991):

A - metallisches Quecksilber

Elementares Quecksilber findet sich in der Atmosphäre (Quecksilberdampf) oder als flüssiges Quecksilber in der Umwelt. Aufgrund seines hohen Dampfdruckes besitzt elementares Quecksilber eine erhebliche toxische Wirkung. Beim Einatmen wird es hauptsächlich in den Alveolen aufgenommen. Es besitzt auch eine begrenzte, aber signifikante Löslichkeit in Wasser (20 µg/l bei 25 °C) und in Fett (5-50 mg/l bei 25 °C) (VON BURG & GREENWOOD 1991).

B - Anorganische Quecksilberverbindungen

Die zweite Gruppe bilden die anorganischen Quecksilber (I)- und Quecksilber (II)-Salze. Die Hg-Ionen können leicht mit organischen Liganden, besonders mit Sulfhydrylgruppen, Komplexe bilden. Die Quecksilber (I)-Verbindungen sind reaktiver als jene des Quecksilbers (II).

Im Gegensatz zu dem gut wasserlöslichen und hochgiftigen Quecksilber(II)-chlorid (HgCl_2) ist Quecksilber (I)-chlorid (HgCl) schwerlöslich und daher weniger toxisch. Eine nur geringe Löslichkeit (10 ng/l bei 25 °C) in Wasser hat Zinnober (HgS).

C - Organisch gebundenes Quecksilber

Organoquecksilberverbindungen besitzen verschiedenartige chemische Strukturen. Diese Gruppe umfaßt alle Verbindungen, in denen Quecksilber Kovalent an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Praktisch begrenzt sich diese Kategorie auf Alkylquecksilber (Methyl- und Ethylquecksilber) und die Familie der Alkoxyalkylquecksilberverbindungen.

Organoquecksilberkationen bilden mit anorganischen und organischen Säuren Salze, z.B. Chloride und Acetate und reagieren schnell mit biologisch wichtigen Liganden, besonders Sulfhydrylgruppen. Da sie fettlöslich sind, durchdringen sie leicht biologische Membranen.

Die Alkylquecksilberverbindungen sind biologisch widerstandsfähiger und giftiger als Phenylquecksilber- oder Alkoxyalkylquecksilberverbindungen.

2.1.2 - Natürliche und anthropogene Emissionen von Hg

Mit einem durchschnittlichen Gehalt von 0,02 ppm (WEDEPOHL 1991) kommt Quecksilber in der Erdkruste nur selten vor. Seine durchschnittlichen Konzentrationen in verschiedenen Gesteinsgruppen und Erdkompartimenten wurden u.a. von PIERCE et.al. (1970), BOWEN (1979), MARTIN & MEYBECK (1979), URE & BERROW (1982), MITRA (1986), PADBERG (1991), SCHMIDT (1992) und WEDEPOHL (1991) angegeben (Tab.2.2).

Tab.2.2: Durchschnittliche Hg-Gehalte in Gesteinsarten, Boden und Wässern ("a" in ppb).

Gesteinsarten, Boden, Wässer	Durchschnittliche Hg-Gehalte (ppm)
granitische Gesteine	0,04
basische Gesteine	0,01
ultramafische Gesteine	0,004
Gneise und Schiefer	0,02
Sandsteine	0,03 - 0,29
Kalksteine	0,04 - 0,16
Tonsteine	0,04 - 0,45
Boden	0,1 - 0,3
Flußwasser	0,07 ^a
Meereswasser	0,002 ^a - 0,05 ^a

Der natürliche Eintrag von Quecksilber in die Umwelt erfolgt hauptsächlich in tektonisch aktiven Gebieten der Erde, wie z.B. an mittelozeanischen Rücken oder am zirkumpazifischen Vulkangürtel, in dem Vulkanexhalationen und hydrothermale Systeme die Hauptquecksilberquellen sind (Abb.2.1).

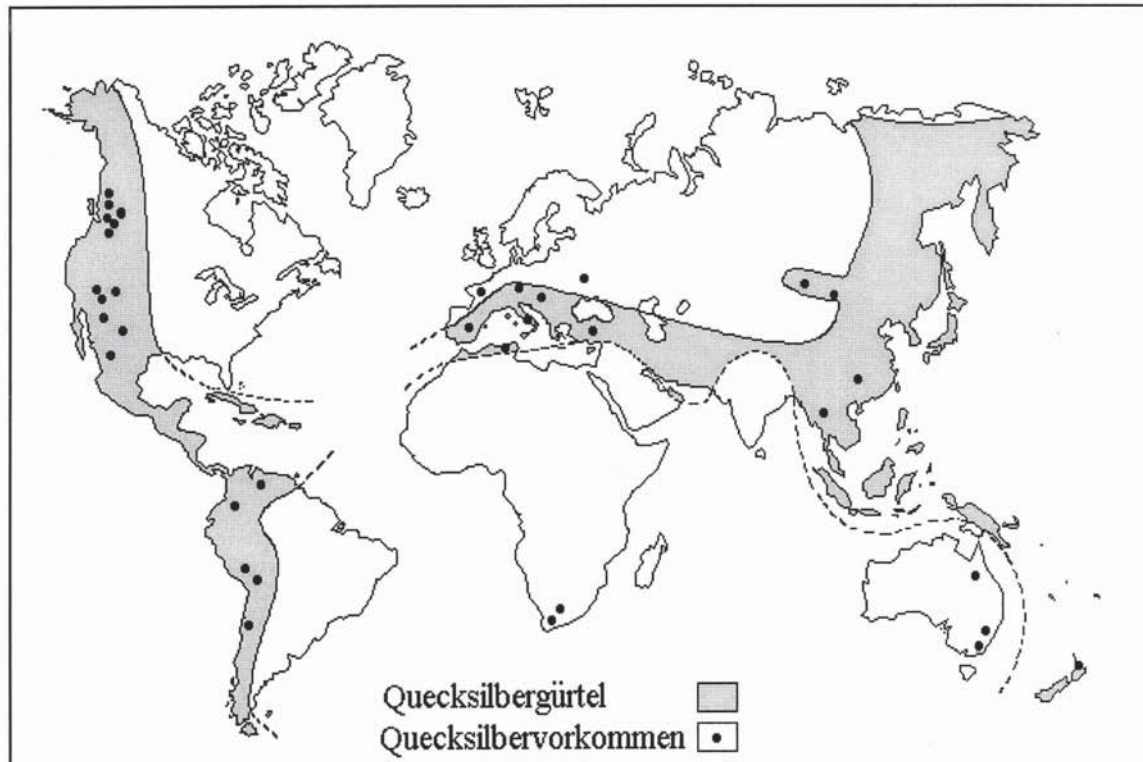


Abb.2.1:Natürliche Hg-Emissionsquellen und -vorkommen (aus MOORE & RAMAMOORTHY 1984).

Die Ergebnisse von Bilanzierungen des natürlichen Eintrags von Quecksilber in die Atmosphäre variieren stark. ANDREN & NRIAGU (1979) haben die Quecksilberemissionen der Kontinente in die Atmosphäre zwischen 800 und 17 800 Tonnen pro Jahr geschätzt. Für Emissionen der Ozeane in die Atmosphäre werden Werte von 1 700 bis 21 000 Tonnen pro Jahr angegeben. Vulkanische Aktivitäten sind für ca. 20 Tonnen jährliche Hg-Emissionen verantwortlich. Die gesamten natürlichen Hg-Emissionen in die Atmosphäre werden zwischen 6 000 und 30 000 Tonnen pro Jahr geschätzt (LINDQUIST & RODHE 1985, CLARKSON 1978, EPA 1979).

Quecksilber kommt in der Natur meistens in Form von rotem Quecksilbersulfid (Zinnober), in kleineren Mengen auch in der schwarzen Modifikation (Meta-Zinnober), als Livingstonit (HgSb_4S_7) und in anderen noch selteneren Mineralen vor. Es ist oft vergesellschaftet mit Fe, Zn, S und Se und wird auch in einer Reihe von Mineralen als Spurenbestandteil gefunden, so z.B. im Pyrit, Calcit, Dolomit und Stignit (OECHSLE 1982).

Die größten Hg-Vorkommen sind in Spanien (Almaden), Italien (Toskana), Restjugoslawien (Idria), der ehemaligen UdSSR (Ukraine, Kaukasus und Fergana), USA (Nevada und California), China, Mexiko, Chile und Kolumbien zu finden. Spanien, die ehemalige UdSSR und China haben ca. 60 % der Hg-Erzreserven der Erde (SAAGER 1984).

Die Hg-Gehalte der Erze variieren in den verschiedenen Vorkommen stark. Sie liegen z.B. im Bereich von 6 - 20 Gew. % für Almaden (Spanien) und 0,6 - 3 Gew. % für Monte Amiata in Italien (MITRA 1986).

Zur Gewinnung von Hg werden die Erze gemahlen und, wenn ihre Hg-Gehalte kleiner als 2 g/kg sind, durch Flotation angereichert und schließlich getrocknet. Es folgt dann die Extraktion des Metalls durch Röstung, was ein effizienter Prozeß ist. Quecksilberoxide haben eine Zersetzungstemperatur von 350 °C, für Quecksilbersulfide sind 737 °C nötig. (ADAM et al. 1980).

Die Tatsache, daß Quecksilber zu den stärksten metallischen Umweltgiften gehört, hat in vielen Ländern der Erde zu einer verstärkten Kontrolle der anthropogenen Quecksilberemissionen geführt. Während Anfang der 70er Jahre die gesamten anthropogenen Hg-Emissionen in die Atmosphäre zwischen 10 000 und 30 000 Tonnen pro Jahr betrugen (WHO 1976, ANDREN & NRIAGU 1979), wurden in den späten 80ern zwischen 1 000 und 11 000 Tonnen pro Jahr emittiert (SCOPE 1985, FITZGERALD et al. 1984, NRIAGU 1990). Gleichzeitig ist aber ein Anstieg in manchen Entwicklungsländern zu verzeichnen (FERREIRA & APPEL 1991).

Der anthropogene Hg- Eintrag in Gewässer wird zwischen 300 und 8 000 Tonnen pro Jahr geschätzt, sowie in Böden zwischen 1 600 und 15 000 Tonnen pro Jahr (NRIAGU & PACYNA 1988, NRIAGU 1990).

Die Hauptquellen für den anthropogenen Eintrag von Hg in die Umwelt sind industrielle Aktivitäten, Landwirtschaft, Erzabbau und die Benutzung fossiler Brennstoffe.

Die Industrie-Aktivitäten verursachen einen Beitrag von 80 % der gesamten anthropogenen Hg-Emissionen in Gewässer und über 30 % in Böden. Hier sind vor allem die Chemieindustrie, insbesondere die Chloralkaliindustrie, die Produktion von Batterien, Papier und Elektrogeräten verantwortlich.

Die fossilen Brennstoffe und die Verbrennung von Abfall und Holz tragen zu ca. 90 % der gesamten anthropogenen Hg-Abgabe in die Atmosphäre bei.

2.2 - Hg in Wasser-Sediment-Systemen

2.2.1 - Speziation von Quecksilber

Der Begriff "Spezies" kann mehrere Bedeutungen haben. Im allgemeinen wird damit die molekulare Konfiguration einer Verbindung in einer gegebenen Matrix bezeichnet. Jede Spezies hat eine charakteristische Reaktivität, Lebensdauer und wird in der Umwelt in verschiedenen Matrices auch unterschiedlich reagieren (WILKEN 1994).

In naturbelassenen Süßwässern ist der Quecksilbergehalt kleiner als 0,1 ppb, im Meerwasser etwa 0,03 ppb (Verweilzeit 40000 Jahre) (GREENWOOD & VON BURG 1984, WEDEPOHL 1991, FITZGERALD 1979, BRULAND 1983, OLAFSSON 1983, BLOOM & CRECELIUS 1983).

Neben dem in Wasser kaum löslichen elementaren Quecksilber (Hg^0) tritt das Metall in den Oxidationsstufen Hg^{2+} und Hg^{1+} auf. Das Hg^{1+} liegt meistens als Ion $(\text{Hg}_2)^{2+}$ vor (SALOMONS & FÖRSTNER 1988). Diese Form wiederum ist in der Natur sehr instabil und unterliegt folgender chemischen Gleichgewichtsreaktion:



Die Hg-Spezies und ihre Verteilung in Gewässern sind von pH-Wert, Redox-Potential (Eh), der Konzentration und der Art von Anionen, mit denen sie Verbindungen eingehen, abhängig.

Im aquatischen Milieu ist das freie Hg^{2+} kaum existent, da es mit vielen Anionen Komplexverbindungen bildet (KRITSOTAKIS et al. 1979, ALLARD & ARSENIE 1991).

Die Komplexierung von Quecksilber sowohl mit organischen als auch mit anorganischen Liganden spielt insgesamt eine entscheidende Rolle für das Verhalten sowie die Mobilität von Quecksilber in Wasser.

Abb.2.2 und Abb.2.3 stellen die in Wasser überwiegend auftretenden Quecksilberspezies in Abhängigkeit von Redox-Potential (Eh) und dem pH-Wert dar (HEM 1970). Sie wurden unter Verwendung von Gleichgewichtsberechnungen erstellt und stellen eine Annäherung an die Verhältnisse in natürlichen Systemen dar.

In sauerstoffreichen Gewässern (Eh $\sim 0,5$ V) sind Hg^{2+} -Verbindungen die häufigsten Spezies. Bei reduzierenden oder schwach oxidierenden Bedingungen ist metallisches Quecksilber die dominierende Spezies.

In Anwesenheit von genügend Sulfid-Ionen wird Hg^{2+} unter Bildung von Hydrosulfid- oder Sulfidkomplexen stabilisiert, allerdings bei sehr niedrigem Redox-Potential (Abb.2.2).

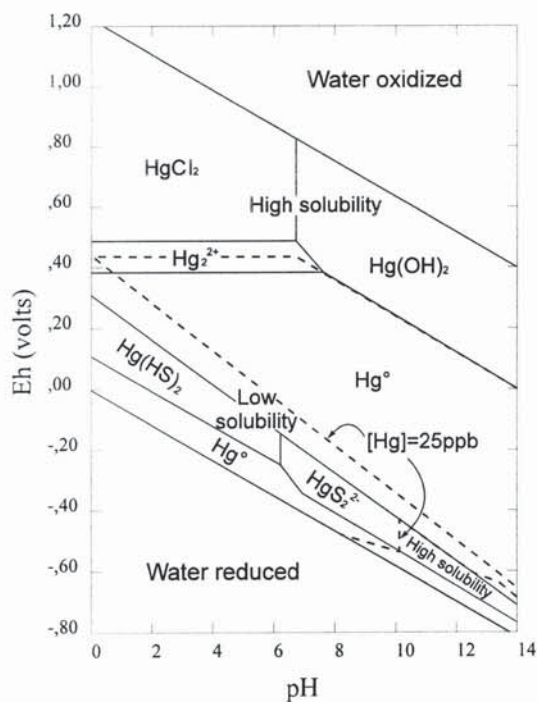


Abb. 2.2: Die im Wasser vorherrschenden gelösten Quecksilberspezies. Bei 25°C, 36 ppm Cl^- und 96 ppm SO_4^{2-} (nach HEM 1970).

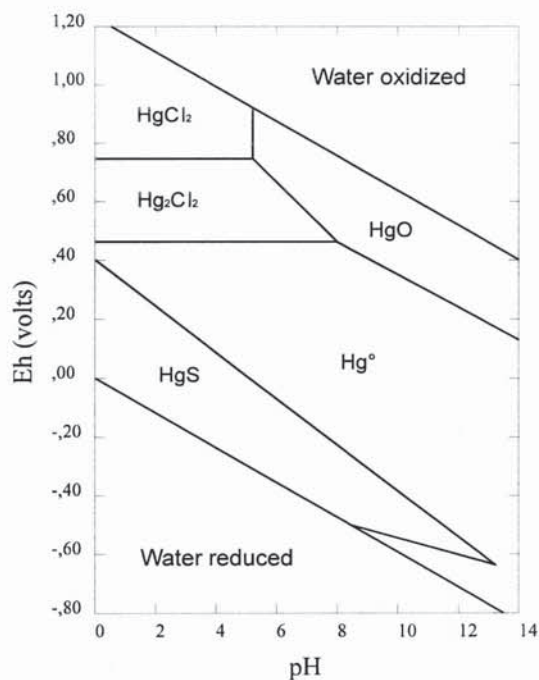


Abb. 2.3: Die mit Wasser im Gleichgewicht stehenden festen Quecksilberphasen. Bei 25°C, 36 ppm Cl^- und 96 ppm SO_4^{2-} (nach HEM 1970).

Wie aus der Abb. 2.3 hervorgeht, sind elementares Hg und Quecksilbersulfid über einen weiten Eh-pH-Bereich stabil.

HAMAL et al. (1985) haben gezeigt, daß bei abnehmenden pH-Werten in einem Sediment-Wasser-System die Löslichkeit von anorganischem Quecksilber in der Wassersäule sinkt. Er fand, daß die Hg-Konzentration in Porenwasser bei einer Abnahme der pH-Werte von 6,8 auf 4,0 abnimmt.

BJÖRNBERG et al. (1988) haben darauf hingewiesen, daß die Aktivität von Hg^{2+} Ionen im Wasser in hohem Maß von der S^{2-} -Aktivität kontrolliert wird. Je höher die Konzentration von S^{2-} in Wasser ist, desto intensiver ist die Bildung von HgS. Dadurch nimmt die Aktivität der Hg^{2+} Ionen ab.

Gelöste Huminsäureverbindungen spielen eine große Rolle für den Transport und die Fixierung von Hg in aquatischen Systemen. Wegen ihres Gehaltes an Carboxyl-Gruppen (COOH) bilden sie Komplexe mit Quecksilber. Im Ontario Fluß und Mississippi fanden MIERLE & INGRAN

(1991) und LINDBERG & HARRISS (1974) heraus, daß die Hg-Konzentrationen im Wasser direkt mit dessen Gehalten an Humin- und Fulvinsäure korrelierbar sind.

Organismen akkumulieren nicht nur Quecksilber (Bioakkumulation), sondern sie üben auch einen entscheidenden Einfluß auf die Speziation von Quecksilber aus. So können anorganische Quecksilberverbindungen durch die Aktivität von Mikroorganismen (z.B. Bakterien, Pilze) in organische Verbindungen und umgekehrt umgewandelt werden (JENSEN & JERNELÖV 1969, LANDNER 1971, WOOD 1974). Ein typisches Beispiel dafür ist die Methylierung und Demethylierung von Quecksilber (Abb.2.4). In neutralem und saurem Milieu ist das Methylierungsprodukt überwiegend Mono-Methylquecksilber (CH_3Hg^+), unter basischen Bedingungen Dimethylquecksilber ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) (BEIJER & JERNELÖV 1979).

Unter Methylierung von Quecksilber versteht man den Transfer einer negativ geladenen Methylgruppe (CH_3) zu einem zweiwertigen Quecksilberion (Hg^{2+}). Als häufigster Methylgruppen-Donator kommt das von Bakterien und anderen Mikroorganismen synthetisierte B_{12} -Derivat Methylcobalamin in Frage (WOOD et al. 1968).

Die Abb. 2.4 zeigt den Quecksilberkreislauf in einem aquatischen System.

LANGLEY (1973) und BISOGNI & LAWRENCE (1975) haben darauf hingewiesen, daß die Hg- Methylierung u.a. von der Verfügbarkeit von anorganischem Quecksilber, organischem Material, der Aktivität von Mikroorganismen, Temperatur, den pH-Werten und dem Redox-Potential abhängig ist.

JENSEN & JERNELÖV (1969), JACOBS & KEENEY (1974), OLSON & COOPER (1974) und BISOGNI & LAWRENCE (1975) haben gezeigt, daß auf eine Steigerung der Hg-Konzentration in Sedimenten eine Zunahme der Hg-Methylierung folgt.

Die Mikroorganismen-Aktivität, durch die Methylquecksilber produziert wird, ist von der Verfügbarkeit des biologisch abbaubaren organischen Kohlenstoffes abhängig (WINFREY & RUDD 1990).

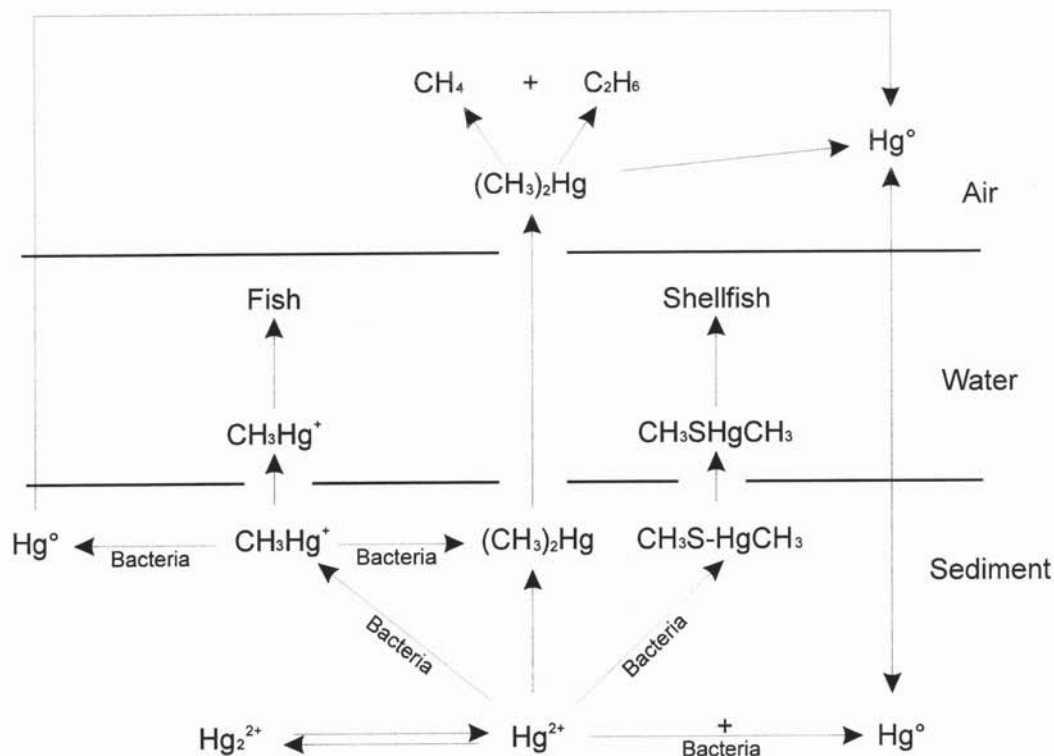


Abb. 2.4: Quecksilberspezies im Sediment-Wasser-Luft-System (nach WOOD 1974).

FAGERSTRÖM & JERNELOV (1972) fanden bei Laboruntersuchungen, daß sich die Methylierungsrate bei einer um 10 °C gestiegenen Temperatur aufgrund intensiverer bakterieller Aktivität verdoppelt.

Die Methylierung von Quecksilber kann sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen stattfinden, sie nimmt aber im anaeroben Milieu (nicht komplett sauerstoffarm) zu (NRCC, 1979).

Die Auswirkung des pH-Wertes auf die Hg-Methylierung ist umstritten. FAGERSTRÖM & JERNELOV (1972) haben bestimmt, daß der pH-Wert zwischen 5 und 9 keinen großen Einfluß auf die Hg-Methylierung hat.

XUN et al. (1987) und GILMOUR & HENRY (1991) berichten über die Steigerung der Hg-Methylierungsrate bei der Versauerung von Seen und Flüssen in Kanada. Nach diesen Autoren ist für diese Beobachtung die Desorption von Hg^{2+} bei niedriger werdenden pH-Wert verantwortlich. Diese würde dazu beitragen, daß die Hg-Verfügbarkeit zur Methylierung steigt. BAKER et al. (1983) sind zu dem Schluß gekommen, daß das Maximum der Hg-Methylierung in Sedimenten bei pH-Werten zwischen 5,5 und 6,5 stattfindet. SALOMONS & FÖRSTNER (1984) geben Werte von pH <6,5 als optimale Werte für die Hg-Methylierung an.

Auch Humin- und Fulvinsäure können, jedoch mit geringer Effizienz, Quecksilber methylieren (NAGASE et al. 1982, CRAIG & MORETON 1985).

Neben der Biomethylierung von Quecksilber findet aber auch eine abiotische Methylierung in der Umwelt statt (WONG et al. 1981, RESINGER et al. 1981). Die abiotische Methylierung von Hg spielt aber keine große Rolle im Vergleich zur Biomethylierung (BERMAN & BARTHA 1986 b).

Die Hg-Methylierung findet vor allem an der Sedimentoberfläche oder an Corg-reichen Schwebstoffen statt (FARRAH & PICKERING 1978). Im allgemeinen liegt nur ein kleiner Teil ($< 1\%$) des Quecksilbergehaltes in Sedimenten als Methylquecksilber vor (BARTLETT et al. 1978, RUBISCHUNG & TOBSCHALL 1980, OEHMICHEN et al. 1984, ROBERTSON et al. 1987, VON BURG & GREENWOOD 1991).

Mikroorganismen sind auch in der Lage, Methylquecksilberverbindungen zu demethylieren, die Kohlenstoff-Quecksilber-Bindungen unter Freisetzung von Hg^{2+} Ionen zu spalten und diese dann zu elementarem Hg zu reduzieren. SPANGLER et al. (1973) und PHILLIPS et al. (1987) berichten über die Demethylierung von Quecksilber in aeroben Flußsedimenten. Als Produkte der Hg-Demethylierung entstehen Methan und anorganisches Quecksilber. Demethylierung von Quecksilber ist bei höheren pH-Werten begünstigt (GILMOUR & HENRY 1991).

2.2.2 - Bindung von Quecksilber an Sedimente

FÖRSTNER & WITTMAN (1983) berichten, daß der Hg-Gehalt in unkontaminierten Süßwassersedimenten kleiner als 1 ppm ist. MÜLLER (1979) hat den Grenzwerte für unbelastete Sedimente auf 0,6 ppm festgelegt. MALM et al. (1990) haben festgestellt, daß der natürliche Hg-"Background" für Sedimente bei 0,2 ppm liegt.

Im Wasser-Sediment-System wird Hg schnell an Schwebstoffe, Tonminerale und organisches Material (wie z.B. Fulvin- und Huminsäure) sorbiert; es bildet Komplexe mit organischen Liganden und fällt zusammen mit Oxidhydraten von Eisen, Mangan und Aluminium aus (SALOMONS & FÖRSTNER 1984). Dies erklärt die niedrigen Hg-Konzentrationen im Wasser im Vergleich zu den höheren Konzentrationen in Sedimenten vieler Systeme (RAMAMOORTHY & RUST 1975). HART (1972) berechnet, daß die oberen 4 cm der Sedimente des Ottawa - Flusses 97 % des Gesamtquecksilbergehaltes des Systems enthalten, während nur 2,8 % des Hg an Schwebstoffe gebunden sind. JERNELÖV (1972) schätzt, daß in natürlichen Seen 90 bis 99 % des gesamten Quecksilbers (meistens in anorganischer Form) an Sedimente gebunden sind. VERTA (1984) kommt zu dem Schluß, daß sich 99 % des Hg eines typischen Süßwassersees in

den oberen 5 cm der Sedimente befinden.

Unter reduzierenden oder mittleren oxydierenden Bedingungen ist der größte Teil des Quecksilbers von Sedimenten sorbiert (SALOMONS & FÖRSTNER 1988).

Bei der Akkumulierung in Sedimenten spielen deren Gehalte an organischem Kohlenstoff, Tonmineralen, Oxiden und Sulfiden eine wichtige Rolle für die Bioverfügbarkeit des Quecksilbers. So ist HgS so gut wie gar nicht für eine Bioakkumulation verfügbar, im Gegensatz zu mit organischen Liganden komplexiertem Hg, das ein großes Potential zur Bioakkumulation besitzt.

LIA & LI (1982) fanden bei der Untersuchung von chinesischen Flüssen eine Sorptionssequenz für Hg^{2+} in Sedimenten: Huminsäure > MnO_2 > Illit > Kaolinit > Montmorillonit > Fe_2O_3 > SiO_2 amorphes.

2.2.2.1 - Organisches Material

Quecksilber besitzt eine große Affinität zu organischen Substanzen und tendiert daher zur Akkumulation in Flußsedimenten, die hohe Gehalte an organischem Material aufweisen (LINDBERG & HARRISS 1974, LASKOWSKI et al. 1974, 1975, 1976, RAMAMOORTHY & RUST 1975, CRAIG & MORTON 1976, KERNDORF et al. 1979, ADRIANO 1986).

ADRIANO (1986) berichtet, daß Quecksilber an der Oberfläche von Flußsedimenten wegen ihres hohen Gehaltes an organischem Material und Tonmineralen akkumuliert wird.

Bei der Untersuchung von an organischem Material reichen Sedimenten des Ottawa Flusses fanden RAMAMOORTHY & RUST (1975), daß die Bindung von Quecksilber an Sedimente mehr von ihrem organischen Anteil als vom pH-Wert des Porenwassers abhängig ist.

CRAIG & MORTON (1976) haben darauf hingewiesen, daß der hohe Hg-Gehalt in den obersten 5 cm der Ästuarsedimente in England auf die hohe Konzentration an organischen Substanzen zurückzuführen ist.

LINDBERG & HARRIS (1974) fanden für Sedimente der Everglades und Mobil Bay (Florida) eine signifikante positive Korrelation zwischen den Gehalten an Hg und organischem Material der Sedimente ($r = 0,80$).

Laboruntersuchungen ergaben, daß bei pH-Werten zwischen 4 und 4,5 ca. 98 % des gesamten Quecksilbers im Wasser-Sediment-System an Huminsäure sorbiert sind (THANABALASINGAM & PICKERING 1985).

Viele Arbeiten haben gezeigt, daß die Sorption von Hg an organisches Material bei niedrigen pH-Bedingungen begünstigt ist (SCHINDLER et al. 1980, NELSON & CAMPBELL 1991, XU & ALLARD 1991). Bei pH-Werten zwischen 4,7 und 6,5 ist die höchste Sorptionsrate von Hg^{2+} an huminsäurereiches organisches Material zu erwarten (XU & ALLARD 1991).

ANDERSON (1979) ist zu dem Schluß gekommen, daß in sauren Böden (pH < 4,5 bis 5) organisches Material die einzige effektive Sorptionssubstanz für anorganisches Hg darstellt.

SEMU et al. (1985) fanden bei Untersuchungen an tropischen Böden, die reich an organischem Material sind, daß die Sorption von HgCl_2 bei steigendem pH zunimmt.

TROST & BISQUE (1970), FANG (1978) und LANDA (1978) stellten bei Laboruntersuchungen fest, daß huminsäurereiche organische Substanzen wesentlich mehr Hg als Tonminerale sorbieren.

FARRAH & PICKERING (1978) und SEMU et al. (1985) zeigten, daß organisches Material mehr anorganisch als organisch gebundenes Quecksilber sorbiert.

2.2.2.2 - Tonminerale und Korngrößen

Tonminerale haben die Fähigkeit, Schwermetalle zu sorbieren. HOGG et al. (1978) fanden, daß an Illit am meisten und an Kaolinit am wenigsten Hg sorbiert wird.

In Abwesenheit von anderen Ionen im System variieren die Hg-Mengen, die an Kaolinit und Illit sorbiert sind, mit pH-Schwankungen nur wenig (FARRAH & PICKERING 1978). Wenn die Cl^- -Konzentration im System steigt, wird insgesamt weniger Hg an Tonmineralen gebunden, vor allem bei pH-Werten < 6 (NEWTON et al. 1976).

In sauren Böden (pH < 4,5 bis 5) wird Hg kaum an Tonmineralen sorbiert. Im Gegensatz dazu wird in neutralen Böden Hg meistens an Tonmineralen und Eisenoxiden sorbiert (ANDERSON 1979).

Nicht nur die Tonmineralogie sondern auch die Korngrößen kontrollieren die Hg-Sorption in Sedimenten. ADRIANO (1986) berichtete in seinen Untersuchungen in Böden aus der Nord-ossetischen Ebene über die Hg-Sorption in der Feinsiltfraktion. CRAIG & MORTON (1976) fanden, daß die hohen Hg-Konzentrationen in Sedimenten des Mersey Ästuars in England ihrem hohen Anteil an Feinsilt und organischem Material zu verdanken sind.

Eine signifikante positive Korrelation zwischen der Hg-Konzentration (Gesamt- und Methylquecksilber) und dem Gehalt an Silt in Flußsedimenten fanden BARTLLET & CRAIG (1981).

Untersuchungen an Flußsedimenten des La Have Flusses in Kanada ergaben, daß die Hg-Gehalte signifikant positiv mit der spezifischen Oberfläche der Sedimente korrelierbar sind (CRANSTON & BUCKLEY 1972).

2.2.2.3 - Fe-, Mn- und Al-Oxide und Hydroxide

Eisen-, Aluminium- und Mangan-Oxide und Hydroxide bilden mit Metallionen Komplexe. Dies trägt dazu bei, daß die Ionenkonzentration im Wasser abnimmt.

Viele Arbeiten (u.a. LOCKWOOD & CHEN 1973, INOUE & MUNEMORI 1979, SENARATNE & DISSANAYAKE 1989) zeigen, daß Fe- und Mn- und in geringerem Ausmaß Al-Oxide Hg sorbieren können. Die Bildung dieser Oxide und Hydroxide ist stark vom pH-Wert und Redox-Potential des Mediums kontrolliert.

Bei der Untersuchung von Hg-Sorption an Goethit fanden FORBES et al. (1974), daß nur 20 % des Hg^{2+} bei pH-Werten zwischen 4,0 und 5,9 sorbiert sind.

INOUE & MUNEMORI (1979) haben darauf hingewiesen, daß Hg^{2+} in einem breiten pH-Bereich (4 bis 12) an Fe^{3+} -Hydroxid sorbiert wird. Sie zeigten außerdem, daß Hg^{2+} mit Fe-Hydroxid schneller in Wasser, das kleine Mengen ($>3 \cdot 10^{-4}$ M) Chloridionen enthält (das entspricht der natürlichen Beschaffenheit oberflächlicher Gewässer), zusammen ausfällt. Es ist aber auch zu erwarten, daß Hg in Oberflächengewässer in geringerem Ausmaß ausfällt, da die Löslichkeitsprodukte (K) seiner Verbindungen sehr gering sind (Tab. 2.3).

Tab. 2.3: Löslichkeitsprodukte bei 25 °C (AYLWARD 1986).

Festkörper	K ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
Hg_2Br_2	$7 \cdot 10^{-23}$
Hg_2Cl_2	$1 \cdot 10^{-18}$
Hg_2I_2	$5 \cdot 10^{-29}$
$\text{Hg}_2(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-24}$
$\text{Hg}(\text{OH})_2$	$4 \cdot 10^{-26}$
HgS(schwarz)	$1 \cdot 10^{-52}$
HgS(rot)	$4 \cdot 10^{-53}$
HgSO_4	$7 \cdot 10^{-7}$

Über die Adsorption von Hg an der Oberfläche von hydrolisierten Eisenoxid berichteten MC NAUGHTON & JAMES (1974), KINNIBURGH & JACKSON (1978) und JACKSON et al. (1980).

Hg wird in sauren Böden in wesentlich geringeren Mengen an Eisenoxid adsorbiert als in neutralen (ANDERSON 1979).

In Sedimenten norwegischer Fjorde wurden von IVERFELDT (1988) positive Korrelationen zwischen den Hg-Gehalten und jenen von Eisenoxid gefunden und diese als ein Hinweis für die Sorption des Hg an Eisenoxid interpretiert.

Die Sorption von Hg an Mn-Oxiden wurde von THANABALASINGAM & PICKERING (1985) und LOCKWOOD & CHEN (1973) untersucht. Sie sind zu dem Schluß gekommen, daß kolloidale Mn-Spezies eine wichtige Rolle bei der Hg-Verteilung spielen.

Die Hg-Sorption an Mn-Oxiden ist in Abwesenheit von Chloridionen in einem breiten Bereich (von 5 bis 11) nicht vom pH-Wert abhängig. Zwischen pH 2,8 und 4,5 ist die Oberfläche von MnO_2 in Wasser elektrisch neutral geladen (ZPC = zero point of charge) (MANAHAN 1984). Da natürliche Gewässer normalerweise pH-Werte größer als 4,5 haben, sind MnO_2 -Kolloide stark negativ geladen und können so Hg^{2+} adsorbieren.

2.2.2.4 - Sulfide

SALOMONS & FÖRSTNER (1988) stellten fest, daß Sedimente mit einem hohen Gehalt an Schwefel hohe Quecksilbergehalte aufweisen.

Sulfide sind unter reduzierenden Bedingungen (< -100 mV) sehr verbreitet (PHILLIPS et al. 1987). In diesem anaeroben Milieu hat Hg^{2+} eine große Affinität zu Sulfiden, mit denen es sehr stabile Bindungen eingeht. CRAIG & MORETON (1985) berichteten, daß in an Schwefel reichen Sedimenten Hg sulfidisch gebunden vorliegt. Die Löslichkeitskonstante (K_s) für HgS ist extrem klein und liegt bei 10^{-53} (FAGERSTRÖM & JERNELÖV 1972). Dies bedeutet, daß bei reduzierenden Bedingungen die Hg-Bioverfügbarkeit (z.B. zur Methylierung) klein ist.

HAKANSON (1990) und ANDERSSON et al. (1990) haben festgestellt, daß bei zunehmenden pH-Werten und/oder sinkendem Redox-Potential die Sulfidaktivität zunimmt (vgl. Abb. 2.2 und 2.3). Bei niedrigen pH-Werten ist H_2S und bei höherem pH S^{2-} die dominierende Spezies. Bei pH-Werten um 7 ist die S^{2-} -Aktivität sehr klein (HAKANSON 1990).

2.2.3 - Bindung von Quecksilber an Schwebstoffe

Die Suspensionsfracht ist eine der Transportmatrizes für Elemente aus dem Wasser in Sedimente (PARKS & HAMILTON 1987, FERRARA et al. 1989). Bedingt durch die Sorption von Quecksilber an Partikel der Suspensionsfracht (CRANSTON & BUCKLEY 1972) stellt diese einen der Haupttransportwege für Quecksilber flußabwärts dar (KUDO et al. 1977) und spielt somit eine entscheidende Rolle in der Verteilung dieses Elementes im aquatischen Milieu.

Schwebstoffe sind ein komplexes Gemisch aus mineralischen Partikeln wie Tonminerale, Quarz und anderen detritischen Materialien, sowie organischen Stoffen wie Polysacchariden, Humin- und Fulvinstoffen.

BENÈS & HAVLÍK (1979) berichteten, daß die Bindung von Quecksilber an Schwebstoffe auf verschiedene Ursachen zurückzuführen ist: Ausfällung als unlösliche Substanzen, Adsorption oder Ausfällung in oder mit organischen oder anorganischen Partikeln, die Assoziation mit lebenden Organismen mit aktiver oder passiver Bewegung in natürlichen Gewässern.

Die Bindung von Hg an Schwebstoffe wird u.a. vom pH-Wert, Redox- Potential, von der Salinität und organischen Liganden gesteuert (MOORE & RAMAMOORTHY 1984). Diese Autoren geben Hg-Verteilungskoeffizienten mit $1,34 - 1,88 \cdot 10^5$ an. Die Hg-Konzentration in Schwebstoffen ($20 \mu\text{m} - 0,45 \mu\text{m}$) ist somit $\sim 10^5$ mal größer als die in der umgebenden Wassersäule.

Die unterschiedlichen Hg-Spezies bestimmen sowohl die Verbindungsart als auch ihre Verweildauer in der Wassersäule.

2.3 - Toxizität des Quecksilbers

Quecksilber ist eines der giftigsten Schwermetalle und in allen Formen für den Menschen giftig. So können relativ kleine Mengen von Quecksilber zu Vergiftungserscheinungen, zu chronischen Schäden oder gar zum Tod führen.

Entscheidend für das Ausmaß der Vergiftungserscheinungen ist neben der aufgenommenen Quecksilberdosis die chemische Form, also Spezies des Quecksilbers, welche die Adsorption und die Verteilung und Ausscheidung im Körper bestimmt.

Die meisten biologischen Eigenschaften von Quecksilber beruhen auf der Tatsache, daß dieses Element mit Schwefel kovalente Bindungen eingeht (WINSHIP 1985). Quecksilber (II)-Kationen besitzen eine hohe Affinität zu Sulfhydrylgruppen (SH^-) und Disulfidbindungen (S-S). Da beinahe alle Proteine solche Gruppen enthalten, können Quecksilber(II)-Verbindungen fast jede Funktion

stören, an der Proteine beteiligt sind (CLARKSON 1972). Quecksilberverbindungen sind selbst in geringen Konzentrationen in der Lage, Sulfhydryl-Enzyme zu inaktivieren und auf diese Weise den zellulären Metabolismus zu beeinflussen (WINSHIP 1985). Außerdem geht Quecksilber mit weiteren physiologisch bedeutsamen Liganden Verbindungen ein, so z.B. mit Phosphat-, Carboxyl- und Hydroxylgruppen von Enzymen und anderen lebenswichtigen Proteinen.

Quecksilberspezies werden im allgemeinen in folgende drei Gruppen mit steigender Toxizität eingestuft (nach WILKEN & HINTELMANN 1990):

- anorganische Quecksilbersalze (z.B. HgCl_2),
- Quecksilberdampf (Hg^0), Arylquecksilberverbindungen und
- Alkylquecksilberverbindungen (z.B. CH_3Hg^+)

Wenn anorganisches Quecksilber inkorporiert wird, wird es in 98 % der Fälle sehr rasch vom Körper eliminiert (GRANT 1971). Gegenüber den organischen haben die anorganischen Quecksilberverbindungen abweichende toxische Eigenschaften. Die Aufnahme von löslichen Quecksilbersalzen kann ernsthafte Gesundheitsprobleme verursachen. Quecksilberchlorid wirkt korrosiv auf den Dickdarm und kann zudem zusammen mit anderen Hg-Salzen Leber- und vor allem Nierenschäden hervorrufen (GOLDWATER 1971, HAMMOND 1971 und MAGOS 1987).

Die wichtigsten Aufnahmewege für elementares Quecksilber sind die Atemwege. Inkorporierter Hg-Dampf schädigt die Atmungsorgane und die Mundhöhle. Von den Lungen kann das metallische Quecksilber in andere Teile des Körpers und auch in das Gehirn transportiert werden. Im allgemeinen sind durch Einatmen von Quecksilberdämpfen hervorgerufene Vergiftungen chronisch. Wie aufgrund der einatomigen Struktur und der Fettlöslichkeit von Quecksilberdampf zu erwarten ist, ist die prozentuale Retention hoch (ca. 80 % bei Menschen, GREENWOOD & VON BURG 1984). Vom Magendarmtrakt wird elementares Quecksilber sehr schlecht absorbiert, wahrscheinlich weniger als 0,01 %. Ein Grund dafür kann in der Größe der Quecksilberkugeln liegen, die wesentlich schlechter als monoatomares Quecksilber in der Lunge resorbiert werden (GREENWOOD & VON BURG 1984).

Die höchste Toxizität unter den organischen Quecksilberverbindungen besitzen die Alkylquecksilberverbindungen (z.B. Methylquecksilber), da sie biologische Membrane leicht durchdringen können und aufgrund ihrer starken Affinität zu Zellsubstanzen gut akkumuliert werden. Organische Quecksilberverbindungen werden vom Menschen über den Verdauungstrakt etwa 10-40 mal leichter als anorganische Hg-Verbindungen und nahezu vollständig aufgenommen (OECHSLE 1982). Ihre Gefährlichkeit wird unter anderem von der Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Verbindungen vom Körper wieder ausgeschieden werden, ehe sie in den Nervenzellen irreversible

Schäden hervorgerufen haben. Nach längerer Einwirkungsdauer sind etwa 2/3 der im Körper vorhandenen Hg-Verbindungen im Zentralnervensystem, in der Leber und den Nieren angereichert (GOLDWATER 1971). Der Transport von den Aufnahmeorganen zu den Ablagerungsorten erfolgt im Gegensatz zu anorganischem Quecksilber, das mit dem Blutplasma wandert, durch Erythrozyten (BERGLUND & BERLIN 1969).

Als Inaktivator der Sulfhydrylgruppen in Enzymsystemen können organische Hg-Verbindungen verschiedene Entgiftungsprozesse in der Leber blockieren (ARRHENIUS 1967).

Vergiftungen durch Methylquecksilber können auch zu ernsthaften Schäden bei Ungeborenen führen. Das Methylquecksilber durchdringt anscheinend die Placenta zum Fötus, in dem die Quecksilberkonzentration ein vielfach höheres Niveau erreichen kann als in der Mutter (AARONSON 1971). Methylquecksilber stört auch den Prozeß der Zellteilung. Es konnte gezeigt werden, daß neu entstandene Zellen eine ungleiche Anzahl an Chromosomen aufwiesen (GRANT 1971).

Die wichtigste Aufnahmequelle von Methylquecksilber für den Menschen ist Fisch, da nahezu der gesamte Gehalt an Quecksilber im Fisch (> 90 %) als Methylquecksilber vorliegt (WESTÖÖ 1973 und KUDO et al. 1982).

Die biologische Halbwertszeit im menschlichen Körper beträgt für anorganische Quecksilberverbindungen 1 - 2 Monate, für Methylquecksilber 2 - 3 Monate (GREENWOOD & VON BURG 1984). Je nach Organ gibt DAUNDERER (1990) (In: VON BURG & GREENWOOD, 1991) Halbwertszeiten von mehreren Tagen bis Jahren an.

3.0 - Probenahme und Probenkonservierung

Bei der Probenahme für die Bestimmung von Quecksilber und seinen Spezies ist zu beachten, daß

- mikrobielle Einflüsse die Spezies verändern können,
- die Zugabe von Chemikalien, etwa Säuren, zu unerwünschten Umwandlungen führen kann,
- eine Konservierung der Proben vorgenommen werden muß (z.B. durch Kühlung über einen beschränkten Zeitraum),

da Quecksilber und seine Verbindungen einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck besitzen und sich unter Lichteinfluß und durch mikrobielle Aktivitäten zersetzen können.

Die zur Probenahme verwendeten Geräte und Probengefäße wurden vor ihrem Einsatz mehrere Tage in 10 % HNO_3 p.a. konditioniert und anschließend mehrmals mit deionisiertem Wasser ausgespült.

Um die saisonale geochemische Verteilung und den Transport des Quecksilbers zu erkunden, haben 2 Probenahmekampagnen stattgefunden. Ausgewählt wurden die Regenzeit (Sommer 1992/1993) und die Trockenzeit (Winter 1994).

Sediment- und Schwebstoffproben wurden im östlichen Teil des *Quadrilátero Ferrífero* aus sechs Flüssen (Rio do Carmo, Gualaxo do Norte, Piracicaba, Santa Bárbara, Água Suja und Tripuí) des Einzugsgebietes des Rio Doce genommen.

In-situ wurden die Wasser- und Lufttemperatur, pH- und Eh-Werte sowie die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Wassers gemessen.

3.1- Sedimentproben

Ungefähr 100 Sedimentproben wurden aus Sedimenttiefen zwischen 0 und 20 cm während des Sommers (Regenzeit) und ungefähr 30 Vergleichsproben während des Winters (Trockenzeit) im Arbeitsgebiet entnommen. Es wurde von vielen Autoren gezeigt (u.a. HART 1972, THOMAS 1972a, WRIGHT & HAMILTON 1982, VERTA 1984), daß Quecksilber in Sedimenten hauptsächlich in den obersten 20 cm konzentriert ist. Die Abstände zwischen den Probeentnahmestellen betrugen etwa 1000 m.

In Abbildung 3.1 sind die untersuchten Flußabschnitte der östlichen Flußsysteme des *Quadrilátero Ferrífero* dargestellt.

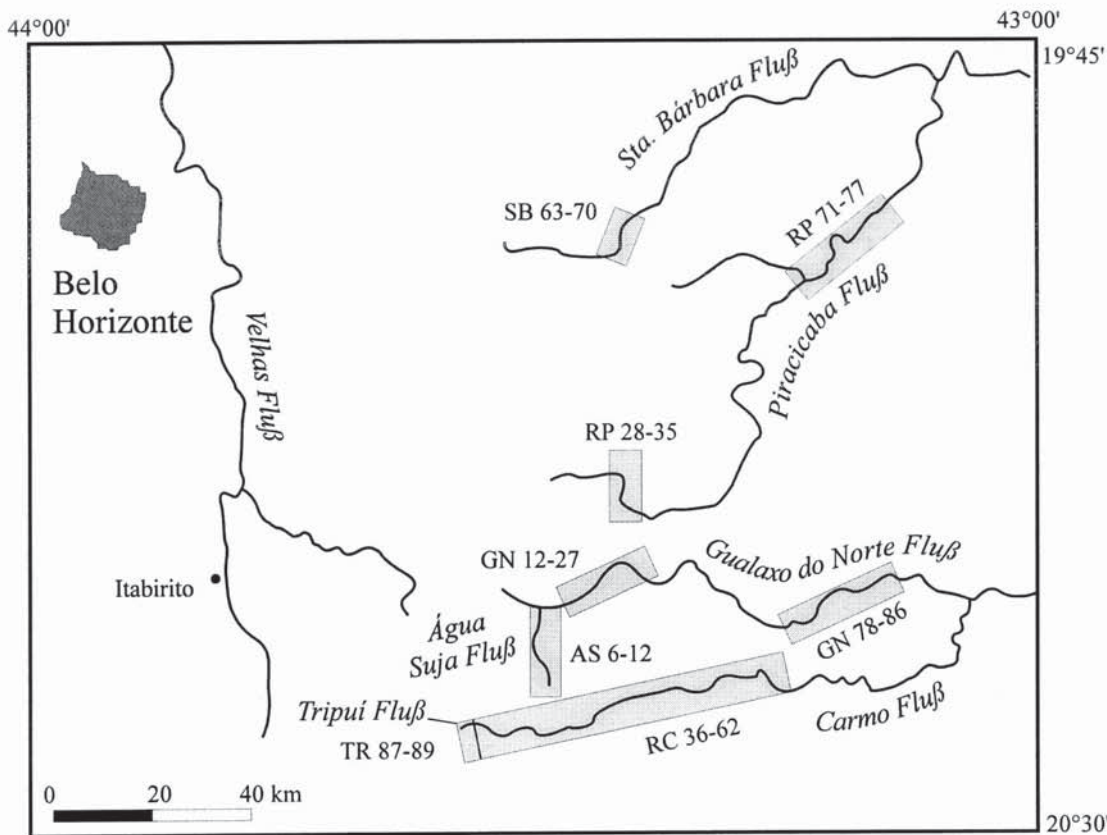


Abb. 3.1: Die untersuchten Flußabschnitte mit den Probenbezeichnungen im Arbeitsgebiet.

Die Kornfraktion > 2 mm der Sedimente wurde vor Ort mit einem Polyethylensieb abgesiebt. Zudem wurden für die Bestimmung der Korngrößenverteilung mehrere Sedimentproben ohne Absiebung genommen. Proben wurden aus der Strommitte und aus den Uferbereichen entnommen.

Die Sedimentproben wurden unmittelbar nach ihrer Entnahme mit einem Polyethylengreifer luftdicht in vorkonditionierte Polyethylengefäße verpackt und gekühlt im Dunkeln gelagert.

Die Beschriftung der Sedimentproben beginnt mit den Initialen der Flußnamen. So steht "AS" für Água Suja, RC für Rio do Carmo, GN für Gualaxo do Norte, RP für Rio Piracicaba, SB für Santa Bárbara und TR für Córrego Tripuí (Abb. 3.1). Als nächstes erfolgt eine fortlaufende Nummerierung und schließlich ein Buchstabe (a,b,c, etc.), wenn mehrere Proben von einer Entnahmestelle vorhanden sind. Proben, die aus dem Uferbereich entnommen wurden, sind mit "u" gekennzeichnet.

3.2 - Schwebstoffproben

Die Suspensionsfracht der Flüsse wurde durch *in situ* Millipore-Filtrierung beprobt (FERRARA et al. 1989). Dafür wurden Membranfilter aus Cellulosenitrat, Porenweite 0,45 µm, der Firma Schleicher & Schuell verwendet. Vor der Benutzung wurde jeder Membranfilter gewogen, damit die entnommene Schwebstoffmenge aus der Differenz (Gewicht des Membranfilters mit Schwebstoff - Gewicht des Membranfilters) ermittelt werden konnte.

An jedem Sedimentprobenpunkt erfolgte auch eine Beprobung der Schwebstoffe.

Die Membranfilter wurden luftgetrocknet, danach luftdicht verpackt und im Dunkeln gelagert.

3.3 - *In-situ*-Parameter

Die Parameter pH, Eh, spezifische elektrische Leitfähigkeit des Wassers, Luft- und Wassertemperatur wurden vor Ort mittels eines pH- und Eh-Meters mit Temperaturfühler und eines Leitfähigkeitmeßgerätes der Firma WTW gemessen:

- pH-Eh-T Gerät Modell pH 96 - B
- Leitfähigkeitmeßgerät Modell LF 191

Die Meßgeräte wurden jeden Tag, bei Bedarf auch mehrmals am Tag, unter Verwendung zertifizierter Lösungen kalibriert.

In jeder Probenahmestelle wurden zuerst die *in-situ*-Parameter gemessen und dann die Sediment- und Schwebstoffproben genommen.

4 - Präparative und analytische Methoden

4.1 - Korngrößenverteilung

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Fraktion > 2 mm nicht von Interesse ist, wurde sie im Gelände abgesiebt. Es wurde aber an mehreren Punkten das gesamte Sedimentmaterial genommen, um eine Korngrößenanalyse zu ermöglichen.

Nach dem Transport nach Deutschland wurden die Proben bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Bestimmung der einzelnen Korngrößen erfolgte nach DIN 18123 (1983). Die Korngrößen über $0,063$ mm wurden durch Sieben, die Größen darunter durch Sedimentation getrennt. Für die Trennung der Sandfraktion (Grob-, Mittel- und Feinsand, $2,0 - 0,063$ mm) wurden Nylonsiebe verwendet, um Kontaminationen zu vermeiden. Die Korngrößen über $2,0$ mm (nicht für geochemische Analysen) wurden mit Metallsieben getrennt.

Die Fraktion $< 63\text{ }\mu\text{m}$, die sich in Grobschluff ($63 - 20\text{ }\mu\text{m}$), Mittelschluff ($20 - 6,3\text{ }\mu\text{m}$), Feinschluff ($6,3 - 2\text{ }\mu\text{m}$) und Ton ($< 2\text{ }\mu\text{m}$) aufgliedert, ist nach dem Atterberg-Sedimentationsverfahren getrennt worden (MÜLLER 1964).

4.2 - Mineralogie

4.2.1 - Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die Röntgendiffraktometrie (XRD) stellt ein Verfahren zur qualitativen Mineralbestimmung dar, das mehrere Vorteile hat: Die Proben stehen nach der Untersuchung unverändert für weitere Analysen zur Verfügung, das Verfahren ist schnell und kann auch mehrere Minerale in Gemischen identifizieren (ALLMANN 1994).

Die XRD-Analysen wurden mittels eines Siemens D 5000 Diffraktometers (Cu-Röhre, 40 kV , 35 mA , Graphit Sekundär-Monochromator, Scintillationszähler, rotierende Probe) durchgeführt. Für die Analyse von Pulverpräparaten wurden normale Probenträger und die θ/θ -Geometrie benutzt. Für die Analyse von Texturpräparaten wurde eine Glasscheibe mit $2,4$ cm Durchmesser auf den Probenträger montiert. Für kleine Mengen an Probenmaterial und für die Eisenmineraluntersuchungen wurden die Proben auf einen mit Si beschichteten Probenträger gebracht. Gemessen wurde in Schritten von $0,01^{\circ}$ mit einer Geschwindigkeit von $0,02^{\circ}/\text{sec}$. Start der Messung war bei 3° und Ende bei 60° .

Die einzelnen Diffraktogramme wurden mit dem Computerprogramm DIFFRAC der Fa. Siemens

ausgewertet.

4.2.1.1 - Probenaufbereitung für die XRD-Analyse

Es wurde von 20 Sedimentproben die Korngrößenfraktion $< 63 \mu\text{m}$ im Achatmörser pulverisiert und auf die Probenträger aufgebracht. Dabei sollte das Pulver eine Korngröße von $1 - 10 \mu\text{m}$ haben. Anschließend wurden sie mittels des oben beschriebenen Röntgendiffraktometers phasenanalytisch untersucht.

Um Tonminerale besser zu identifizieren, wurden 20 Texturpräparate vorbereitet. Bei Texturpräparaten werden die Basisreflexe (001) verstärkt und die Intensitäten der restlichen Reflexe werden stark vermindert. Die Intensitäten der Röntgenreflexe sind abhängig von der Belegungsdichte (KRUMM 1984). Die optimale Belegungsdichte liegt bei 1 mg/cm^2 . Dafür wurden für Probenträger mit $2,4 \text{ cm}$ Durchmesser genau $40,5 \text{ mg}$ der getrockneten Tonfraktion mit 10 ml $0,2 - 0,4 \text{ n NH}_3$ dispergiert. Diese Mischung wurde 24 Stunden mit einem Deckel in den Trockenschrank bei $30^\circ - 45^\circ \text{ C}$ gestellt. Anschließend wurde die dispergierte Probe in das Ultraschallbad (für konstante Konzentration der Suspension) gestellt, 1 ml herauspipettiert und auf den Probenträger aufgebracht. Nach der Trocknung der Suspension wurden die Proben gemessen.

Von 10 Proben der Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ wurden die Eisenminerale magnetisch abgetrennt (NEY 1986). Diese Minerale wurden pulverisiert, auf den Si-beschichteten Probenträger gestreut und schließlich im Röntgendiffraktometer untersucht.

4.2.2 - Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Im Gegensatz zur Durchlichtmikroskopie, die einen zweidimensionalen Schnitt durch das Gestein vermittelt, gibt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ein Bild der dreidimensionalen Ausdehnung eines Körpers. Für die Aufnahmen in dieser Arbeit wurde ein REM der Fa. CamScan verwendet.

10 Sedimentproben wurden für die Aufnahmen mit dem REM vorbereitet, darunter ein Goldnugget. Von jedem untersuchten Fluß wurden 2 Proben ausgewählt. Auch verschiedene Korngrößenfraktionen wurden berücksichtigt ($< 63 \mu\text{m}$, $20 - 63 \mu\text{m}$, $63 - 200 \mu\text{m}$ und $> 200 \mu\text{m}$). Die einzelnen Sedimentproben wurden auf einen Probenträger gestreut. Die Probenoberflächen wurden 3 bis 5 Minuten lang mit Gold bedampft, um eine statische Aufladung zu vermeiden.

4.3 - Chemische Zusammensetzung der Sedimente

4.3.1 - Bestimmung der Haupt- und Spurenelementgehalte mittels ICP-AES

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Sedimente diente für die ausgewählten Haupt- und Spurenelemente die ICP-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) als Meßmethode. Zur Verfügung stand ein Spektrometer vom Typ Spectroflame der Fa. Spectro mit sequentieller und simultaner Meßart.

Mit diesem Spektrometer wurden die Gehalte der Hauptelemente Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti und der Spurenelemente Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V, Zn, Zr, Li und Y bestimmt.

Als Stammlösungen für die Kalibrierlösungen wurden Element-Standards Titrisol® der Fa. Merck für alle Elemente außer für Zr (Fixanal der Fa. Riedel-de Häen) verwendet.

4.3.1.1 - Aufschlußmethode

Es wurden jeweils 4 Korngrößenfraktionen (20 - 63 µm, 6 - 20 µm, 2 - 6 µm und < 2 µm) von 76 Sedimentproben (Sommer) und 30 Vergleichsproben (Winter) aufgeschlossen.

Die Sedimentproben wurden unter Einsatz eines Mikrowellen-Aufschlußgerätes MDS-2100 der Fa. CEM aufgeschlossen. Das MDS-2100 nimmt 12 Aufschlußbehälter mit Verschußdeckeln (aus Teflon PFA®) auf, die sich in druckbeständigen Außenbehältern (aus Ultem® Polyetherimid) befinden. Alle Bauteile sind mikrowellentransparent und lassen somit eine effektive Aufheizung der Probenlösungen zu. Die maximale Betriebstemperatur ist 200 °C, der maximale Betriebsdruck 13,78 bar (200 psig).

Die einzelnen Fraktionen der Sedimentproben wurden mittels eines Königswasser-HF-Säureaufschlußverfahrens (CEM 1991) in Lösung gebracht. 100 mg des vorher homogenisierten Probenmaterials wurden direkt in die Aufschlußbehälter eingewogen und mit einigen Tropfen deion. Wasser angefeuchtet. Es folgte die Zugabe von 2 ml Königswasser ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3:1$) und 4 ml HF. Das Mikrowellengerät wurde mit mehreren Aufheizungsstufen betrieben, unter weiterer Zugabe von 5 ml Königswasser. In die aufgeschlossenen und abgekühlten Aufschlußlösungen wurden 1,4 g Borsäurekristalle zur Bindung der überschüssigen Flußsäure als Fluoroborsäure gegeben. Die Aufschlußlösungen wurden anschließend in 50 ml PE-Meßkolben umgefüllt und mit deion. Wasser auf das Endvolumen aufgefüllt. Anschließend wurden sie in konditionierte PE-Flaschen gefüllt und bis zur Messung im Kühlschrank aufbewahrt.

Alle Gefäße und PE-Flaschen wurden mehrere Tage lang mit einer 10 % HNO_3 p.a.- Lösung

konditioniert und mit deion. H₂O gespült. Vor der neuerlichen Verwendung wurden die PE-Flaschen bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet. Zwischen den Durchgängen wurden die Aufschlußbehälter jeweils mit 10 ml HNO₃ gefüllt und wie bei einem normalen Aufschlußvorgang mit der Mikrowelle erhitzt (Reinigungsprogramm).

Die folgenden Chemikalien der Fa. Merck wurden in dieser Arbeit verwendet: HF (40 %) p.a. (Nr. 1.00338), HNO₃ (65 %) p.a. (Nr. 1.00465), HCl (37 %) p.a. (Nr. 1.00317) und Borsäurekristalle (Borsäure p.a., Nr. 1.00165).

4.4 - Quecksilberuntersuchungen

Die ca. 100 während des Sommers und 30 während des Winters genommenen Sedimentproben, die jeweils in 4 Korngrößenfraktionen getrennt wurden, ergaben ca. 600 einzelne Proben, die auf Quecksilber untersucht wurden.

Die Analyse dieser großen Anzahl von Proben, die zudem in Triplikaten untersucht wurden, erfolgte unter Verwendung des Quecksilberanalysators AMA 254. Die Messungen wurden in der GSF (Gesellschaft für Strahlenforschung - München) unter Leitung von Prof. Dr. Schramel durchgeführt.

Für Hg-Speziesuntersuchungen, die an einer begrenzten Anzahl der Proben durchgeführt wurden, z. B. die Bestimmung der Gehalte an metallischem Quecksilber und des an Eisenoxide und Schwebstoffe gebundenen Quecksilbers, wurde die Kaltdampf-AAS-Technik mit Hg-Voranreicherung an einem Goldnetz angewendet.

4.4.1 - Bestimmung der Quecksilbergesamtgehalte der Sedimente

Die Sedimentproben (< 63 µm) und ihre Korngrößenfraktionen (20 - 63 µm, 6 - 20 µm, 2 - 6 µm und < 2 µm) wurden auf Quecksilber unter Verwendung des Quecksilberanalysators AMA 254 untersucht.

Der Quecksilberanalysator AMA 254 der Fa. SPIN erlaubt die Spurenanalyse von Quecksilber nach dem Kaltdampfprinzip mit vorheriger Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom, katalytischer Oxidation und Anreicherung des freigesetzten Quecksilbers auf einem Amalgamfilter. Es können feste, flüssige, gasförmige, pastöse und andere Proben ohne vorherige Probenvorbereitung analysiert werden. Dabei werden auch schwer dissoziierbare organische Quecksilberverbindungen erfaßt.

Das Gerät besteht aus Probenzuführung, Verbrennungsofen, Katalysator, Amalgamfilter und der Meßeinheit (Abb.4.1). Die Messung erfolgt nacheinander in zwei Kaltdampfküvetten mit 10 cm bzw. 1 cm Schichtdicke. Bei Extinktionen über 0,8 in der längeren Küvette wird automatisch die Messung in der kürzeren Küvette zur Ergebnisermittlung benutzt. Damit wird ein sehr großer dynamischer Meßbereich von 0,01 bis 400 ng Quecksilber ermöglicht.

Nach der Überprüfung des Sauerstoffstromes (etwa 0,2 l/min.) und der Kalibrierung des Gerätes mit Flüssigstandards ist der Analysator meßbereit. Eine maximale Probenmenge von 300 mg wird unter Verwendung einer Präzisionswaage in einem Nickel-Schiffchen eingewogen. Zwischen den Messungen werden die Nickel-Schiffchen mit einem Bunsenbrenner bei Rotglut abgebrannt. Das Schiffchen mit dem Probenmaterial wird an der Probenzuführung des Gerätes angebracht und die Messung gestartet.

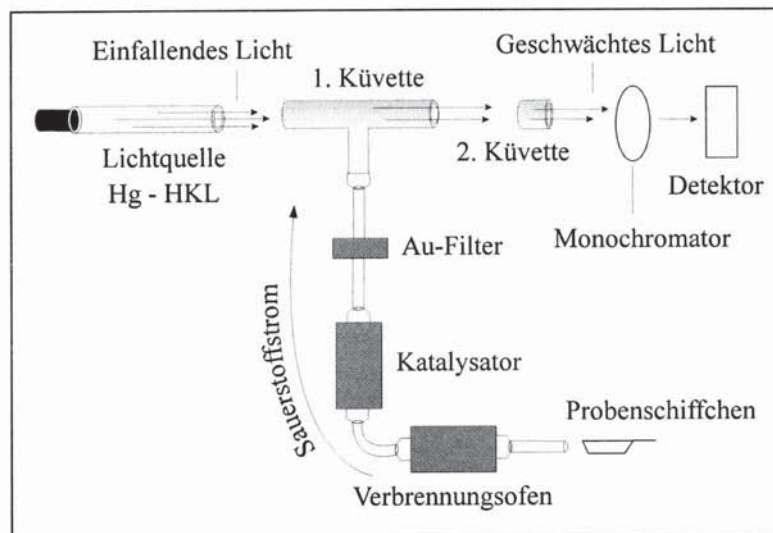


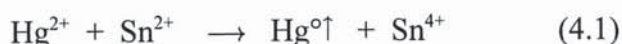
Abb.4.1: Schematische Darstellung des Quecksilberanalysators AMA 254.

Das Probenmaterial wird automatisch in einen Verbrennungsofen gebracht, in dem es zuerst getrocknet und dann bei etwa 750 °C verbrannt wird. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte gelangen im Sauerstoffstrom zu einem Katalysatorofen, in dem die Oxidation beendet wird. Danach wird das Verbrennungsprodukt weiter im Sauerstoffstrom zum Amalgamfilter geleitet, in dem das Quecksilber quantitativ mit Gold zu einem Amalgam reagiert. Nach der vollständigen Akkumulation des freigesetzten Quecksilbers auf dem Amalgamfilter und nach vollständiger Ausspülung des Verbrennungsrauches aus dem Reaktorbereich, folgt die schnelle Aufheizung des Amalgamfilters. Hierbei wird das freigesetzte elementare Quecksilber in die erste und dann in die zweite Küvette eingeleitet. Als Maß für die Hg^0 -Konzentration wird die Absorption der 253,7 nm-Resonanzlinie des Hg gemessen.

4.4.2 - Spezielle Quecksilberuntersuchungen

Weitere Hg-Bestimmungen (Anteile an metallischem Quecksilber, das an Eisenoxide bzw. -oxidhydrate gebundene Quecksilber und die Quecksilbergehalte des Schwebstoffs) erfolgten unter Verwendung der AAS-Kaltdampftechnik (CVAA) nach Anreicherung des Hg am Goldnetz. Für die Analysen wurde ein Atomabsorptionsspektrometer des Typs 3030 der Fa. Perkin Elmer benutzt, das mit dem Quecksilber-Hydrid-System MHS-20-Amalgamzusatz ausgerüstet war.

Bei dieser Methode werden Lösungen vorgegeben, in denen das Quecksilber ionisch in saurer Lösung vorliegt. Nach Zugabe einer Reduktionslösung (Zinn(II)-Chlorid) wird das Quecksilber zum freien Metall reduziert (HATCH & OTTO 1968, LINDSTEDT & SKARE 1971, WELZ 1983, ODA & INGLE 1991, u.a.):



Metallischer Quecksilberdampf wird mit Argon aus der Meßlösung in die Quarzküvette transportiert. Die Küvette wird auf einer Temperatur von ca. 200 °C gehalten, um Störungen durch Kondensationen zu vermeiden.

Das Goldnetz wird zwischen Reaktionsgefäß und Quarzküvette geschaltet (Abb. 4.2). Mit seiner Hilfe ist der Nachweis von Quecksilber mit höchster Empfindlichkeit möglich (STOEPLER 1983, BLOOM & CRECELIUS 1983). Das durch die Reduktion freiwerdende Quecksilber wird in das Goldnetz geleitet, in dem es quantitativ durch Bildung eines Amalgams gebunden wird. Anschließend wird das Netz sehr schnell auf 600 °C aufgeheizt. Dadurch wird das Amalgam thermisch zerstört und das metallische Quecksilber wieder freigesetzt. Es wird vom Inertgas Argon in die Quarzküvette geleitet. Die Absorption der Hg^0 -Atome wird bei einer Wellenlänge von 253,7 nm bestimmt.

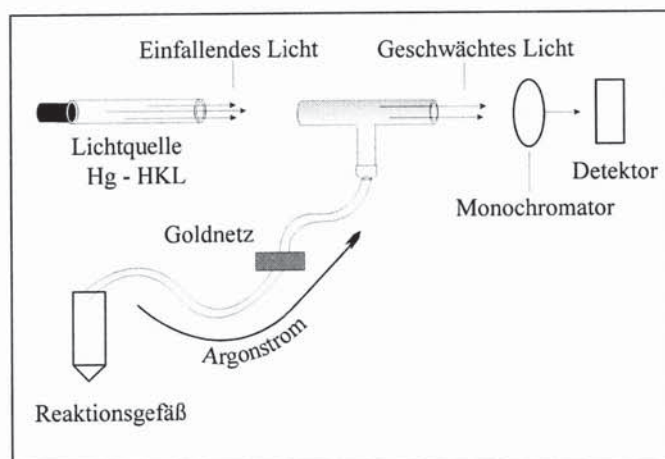


Abb. 4.2: Meßprinzip des Kaltdampf-AAS mit Hg-Voranreicherung am Goldnetz.

Das Gesamtquecksilber wurde aus Sedimentproben nach der von STEWART & BETTANY (In: PAGE et al. 1982), modifiziert von ISKANDAR et al. (1972), beschriebenen Methode extrahiert:

Zu einer Probenmenge von ca. 1g (Trockengewicht), die mit ganz wenig deion. H_2O angefeuchtet wird, werden 15 ml einer Säuremischung von H_2SO_4 und HNO_3 (2:1) zugegeben. Die Aufschlußflaschen (Erlenmeyer-Kolben) werden sofort in ein Eisbad eingebracht, um Hg^0 -Verluste durch Verdampfen zu minimieren. Nach der Abkühlung der Probe werden 2 ml 12N HCl tropfenweise zu der Mischung zugegeben. Dabei werden die Erlenmeyer-Kolben langsam geschüttelt, bis die durch Zerstörung der Karbonate bedingte CO_2 -Erzeugung gestoppt ist. Danach bleiben die Kolben in einem Wasserbad bei 50 - 60 °C so lange, bis die Lösungen klar sind (normalerweise zwischen 2 und 3 Stunden). Zur Abkühlung werden die Aufschlußkolben erneut in ein Eisbad gebracht. Es folgt die Zugabe von mehreren Aliquoten von 5 ml 5% Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) in Abständen von 5 min, bis die Lilafärbung des Permanganates unverändert bleibt. Zu den Aufschlüssen werden dann 5 ml 5% Kaliumperoxidisulfatlösung ($K_2S_2O_8$) gegeben, um die restlichen organischen Hg-Verbindungen vollständig zu oxidieren. Im Anschluß wird tropfenweise 10% Hydroxylammoniumchloridlösung (H_4ClNO) zugegeben, bis der Überschuß an Oxidationsmittel ausgeglichen ist. Es folgen die Auffüllung des Probenvolumens mit deionisiertem Wasser auf 100 ml und die Analyse durch Kaltdampf-AAS.

Es wurden die Chemikalien H_2SO_4 (95 - 97 %) p.a. (Nr. 30741), HNO_3 (Min. 65 %) p.a. (Nr. 30713), HCl (Min. 37 %) p.a. (Nr. 30719), $KMnO_4$ p.a. (Nr. 31318), $K_2S_2O_8$ p.a. (Nr. 31266), und H_4ClNO p.a. (Nr. 33262) speziell zur Quecksilberbestimmung der Fa. Riedel-deHäen verwendet.

Alle in dieser Methode verwendeten Lösungen wurden entsprechend DIN 38406 (E12) vorbereitet.

4.4.2.1 - Bestimmung der Gehalte an metallischem Quecksilber (Hg^0)

Die Gehalte an elementarem Quecksilber (Hg^0) wurden durch Evaporation bestimmt. Diese einfache Methode wurde von REVIS et al. (1989) beschrieben und beruht auf dem gegenüber den meisten anderen Quecksilberspezies wesentlich höheren Dampfdruck von Hg^0 . Allerdings sind auch Methylquecksilber ($(CH_3)Hg^+$) und Dimethylquecksilber ($(CH_3)_2Hg$) entsprechend den Versuchsbedingungen flüchtig (WILKEN & HINTELMANN 1990, WILKEN 1991, WILKEN 1994). Ihr Anteil am Gesamtquecksilbergehalt in Sedimenten ist jedoch weit kleiner als 1 % (JERNELÖV et al. 1975, MALM et al. 1991, LACERDA & SALOMONS 1991, CELA et al. 1992) und liegt innerhalb des Fehlers der Methode (REVIS et al. 1990).

Zur Bestimmung wurden jeweils 5 g der Sedimentproben, deren Gesamtquecksilbergehalt (Hg_{Total})

bekannt war, in einem gut belüfteten Trockenschrank bei 150 °C fünf Tage lang aufbewahrt. Anschließend wurde der verbleibende Quecksilbergehalt (Hg_{Rest}) mit dem Hydrid-System der AAS (vgl. Kap. 4.4.2) unter Verwendung eines Goldnetzes gemessen. Die Differenz beider Analyseergebnisse ergibt den Anteil an metallischem Quecksilber (Hg^0):

$$Hg^0 = Hg_{Total} - Hg_{Rest} \quad (4.2)$$

Um die Richtigkeit der beschriebenen Methode zu überprüfen, wurde zu mehreren Aliquoten eines Sedimentes mit bekannter Gesamtquecksilberkonzentration jeweils eine bestimmte Menge metallischen Quecksilbers zugegeben. Ebenso wurden drei gesonderte Proben jeweils mit einer bekannten Menge an Quecksilbersulfid versetzt, um die Spezifität der Methode auf metallisches Quecksilber zu untersuchen, da jede Quecksilberverbindung in Abhängigkeit von der Temperatur mehr oder weniger flüchtig ist.

4.4.2.2 - Bestimmung des an Eisenoxide gebundenen Quecksilbers

An den Korngrößenfraktionen $< 63 \mu m$, für die die Gesamtquecksilbergehalte vorlagen, wurde eine magnetische Trennung durchgeführt (NEY 1986), um die Eisenoxide (Hämatit und Magnetit), die im untersuchten Gebiet sehr verbreitet sind, zu gewinnen.

Wie bereits in Kapitel 4.4.2 beschrieben, wurde diese Eisenoxidfraktion aufgeschlossen und anschließend auf Quecksilber untersucht.

Die Hg-Konzentration dieser Eisenoxidfraktion wurde unter Verwendung der Gehalte der magnetischen Fraktion auf die gesamte Probe umgerechnet. So war es möglich, die Hg-Anteile, die an Eisenoxide gebunden sind, abzuschätzen.

4.4.2.3 - Bestimmung des an Schwebstoffe gebundenen Quecksilbers

Die luftgetrockneten die Schwebstoffe aufweisenden Milliporfilter, bei denen vorher durch Wägung der Filter jeweils die gesammelte Probenmenge (Trockengewicht) bestimmt worden war, wurden zur Ermittlung der Gesamtquecksilbergehalte in Erlenmeyer-Kolben mit deionisiertem Wasser durchnäßt.

Im weiteren wurden gemäß dem bei STEWART & BETTANY (In: PAGE et al. 1982) u.a. beschriebenen Verfahren (vgl. Kap. 4.4.2) 5 ml $H_2SO_4/HNO_3(2:1)$ und 1 ml 12 N HCl zugegeben.

Hierauf wurden die Proben in einem Wasserbad bei 60 °C 2 Stunden lang erhitzt. Nach dem Abkühlen in einem Eisbad wurden zu den Proben 3 ml 5 % KMnO_4 sowie 3 ml 5 % $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zugegeben. Danach wurden die Proben gefiltert, das Volumen mit deionisiertem Wasser auf 25 ml aufgefüllt und mittels Kaltdampf-AAS analysiert.

4.5 - Organisch gebundener Kohlenstoff

An allen Korngrößenfraktionen der Sedimente wurden nach der von GAUDETTE et al. (1974) modifizierten Walkley-Black-Titrationsmethode die Anteile des organisch gebundenen Kohlenstoffes bestimmt.

0,2 bis 0,5 g einer auf Gewichtskonstanz getrockneten Probe werden in einen 500 ml Erlenmeyer-Kolben eingewogen. Genau 10 ml 1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung werden zugegeben und gemischt. Danach folgen 20 ml H_2SO_4 (95 - 97 %), um das organische Material vollständig zu oxidieren. Nach ca. 30 Min. wird das Reaktionsgemisch mit mindestens 200 ml deionisiertem Wasser verdünnt. Anschließend werden 10 ml H_3PO_4 (85 %) und 0,2 g NaF sowie ca. 15 Tropfen einer Indikator-Lösung (Diphenylamin) zugegeben. Diese Ausgangslösung hat eine braungrüne Farbe. Die Titration erfolgt mit einer 0,5 N $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Lösung. Wenn der Umschlagpunkt erreicht wird, stellt sich eine brilliant grüne Farbe ein.

4.6 - Angaben zur Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Analysendaten

4.6.1 - Nachweisgrenzen der verwendeten Analysenmethoden

Quecksilberbestimmungen

Die Nachweisgrenze eines Bestimmungsverfahrens (detection limit L_D) ist die kleinste Konzentration eines Elementes, welche mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit noch nachgewiesen werden kann (BOCK 1972, WELZ 1983). Die Nachweisgrenze hängt von der Empfindlichkeit und Fluktuation des Untergrunds (Rauschen) ab. Die Empfindlichkeit beeinflusst die durch eine bestimmte Konzentration hervorgerufene Signalhöhe und wird von konstanten Faktoren, wie Absorptionskoeffizient und Schichtdicke des durchstrahlten Mediums beeinflusst. Das Rauschen ist ausschließlich von den Geräteparametern abhängig.

Die Nachweisgrenze (L_D) entspricht nach HULPKE et al. (1988) der Konzentration, die der Summe des Blindwertsignals und der 3-fachen Standardabweichung ($3\sigma_b$) des mehrfach gemessenen Blindwertsignals (y_b) entspricht (Gleichung 4.3).

$$L_D = y_b + 3\sigma_b \quad (4.3)$$

Blindwerte wurden in dieser Arbeit aus Lösungen ermittelt, die die verwendeten Chemikalien, beispielsweise Säuren oder Salze in gleicher Menge und Konzentration enthielten wie die zu analysierende Probenlösung selbst. Diese Blindwerte wurden zur Bestimmung der gerätespezifischen Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze herangezogen.

Die Bestimmungsgrenze (limit of quantification L_Q) gibt die Untergrenze für eine präzise quantitative Bestimmung eines Elementes an. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Bestimmungsgrenzen basieren auf Angaben von MILLER & MILLER (1988). Sie errechnen sich aus der Summe der Extinktion des Blindwertsignals (y_b) und seiner 10-fachen Standardabweichung (Gleichung 4.4).

$$L_Q = y_b + 10 \sigma_b \quad (4.4)$$

Die verwendete Standardabweichung wurde aus 20 aufeinanderfolgenden Messungen des Blindwertsignals berechnet. Die für die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erhaltenen Extinktionswerte wurden in Konzentrationen umgerechnet.

Bei Verwendung des AAS für die Bestimmung der Gehalte des Elements Quecksilber ergab sich eine Nachweisgrenze von 0,03 ng/ml in der Meßlösung und von 0,3 ng/g für die Sedimentproben. Für die Bestimmungsgrenze des Hg wurden 0,05 ng/ml in der Meßlösung und 0,5 ng/g im Sediment ermittelt.

Unter Verwendung des Hg-Analysators AMA 254 für die Bestimmung von Quecksilber in festen Proben ergaben sich eine Nachweisgrenze von 0,01 ng/g und eine Bestimmungsgrenze von 0,1 ng/g.

Die gefundenen Hg-Konzentrationen aller untersuchten Proben liegen weit oberhalb der Bestimmungsgrenzen beider Meßmethoden (Anhang II).

Haupt- und Spurenelementbestimmungen mittels ICP-AES

Die Berechnung der Nachweisgrenzen für die Analysen mit der ICP-AES erfolgte nach folgender Formel (SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS 1989):

$$\text{Empfindlichkeit } m = K/(I_a - I_n) \quad (4.5)$$

I_a = Intensität für definierte Bezugslösung

I_n = Intensität der Nulllösung

K = Konzentration der definierten Bezugslösung

$$\text{Nachweisgrenze NWG} = m \cdot s \cdot 2 \quad (4.6)$$

s = absolute Abweichung der Nulllösung (I_n). Hierbei wurde "s" aus 20 aufeinanderfolgenden Messungen der Nulllösung berechnet.

Um eine Erhöhung der statistischen Sicherheit zu ermöglichen, wurde ein Faktor 3 statt 2 in der Gleichung 4.6 verwendet (damit beträgt die statistische Sicherheit für die Nachweisgrenze 99,7 %):

$$\text{Nachweisgrenze NWG} = m \cdot s \cdot 3 \quad (4.7)$$

Die Nachweisgrenze wird am Beispiel von Mg demonstriert :

$$I_n = 630 \text{ dig.}$$

$$I_a = 77503 \text{ dig.}$$

$$K \text{ (Konzentration für } I_a) = 2000 \text{ ppb}$$

$$s \text{ (absolute Abweichung von } I_n) = 29 \text{ dig.}$$

$$m = 2000 / (77503 - 630) = 0,026 \text{ ppb/dig.}$$

$$\text{NWG} = 0,026 \cdot 29 \cdot 3 = 2,3 \text{ ppb} \approx 0,002 \text{ ppm}$$

Die für die Meßlösung berechnete Nachweisgrenze wurde auf die Einwaage und das Aufschlußvolumen umgerechnet. Die gewählten Analysenlinien und die Nachweisgrenzen in der Meßlösung bzw. im Sediment für die mit der ICP-AES ermittelten Haupt- und Spurenelementgehalte sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Tab. 4.1: In der ICP-AES verwendete Analysenlinien und die Nachweisgrenzen (NWG in ppm) der einzelnen Elemente in der Lösung und im Sediment. Z = Ordnungszahl, λ = Wellenlänge.

Z	Element	λ (nm)	NWG (Meßlösung)	NWG (Sedimentprobe)
3	Li	670,78	0,005	2,5
11	Na	589,59	0,1	50
12	Mg	280,21	0,002	1
13	Al	308,21	0,04	20
14	Si	251,61	1	500
19	K	766,49	0,03	17
20	Ca	317,93	0,03	15
22	Ti	334,94	0,01	5
23	V	310,23	0,01	5
24	Cr	267,72	0,005	2,5
25	Mn	257,61	0,002	1
26	Fe	259,94	0,003	1,5
27	Co	228,62	0,01	5
28	Ni	221,65	0,01	5
29	Cu	324,75	0,004	2
30	Zn	213,86	0,01	5
38	Sr	407,77	0,001	0,5
39	Y	371,03	0,001	0,5
40	Zr	339,20	0,002	1

Bereits vor der Umrechnung der Meßwerte in die Elementgehalte der Probe wurde überprüft, ob sich die gemessenen Gehalte unter der Nachweisgrenze befanden. War dies der Fall, wurden sie nicht mehr in die Auswertung miteinbezogen. Elementgehalte, die unterhalb der Nachweisgrenze befanden, sind mit "n.b." bezeichnet (vgl. Kap. 5.4 und Anhang III).

4.6.2 - Fehlerbetrachtung

Die Messung von physikalischen und chemischen Größen ist mit Fehlern behaftet. Dies führt zu Meßwerten, die eine Abweichung vom wahren Meßwert aufweisen können. Ursache dieser Abweichung können sowohl zufällige als auch systematische Fehler sein (HULPKE et al. 1988).

Zufällige Fehler werden unter anderem von außen statistisch auf die betreffende Messung einwirkenden Einflüssen verursacht.

Systematische Fehler treten bei einer wiederholten Bestimmung innerhalb einer Probenserie konstant auf und verfälschen die Meßwerte einseitig. Ihre Ursachen sind unter anderem auf die Unvollkommenheit der Meßgeräte, fehlerhafte Arbeitsmaterialien, mangelnde Reinheit der verwendeten Substanzen oder deren Kontamination zurückzuführen (HULPKE et al. 1988). Um diese Fehler zu vermeiden oder zu minimieren, wurde eine Kontrolle jedes Arbeitsschrittes durchgeführt. Für die Quecksilberbestimmungen wurden nur hochreine Säuren verwendet; Probenflaschen sowie die verwendeten Arbeitsgeräte wurden vor ihrer Verwendung mit HNO_3 suprapur konditioniert. Die Ermittlung von Blindwerten und die Analyse zertifizierter Standardreferenzmaterialien erlaubten die Minimierung systematischer Fehler.

4.6.3 - Reproduzierbarkeit der Analysen

Die Reproduzierbarkeit trifft eine Aussage über die Wiederholbarkeit einer Bestimmung und ist ein Maß für die Übereinstimmung der Ergebnisse auf einem gegebenen Niveau, wenn ein Analysenverfahren wiederholt unter gleichen Bedingungen angewandt wird (WELZ 1983). Die Standardabweichung ist hierfür eine geeignete Maßzahl. Sie kann entweder in der gleichen Maßeinheit wie der Meßwert selbst oder in prozentualen Anteilen desselben angegeben werden (HEINRICHS & HERMANN 1990). Die Standardabweichung dient auch als Maß für die Streuung der Meßwerte.

Reproduzierbarkeiten des Analysenganges und der Messung mit der ICP-AES

Die Reproduzierbarkeit der Messung wurde bestimmt, indem dieselbe Probe 10-mal in Folge gemessen wurde. Hierfür wurden 2 unterschiedliche Standardreferenzmaterialien (Flußsedimente SARM 51 und SARM 52) herangezogen und die Standardabweichung bestimmt. Die Reproduzierbarkeit des Analysenganges wurde anhand von 11 Parallelaufschlüssen und anschließender Messung mit der ICP-AES bestimmt (Tab. 4.2).

Tab. 4.2: Reproduzierbarkeit (rel. Standardabweichung $\sigma\%$) der Messung mit der ICP-AES (10 Parallelmessungen von 2 Standardreferenzproben) und des Analysenganges (11 Parallelaufschlüsse einer Standardreferenzprobe).

Element	$\sigma\%$ der Messung (n=10)		$\sigma\%$ des Analysenganges (n=11)
	SARM 51	SARM 52	SARM 51
Li	2,1	0,1	10,1
Na	3,1	2,9	6,9
Mg	1,3	1,4	5,2
Al	2,9	2,4	7,1
Si	2,3	0,4	5,3
K	0,9	2,7	5,5
Ca	0,9	1,5	7,2
Ti	1,5	1,4	7,9
V	0,4	0,8	9,7
Cr	0,3	1,6	10,2
Mn	1,4	0,9	3,3
Fe	1,0	1,2	8,4
Co	4,3	0,4	11,8
Ni	3,3	4,8	7,3
Cu	1,5	1,9	11,7
Zn	1,1	2,3	6,9
Sr	0,3	0,1	9,2
Y	1,1	1,7	10,3
Zr	0,4	0,2	9,8

Reproduzierbarkeit der Hg-Messungen

Die Reproduzierbarkeiten (rel. Standardabweichung $\sigma\%$) der Hg-Messungen mit der AAS (an den Extraktionen) und dem Hg-Analysator AMA 254 wurden anhand von jeweils 10 Messungen von 2 Standardreferenzproben (Flußsedimente SRM 1645 und CRM 320) bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Extraktionsmethode wurde mit Hilfe von 11 Parallelextraktionen und anschließender Messung mit der AAS bestimmt (Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Reproduzierbarkeit (rel. Standardabweichung $\sigma\%$) der Hg-Messungen mit der AAS und dem AMA 254 (10 Parallelmessungen von 2 Standardreferenzproben) und der Extraktionsmethode (11 Parallelextraktionen einer Standardreferenzprobe).

Methode	$\sigma\%$ der Messung		$\sigma\%$ der Extraktionsmethode
	SRM 1645	CRM 320	CRM 320
AAS	1,2	1,7	4,5
AMA 254	2,3	1,9	-

Reproduzierbarkeit der Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes

Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes (Titrationsmethode nach GAUDETTE et al. 1974, vgl. Kap.4.5) wurde an zwei unterschiedlichen Proben mit je 10 Parallelbestimmungen ermittelt.

Bei geringen Gehalten an organischem Kohlenstoff im Sediment (unter 0,5 %) und bei 10-maliger Bestimmung an der gleichen Probe liegt die prozentuale Standardabweichung bei 17 %. Treten dagegen etwa 10-fach höhere Corg.-Gehalte (3,5 %) auf, verbessert sich die Reproduzierbarkeit auf 6 %.

4.6.4 - Richtigkeit der Analysen

Die Richtigkeit ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen der wahren Konzentration eines Elements in einer Probe und dem Mittelwert einer häufig wiederholten Bestimmung nach einem bestimmten Analysenverfahren (WELZ 1983). Die Richtigkeit läßt sich aus der Differenz zwischen dem wahren Wert und den gemittelten Meßwerten errechnen.

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Analysenwerte wird eine Probe bekannter Konzentration herangezogen. Hierfür eignen sich Referenzproben, deren Elementgehalte zertifiziert sind. Ihre Zusammensetzung ist bekannt und wurde hinsichtlich ihrer Richtigkeit durch eine Vielzahl von Einzelmessungen unter Anwendung unterschiedlicher Analysenverfahren von verschiedenen Labors bestimmt (HEINRICH & HERMANN 1990).

Richtigkeit der Hg-Bestimmungen

Die Richtigkeit der Hg-Bestimmungen wurde an 2 Standardreferenzproben (Flußsedimente SRM 1645 und CRM 320) bestimmt. Bei Verwendung des AA-Spektrometers wurden die Werte aus den Mittelwerte der Gehalte von 11 Parallelextraktionen ermittelt. Bei der Hg-Bestimmung mittels AMA 254 wurden die Gehalte als Mittelwerte von 11 Einwaagen der Standardreferenzprobe ermittelt (Tab. 4.4).

Tab.4.4: Bestimmung der Richtigkeit der Hg-Gehalte anhand der Analyse von 2 Standardreferenzproben von Flußsedimenten.

Methode	Standardreferenzproben					
	SRM 1645			CRM 320		
	Gefunden	Soll	Differenz (%)	Gefunden	Soll	Differenz (%)
AAS	1,02±0,09	1,1±0,5	-7,3	1,1±0,03	1,03±0,13	6,7
AMA 254	1,15±0,03	1,1±0,5	4,5	0,98±0,05	1,03±0,13	-4,8

Richtigkeit der mit der ICP-AES erarbeiteten Analysendaten

Die Richtigkeit der Analysendaten wurde an 2 Standardreferenzproben überprüft (Flußsedimente SARM 51 und SARM 52). Hierbei werden Mittelwerte der Ergebnisse von jeweils 11 Aufschlüssen angegeben.

Tab. 4.5: Richtigkeit der mit der ICP-AES an 2 Standardreferenzproben von Flußsedimenten durchgeführten Gehaltsbestimmungen (es wurden jeweils 11 Aufschlüsse angefertigt).

Element	Standardreferenzproben					
	SARM 51			SARM 52		
	Gefunden	Soll	Differenz (%)	Gefunden	Soll	Differenz (%)
(µg/g):						
Co	58	60	-3,3	78	81	-3,3
Cr	536	509	5,3	0,17%	0,19%	-10,5
Cu	294	268	9,7	238	219	8,7
Ni	159	178	-10,6	162	182	-11
Sr	37	44	-15,9	28	25	12
V	199	181	9,9	344	346	-0,6
Zn	0,20%	0,22%	-9,1	237	264	-10,2
Zr	115	121	-4,9	232	250	-7,2
Y	20	21	-4,8	20	20	0
(%):						
SiO ₂	33,05	33,81	-2,2	55,58	57,81	-3,8
TiO ₂	0,88	0,82	7,3	1,37	1,30	5,4
Al ₂ O ₃	11,09	11,87	-6,6	8,66	9,38	-7,7
Fe ₂ O ₃	18,24	18,36	-0,7	20,25	19,71	2,7
MnO	0,22	0,21	4,8	0,28	0,27	3,7
MgO	1,07	0,92	16,3	0,52	0,60	-13,3
CaO	0,95	0,86	10,5	0,42	0,37	13,5
Na ₂ O	0,08	0,07	14,3	0,11	0,10	10
K ₂ O	0,36	0,33	9,1	0,21	0,25	-16

5.0 - Ergebnisse

5.1 - Physikochemische Parameter des Wassers

Die physikochemischen Parameter wurden *in situ* bei den zwei Probenahmekampagnen im Sommer (Regenzeit) 1992/93 und Winter (Trockenzeit) 1994 gemessen. Während der Probenahme variierten die Lufttemperaturen zwischen 20 und 30 °C im Sommer und zwischen 16 und 25 °C im Winter.

In Tabelle 5.1 sind die vor Ort gemessenen physikochemischen Parameter des Wassers des Água Suja-Flusses im Sommer und Winter angegeben. Die aufgeführten spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten sind auf eine Temperatur von 25 °C bezogen.

Tab. 5.1: Physikochemische Parameter des Wassers des Água Suja Flusses.

Probe Nr.	Sommer (Regenzeit)				Winter (Trockenzeit)			
	pH	Eh mV	EL μS/cm	Tw °C	pH	Eh mV	EL μS/cm	Tw °C
AS - 6	4,79	120	7,9	20,0	7,01	29	47,0	17,0
AS - 7	5,21	101	11,7	20,7	6,36	46	58,8	19,5
AS - 8	5,25	104	15,2	20,3	6,54	48	63,2	20,5
AS - 9	5,24	92	20,8	20,4	6,47	40	76,5	20,5
AS - 10	5,10	92	33,9	20,0	7,01	32	43,0	19,3
AS - 10a	5,28	101	20,6	20,8	6,67	28	66,7	19,5
AS - 11	5,39	81	22,2	20,6	6,19	56	65,2	19,4

Insgesamt wurden die *in situ* Parameter an 85 Probenahmestellen während des Sommers und 30 während des Winters ermittelt, zusammen ca. 450 Einzelmessungen (vgl. Anhang I).

Tabelle 5.2 gibt die Durchschnitts- sowie die Maximal- und Minimalwerte der physikochemischen Parameter des Wassers der Flüsse Rio do Carmo, Gualaxo do Norte, Piracicaba, Santa Bárbara und Córrego Tripuí wieder.

Die pH-Werte des Wassers liegen meist zwischen 6 und 7. Extreme Werte unter 5 wurden im Arbeitsgebiet in den beiden Jahreszeiten kaum gefunden. Die pH-Werte steigen leicht während der Trockenzeit an (Tab. 5.1 und 5.2).

Tab. 5.2: Median- (Med.), Minimal- (Min.) und Maximalwerte (Max.) der Parameter pH, Eh, spezifische elektrische Leitfähigkeit und Wassertemperatur im untersuchten Gebiet. n = Anzahl der Meßstellen.

pH - Werte								
Fluß	Sommer (Regenzeit)				Winter (Trockenzeit)			
	Med.	Min.	Max.	n	Med.	Min.	Max.	n
Gualaxo do Norte	5,69	5,33	7,00	24	6,00	5,63	6,80	6
Tripuí	5,94	5,80	6,47	3	6,26	6,24	6,28	2
Rio do Carmo	6,42	5,72	6,95	28	6,43	5,70	6,91	14
Santa Bárbara	6,71	6,54	6,90	8	--			
Rio Piracicaba	6,28	5,80	6,65	15				

Eh - Werte (mV)								
Fluß	Sommer (Regenzeit)				Winter (Trockenzeit)			
	Med.	Min.	Max.	n	Med.	Min.	Max.	n
Gualaxo do Norte	82,7	55	97	24	70,33	26	91	6
Tripuí	92,8	82	98	3	46,00	44	48	2
Rio do Carmo	60,4	42	98	28	47,27	15	90	14
Santa Bárbara	48,0	43	57	8	--			
Rio Piracicaba	58,0	47	74	15				

Leitfähigkeit EL (µS/cm)								
Fluß	Sommer (Regenzeit)				Winter (Trockenzeit)			
	Med.	Min.	Max.	n	Med.	Min.	Max.	n
Gualaxo do Norte	54,71	24,5	116,9	24	71,62	34,0	88,5	6
Tripuí	56,23	54,2	57,8	3	68,60	67,6	69,6	2
Rio do Carmo	162,16	112,5	346,0	28	232,14	147,0	367,0	14
Santa Bárbara	53	26,8	77,1	8	--			
Rio Piracicaba	53,0	43,8	77	15				

Wassertemperatur (°C)								
Fluß	Sommer (Regenzeit)				Winter (Trockenzeit)			
	Med.	Min.	Max.	n	Med.	Min.	Max.	n
Gualaxo do Norte	22,8	18	25,9	24	20,7	17,5	22,7	6
Tripuí	18	17,8	18,1	3	14	12	16	2
Rio do Carmo	22,4	19,7	26,6	28	20,7	18,6	22,2	14
Santa Bárbara	23,9	21,6	31,3	8	--			
Rio Piracicaba	22,4	19,2	25,5	15				

Die Wässer der Flüsse der Region zeigen mittelhohe positive Redoxpotentiale. Die Flüsse Água Suja und Córrego Tripuí weisen die höchsten, die Flüsse Santa Bárbara und Piracicaba die niedrigsten Redoxpotentiale auf. Die oxidierenden Bedingungen der untersuchten Gewässer spiegeln sich auch an der rötlich braunen Farbe der Flußsedimente wider. Die Redoxpotentiale ändern sich stark mit den Jahreszeiten (Tab. 5.1 und 5.2). Während der Trockenzeit sind die Bedingungen reduzierender als während der Regenzeit.

Die Flüsse Água Suja und Córrego Tripuí sind arm an Schwebstoffen und zeigen außerhalb der Goldwaschstellen sehr klares Wasser. Die höchste Konzentration an Schwebstoffen findet man im Rio do Carmo (0,3 g/l). Durchschnittlich haben die Flüsse der Region Schwebstoffgehalte zwischen 0,1 und 0,3 g/l.

5.2 - Korngrößenverteilung der Sedimente

Die folgenden Diagramme zeigen die Verteilungskurven der Korngrößen der bearbeiteten Flußsedimente. Die Abbildungen 5.1a und b zeigen jeweils eine minimale, eine maximale sowie eine durchschnittliche Korngrößenkurve der Sedimente.

Die Korngrößenverteilungskurven sind recht ähnlich. Sie besitzen einen deutlichen Schwerpunkt in der Sandfraktion mit unterschiedlichen Anteilen an Schluff und Ton.

Die für geochemische Untersuchungen verwendeten Korngrößenklassen $< 63 \mu\text{m}$ sind durchschnittlich mit 7% (Água Suja) bis 30 Gew.% (Piracicaba) vertreten.

Die im Süden des Quadrilátero Ferrífero liegenden Flußsysteme des Carmo und Gualaxo do Norte, zu denen die Nebenflüsse Água Suja und Tripuí gehören, führen Sedimente, bei denen die Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ durchschnittlich zwischen 5 und 20 Gew. % einnimmt.

In den Sedimenten der im Norden des Arbeitsgebietes liegenden Flüsse Piracicaba und Santa Bárbara (Abb. 1.6) nimmt die Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ durchschnittlich zwischen 25 und 30 % ein. Diese Sedimente haben einen höheren Anteil an feinkörnigem Material gegenüber den Flüssen, die im Süden des untersuchten Gebietes liegen.

In der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ nimmt bei allen Flüssen des untersuchten Gebietes die Grobschlufffraktion (63 - 20 μm) den größten Anteil ein (Abb. 5.1a und b). Der Gewichtsanteil der Tonfraktion in der Kornverteilung ist für alle untersuchten Flußsedimente gering. So ist er kleiner als 1 % bei den Sedimenten der Flüsse Água Suja und Tripuí und zwischen 1 und 3 % bei den anderen Flüssen.

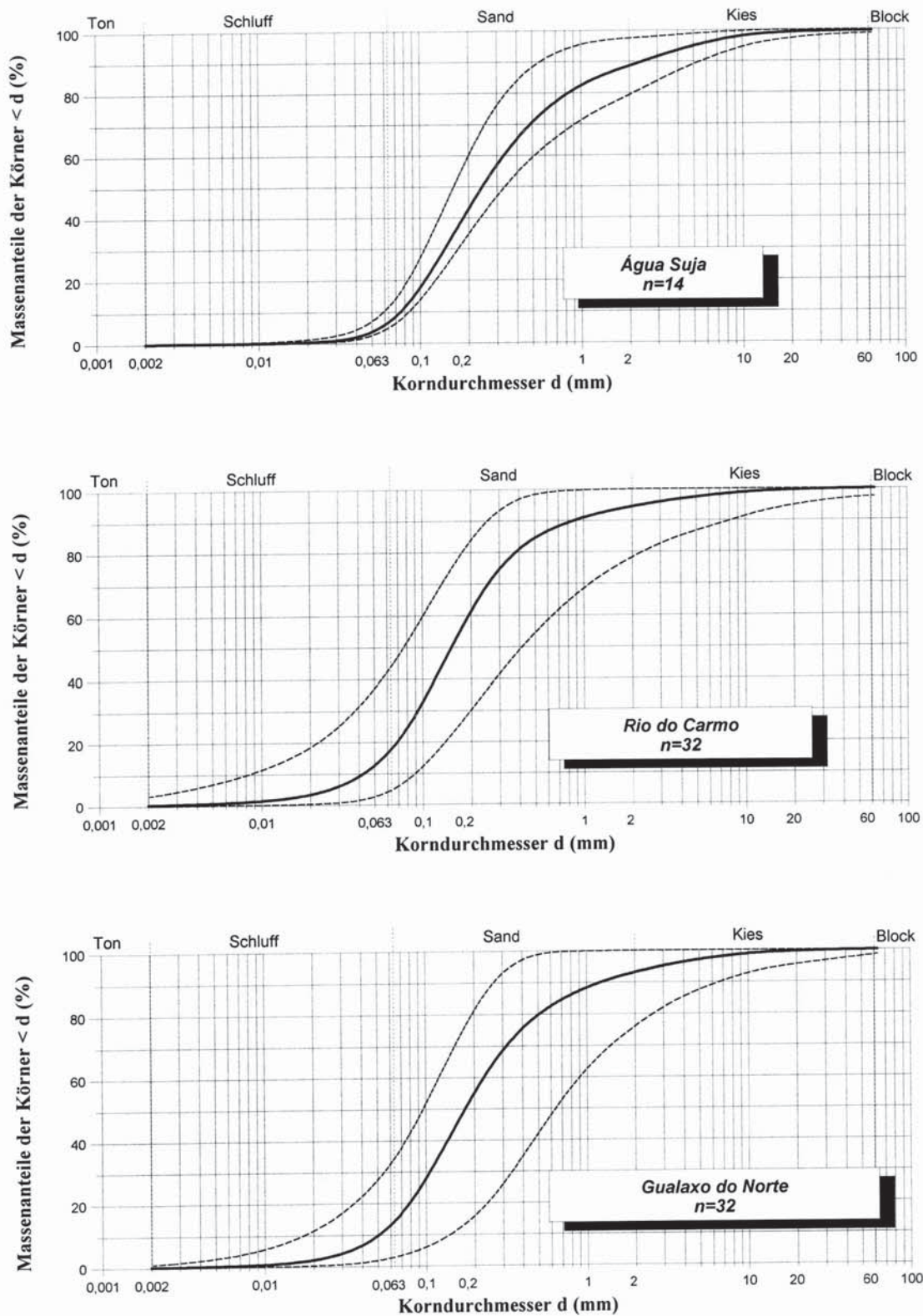


Abb. 5.1a - Korngrößenverteilungskurven der Flußsedimente. Durchschnitts-, Maximal- und Minimalkurven. n = Probenanzahl.

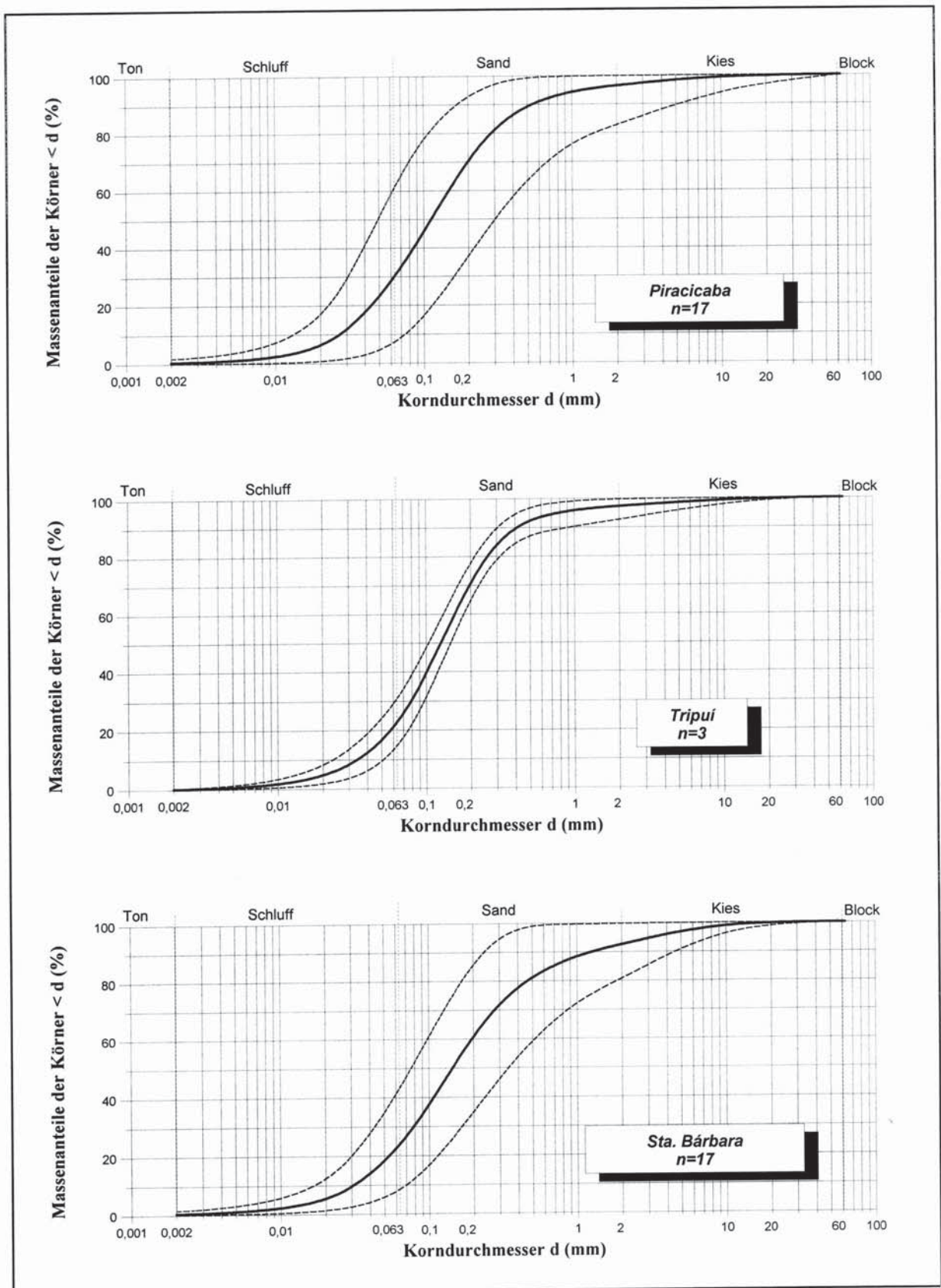


Abb. 5.1b - Korngrößenverteilungskurven der Flußsedimente. Durchschnitts-, Maximal- und Minimalkurven. n = Probenanzahl.

5.3 - Mineralogie

5.3.1-Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Mineralbestände der Sedimente wurden je drei bis fünf Sedimentproben der Flüsse Água Suja, Tripuí, Carmo, Gualaxo do Norte, Piracicaba und Santa Bárbara mittels Röntgendiffraktometeranalyse untersucht.

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme sind in der Tabelle 5.3 (Pulveranalyse) und 5.4 (Texturpräparaten) angegeben:

Tab. 5.3: In Pulverdifferaktogrammen identifizierte Minerale der Flußsedimente (Korngrößenfraktion < 63 µm) des untersuchten Gebietes.

Fluß	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile
Água Suja	Quarz, Hämatit	Muskovit, Magnetit, Kaolinit, Chlorit
Rio do Carmo	Quarz, Kaolinit, Muskovit	Hämatit, Goethit, Chlorit
Tripuí	Quarz, Kaolinit, Muskovit	Hämatit, Goethit, Manganit
Gualaxo do Norte	Quarz, Muskovit, Hämatit, Kaolinit	Goethit, Chlorit
Rio Piracicaba	Quarz, Muskovit, Kaolinit, Hämatit	Goethit, Talk
Santa Bárbara	Quarz, Kaolinit	Hämatit, Goethit

Tab. 5.4: In Texturpräparaten der Tonfraktionen der Flußsedimente des untersuchten Gebietes identifizierte Minerale.

Fluß	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile
Água Suja	Hämatit, Quarz, Muskovit	Goethit, Chlorit, Kaolinit
Rio do Carmo	Kaolinit, Quarz, Muskovit	Hämatit, Goethit, Chlorit
Tripuí	Kaolinit, Quarz, Hämatit	Chlorit
Gualaxo do Norte	Kaolinit, Muskovit	Goethit, Hämatit, Chlorit
Rio Piracicaba	Kaolinit, Muskovit	Goethit, Hämatit, Chlorit
Santa Bárbara	Kaolinit, Muskovit, Illit	Goethit, Chlorit

Die Hauptbestandteile aller untersuchten Proben sind Quarz, Kaolinit, Hämatit und Muskovit.

Die diffraktometrische Untersuchung der Flußsedimente hat gezeigt, daß Fe im untersuchten Gebiet hauptsächlich als Eisenoxid (Hämatit- Fe_2O_3) und Eisenhydroxid (Goethit- FeO(OH)) vorkommt. Andere Fe-haltige Minerale, die identifiziert werden konnten, sind Chlorit, der in den Sedimenten des ganzen Gebietes als Nebenbestandteil vorkommt und Magnetit (Água Suja Fluß).

Al-haltige Phasen sind vor allem Muskovit, Kaolinit und Chlorit. Als Nebenbestandteil wurde auch Talk in den Sedimenten des Piracicaba Flusses nachgewiesen. Manganit (MnO(OH)) ist das einzige durch die RDA identifizierte Mn-Mineral.

Die magnetische Fraktion der Sedimente, die auch für Hg-Untersuchungen verwendet wurde, weist vor allem Hämatit und teilweise Magnetit sowie Goethit auf.

5.4 - Chemische Zusammensetzung der Sedimente

Die Tabellen 5.5 bis 5.8 beinhalten die Medianwerte der Haupt- und Spurenelementgehalte der analysierten Flußsedimente. Die einzelnen Analysenergebnisse sind im Anhang III angegeben. Wegen der geringen Probenmengen, die durch die Atterbergtrennung gewonnen wurden, war es nicht möglich, die Bestimmungen von LOI und P_2O_5 durchzuführen. Daher konnten keine Summen der Hauptelementgehalte angegeben werden.

In den Tabellen 5.5 und 5.6 werden Daten für während des Sommers (Regenzeit) genommene Sedimentproben angegeben. Für die verschiedenen Korngrößenfraktionen werden die Gehalte an Haupt- und Spurenelementen aufgeführt.

Die Tabellen 5.7 und 5.8 zeigen die Konzentrationen der Haupt- und Spurenelemente für die während des Winters (Trockenzeit) genommenen Sedimentproben.

Die Flußsedimente im untersuchten Gebiet sind durch ihre extrem hohen Eisenoxidgehalte gekennzeichnet. Weitere Merkmale dieser Sedimente sind ihre niedrigen Gehalte an SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O und K_2O .

Das Hauptelement Eisen, das als Hämatit in den Sedimenten des Arbeitsgebietes in sehr hohen Konzentrationen vorkommt, ist in den gröberen Kornfraktionen der Sedimente angereichert. Ebenfalls sind SiO_2 (durch den verwitterungsbeständigen Quarz) und TiO_2 in den gröberen Fraktionen der Sedimente angereichert. Im Gegensatz dazu werden Al_2O_3 , MnO und die Alkalien und Erdalkalien (K_2O , Na_2O und CaO) vorwiegend in den feineren Fraktionen der Sedimente angereichert (Tab. 5.5).

Tab. 5.5: Medianwerte der Konzentrationen der Hauptelemente (Gew. %) in verschiedenen Korngrößenfraktionen der Flußsedimente, die während des Sommers (Regenzeit) genommen wurden (n=Probenanzahl). (P_2O_5 und LOI konnten wegen der geringen Probenmengen nicht bestimmt werden. Daher wurden auch keine Summen angegeben).

Fraktion	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Água Suja n = 8									
20 - 63 µm	12,66	0,45	1,87	73,61	1,34	0,18	0,11	0,12	0,18
6 - 20 µm	17,96	0,62	8,77	53,29	4,63	0,30	0,12	0,20	1,19
2 - 6 µm	16,50	0,44	9,05	56,42	4,10	0,44	0,20	0,24	1,04
< 2 µm	5,88	0,27	8,66	53,13	4,57	0,36	0,19	0,23	0,46
Gualaxo do Norte n = 30									
20 - 63 µm	30,95	0,70	2,79	60,69	0,87	0,21	0,35	0,09	0,36
6 - 20 µm	30,16	0,83	11,90	34,82	2,13	0,34	0,18	0,22	1,82
2 - 6 µm	26,19	0,66	14,31	35,47	2,40	0,39	0,33	0,22	1,62
< 2 µm	15,67	0,50	13,99	36,24	2,99	0,40	0,46	0,20	0,96
Rio do Carmo n = 20									
20 - 63 µm	40,82	1,15	5,38	47,50	0,58	0,33	0,37	0,14	0,74
6 - 20 µm	35,48	1,30	13,36	24,28	1,06	0,28	0,42	0,35	2,53
2 - 6 µm	29,13	1,00	13,95	26,06	1,21	0,31	0,44	0,31	2,03
< 2 µm	20,09	0,81	14,63	31,35	1,00	0,32	0,54	0,24	1,03
Tripuí n = 3									
20 - 63 µm	58,20	1,60	8,19	23,58	0,13	0,18	0,33	0,07	1,53
6 - 20 µm	37,44	0,92	14,41	15,68	0,26	0,24	0,09	0,58	3,17
2 - 6 µm	31,16	0,77	13,16	18,07	0,46	0,22	0,46	0,13	3,94
< 2 µm	23,30	0,47	16,09	24,11	0,80	0,27	0,56	0,21	1,85
Santa Bárbara n = 6									
20 - 63 µm	33,19	0,42	3,28	55,47	0,27	0,28	0,37	0,03	0,28
6 - 20 µm	23,84	1,20	12,34	41,29	0,89	0,52	0,38	0,09	1,62
2 - 6 µm	19,92	1,11	12,24	38,96	0,90	0,31	0,24	0,12	1,53
< 2 µm	15,89	0,76	13,16	38,02	0,90	0,23	0,33	0,11	0,96
Rio Piracicaba n = 8									
20 - 63 µm	20,31	0,42	2,23	70,78	0,07	0,25	0,31	0,03	0,22
6 - 20 µm	23,15	0,78	10,83	47,67	0,24	0,60	0,45	0,04	1,01
2 - 6 µm	21,09	0,95	11,34	37,01	0,25	0,51	0,32	0,07	0,99
< 2 µm	15,92	0,79	11,77	35,66	0,22	0,26	0,40	0,05	0,57

Tab. 5.6: Medianwerte der Konzentrationen der Spurenelemente (ppm) in verschiedenen Korngrößenfraktionen der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Flußsedimente. (n=Probenanzahl).

Fraktion	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
Água Suja n = 8										
20 - 63 µm	5	10	56	n.b.	n.b.	10	66	30	69	9
6 - 20 µm	24	38	90	38	55	21	90	60	160	20
2 - 6 µm	26	31	77	53	7	28	78	105	116	21
< 2 µm	28	30	70	181	119	26	87	187	113	31
Gualaxo do Norte n = 30										
20 - 63 µm	8	10	66	22	11	17	59	35	167	7
6 - 20 µm	28	26	127	48	15	23	104	66	180	9
2 - 6 µm	26	26	117	99	12	25	104	102	158	11
< 2 µm	27	29	105	166	16	36	100	168	147	20
Rio do Carmo n = 20										
20 - 63 µm	11	16	115	13	8	22	99	35	208	10
6 - 20 µm	27	30	239	82	31	24	203	62	277	4
2 - 6 µm	26	33	244	115	43	24	182	89	247	4
< 2 µm	23	34	176	179	43	25	163	162	258	7
Tripuí n = 3										
20 - 63 µm	15	15	85	26	n.b.	21	64	48	284	8
6 - 20 µm	35	24	191	43	24	26	145	38	301	7
2 - 6 µm	32	31	155	116	45	18	94	90	361	2
< 2 µm	39	37	161	189	83	32	108	199	426	9
Santa Bárbara n = 6										
20 - 63 µm	8	9	89	29	n.b.	20	22	49	105	7
6 - 20 µm	20	18	361	97	33	38	137	74	166	9
2 - 6 µm	21	21	371	128	81	38	158	126	167	6
< 2 µm	26	32	416	185	76	31	196	170	189	4
Rio Piracicaba n = 8										
20 - 63 µm	7	8	68	19	n.b.	16	62	30	142	7
6 - 20 µm	14	8	221	54	24	28	73	58	162	8
2 - 6 µm	19	19	377	112	72	23	142	102	152	4
< 2 µm	17	21	298	171	58	30	136	204	134	10

Die Sedimente der verschiedenen Flüsse präsentieren sehr ähnliche Verteilungsmuster der Hauptelemente. Elemente wie Fe, Mg und Ca haben eine sehr homogene Verteilung im gesamten Gebiet (Tab. 5.5).

Bei allen untersuchten Flußsedimenten mit Ausnahme des Água Suja, sind die Gehalte an Na₂O kleiner als die Gehalte an CaO und K₂O. Im Água Suja Fluß sind die Werte für CaO niedriger und die Gehalte an MnO erhöht (Tab. 5.5).

Für die Spurenelemente, die in der Tab.5.6 dargestellt sind, findet sich eine deutliche Anreicherung in den feineren Kornfraktionen der Sedimente. Beim Zr sind keine großen Konzentrationschwankungen in den verschiedenen Korngrößenklassen zu erkennen.

Die Gehalte an Li variieren zwischen 3 und 45 ppm und der höchste Wert ist in der Fraktion < 2 µm erreicht (vgl. Anhang III). Co variiert zwischen 5 und 82 ppm und der höchste Wert findet sich in der Fraktion 6 - 20 µm. Cr-Konzentrationen variieren zwischen 21 und 662 ppm (höchste Werte in der Fraktion < 2 µm). Bei den Spurenelementen Cu (2 - 547 ppm), Ni (7 - 200 ppm), V (12 - 330 ppm) und Zn (18 - 421 ppm) sind ebenfalls die höchsten Konzentrationen in der Fraktion < 2 µm zu finden. In Gegensatz dazu sind die höchsten Konzentrationen der Elemente Sr (6 - 110 ppm), Zr (42 - 429 ppm) und Y (1 - 24 ppm) in der gröberen Fraktion 20 - 63 µm zu finden.

Bei der Betrachtung der Spurenelemente (Tab.5.6) findet sich bei allen Flüssen des untersuchten Gebietes ein ähnliches Verteilungsmuster. Die Spurenelemente Li, Cr, Sr, Zn und Y haben eine homogene Verteilung im untersuchten Gebiet.

Die untersuchten Flußsedimente sind durch ihre erhöhten Cr-Gehalte gekennzeichnet.

In den folgenden Tabellen 5.7 und 5.8 sind die Vergleichswerte der Haupt- und Spurenelementgehalte der während des Winters (Trockenzeit) genommenen Sedimentproben aufgeführt.

Tab. 5.7: Medianwerte der Konzentrationen der Hauptelemente (Gew. %) in verschiedenen Korngrößenfraktionen der während des Winters (Trockenzeit) genommenen Flußsedimente. (n=Probenanzahl).

Fraktion	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Água Suja n = 7									
20 - 63 µm	17,99	0,97	2,80	58,82	1,19	0,20	0,45	0,05	0,40
6 - 20 µm	17,52	0,85	10,62	46,05	3,78	0,67	0,41	0,17	1,70
2 - 6 µm	12,47	0,47	9,55	52,91	4,41	0,73	0,47	0,15	1,11
< 2 µm	11,82	0,34	11,39	50,70	5,08	0,59	0,49	0,11	0,72
Gualaxo do Norte n = 6									
20 - 63 µm	36,06	1,01	5,27	40,80	0,59	0,26	0,23	0,11	0,94
6 - 20 µm	34,22	0,92	14,63	25,72	1,53	0,49	0,33	0,25	2,57
2 - 6 µm	27,17	0,64	14,88	28,01	0,74	0,31	0,43	0,26	1,93
< 2 µm	22,78	0,66	12,47	35,11	1,51	0,24	0,38	0,18	1,14
Rio do Carmo n = 12									
20 - 63 µm	40,00	1,30	8,60	34,37	0,44	0,58	0,33	0,28	1,26
6 - 20 µm	33,17	1,26	17,83	20,50	0,71	0,65	0,44	0,41	2,35
2 - 6 µm	30,02	0,90	15,07	24,40	0,70	0,40	0,49	0,36	1,84
< 2 µm	21,87	0,73	14,41	27,49	0,58	0,27	0,36	0,24	1,10

Ähnlich wie im Sommer sind die Konzentrationen von Fe₂O₃, SiO₂ und TiO₂ in den während des Winters genommenen Proben (Tab. 5.7) in den gröberen Kornfraktionen der Sedimente stark erhöht. Im Gegensatz dazu sind Al₂O₃ und MnO deutlich in den feineren Kornfraktionen angereichert.

Aus den Tabellen 5.5 und 5.7 ist zu ersehen, daß die Gehalte an Fe₂O₃ während des Sommers (Regenzeit) um 20 bis 50 % rel. höher sind als im Winter (Trockenzeit). Parallel zu dieser relativen Verarmung an Fe₂O₃ während des Winters findet sich eine relative Anreicherung an Al₂O₃, SiO₂, Alkalien und Erdalkalien, MgO und TiO₂.

Tab. 5.8: Medianwerte der Konzentrationen der Spurenelemente (ppm) in Korngrößenfraktionen der Flußsedimente, die während des Winters (Trockenzeit) entnommen wurden. (n=Probenanzahl).

Fraktion	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
Água Suja n = 7										
20 - 63 µm	9	16	74	5	n.b.	23	122	17	114	10
6 - 20 µm	67	36	135	62	11	41	144	64	217	15
2 - 6 µm	53	30	97	72	7	45	138	72	197	31
< 2 µm	92	38	77	90	53	39	108	248	147	35
Gualaxo do Norte n = 6										
20 - 63 µm	5	19	117	30	n.b.	32	151	23	202	11
6 - 20 µm	17	36	183	70	41	52	202	49	251	8
2 - 6 µm	21	58	317	117	48	33	310	113	290	8
< 2 µm	20	38	132	158	41	29	165	313	209	7
Rio do Carmo n = 12										
20 - 63 µm	9	22	184	32	n.b.	49	167	23	280	14
6 - 20 µm	20	29	349	91	58	63	258	45	374	17
2 - 6 µm	21	37	350	141	62	38	245	112	313	7
< 2 µm	25	40	390	198	92	26	258	333	227	5

Wie in den im Sommer (Regenzeit) genommenen Proben weisen die Korngrößenfraktionen der im Winter genommenen Sedimentproben unterschiedliche Spurenelementgehalte auf. Meistens sind sie in den feineren Fraktionen angereichert (Tab. 5.8 und Einzeldaten im Anhang III).

Zudem fällt auf, daß die Gehalte der Spurenelemente in den Sedimenten, die im Winter (Trockenzeit) genommen wurden, höher sind als jene der "Sommerproben".

5.5 - Quecksilberuntersuchungen

5.5.1 - Geogene Hg-Konzentrationen

Zur Bestimmung der geogenen Hg-Gehalte der Sedimente des Untersuchungsgebietes wurden in Nebenflüssen, in denen keine Goldwaschaktivitäten stattfinden, Sedimentproben entnommen. Die für die Korngrößenfraktion < 63 µm ermittelten Hg-Konzentrationen sind in der Tabelle 5.9 aufgeführt.

Tab. 5.9: Gesamtquecksilberkonzentrationen (in $\mu\text{g/g}$) der Korngrößenfraktion $< 63 \mu\text{m}$ in Sedimente der nicht durch die Goldgewinnung betroffenen Gewässerabschnitte (Nebenflüsse) des untersuchten Gebietes.

Einzugsgebiet von	Proben Nr.	Hg ($\mu\text{g/g}$)
Água Suja	AS - 1T	0,11
Gualaxo do Norte	GN/LAV - 16	0,09
	GN/SAN - 19	0,08
	GN/SAN - 23	0,05
	GN/SAN - 23u	0,07
Rio do Carmo	RC - 40T	0,05
	RC - 55T	0,07
Santa Bárbara	SB - 63T	0,04
Piracicaba	RP - 29T	0,09

5.5.2 - Quecksilbergehalte in Flußsedimenten

Die Schwankungsbreite, die arithmetischen Mittel- und die Medianwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den verschiedenen Korngrößenfraktionen der beprobten Flußsedimente des Arbeitsgebietes während des Sommers und des Winters sind in den Tabellen 5.10 und 5.11 aufgeführt.

Die Gesamtquecksilberkonzentrationen schwankten während des Sommers (Regenzeit) im Bereich von 0,1 bis 4,2 $\mu\text{g/g}$ (Trockengewicht) in den Sedimenten des Água Suja Flusses (Tab. 5.10), von 0,02 bis 2,9 $\mu\text{g/g}$ im Gualaxo do Norte Fluß, von 0,1 bis 1,4 $\mu\text{g/g}$ im Tripuí Fluß, von 0,04 bis 2,3 $\mu\text{g/g}$ im Rio do Carmo, von 0,03 bis 2,9 $\mu\text{g/g}$ im Santa Bárbara Fluß und von 0,06 bis 1,3 $\mu\text{g/g}$ im Piracicaba Fluß. Alle Analysenergebnisse finden sich im Anhang II.

Tab. 5.10: Schwankungsbreiten, Mittel- und Medianwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen ($\mu\text{g/g}$) in den Korngrößenfraktionen der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Sedimente. (n=Probenanzahl)

Água Suja (n=8)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,3	1,0	2,2	4,2
Min.	0,1	0,3	0,4	1,2
Mittelw.	0,2	0,6	1,1	2,4
Med.	0,1	0,7	1,1	2,1
Gualaxo do Norte (n=29)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,2	1,1	1,8	2,9
Min.	0,02	0,04	0,1	0,2
Mittelw.	0,1	0,6	0,9	1,5
Med.	0,1	0,6	1,0	1,6
Tripuí (n=3)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,1	0,6	0,7	1,4
Min.	0,1	0,4	0,7	1,1
Mittelw.	0,1	0,5	0,7	1,2
Rio do Carmo (n=32)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,2	0,6	0,8	2,3
Min.	0,04	0,2	0,2	0,2
Mittelw.	0,1	0,3	0,5	0,8
Med.	0,1	0,3	0,5	0,7
Sta.Bárbara (n=10)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,3	0,9	1,9	2,9
Min.	0,03	0,2	0,3	0,4
Mittelw.	0,1	0,4	0,7	1,1
Med.	0,1	0,4	0,5	0,7
Piracicaba (n=15)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,2	0,6	0,9	1,3
Min.	0,1	0,1	0,3	0,3
Mittelw.	0,2	0,3	0,4	0,6
Med.	0,2	0,3	0,4	0,5

Die Gesamtquecksilberkonzentrationen in den während des Winters (Trockenzeit) genommenen Sedimentproben schwanken im Bereich von 0,24 bis 153,9 µg/g für den Água Suja Fluß (Tab. 5.11), von 0,2 bis 78,6 µg/g im Gualaxo do Norte Fluß, von 0,05 bis 89,7 µg/g im Rio do Carmo und von 0,24 bis 4,3 µg/g im Tripuí Fluß. Sedimente der Flüsse Santa Bárbara und Piracicaba wurden während des Winters nicht beprobt.

Tab. 5.11: Schwankungsbreiten, Mittel- und Medianwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen (µg/g) in den während des Winters (Trockenzeit) genommenen Sedimenten. (n=Probenanzahl)

Água Suja (n=7)				
	20 - 63 µm	6 - 20 µm	2 - 6 µm	< 2 µm
Max.	51,3	76,5	112,0	153,9
Min.	0,2	0,6	1,1	2,1
Mittelw.	15,9	35,3	59,8	79,1
Med.	12,5	31,7	88,8	103,9
Gualaxo do Norte (n=7)				
	20 - 63 µm	6 - 20 µm	2 - 6 µm	< 2 µm
Max.	15,3	28,0	35,8	78,6
Min.	0,2	0,5	1,3	1,3
Mittelw.	2,5	4,8	6,6	13,2
Med.	0,3	0,9	1,8	2,3
Rio do Carmo (n=13)				
	20 - 63 µm	6 - 20 µm	2 - 6 µm	< 2 µm
Max.	14,4	37,3	53,6	89,7
Min.	0,1	0,1	0,6	0,7
Mittelw.	1,9	4,9	8,1	13,0
Med.	0,3	0,5	1,5	2,0

Wie aus den beiden Tabellen 5.10 und 5.11 zu ersehen ist, weisen die Flußsedimente während des Winters (Trockenzeit) eine weitaus höhere Hg-Belastung auf als im Sommer (Regenzeit). Je größer die Hg-Belastung ist, desto unterschiedlicher sind Mittel- und Medianwerte. Die extremen Hg-Konzentrationen einzelner an Goldwaschstellen (*Garimpos*) genommenen Sedimentproben treiben die Mittelwerte oft nach oben (Tab. 5.11).

Die Daten zeigen, daß Quecksilber stark in den feineren Kornfraktionen der Sedimente angereichert ist. Die Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen die Mittelwerte der Gesamtquecksilbergehalte für die untersuchten Korngrößenklassen der während des Sommers und Winters genommenen Sedimente.

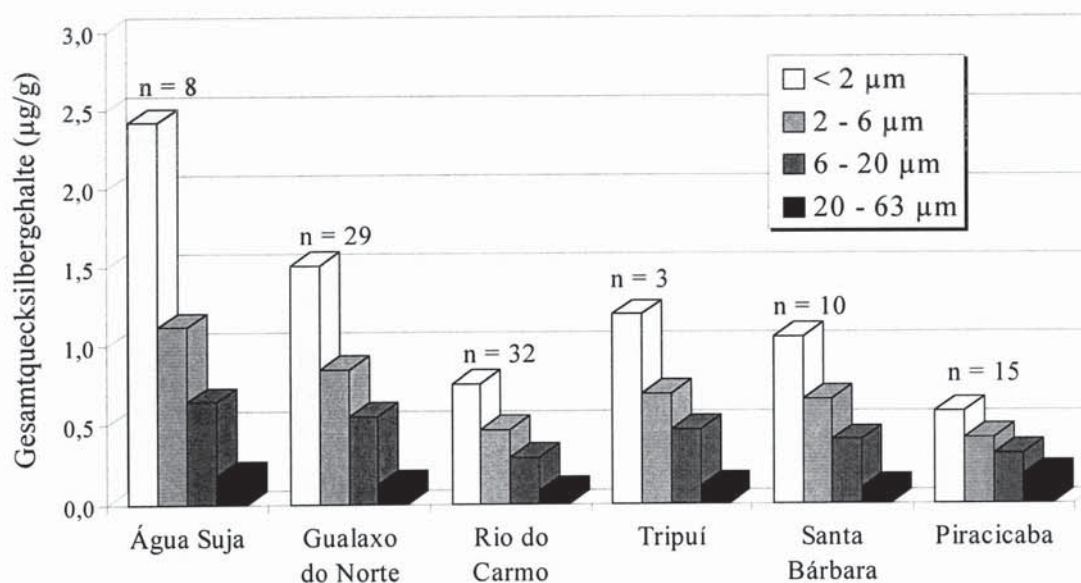


Abb. 5.2: Mittelwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen ($\mu\text{g/g}$) in den Korngrößenfraktionen der während des Sommers genommenen Flußsedimente.

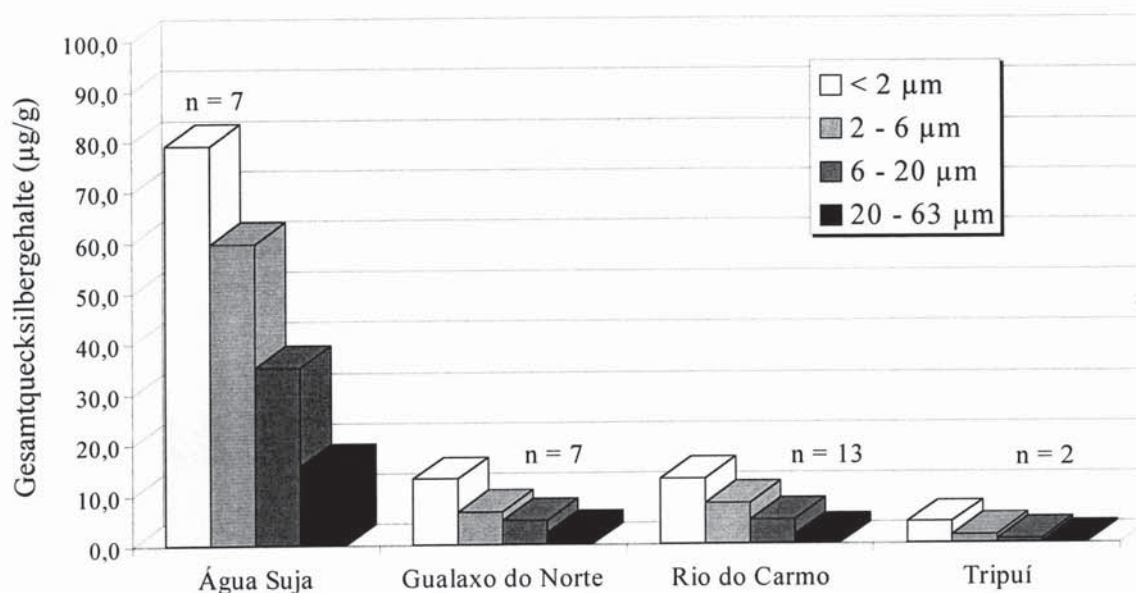


Abb. 5.3: Mittelwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen ($\mu\text{g/g}$) in den Korngrößenfraktionen der während des Winters genommenen Flußsedimente.

Die größte Hg-Belastung ist in den im Süden des untersuchten Gebietes gelegenen Flüssen zu finden (Abb. 1.6). Hier findet man in den Sedimenten des Água Suja Flusses die höchsten Hg-Konzentrationen, gefolgt von jenen der Flüsse Gualaxo do Norte und Rio do Carmo.

Die folgenden Abbildungen (5.4, 5.5 und 5.6) zeigen für ausgewählte Gewässerabschnitte (vgl. Abb. 3.1) die Gesamtquecksilberkonzentrationen der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ der Flußsedimente während des Sommers (Regenzeit) und Winters (Trockenzeit). Die Darstellung einzelner beprobter Punkte macht den Einfluß der *Garimpos* auf die Verteilung des Quecksilbers in den Flußsedimenten deutlich.

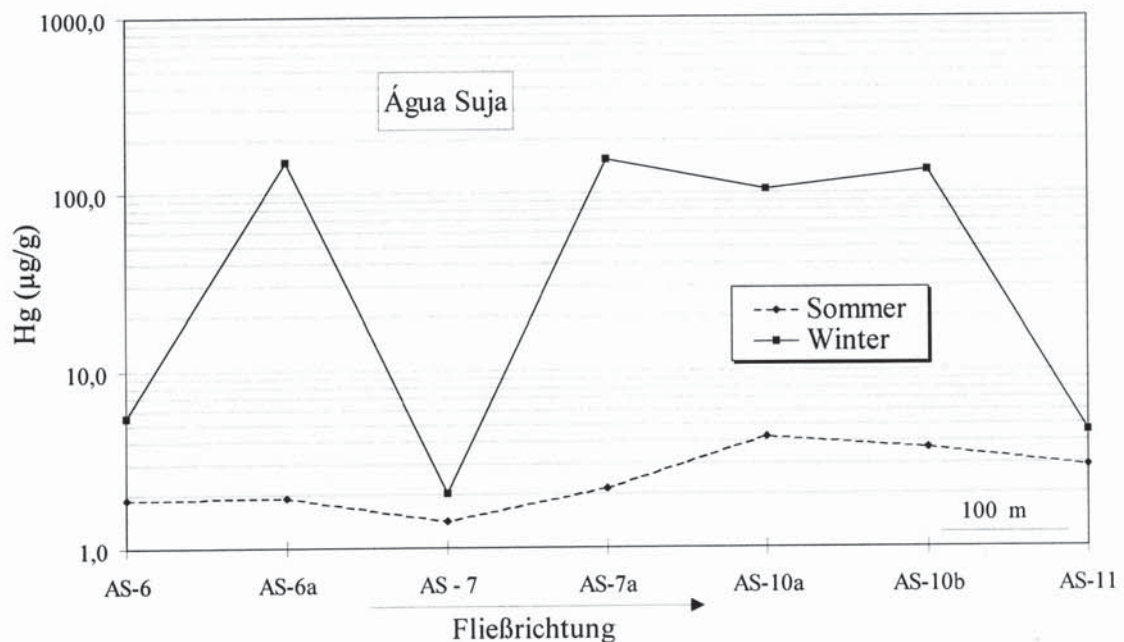


Abb. 5.4: Gesamtquecksilbergehalte ($\mu\text{g/g}$) in den Sedimenten (Fraktion $< 2 \mu\text{m}$) des Água Suja Flusses in Abhängigkeit von den Probenahmestellen. "a" und "b" signalisieren Goldwaschstellen.

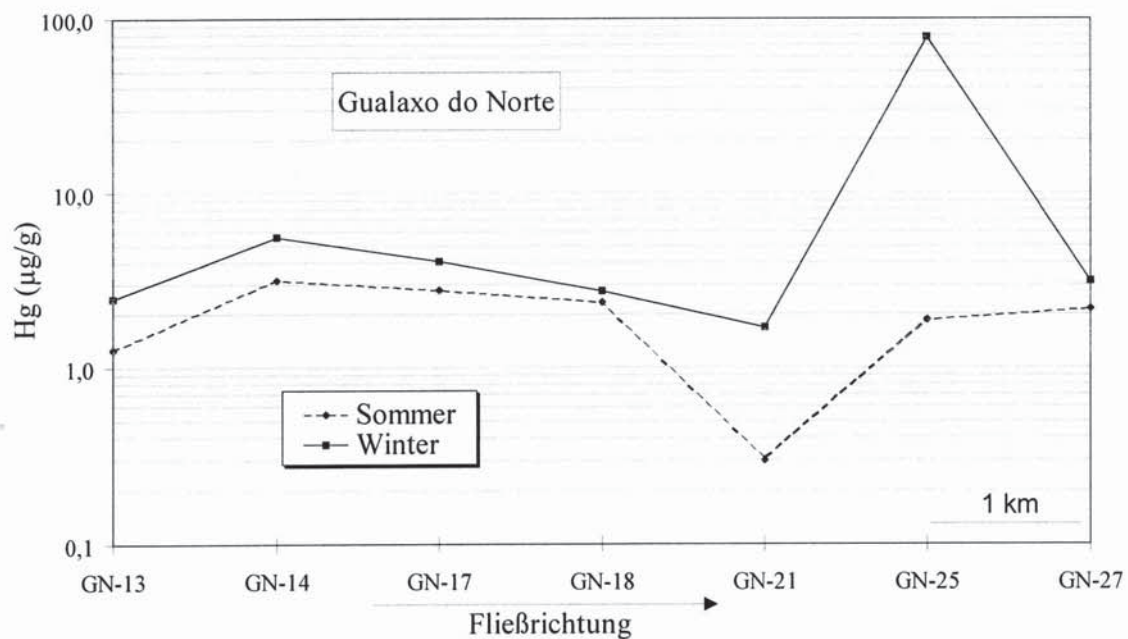


Abb. 5.5: Gesamtquecksilbergehalte ($\mu\text{g/g}$) in Sedimenten (Fraktion $< 2 \mu\text{m}$) des Gualaxo do Norte in Abhängigkeit von den Probenahmestellen.

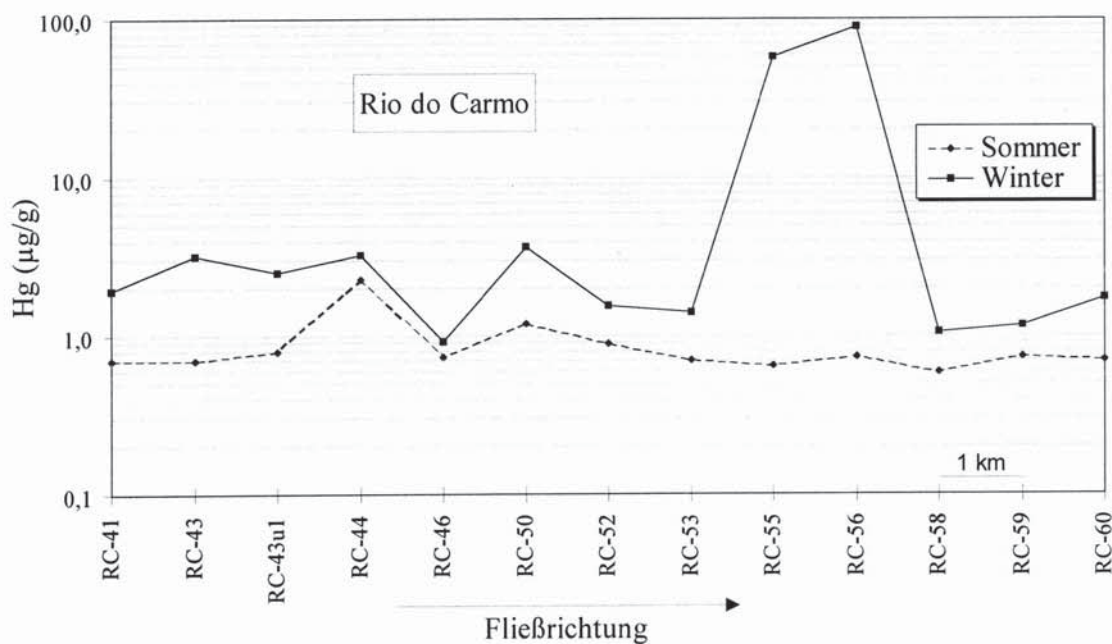


Abb. 5.6: Gesamtquecksilbergehalte ($\mu\text{g/g}$) in Sedimenten (Fraktion $< 2 \mu\text{m}$) des Carmo Flusses in Abhängigkeit von den Probenahmestellen. Die höchsten Hg-Konzentrationen repräsentieren *Garimpos*.

5.5.3 - Spezielle Quecksilberuntersuchungen

5.5.3.1 - Metallisches Quecksilber

Die Gesamtquecksilberkonzentrationen (Hg_{Total}) und die Konzentrationen an metallischem Quecksilber (Hg°) in ausgewählten Sedimentproben sind in der Tabelle 5.12 dargestellt. Weiterhin enthält die Tabelle den Prozentsatz metallischen Quecksilbers ($Hg^{\circ}(\%)$) am Gesamtquecksilbergehalt (vgl. Kapitel 4.4.2.1).

Tab. 5.12: Gesamt- und metallisches Quecksilber in ausgewählten Flußsedimenten (Fraktion < 63 μm). (W=Winter, S=Sommer und *=Goldwaschstelle).

Fluß	Probe Nr.	Hg_{Total} ($\mu g/g$)	Hg° ($\mu g/g$)	Hg° (%)
Água Suja	W-AS-6	0,3	n.b.	n.b.
	W-AS-11	1,3	0,1	8
	S-AS-10b	0,6	0,2	26
Gualaxo do Norte	W-GN-17	0,4	0,01	3
	W-GN-25*	23,6	23,0	98
	W-GN-86	0,9	0,1	13
	S-GN-14*	1,6	1,3	80
	S-GN-26	0,25	0,04	16
Rio do Carmo	W-RC-43	0,7	0,2	25
	W-RC-50	0,6	0,1	11
	W-RC-55*	9,8	8,6	88
	S-RC-44*	1,3	1,24	95
	W-RC-44	1,1	0,1	8
Santa Bárbara	S-SB-66*	0,7	0,55	77
Piracicaba	S-RP-72	0,2	0,03	17

Die Gehalte an metallischem Quecksilber liegen in der Fraktion < 63 μm der untersuchten Sedimente zwischen nahe 0 und 98 %. Das metallische Quecksilber nimmt in einem Großteil der Proben einen hohen Prozentsatz des Gesamtquecksilbergehaltes ein. Das ist noch deutlicher, wenn man die Sedimentproben von Goldwaschstellen betrachtet (Tab. 5.12).

Jedoch weisen die Analysendaten auch darauf hin, daß das in die Sedimente gelangte metallische Quecksilber flußabwärts nicht in seiner elementaren Form verbleibt (vgl. Kapitel 2.2.1).

5.5.3.2 - An Eisenoxide gebundenes Quecksilber

Die Tabelle 5.13 zeigt die Gesamtquecksilberkonzentrationen (Hg_{Total}) der Fraktion $< 63 \mu m$ der Sedimente, die Hg-Konzentrationen in magnetisch abgetrennten Eisenoxiden (Hg-Fe ($\mu g/g$)) sowie ihren prozentualen Anteil an den Gesamtquecksilberkonzentrationen (Hg-Fe (%)). Weiterhin enthält die Tabelle die Gehalte der Eisenoxide (Fe-Oxide (%)) in den untersuchten Sedimentproben (vgl. Kapitel 4.4.2.2).

Tab. 5.13: Gesamtquecksilbergehalte und Quecksilbergehalte der Eisenoxide ausgewählter Flußsedimente (Fraktion $< 63 \mu m$). (W=Winter, S=Sommer und *=Goldwaschstelle).

Fluß	Probe Nr.	Hg_{Total} ($\mu g/g$)	Hg-Fe ($\mu g/g$)	Fe-Oxide (%)	Hg-Fe (%)
Água Suja	W-AS-6	0,3	0,1	26	11
	W-AS-11	1,3	1,2	62	59
	S-AS-10b	0,6	0,4	74	55
Gualaxo do Norte	W-GN-17	0,4	0,4	72	69
	W-GN-25*	23,6	15,6	12	8
	S-GN-13u	1,6	0,9	73	40
	S-GN-26	0,25	0,2	75	45
Rio do Carmo	W-RC-43	0,7	0,9	29	37
	W-RC-50	0,6	0,2	13	3
	W-RC-55*	9,8	7,4	20	15
	S-RC-43*	1,3	0,6	30	14
Santa Bárbara	S-SB-66*	0,7	0,3	44	20
Piracicaba	S-RP-72	0,2	0,2	68	64

Die Analysenergebnisse zeigen, daß ein beträchtlicher Teil des Gesamtquecksilbers an Eisenoxide gebunden ist. Der Anteil des an Eisenoxide gebundenen Gesamtquecksilbers ist direkt mit den Gehalten an Eisenoxiden der untersuchten Sedimentproben korrelierbar (Tab. 5.13). Die magnetisch abgetrennte Fraktion der Sedimente, die für Hg-Untersuchungen verwendet wurde,

weist vor allem Hämatit und teilweise Magnetit sowie Goethit auf (vgl. Kap. 5.3.1).

5.5.3.3 - An Schwebstoffe gebundenes Quecksilber

Während des Sommers (Regenzeit) lagen die Schwebstoffgehalte der Wässer der untersuchten Flußabschnitte zwischen 0,06 und 0,24 g pro Liter. Im Winter (Trockenzeit) lagen die Suspensionsgehalte zwischen 0,01 und 0,3 g pro Liter Wasser. Die Flüsse Água Suja und Tripuí sind am schwebstoffärmsten. Im Rio do Carmo und Gualaxo do Norte sind die Suspensionsgehalte mit ca. 0,3 g pro Liter Wasser am höchsten.

In Tabelle 5.14 sind die Quecksilbergehalte der Schwebstoffe aller bearbeiteten Flüsse in Abhängigkeit von der Jahreszeit dargestellt. Eine Aufstellung der einzelnen Analysenergebnisse findet sich im Anhang II.

Die Gesamtquecksilberkonzentrationen der während des Sommers genommenen Schwebstoffproben lagen zwischen 1,4 und 6,6 µg/g (Tab. 5. 14) für den Água Suja Fluß, zwischen 0,1 und 3,8 µg/g im Gualaxo do Norte, zwischen 0,1 und 0,9 µg/g im Rio do Carmo, zwischen 0,2 und 5,7 µg/g im Santa Bárbara Fluß, zwischen 0,3 und 0,4 µg/g im Rio Piracicaba. Vom Tripuí Fluß wurde nur eine Probe genommen und analysiert. Sie wies eine Hg-Konzentration von 0,2 µg/g auf.

Wie es auch bei den Sedimentproben der Fall ist, zeigen die Schwebstoffproben höhere Quecksilberkonzentrationen während des Winters. Sie lagen in dieser Jahreszeit zwischen 0,7 und 9 µg/g im Água Suja Fluß, zwischen 0,2 und 10 µg/g im Rio do Carmo, zwischen 0,1 und 5,8 µg/g im Gualaxo do Norte und 0,4 µg/g im Tripuí Fluß.

Tab. 5.14: Gesamtquecksilberkonzentrationen ($\mu\text{g/g}$) der im Sommer und Winter genommenen Schwebstoffe der untersuchten Flüsse. (n=Probenanzahl).

Fluß	Água Suja		Rio do Carmo	
	Sommer	Winter	Sommer	Winter
Max.	6,6	9,0	0,9	10,0
Min.	1,4	0,7	0,1	0,2
Mittelw.	3,1	3,8	0,4	2,6
Med.	2,2	2,8	0,3	1,3
n	6	5	20	11
Fluß	Gualaxo do Norte		Santa Bárbara	
	Sommer	Winter	Sommer	Winter
Max.	3,8	5,8	5,7	-
Min.	0,1	0,1	0,2	
Mittelw.	0,7	2,2	1,0	
Med.	0,3	1,8	0,4	
n	19	5	10	
Fluß	Tripuí		Rio Piracicaba	
	Sommer	Winter	Sommer	Winter
Max.			0,4	-
Min.	(Einzelwert)	(Einzelwert)	0,3	
Mittelw.	0,2	0,4	0,35	
n	1	1	2	

5.6 - Organisch gebundener Kohlenstoff

Die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff (Gew.%) der Flußsedimente sind in den Tabellen 5.15 und 5.16 wiedergegeben.

Die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff schwankten während des Sommers (Regenzeit) von 0,1 bis 8,5 % (bezogen auf bei 40 °C auf Gewichtskonstanz getrocknete Proben) in den Sedimenten des Água Suja Flusses (Tab. 5.15), von < 0,1 bis 10,7 % im Gualaxo do Norte Fluß, von 0,1 bis 6,9 % im Tripuí Fluß, von < 0,1 bis 10,2 % im Rio do Carmo, von < 0,1 bis 3,6 % im Santa Bárbara Fluß und von < 0,1 bis 6,4 % im Piracicaba Fluß. Die einzelnen Analysenergebnisse finden sich im Anhang IV.

Tab. 5.15: Schwankungsbreiten, Mittel- und Medianwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff (Gew.%) in den Fraktionen der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Sedimentproben. (n=Probenanzahl).

Água Suja (n=8)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,4	1,0	2,3	8,5
Min.	0,1	0,1	0,1	0,3
Mittelw.	0,2	0,4	0,8	3,4
Med.	0,2	0,5	0,5	3,1
Gualaxo do Norte (n=29)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,5	2,5	7,2	10,7
Min.	<0,1	<0,1	0,3	<0,1
Mittelw.	0,1	0,8	2,4	3,2
Med.	0,1	0,7	1,7	2,4
Tripuí (n=3)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,2	2,5	2,7	6,9
Min.	0,1	0,4	0,3	2,8
Mittelw.	0,2	1,2	2,7	4,5
Rio do Carmo (n=32)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,3	1,4	4,7	10,2
Min.	<0,1	0,1	0,4	0,3
Mittelw.	0,1	0,6	2,1	3,0
Med.	0,1	0,7	1,7	2,2
Sta.Bárbara (n=10)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	6,0	1,6	2,4	3,6
Min.	<0,1	0,4	0,7	0,5
Mittelw.	0,1	0,9	1,5	2,1
Med.	0,2	0,9	1,2	2,3
Piracicaba (n=15)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,3	1,0	3,9	6,4
Min.	<0,1	0,1	0,2	0,2
Mittelw.	0,1	0,6	1,4	2,1
Med.	0,1	0,7	1,0	1,4

Die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in den während des Winters (Trockenzeit) genommenen Sedimentproben schwankten im Bereich von < 0,1 bis 1,8 % für den Água Suja Fluß (Tab. 5.16), von < 0,1 bis 1,7 % im Gualaxo do Norte Fluß, von < 0,1 bis 3,2 % im Rio do Carmo und von 0,2 bis 4,1 % im Tripuí Fluß. Sedimente der Flüsse Santa Bárbara und Piracicaba wurden während des Winters nicht genommen.

Tab. 5.16: Schwankungsbreiten, Mittel- und Medianwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff (Gew.%) in den Fraktionen der während des Winters (Trockenzeit) genommenen Sedimentproben. (n=Probenanzahl)

Água Suja (n=7)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,5	0,8	1,7	1,8
Min.	<0,1	0,3	0,1	0,2
Mittelw.	0,1	0,5	0,5	0,8
Med.	0,1	0,2	0,3	0,7
Gualaxo do Norte (n=7)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,5	1,0	2,4	1,7
Min.	<0,1	0,2	0,6	0,2
Mittelw.	0,2	0,5	1,1	1,1
Med.	0,1	0,5	0,9	1,2
Rio do Carmo (n=13)				
	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
Max.	0,6	1,4	2,5	3,2
Min.	<0,1	0,2	0,3	0,3
Mittelw.	0,3	0,7	0,9	1,4
Med.	0,2	0,5	0,6	1,3

Die Abbildungen 5.7 und 5.8 zeigen die Mittelwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff für die untersuchten Korngrößenklassen der Flußsedimente während des Sommers (Regenzeit) und Winters (Trockenzeit).

Wie aus den Tabellen 5.15 und 5.16 zu ersehen ist, sind die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff während des Sommers höher als im Winter.

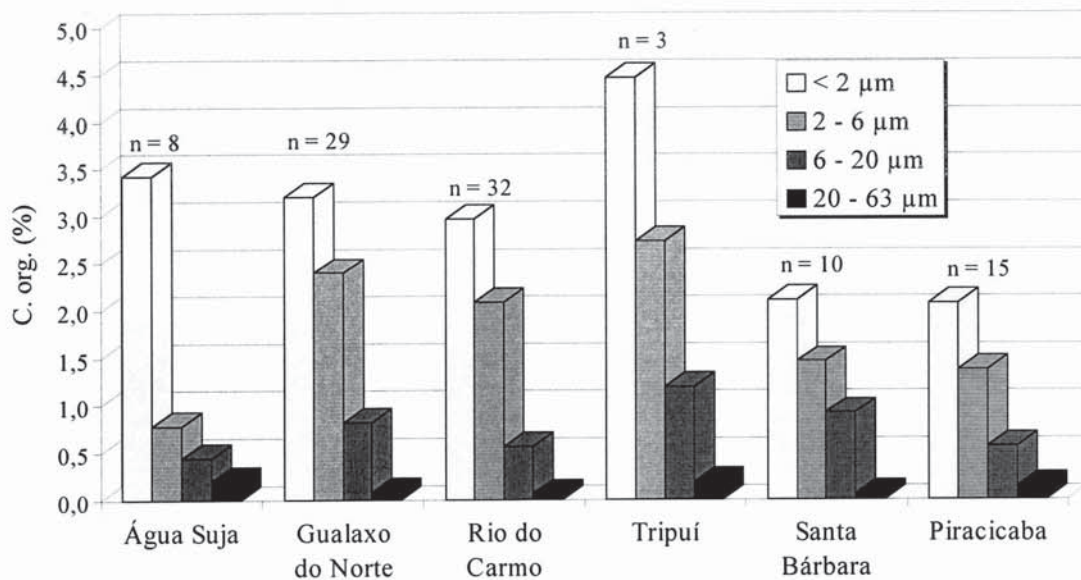


Abb. 5.7: Mittelwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff (Gew. %) in den Korngrößenfraktionen der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Flußsedimente.

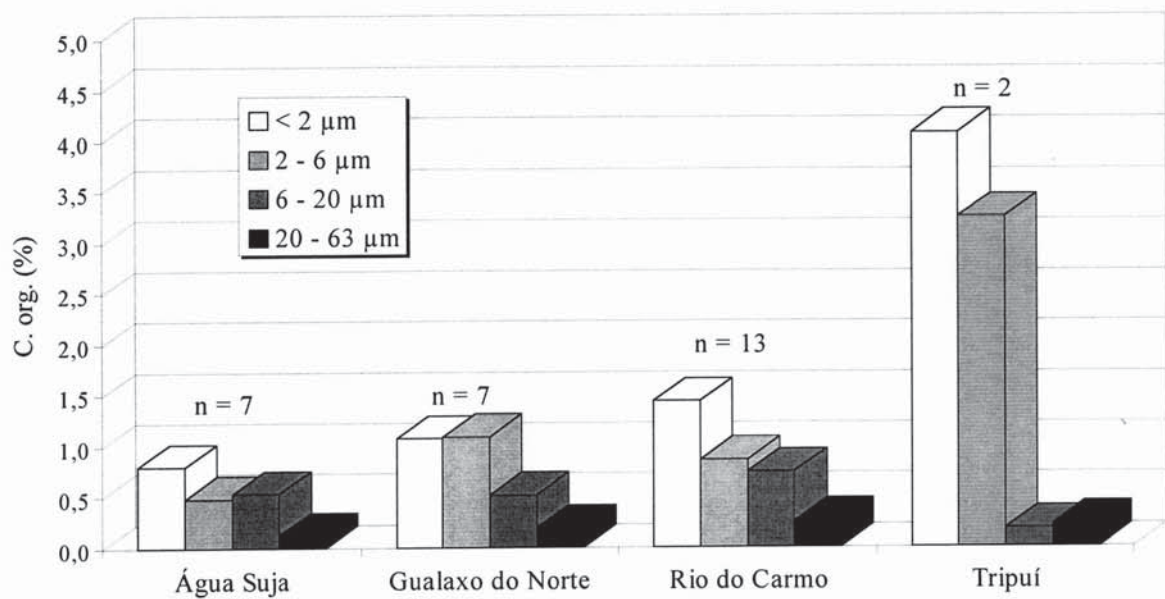


Abb. 5.8: Mittelwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff (Gew. %) in den Korngrößenfraktionen der während des Winters (Trockenzeit) genommenen Flußsedimente.

6 - Diskussion der Ergebnisse

6.1 - Physikochemische Parameter der Flußwässer

Löslichkeit, Mobilität und Bioverfügbarkeit von Metallen sind in einem Sediment-Wasser-System abhängig von den physikochemischen Parametern der Kompartimente (FÖRSTNER & SALOMONS 1991, In: MERIAN 1991).

pH-Wert, Redoxpotential (Eh) und die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Wässer sind Ergebnisse des Zusammenwirkens mehrerer Faktoren. So werden sie von nassen und trockenen Depositionen aus der Atmosphäre und der Wirkung dieser Stoffe im Oberboden, in der Vegetation und im Wasserhaushalt des Einzugsgebietes bestimmt.

Der pH-Wert ist der wichtigste Indikator für die Gewässerversauerung, da er die H^+ - bzw. OH^- -Konzentrationen direkt angibt und diese für den gesamten Chemismus des Gewässers von entscheidender Bedeutung sind. Eine Erniedrigung des pH-Wertes kann u. a. eine Erhöhung der Mobilität, Remobilisierung aus Sedimenten und dadurch eine evtl. Erhöhung der Toxizität der Metalle verursachen. Beim Quecksilber wird z.B. mit sinkendem pH die Methylierungsrate erhöht (FAGESTRÖM & JERNELÖV 1972).

Das Redoxpotential wird durch das Verhältnis im Wasser gelöster oxidierender und reduzierender Stoffe bestimmt und ist für die Speziation der Metalle von großer Bedeutung. So wird z.B. die Hg-Methylierung unter anoxischen und die Hg-Demethylierung unter oxischen Bedingungen begünstigt (vgl. Kap. 2.2.1).

Die physikochemischen Parameter der Flußwässer des untersuchten Gebietes kommen den hydrochemischen Bedingungen von natürlichen, unbelasteten Oberflächengewässern nahe. Es konnte aber ein merklicher Unterschied in den physikochemischen Parametern zwischen den extremen Jahreszeiten (Regen- und Trockenzeit) festgestellt werden. Die Variation von pH-Wert und Redoxpotential mit den Jahreszeiten ist im Água Suja Fluß am deutlichsten, wie man in der Abbildung 6.1 sehen kann.

Aus der Abbildung 6.1 läßt sich erkennen, daß die pH-Werte während des Sommers (Regenzeit) um 1 - 2 Einheiten absinken. Die Eh-Werte steigen stark während der Regenzeit.

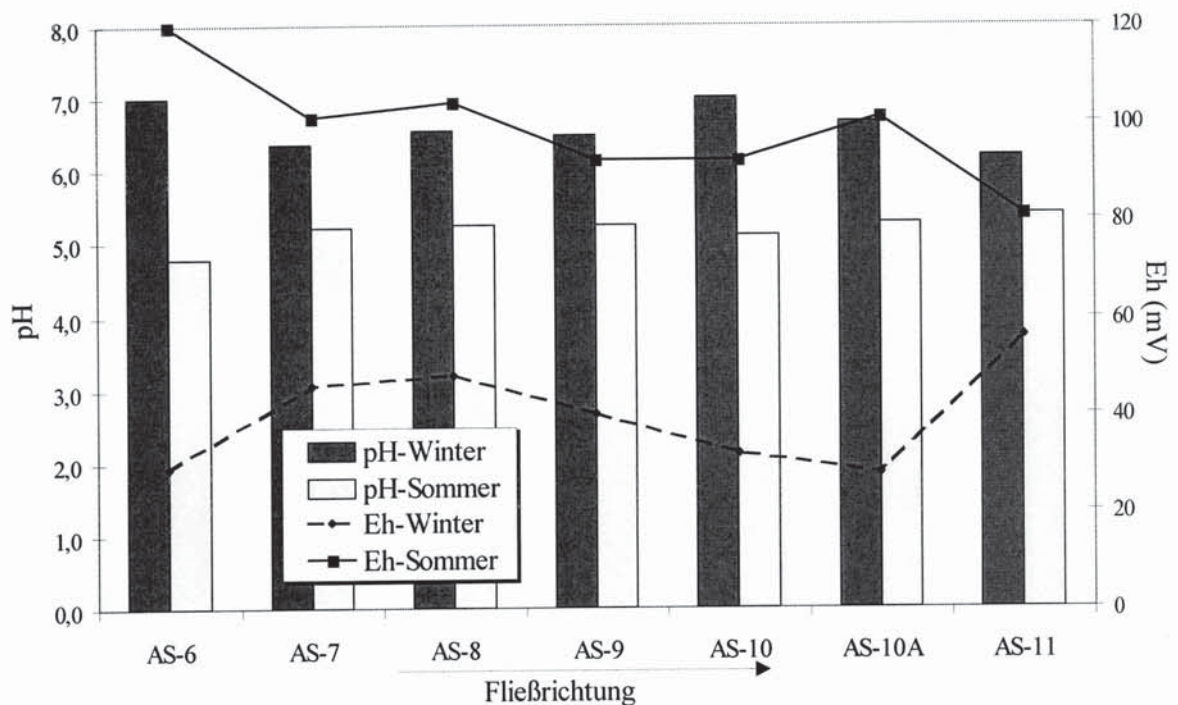


Abb. 6.1: Vergleich der pH-Werte und Redoxpotentiale des Wassers des Água Suja Flusses, gemessen im Sommer (Regenzeit) und Winter (Trockenzeit).

Das Absinken des Redoxpotentials während der Trockenzeit ist auf den Sauerstoffverbrauch bei der Zersetzung abgestorbenen organischen Materials zurückzuführen. Bei niedrigeren Fließgeschwindigkeiten während der Trockenzeit entstehen Stellen entlang der Flüsse, in denen der Wasserstand sehr niedrig ist (häufig eine verlassene Goldwaschstelle). Besonders in diesen Bereichen sinkt das Redoxpotential.

Nach Starkregenereignissen sinken die pH-Werte, und die Eh-Werte steigern. Diese Beobachtung deckt sich mit Untersuchungen z.B. in Mato Grosso (LACERDA et al. 1995).

Die pH-Messungen in den Flußwässern des Untersuchungsgebietes haben gezeigt, daß ein Unterschied nicht nur zwischen den Jahreszeiten, sondern auch zwischen den Flüssen vorliegt (vgl. Tab. 5.1, 5.2 und Abb. 6.2).

Einen deutlichen Redoxpotential-Gradienten Richtung Nord kann man für das Untersuchungsgebiet erkennen, wenn man die Werte für die im Süden des Gebietes liegenden Flußwässer (Água Suja, Tripuí, Gualaxo do Norte und Carmo) mit denen im Norden des Gebietes (Santa Bárbara und Piracicaba) vergleicht (vgl. Tab. 5.1 und 5.2). Die Flüsse Santa Bárbara und Piracicaba fließen langsam durch eine Ebene. Der Wasserstand des Santa Bárbara Flusses wird von einem Staudamm

reguliert. Im Gegensatz dazu fließen die Flüsse im Süden des Gebietes durch relativ steile Landschaften.

Die Abbildung 6.2 zeigt die Mittelwerte von pH-Wert und Redoxpotential in den beiden extremen Jahreszeiten für verschiedene Flüsse des Untersuchungsgebietes.

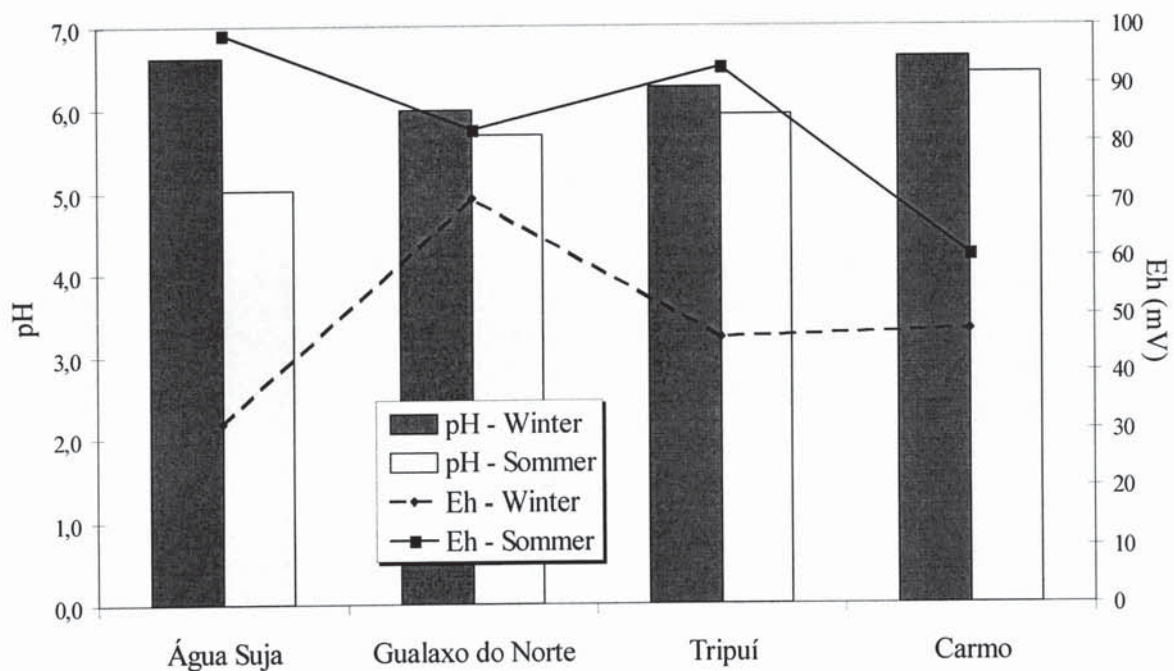


Abb. 6.2: Mittelwerte des pH-Wertes und Redoxpotentials in den verschiedenen Jahreszeiten für die Flüsse des Untersuchungsgebietes.

Die Erhöhung des pH-Wertes während des Winters zusammen mit einem Absinken des Redoxpotentials kann dafür verantwortlich sein, daß die Schwermetalle in den Sedimenten angereichert werden. So sind die Konzentrationen von Quecksilber (vgl. Tab. 5.10 und 5.11) und auch von anderen Schwermetallen (vgl. Tab. 5.6 und 5.8) in den Flußsedimenten während des Winters (Trockenzeit) stark erhöht.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Wässer variiert ebenfalls mit den Jahreszeiten. Im Winter ist sie höher als im Sommer. Beim Vergleich der elektrischen Leitfähigkeiten der Wässer der bearbeiteten Flüsse wird deutlich, daß die Werte für den Carmo Fluß sowohl im Winter als auch im Sommer deutlich erhöht sind (vgl. Tab. 5.2 und Abb. 6.3). Der Carmo Fluß fließt u. a. durch die Städte Ouro Preto, Mariana, Bandeirantes und Monsenhor Horta und wird ständig mit

Abwässern dieser Städte belastet.

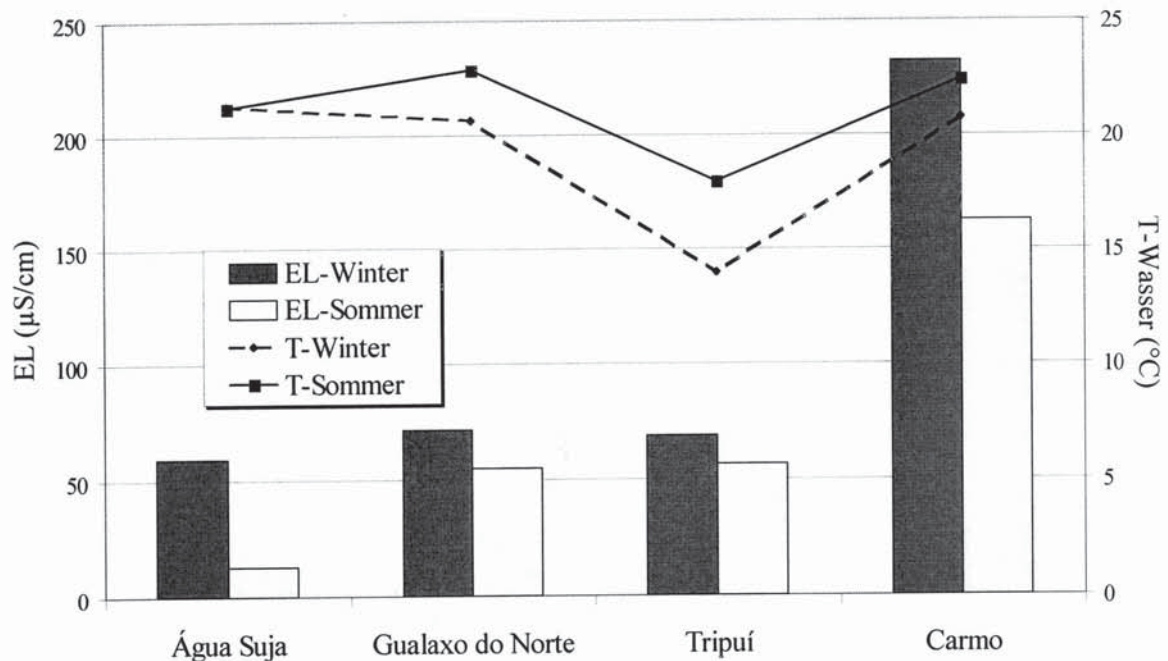


Abb. 6.3: Mittelwerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (bezogen auf 25 °C) und der Temperatur des Wassers während des Sommers und Winters in den untersuchten Flüssen.

Die Temperatur des Wassers ist durchschnittlich im Winter um 3 bis 5 °C niedriger als im Sommer (vgl. Tab. 5.2 und Abb. 6.3). Die niedrigeren Temperaturen bedingen ein Absinken der mikrobiologischen Aktivität, was ein Absinken der Gehalte an organisch gebundenen Kohlenstoff in den Flußsedimenten während dieser Jahreszeit zur Folge hat (vgl. Tab. 5.15 und 5.16).

6.2 - Organisch gebundener Kohlenstoff

Die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in den untersuchten Flußsedimenten sind bereits in dem Kap. 5.5.4 besprochen worden. Aus Tabelle 5.15 ist zu ersehen, daß mit Ausnahme der Tonfraktion der Sedimente, in der die Gehalte durchschnittlich ca. 3 Gew. % ausmachen, die anderen Kornfraktionen der Flußsedimente einen geringen Anteil (< 1 Gew. %) an organischem Material haben. Die oxischen Bedingungen der untersuchten Gewässerabschnitte sind für den relativ geringen Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff der Flußsedimente verantwortlich.

Daß das organische Material in den feineren Kornfraktionen der Sedimente angereichert ist, ist gut in den Abb. 6.4 und 6.5 zu erkennen. Die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff der Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ steigen mit der Zunahme der Anteile der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$. Eine positiv signifikante Korrelation zwischen den Anteilen der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ und den Gehalten an organisch gebundenem Kohlenstoff zeigen die Sedimente des Gualaxo do Norte Flusses (Abb. 6.4).

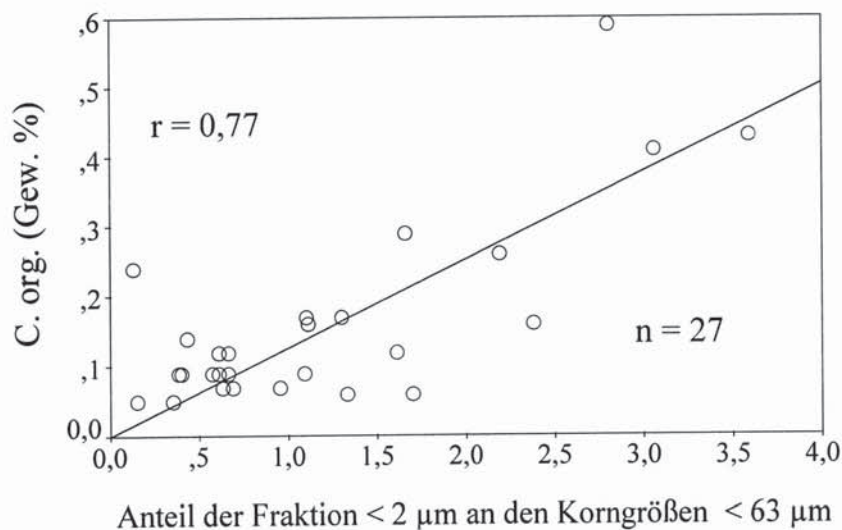


Abb. 6.4: Organisch gebundener Kohlenstoff gegen die Anteile der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ (Gew. %) an den Korngrößen $< 63 \mu\text{m}$ des Gualaxo do Norte Flusses; r = Pearsonscher Korrelationskoeffizient, n = Probenanzahl.

Die erhöhten Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in der Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ der Flußsedimente sind auf mehrere Gründe zurückzuführen. Die Tonminerale binden ganz unterschiedliche Arten organischer Verbindungen, sei es an ihren äußeren Oberflächen oder zwischen den Schichten. Keine anderen Adsorbentien übertreffen die Tonminerale in der Vielfaltigkeit der adsorbierbaren organischen Verbindungen (LAGALY 1993).

Tonminerale wie Kaolinit bilden Einlagerungsverbindungen, indem neutrale organische Moleküle zwischen die neutralen Doppelsilikatschichten eindringen. Andere Tonminerale binden organische Moleküle z. B. durch Komplexbildung mit den Zwischenschichtkationen oder durch einen Austausch der anorganischen Zwischenschichtkationen durch organische Kationen (LAGALY 1993).

Die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff der untersuchten Flußsedimente sind im

Sommer im Durchschnitt um ca. 50 % höher als im Winter (Abb. 6.5 und 6.6). Hierbei spielen die höheren durchschnittlichen Temperaturen während des Sommers eine wichtige Rolle bei der erhöhten Bioproduktion dieser Jahreszeit, was u. a. eine Zunahme der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in Sedimenten und Böden zur Folge hat.

Die Starkregenfälle während des Sommers spülen zudem an organisch gebundenem Kohlenstoff reiches Bodenmaterial und Pflanzenteile in das Flußbett.

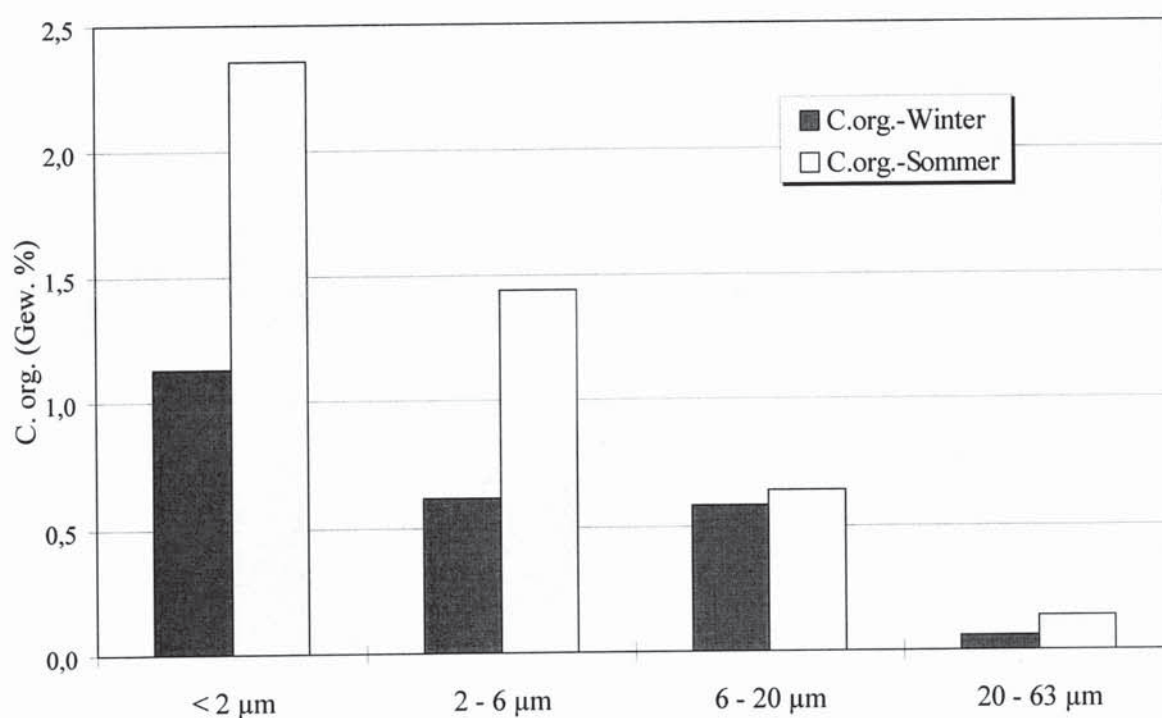


Abb.6.5: Medianwerte der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in den Kornfraktionen der untersuchten Flußsedimente (alle Flüsse zusammen) während des Winters (n = 27) und Sommers (n = 93).

In Abbildung 6.6 sind exemplarisch für den Água Suja Fluß die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in der Tonfraktion während des Sommers und des Winters dargestellt.

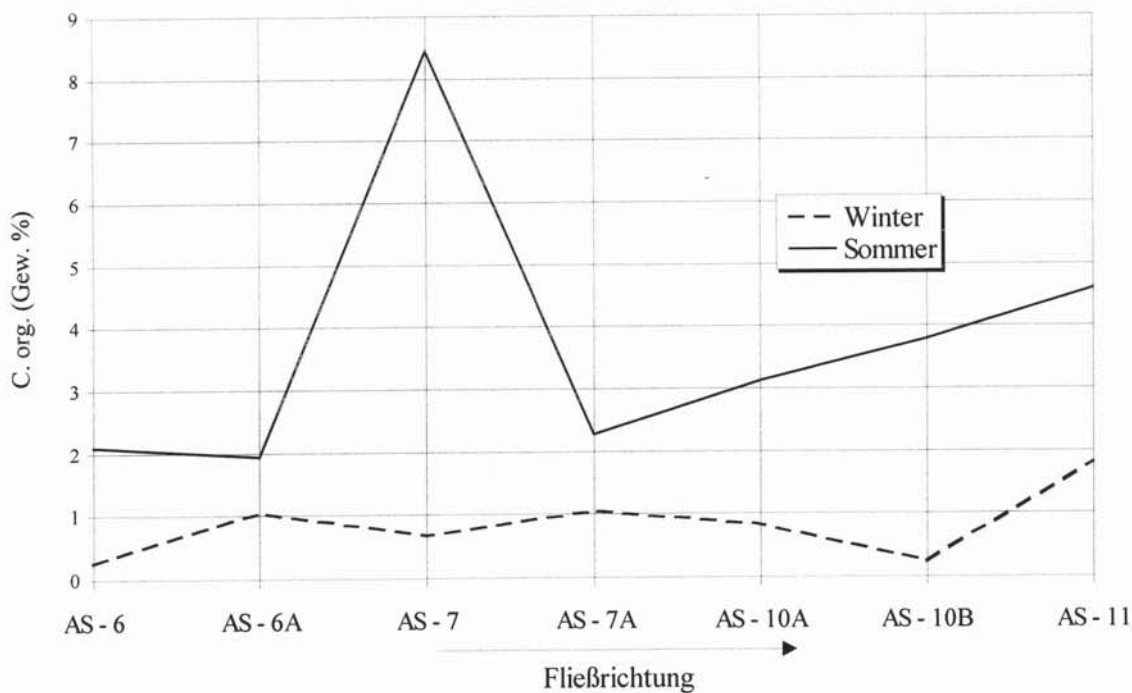


Abb. 6.6: Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ der Sedimente des Água Suja Flusses während des Winters und Sommers.

6.3 - Mineralogische und chemische Zusammensetzung der Sedimente

Die geochemischen Analysen bestätigen weitestgehend die Ergebnisse der Röntgendiffraktometeruntersuchungen (vgl. Kap. 5.3 und 5.4). Entsprechend der am Sedimentaufbau beteiligten Minerale Hämatit, Quarz und Kaolinit sind die Sedimente der Flüsse des Untersuchungsgebietes im Vergleich zu anderen Süßwassersedimenten durch ihre extrem hohen Fe_2O_3 und MnO - Gehalte und zugleich durch ihre Verarmung an Alkalien und Erdalkalien gekennzeichnet.

Ein für die chemische Zusammensetzung von Süßwassersedimenten typisches Merkmal ist die Dominanz von Kalium gegenüber Natrium.

Ein Vergleich mit den in Tabelle 6.1 zusammengestellten Literaturangaben läßt erkennen, daß die untersuchten Sedimente des Arbeitsgebietes deutlich von der durchschnittlichen Zusammensetzung siliziklastischer Sedimente abweichen. Besonders deutlich kommt dies zum Ausdruck durch die erhöhten Gehalte an Fe_2O_3 und MnO . Ein Vergleich der untersuchten Flußsedimente mit der mittleren Zusammensetzung der kontinentalen Kruste läßt die Merkmale dieser ungewöhnlichen Flußsedimente noch deutlicher erkennen (Abb. 6.7 und 6.8.).

Tab. 6.1: Mittlere chemische Zusammensetzung der kontinentalen Kruste, Sedimentgesteine und Böden (Oxide in Gew. %, Spurenelemente in µg/g) im Vergleich zur mittleren Zusammensetzung der hier untersuchten Flußsedimente.

Elemente / Oxide	Kontinent. Kruste ⁽¹⁾	Sedimente allgemein ⁽²⁾	Boden ⁽³⁾	Tonstein ⁽⁴⁾	Flußsedi- mente ^(*)
SiO ₂	61,5	52,4	70,6	58,4	29,6
TiO ₂	0,68	0,7	0,8	0,8	0,95
Al ₂ O ₃	15,1	13,6	12,7	15,1	6,2
Fe ₂ O ₃	6,28	5,7	4,6	6,7	41,3
MnO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7
MgO	3,7	2,3	1,3	2,5	0,4
CaO	5,5	9,2	2,8	3,1	0,4
Na ₂ O	3,2	0,8	1,12	1,3	0,2
K ₂ O	2,4	2,4	1,7	3,3	0,9
Sr	333	320	278	140	33
Zr	203	150	345	160	200
V	98	105	108	130	156
Cr	126	72	84	90	132
Ni	56	52	34	68	81
Zn	65	95	60	95	34
Cu	25	33	26	45	29
Co	24	14	12	19	21
Li	18	56	31	66	11
Y	24	-	-	26	11

⁽¹⁾ WEDEPOHL (1995)

⁽²⁾ BOWEN (1979) nach WEDEPOHL (1968)

⁽³⁾ URE & BERROW (1982)

⁽⁴⁾ WEDEPOHL (1991)

^(*) arithm. Mittel aller untersuchten Proben, Kornfraktion < 63 µm (diese Arbeit)

Bei den Hauptelementen ist eine deutliche Anreicherung von Fe₂O₃, MnO und TiO₂ und eine Verarmung an Alkalien, Erdalkalien und Al₂O₃ gegenüber der mittleren Zusammensetzung der kontinentalen Erdkruste zu erkennen (Abb. 6.7). Im Spurenelementbereich sind V, Cr, Cu in den untersuchten Flußsedimenten im Vergleich zur mittleren Zusammensetzung der kontinentalen Erdkruste angereichert und Sr stark abgereichert (Abb. 6.8).

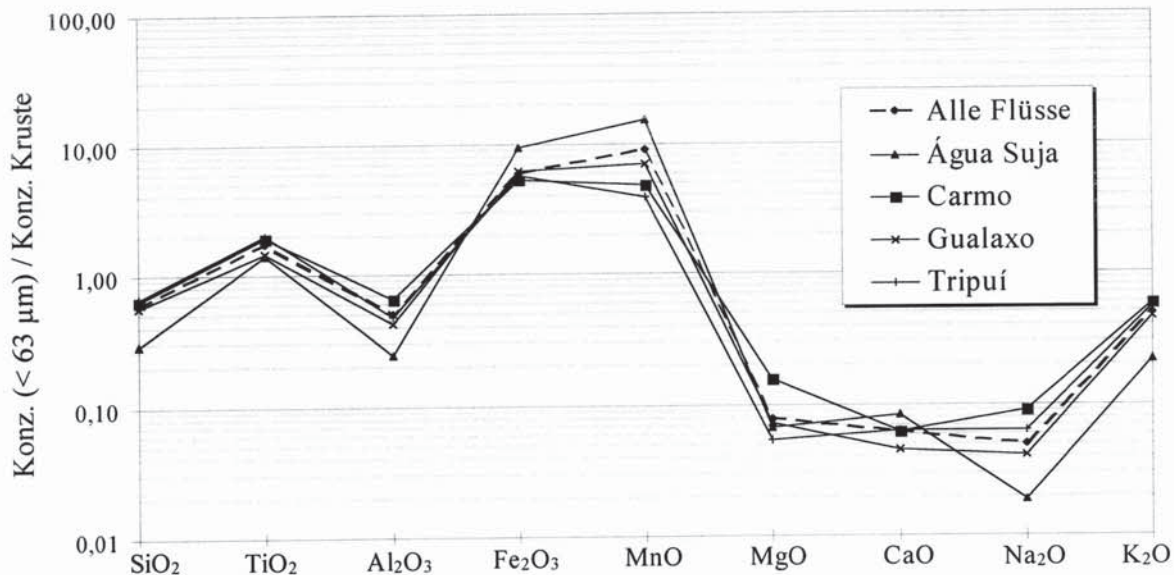


Abb. 6.7: Vergleich der Hauptelementkonzentrationen in den untersuchten Flußsedimenten (Fraktion < 63 µm) mit der mittleren Zusammensetzung der kontinentalen Erdkruste.

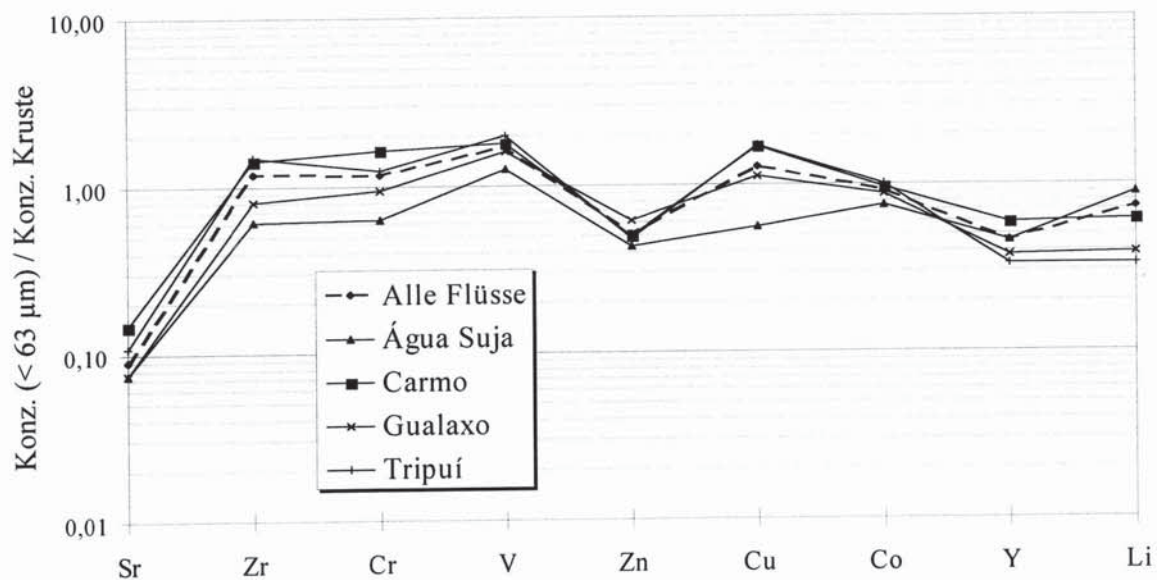


Abb. 6.8: Vergleich der Spurenelementkonzentrationen in den untersuchten Flußsedimenten (Fraktion < 63 µm) mit der mittleren Zusammensetzung der kontinentalen Erdkruste.

Die sehr hohen Gehalte an Fe- und Mn-Oxiden der untersuchten Flußsedimente sind auf die großen Erzvorkommen dieser Region zurückzuführen (vgl. Kap. 1.4). Itabirite treten im Quadrilátero Ferrífero in unterschiedlicher Fazies auf. Die Itabirite der *Rio das Velhas Supergruppe* sind nur engräumig verbreitet und treten zusammen mit Metasedimenten und Vulkaniten auf. Es handelt sich hierbei um Bändererze der Karbonat-Fazies. Im mittleren Teil der *Minas Supergruppe* (*Cauê* Formation der *Itabira* Gruppe) werden die Itabirite bis über 300 m mächtig und sind vorwiegend in oxidischer Fazies ausgebildet. Ferner kommen im obersten Teil der *Piracicaba* Gruppe dünne Itabiritlinsen vor.

Hämatitreiche Gesteine im Quadrilátero Ferrífero werden als "Reicherze" bezeichnet und zeichnen sich durch ihre hohen Fe-Gehalte aus. Anreicherungsprozesse während der Sedimentation, der frühen oder späten Diagenese, Metamorphose und Verwitterung sind für die Bildung von Reicherzen und Verwitterungserzen verantwortlich (DORR 1964, EICHLER 1968, EICHLER 1976). In Tabelle 6.2 sind die verschiedenen Eisenerze im Quadrilátero Ferrífero und ihre Eisengehalte wiedergegeben.

Tab. 6.2: Eisengehalte in Gew. % der verschiedenen Eisenerztypen im Arbeitsgebiet (RAHNER 1987).

Erztypen		Fe (%)
Itabirite	Quarz-Itabirite	< 30
	Itabirite (sensu-stricto)	30 - 50
	Reichitabirite	50 - 63
Reicherze	Derberze	> 66
	Feinerze	> 66
Verwitterte Erze	Angereicherte Itabirite	52
	Verwitterte Reicherze	66
	Canga	57 - 62
	Rollerz	57 - 62

Ein Vergleich der Sedimentanalysen mit den Fe-Gehalten der Tabelle 6.2 läßt die Herkunft der Eisenoxide in den Flußsedimenten erkennen. Die Hauptminerale der verschiedenen Eisenerze sind Quarz, Hämatit, Magnetit und Martit in verschiedenen Mengenanteilen. Als akzessorische Minerale kommen u. a. Serizit, Biotit, Chlorit, Talk, Goethit, P-Minerale und Mn-Minerale vor. Goethit steht vor allem in Verbindung mit der supergenen Bildung in leichtverwitterten hämatitischen Reicherzen (GREIFFO 1985). Viele von diesen in den Eisenformationen auftretenden Mineralen wurden in den untersuchten Flußsedimenten nachgewiesen (vgl. Kap. 5.3.1). Die Vergesellschaftung von Mn-Mineralen mit den Eisenformationen spiegelt sich in den hohen Mn-Gehalten der untersuchten Flußsedimente wider.

Elemente wie Ti, V, Cr, Co und Ni werden in die Kristallgitter der Eisenoxidminerale eingebaut (KESSLER & MÜLLER 1988, GREIFFO 1985). Dies kann die erhöhten Gehalte dieser Elemente in den untersuchten Sedimenten im Vergleich zu anderen Sedimenttypen erklären (vgl. Tab. 6.1 und Kap. 5.4). Allerdings ist auch darauf hinzuweisen, daß die erhöhten Gehalte an obigen Elementen in den untersuchten Flußsedimenten evtl. auch auf die basischen und ultrabasischen Magmatite der *Rio das Velhas Supergruppe* zurückzuführen (vgl. Kap. 1.4) sind.

Eisenminerale haben eine hohe Dichte (Hämatit und Magnetit = $5,2 \text{ g/cm}^3$, Goethit = $4,5 \text{ g/cm}^3$) und werden daher in den Flußsedimenten angereichert. Während der Regenzeit zeigen die untersuchten Kornfraktionen der Flußsedimente durchschnittlich zwischen 20 und 50 % höhere Fe_2O_3 -Gehalte im Vergleich zur Trockenzeit (vgl. Kap. 5.4). Mit dieser Anreicherung an Fe_2O_3 während der Regenzeit geht eine Verarmung der anderen Hauptbestandteile wie Al_2O_3 , SiO_2 , Alkalien und Erdalkalien (vgl. Tab. 5.5 bis 5.8) und auch vieler Spurenelemente parallel (Abb. 6.9). Die Starkregenfälle während des Sommers sind für das "Auswaschen" von leichten Mineralen wie z. B. Tonmineralen bzw. für die Anreicherung an Eisenmineralen verantwortlich. Dadurch ist in dieser Jahreszeit ein "Verdünnungseffekt" vieler Elemente gegenüber Eisen zu erkennen.

In Tabelle 5.5 bis 5.8 ist gut die Korngrößenabhängigkeit der Konzentrationen verschiedener Haupt- und Spurenelemente zu erkennen. So werden die an Schwerminerale gebundenen Elemente, wie z. B. Ti, Zr und Fe sowie der verwitterungsbeständige Quarz in den gröberen Kornfraktionen der Sedimente angereichert. Im Gegensatz dazu werden die Alkalien und Erdalkalien sowie Aluminium in den feineren Fraktionen angereichert, wo sie am Aufbau der Tonminerale beteiligt sind. Auch die Spurenelemente sind stark in den feineren Fraktionen der Sedimente angereichert (vgl. Abb. 6.10).

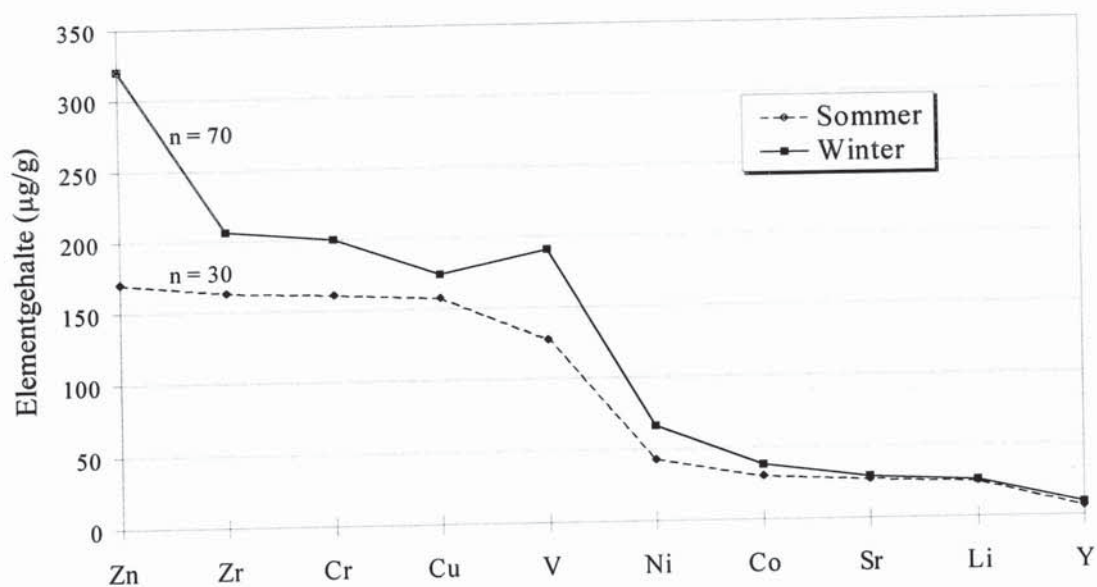


Abb. 6.9: Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen der untersuchten Flußsedimente (Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$) während der Trockenzeit (Winter) und Regenzeit (Sommer).

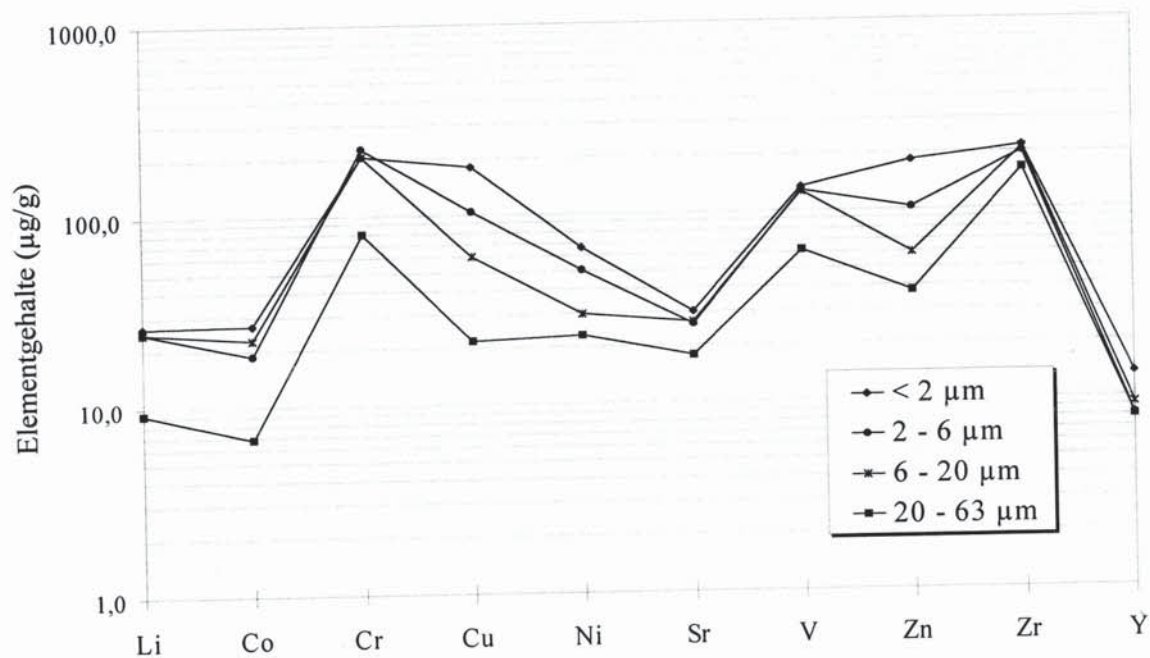


Abb. 6.10: Medianwerte der Spurenelementkonzentrationen ($\mu\text{g/g}$) der Korngrößenfraktionen der untersuchten Flußsedimente während des Sommers ($n = 70$).

Die Eisengehalte der Sedimente sind von Fluß zu Fluß unterschiedlich. So weisen z. B. die Sedimente des Água Suja Flusses die höchsten Eisengehalte (er fließt direkt über die Itabirite der *Itabira Gruppe* - vgl. Abb. 1.6 und 1.7, Kap. 1) und jene des Tripuí Flusses die niedrigsten auf. In den Sedimenten, in denen der Eisengehalt sehr hoch ist, ist in der Regel auch der Mangan-gehalt hoch und die Gehalte an anderen Hauptelementen entsprechend klein (Abb. 6.11).

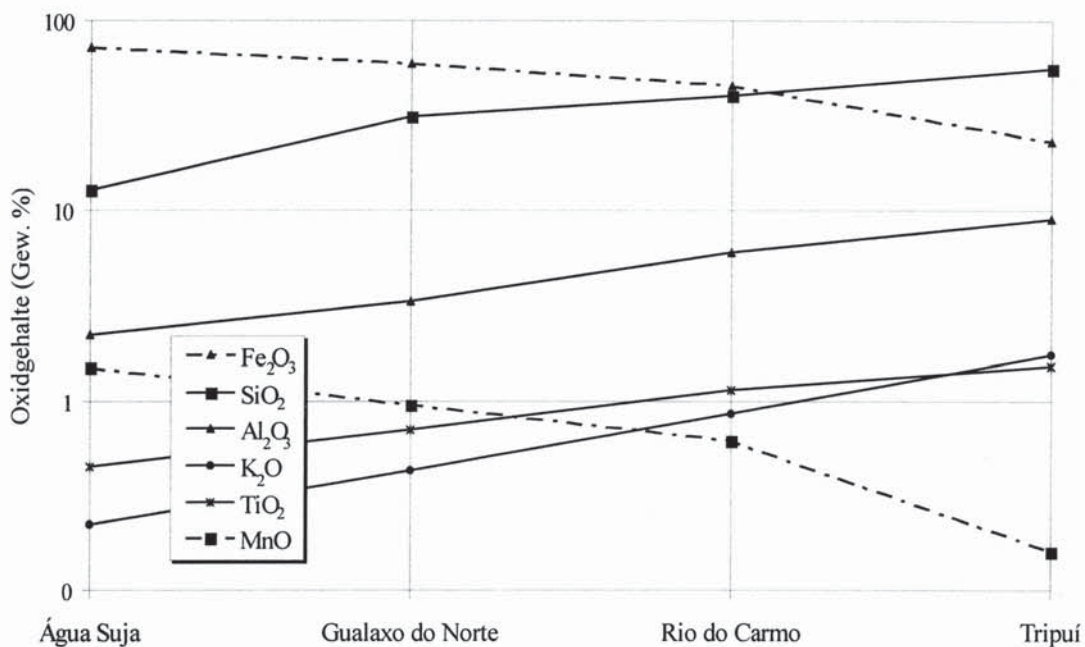


Abb. 6.11: Medianwerte der Hauptelementgehalte der Sedimente des Untersuchungsgebietes.

Tabelle 6.3 stellt eine Pearsonsche Korrelationskoeffizientenmatrix der Hauptelemente für die Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ dar. Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß Eisenoxidgehalte signifikant positiv mit den Gehalten an Manganoxid und negativ mit jenen aller anderen Hauptelementen korrelieren. Silizium und Aluminium korrelieren ebenfalls positiv miteinander und sind zusammen mit den Alkalien, die teilweise hochsignifikant mit Aluminium ($r = 0,92$ für Kalium) korrelieren, in der Zusammensetzung von Silikaten und Tonmineralen in den feineren Fraktionen der Sedimente vertreten.

Die niedrigen Gehalte der Alkalien und Erdalkalien in den untersuchten Flußsedimenten sind durch

das Fehlen von Feldspäten bedingt. Durch die intensive chemische Verwitterung werden die Feldspäte zersetzt. Dadurch werden besonders die Alkalien und Erdalkalien gelöst und sofern sie nicht in Smektiten eingebaut werden, durch das Oberflächenwasser abgeführt. Kaolinit ist das häufigste Verwitterungsprodukt im Untersuchungsgebiet und wurde in allen untersuchten Sedimentproben durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen identifiziert. Das Auftreten von Kaolinit in Flußsedimenten ist typisch für tropische Gebiete mit Lateritböden im Einzugsgebiet der Flüsse (CHAMLEY 1989, PETRICK 1993).

Tab. 6.3: Pearsonsche Korrelationskoeffizientenmatrix für Hauptelementgehalte der untersuchten Flußsedimente (Fraktion < 63 µm). Anzahl der Probe n = 63.

	Fe₂O₃	SiO₂	Al₂O₃	MnO	K₂O	Na₂O	TiO₂	CaO
Fe₂O₃	1,00							
SiO₂	-0,86	1,00						
Al₂O₃	-0,85	0,67	1,00					
MnO	0,74	-0,21	-0,43	1,00				
K₂O	-0,90	0,69	0,91	-0,35	1,00			
Na₂O	-0,52	0,41	0,59	-0,03	0,56	1,00		
TiO₂	-0,65	0,63	0,51	-0,22	0,62	0,09	1,00	
CaO	-0,31	0,33	0,34	-0,39	0,33	-0,27	0,53	1,00

6.4 - Quecksilber

6.4.1 - Grad der Hg-Belastung der Flußsedimente

Die Quecksilbergehalte in Sedimenten, wie auch die anderer Schwermetalle eines Gewässersystems setzen sich aus dem natürlichen Background und den anthropogen eingebrachten Anteilen zusammen. Um das Ausmaß einer zivilisatorisch bedingten Konzentrationszunahme erfassen zu können, ist es notwendig, die ursprünglichen, anthropogen unbelasteten Hintergrunddaten des Untersuchungsgebietes zu kennen.

Zur Ermittlung des geochemischen Hintergrundwertes sind mehrere Verfahren vorgeschlagen worden (z. B. FÖRSTNER & MÜLLER 1974): Der Vergleich mit Tongestein-Standards, die Ermittlung des Schwermetallgehaltes von fossilen Flußsedimenten in Tiefenprofilen, sowie die Untersuchung von Hochwassersedimenten und rezenten Gewässern aus dem gleichen Bildungs- und Liefergebiet und aus industriefernen und bevölkerungsarmen Regionen.

Zur Ermittlung der im Untersuchungsgebiet vorliegenden Hg-Untergrundkonzentrationen wurden Sedimentproben aus Nebenflüssen und Drainagen, die nicht direkt durch Goldabbauaktivitäten beeinflusst sind, analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.9 dargestellt. Da es im Einzugsgebiet der untersuchten Flüsse keine industriellen Aktivitäten gibt, sind anthropogen bedingte Hg-Einträge ausschließlich durch Goldwaschaktivitäten bedingt.

Die in den während des Sommers genommenen Flußsedimenten des Untersuchungsgebietes gefundenen Quecksilbergehalte liegen in den Kornfraktionen $< 63 \mu\text{m}$ und $20 - 63 \mu\text{m}$ (Grobsilt) meistens im Bereich der in der Literatur berichteten natürlich bedingten Quecksilberkonzentrationen ("background concentrations") von $0,05$ bis $0,3 \mu\text{g/g}$ vor (SALOMONS & FÖRSTNER 1984, REKOLAINEN et al. 1986). Die anderen Kornfraktionen der Flußsedimente und insbesondere die Tonfraktion haben jedoch viel höhere Hg-Konzentrationen (vgl. Tab. 5.10).

MALM et al. (1990), MALM (1991) und LACERDA & SALOMONS (1991) haben die Hg-Backgroundwerte für Flußsedimente des Amazonasgebietes mit $< 0,1 \mu\text{g/g}$ bestimmt. Bei Untersuchungen von Sedimenten aus dem Sumpfgebiet Pantanal (Mato Grosso) fand TÜMPLING (1995) Hg-Backgroundwerte zwischen $0,03$ und $0,04 \mu\text{g/g}$.

Legt man die für das Arbeitsgebiet eher zutreffenden Werte zwischen $0,04 \mu\text{g/g}$ (Santa Bárbara Fluß) und $0,1 \mu\text{g/g}$ (Água Suja Fluß) für die natürlich bedingte Quecksilberkonzentration der Sedimente zu Grunde (vgl. Tab. 5.9), so ist bei allen untersuchten Proben eine Hg-Anreicherung festzustellen. So sind die natürlich bedingten Quecksilbergehalte in den Sedimenten des Água Suja Flusses während des Sommers (Regenzeit) bis um das 5-fache und in den Sedimenten der Flüsse Gualaxo do Norte, Carmo, Santa Bárbara und Piracicaba bis um das 20-, 26-, 17- bzw. 3-fache überschritten. In Abbildung 6.12 sind die ermittelten Schwankungsbreiten und arithmetischen Mittelwerte der Hg-Anreicherungsfaktoren gegenüber den Backgroundwerten (für die Korngrößenfraktion $< 63 \mu\text{m}$) dargestellt. Die Hg-Anreicherungsfaktoren im einzelnen finden sich im Anhang II.

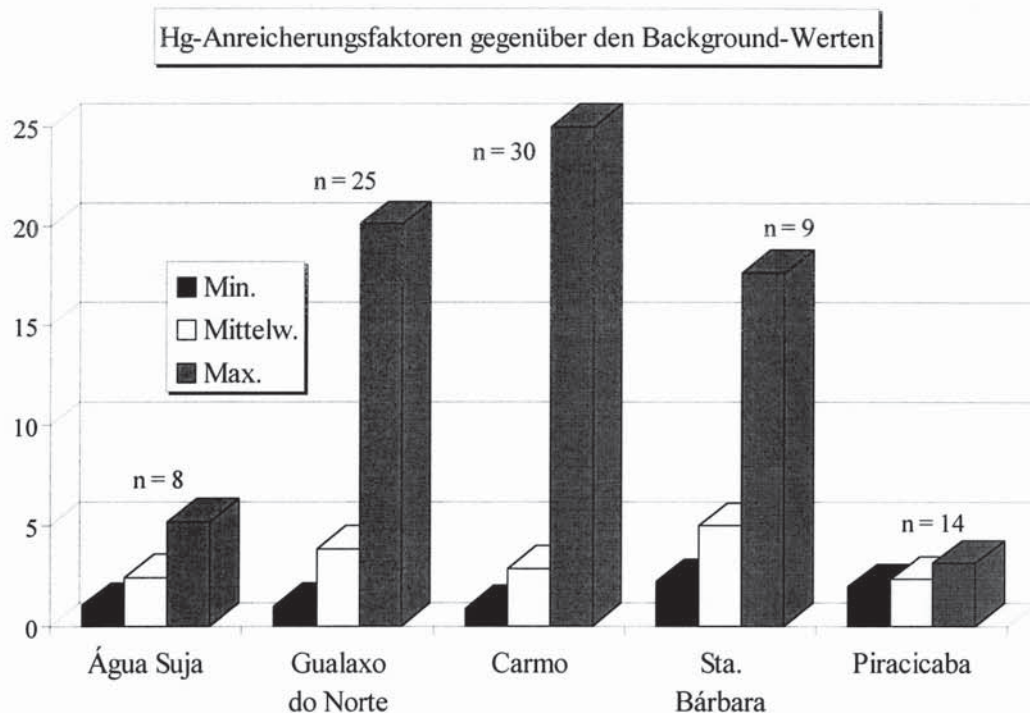


Abb. 6.12: Hg-Anreicherungs-faktoren für Flußsedimente (Fraktion < 63 µm) während des Sommers (Regenzeit).

Anders ist die Sachlage bei den während des Winters (Trockenzeit) beprobten Sedimenten des Untersuchungsgebietes. Die extrem hohen Quecksilberkonzentrationen in den Flußsedimenten dieser Jahreszeit sind für Anreicherungs-faktoren, die den geogenen Background um bis das 400-fache überschreiten (Korngrößenfraktion < 63 µm), verantwortlich (vgl. Tab. 5.11 und Anhang II.2).

Zieht man die Ergebnisse aus anderen bislang untersuchten *garimpos* Brasiliens zu einem Vergleich heran, wird das Ausmaß der Quecksilberbelastungen im Untersuchungsgebiet noch deutlicher. So wurden in den Goldabbaugebieten im brasilianischen Bundesstaat Mato Grosso Gesamtquecksilberkonzentrationen von < 0,02 bis 0,2 µg/g (VEIGA & FERNANDES 1990, LACERDA et al. 1991a, TÜMPLING 1995) festgestellt. Im Einzugsgebiet des Amazonasflusses wurden Gesamtquecksilberkonzentrationen zwischen 0,05 und 157,3 µg/g (LACERDA et al. 1987, MALM 1991, PFEIFFER et al. 1989a, PETRICK 1993) gefunden. PFEIFFER et al. (1989b) ermittelten in Goldabbaugebieten des brasilianischen Bundesstaates Rio de Janeiro Gesamtquecksilberkonzentrationen in Sedimenten des Paraíba do Sul Flusses von 0,3 bis 0,55 µg/g, in Sedimenten des Paraíba Flusses von 0,3 bis 0,9 µg/g und im Muriaé Fluß von 0,1 bis 0,65 µg/g.

Tabelle 6.4 zeigt Gesamtquecksilberkonzentrationen in Flußsedimenten von verschiedenen Goldabbauregionen Brasiliens und anderer Länder Südamerikas sowie natürlich bedingte Hintergrundwerte (alle Werte für die Korngrößenfraktion $< 63 \mu\text{m}$).

Tab.6.4: Gesamtquecksilberkonzentrationen ($\mu\text{g/g}$) in Flußsedimenten (Korngrößenfraktion $< 63 \mu\text{m}$) von verschiedenen Goldabbauregionen (Modifiziert aus LACERDA et al. 1995).

Lokalität	Hg ($\mu\text{g/g}$) in Sedimenten	Literatur
Madeira Fluß, Amazonien	0,05 - 19,7	LACERDA et al.(1987), MALM (1991), PETRICK (1993)
Mutumparaná , Amazonien	0,2 - 157,3	PFEIFFER et al.(1989a), PETRICK(1983)
Itacaiunas-Paraopebas, Carajás, Amazonien	0,04 - 3,4	FERNANDES et al. (1990 a, b)
Tapajós Fluß, Pará	$< 0,01$ - 0,14	PADBERG (1990)
Creporei Fluß, Pará	0,1 - 3	BRABO et al. (1991)
Poconé, Mato Grosso	0,05 - 0,2	LACERDA et al. (1991a), TÜMPLING (1995)
Crixás, Goiás	0,3 - 12,8	ANDRADE et al. (1988)
Paraíba do Sul, R. Janeiro	0,3 - 0,9	PFEIFFER et al. (1989b)
Amazonien, Venezuela	0,12 - 4,8	SHRESTHA & QUILARQUE (1989)
Puyango/Zaruma, Ekuador	0,2 - 2,3	CIMELCO (1991), TÜMPLING (1995)
Quadrilátero Ferrífero	0,04 - 54,8	diese Arbeit
Quadrilátero Ferrífero Flüsse ^(a)	0,04 - 0,1	diese Arbeit
Flüsse des Amazonasgebietes ^(a)	$\sim 0,04$	MALM (1991)
Flußsedimente ^(a)	$\sim 0,3$	SALOMONS & FÖRSTNER (1984)

^(a) - geogene Quecksilberkonzentrationen

Der Grad der Quecksilberbelastung der Sedimente ist in den verschiedenen Flußsystemen unterschiedlich. Das Flußsystem Gualaxo do Norte - Carmo, das den südlichen Teil des *Quadrilátero Ferrífero* entwässert (Abb. 1.6), ist mit Quecksilber am höchsten belastet. Hierbei sind im Nebenfluß Água Suja die höchsten Quecksilberkonzentrationen der untersuchten Region gefunden worden. In Abbildung 6.13 sind die verschiedenen Flußabschnitte mit den Quecksilberkonzentrationen der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ der Sedimente dargestellt.

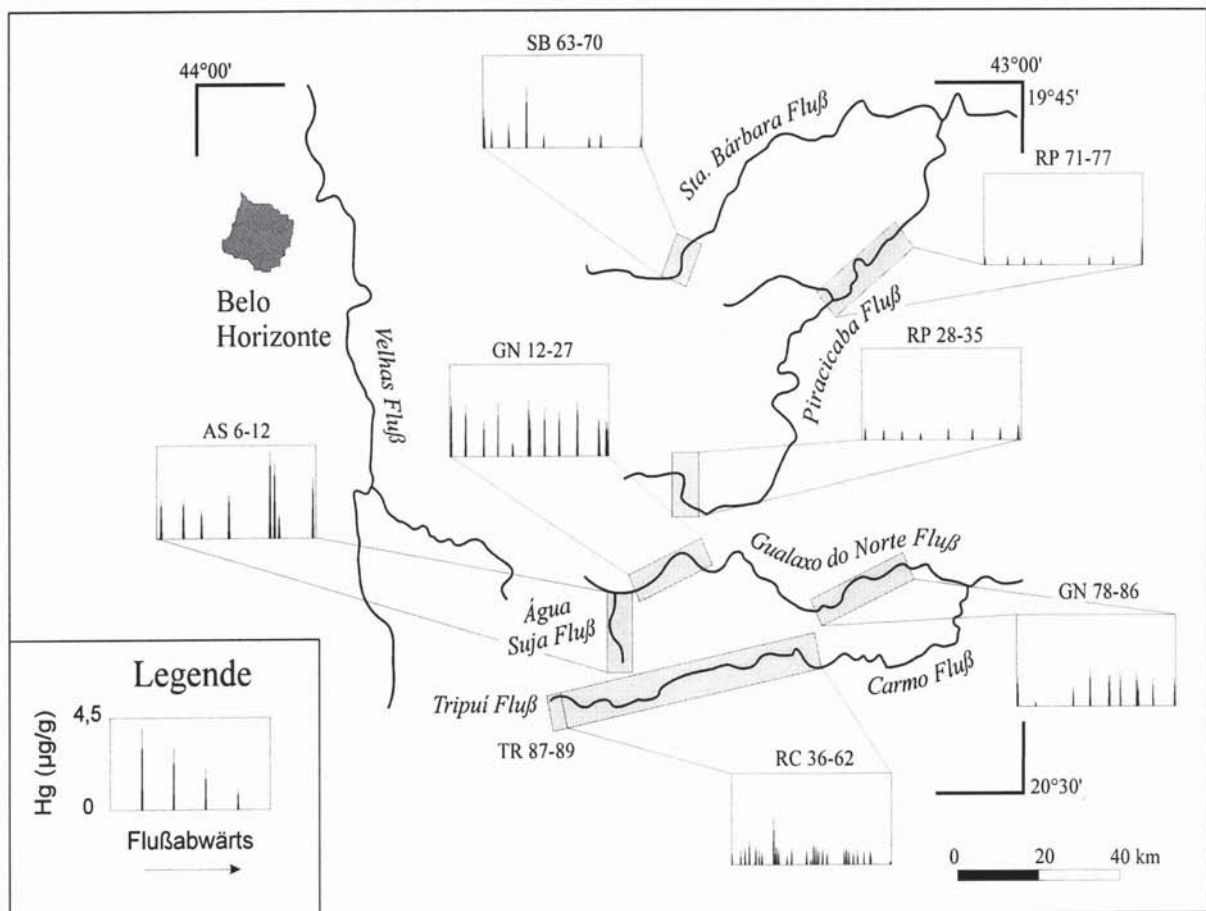


Abb. 6.13: Gesamtquecksilberkonzentrationen in den während des Sommers genommenen Sedimenten der Flüsse des Quadrilátero Ferrífero (Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$).

6.4.2 - Hg vs. organisch gebundener Kohlenstoff

Viele Autoren sind zu dem Schluß gekommen, daß Quecksilber in Sedimenten u. a. an organisches Material gebunden wird. Dies wurde aus hohen signifikant positiven Korrelationen zwischen Quecksilbergehalten und Gehalten an organischem Material gefolgert (LINDBERG & HARRIS

1974, THANABALASINGAN & PICKERING 1985, JOHANSSON 1985, REKOLAINEN et al. 1986). Auch in Laborversuchen wurde gezeigt, daß organisches Material die Fähigkeit hat, Quecksilber und auch andere Schwermetalle zu sorbieren und/oder zu komplexieren (u. a. REIMERS et al. 1974, HÄKANSON 1984, BOURGH & SCHINDLER 1985, XU & ALLARD 1991). Quecksilber hat eine große Affinität zu organischem Material von Böden und Sedimenten. Als Bestandteile von organischem Material spielen Humin- und Fulvinsäure eine wichtige Rolle bei der Sorption und Speziation von Quecksilber in Sedimenten (vgl. Kap. 2). JACKSON et al. (1980) fanden, daß ein großer Teil des Quecksilbers eines Wasser-Sediment-Systems an Humusstoffe und vor allem an Huminsäure gebunden ist.

Als chalkophiles Element hat Quecksilber sehr starke Affinitäten zu S-haltigen reaktiven Gruppen, die häufig in Mischungen natürlicher organischer Moleküle beobachtet werden (SCHUSTER 1991). Außerdem sind Prozesse wie Chelat- und Komplexbildung, Ionenaustausch, Adsorption und Kopräzipitation beteiligt (SCHNITZER & KERNDORFF 1981). Welcher Prozeß dominiert, ist vor allem von den Eigenschaften der organischen Heteropolykondensate und dem pH-Wert des Systems abhängig.

Bei Laborversuchen haben THANABALASINGAM & PICKERING (1985) beobachtet, daß über 98 % des gelösten Quecksilbers an Huminsäure bei pH-Werten zwischen 4 und 4,5 adsorbiert werden. Ein Hg^{2+} -Adsorptionsmaximum an Humusstoffen wurde von ZVONAREV (1982) in XU & ALLARD (1991) bei pH-Werten von 4,7 bis 6,5 beobachtet, welche in natürlichen Oberflächengewässern und auch in unserem Arbeitsgebiet vorkommen.

Im Untersuchungsgebiet sind die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff sowie auch die Gesamtquecksilbergehalte in den feineren Fraktionen der Flußsedimente stark erhöht, wie die Sedimente der Flüsse Água Suja, Gualaxo do Norte und Carmo zeigen (Abb. 6.14).

Signifikant positive Korrelationen zwischen Gesamtquecksilbergehalt und dem Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff wurden im Untersuchungsgebiet während des Sommers (Regenzeit) gefunden. Allerdings sind die Korrelationskoeffizienten nicht überall gleich und haben meistens nur in der Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ der Sedimente eine hohe Signifikanz (Tab. 6.5).

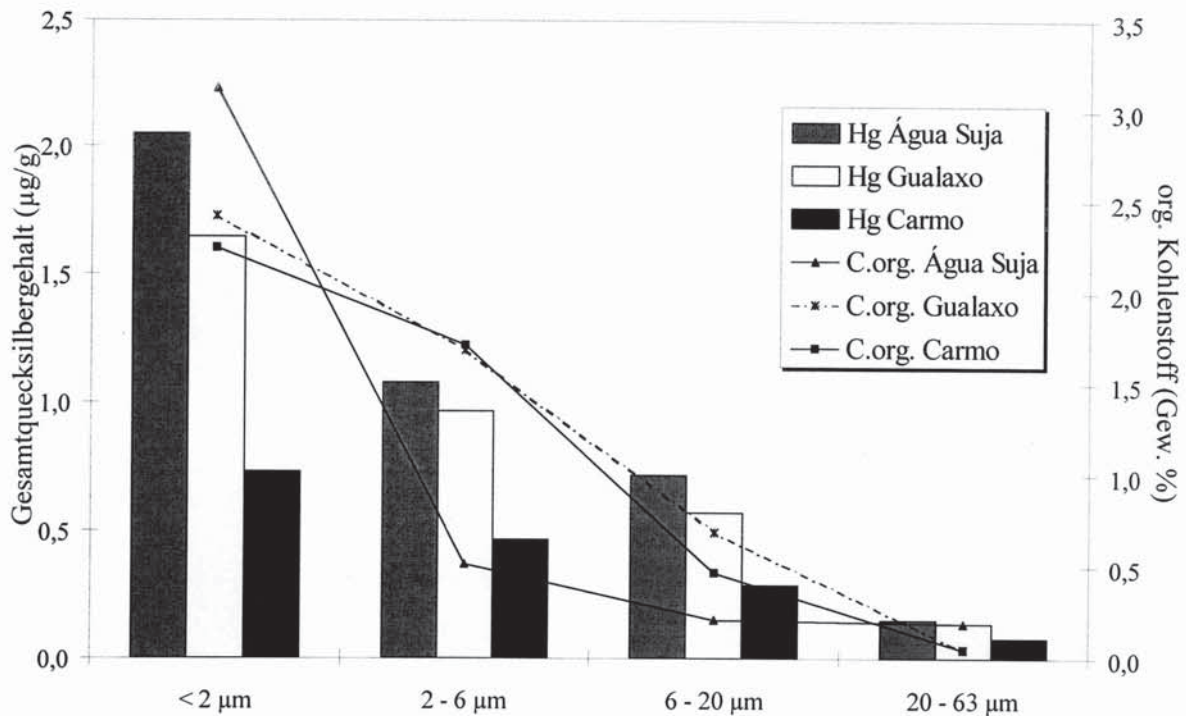


Abb. 6.14: Medianwerte der Gesamtquecksilbergehalte und der Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff (C.org.) in den verschiedenen Korngrößenfraktionen der Flußsedimente (Sommer).

Bei ausschließlicher Betrachtung der Kornfraktion < 2 µm aller untersuchten Flußsedimente findet man einen Pearsonschen Korrelationskoeffizient zwischen Gesamtquecksilbergehalt und dem Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff von $r = 0,55$ (für Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff < 5 Gew. %, was über 90 % aller untersuchten Proben entspricht).

Für den Água Suja Fluß wurde $r = 0,71$ als Korrelationskoeffizient zwischen diesen beiden Parametern berechnet. Weiterhin ergaben sich für den Gualaxo do Norte, Carmo und Santa Bárbara Fluß Korrelationskoeffizienten von $r = 0,47$, $0,69$ bzw. $0,64$ (Tab. 6.5). Für den Piracicaba- Fluß wurde keine signifikante Korrelation festgestellt.

In Abbildung 6.15 sind die Gesamtquecksilbergehalte (Hg-Tot.) in der Kornfraktion < 2 µm der im Sommer entnommenen Flußsedimente gegen ihre Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff (C. org.) aufgetragen.

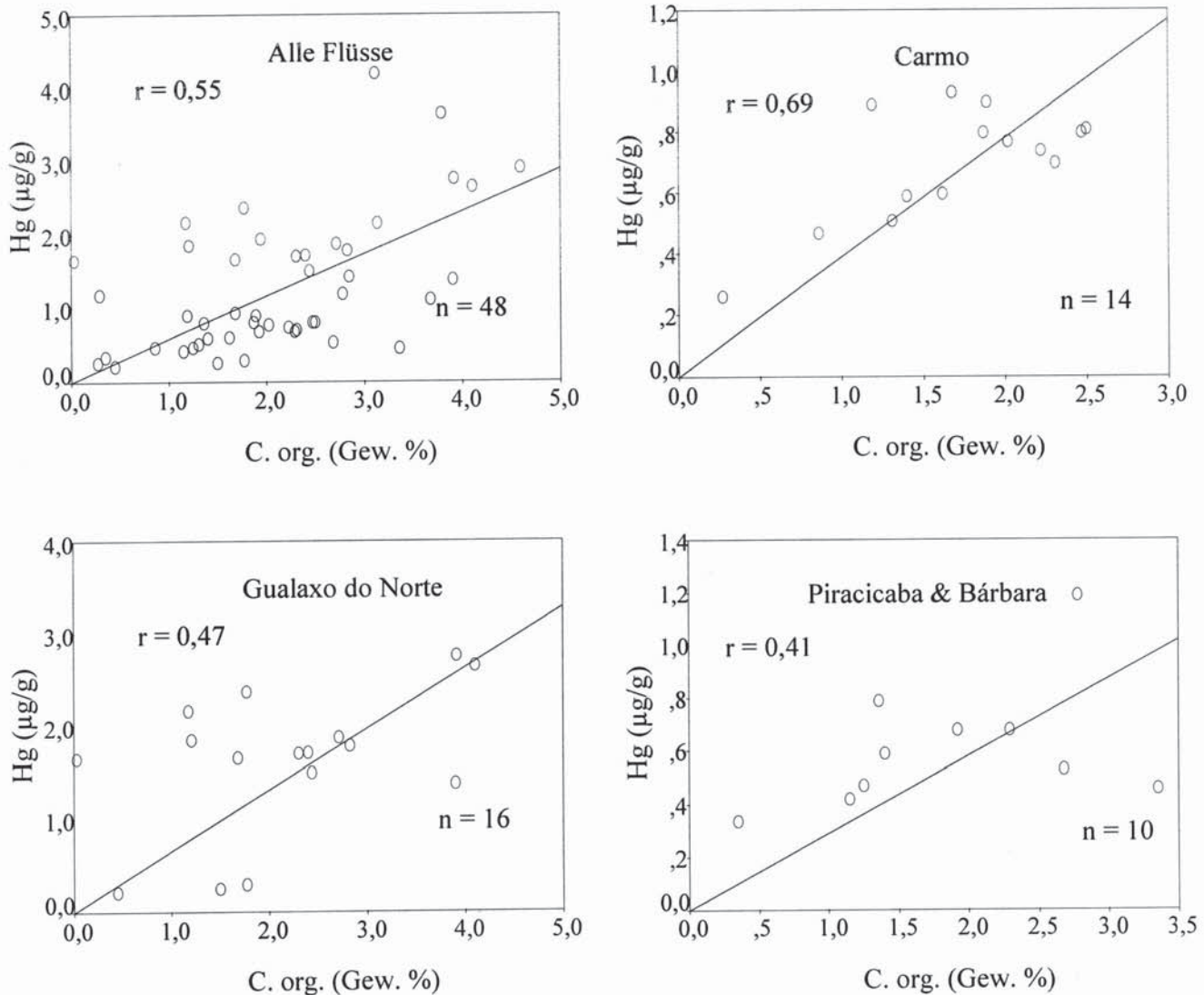


Abb. 6.15: Gesamtquecksilbergehalte ($\mu\text{g/g}$) gegen die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff (Gew. %) in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ der während des Sommers genommenen Sedimente der untersuchten Flüsse. r = Pearsonscher Korrelationskoeffizient; n = Probenanzahl.

Bei der Betrachtung der Kornfraktion Feinsilt ($2 - 6 \mu\text{m}$) der Sedimente konnte eine signifikant positive Korrelation zwischen den Gesamtquecksilbergehalten und den Gehalten an organisch gebundenem Kohlenstoff für die Sedimente des Carmo Flusses ($r = 0,69$; Abb. 6.16) und des Santa Bárbara Flusses ($r = 0,72$) während des Sommers festgestellt werden.

Signifikant negative Korrelationen konnten für den Água Suja Fluß in der Fraktion 6 - 20 μm ($r = -0,71$ während des Sommers und $r = -0,72$ während des Winters) festgestellt werden (Tab. 6.5). In den anderen Kornfraktionen konnten keine signifikanten Korrelationen zwischen diesen beiden Parametern festgestellt werden.

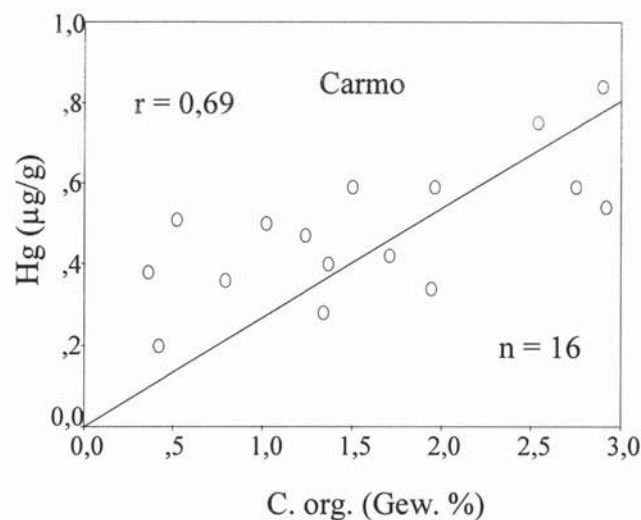


Abb. 6.16: Gesamtquecksilbergehalte ($\mu\text{g/g}$) gegen die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff (Gew. %) in der Fraktion 2 - 6 μm . r = Pearsonscher Korrelationskoeffizient; n = Probenanzahl.

Anders ist es während des Winters (Trockenzeit). Hier steigen die Gesamtquecksilbergehalte der Flußsedimente extrem an. Parallel dazu sinken die Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff ab, was auf die niedrigere Bioproduktion in dieser Jahreszeit (niedrigere durchschnittliche Temperaturen) zurückzuführen ist.

So ist zu erwarten, daß keine signifikante positive Korrelationen zwischen den Gesamtquecksilbergehalten und den Gehalten an organisch gebundenem Kohlenstoff existiert. Wenn man die Daten für die Gesamtfraktion $< 63 \mu\text{m}$ verwendet, berechnet man einen Korrelationskoeffizienten von $r = 0,54$ für die während des Winters genommenen Flußsedimente. In den getrennten Kornfraktionen der Flußsedimente wurde außer für den Carmo Fluß ($r = 0,58$) in der Fraktion 6 - 20 μm keine signifikante Korrelation für die in dieser Jahreszeit genommenen Proben gefunden. Tabelle 6.5 gibt die Korrelationskoeffizienten zwischen dem Gesamtquecksilbergehalten und den Gehalten an organisch gebundenem Kohlenstoff aller Kornfraktionen der Flußsedimente beider Jahreszeiten an.

Tab. 6.5: Pearsonsche Korrelationskoeffizienten für Gesamtquecksilbergehalte vs. Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff aller untersuchten Kornfraktionen der Flußsedimente. S = Sommer; W = Winter.

Fraktion	< 63 μm		< 2 μm		2 - 6 μm		6 - 20 μm		20 - 63 μm	
Fluß	S	W	S	W	S	W	S	W	S	W
Água Suja	-0,57	0,35	0,71	-0,19	0,14	-0,40	-0,71	-0,72	0,44	-0,27
Gualaxo	-0,11	-0,15	0,47	-0,42	0,23	-0,37	0,34	0,26	-0,17	-0,18
Carmo	-0,09	-0,38	0,69	-0,36	0,69	-0,32	0,04	0,58	0,21	-0,14
S. Bárbara	0,52	-	0,64	-	0,72	-	0,42	-	-0,49	-
Piracicaba	-0,25	-	0,08	-	-0,46	-	0,52	-	-0,07	-
Alle Flüsse	-0,06	0,54	0,55	0,31	0,12	-0,15	0,21	0,35	0,29	-0,31

Wie aus den oben dargestellten Korrelationen zu ersehen ist, ist organisch gebundener Kohlenstoff eine Matrix zur Anreicherung von Quecksilber in den untersuchten Flußsedimenten. Er ist aber nur eine der Hg aufnehmenden Matrices der Sedimente und spielt nur in den feineren Kornfraktionen, in denen seine Gehalte stark erhöht sind, eine wichtige Rolle.

6.4.3 - Abhängigkeit der Hg-Gehalte von den Korngrößen der Sedimente

Es ist allgemein bekannt, daß bei der Interpretation von Schwermetallgehalten der Sedimente die Korngrößenfraktionen einbezogen werden müssen (z. B. FÖRSTNER & WITTMANN 1983, HELLMANN 1983, FÖRSTNER 1989). Die Gehalte an Schwermetallen sind nicht gleichmäßig über die verschiedenen Kornfraktionen verteilt, sondern diese Metalle reichern sich meistens in den feineren Korngrößen an. Allgemein gilt, daß mit abnehmender Korngröße zunehmend mehr Schwermetalle aufgenommen werden. Der Grund dafür ist, daß mit der abnehmenden Korngröße die Oberfläche in Relation zur Masse zunimmt. Dadurch stehen mehr freie Plätze zur Bindung von Metallen zur Verfügung (Korngrößeneffekt). Außerdem ist eine der wichtigsten Eigenschaften der Tonminerale (wichtige Bestandteile der Kornfraktion < 2 μm) ihr ausgeprägtes Kationenaustauschvermögen (LAGALY 1993).

Ein weiterer Grund für die Anreicherung von Schwermetallen, darunter Quecksilber, in den feineren Kornfraktionen ist der Mineralbestand dieser Fraktionen. Die Sedimentbestandteile, die ein besonders hohes Aufnahmevermögen besitzen, wie z. B. Eisen- und Manganoxide bzw. -hydroxide, Tonminerale und organische Substanzen, sind meist auch feinkörnig. In Tab. 6.6 sind

die spezifischen Oberflächen und Austauschkapazitäten für in Sedimenten vorliegenden Phasen aufgeführt. Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß u. a. organische Substanzen und Tonminerale wie Illit, Chlorit sowie Eisen- und Manganoxide hohe spezifische Oberflächen und Austauschkapazitäten besitzen.

Tab. 6.6: Spezifische Oberfläche (m^2/g) (nach LAMBE & WHITMAN 1969, LAGALY & KÖSTER 1993, WARREN & ZIMMERMAN 1994) und Austauschkapazität (nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992) von Sand und einigen Mineralen.

Mineral/Fraktion	Austauschkapazität (mval/100g)	spezifische Oberfläche (m^2/g)
0,1 mm Sand	-	0,03
Kaolinit	3 - 15	10
Chlorit	10 - 40	-
Illit	20 - 50	100
Org. Substanz	150 - 250	11,5
Fe-Oxide	-	200 - 900
Mn-Oxide	-	200

In der Schluff- und Sandfraktion nehmen mit zunehmender Korngröße die Anteile an Quarz und Feldspat zu, die weniger Austauschplätze zur Bindung von Schwermetallen besitzen, so daß geringere Schwermetallkonzentrationen in den gröberen Kornfraktionen vorliegen (Abb. 6.17).

Die untersuchten Flußsedimente zeigen auch eine deutliche Quecksilberanreicherung in den feineren Kornfraktionen (vgl. Tab. 5.10 und 5.11, Abb. 5.5). Die Abbildung 6.18 zeigt die durchschnittlichen Gesamtquecksilbergehalte der verschiedenen Kornfraktionen der während des Sommers (Regenzeit) und Winters (Trockenzeit) genommenen Flußsedimente. Quecksilber ist in den feineren Kornfraktionen und insbesondere in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ stark angereichert.

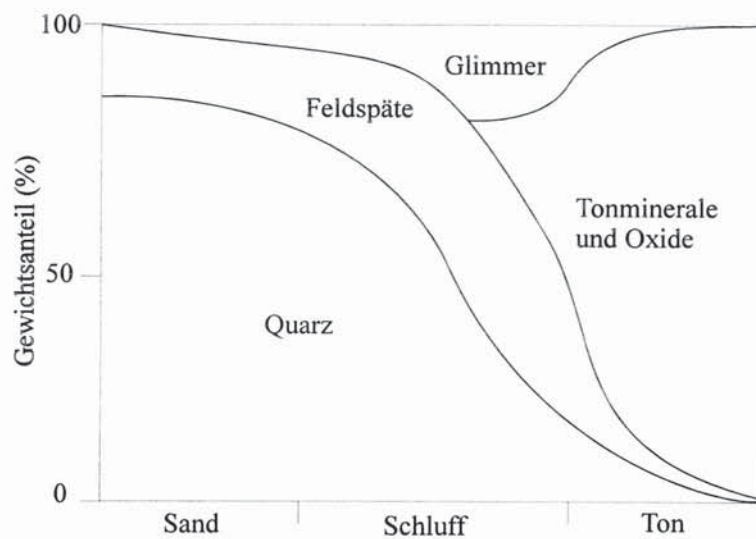


Abb. 6.17: Mittlere Gehalte der wichtigsten Minerale in verschiedenen Kornfraktionen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992).

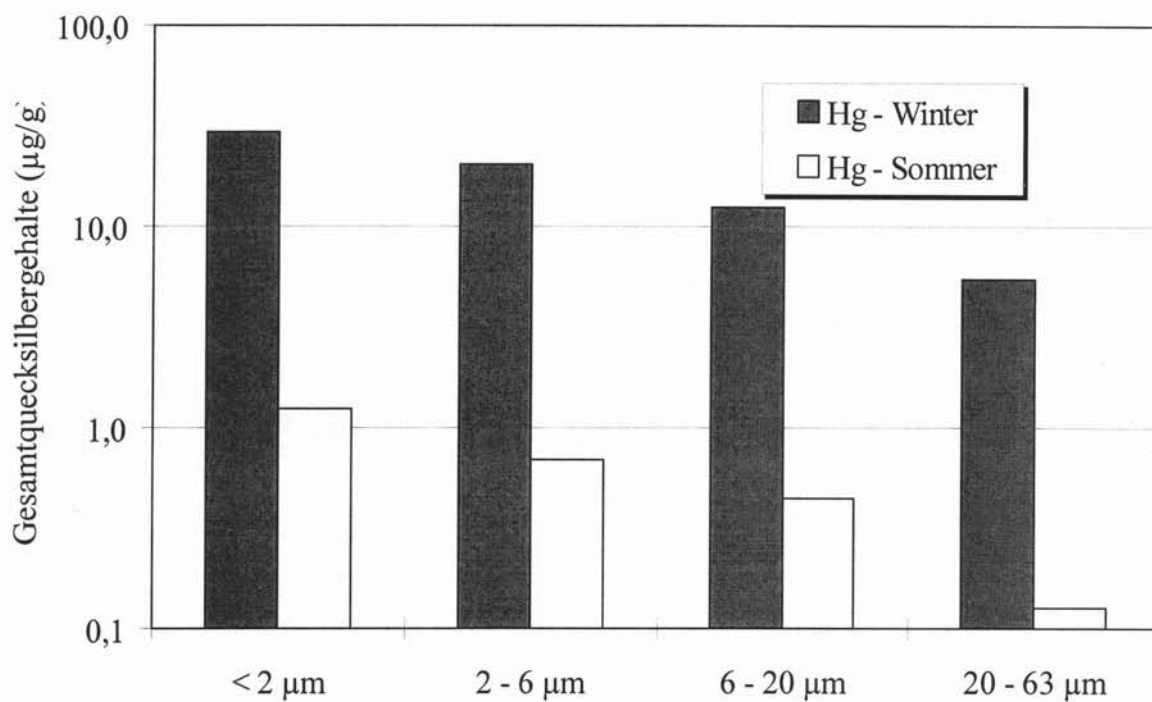


Abb. 6.18: Mittelwerte der Gesamtquecksilbergehalte in den verschiedenen Korngrößenfraktionen der untersuchten Flußsedimente. Anzahl der Probe $n = 93$ (Winter) und $n = 30$ (Sommer).

Die Korrelationen zwischen den Mittelwerten der Gesamtquecksilberkonzentrationen und den Korngrößen der Sedimente zeigen, daß die Gesamtquecksilbergehalte der untersuchten Flußsedimente signifikant negativ mit den Korngrößen korrelieren. Je kleiner der Korndurchmesser, desto höher ist die Quecksilberkonzentration. In der Abbildung 6.19 sind die Mittelwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen ($\mu\text{g/g}$) der verschiedenen Fraktionen der untersuchten Flußsedimente gegen die Korndurchmesser (μm) aufgetragen.

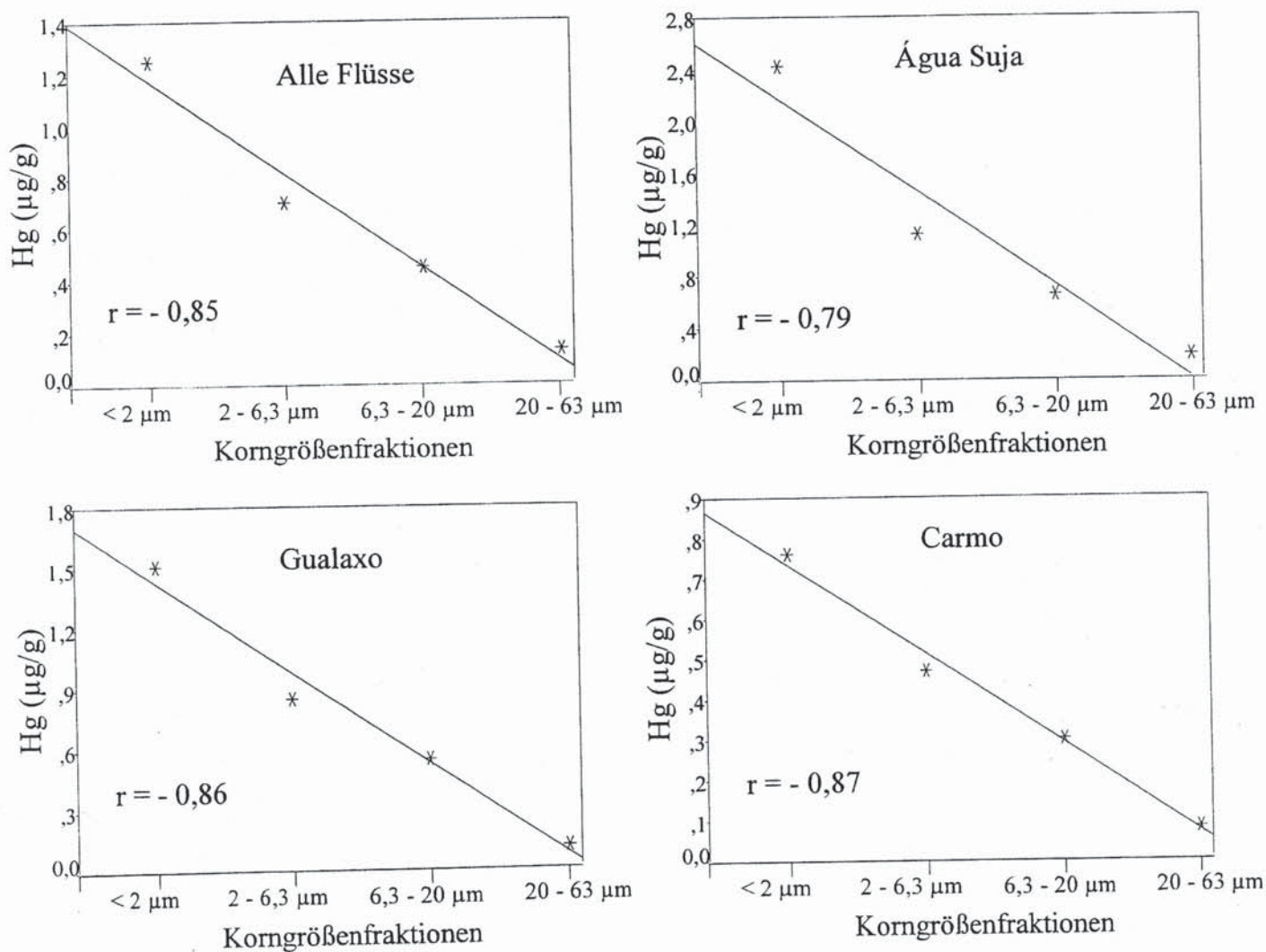


Abb. 6.19: Mittelwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen ($\mu\text{g/g}$) in den untersuchten Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 6,3 \mu\text{m}$, $6,3 - 20 \mu\text{m}$ und $20 - 63 \mu\text{m}$ der während des Sommers entnommenen Flußsedimente. r = Pearsonscher Korrelationskoeffizient.

Die Korrelationskoeffizienten zwischen den Gesamtquecksilbergehalten und den Korngrößenklassen sind $r = -0,89$, $-0,89$ und $-0,88$ für die Flüsse Sta. Bárbara, Piracicaba und Tripuí.

Wenn man die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Sedimente betrachtet, besteht die Tonfraktion (in der am meisten Quecksilber angereichert ist) hauptsächlich aus Kaolinit, Muskovit, Quarz, Hämatit und ein wenig Goethit und Chlorit. Dabei ist Kaolinit das häufigste Tonmineral im Untersuchungsgebiet, was in tropischen Gebieten mit Lateritböden zu erwarten ist (CHAMLEY 1989). Die Fähigkeit von Tonmineralen, Quecksilber zu sorbieren, ist mehrfach untersucht worden (u. a. FARRAH & PICKERING 1978, SEMU et al. 1985, JACKSON 1988, SCHUSTER 1991). Die Quecksilbersorptionskapazität von Tonmineralen ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie z. B. den Hg-Spezies, pH-Werten, dem Redoxpotential, der Salinität und Temperatur.

Außer Kaolinit sind Eisen- und Manganoxide weitere wichtige Phasen der Tonfraktion im Untersuchungsgebiet (vgl. Kap. 5.3.1). Diese sind in besonderem Maße in der Lage, Hg-Kationen aus wässrigen Lösungen zu sorbieren und an ihren Oberflächen anzulagern. Außerdem kann es bei der Fällung von Eisen- und Manganhydroxiden zur Kopräzipitation von Quecksilber kommen (GIBBS 1977).

Eine weitere wichtige Phase der Tonfraktion der Sedimente des Untersuchungsgebietes ist der organisch gebundene Kohlenstoff, der durchschnittlich 3 bis 10 Gew. % dieser Fraktion ausmacht. Die Bedeutung der organischen Substanzen zur Absorption und/oder Komplexierung von Quecksilber ist bereits in Kapitel 6.4.2 diskutiert worden.

Welche dieser organischen und anorganischen Phasen der feineren Kornfraktionen der untersuchten Flußsedimente am meisten Quecksilber sorbieren und/oder komplexieren, bleibt unklar. Es ist wahrscheinlich ein Zusammenwirken aller dieser Phasen, das die hohen Gesamtquecksilberkonzentrationen in den feineren Fraktionen der Sedimente bedingt.

6.4.4 - Metallisches Quecksilber

Wie bereits erläutert, wird metallisches Quecksilber im Untersuchungsgebiet als Amalgambildner zur Goldgewinnung eingesetzt und hierbei in seiner elementaren Form in die Umwelt freigesetzt (vgl. Kap. 1). Elementares Quecksilber kann durch bakterielle Oxidation oder anorganische Reaktionen zu einwertigen (Hg^{1+}) bzw. zweiwertigen Kationen (Hg^{2+}) oxidiert werden (JERNELÖV 1969, JONASSON & BOYLE 1972, TITUS et al. 1980) und kann so im Rahmen weiterer anorganischer und/oder mikrobiologischer Prozesse in andere Quecksilberspezies umgewandelt werden (vgl. Kap. 2). Die physikochemische Form des in die Umwelt eingebrachten Quecksilbers bestimmt die Mobilität und Bioverfügbarkeit dieses Elements.

Konzentrationsbereiche metallischen Quecksilbers (Hg^0) in den beprobten Flußsedimenten des Untersuchungsgebietes sind in Kapitel 5.5.3.1 dargestellt. Wie die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, nimmt in einem Teil der Proben metallisches Quecksilber einen hohen Prozentsatz des Gesamtquecksilbers ein. Diese Erkenntnisse sind für die Abschätzung der Umweltgefährdung durch das in die Sedimente eingebrachte Quecksilber von großer Bedeutung, da die Löslichkeit metallischen Quecksilbers in wässriger Lösung $63,9 \mu\text{g/l}$ (SANEMASA 1975) beträgt und somit die Mobilisierbarkeit des metallischen Quecksilbers aus dem Sediment in die Wassersäule relativ gering ist.

Metallisches Quecksilber ist im aquatischen Milieu stabil unter reduzierenden bis leicht oxidierenden Bedingungen. Abb. 6.20 zeigt die Stabilität von Quecksilberverbindungen als Funktion von Redoxpotential und pH-Wert. Die markierte Fläche auf diesem Diagramm gibt den Eh/pH-Bereich der untersuchten Oberflächenwässer an.

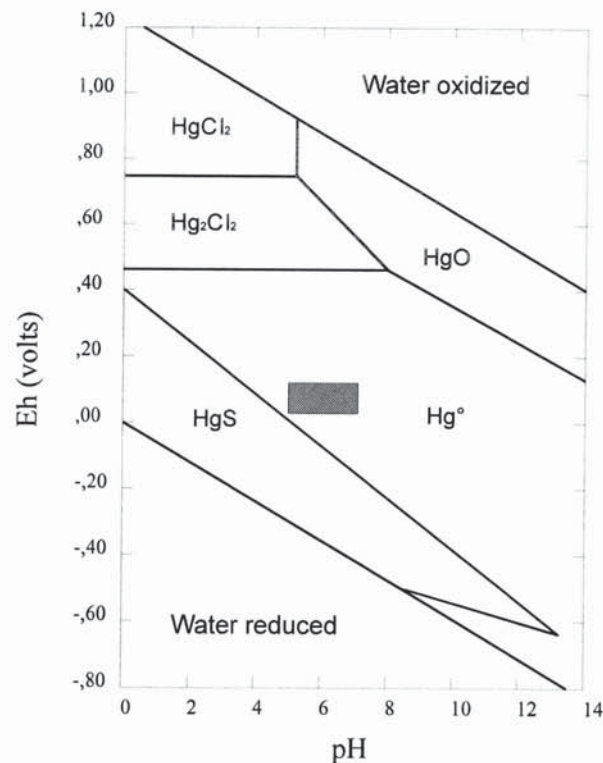


Abb. 6.20: Stabilität von Hg-Verbindungen als Funktion von Eh und pH (nach HEM 1970). Die markierte Fläche gibt den Eh/pH-Bereich der untersuchten Oberflächenwässer an.

Es ist zu erwarten, daß ein Teil des in die Gewässer eingebrachten Quecksilbers in seiner elementaren Form verbleiben kann.

Die Verteilung von metallischem Quecksilber in den untersuchten Flußsedimenten ist extrem ungleichmäßig. Proben, die in der Nähe von Goldwaschstellen genommen wurden, weisen Gehalte an metallischem Quecksilber auf, die bis zu 98 % der Gesamtquecksilberkonzentrationen ausmachen. Anders ist es bei Sedimentproben, die nicht direkt an Goldwaschstellen genommen wurden. Hier macht metallisches Quecksilber maximal 30 % des Gesamtquecksilbergehaltes aus (Abb. 6.21).

Die starke Abnahme der Konzentrationen metallischen Quecksilbers außerhalb des Einflußbereiches der Goldwaschstellen bestätigt, daß Quecksilber in dieser Form, vor allem wegen seines hohen spezifischen Gewichtes von 13,59 g/cm³, nur eine geringe Mobilität hat.

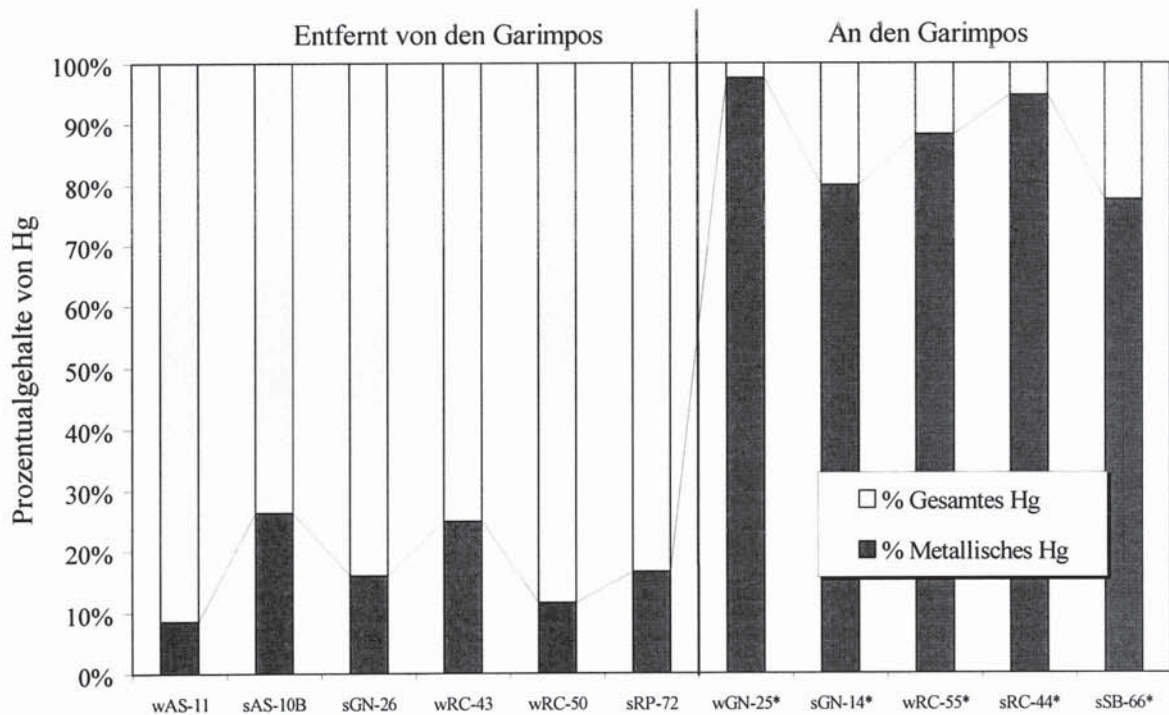


Abb. 6.21: Anteile des metallischen Quecksilbers an den Gesamtquecksilbergehalten.
s = Sommer; w = Winter und * = Goldwaschstelle.

Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen überein, die im Amazonasbecken durchgeführt wurden. In Sedimenten des Madeira Flusses fanden PFEIFFER et al. (1989 a, b) und MALM (1991) sehr hohe Quecksilberkonzentrationen in einem Goldabbaugebiet. Flußabwärts fielen die Quecksilberkonzentrationen der Sedimente nach wenigen Kilometern auf Backgroundwerte zurück. In kleineren Nebenflüssen des Madeira Flusses, in denen Gold gewaschen wird, sinken die Quecksilberkonzentrationen schon einige hundert Meter nach den *Garimpos* auf Backgroundwerte ab (ANDRADE et al. 1988). Als Gründe nannten diese Autoren die hohe Dichte und niedrige Reaktivität von metallischem Quecksilber. Auch bei der Untersuchung von mit Quecksilber belasteten Sedimenten des Madeira Flusses fand PETRICK (1993), daß ein überwiegender Teil des in die Sedimente eingebrachten Quecksilbers in seiner elementaren Form vorliegt.

Jedoch weisen unsere Analysendaten auch darauf hin, daß nicht das gesamte in die Sedimente gelangte metallische Quecksilber in seiner elementaren Form verbleibt. Ein z. T. beträchtlicher Teil, hier um die 70 % bis zu 100 % (vgl. Tab. 5.12) des Gesamtquecksilbers außerhalb der Goldwaschstellen, liegt in Form anderer Quecksilberspezies vor.

Daß metallisches Quecksilber im aquatischen Milieu oxidiert werden kann, wurde schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt. TITUS et al. (1980) haben in Modellversuchen nachgewiesen,

daß innerhalb weniger Wochen metallisches Quecksilber oxidiert wird und so, wie einleitend beschrieben, in den biologischen Kreislauf gelangen kann. Dies läßt vermuten, daß ein großer Anteil des in den Goldwaschstellen eingebrachten metallischen Quecksilbers oxidiert wird. Als ionare Spezies weist Hg dann eine hohe Mobilität auf.

6.4.5 - Quecksilbergehalte der Eisen- und Manganoxide bzw. -oxidhydrate

Bei den großen Eisen- und Manganoxidvorkommen im Untersuchungsgebiet ist zu erwarten, daß diese Phasen eine große Rolle in der Verteilung von Quecksilber in den Sedimenten spielen.

Quecksilber bzw. Eisen- und Manganoxid zeigen in den Kornfraktionen ein unterschiedliches Anreicherungsverhalten (vgl. Kap. 5). Quecksilber und Manganoxid reichern sich in den feineren Fraktionen der Sedimente an, Eisenoxid ist dagegen in den gröberen Kornfraktionen angereichert.

In der Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ der Sedimente gibt es keine signifikante Korrelation zwischen dem Gesamtquecksilbergehalten und den Gehalten an Eisen- und Manganoxid. Anders ist es bei der Betrachtung der einzelnen Kornfraktionen der Sedimente. In Tabelle 6.7 sind die Pearsonschen Korrelationskoeffizienten für die Gesamtquecksilbergehalte gegen die Gehalte an Eisen- und Manganoxid für die verschiedenen Kornfraktionen der untersuchten Flußsedimente angegeben.

Tab. 6.7: Pearsonsche Korrelationskoeffizienten für Gesamtquecksilbergehalte vs. Gehalte an Eisen- und Manganoxiden in den Korngrößenfraktionen der Flußsedimente.

Fraktion	$< 2 \mu\text{m}$		$2 - 6 \mu\text{m}$		$6 - 20 \mu\text{m}$		$20 - 63 \mu\text{m}$	
Fluß	Fe_2O_3	MnO	Fe_2O_3	MnO	Fe_2O_3	MnO	Fe_2O_3	MnO
Água Suja	-0,11	-0,05	-0,30	0,68	-0,05	0,06	0,17	0,33
Gualaxo	0,80	0,83	0,67	0,92	0,77	0,87	0,23	0,49
Carmo	0,26	0,29	-0,25	0,07	0,56	0,53	-0,47	0,05
S. Bárbara	0,43	0,86	0,83	0,70	0,73	0,95	-0,62	0,02
Piracicaba	-0,11	0,48	-0,21	-0,19	-0,01	-0,30	0,23	-0,42
Alle Flüsse	0,41	0,51	0,51	0,81	0,46	0,72	0,44	0,28

Wenn man alle Flüsse zusammen berücksichtigt, ergibt sich die beste Korrelation zwischen den Gesamtquecksilbergehalten und den Eisen- als auch Manganoxidgehalten in den Fein- und Mittelsiltfraktionen ($2 - 6 \mu\text{m}$ und $6 - 20 \mu\text{m}$) der Sedimente (Tab. 6.7 und Abb. 6.22).

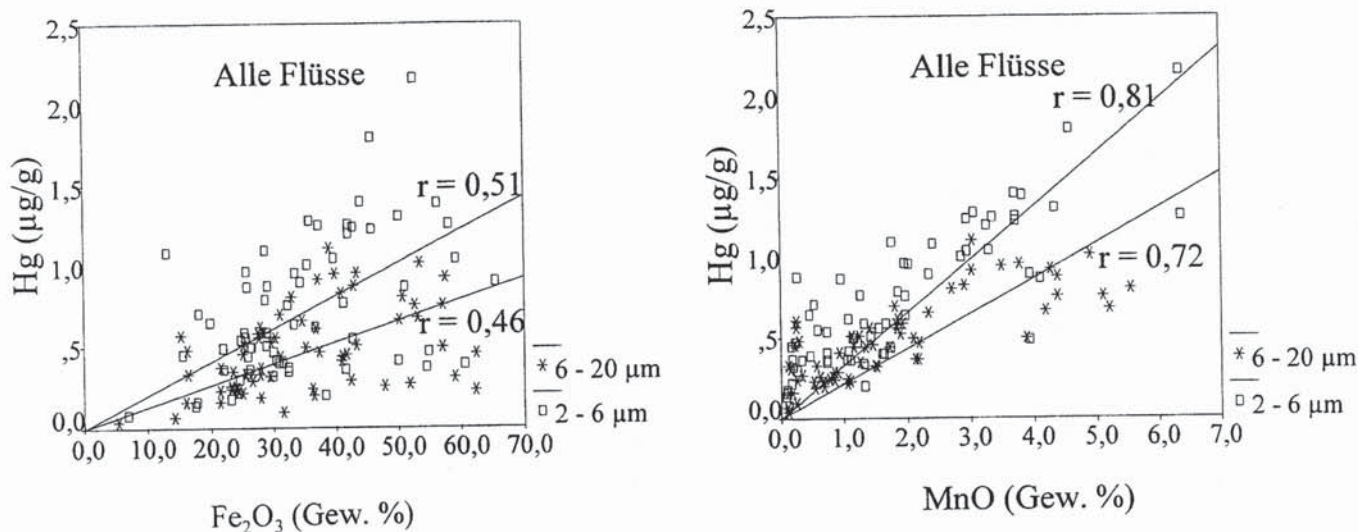


Abb. 6.22: Gesamtquecksilbergehalte (µg/g) gegen die Gehalte an Fe₂O₃ und MnO in den Kornfraktionen Fein- (2 - 6 µm) und Mittelsilt (6 - 20 µm) während des Sommers (n=72). r = Pearsonscher Korrelationskoeffizient, n = Probenanzahl.

Mit Ausnahme der Fraktion Grobsilt gibt es signifikant positive Korrelationen zwischen den Gesamtquecksilbergehalten und den Gehalten an Eisen- und Manganoxid in den verschiedenen Kornfraktionen der Sedimente des Gualaxo (Abb. 6.23) und Santa Bárbara Flusses.

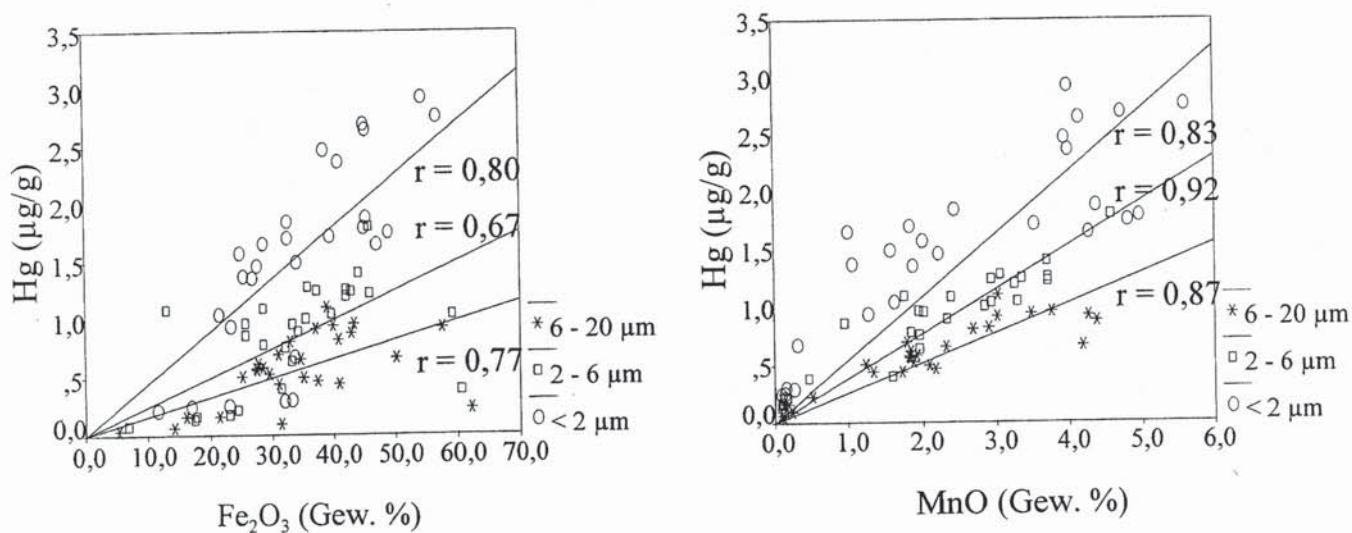


Abb. 6.23: Gesamtquecksilbergehalte (µg/g) gegen die Gehalte an Fe₂O₃ und MnO in den Kornfraktionen Ton (< 2 µm), Fein- (2 - 6 µm) und Mittelsilt (6 - 20 µm) der während des Sommers genommenen Sedimente des Gualaxo Flusses (n = 26). r = Pearsonscher Korrelationskoeffizient, n = Probenanzahl.

Sedimente des Carmo Flusses zeigen nur in der Kornfraktion Mittelsilt (6 - 20 μm) signifikante positive Korrelationen zwischen den Gesamtquecksilbergehalten und den Gehalten an Eisen- und Manganoxid (Tab. 6.7).

In den Sedimenten des Água Suja Flusses läßt sich nur in der Fraktion Feinsilt (2 - 6 μm) zwischen de Gesamtquecksilbergehalten und den Gehalten an Manganoxid eine signifikante positive Korrelation erkennen (Tab. 6.7).

Um weitere Aussagen über die Bindung von Quecksilber an Eisenoxide machen zu können, wurde eine magnetische Trennung in verschiedenen Sedimentproben in der Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Kapitel 5.5.3.2 dargestellt worden. In dieser Fraktion wurden bei röntgendiffraktometrischen Untersuchungen als Hauptmineral Hämatit und ein wenig Magnetit und Goethit identifiziert.

Aus Abb. 6.24 ist zu ersehen, daß die Menge des an Eisenoxide gebundenen Gesamtquecksilbers signifikant positiv mit der Summe der Gehalte von Hämatit, Magnetit und Goethit (in Gew. %) der untersuchten Sedimentproben korreliert.

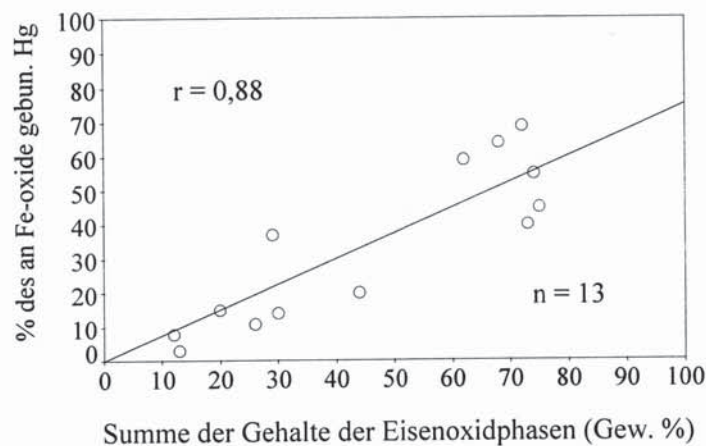


Abb. 6.24: Der an Eisenoxide gebundene Quecksilberanteil gegen die Summe der Gehalte der Eisenoxidphasen (Hämatit, Magnetit und Goethit) (Gew. %) der untersuchten Sedimentproben. r = Pearsonscher Korrelationskoeffizient, n = Probenanzahl.

In Abbildung 6.25 sind die Anteile des an Eisenoxide gebundenen Quecksilbers gegen die Gesamtquecksilbergehalte in den verschiedenen Proben aufgetragen. Aus diesem Diagramm geht hervor, daß die Proben, die zu 60 und 70 Gew. % aus Eisenoxid bestehen, fast doppelt so viel Quecksilber enthalten wie die Proben, die nur bis 40 Gew. % Eisenoxid führen. Je größer der Anteil an Eisenoxid in einer Probe, desto mehr Quecksilber wird sorbiert.

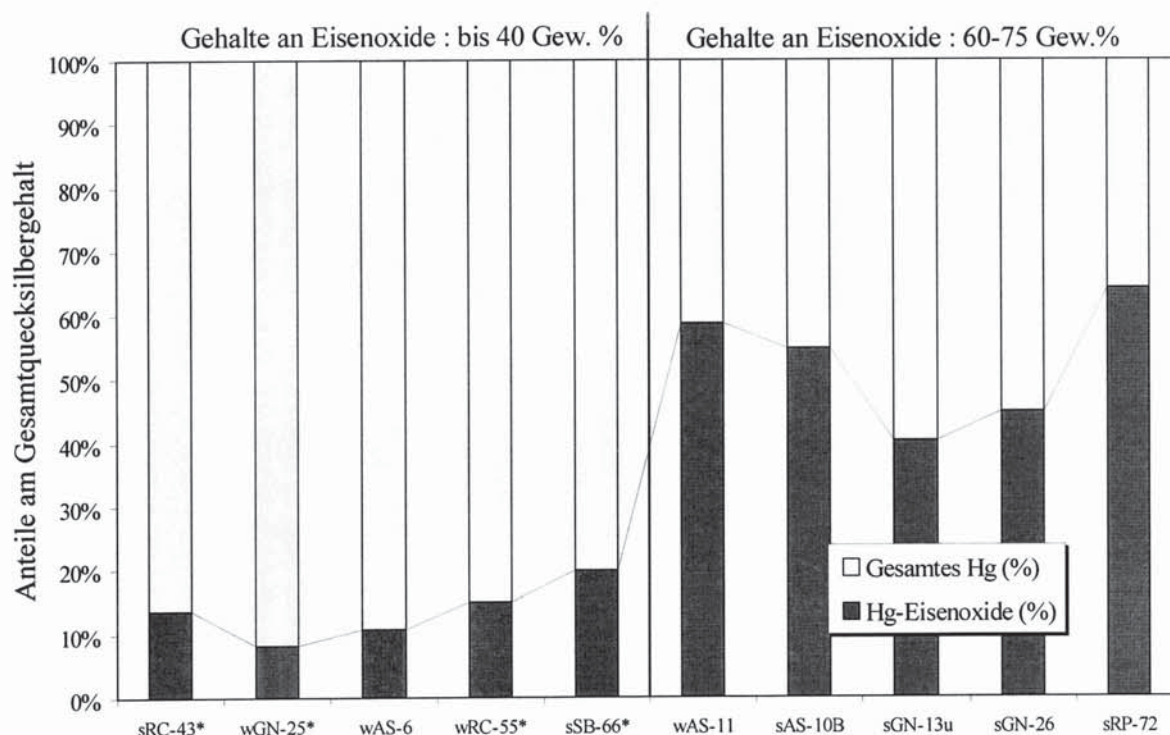


Abb. 6.25: Prozentsatz des Gesamtquecksilbergehaltes, der an Eisenoxide gebunden ist. s = Sommer; w = Winter und * = Goldwaschstelle.

Es ist auch zu erkennen, daß nicht nur die Menge an Eisenoxid dafür verantwortlich ist, daß große Anteile des Quecksilbers gebunden sind. Es ist auch entscheidend, in welcher chemischen Form das Quecksilber vorliegt. So kann man leicht erkennen, daß an den Goldwaschstellen ein Minimum des Quecksilbers (max. 20 Gew. %) vorwiegend an Hämatit gebunden wird (Abb. 6.25). Der Grund dafür ist, daß an den Goldwaschstellen Quecksilber hauptsächlich in seiner metallischen Form (Hg^0) vorliegt (vgl. Kap. 6.4.4). Eisenoxide sind in der Lage, Quecksilberionen, aber nur in geringem Umfang elementares Quecksilber zu adsorbieren und/oder zu komplexieren (vgl. Kap. 2).

6.4.6 - Quecksilbergehalte der Schwebstoffe

Suspensionen stellen ein Haupttransportmedium für Quecksilber in Flußsystemen dar und spielen eine entscheidende Rolle bei der Verteilung dieses Metalles im aquatischen Milieu (vgl. Kap. 2).

Schwebstoffe sind ein komplexes Gemisch aus mineralischen Partikeln wie Ton, Quarz, Eisen- und Manganoxiden (WARREN & ZIMMERMAN 1994) und organischen Stoffen wie Bakterien, Polysacchariden aus Bakterienschleim und Humin- und Fulvinstoffen.

So kann die Bindung von Quecksilber an Schwebstoff durch verschiedene Prozesse stattfinden: Ausfällung als unlösliche Substanzen; Sorption in oder an organische oder anorganische Partikel; Assoziation mit lebenden Organismen mit aktiver oder passiver Bewegung in Gewässern (BENES & HAVLÍK 1979).

In den Flüssen des Untersuchungsgebietes ist die Suspensionsfracht stark mit Quecksilber belastet (vgl. Kap. 5.5.3.3). Sie ist in hohem Umfang dafür verantwortlich, daß dieses Metall flußabwärts transportiert wird.

In den während des Sommers (Regenzeit) genommenen Proben liegen die Gesamtquecksilberkonzentrationen im Schwebstoff weitaus höher als in den entsprechenden Flußsedimenten. Die stark mit Quecksilber belasteten Flußsedimente werden während der Regenzeit remobilisiert und flußabwärts transportiert.

In den Abbildungen 6.26 und 6.27 werden die Gesamtquecksilbergehalte der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Sedimente (Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$) und der Schwebstoffe miteinander verglichen.

Auch während des Winters (Trockenzeit) sind die Gesamtquecksilberkonzentrationen im Schwebstoff sehr hoch (vgl. Kap. 5.5.3.3). Hier sind es vor allem die intensiven Goldwaschaktivitäten in dieser Jahreszeit, die mit Quecksilber kontaminierte Sedimente aus dem Flußbett remobilisieren.

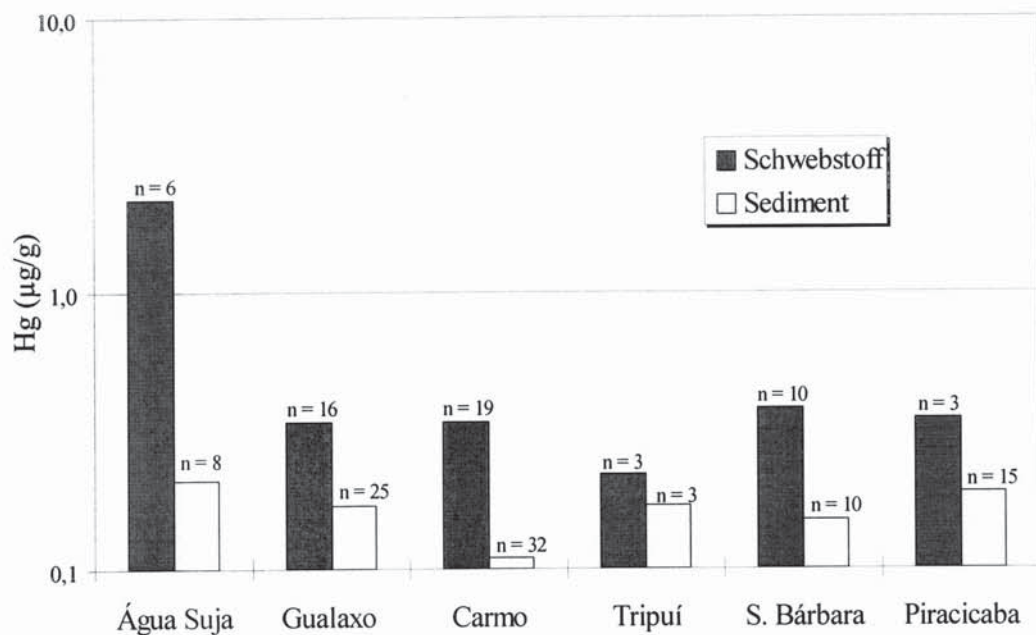


Abb. 6.26: Medianwerte der Gesamtquecksilbergehalte ($\mu\text{g/g}$) der während des Sommers (Regenzeit) genommenen Sedimente und Schwebstoffe in den untersuchten Flußsedimenten. n = Probenanzahl.

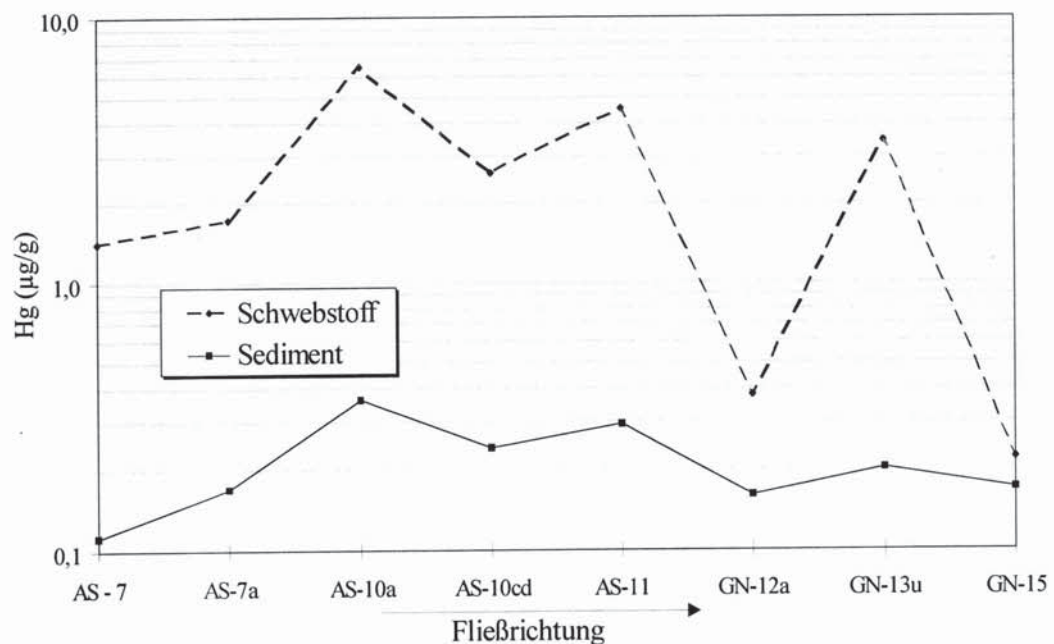


Abb. 6.27: Gesamtquecksilbergehalte ($\mu\text{g/g}$) in während des Sommers (Regenzeit) genommenen Sediment- und Schwebstoffproben ausgewählter Flußabschnitte.

Insgesamt gesehen ist dies ein deutlicher Hinweis darauf, daß ein Teil des in den Fluß durch Goldwaschaktivitäten eingebrachten metallischen Quecksilbers nicht zum Flußbett absinkt, sondern über die Suspensionsfracht flußabwärts in nicht direkt durch den Goldabbau betroffene Gewässerabschnitte verfrachtet wird.

Um welche Quecksilberformen es sich hierbei handelt, bleibt nachfolgenden Untersuchungen vorbehalten. Wegen seiner hohen Dichte sinkt metallisches Quecksilber sofort als Tröpfchen zum Flußbett. Infolgedessen ist zu erwarten, daß in dieser Form keine signifikante Assoziation zu Schwebstoff vorhanden ist. Außerdem können Hg-Ionen an Mineraloberflächen adsorbiert werden, nicht aber elementares Quecksilber (u. a. BENES & HAVLÍK 1979; vgl. Kap. 2).

Die hohen Quecksilbergehalte der Schwebstoffe im Untersuchungsgebiet deuten darauf hin, daß sich in den Flußsystemen eingebrachtes relativ immobiles metallisches Quecksilber in wesentlich mobilere Spezies umwandeln kann und somit über die Suspensionsfracht weit von den Goldabbaugebieten transportiert werden kann.

Vergleichbare Ergebnisse fand MÜLLER (1993) bei der Untersuchung von mit Quecksilber durch Goldabbau belasteten Sedimenten des Tapajós Flusses (Einzugsgebiet des Amazonas). Dort wird Quecksilber mit der Suspensionsfracht Hunderte von Kilometern von den Goldabbaugebieten weg transportiert. NRIAGU (1993) ist zu dem Schluß gekommen, daß ca. 70 % des durch Goldabbau in den Madeira Fluß eingebrachten Quecksilbers flußabwärts in den Amazonasfluß transportiert werden. Dieser Prozeß wird von den Goldabbauaktivitäten selbst begünstigt, bei denen das Flußbett ständig remobilisiert wird. Im Madeira-Fluß lebende Fische sind noch in einer Entfernung von 200 km unterhalb der Goldwaschgebiete mit Quecksilber kontaminiert (MALM et al. 1990).

In der Tabelle 6.8 sind die Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Schwebstoffen in verschiedenen Goldabbaugebieten Brasiliens wiedergegeben.

Tab. 6.8: Gesamtquecksilbergehalte ($\mu\text{g/g}$) der Schwebstoffe von Flüssen verschiedener Goldabbaugebiete Brasiliens.

Fluß	Hg ($\mu\text{g/g}$) im Schwebstoff	Literatur
Madeira	1,04	MARTINELLI et al. (1988)
Madeira und Mutumparaná	0,35 - 1,2	MALM et al. (1990), MALM (1991)
Madeira	0,01 - 1	PETRICK (1993)
Einzugsgebiet des Amazonas	0,2 - 1,1	BRABO et al. (1991)
Corr. Fundo, Pantanal	0,2 - 2,8	TÜMPLING (1995)
Quadrilátero Ferrífero	0,1 - 10	diese Arbeit

6.4.7 - Jahreszeitliche Veränderungen der Quecksilberverteilung

Es wurden Sediment- und Schwebstoffproben während des Sommers (Regenzeit) und Winters (Trockenzeit) genommen. Da eine ständige Beobachtung über mehrere Jahresabschnitte nicht möglich war, wurden zur Probenahme die beiden extremen Jahreszeiten ausgewählt.

Wie im Kap. 5.5.2 beschrieben, sind die Gesamtquecksilberkonzentrationen der Flußsedimente im Winter (Trockenzeit) weitaus höher als im Sommer (Regenzeit). In Abbildung 6.28 sind die Medianwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den verschiedenen Kornfraktionen der untersuchten Flußsedimente sowie der Suspensionsfracht für im Winter bzw. im Sommer genommenen Probe dargestellt.

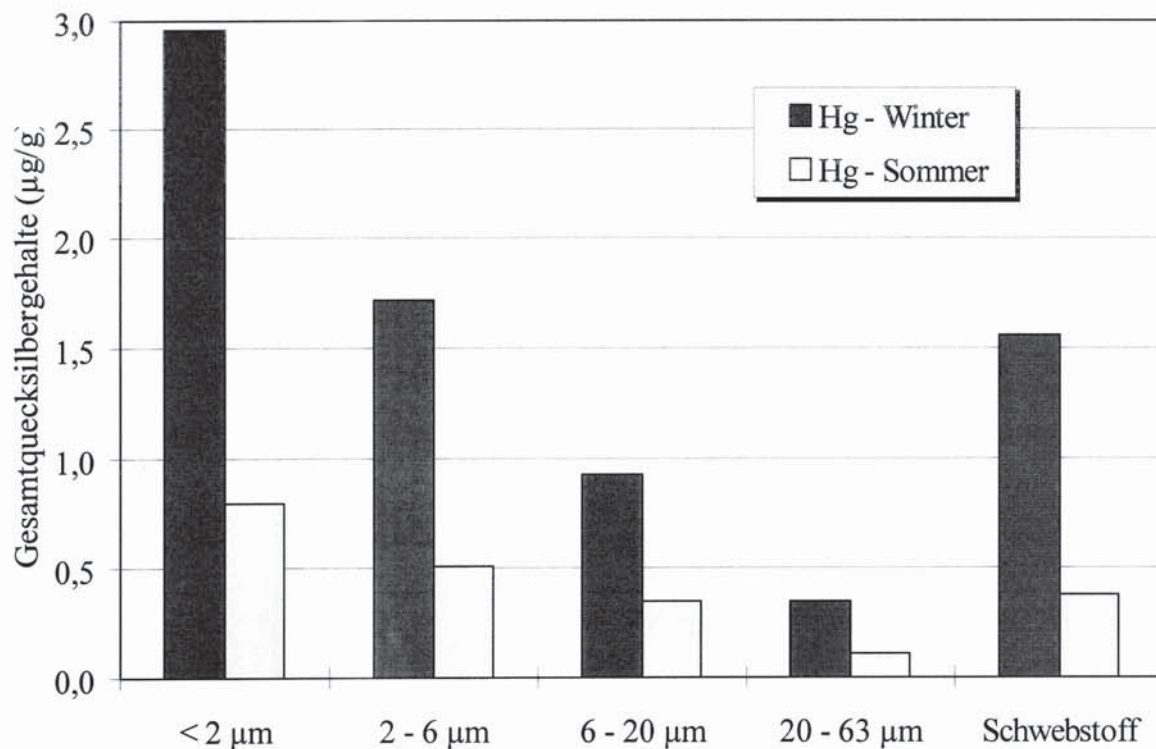


Abb. 6.28: Medianwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Korngrößenfraktionen der im Winter und Sommer genommenen Sedimente und Schwebstoffe. Anzahl der Sedimentprobe $n = 93$ (Sommer) und 30 (Winter) und Schwebstoffprobe $n = 55$ (Sommer) und 22 (Winter).

Für die Korngrößenfraktionen wurden Anreicherungsfaktoren von Quecksilber in den während des Winters gegenüber den im Sommer genommenen Sedimenten berechnet. Hierbei wurden für jede beprobte Stelle die für Winterproben ermittelten Gesamtquecksilbergehalte durch die der Sommerproben dividiert.

Die Abbildung 6.29 zeigt die Medianwerte der derart ermittelten Hg-Anreicherungsfaktoren für die Korngrößenfraktionen der Sedimente.

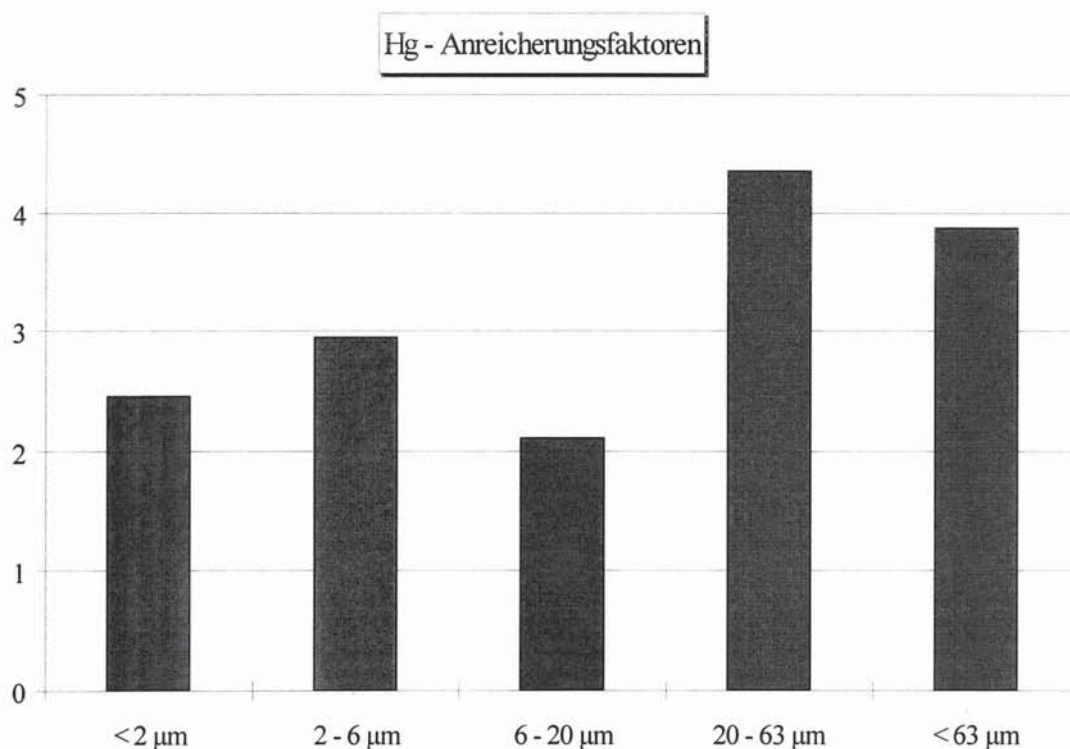


Abb. 6.29: Zur Anreicherung von Hg in den Sedimenten der beprobten Flüsse während des Winters (Trockenzeit): Medianwerte der Faktoren Konzentration in der "Winterprobe"/Konzentration in der "Sommerprobe".

Aus Abbildung 6.29 ist zu ersehen, daß im Durchschnitt die Gesamtquecksilbergehalte der Sedimente (Fraktion $< 63 \mu\text{m}$) im Winter ca. 4 mal höher als im Sommer sind. Die einzelnen Hg-Anreicherungs-faktoren von Winterproben gegenüber Sommerproben sind an den Goldwaschstellen (um den Faktor 100) am höchsten (vgl. Anhang II.3).

Auffallend ist es, daß eine relativ größere Hg- Anreicherung in der Grobsiltfraktion der Sedimente vorliegt (Abb. 6.29).

Die großen Schwankungen in den Gesamtquecksilberkonzentrationen der Sedimente in den verschiedenen Jahreszeiten sind auf mehrere Ursachen zurückzuführen.

Starkregenfälle vor allem zu Beginn der Regenzeit führen zu Flußbetterosionen. Zunehmende Strömungsgeschwindigkeiten führen zur Remobilisierung der Oberflächensedimente, die eine Abnahme der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Flußbetten zur Folge hat. Das durch den Goldabbau deponierte Quecksilber wird mit dem Schwebstoff transportiert. Die im Vergleich zu den Flußsedimenten viel höheren Gesamtquecksilberkonzentrationen der Suspensionsfracht (Abb. 6.27) sind ein Hinweis für die Hg-Remobilisierung der Oberflächensedimente während der Regenzeit.

Einen weiteren Hinweis darauf, daß Quecksilber aus den Oberflächensedimenten während der Regenzeit remobilisiert wird, gibt uns die Untersuchung von Sedimenten des Uferbereiches der Flüsse (vgl. Anhang II). Hier sind die Gesamtquecksilberkonzentrationen während des Sommers höher als im Winter, im Gegensatz zu den uferfern genommenen Sedimenten (Abb. 6.30).

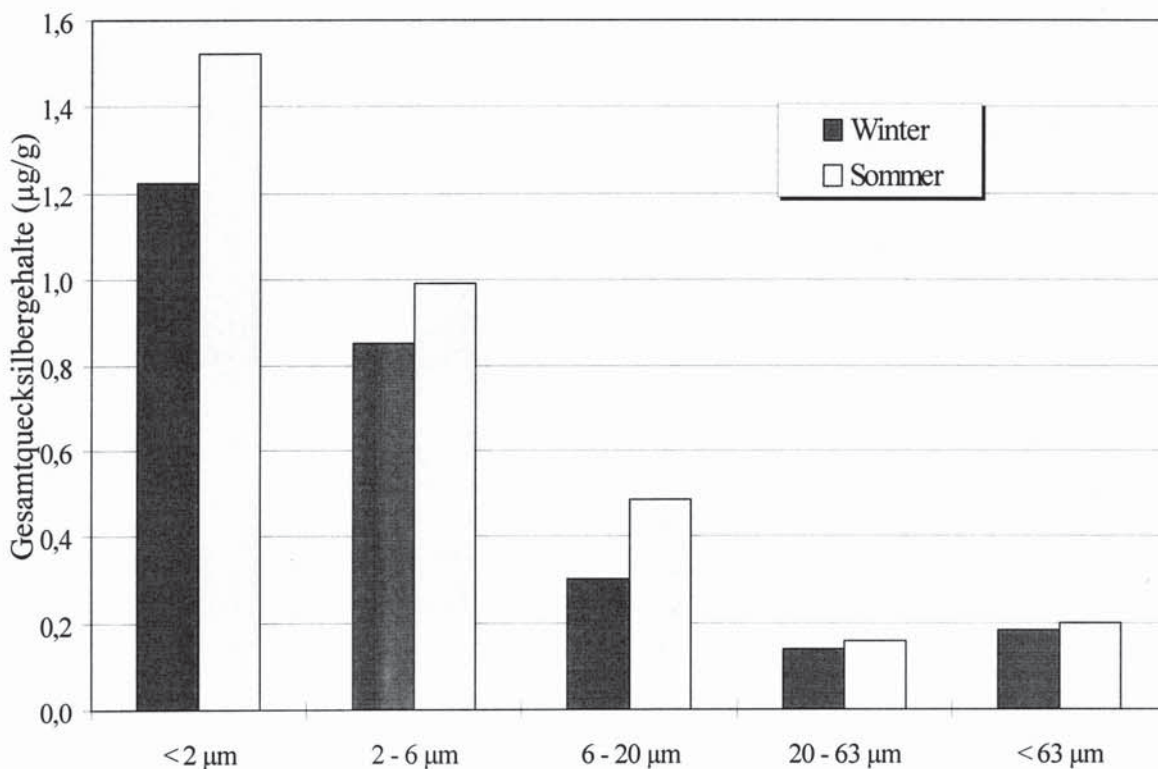


Abb. 6.30: Mittelwerte der Gesamtquecksilberkonzentrationen in den Korngrößenfraktionen der während des Winters ($n = 12$) und Sommers ($n = 20$) genommenen Sedimente der Uferbereiche der untersuchten Flüsse.

Während des Winters (Trockenzeit) ist der Wasserstand der Flüsse des Untersuchungsgebietes sehr niedrig. Die ufernahen Sedimente fallen trocken, und metallisches Quecksilber verflüchtigt sich aus den Sedimenten. Während der Regenzeit werden die mit Quecksilber kontaminierten uferfernen Sedimente durch die zunehmende Strömungsgeschwindigkeit remobilisiert und über die Suspensionsfracht und die erhöhten Wasserstände dieser Jahreszeit in den Ufer- und Überschwemmungsgebieten abgelagert. Das führt zu einem Anstieg der Gesamtquecksilberkonzentration in den ufernahen Sedimenten.

In der Zeit der Starkregenfälle wurden erhöhte Quecksilbergehalte der Schwebstoffe mehrfach in verschiedenen Goldabbaugebieten in Brasilien beobachtet. LACERDA et al. (1995) haben bei der Untersuchung von mit Quecksilber belasteten Sedimenten von Goldabbaugebieten im Mato Grosso beobachtet, daß vor allem am Anfang der Regenzeit die Gewässer allmählich sauer (von pH 6,8 bis 5,1) und sauerstoffreicher (Eh-Werte von 280 bis 430 mV) werden. Gleichzeitig steigen die Quecksilberkonzentrationen im Schwebstoff von $< 0,02$ auf $0,6 \mu\text{g/l}$ an. RODRIGUES et al. (1991) fanden bei der Untersuchung des Baía Flusses in Südostbrasilien, daß während der Starkregenfälle die Quecksilberkonzentration im Schwebstoff von $0,9$ auf $12 \mu\text{g/l}$ anstieg.

Die Gesamtquecksilberkonzentrationen der Schwebstoffe der Flüsse des Untersuchungsgebietes sind während des Winters (Trockenzeit) weit höher als im Sommer (Regenzeit) (Abb. 6.28). Dies ist vor allem auf die Goldwaschaktivitäten zurückzuführen, die die Sedimente remobilisieren. In dieser Jahreszeit wird aber der mit Quecksilber stark belastete Schwebstoff wegen des niedrigeren Wasserstandes nicht in den Uferbereichen abgelagert, sondern flußabwärts transportiert.

Die viel höheren Gesamtquecksilbergehalte in Sedimenten und im Schwebstoff während des Winters sind auf den intensiven Goldabbau dieser Jahreszeit zurückzuführen. Dies trägt dazu bei, daß mehr Quecksilber in die Flußsysteme eingebracht wird. Obwohl die Goldabbauaktivität sich über das ganze Jahr erstreckt, sind viele Goldwäscher während der Regenperiode gezwungen, ihre Arbeit einzustellen, da der Wasserstand sehr stark ansteigt.

7 - Schlußfolgerungen und Ausblick

Es wurde gezeigt, daß die Flußsysteme im östlichen Teil des *Quadrilátero Ferrífero* (Einzugsgebiet des *Doce* Flusses) durch Goldabbauaktivitäten stark mit Quecksilber belastet sind.

Die Sedimente wiesen Gesamtquecksilberkonzentrationen bis zu 55 µg/g (Fraktion < 63 µm) auf. Dies entspricht dem 550-fachen des für die Sedimente dieses Gebietes ermittelten natürlichen Hintergrundwertes von ca. 0,1 µg/g (Kap. 6.4.1).

Die Korngrößenfraktionen der Sedimente weisen sehr unterschiedliche Quecksilberkonzentrationen auf (Tab. 5.10 und 5.11). So sind die höchsten Quecksilberkonzentrationen in den feineren Fraktionen der Sedimente zu finden. Für die Bindung und Komplexierung von Quecksilber ist zum einen die mineralogische Zusammensetzung der Feinfraktion der Sedimente verantwortlich. Diese besteht hauptsächlich aus Tonmineralen (vor allem Kaolinit), Eisen- und Manganoxiden, die eine große spezifische Oberfläche und Austauschkapazität besitzen (Tab. 6.14). Zum anderen spielt die Anreicherung von organisch gebundenem Kohlenstoff (Tab. 5.15 und 5.16) in den feineren Fraktionen eine wichtige Rolle. Signifikant positive Korrelationen zwischen Gesamtquecksilbergehalten und Gehalten an organisch gebundenem Kohlenstoff weisen vor allem die Tonfraktionen der Sedimente auf.

Die Korngrößenverteilungen der Sedimente der Flüsse des Untersuchungsgebietes weisen Medianwerte in der Sandfraktion auf, die feineren Fraktionen (Schluff und Ton) nehmen zwischen 5 und 35 Gew. % der Sedimente ein (vgl. Kap. 5.2). Diese mit Quecksilber hochbelasteten feineren Fraktionen sind Hauptbestandteile der Suspensionsfracht, die den Transport dieses Metalls flußabwärts bewerkstelligt.

Eine wichtige Rolle bei der Verteilung von Quecksilber in den untersuchten Flußsedimenten spielen Eisen- und Manganoxide. Die extrem hohen Gehalte an Eisen- und Manganoxiden in den Flußsedimenten (Tab. 5.5 und 5.7) sind auf die präkambrischen Ablagerungen von BIFs (*banded iron formations*) in der untersuchten Region zurückzuführen.

Die Untersuchungen an den durch magnetische Trennung separierten Eisenmineralen haben gezeigt, daß bis zu 70 Gew. % des Gesamtquecksilbers an diese Minerale gebunden sind. Die Gesamtquecksilberkonzentration der Eisenoxidfraktion steigt mit der Zunahme dieser Fraktion in den Gesamtsedimenten (vgl. Kap. 6.4.5).

Die Gehalte an Eisenoxiden nehmen in den gröberen Kornfraktionen der Sedimente noch zu, obwohl sie in allen Fraktionen der Sedimente stark vertreten sind (Tab. 5.5 und 5.7). So besitzen Eisenoxide das Hauptaufnahmevermögen für Quecksilber in den gröberen Fraktionen der Sedimente. In den feineren Kornfraktionen der Sedimente konkurrieren neben Eisen- und

Manganoxiden auch Tonminerale und organisch gebundener Kohlenstoff um die Bindung und/oder Komplexierung von Quecksilber.

Wie die speziellen Quecksilberuntersuchungen ergaben, besteht in den untersuchten Sedimenten ein hoher Prozentsatz (bis zu 98 Gew. %) des Gesamtquecksilbergehaltes aus metallischem Quecksilber (vgl. Kap. 5.5.3.1), vor allem in der Nähe von Goldwaschstellen (Abb. 6.18). Diese Erkenntnis ist für die Beurteilung der Mobilität von Quecksilber aus den Sedimenten in die Wassersäule von entscheidender Bedeutung. Metallisches Quecksilber ist in wäßriger Lösung nur gering löslich (SANEMASA 1975, WEST 1985), wodurch die Mobilität dieser Quecksilberspezies relativ begrenzt ist. Metallisches Quecksilber kann auch unter schwach oxidierenden Bedingungen vorliegen (Abb. 6.17). Das erklärt den hohen Prozentsatz an metallischem Quecksilber in der Nähe von *Garimpos* (Abb. 6.18). Schwach oxidierende Bedingungen sind an einigen Stellen der untersuchten Gewässerabschnitte vor allem während der Trockenzeit zu finden.

Die Analysenergebnisse (vgl. Kap. 5.5.3.1) weisen darauf hin, daß nicht das gesamte in die Sedimente gelangte metallische Quecksilber in seiner elementaren Form verbleibt. Entfernt von den *Garimpos* sind die Anteile des metallischen Quecksilbers an den Gesamtquecksilbergehalten der Sedimente nur gering (Abb. 6.18). Dies ist ein Hinweis dafür, daß das in das Wasser-Sediment-System eingebrachte elementare Quecksilber oxidiert wird und für weitere anorganische und/oder organische Umwandlungsprozesse zur Verfügung steht, wie z. B. die Adsorption an die Oberflächen von Mineralen oder die Komplexierung mit organischen Substanzen. So ist der Anteil des Gesamtquecksilbers, der an Eisenoxide gebunden ist, in der Nähe der *Garimpos* am geringsten (Abb. 6.22), weil metallisches Quecksilber die dominierende Spezies ist, die nicht oder nur geringfügig für Adsorption und/oder Komplexierung an Minerale zur Verfügung steht.

Untersuchungen während der Regen- und Trockenzeit ermöglichten die Beschreibung des jahreszeitlichen Verhaltens von Quecksilber in den untersuchten Sedimenten. So kommt es während der Regenzeit mit zunehmender Strömung durch Erosion zur Remobilisierung der mit Quecksilber stark belasteten feineren Fraktionen der Sedimente, die als Teil der Suspensionsfracht flußabwärts transportiert werden. Das ständige "Auswaschen" der Sedimente während der Regenzeit, die zunehmenden oxidierenden Bedingungen (vgl. Kap. 6.1) und das Sinken der pH-Werte der untersuchten Gewässer verursachen die niedrigeren Quecksilbergehalte der Sedimente während dieser Jahreszeit. Es werden die mit Quecksilber stark belasteten Schwebstoffe in den Überschwemmungsgebieten der Flüsse akkumuliert, was eine Erhöhung der Quecksilbergehalte in diesem Bereich während der Regenzeit zur Folge hat (vgl. Kap. 6.4.7).

Während der Trockenzeit fallen die ufernahen Sedimente trocken, so daß es zu Verlusten von Quecksilber durch Evaporation kommt. Dies führt zu niedrigeren Quecksilbergehalten der

Ufersedimente in dieser Jahreszeit. Die Flußbettsedimente weisen aber in den trockenen Monaten eine weitaus höhere Quecksilberbelastung im Vergleich zur Regenzeit auf (vgl. Kap. 6.4.7). Die Hauptgoldwaschaison im Untersuchungsgebiet liegt in der Trockenzeit. Hierbei werden die Sedimente des Flußbetts ständig durch die Goldabbauaktivitäten remobilisiert, so daß die Gesamtquecksilbergehalte der Schwebstoffe ansteigen.

Die stark mit Quecksilber belasteten Schwebstoffe der untersuchten Gewässer sind ein deutlicher Hinweis darauf, daß ein Teil des in die Flüsse eingebrachten Quecksilbers über die Suspensionsfracht in die durch den Goldabbau nicht direkt betroffenen Gewässerabschnitte getragen wird.

Die hohen Temperaturen und die Bioproduktion in den wechselfeuchten Tropen können die Methylierung von Quecksilber fördern (vgl. Kap. 2). Bei Untersuchungen an durch Goldabbau mit Quecksilber belasteten Sedimenten des *Madeira* Flusses (Einzugsgebiet des *Amazonas*) fanden LADEIRA et al. (1995) Methylierungsraten von 10^{-5} bis $10^{-2} \text{ \% g}^{-1}\text{h}^{-1}$. Dieselben Autoren fanden heraus, daß zwischen 90 und 98 % des Gesamtquecksilbers in Fischen dieser Gewässer als Methylquecksilber vorliegt. Methylierung von Quecksilber wird von reduzierenden bzw. schwach oxidierenden Bedingungen begünstigt (u. a. COMPEAU & BARTHA 1985, GILMOUR & HENRY 1991), die punktuell in den untersuchten Gewässern während der Trockenzeit zu finden sind.

Die untersuchten Gewässer werden als Trinkwasserreservoir und Fischgewässer genutzt. Durch die quecksilberhaltigen Schwebstoffe der Oberflächengewässer ist eine chronische Quecksilbervergiftung der Bevölkerung auch weit entfernt von den *Garimpos* nicht auszuschließen.

Untersuchungen an Anwohnern des *Tapajós* Flusses (*Amazonas* Einzugsgebiet), in dem seit Jahren intensiv Gold abgebaut wird, haben gezeigt, daß die Quecksilberkonzentrationen in Blut-, Urin- und Haarproben die von der Weltgesundheitsorganisation WHO (1991) vorgegebenen Grenzwerte um ein Mehrfaches überschreiten. Das betrifft nicht nur die *Garimpeiros*, sondern auch die entlang des Flusses lebende Bevölkerung (BRANCHES et al. 1992, LACERDA et al. 1995).

Mögliche Ansätze zur Verringerung der Quecksilberbelastung in den untersuchten Gewässern sind u.a. die Benutzung von *Retorten*, die die Röstung des Gold-Quecksilber-Amalgams in einem nahezu geschlossenen System ermöglichen.

8 - Literatur

- AARONSON, T. (1971): In: MERIAN, E. (Hrsg.) (1991) *Metalle in der Umwelt*. II. 18, 511-539. Weinheim (Verlag Chemie Weinheim).
- ADAM, K., JÖNCK, P., GATTNER, H. & ZIRNGIEBL, E. (1980): Quecksilber. In: Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, 4th Ed., Vol. 19, 643-671. Weinheim-Beach-Basel (Verlag Chemie Weinheim).
- ADRIANO, D. C. (1986): *Trace elements in the terrestrial environment*, 533 S. New York (Springer Verlag)
- ALLARD, B. & ARSENIE, I. (1991): Abiotic reduction of mercury by humic substances in aquatic systems, an important process for the mercury cycle. *Water Air Soil Poll.* 56, 457-464.
- ALLMANN, R. (1994): Röntgen-Pulverdiffraktometrie. *Clausthaler Tektonische Hefte* 29, 228 S. Kohl (Verlag Sven von Loga).
- ALMEIDA, F. F. M. (1976): Estruturas do Precambriano brasileiro. *An. 29. Congr. Bras. Geol.* Resumo dos Trabalhos, 201-202, Ouro Preto.
- ALMEIDA, F. F. M. & HASUI, Y. (1984): *O Precambriano do Brasil*. 378 S., São Paulo (Ed. Edgar Blücher).
- ANDERSON, A. (1979). Mercury in soils. In: NRIAGU, J. O. (ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, 79-112. Amsterdam (Elsevier North Holland).
- ANDERSSON, I., PARKMAN, H. & JERNELÖV, A. (1990): The Role of Sediments as Sink or Source for Environmental Contaminants - a Case Study of Mercury and Chlorinated Organic Compounds. *Limnologica* 20, 347-359.
- ANDRADE, J. C., BUENO, M. M. S., SOARES, P. V. & CHOUDHURI, A. (1988): The fate of mercury released from prospecting areas (Garimpos) near Guarinus and Pilar, Goiás (Brazil). *An. Acad. Brasil. Ciênc.* 60, 293-303.
- ANDREN, A. W. & NRIAGU, J. (1979): The Global cycle of mercury. In: NRIAGU, J.O. (ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, 1-22. Amsterdam (Elsevier North Holland).
- ARREHNIUS, E. (1967): *Oikos Suppl.* 9, 32.
- AYLWARD, G. H. (1986): *Datensammlung Chemie in SI - Einheiten*, 136-137. Weinheim (Physik-Verlag VCH).
- BAKER, M. D., INNIS, W. E., MAYFIELD, C. I., WANG, P. T. S. & CHAU, Y. K. (1983): Effect of pH on the methylation of mercury and arsenic by sediment microorganisms. *Environ. Technol. Lett.* 4, 89-100.
- BARBOSA, G. V. & RODRIGUES, D. M. S. (1965): O Quadrilátero Ferrífero e seus problemas geomorfológicos. *Boletim Mineiro de Geografia* 10 (11), 86 S. Belo Horizonte, Minas Gerais.
- BARTLETT, P. D. & CRAIG, P. J. (1981): Total mercury and methyl mercury levels in British estuarine sediments - II. *Water Res.* 15, 37-47.

- BARTLETT, P. D., CRAIG, P. J. & MORTON, S. F. (1978): Total and methyl mercury levels in British estuarine and marine sediments. *Sci. Total Environ.* 10, 245-251.
- BENES, P. & HAVLIK, B. (1979): Speciation of mercury in natural waters. In: NRIAGU, J. O. (ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, 176-202. Amsterdam (Elsevier North Holland).
- BEIJER, K. & JERNELÖV, A. (1979): Methylation of mercury in aquatic environments. In: NRIAGU, J. O. (ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, 203-210. Amsterdam (Elsevier North Holland).
- BERGLUND, F. F. & BERLIN, M. (1969): In: MERIAN, E. (Hrsg.) (1991) *Metalle in der Umwelt*. II. 18, 511-539. Weinheim (Verlag Chemie Weinheim).
- BERMAN, M. & BARTHA, R. (1986 b): Control of methylation process in a mercury-polluted aquatic sediment. *Environ. Poll. (series B)* 11, 41-53.
- BISOONI, J. J. & LAWRENCE, A. W. (1975): Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments. *J. of Water Poll. Control Fed.* 47, 135-152.
- BJÖRNBERG, A. L., HAKANSON, L. & LUNDBERG, K. (1988): A theory on the mechanisms regulating the bioavailability of mercury in natural waters. *Environ. Poll.* 49, 53-61.
- BLOOM, N. S. & CRECELIUS, E. A. (1983): Determination of Mercury in Seawater at Subnanogram per Liter levels. *Mar. Chem.* 14, 49.
- BOCK, H. (1972): *Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie*, 232 S. Weinheim (Verlag Chemie).
- BOURGH, A. C. M. & SCHINDLER, P. W. (1985): Control of trace metals in natural aquatic systems by the adsorptive properties of organic matter. In: LEKKAS, T. D. (ed.). *Int. Conf. Heavy Metals in the environment* 1, 97-99. Athen.
- BOWEN, H. J. M. (1979): *Environmental Chemistry of the Elements*, 333 S. London-New York-Toronto (Academic).
- BRABO, E. S., COSTA, M. Q., RAMOS, J. F. F. (1991): Avaliação preliminar da contaminação por mercúrio nos rios Crepari e Marupe. *III Simpos. Geol. Amazônia* 1, 331-336.
- BRANCHES, F. J. P., MALM, O., BASTOS, W. R. & PFEIFFER, W. C. (1992): Clinical findings, its relation with air mercury concentrations and urinary Hg levels among gold shop workers, Amazon, Brazil. *Abst. 4th. Ann. Meet. Intern. Soc. Environm. Epidemiol.*, Mexico.
- BRULAND, K. W. (1983): Trace Elements in Seawater. *Chem. Oceanogr.* 8, 196-197.
- BUSHER, D. P. (1992): Mercury in River Systems from Garimpeiro Activities in the Vicinity of Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. Msc. Univ. Colorado T-4305. 140 S., Golden, Colorado.
- CELA, R., LORENZO, R. A., BOTANA, A., VALINO, M., CASAIS, C., GARCIA, M. S., MEJUTO, M. C. & BOLLAIN, M. H. (1992): Mercury speciation in raw sediments of the Pontevedra Estuary (Galicia-Spain). *Environ. Technol.* 13, 11-22.
- CEM (1991): Microwave Sample Preparation Note. Microwave Sample Preparation System Model MDS-2100 - Operation manual. App. Note, 5-15. Matthews, North Caroline.

- BARTLETT, P. D., CRAIG, P. J. & MORTON, S. F. (1978): Total and methyl mercury levels in British estuarine and marine sediments. *Sci. Total Environ.* 10, 245-251.
- BENES, P. & HAVLIK, B. (1979): Speciation of mercury in natural waters. In: NRIAGU, J. O. (ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, 176-202. Amsterdam (Elsevier North Holland).
- BEIJER, K. & JERNELÖV, A. (1979): Methylation of mercury in aquatic environments. In: NRIAGU, J. O. (ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, 203-210. Amsterdam (Elsevier North Holland).
- BERGLUND, F. F. & BERLIN, M. (1969): In: MERIAN, E. (Hrsg.) (1991) *Metalle in der Umwelt*. II. 18, 511-539. Weinheim (Verlag Chemie Weinheim).
- BERMAN, M. & BARTHA, R. (1986 b): Control of methylation process in a mercury-polluted aquatic sediment. *Environ. Poll.* (series B) 11, 41-53.
- BISOONI, J. J. & LAWRENCE, A. W. (1975): Kinetics of mercury methylation in aerobic and anaerobic aquatic environments. *J. of Water Poll. Control Fed.* 47, 135-152.
- BJÖRNBERG, A. L., HAKANSON, L. & LUNDBERG, K. (1988): A theory on the mechanisms regulating the bioavailability of mercury in natural waters. *Environ. Poll.* 49, 53-61.
- BLOOM, N. S. & CRECELIUS, E. A. (1983): Determination of Mercury in Seawater at Subnanogram per Liter levels. *Mar. Chem.* 14, 49.
- BOCK, H. (1972): *Aufschlußmethoden der anorganischen und organischen Chemie*, 232 S. Weinheim (Verlag Chemie).
- BOURGH, A. C. M. & SCHINDLER, P. W. (1985): Control of trace metals in natural aquatic systems by the adsorptive properties of organic matter. In: LEKKAS, T. D. (ed.). *Int. Conf. Heavy Metals in the environment* 1, 97-99. Athen.
- BOWEN, H. J. M. (1979): *Environmental Chemistry of the Elements*, 333 S. London-New York-Toronto (Academic).
- BRABO, E. S., COSTA, M. Q., RAMOS, J. F. F. (1991): Avaliação preliminar da contaminação por mercúrio nos rios Crepari e Marupe. *III Simpos. Geol. Amazônia* 1, 331-336.
- BRANCHES, F. J. P., MALM, O., BASTOS, W. R. & PFEIFFER, W. C. (1992): Clinical findings, its relation with air mercury concentrations and urinary Hg levels among gold shop workers, Amazon, Brazil. *Abst. 4th. Ann. Meet. Intern. Soc. Environm. Epidemiol.*, Mexico.
- BRULAND, K. W. (1983): Trace Elements in Seawater. *Chem. Oceanogr.* 8, 196-197.
- BUSHER, D. P. (1992): Mercury in River Systems from Garimpeiro Activities in the Vicinity of Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. Msc. Univ. Colorado T-4305. 140 S., Golden, Colorado.
- CELA, R., LORENZO, R. A., BOTANA, A., VALINO, M., CASAIS, C., GARCIA, M. S., MEJUTO, M. C. & BOLLAIN, M. H. (1992): Mercury speciation in raw sediments of the Pontevedra Estuary (Galicia-Spain). *Environ. Technol.* 13, 11-22.
- CEM (1991): Microwave Sample Preparation Note. Microwave Sample Preparation System Model MDS-2100 - Operation manual. App. Note, 5-15. Matthews, North Caroline.

- CHAMLEY, H. (1989): Clay sedimentology, 623 S. Berlin-New York-Heidelberg-Tokio (Springer Verlag).
- CIMELCO (1991): Proyecto Binacional Puyango-Tumbes. Consorcio Cimelco Construtores, Tumbes, Peru.
- CLARKSON, T. W. (1972): In: MERIAN, E. (Hrsg.) (1991) Metalle in der Umwelt. II. 18, 511-539. Weinheim (Verlag Chemie Weinheim).
- CLARKSON, T. W. (1978): Mercury Criteria Document. U. S. Environmental Protection Agency.
- COMPEAU, G. C. & BARTHA, R. (1985): Sulfate reducer bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Appl. Environm. Microbiol.* 50, 498-452.
- CORDANI, U. G., KAWASHITA, K., MÜLLER, G., QUADE, H., REIMER, V. & ROESER, H. P. (1980): Interpretação tectônica e petrológica de dados geocronológicos do embasamento do bordo sudeste do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *An. Acad. Bras. Ciênc.* 52 (4), 785-799, Rio de Janeiro.
- CRAIG, P. J. & MORETON, P. A. (1985): Total mercury, methyl mercury and sulphide in River Carron sediments. *Marine Poll. Bull.* 14, 408- 411.
- CRAIG, P. J. & MORTON, S. F. (1976): Mercury in mersey estuary sediments, and the analytical procedure for total mercury. *Nature* 261, 13.
- CRANSTON, R. E. & BUCKLEY, D. E. (1972): Mercury pathway in a river and estuary. *Environ. Sci. and Technol.* 6, 274-278.
- DIN 18123 - Deutsche Norm (1983): Bestimmung der Korngrößenverteilung.
- DIN 38406 (E12) - Deutsche Norm (1991): Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Bestimmung von Quecksilber mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).
- 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. Total Environ.* 29, 243-260.
- DORR II, J. V. D. (1964): Supergene iron ores of Minas Gerais, Brazil. *Econ. Geol.* 59 (7), 1203-1240.
- DORR II, J. V. D. (1969): Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 611-A, 110 S.
- DORR II, J. V. D., GAIR, J. E., POMMERE, J. B. & RYNEARSON, G. A. (1957): Divisão da estratigrafia precambriana do Quadrilátero Ferrífero. *Bol. DNPM*, 81, 31 S., Rio de Janeiro.
- EICHLER, J. (1968): Geologie und Entstehung der itabiritischen Reicherze im Eisernen Viereck von Minas Gerais, Brasilien. Habilitationsschrift TU Clausthal, 192 S., Clausthal.
- EICHLER, J. (1976): Origin of the precambrian banded iron formations. In: WOLF, K. H. (ed.), *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits II* (7), 157-202. Amsterdam (Elsevier).
- EPA (U. S. Environmental Protection Agency) (1979): Assessment of Mercury. Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, Ohio.

- FAGERSTRÖM, T. & JERNELÖV, A. (1972): Some aspects of the quantitative ecology of mercury. *Water Res.* 6, 1193-1202.
- FANG, S. C. (1978): Sorption and transformation of mercury vapour by dry soil. *Environ. Sci. Technol.* 12, 285-288.
- FARRAH, H. & PICKERING, W. F. (1978): The sorption of mercury species by clay minerals. *Water, Air and Soil Poll.* 9, 23-31.
- FERNANDES, R. S., GUIMARÃES, A. F., BIDONE, E. D. (1990a): Monitoramento do mercúrio na área do Projeto Carajás. *Saneamento Ambiental* 6, 34-41.
- FERNANDES, R. S., GUIMARÃES, A. F., BIDONE, E. D. (1990b): Monitoramento do mercúrio na área do Projeto Carajás. *Bios* 2, 37-44.
- FERRARA, R., MASERTI, B. E. & ZANABONI, C. (1989): Mercury levels in total suspended matter and in plankton of the Mediterranean Basin. *The Sci. of the Total Environm.* 84, 129-134.
- FERREIRA, R. C. & APPEL, L. E. (1990): Fontes e usos de Mercúrio. *Estudos e Documentos* 13, 27 S. Relatório CNPq/CETEM, Rio de Janeiro.
- FERREIRA, R. C. & APPEL, L. E. (1991): Fontes e usos de Mercúrio no Brasil. Proc. I. Intern. Symp. Environmental Studies of Tropical Rain Forests, Brazil.
- FITZGERALD, W. F. (1979): Distribution of Mercury in Natural Waters. In: NRIAGU, J.O. (ed.), *The biogeochemistry of mercury in the environment*, 161-173. Amsterdam (Elsevier North Holland).
- FITZGERALD, W. F., GILL, G. A. & KIM, J. P. (1984): An equatorial Pacific Ocean source of atmospheric mercury. *Science* 224, 597-599.
- FÖRSTNER, U. (1989): Contaminated sediments. Lecture Notes in Earth Sciences 21, 157 S. Berlin-Heidelberg-New York-Tokio (Springer Verlag).
- FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung, 225 S., Berlin-Heidelberg-New York (Springer Verlag).
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. (1983): Metal pollution in the aquatic environment, 486 S., Berlin-Heidelberg-New York-Tokio (Springer Verlag).
- FORBES, E. A., POSNER, A. M. & QUIRK, J. P. (1974): The Specific Adsorption of Inorganic Hg (II) Species and Co (III) Complex Ions on Goethite. *Journal of Colloid and Interface Sci.* 49 (3), 403-409.
- GAUDETTE, H. E., FLIGHT, W. R., TONER, L. & FOLGER, D. W. (1974): An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. of Sediment. Petrol.* 44 (1), 249-253.
- GIBBS, R. J. (1977): Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geol. Soc. Am. Bull.* 88, 829-843.
- GILMOUR, C. C. & HENRY, E. A. (1991): Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environ. Poll.* 71, 131-169.

- GLÖCKNER, K. H. (1981): Lithostratigraphie, Sedimentologie, Tektonik und Metamorphose der proterozoischen Itacolomi-Serie bei Ouro Preto, Minas Gerais, Brasilien. Diss. Tech. Uni. Clausthal H. 10, 221 S., Clausthal.
- GOLDWATER, L. J. (1971): Mercury in the environment. *Scientific American* 224 (5), 15-21.
- GONZAGA DE CAMPOS, L. F. (1943): Geologia da zona ferrífera do centro de Minas Gerais. *Mineração e Metalurgia VII* (40), 187-193.
- GRANT, T. (1971): In: MERIAN, E. (Hrsg.) (1991), Metalle in der Umwelt. II. 18, 511-539 (Verlag Chemie Weinheim).
- GREENWOOD, M. R. & VON BURG, R. (1984): Quecksilber. In: MERIAN, E. (Hrsg.) (1991), Metalle in der Umwelt. II. 18, 511-539 (Verlag Chemie Weinheim).
- GREENWOOD, M. R. & VON BURG, R. (1991): Mercury. In: MERIAN, E. (Hrsg.), Metals and Their Compounds in the Environment. II. 20, 1045-1088 (Verlag Chemie Weinheim).
- GREIFFO, W. (1985): Geochemie, Mineralogie und Petrologie der Präkambrischen Eisenerze des Eisernen Vierecks, Minas Gerais, Brasilien. Diss. Tech. Uni. Clausthal, 220 S., Clausthal.
- GUIMARÃES, D. (1931): Contribuição à geologia do estado de Minas Gerais. DNPM, Serv. Geol. Min., Bol. 55, 36 S., Rio de Janeiro.
- HAKANSON, L. (1984): Aquatic contamination and ecological risk. *Water Res.* 18 (9), 1107-1118.
- HAKANSON, L. (1990): Environmental hazard analysis - contamination of nutrients, mercury and cesium-137 in natural waters. *Limnol.* 20, 339-346.
- HAMAL, P. S., RUDD, J. W. M., FURUTANI, A. & XUN, L. (1985): The effect of pH on methyl mercury production and decomposition in lake sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 42, 685-692.
- HAMMOND, A. L. (1971): *Science* 171, 788-789.
- HATCH, W. R. & OTTO, W. L. (1968): Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.* 40, 2085-2087.
- HART, J. S. (1972): Overview and synopsis of programme. In Distribution and transport of persistent chemicals in flowing water ecosystems. Univ. of Ottawa-National Research Council of Canada. Interim Report I.
- HEINRICHS, H. & HERRMANN, A. G. (1990): Praktikum der analytischen Geochemie, 669 S. Berlin (Springer).
- HELLMANN, H. (1983): Korngrößenverteilung und organische Spurenstoffe in Gewässersedimenten und Böden. *Z. Anal. Chem.* 316, 286-289.
- HEM, J. D. (1970): Chemical behavior of mercury in aqueous media. *U.S. Survey Prof. Paper* 713, 19-24.
- HERZ, N. (1970): Gneissic and Igneous Rocks of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *U.S. Survey Prof. Paper* 641-B, 58 S.

- HERZ, N. (1978): Metamorphic rocks of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *U.S. Survey Prof. Paper* 641-C, 81 S.
- HOGG, T. J., STEWART, J. W. B. & BETTANY, J. R. (1978): Influence of the chemical form of mercury on its adsorption and ability to leach through soils. *J. Environ. Quality* 7, 440-444.
- HULPKE, H., HARTKAMP, H. & TÖLG, G. (Hrsg.) (1988): Umweltanalytik - Eine allgemeine Einführung, 364 S. Stuttgart, New York (Georg Thieme Verlag).
- INOUE, Y. & MUNEMORI, M. (1979): Coprecipitation of mercury (II) with iron (III) hydroxide. *Environ. Sci. and Technol.* 13, 443-445.
- ISKANDAR, I. K., SYERS, J. K., JACOBS, L. W., KEENEY, D. R. & GILMOUR, J. T. (1972): Determination of total mercury in sediments and soils. *Analyst* 97, 388-393.
- IVERFELDT, A. (1988): Mercury in the Norwegian Fjord Framvaren. *Mar. Chem.* 23, 441-456.
- JACKSON, T. A. (1988): The mercury problem in recently formed reservoirs of northern Manitoba (Canada): effects of impoundment and other factors on the production of methylmercury by microorganisms in sediments. *Can. J. Fish. Sci.* 45, 97-121.
- JACKSON, T. A., KIPPURUT, G., HESSLEIN, R. & SCHINDLER, D. W. (1980): Experimental study of trace metal chemistry in soft water lakes at different pH levels. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37, 387-402.
- JACOBS, S. R. & KEENEY, R. (1974): Methylmercury formation in mercury-treated river sediments in situ equilibrium. *J. Environ. Quality* 3, 121-126.
- JENSEN, S. R. & JERNELÖV, A. (1969): Biological methylation of mercury in aquatic organisms. *Nature* 223, 753-754.
- JERNELÖV, A. (1969): Conversion of mercury compounds. In: MILLER, M. W. & BERG, G. G. Chemical fallout. Current on persistent pesticides, 68-74. Illinois (Charles C. Thomas Publisher).
- JERNELÖV, A. (1972): The changing chemistry of the oceans. In: DYRSSEN, D. & JAGNER, D. (eds.). New York (Wiley).
- JERNELÖV, A., LANDNER, L. & LARSSON, T. (1975): Swedish perspectives on mercury pollution. *J. Water Poll. Contr. Fed.* 47, 810-822.
- JOHANSSON, K. (1985): Mercury in sediments in Swedish forest lakes. *Verh. Int. Verein. Limnol.* 22, 2359-2363.
- JONASSON, I. R. & BOYLE, R. W. (1972): Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment. *Canadian Mining and Metallurgical Bull.*, 1-8.
- KERNDORFF, H., SCHÄFER, A. & TOBSCHALL, H. J. (1979): Experimente zur Aufnahme von Hg^{2+} - Ionen durch rezenten Nordseeschlick. *Senckenbergiana marit.* 11, 1-22.
- KESSLER, W. & MÜLLER, G. (1988): Minor and Trace-element Data of Iron Oxides from Iron formations of the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil. *Mineral. and Petrol.* 39, 245-250.
- KING, L. C. (1956): A Geomorfologia do Brasil Oriental. *Rev. Bras. Geogr.* Ano 18, 2, 147-265.

- KINNIBURGH, D. G. & JACKSON, M. L. (1978): Adsorption on Mercury (II) by Iron Hydrous Oxide Gel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 45-47.
- KRITSOTAKIS, K., RUBISCHUNG, P. & TOBSCHALL, H. J. (1979): Inversvoltammetrische Untersuchungen zur Speciation des Quecksilbers im Flußwasser. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 296, 358-364.
- KRUMM, H. (1984): Anchimetamorphose im Anis und Ladin (Trias) der Nördlichen Kalkalpen zwischen Arlberg und Kaisergebirge - ihre Verbreitung und deren baugeschichtliche Bedeutung. *Geologische Rundschau* 73 (1), 223-257.
- KUDO, A., MILLER, D. R., TOWNSED, D. R. (1977): Mercury transport interacting with bed sediment movements. *Prog. Wat. Tech.* 9, 923-935.
- KUDO, A., NAGASE, H. & OSE, Y. (1982): Proportion of Methylmercury to the total amount of mercury in river waters in Canada and Japan. *Water Res.* 16, 1011-1015.
- LACERDA, L. D., MALM, O., GUIMARÃES, J. R. D., SALOMONS, W. & WILKEN, R. D. (1995): Mercury and the New Gold Rush in the South. In: SALOMONS, W. & STIGLIANI, W. M. (eds.). *Biogeodynamics of Pollutants in Soil and Sediments*, 213-245. Berlin-Heidelberg (Springer Verlag).
- LACERDA, L. D., MARINS, R. V., SOUZA, C. M. M., RODRIGUES, S., PFEIFFER, W. C. & BASTOS, W. R. (1991a): Mercury dispersal in water, sediments and aquatic biota of a gold mining tailings drainage in Poconé, Brazil. *Water, Air and Soil Poll.* 55, 283-294.
- LACERDA, L. D., PFEIFFER, W. C., SILVEIRA, E. G., BASTOS, W. R. & SOUZA, C. M. M. (1987): Contaminação por mercúrio na Amazônia: Análise preliminar do Rio Madeira. *An. I Congr. Bras. Geoquím.* 2, 295-299.
- LACERDA, L. D. & SALOMONS, W. (1991): Mercury in the Amazon: a chemical time bomb? 61 S. Duth Ministry of Housing, Physical Planning and the environment, Haren.
- LADEIRA, E. A. (1980): Metallogenesis of gold at the Morro Velho Mine and in the Nova Lima District, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Ph.D. Thesis Univ. of Western Ontario, 272 S., Ontario.
- LAGALY, G. (1993): Reaktionen der Tonminerale. In: JASMUND, K. & LAGALY, G. (Hrsg.) *Tonminerale und Tone*, 89-167. Darmstadt (Steinkopff Verlag Darmstadt).
- LAGALY, G. & KÖSTER, H. M. (1993): Tone und Tonminerale. In: JASMUND, K. & LAGALY, G. (Hrsg.) *Tonminerale und Tone*, 1-32. Darmstadt (Steinkopff Verlag Darmstadt).
- LASKOWSKI, N., KOST, T., POMMERENKE, D., SCHÄFER, A. & TOBSCHALL, H. J. (1976): Abundance and distribution of some heavy metals in recent sediments of a highly polluted limnic-fluviatile ecosystem near Mainz, W. Germany. In: NRIAGU, J. O. (Ed.), *Environmental Biogeochemistry*, 163 - 171. (Ann Arbor Publishers).
- LASKOWSKI, N., POMMERENKE, D., KOST, T., SCHÄFER, A. & TOBSCHALL, H. J. (1975): Heavy metal and organic carbon content of recent sediments near Mainz. *Naturwissenschaften* 62, 136.

- LASKOWSKI, N., POMMERENKE, D., SCHÄFER, A. & TOBSCHALL, H. J. (1974): Hohe Quecksilbergehalte in Sedimenten des Ginsheimer Altrheines. *Naturwissenschaften* **61**, 681.
- LAMBE, T. W. & WHITMAN, R. V. (1969): Soil mechanics, 553 S. New York-London-Sydney-Toronto (Wiley).
- LANDA, E. R. (1978): *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1407.
- LANDNER, L. (1971): Biochemical model for the biological methylation of mercury suggested from methylation studies in vivo with *Neurospora crassa*. *Nature* **230**, 452-454.
- LANGLEY, D. G. (1973): Mercury methylation in a aquatic environment. *J. of Water Poll. Control Fed.* **45**, 44-51.
- LIA, J. & LI, C. (1982): Preliminary study of adsorption of mercury in the aquatic environment. *Huanjing Huaxue* **1**, 304-313 (*Chem. Abstr.* **98**, 8064).
- LINDBERG, S. E. & HARRISS, R. C. (1974): Mercury-organic matter associations in estuarine sediments and interstitial water. *Environ. Sci. & Technol.* **8** (5), 459-462.
- LINDQUIST, O. & RHODE, H. (1985): Atmospheric mercury, a review. *Tellus* **37B**, 136-159.
- LINDSTEDT, G. & SKARE, J. (1971): Microdetermination of mercury in biological samples. *Analyst.* **96**, 223-229.
- LOCKWOOD, R. A. & CHEN, K. Y. (1973): Adsorption of Hg (II) by hydrous manganese oxides. *Environ. Sci. & Technol.* **7**, 1028-1034.
- MAGOS, L. (1987): The absorption, distribution and excretion of Methyl Mercury. In: ECCLES, C. U. & ANNAU, Z. (eds.) The toxicity of Methyl Mercury, 255 S. Baltimore, London (The John Hopkins University Press).
- MALM, O. (1991): Estudo da contaminação ambiental e humana por Hg na região garimpeira de ouro do Rio Madeira, Amazônia. Ph.D. Thesis Instituto de Biofísica CCF°, URFJ, 113 S. Rio de Janeiro.
- MALM, O., PFEIFFER, W. C., SOUZA, C. M. M. & REUTHER, R. (1990): Mercury pollution due to gold mining in the Madeira River Basin, Brazil. *Ambio* **19**, 11-15.
- MALM, O., PFEIFFER, W. C., SOUZA, C. M. M. (1991): Main pathways of mercury in the Madeira river area, Rondonia, Brazil. In: Proc. 8th Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment 1, 515-518. Edinburgh.
- MANAHAN, S. E. (1984): Environmental chemistry, 4th edit., 103-105. Monterey, California (Brooks/Cole Publishing Company).
- MARTIN, J. M. & MEYBECK, M. (1979): Elemental mass balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.* **7**, 173-206.
- MARTINELLI, L. A., FERREIRA, J. R. & FORSBERG, B. R. (1988): Mercury contamination in the Amazon: a gold rush consequence. *Ambio* **17**, 252-254.
- MATILAINEN, T., VERTA, N., NIEMI, M. & UUSI-RAUVA, A. (1991): Specific rates of net methylmercury production in lake sediments. *Water, Air and Soil Poll.* **56**, 595-605.
- MCNAUGHTON, M. G. & JAMES, R. O. (1974): Adsorption of Aqueous Mercury II Complexes at the Oxide/Water Interface. *J. of Colloid and Interface Sci.* **47** (2), 431-440.

- MERIAN, E. (Hrsg.) (1991): Metals and Their Compounds in the Environment. II. 20, 1045-1088. Weinheim (Verlag Chemie Weinheim).
- MIERLE, G. & INGRAN, R. (1991): The role of humic substances in the mobilization of mercury from watersheds. *Water, Air and Soil Poll.* 56, 349-357.
- MILLER, J. C. & MILLER, J. N. (1988): Statistics for Analytical Chemistry, 227 S. Chinchester (John Willey & Sons).
- MITRA, S. (1986): Mercury in the Ecosystem. 289 S., Aedermannsdorf, Switzerland (Trans. Tech. Publications).
- MOORE, J. W. & RAMAMOORTHY, S. (1984): Heavy Metals in Natural Waters - Applied Monitoring and Impact Assessment, 270 S. New York-Berlin-Heidelberg-Tokyo (Springer Verlag).
- MÜLLER, G. (1964): Methode der Sediment-Untersuchung. In: ENGELHARDT, W., FÜCHTBAUER, H. & MÜLLER, G. (Hrsg.), 303 S. Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- MÜLLER, G. (1979): Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins - Veränderungen seit 1971. *Umschau* 79 (24), 778-783.
- MÜLLER, G. (1993): Long distance mercury transport in Rio Tapajós, Pará, Brazil. *Proc. Intern. Symp. Perspectives for Environm. Geochemistry in Tropical Countries*, 363-364. U.F. Fluminense, Niteroi, Brazil.
- MÜLLER, G., SCHUSTER, A. & HOEFS, J. (1982): Oxygen isotope variations in polymetamorphic iron ores from Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Rev. Bras. de Geoc.* 12 (1-3), 348-355.
- NAGASE, H., OSE, Y., SATO, T. & ISHIKAWA, T. (1982): Methylation of mercury by humic substances in an aquatic environment. *Sci. of the Total Environ.* 24, 133-142.
- NELSON, W. O. & CAMPBELL, P. G. C. (1991): The effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb and Hg in freshwater environments: a literatur review. *Environ. Poll.* 71, 91-130.
- NEY, P. (1986): Gesteinsaufbereitung im Labor, 157 S. Stuttgart (Enke).
- NRCC - National Research Council Canada (1979): Effects of mercury in the Canadian environment. NRCC, no. 16739. Ottawa, Ontario, Canada.
- NRIAGU, J. O. (1990): Global metal pollution. *Environm.* 32 (7), 6-33.
- NRIAGU, J. O. (1993): Mercury pollution from silver mining in colonial South America. *Proc. Intern. Symp. Perspectives for Environm. Geochemistry in Tropical Countries*, 365-368. U.F. Fluminense, Niteroi, Brazil.
- NRIAGU, J. O. & PACYNA, J. M. (1988): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134-139.
- ODA, C. E. & INGLE, J. D. (1991): Speciation of mercury by Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry with selective reduction. *Anal. Chem.* 53, 2305-2309.

- OECHSLE, D. (1982): Untersuchungen zur Mobilität von Quecksilber-Spezies in Hochmooren und Möglichkeiten zu ihrer analytischen Trennung und Bestimmung. Diss. Univ. Stuttgart, 163 S., Stuttgart.
- OEHMICHEN, U., STOBBER, M., SCHWEISFURTH, R. & TOBSCHALL, H. J. (1984): Modelluntersuchungen zur mikrobiellen Alkylierung von Quecksilber in natürlichen Systemen. *Proc. Intern. Symp. on Recent Investigations in the Zone of Aeration*, 467-476. München.
- OLAFSSON, J. (1983): Mercury Concentrations in the North Atlantic in Relation to Cadmium, Aluminium und Oceanographic Parameters. In: WONG, L. S. et al. (Eds.), *Trace Metals in Sea Water*, 475-485. New York, London (Plenum Press).
- OLSON, B. H. & COOPER, R. C. (1974): In situ methylation of mercury in estuarine sediment. *Nature* 252, 682-683.
- PADBERG, S. (1990): Mercury determinations in samples from Tapajós (Itaituba). Unveröff. Manusk. 13 S., Inst. Angewandte Physikalische Chemie, Jülich.
- PADBERG, S. (1991): Quecksilber im terrestrischen Ökosystem. Diss. Univ. Tübingen, 170 S., Tübingen.
- PARKS, J. W. & HAMILTON, A. L. (1987): Accelerating recovery of the mercury - contaminated Wabigoon/English River system. *Hydrobiologica* 149, 159-188.
- PETRICK, F. R. (1993): Bildung und Akkumulation von Quecksilber in den vom Goldabbau kontaminierten Flußsedimenten des Rio Madeira, Rondônia, Brasilien, 112 S. Diss. Ludwig Maximilians Universität, München.
- PFEIFFER, W. C. & LACERDA, L. D. (1988): Mercury inputs into the Amazon region, Brazil. *Environ. Technol. Letters* 9, 325 - 330.
- PFEIFFER, W. C., LACERDA, L. D., MALM, O., SOUZA, C. M. M., SILVEIRA, E. G. & BASTOS, W. R. (1989b): Mercury concentrations in inland waters of Rondônia, Amazon, Brazil. *Sci. Tot. Environm.* 87/88, 233-240.
- PFEIFFER, W. C., MALM, O., SOUZA, C. M. M., BASTOS, W. R. & TORRES, J. P. (1989a): Mercury contamination in goldmining areas of Rio de Janeiro state, Brazil. *Proc. Inter. Conf. Heavy Metals Environ* 1, 222-225, Geneve.
- PHILIPS, G. R., MEDVICK, P. A., SKAAR, D. R. & KNIGHT, D. E. (1987): Factors affecting the mobilization, transport and bioavailability of mercury in reservoirs of the upper Missouri River basin. *Fish and Wildlife Technical Report* 10. U.S. Fish and Wildlife Service. Washington, DC.
- PIERCE, A. P., BOTBOL, J. M., LEARNED, R. E. (1970): Mercury Content of Rocks, Soil and Stream Sediments. *U.S. Survey Prof. Paper* 713, 14-16.
- PIRES, F. R. M. (1977): Geologia do distrito manganífero de Conselheiro Lafaiete. Tese de Dout. Univ. Fed. Rio de Janeiro, 257 S., Rio de Janeiro.
- PIRES, F. R. M. (1984): Greenstones as a part of the Minas Supergroup in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Rev. Bras. Geoc.* 13 (2), 106-112.

- RAHNER, S. (1987): Geochemische Untersuchungen an Eisenerzkonzentraten des Eisernen Vierecks in Brasilien und ihre statistische Auswertung. Diss. Tech. Uni. Clausthal, 206 S., Clausthal.
- RAMLAL, P. S., RUDD, J. W. M., FURUTANI, A. & XUN, L. (1985): The effect of pH on methyl mercury production and decomposition in lake sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 42, 685-692.
- RAMAMOORTHY, S. & KUSHNER, D. J. (1975): Heavy metal binding components of river water. *J. Fish. Res. Board Can.* 32, 1755-1766.
- RAMAMOORTHY, S. & RUST, B. R. (1975): Mercury sorption and desorption characteristics of some Ottawa River sediments. *Can. J. Earth Sci.* 13, 530-536.
- REIMERS, R. S. & KRENKELL, P. A. (1974): Kinetics of mercury adsorption and desorption in sediments. *J. Water Poll. Control Fed.* 46, 352-365.
- REIMERS, R. S., KRENKELL, P. A., EAGLE, M. & TRAGITT, G. (1974): Sorption phenomenon in the organics of bottom sediments. In: KRENKEL, P. A. (ed.) Heavy metals in the aquatic environment, 117-129. Ottawa.
- REKOLAINEN, S., VERTA, M. & LIEHU, A. (1986): The effect of airborne mercury contents in some finish forest lakes. *Publ. Water Res. Inst.* 65, 11-20, Finland.
- RESINGER, K., STOEPLER, M. & NÜRNBERG, H. W. (1981): On the biological methylation of Lead, Mercury and Arsenic in the Environment. In Proceedings International Conference on Heavy Metals in the Environment, 649-652, Amsterdam. (CEP Consultants Ltd., Edinburgh).
- REVIS, N. W., OSBORNE, T. R., HOLDSWORTH, G. & HADDEN, C. (1989): Distribution of mercury species in soil from a mercury-contaminated site. *Water, Air and Soil Poll.* 45, 105-113.
- REVIS, N. W., OSBORNE, T. R., HOLDSWORTH, G. & HADDEN, C. (1990): Mercury in soil: A method for assessing acceptable limits. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 19, 221-226.
- ROBERTSON, D. E., SCLAREW, D. S., OLSON, K. B., BLOOM, N. S., CRECELIUS, E. A. & APTS, C. W. (1987): Measurement of bioavailable mercury species in fresh water and sediments. Research Project. Final Report, Batelle Pacific Northwest Laboratories.
- RODRIGUES, B. A., LEUZI, E., LUCHESE, E. B. & RAUBER, T. (1991): Níveis de concentração de mercúrio nas águas dos Rios Paraná e Baía, Região de Porto Rico. *Acta Limnol. Bras.* (in Press).
- RUBISCHUNG, P. & TOBSCHALL, H. J. (1980): Identifizierung und Bestimmung einiger umweltrelevanter Organoquecksilberverbindungen in rezenten fluviatilen Sedimenten mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie. *Chem. Erde* 39, 239-275.
- SAAGER, R. (1984): Mercury. In: *Metallic Raw Materials Dictionary*, 99-102, Bank von Tobel, Zürich.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1984): Metals in the hydrocycle, 249 S., Berlin, Heidelberg, New York (Springer-Verlag).

- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1988): Chemistry and Biology of Solid Waste, 299 S., Berlin, Heidelberg, New York (Springer-Verlag).
- SANEMASA, I. (1975): In: SCHRÖDER, W. H., YARWOOD, G. & NIKI, H. (1991): Transformation processes involving mercury species in the atmosphere - Results from a literature survey. *Water, Air, and Soil Poll.* 56, 653-666.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde, 491 S. Stuttgart (Enke Verlag).
- SCHINDLER, D. W., HESSLEIN, R. H., WAGEMANN, R. W. & BROEKKER, W. S. (1980): Effects of acidification on mobilization of heavy metals and radionuclides from the sediments of a fresh water lake. *Can. J. Aquat. Sci.* 37, 373-377.
- SCHMIDT, D. (1992): Mercury in Baltic and North Sea Waters. *Water, Air and Soil Poll.* 62, 43-55.
- SCHNITZER, M. & KERNDORFF, H. (1981): Reactions of fulvic acid with metal ions. *Water, Air and Soil Poll.* 15, 97-108.
- SCHORSCHER, H. D. (1976): Polimetamorfismo do Pré-Cambriano na região de Itabira, Minas Gerais, Brasil. *An. 29. Cong. Bras. Geol.*, Resumo dos Trabalhos, 194-195, Ouro Preto.
- SCHORSCHER, H. D. (1978): Komatiitos na estrutura greenstone belt Série Rio das Velhas, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *An. 30. Cong. Bras. Geol.*, Bol. Esp. 1, 292-293, Recife.
- SCHUSTER, E. (1991): The Behavior of Mercury in the Soil with Special Emphasis on Complexation and Adsorption Processes - A Review of the Literature. *Water, Air, and Soil Poll.* 56, 667-680.
- SCOPE (1985): International SCOPE Metals Cycling Workshop. Scient. Comm. Problems Environm., 16 S., Toronto, Canada.
- SEMU, E., SINGH, B. R. & SELMER-OLSEN, A. R. (1985): Adsorption of mercury compounds by tropical soils. *Water, Air and Soil Poll.* 32, 1-10.
- SENARATNE, A. & DISSANAYAKE, C. B. (1989): The geochemistry of mercury in some coastal sediments from Sri Lanka. *Chem. Geology* 75, 183-190.
- SHRESTHA, K. P. & QUILARQUE, X. R. (1989): A preliminary study of mercury contamination in the surface soil and river sediment of the Roscio district, Bolivar state, Venezuela. *Sci. Tot. Environm.* 79, 233-239.
- SIMONSEN, R. C. (1962): História Econômica do Brasil. 334 S., São Paulo (Companhia Editora Nacional).
- SPANGLER, W. J., SPIGARELLI, J. L., ROSE, J. M., FLIPPIN, R. S. & MILLER, H. H. (1973): Degradation of methylmercury by bacteria isolated from environmental samples. *Appl. Microbiol.* 25, 488-493.
- SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS (1989): Dokumentation zum Analysensystem Spectroflame - ICP - Handbuch Teil 1. Version 2.0/8/88, 96 S. Kleve.

- STEWART, J. & BETTANY, J. R. (1982): Mercury. In: PAGE, A. L., MILLER, R. H. & KEENEY, D. R. (eds.), 367-384. Madison, Wisconsin USA (American Society of Agronomy, Inc.).
- STOEPPLE, M. (1983): Atomic absorption spectrometry - a valuable tool for trace and ultratrace determinations of metals and metalloids in biological materials. *Spectrochim. Acta* **38B**, 1559-1568.
- THANABALASINGAM, P. & PICKERING, W. F. (1985): The sorption of mercury (II) by humic acids. *Environ. Poll. (Series B)* **9**, 267-279.
- THOMAS, R. L. (1972 a): The distribution of mercury in the sediments of Lake Ontario. *Can. J. of Earth Sci.* **9**, 636-651.
- TITUS, J. A., PARSONS, J. E. & PFISTER, R. M. (1980): Translocation of mercury and microbial adaptation in a model aquatic system. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* **25**, 456-464.
- TROST, P. B. & BISQUE, R. E. (1970): Distribution of mercury in residual soil. In: HARTUNH, R. & DINMAN, B. D. (eds.), Environmental mercury contamination. Ann Arbor, MI (Ann Arbor Science Publ.).
- TÜMPLING, W. (1995): Umweltverhalten von Quecksilber und seinen Spezies in tropischen Ökosystemen. Diss. Friedrich-Schiller Uni.- Jena, 103 S., Jena.
- URE, A. M. & BERROW, M. L. (1982): The chemical constituents of soils. In: BOWEN, H. J. M. (ed.), Environmental Chemistry 2, 94-202. London (R. Soc. Chem.).
- VEIGA, M. M. & FERNANDES, F. R. C. (1990): Poconé: Um campo de estudo do impacto ambiental do garimpo. Rel. CNPq/CETEM, 1-15. Rio de Janeiro.
- VERTA, M. (1984): The mercury cycle in lakes; some new hypotheses. *Aqua Fennica* **14**, 215-221.
- VILLAÇA, J. N. (1981): Alguns aspectos sedimentares da Formação Moeda. *SBG/MG Bol.* **2**, 93-137, Belo Horizonte.
- VON BURG, R. & GREENWOOD, U. (1991): Mercury. In: MERIAN, E. (Hrsg.), Metals and Their Compounds in the Environment, 1045-1088 (Verlag Chemie Weinheim).
- WALLACE, R. M. (1958): The Moeda formation. Symposium on the stratigraphy of the Minas series in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Bol. Soc. Bras. Geol.* **7** (2), 59-60.
- WALLACE, R. M. (1965): Geology and mineral resources of the Pico de Itabirito District, Minas Gerais, Brazil. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper* **341-F**, 68 S.
- WARREN, L. A. & ZIMMERMAN, A. P. (1994): The importance of surface area in metal sorption by oxides and organic matter in a heterogeneous natural sediment. *Applied Geoch.* **9**, 245-254.
- WEDEPOHL, K. H. (1968): In: AHRENS, L. H. (ed.) Origin and distribution of the elements, 999 S. Oxford (Pergamon).

- WEDEPOHL, K. H. (1991): The Composition of the Upper Earth's Crust and the Natural Cycles of Selected Metals. In: MERIAN, E. (Hrsg.), *Metals and Their Compounds in the Environment*. I., 1-10 (Verlag Chemie Weinheim).
- WEDEPOHL, K. H. (1995): The composition of the continental crust. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 59 (7), 1217-1232.
- WELZ, B. (1983): *Atom-Absorptions-Spektroskopie*, 527 S. Weinheim (Verlag Chemie Weinheim).
- WEST, R. C. (1985): *Handbook of chemistry*, 66th. edition, B114-B116. (The Chemical Rubber Co).
- WESTÖÖ, B. (1973): Methylmercury as percentage of total mercury in flesh and viscera of salmon and sea trout of various ages. *Science* 181, 567-568.
- WHO (1976): Mercury. In: *Environmental health criteria* I., 1-131. World Health Organisation, Geneva.
- WHO (1991): IPCS - inorganic mercury - *Environmental health criteria* 118, 168 S. Geneva.
- WILKEN, R. D. (1991): Mercury Analysis: a special example for species analysis. *Fresenius Journal Anal. Chem.* 342, 795-801.
- WILKEN, R. D. (1994): Quecksilberspezies und deren Metabolismus in der Umwelt. Habilitationsschrift Univ. Hamburg, 324 S., Hamburg.
- WILKEN, R. D. & HINTELMANN, H. (1990): Analysis of mercury-species in sediments. *NATO ASI Series G23*, Berlin-Heidelberg (Springer Verlag).
- WINFREY, M. R. & RUDD, J. W. M. (1990): Environmental factors affecting the formation of methylmercury in low pH lakes, a review. *Environ. Tox. and Chem.* 9, 853-869.
- WINSHIP, K. A. (1985): Toxicity of mercury and its inorganic salts. *Adv. Drug. Ac. Pois. Rev.* 3, 129-160.
- WONG, P., BAKER, M., CHAU, Y. K., MAYFIELD, C. I. & INNIS, W. E. (1981): In *Proceedings International Conference on Heavy Metals in the Environment*, 645-648, Amsterdam. (CEP Consultants Ltd., Edinburgh).
- WOOD, J. M. (1974): Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science* 183, 1049-1052.
- WOOD, J. M., KENNEDY, F. S. & ROSEN, C. G. (1968): Synthesis of methylmercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. *Nature* 220, 173-174.
- WRIGHT, D. R. & HAMILTON, R. D. (1982): Release of methyl mercury from sediments; effects of mercury concentration, low temperature and nutrient addition. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 39, 1459-1466.
- XU, H. & ALLARD, B. (1991): Effects of a fulvic acid on the speciation and mobility of mercury in aqueous solutions. *Water, Air and Soil Poll.* 56, 709-717.
- XUN, L., CAMPBELL, N. E. R. & RUDD, J. W. M. (1987): Measurements of specific rates of net methyl mercury production in water column and surface sediments of acidified and circumneutral lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 44, 750-757.

9 - Anhang

Anhang I - Physikochemische Parameter des Wassers

A - Sommer

Probenstelle	pH	Eh (mV)	Tw (°C)	EL ($\mu\text{S/cm}$)
GN-13	5,82	97,0	20,2	58,8
GN-14	5,33	85,0	20,2	53,0
GN-15	5,57	85,0	20,3	53,0
GN/LAV-16	6,00	89,0	18,0	77,0
GN-17	5,40	86,0	19,8	36,0
GN-18	5,74	89,0	20,3	50,7
GN/SAN-19	5,69	78,0	19,5	24,5
GN/OF-20	6,29	70,0	20,8	49,0
GN/OF-21	5,70	57,0	21,8	55,0
GN/OF-22	5,96	55,0	22,5	41,0
GN/SAN-23	5,39	92,0	22,5	-
GN-24	5,68	79,0	22,2	46,6
GN-25	5,81	85,0	22,8	47,2
GN-26	5,50	95,0	22,5	49,2
GN-27	5,52	89,0	22,8	49,1
GN-78	6,69	19,0	24,5	101,5
GN-79	6,89	-	24,7	102,2
GN-80	6,97	69,0	26,6	112,7
GN-81	6,87	81,0	25,3	112,5
GN-82	6,97	83,0	26,3	116,9
GN-83	6,81	75,0	26,0	115,8
GN-84	6,91	59,0	26,3	41,8
GN-85	6,90	77,0	26,2	42,1
GN-86	7,00	73,0	25,9	42,5
TRI-87	6,47	82,0	17,8	56,7
TRI-88	5,80	91,0	18,1	54,2
TRI-89	6,07	98,0	18,0	57,8
RC-36	6,10	75,0	19,7	154,0
RC-37	5,83	73,0	20,3	137,5
RC-38	6,30	45,0	21,5	144,1
RC-39	6,40	57,0	22,3	147,2
RC-40	6,28	49,0	22,9	146,6
RC-41	5,72	81,0	19,8	346,0
RC-42	6,11	57,0	20,3	333,0
RC-43	6,36	46,0	22,2	317,0
RC-44	6,80	-	23,3	302,0
RC-45	6,22	42,0	24,7	171,3
RC-46	6,10	56,0	24,8	166,4
RC-47	6,71	76,0	20,4	124,8
RC-48	6,83	55,0	20,8	124,2
RC-49	6,73	57,0	20,9	123,0
RC-50	6,88	77,0	21,1	122,1
RC-51	6,95	71,0	21,6	123,2
RC-52	6,84	48,0	22,9	131,0
RC-53	6,88	51,0	23,8	132,6
RC-54	6,91	77,0	24,4	133,2
RC-55	6,88	61,0	24,7	135,2

A - Sommer (Fortsetzung)

RC-56	6,74	75,0	21,2	112,5
RC-5	-	-	26,6	184,0
RC-57	6,76	77,0	21,2	116,2
RC-58	6,80	98,0	21,8	121,2
RC-59	6,86	89,0	22,3	124,2
RC-60	6,88	57,0	23,3	124,4
RC-61	6,90	58,0	23,4	120,6
RC-62	6,91	61,0	25,3	123,0
SB-63	6,54	49,0	21,6	26,8
SB-64	6,58	55,0	21,8	27,2
SB-65	6,72	57,0	22,4	55,7
SB-66	-	43,0	31,3	77,1
SB-67	6,72	35,0	23,3	54,0
SB-68	6,79	47,0	23,2	48,9
SB-69	6,7	46,0	23,7	52,3
SB-70	6,9	49,0	23,5	53,7
RP-71	6,42	47,0	24,2	58,0
RP-72	6,65	59,0	24,7	77,0
RP-73	6,59	61,0	24,1	67,0
RP-74	6,54	65,0	24,5	53,0
RP-75	6,3	74,0	25,0	51,0
RP-76	5,9	47,0	25,0	-
RP-77	6,6	56,0	25,5	-
RP-28	5,8	58,0	19,2	49,0
RP-29	6,29	55,0	19,7	55,0
RP-30	6,26	59,0	19,7	47,8
RP-31	6,26	54,0	20,2	52,1
RP-32	6,12	53,0	20,4	59,7

B - Winter

Probenstelle	pH	Eh (mV)	Tw (°C)	EL (µS/cm)
RC - 41	6,60	35,0	18,9	367,0
RC - 42	6,58	37,0	19,0	347,0
RC - 43	6,91	33,0	19,7	321,0
RC - 44	6,68	27,0	18,6	332,0
RC - 46	6,25	58,0	21,8	266,0
RC - 49	6,34	49,0	20,0	200,0
RC - 50	6,55	42,0	20,4	203,0
RC - 52	6,67	37,0	20,0	201,0
RC - 53	6,40	51,0	22,2	201,0
RC - 55	5,70	89,0	22,1	195,0
RC - 56	5,70	90,0	22,1	148,0
RC - 58	6,45	49,0	21,9	159,0
RC - 59	6,65	38,0	21,8	163,0
RC - 60	6,51	45,0	21,7	147,0
GN - 13	5,75	86,0	22,1	88,5
GN - 19	6,05	70,0	20,7	80,0
GN - 18	5,92	76,0	21,1	86,0
GN - 23	5,63	91,0	19,9	69,7
GN - 21	6,80	37,0	22,7	34,0
GN - 86	5,82	73,0	17,5	71,5
TR - 87	6,24	44,0	12,0	67,6
TR-88	6,28	48,0	16,0	69,6

Anhang II - Quecksilberuntersuchungen

1 - Quecksilbergehalte in den Korngrößenfraktionen der Flußsedimente (µg/g)

A - Sommer

PROBE Nr.	20 - 63 µm	6 - 20 µm	2 - 6 µm	< 2 µm	< 63m
AS-6	0,1	0,4	0,4	1,9	0,2
AS-6a	0,1	0,5	0,9	1,9	0,2
AS - 7	0,1	0,3	0,7	1,4	0,2
AS-7a	0,1	0,8	0,9	2,2	0,2
AS-10a	0,3	0,7	2,2	4,2	0,4
AS-10b	0,2	0,8	1,4	3,6	0,6
AS-10cd	0,2	0,8	1,3	1,2	-
AS-11	0,3	1,0	1,3	2,9	0,4
GN-12a	0,1	0,9	1,0	2,9	-
GN-13u	0,2	0,7	1,2	2,5	1,6
GN-14	0,1	0,9	1,3	1,7	1,6
GN-15	0,1	0,9	1,3	2,6	-
GN-17	0,2	0,8	1,2	2,8	0,3
GN-17u	0,2	0,9	1,8	1,8	-
GN-18	0,2	0,8	1,3	2,4	0,3
GN/OF-21	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2
GN/OF-22	0,0	0,1	0,1	0,3	-
GN-24	0,2	0,6	0,9	1,7	-
GN-24u	0,2	0,7	1,0	1,6	-
GN-25	0,2	1,1	1,4	1,9	1,1
GN-26	0,2	1,0	1,2	2,7	0,3
GN-27	0,2	0,6	1,1	2,2	-
GN-78	0,1	0,4	0,8	1,4	-
GN-79	0,1	0,5	0,9	1,4	-
GN-80	0,2	0,6	0,8	1,0	-
GN-80u	0,2	0,6	1,0	1,7	-
GN-81	0,1	0,5	1,0	1,7	-
GN-82	0,2	0,6	1,1	1,5	-
GN-82u	0,1	0,7	1,0	1,6	-
GN-83	0,1	0,5	0,4	1,9	-
GN-84	0,1	0,4	1,1	1,0	-
GN-85u	0,02	0,04	0,1	0,2	-
GN-86	0,1	0,5	0,6	1,5	0,2
TRI-87	0,1	0,6	0,7	1,1	0,2
TRI-88	0,1	0,4	0,7	1,1	-
TRI-89	0,1	0,5	0,7	1,4	-
RC-36	0,1	0,2	0,3	0,5	-
RC-37	0,1	0,3	0,4	0,7	-
RC-38	0,1	0,3	0,3	0,8	-
RC-39	0,1	0,4	0,6	1,1	-
RC-40	0,04	0,2	0,4	0,9	-
RC-41	0,1	0,2	0,5	0,7	0,2
RC-42	0,1	0,5	0,4	0,5	-
RC-43	0,1	0,2	0,5	2,3	1,3
RC-43u	0,1	0,2	0,5	0,9	-
RC-43u1	0,1	0,3	0,5	0,8	0,2
RC-44	0,1	0,3	0,7	2,7	1,3
RC-45	0,1	0,2	0,4	0,7	-

A - Sommer (Fortsetzung)

PROBE Nr.	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm	< 63m
RC-47	0,1	0,3	0,4	0,5	0,2
RC-48	0,1	0,4	0,5	0,8	-
RC-49	0,04	0,3	0,5	0,7	-
RC-50	0,1	0,6	0,2	0,3	0,2
RC-51	0,1	0,2	0,7	0,9	-
RC-51u	0,1	0,4	0,6	0,9	-
RC-52	0,04	0,3	0,4	0,9	0,1
RC-53	0,1	0,3	0,5	0,7	0,2
RC-54	0,1	0,2	0,4	0,8	-
RC-55	0,1	0,2	0,4	0,7	0,2
RC-56	0,1	0,4	0,5	0,7	0,2
RC-5	0,1	0,4	0,5	0,7	-
RC-5u	0,1	0,3	0,6	0,8	-
RC-57	0,1	0,3	0,5	0,7	-
RC-58	0,1	0,2	0,4	0,6	0,2
RC-59	0,2	0,4	0,6	0,7	0,3
RC-60	0,1	0,3	0,8	0,7	0,2
RC-61	0,1	0,3	0,6	0,7	-
RC-61u	0,1	0,2	0,4	0,6	-
RC-62	0,04	0,2	0,2	0,2	-
SB-63	0,1	0,5	0,4	1,9	-
SB-63u	0,03	0,2	0,4	0,5	-
SB-64	0,1	0,4	0,5	1,0	-
SB-65	0,1	0,4	0,8	1,2	-
SB-65u	0,1	0,2	0,3	0,4	-
SB-66	0,3	0,9	1,9	2,9	0,7
SB-67	0,1	0,3	0,6	0,7	-
SB-68	0,1	0,3	0,4	0,6	-
SB-69	0,1	0,4	0,6	0,7	-
SB-70	0,1	0,4	0,7	0,6	-
RP-71	0,2	0,3	0,5	0,5	-
RP-72	0,2	0,3	0,4	0,5	0,3
RP-73	0,2	0,2	0,3	0,5	-
RP-74	0,2	0,2	0,3	0,3	-
RP-75	0,2	0,3	0,4	0,5	-
RP-76	0,2	0,3	0,3	0,5	-
RP-77	0,2	0,6	0,9	1,3	-
RP-28	0,2	0,3	0,5	0,6	-
RP-29	0,1	0,1	0,3	0,6	-
RP-30	0,2	0,3	0,3	0,5	-
RP-31	0,2	0,3	0,4	0,3	-
RP-32	0,2	0,3	0,5	0,6	-
RP-33	0,2	0,3	0,4	0,6	-
RP-34	0,2	0,4	0,4	0,7	-
RP-35u	0,2	0,5	0,5	0,8	-

B - Winter

Probe Nr.	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm	< 63 μm
AS - 6	0,2	0,6	1,2	5,5	0,3
AS - 6a	16,1	76,5	110,1	151,2	19,8
AS - 7	0,4	0,9	1,1	2,1	0,5
AS - 7a	12,5	75,7	102,6	153,9	28,3
AS - 10a	30,1	31,7	88,8	103,9	35,3
AS - 10b	51,3	59,7	112,0	132,9	54,8
AS - 11	0,9	2,2	3,0	4,5	1,3
GN - 13	0,3	1,0	1,6	1,3	0,5
GN - 14	0,2	0,5	1,3	1,6	1,5
GN - 17	0,3	0,9	2,3	4,1	0,4
GN - 18	0,3	0,9	2,2	2,7	0,4
GN - 25	15,3	28,0	35,8	78,6	23,6
GN - 21	0,2	0,6	1,3	2,3	0,3
GN - 86	0,5	1,8	1,8	1,9	0,9
TR - 87	0,2	0,9	1,7	4,3	0,4
RC - 41	0,2	0,7	1,6	2,0	0,3
RC - 43	0,5	1,1	2,4	3,2	0,7
RC - 43u1	0,3	0,6	1,7	2,5	0,5
RC - 44	0,9	1,4	2,4	3,3	1,1
RC - 46u	0,1	0,1	0,6	0,7	0,2
RC - 50	0,6	0,5	1,5	3,6	0,7
RC - 52u	0,2	0,3	1,0	1,6	0,3
RC - 53u	0,2	0,5	1,4	1,4	0,3
RC - 55	5,8	19,8	36,2	57,4	9,8
RC - 56	14,4	37,3	53,6	89,7	17,8
RC - 58	0,4	0,5	0,9	1,0	0,5
RC - 59	0,3	0,3	1,1	1,2	0,4
RC - 60	0,3	0,4	1,2	1,7	0,4

2 - Hg-Anreicherungsfaktoren in den Flußsedimenten (Fraktion < 63 µm) gegenüber dem Backgroundwert

PROBE Nr.	Sommer	Winter	PROBE Nr.	Sommer	Winter
AS-6	2	3	RC-45	1	-
AS-6a	2	180	RC-47	3	2
AS - 7	1	4	RC-48	2	-
AS-7a	2	257	RC-49	1	-
AS-10a	3	321	RC-50	2	1
AS-10b	5	498	RC-51	3	-
AS-10cd	2	-	RC-51u	3	-
AS-11	3	12	RC-52	1	4
GN-12a	2	-	RC-53	2	3
GN-13u	2	5	RC-54	2	140
GN-14	18	20	RC-56	2	255
GN-15	2	-	RC-5	1	-
GN-17	2	4	RC-5u	2	-
GN-17u	3	-	RC-57	2	-
GN-18	3	5	RC-58	2	6
GN/OF-21	2	6	RC-59	3	5
GN/OF-22	1	-	RC-60	1	5
GN-24	4	-	RC-61	2	-
GN-24u	4	-	RC-61u	3	-
GN-25	20	442	RC-62	1	-
GN-26	5	-	SB-63	4	-
GN-27	4	-	SB-64	2	-
GN-78	1	-	SB-65	5	-
GN-79	2	-	SB-65u	2	-
GN-80	3	-	SB-66	18	-
GN-80u	4	-	SB-67	4	-
GN-81	2	-	SB-68	2	-
GN-82	4	-	SB-69	3	-
GN-82u	2	-	SB-70	4	-
GN-83	2	-	RP-71	2	-
GN-84	2	-	RP-72	2	-
GN-85u	-	-	RP-73	2	-
GN-86	2	12	RP-74	2	-
RC-36	2	-	RP-75	2	-
RC-37	2	-	RP-76	2	-
RC-38	2	-	RP-77	3	-
RC-39	2	-	RP-28	2	-
RC-41	2	6	RP-30	2	-
RC-42	3	-	RP-31	2	-
RC-43	2	14	RP-32	3	-
RC-43u	2	-	RP-33	2	-
RC-43u1	3	9	RP-34	2	-
RC-44	26	21	RP-35u	3	-

3 - Hg-Anreicherungsfaktoren für während des Winters genommene Sedimentproben gegenüber denen des Sommers

PROBE Nr.	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm	< 63m
AS-6	2	2	3	3	2
AS-6a	125	154	122	78	111
AS - 7	4	4	2	1	4
AS-7a	86	100	117	71	166
AS-10a	105	47	41	25	97
AS-10b	230	79	81	36	96
AS-11	4	2	2	2	4
GN-13u	2	1	1	1	2
GN-14	2	1	1	1	1
GN-17	2	1	2	1	2
GN-18	2	1	2	1	2
GN-25	81	25	25	42	22
GN-86	4	4	3	1	7
TRI-87	2	2	3	4	2
RC-41	4	3	3	3	4
RC-43	5	4	6	5	6
RC-43u1	4	2	3	3	3
RC-44	10	6	5	1	1
RC-45	1	-	1	1	1
RC-50	9	1	8	14	5
RC-52	5	1	2	2	4
RC-53	3	2	3	2	2
RC-55	71	86	92	88	103
RC-56	193	104	105	122	160
RC-58	5	2	2	2	4
RC-59	2	1	2	2	1
RC-60	6	1	1	2	5

4 - Quecksilbergehalte in den Schwebstoffproben (µg/g)

A - Sommer

PROBE Nr.	Hg (ppm)	PROBE Nr.	Hg (ppm)
AS-10		RC-51	
M1	1,4	M1	0,4
M2	1,7	M2	0,4
M3	6,6	RC-53	0,3
AS-12		RC-54	
M1	1,7	M1	0,4
M2	2,6	M2	0,5
M3	4,5	RC-55	
GN-13	0,4	M1	0,4
GN-14		M2	0,4
M1	0,2	RC-56	
M2	0,3	M1	0,1
GN-15	3,4	M2	0,3
GN-17	0,5	RC-58	
GN-18	1,3	M1	0,2
GN-24	3,8	M2	0,5
GN-26	0,4	RC-60	0,1
GN-27		RC-61	0,3
M1	1,2	RC-62	
M2	0,5	M1	0,1
GN-84		M2	0,2
M1	0,1	SB-63	0,3
M2	0,1	SB-64	
GN-85		M1	0,3
M1	0,1	M2	0,8
M2	0,1	SB-65	
GN-86		M1	0,2
M1	0,1	M2	0,9
M2	0,1	SB-66	
TRI-88	0,2	M1	0,5
RC-37	0,3	M2	0,3
RC-43		SB-67	0,4
M1	0,9	SB-68	
M2	0,3	M1	5,7
RC-44	0,3	M2	0,4
RC-46	0,7	RP-77	0,4
		RP-32	0,3

B - Winter

PROBE Nr.	Hg (ppm)
AS - 6	0,7
AS - 7a	2,8
AS - 10a	4,4
AS - 10b	9,0
AS - 11	1,9
GN - 13	1,8
GN - 17	0,8
GN - 18	2,3
GN - 25	5,8
GN - 86	0,1
RC - 43	7,4
RC - 44	1,5
RC - 49	10,0
RC - 50	1,6
RC - 52	1,2
RC - 53	2,5
RC - 55	0,2
RC - 56	0,6
RC - 58	1,1
RC - 59	1,3
RC - 60	0,7

Anhang III - Haupt- und Spurenelementgehalte in den Korngrößenfraktionen der Flußsedimente

1 - Hauptelementgehalte (Gew. %)

A - Sommer

< 2 µm

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
AS-1	13,43	0,30	14,30	45,49	4,57	0,36	0,19	0,23	1,21
AS-6	6,08	0,16	7,20	56,92	4,64	0,26	0,14	0,16	0,45
AS-7u	6,25	0,27	8,14	46,11	3,49	0,54	0,49	0,38	0,68
AS-10a	5,88	0,24	7,35	53,13	5,57	0,45	0,21	0,24	0,46
AS-10b	4,54	0,33	8,78	54,09	4,17	0,21	0,19	0,22	0,38
AS-10cd	5,53	0,33	9,67	57,79	6,35	0,35	0,12	0,15	0,28
AS-11	1,42	0,25	8,66	37,24	3,75	0,41	0,48	0,47	0,48
GN-12a	12,77	0,48	10,99	54,51	3,99	0,86	1,28	0,40	1,00
GN-13u	8,95	0,30	9,29	38,50	3,94	0,50	0,64	1,33	0,67
GN-14	14,29	0,42	12,76	48,95	4,81	0,56	0,39	0,14	0,96
GN-15	13,79	0,55	15,58	45,26	4,14	0,54	0,62	0,04	1,40
GN/LAV-16	21,93	0,70	14,84	33,72	0,31	0,22	0,32	0,28	1,43
GN-17	12,58	0,39	12,46	56,90	5,60	0,38	0,44	0,18	0,96
GN-17u	14,04	0,53	13,62	44,94	4,96	0,58	0,54	0,03	1,21
GN-18	13,50	0,43	12,78	40,86	3,99	0,42	0,42	0,16	1,09
GN/S-19	22,74	0,36	14,66	33,30	0,16	0,02	0,06	0,32	1,29
GN/OF-21	23,51	0,81	15,70	31,98	0,27	0,21	0,12	0,29	0,90
GN/OF-22	29,61	0,96	16,04	23,01	0,14	0,17	0,30	0,24	1,00
GN/S-23	21,43	0,64	15,15	19,31	0,14	0,28	0,45	0,07	1,57
GN/S-23u	-	0,57	18,69	16,91	0,09	0,18	0,11	0,34	1,41
GN-24	19,42	0,45	13,87	39,42	3,53	0,29	0,14	0,26	1,02
GN-24u	26,20	0,49	13,03	47,04	4,27	0,48	0,76	0,21	1,26
GN-25	16,09	0,39	14,25	45,30	4,37	0,35	0,12	0,21	1,11
GN-26	10,84	0,55	12,64	45,08	4,72	0,55	0,83	0,06	1,27
GN-27	15,61	0,35	14,30	44,06	4,08	0,50	0,12	0,20	1,29
GN-78	11,28	0,55	19,61	26,87	1,88	0,59	1,03	0,38	0,83
GN-79	23,05	0,60	19,13	25,41	1,07	0,13	0,12	0,20	0,59
GN-80	16,98	0,47	14,30	21,43	1,63	0,29	0,49	0,17	0,82
GN-80u	20,32	0,50	13,23	28,67	1,01	0,15	0,28	0,14	0,76
GN-81	18,63	0,50	17,00	32,55	1,84	0,20	0,13	0,20	0,73
GN-82	19,37	0,49	14,11	33,99	1,58	0,17	0,10	0,17	0,79
GN-82u	15,72	0,47	17,73	24,76	2,01	0,44	0,90	0,26	0,74
GN-83	18,54	0,57	16,91	32,58	2,45	0,27	0,56	0,17	0,70
GN-84	10,37	0,57	10,93	23,34	1,28	1,25	1,92	0,64	1,33
GN-85u	28,24	0,50	14,48	11,52	0,15	0,04	0,09	0,22	0,59
GN-86	10,60	0,53	13,68	27,66	2,22	0,39	0,76	0,05	0,88
TRI-88	23,11	0,51	12,99	21,41	0,68	0,24	0,54	0,08	1,90
TRI-89	23,50	0,43	19,19	26,81	0,92	0,31	0,59	0,35	1,80
RC-36	26,72	0,94	16,94	32,37	1,04	0,27	0,43	0,24	1,03
RC-37	13,45	0,66	14,64	30,36	1,97	0,55	1,26	0,46	1,21
RC-38	7,12	0,85	17,88	31,63	1,67	0,82	1,72	0,43	1,10
RC-39	13,85	0,51	15,89	29,35	1,44	0,49	0,88	0,37	1,13
RC-40	20,66	0,66	12,83	32,37	1,36	0,15	0,37	0,29	0,88
RC-42	6,10	0,54	14,26	24,31	2,07	0,97	1,89	0,58	1,33
RC-43u	19,45	0,66	11,89	35,05	0,97	0,19	0,33	0,24	1,03
RC-43u1	23,45	0,75	13,91	28,71	0,81	0,32	0,62	0,36	1,00
RC-44	20,21	0,92	13,63	29,04	0,60	0,17	0,49	0,05	0,85

< 2 μm (Fortsetzung)

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
RC-49	22,04	0,83	14,64	31,08	0,59	0,25	0,51	0,25	1,01
RC-50	11,31	1,23	7,83	42,40	0,79	0,27	0,19	0,25	0,85
RC-51u	19,19	0,92	15,28	32,60	1,78	0,37	0,57	0,06	1,27
RC-53	21,91	0,78	17,16	32,64	0,79	0,31	0,46	0,20	0,98
RC-55	19,98	1,05	16,21	27,86	1,01	0,39	0,82	0,11	1,68
RC-5	8,25	0,58	15,64	24,46	3,32	1,02	1,72	0,46	1,09
RC-5u	21,91	0,77	14,62	38,79	0,98	0,24	0,42	0,22	1,00
RC-61	20,52	0,89	14,10	24,01	0,71	0,32	0,58	0,06	1,37
SB-63	14,95	0,77	10,77	35,99	0,95	0,09	0,15	0,11	0,87
SB-63u	18,40	0,74	11,51	40,06	0,85	0,15	0,20	0,11	1,07
SB-65	16,59	0,70	13,18	40,97	1,96	0,22	0,24	0,33	0,81
SB-65u	21,33	0,93	15,68	26,53	0,28	0,42	0,45	0,12	1,66
SB-67	14,15	0,81	13,15	48,63	0,70	0,25	0,41	0,34	0,68
SB-69	15,20	0,66	14,56	35,44	1,59	0,49	0,59	0,08	1,06
RP-71	25,85	1,10	14,98	19,08	0,15	0,21	0,39	0,04	0,45
RP-73	20,05	0,88	12,29	25,18	0,20	0,22	0,20	0,04	0,53
RP-75	15,57	0,74	18,52	25,66	0,42	0,16	0,37	0,38	0,70
RP-77	18,17	0,84	13,44	26,63	0,36	0,09	0,40	0,10	0,52
RP-29	9,55	0,60	9,35	54,70	0,29	0,30	0,57	0,05	0,75
RP-31	15,10	0,54	7,92	59,41	0,16	0,37	0,29	0,06	0,54
RP-33	16,27	0,90	11,26	44,69	0,17	0,52	0,44	0,04	0,65
RP-35u	8,68	0,55	9,86	57,91	0,23	0,35	0,40	0,03	0,61

2 - 6 μm

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
AS-6	14,03	0,28	8,30	65,53	3,93	0,50	0,20	0,30	1,04
AS-7u	16,50	0,44	9,05	51,11	4,10	0,23	0,26	0,24	1,28
AS-10a	16,09	0,40	9,24	52,79	6,35	0,65	0,19	0,29	1,16
AS-10b	20,11	0,63	7,78	56,42	3,82	0,22	0,14	0,21	0,65
AS-10cd	9,66	0,43	9,62	58,10	6,36	0,55	0,12	0,18	0,62
AS-11	18,42	0,57	9,45	50,17	4,34	0,35	0,24	0,30	1,30
AS-12	23,56	0,66	6,80	58,56	2,68	0,44	0,22	0,21	1,04
GN-12a	21,13	0,65	7,74	59,23	2,94	0,52	0,40	0,14	1,12
GN-13u	29,54	0,60	7,65	41,98	3,26	0,49	0,47	0,16	1,16
GN-14	22,15	0,47	8,40	35,83	3,06	0,28	0,23	0,25	1,28
GN-15	25,69	0,60	11,19	42,02	3,71	0,24	0,17	0,30	1,91
GN/LAV-16	14,04	1,00	14,88	60,64	0,47	0,23	0,34	0,14	0,73
GN-17	24,81	0,66	10,81	45,82	3,71	0,39	0,40	0,19	1,56
GN-17u	20,41	0,55	14,11	45,79	4,58	0,71	0,44	0,22	1,91
GN-18	24,68	0,61	12,57	37,34	3,35	0,41	0,15	0,23	1,95
GN/S-19	29,98	0,45	12,20	23,18	0,11	0,01	0,07	0,45	2,14
GN/OF-21	24,93	0,70	15,41	24,48	0,18	0,29	0,09	0,36	1,42
GN/OF-22	32,58	1,04	12,18	17,50	0,09	0,44	0,38	0,31	1,29
GN/S-23	29,92	0,55	13,70	18,86	0,15	0,27	0,32	0,44	2,12
GN/S-23u	31,35	0,58	10,56	17,87	0,10	0,11	0,07	0,49	2,02
GN-24	29,84	0,83	15,17	34,29	2,34	0,33	0,12	0,37	2,00
GN-24u	22,27	0,85	11,21	39,66	3,29	0,54	0,51	0,05	2,40
GN-25	25,12	0,60	14,37	44,03	3,70	0,52	0,33	0,19	1,79
GN-26	26,19	0,62	11,66	42,84	2,94	0,66	0,31	0,38	1,74
GN-78	32,01	0,81	20,65	32,28	1,96	0,40	0,60	0,25	1,26
GN-79	28,63	0,70	15,58	25,72	0,96	0,19	0,10	0,22	1,11
GN-80	31,88	0,75	17,45	28,64	1,85	0,41	0,49	0,26	1,62

2 - 6 μm (Fortsetzung)

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
GN-80u	29,22	0,68	13,43	35,47	2,85	0,34	0,30	0,20	1,81
GN-81	28,18	0,76	14,31	33,40	2,02	0,26	0,15	0,24	1,39
GN-82	25,71	0,63	14,34	28,66	1,76	0,24	0,11	0,27	1,66
GN-82u	28,35	0,54	16,72	25,67	1,95	0,30	0,18	0,28	1,06
GN-83	40,76	0,70	14,75	31,54	1,60	0,38	0,43	0,20	1,21
GN-84	24,67	1,03	45,37	13,04	2,40	0,65	0,89	0,09	2,61
GN-85u	40,54	0,38	20,99	6,96	0,13	0,10	0,09	0,29	1,11
GN-86	27,09	0,98	11,28	33,31	1,96	0,40	0,50	0,05	1,67
TRI-87	31,19	0,77	13,16	19,81	0,46	0,18	0,46	0,13	3,94
TRI-88	31,16	0,79	11,92	16,27	0,25	0,24	0,46	0,13	4,12
TRI-89	30,96	0,64	13,88	18,07	0,54	0,22	0,32	0,42	2,66
RC-36	26,43	1,20	12,63	22,06	0,79	0,22	0,42	0,10	3,40
RC-37	32,41	0,95	11,09	30,84	1,64	0,19	0,30	0,43	2,22
RC-38	31,69	1,14	17,04	25,88	1,32	0,58	0,80	0,45	2,51
RC-39	34,28	0,92	16,75	25,58	1,55	0,30	0,56	0,48	2,49
RC-40	26,10	1,21	12,39	22,11	1,11	0,35	0,52	0,11	3,07
RC-42	32,53	0,97	13,59	25,92	1,73	0,32	0,48	0,40	2,37
RC-43u	32,09	1,04	15,58	28,83	1,42	0,38	0,45	0,43	2,53
RC-43u1	26,87	1,10	13,70	24,78	0,74	0,30	0,43	0,35	2,34
RC-44	24,76	1,12	15,16	26,37	1,14	0,32	0,54	0,34	2,04
RC-47	28,90	1,35	13,66	30,44	1,08	0,28	0,45	0,06	1,50
RC-49	24,19	1,10	14,45	26,46	1,16	0,33	0,53	0,07	2,02
RC-50	35,49	1,52	9,22	38,32	1,33	0,38	0,46	0,06	1,41
RC-51	26,51	0,74	15,69	29,89	1,20	0,29	0,40	0,29	1,57
RC-51u	32,19	1,10	11,34	25,32	1,32	0,33	0,41	0,37	2,04
RC-53	31,00	0,93	15,28	29,94	1,22	0,25	0,42	0,31	1,85
RC-5	26,53	0,71	14,20	21,96	3,93	0,34	0,72	0,34	1,86
RC-5u	28,61	0,67	14,94	29,00	1,66	0,32	0,38	0,31	1,76
RC-61	29,91	0,73	14,41	24,62	0,82	0,25	0,35	0,27	1,54
RC-61u	29,36	0,77	13,15	26,20	0,75	0,21	0,33	0,28	1,85
SB-63	28,35	0,68	6,77	49,98	0,74	0,22	0,18	0,26	0,82
SB-63u	20,83	1,09	13,16	32,45	1,05	0,42	0,23	0,15	1,88
SB-65	15,61	1,13	10,91	41,19	1,27	0,19	0,26	0,07	1,03
SB-65u	29,17	1,50	12,24	24,56	0,26	0,32	0,13	0,49	1,74
SB-67	18,50	1,16	12,24	42,64	0,59	0,31	0,40	0,09	1,32
SB-69	19,00	1,04	13,40	36,73	1,07	0,84	0,48	0,09	1,84
RP-71	28,63	1,25	14,06	15,47	0,18	0,79	0,53	0,04	0,97
RP-73	26,12	0,97	11,18	29,84	0,20	0,17	0,14	0,07	0,91
RP-75	20,71	0,97	15,42	32,45	0,74	0,62	0,54	0,06	1,49
RP-77	28,94	0,92	14,00	29,14	0,26	0,45	0,13	0,19	0,93
RP-29	12,05	0,68	10,26	54,01	0,28	0,75	0,81	0,08	1,31
RP-31	19,46	0,84	11,50	54,63	0,19	0,57	0,45	0,05	1,01
RP-33	21,48	1,06	9,75	41,57	0,33	0,26	0,19	0,07	0,76
RP-35u	14,35	0,58	10,22	54,96	0,23	0,17	0,15	0,04	1,01

6 - 20 μm

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
AS-1	17,78	0,57	9,91	35,81	3,71	0,26	0,09	0,27	2,20
AS-6	16,47	0,31	8,79	57,06	3,88	0,56	0,11	0,20	1,30
AS-7u	17,27	0,52	9,52	52,64	5,10	0,26	0,16	0,22	1,34
AS-10a	23,63	0,48	6,64	53,13	5,20	0,34	0,11	0,19	0,92
AS-10b	20,19	0,77	8,75	57,15	4,37	0,49	0,12	0,21	0,83
AS-10cd	16,42	1,10	10,21	50,74	5,54	0,63	0,13	0,21	1,18
AS-11	18,14	0,73	8,52	53,45	4,89	0,27	0,12	0,19	1,08
AS-12	18,84	0,68	7,29	55,69	3,88	0,25	0,12	0,16	1,19
GN-12a	19,27	0,75	8,17	57,51	4,26	0,21	0,14	0,20	1,33
GN-13u	30,45	0,73	8,13	50,13	4,18	0,39	0,34	0,14	1,30
GN-14	28,00	0,79	12,58	42,84	4,37	0,60	0,38	0,20	2,05
GN-15	26,77	0,98	11,10	37,13	3,01	0,43	0,14	0,24	2,39
GN/LAV-16	13,90	0,94	12,40	62,22	0,52	0,16	0,27	0,12	0,59
GN-17	28,86	0,80	10,35	40,76	2,90	0,33	0,13	0,21	1,68
GN-17u	27,25	1,05	11,35	39,84	3,48	0,62	0,49	0,06	2,62
GN-18	28,76	1,16	10,08	32,91	2,69	0,27	0,47	0,04	2,82
GN/S-19	26,35	0,79	14,11	31,50	0,24	0,19	0,38	0,32	1,71
GN/OF-21	32,17	0,67	14,59	21,41	0,19	0,35	0,07	0,45	2,07
GN/OF-22	38,45	0,74	16,89	14,16	0,11	0,70	0,11	0,41	1,81
GN/S-23u	39,50	0,64	11,64	16,01	0,12	0,14	0,08	0,54	2,39
GN-24	30,34	0,74	11,50	28,48	1,92	0,25	0,08	0,40	2,12
GN-24u	30,24	0,72	12,00	34,57	2,32	0,50	0,30	0,18	2,01
GN-25	30,04	0,77	11,80	38,89	3,02	0,35	0,13	0,28	1,92
GN-26	26,52	0,76	10,37	43,22	3,76	0,31	0,19	0,33	1,82
GN-27	33,22	0,69	12,86	31,19	2,43	0,53	0,10	0,31	2,62
GN-78	37,15	0,86	14,18	31,14	1,34	0,30	0,30	0,20	1,30
GN-79	30,12	1,01	13,10	25,15	1,24	0,31	0,16	0,31	1,82
GN-80	30,62	1,15	13,10	27,42	1,82	0,42	0,42	0,06	2,17
GN-80u	29,94	0,82	12,91	27,54	1,83	0,53	0,35	0,23	2,23
GN-81	32,41	0,85	13,90	29,58	1,88	0,29	0,11	0,31	1,78
GN-82	30,20	1,13	13,52	27,77	1,84	0,43	0,44	0,07	2,83
GN-82u	39,06	0,71	15,10	31,02	1,79	0,33	0,13	0,30	1,33
GN-83	31,02	0,93	14,81	35,06	2,09	0,36	0,13	0,30	1,62
GN-84	33,71	0,83	10,80	40,96	1,72	0,19	0,11	0,29	1,39
GN-85u	23,23	0,35	9,61	5,31	0,12	0,02	0,06	0,36	1,33
GN-86	34,46	0,91	11,71	37,38	2,18	0,48	0,34	0,20	1,68
TRI-87	35,60	0,90	13,52	15,15	0,24	0,22	0,09	0,58	3,08
TRI-89	39,28	0,93	15,30	16,21	0,29	0,27	0,10	0,58	3,25
RC-37	34,79	1,32	11,82	29,45	1,51	0,21	0,37	0,47	2,53
RC-38	31,69	1,80	11,52	24,14	1,06	0,20	0,39	0,13	3,69
RC-39	31,58	1,14	12,50	23,41	1,26	0,21	0,10	0,52	2,61
RC-40	35,07	1,86	13,25	24,94	1,05	0,35	0,45	0,12	3,91
RC-42	38,73	1,30	13,53	24,98	1,45	0,27	0,42	0,42	2,78
RC-43u	36,67	1,15	14,04	24,28	1,10	0,35	0,33	0,40	2,58
RC-43u1	36,29	1,31	14,35	23,18	0,83	0,28	0,32	0,37	2,54
RC-44	32,77	1,93	14,10	23,24	0,85	0,31	0,46	0,11	3,65
RC-47	35,76	1,64	14,63	27,75	0,57	0,29	0,39	0,31	1,96
RC-49	30,85	1,34	13,00	26,53	0,91	0,23	0,32	0,32	1,90
RC-50	37,84	1,56	10,52	30,25	1,40	0,20	0,43	0,09	2,37
RC-51u	27,64	0,84	14,09	27,89	2,12	0,38	0,48	0,33	1,78
RC-53	37,65	1,19	13,36	23,89	0,77	0,27	0,33	0,35	2,28

6 - 20 μm (Fortsetzung)

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
RC-5	35,48	1,13	13,82	21,52	2,17	0,41	0,53	0,35	2,18
RC-5u	34,91	1,23	13,07	25,38	1,49	0,23	0,50	0,41	2,37
RC-60	35,52	1,20	13,67	22,56	0,70	0,36	0,42	0,34	2,28
RC-61u	37,25	1,10	13,36	21,46	0,67	0,32	0,44	0,36	2,64
SB-63	25,30	1,23	11,94	43,19	1,12	0,54	0,22	0,10	1,53
SB-63u	23,76	1,25	12,43	36,42	0,68	0,58	0,39	0,08	1,71
SB-65	23,56	1,17	12,25	41,67	1,15	0,51	0,47	0,08	1,75
SB-65u	32,60	1,93	12,47	27,84	0,55	0,29	0,31	0,09	1,51
SB-67	23,93	1,12	13,20	42,32	0,85	0,43	0,37	0,11	1,64
SB-69	21,74	1,07	11,66	40,91	0,93	0,63	0,51	0,10	1,60
RP-71	36,47	1,13	14,01	16,32	0,12	0,89	0,46	0,05	1,19
RP-73	23,15	0,87	11,82	36,24	0,25	0,60	0,38	0,04	0,97
RP-75	24,59	0,73	10,83	47,67	0,62	0,31	0,28	0,04	0,70
RP-77	26,69	0,94	13,32	36,79	0,24	0,50	0,48	0,04	1,07
RP-31	15,32	0,62	9,12	58,99	0,15	0,65	0,53	0,05	1,01
RP-33	22,45	0,78	9,60	51,93	0,33	0,61	0,45	0,04	0,68
RP-35u	14,04	0,55	9,09	62,36	0,22	0,52	0,44	0,05	1,16

20 - 63 μm

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
AS-1	11,92	0,67	3,97	78,11	1,61	0,28	0,15	0,15	0,70
AS-6	11,22	0,31	2,08	73,25	1,64	0,19	0,07	0,10	0,21
AS-7u	11,07	0,41	1,61	73,98	0,99	0,21	0,21	0,10	0,16
AS-10a	16,02	0,30	1,43	75,53	1,58	0,14	0,09	0,15	0,15
AS-10b	22,12	0,43	2,06	70,31	1,29	0,16	0,07	0,10	0,15
AS-10cd	37,43	0,47	2,56	54,10	1,39	0,20	0,09	0,13	0,22
AS-11	13,40	0,70	1,67	72,77	1,15	0,18	0,17	0,11	0,19
AS-12	9,70	0,56	1,32	75,64	0,93	0,13	0,13	0,13	0,15
GN-12a	3,69	0,66	0,77	79,36	0,56	0,16	0,36	0,01	0,05
GN-13u	22,18	0,68	1,33	71,90	1,28	0,25	0,45	0,02	0,20
GN-14	17,60	0,75	1,13	74,35	1,07	0,21	0,38	0,02	0,16
GN-15	23,55	0,67	1,68	67,85	1,15	0,22	0,37	0,01	0,23
GN/LAV-16	4,95	0,53	2,81	75,64	0,27	0,17	0,36	0,02	0,12
GN-17	23,63	0,81	1,94	71,13	1,08	0,24	0,36	0,02	0,34
GN-17u	41,89	0,61	14,14	18,75	0,11	0,21	0,34	0,47	2,62
GN-18	31,14	0,56	2,85	51,29	1,00	0,29	0,28	0,08	0,57
GN/S-19	49,13	1,76	10,08	21,59	0,14	0,20	0,35	0,08	2,06
GN/OF-22	53,53	1,15	11,76	21,85	0,13	0,61	0,35	0,33	1,50
GN/S-23	56,04	1,43	8,13	22,20	0,12	0,15	0,28	0,23	1,14
GN/S-23u	63,14	1,46	9,37	25,04	0,12	0,19	0,08	0,26	1,19
GN-24	33,29	0,55	2,27	59,77	1,27	0,15	0,09	0,13	0,31
GN-24u	39,61	0,51	2,43	59,69	1,37	0,16	0,10	0,13	0,37
GN-25	32,80	0,60	2,77	64,52	1,37	0,29	0,36	0,09	0,44
GN-26	27,35	0,47	1,35	69,26	1,22	0,19	0,28	0,07	0,16
GN-27	45,37	0,49	2,96	53,63	1,48	0,35	0,35	0,09	0,54
GN-78	27,64	0,83	2,87	62,78	0,68	0,13	0,11	0,18	0,35
GN-79	36,55	1,06	4,54	47,35	0,77	0,16	0,42	0,04	0,78
GN-80	32,66	0,72	4,64	48,54	0,88	0,32	0,29	0,15	0,69
GN-80u	39,37	0,69	6,32	50,17	1,07	0,38	0,32	0,16	0,82
GN-81	30,50	0,80	3,39	61,38	0,71	0,23	0,28	0,11	0,42
GN-82	30,76	1,04	4,50	53,26	0,87	0,31	0,41	0,04	0,78
GN-82u	38,85	0,85	3,67	50,09	0,74	0,12	0,25	0,31	0,54

20 - 63 μm (Fortsetzung)

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
GN-83	36,31	0,71	2,64	63,82	0,75	0,20	0,29	0,10	0,31
GN-84	21,08	1,19	2,27	70,73	0,74	0,22	0,38	0,02	0,35
GN-85u	53,59	1,43	12,60	14,73	0,10	0,16	0,43	0,14	2,56
GN-86	25,55	0,84	2,22	60,01	0,80	0,24	0,32	0,10	0,34
TRI-87	58,20	1,79	8,19	23,58	0,14	0,18	0,41	0,07	2,15
TRI-88	67,79	1,17	8,53	18,88	0,13	0,23	0,30	0,19	1,53
TRI-89	51,99	1,60	3,69	30,09	0,08	0,16	0,33	0,03	0,71
RC-36	53,22	1,08	6,15	32,42	0,57	0,26	0,28	0,14	0,87
RC-37	33,90	1,12	4,83	59,28	0,99	0,26	0,31	0,13	0,64
RC-38	43,49	1,18	4,14	48,54	0,88	0,27	0,32	0,12	0,51
RC-39	39,94	1,40	3,86	53,41	0,76	0,27	0,35	0,12	0,56
RC-40	46,84	1,29	5,16	47,88	0,90	0,27	0,35	0,15	0,71
RC-42	47,92	1,13	6,09	40,85	0,90	0,32	0,44	0,15	0,87
RC-43u	43,66	1,06	5,46	37,78	0,72	0,32	0,37	0,16	0,85
RC-43u1	46,37	1,81	7,05	32,46	0,76	0,33	0,45	0,05	1,29
RC-44	48,87	1,59	7,43	28,16	0,76	0,31	0,46	0,04	1,20
RC-47	42,51	1,31	8,29	45,11	0,60	0,36	0,43	0,18	0,86
RC-49	30,99	1,32	4,51	56,98	0,56	0,32	0,44	0,03	0,60
RC-50	38,08	1,59	4,32	48,09	0,36	0,40	0,51	0,04	0,61
RC-51	41,60	1,07	7,21	39,44	0,47	0,29	0,36	0,21	0,95
RC-51u	25,02	1,27	4,36	58,13	0,47	0,38	0,41	0,03	0,62
RC-53	40,04	1,05	6,61	48,32	0,63	0,35	0,37	0,15	0,79
RC-55	34,26	1,35	5,30	49,28	0,59	0,37	0,48	0,03	0,72
RC-5	31,65	1,29	4,54	56,28	0,33	0,39	0,42	0,03	0,53
RC-5u	34,25	0,97	5,18	50,79	0,41	0,39	0,38	0,16	0,76
RC-58	42,20	0,93	5,97	47,12	0,44	0,39	0,33	0,15	0,70
RC-60	35,13	0,97	4,93	46,96	0,42	0,38	0,36	0,14	0,63
RC-61	41,69	0,94	8,11	42,60	0,36	0,33	0,29	0,19	0,97
RC-61u	23,93	1,09	9,56	36,57	0,51	0,07	0,09	0,28	1,46
SB-63	31,58	0,40	2,56	58,77	0,28	0,28	0,37	0,02	0,21
SB-63u	29,79	0,38	2,37	71,76	0,27	0,29	0,40	0,02	0,21
SB-65	38,18	0,44	3,84	52,16	0,29	0,28	0,37	0,02	0,30
SB-65u	38,54	1,90	3,06	40,79	0,21	0,29	0,31	0,09	1,49
SB-67	34,79	0,36	3,50	61,94	0,34	0,27	0,32	0,13	0,26
SB-69	31,59	0,50	3,62	49,72	0,24	0,36	0,40	0,03	0,39
RP-71	23,12	0,67	8,12	63,52	0,06	0,93	0,34	0,03	0,80
RP-73	19,96	0,61	3,45	76,13	0,08	0,37	0,41	0,10	0,30
RP-75	20,66	0,60	2,18	67,41	0,09	0,19	0,17	0,04	0,27
RP-77	18,50	0,59	3,06	75,12	0,07	0,27	0,25	0,08	0,25
RP-29	15,57	0,17	0,90	75,05	0,05	0,18	0,33	0,02	0,07
RP-31	17,26	0,20	1,35	71,98	0,06	0,24	0,34	0,02	0,12
RP-33	22,74	0,24	1,44	64,71	0,07	0,20	0,16	0,14	0,09
RP-35u	22,77	0,26	2,29	69,58	0,07	0,26	0,30	0,02	0,19

B - Winter**< 2 μm**

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
AS-6	18,50	0,43	11,39	40,52	3,13	0,42	0,53	0,14	1,04
AS-6A	16,12	0,54	14,35	41,55	3,64	0,82	0,58	0,19	2,06
AS-7	10,38	0,30	11,72	53,53	5,26	0,77	0,49	0,11	0,72
AS-9	11,82	0,34	14,40	47,21	5,08	0,72	0,56	0,11	0,81
AS-10a	4,02	0,19	6,33	60,45	8,29	0,48	0,43	0,08	0,25
AS-10b	7,28	0,24	6,36	60,69	8,77	0,59	0,40	0,09	0,39
AS-11	12,75	0,35	9,88	50,70	3,88	0,20	0,16	0,16	0,70
GN-13	29,29	0,83	5,62	51,78	1,94	0,31	0,67	0,09	0,75
GN-17	15,64	0,52	9,03	43,96	3,45	0,21	0,36	0,11	0,80
GN-18	15,64	0,50	11,03	45,38	4,25	0,17	0,15	0,18	1,05
GN/S-19	18,58	0,49	16,41	26,26	0,22	0,26	0,42	0,18	1,24
GN/OF-21	26,98	0,99	13,91	24,25	0,14	0,14	0,36	0,27	1,23
GN-86	37,44	0,81	14,67	19,32	1,08	0,27	0,39	0,33	2,47
TRI-87	27,05	0,34	18,74	25,55	2,15	0,22	0,72	0,43	2,03
RC-41	22,26	0,65	13,41	34,57	2,07	0,26	0,34	0,36	1,36
RC-43	21,49	0,62	11,68	26,30	1,94	0,24	0,34	0,34	1,37
RC-43u1	24,27	0,61	11,47	27,58	1,67	0,11	0,31	0,34	1,38
RC-44	22,98	0,59	11,87	28,51	2,49	0,23	0,33	0,33	1,31
RC-50	25,90	0,73	17,25	28,80	0,48	0,35	0,52	0,21	0,93
RC-52	24,03	0,81	11,47	28,19	0,57	0,18	0,21	0,28	1,05
RC-53	16,82	0,77	19,12	24,07	0,98	0,35	0,77	0,27	0,99
RC-55	25,57	0,72	16,64	27,39	0,38	0,30	0,40	0,19	0,92
RC-56	20,18	0,79	15,42	22,68	0,59	0,27	0,44	0,19	1,04
RC-58	19,74	0,75	12,62	23,46	0,44	0,22	0,37	0,19	1,15
RC-59	21,32	0,74	16,93	25,72	0,39	0,32	0,45	0,21	1,27
RC-60	14,56	0,65	17,80	28,24	0,54	0,29	0,34	0,20	1,06

2 - 6 μm

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
AS-6	19,06	0,61	12,09	47,84	4,06	0,97	0,74	0,18	1,32
AS-6A	19,22	0,71	9,55	54,84	2,34	0,42	0,35	0,15	1,73
AS-7	13,17	0,47	9,32	52,91	4,41	0,73	0,51	0,18	0,96
AS-9	12,09	0,39	12,99	47,90	4,78	0,81	0,51	0,13	1,11
AS-10a	8,36	0,40	6,38	59,64	6,76	0,57	0,41	0,11	0,55
AS-10b	11,87	0,47	6,17	55,40	7,26	0,65	0,32	0,11	0,64
AS-11	12,47	0,54	14,71	44,91	4,06	0,78	0,47	0,15	1,73
GN-13	27,00	0,69	6,37	46,44	1,94	0,31	0,42	0,12	0,93
GN-17	28,89	0,59	14,88	28,01	0,74	0,31	0,48	0,26	1,93
GN-18	21,68	0,64	10,82	37,42	3,39	0,26	0,40	0,18	1,83
GN/S-19	29,35	0,54	18,08	21,82	0,37	0,40	0,43	0,29	2,33
GN/OF-21	27,17	1,01	16,78	19,02	0,31	0,66	0,48	0,38	1,99
TRI-87	34,01	0,67	17,13	17,10	1,20	0,39	0,44	0,44	2,94
RC-41	30,52	0,94	15,17	31,77	2,16	0,48	0,47	0,40	2,20
RC-43	42,49	0,83	21,74	42,01	4,01	0,41	0,51	0,37	1,98
RC-43u1	30,06	0,81	13,87	26,03	2,07	0,34	0,52	0,41	2,22
RC-44	28,72	0,87	14,97	27,24	2,80	0,51	0,68	0,41	2,15
RC-50	29,97	0,65	11,11	23,58	0,35	0,07	0,09	0,34	1,29

2 - 6 μm (Fortsetzung)

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
RC-52	33,57	0,85	13,16	22,40	0,41	0,35	0,15	0,44	1,63
RC-53	30,83	1,08	12,40	23,38	1,02	0,14	0,16	0,38	1,47
RC-55	29,65	0,95	14,85	24,41	0,34	0,40	0,48	0,35	1,76
RC-56	29,27	1,04	16,25	25,63	0,69	0,46	0,54	0,32	1,72
RC-58	33,63	0,91	15,78	24,39	0,50	0,42	0,46	0,33	1,82
RC-59	27,41	0,89	16,20	23,64	0,52	0,37	0,50	0,31	1,86
RC-60	28,61	1,00	17,38	24,05	0,71	0,51	0,51	0,33	1,87

6 - 20 μm

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
AS-6	17,52	0,99	10,66	40,11	3,78	0,99	1,04	0,17	1,71
AS-6A	25,47	0,82	15,01	46,05	3,24	1,08	0,41	0,21	2,47
AS-7	22,36	0,89	10,62	48,41	4,18	0,67	0,61	0,24	1,60
AS-9	17,52	0,94	6,69	38,02	2,73	0,19	0,33	0,17	1,70
AS-10a	6,97	0,64	8,04	55,44	7,09	0,80	0,31	0,12	0,85
AS-10b	14,41	0,76	6,79	52,06	7,62	0,48	0,35	0,15	1,00
AS-11	16,28	0,85	11,08	41,94	3,76	0,44	0,60	0,20	2,06
GN-13	25,78	1,08	10,09	46,33	2,97	0,29	0,58	0,18	1,88
GN-17	36,17	0,88	13,41	36,41	2,35	0,44	0,36	0,20	2,22
GN-18	23,63	0,96	15,85	39,60	3,77	0,81	0,31	0,17	2,67
GN/S-19	34,86	0,51	16,68	15,02	0,23	0,34	0,31	0,29	2,48
GN/OF-21	34,22	0,81	13,27	11,93	0,21	0,62	0,41	0,60	2,86
GN-86	-	1,10	33,55	12,68	0,71	0,54	0,31	0,47	2,84
TRI-87	34,50	0,95	21,76	15,65	1,07	0,56	0,34	0,48	2,82
RC-41	35,96	1,12	20,81	21,26	1,27	0,72	0,40	0,41	2,71
RC-43	29,84	1,17	17,69	19,44	2,03	0,65	0,56	0,48	2,80
RC-43u1	31,72	1,06	21,14	18,64	1,57	0,67	0,52	0,50	2,99
RC-44	29,29	1,11	15,61	19,75	1,88	0,52	0,60	0,46	2,70
RC-50	30,92	1,26	16,68	21,19	0,69	0,57	0,46	0,38	2,25
RC-52	40,68	1,13	13,88	20,18	0,46	0,44	0,37	0,46	1,95
RC-53	34,18	1,67	11,27	22,09	0,72	0,11	0,11	0,44	1,79
RC-55	33,98	1,42	17,97	18,99	0,45	0,72	0,43	0,42	2,35
RC-56	32,41	1,56	18,68	21,94	0,60	0,72	0,45	0,38	2,28
RC-58	33,93	1,30	20,52	20,83	0,64	0,76	0,45	0,38	2,36
RC-59	31,26	1,27	16,74	20,02	0,93	0,47	0,44	0,41	2,40
RC-60	42,68	1,43	18,73	23,01	0,50	0,65	0,42	0,38	2,18

20 - 63 μm

Probe Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
AS-6	12,92	1,00	2,80	58,82	0,94	3,55	-	0,05	0,40
AS-6A	2,50	0,45	1,40	83,57	0,62	0,16	0,20	0,04	0,18
AS-7	13,40	0,97	2,18	72,36	1,01	0,36	0,69	0,05	0,35
AS-9	-	1,57	4,17	44,01	1,19	0,13	0,45	0,09	0,60
AS-10a	36,25	0,40	2,85	50,74	2,22	0,29	0,21	0,05	0,40
AS-10b	39,51	0,36	1,80	51,79	1,54	0,12	0,20	0,05	0,34
AS-11	22,58	1,06	3,77	64,94	1,19	0,20	0,58	0,09	0,59
GN-13	28,58	0,97	2,37	57,11	1,27	0,21	0,83	0,08	0,45
GN-17	23,47	0,61	1,75	65,76	0,86	0,19	0,26	0,05	0,26
GN-18	32,18	0,68	3,04	54,92	1,29	0,25	0,22	0,06	0,52
GN/S-19	43,75	1,05	7,50	26,67	0,13	0,26	0,22	0,14	1,35
GN/OF-21	39,94	1,50	18,70	18,88	0,17	0,94	0,22	0,41	1,98
GN-86	53,38	1,52	9,07	24,39	0,32	0,30	0,24	0,22	1,81
TRI-87	42,09	1,41	5,11	39,17	0,27	0,16	0,34	0,16	1,11
RC-41	46,19	1,55	6,29	36,07	0,41	0,50	0,65	0,17	1,00
RC-43	43,13	1,27	6,15	32,05	0,75	0,62	0,64	0,35	1,86
RC-43u1	39,00	1,31	10,09	36,63	0,61	0,76	0,75	0,27	1,73
RC-44	40,35	-	9,91	28,27	0,75	-	-	-	-
RC-50	40,00	1,29	10,49	31,64	0,48	0,62	0,29	0,27	1,31
RC-52	36,76	1,66	7,88	38,38	0,44	0,58	0,41	0,34	1,11
RC-55	41,56	1,61	7,16	34,05	0,44	0,10	0,31	0,34	1,10
RC-56	36,85	1,30	10,69	34,37	0,41	0,65	0,32	0,30	1,52
RC-58	40,41	1,24	6,74	39,45	0,36	0,09	0,26	0,28	1,02
RC-59	35,31	1,19	11,62	28,74	0,37	0,66	0,33	0,30	1,77
RC-60	31,98	1,35	8,60	47,89	0,34	0,55	0,34	0,25	1,26

2 - Spurenelementgehalte (µg/g)

A - Sommer

< 2 µm

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
AS-1	38	62	80	209	119	24	94	187	160	19
AS-6	23	21	45	181	n.b.	19	46	252	78	31
AS-7u	26	21	71	78	97	35	87	128	115	37
AS-10a	28	30	70	327	111	26	78	265	100	36
AS-10b	40	31	73	295	n.b.	21	87	186	113	26
AS-10cd	45	35	43	72	n.b.	36	79	87	104	25
AS-11	28	18	63	165	n.b.	43	101	320	125	31
GN-12a	42	30	101	230	n.b.	74	76	256	165	36
GN-13u	21	30	66	188	11	45	81	186	114	30
GN-14	30	38	81	158	22	51	104	128	169	38
GN-15	31	n.b.	64	232	26	43	7	281	171	30
GN/LAV-16	15	22	272	61	n.b.	23	176	69	212	6
GN-17	29	43	98	158	16	35	102	421	162	21
GN-17u	31	n.b.	80	167	13	47	77	144	164	33
GN-18	33	35	116	191	29	37	104	288	175	23
GN/S-19	21	23	288	75	24	4	214	66	201	n.b.
GN/OF-21	10	38	430	71	47	23	165	148	150	5
GN/OF-22	11	27	485	116	200	13	211	110	160	2
GN/S-23	22	n.b.	265	179	66	27	164	186	193	5
GN/S-23u	20	30	355	164	66	23	219	137	189	3
GN-24	25	41	192	152	55	20	128	146	154	11
GN-24u	35	33	82	81	27	43	95	350	152	24
GN-25	31	36	103	126	23	26	99	92	145	12
GN-26	34	n.b.	610	217	n.b.	55	13	285	180	29
GN-27	32	42	95	113	44	45	84	97	145	34
GN-78	17	27	136	339	n.b.	49	85	244	89	20
GN-79	19	26	123	100	17	12	110	120	78	4
GN-80	21	22	103	166	12	21	84	170	95	9
GN-80u	26	24	116	121	15	11	116	154	115	2
GN-81	26	28	107	111	6	15	108	105	109	5
GN-82	26	32	119	97	18	14	128	95	130	4
GN-82u	26	22	122	235	n.b.	45	90	247	95	22
GN-83	24	31	137	238	12	24	131	166	150	9
GN-84	39	32	177	413	7	83	135	339	181	24
GN-85u	12	21	73	194	n.b.	9	154	130	88	1
GN-86	27	n.b.	44	220	6	34	n.b.	247	117	15
TRI-87	44	37	188	233	101	33	108	199	429	9
TRI-88	29	n.b.	135	189	83	25	92	274	325	7
TRI-89	39	58	161	167	58	32	158	143	426	13
RC-36	23	31	189	124	38	29	200	78	376	7
RC-37	24	45	177	165	27	90	181	143	306	29
RC-38	27	30	183	395	48	110	209	297	316	33
RC-39	40	33	152	367	39	65	150	247	250	26
RC-40	14	35	151	189	35	15	129	247	250	4
RC-42	44	38	144	275	22	89	149	195	213	24
RC-43u	24	42	172	167	53	18	164	172	272	5
RC-43u1	23	34	175	116	52	32	207	216	272	11
RC-44	21	n.b.	134	204	32	17	161	161	252	n.b.

< 2 μm (Fortsetzung)

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
RC-47	20	34	179	86	n.b.	21	219	76	278	6
RC-49	18	41	198	349	45	24	249	160	304	7
RC-50	24	35	158	28	n.b.	18	125	51	269	12
RC-51u	29	3	252	217	100	27	129	222	218	6
RC-53	20	44	224	246	60	30	218	163	264	12
RC-5	44	37	211	283	41	77	179	348	138	24
RC-5u	24	46	275	184	53	20	250	124	267	8
RC-61	24	n.b.	179	173	56	26	78	162	177	3
SB-63	33	41	394	249	81	12	160	213	178	1
SB-63u	25	19	428	174	71	17	134	204	185	3
SB-65	24	37	326	130	22	35	191	127	194	9
SB-65u	36	5	662	195	118	37	330	137	231	4
SB-67	19	38	404	161	28	27	203	128	215	5
SB-69	27	26	514	547	117	40	201	401	165	9
RP-71	27	19	528	186	116	13	224	238	129	n.b.
RP-73	19	n.b.	308	254	58	19	113	249	112	2
RP-75	22	17	354	244	42	41	169	171	106	8
RP-77	22	n.b.	288	82	48	13	153	330	139	n.b.
RP-29	16	21	217	195	n.b.	41	27	348	142	12
RP-31	10	n.b.	274	73	n.b.	29	64	109	114	15
RP-33	15	25	594	156	74	33	146	137	181	12
RP-35u	9	27	268	150	n.b.	32	126	112	153	15

2 - 6 μm

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
AS-6	21	24	65	37	n.b.	28	70	113	95	29
AS-7u	25	34	82	42	n.b.	21	83	68	140	17
AS-10a	30	28	77	217	n.b.	24	61	166	99	32
AS-10b	28	31	70	61	n.b.	19	81	105	116	19
AS-10cd	30	34	53	60	n.b.	31	61	70	115	24
AS-11	26	27	96	45	7	29	78	186	135	21
AS-12	16	34	99	53	n.b.	29	99	64	129	21
GN-12a	19	29	106	37	15	34	104	89	181	23
GN-13u	22	25	90	110	11	32	74	114	115	17
GN-14	20	25	87	99	9	26	64	73	113	14
GN-15	30	31	112	79	10	18	95	119	141	9
GN/LAV-16	16	26	239	34	n.b.	18	152	54	220	9
GN-17	29	34	117	85	n.b.	25	101	297	169	12
GN-17u	29	40	111	133	3	40	28	102	158	28
GN-18	31	33	134	111	17	25	106	126	158	15
GN/S-19	18	34	351	75	44	4	271	57	292	n.b.
GN/OF-21	9	31	423	50	83	25	144	39	162	3
GN/OF-22	10	35	599	95	158	34	222	64	247	7
GN/S-23	15	35	379	81	66	27	210	72	231	5
GN/S-23u	17	34	351	75	66	11	196	75	212	2
GN-24	31	49	263	117	72	30	206	132	230	6
GN-24u	31	n.b.	104	87	12	28	52	104	153	14
GN-25	34	29	121	102	16	31	118	93	182	17
GN-26	28	31	106	128	109	39	73	94	149	26
GN-78	29	24	160	137	16	27	107	169	184	9
GN-79	21	22	132	79	13	12	110	65	131	5
GN-80	26	24	151	62	9	25	107	104	158	8

2 - 6 μm (Fortsetzung)

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
GN-80u	32	29	141	57	7	22	115	62	142	6
GN-81	23	34	160	114	11	25	154	86	229	8
GN-82	26	32	148	84	21	18	124	72	135	3
GN-82u	23	26	116	133	8	23	102	155	142	15
GN-83	23	22	123	105	n.b.	25	107	82	230	11
GN-84	35	n.b.	74	121	n.b.	47	n.b.	197	187	17
GN-85u	18	16	43	92	n.b.	10	51	95	131	1
GN-86	23	n.b.	106	82	n.b.	26	48	125	212	9
TRI-87	39	31	140	116	45	14	94	90	400	1
TRI-88	32	n.b.	155	118	48	18	87	124	340	3
TRI-89	31	33	174	96	45	27	145	84	361	2
RC-36	31	n.b.	165	99	46	25	115	110	284	1
RC-37	29	38	376	87	28	23	202	65	255	3
RC-38	31	28	226	287	32	65	188	164	315	19
RC-39	30	28	212	127	25	27	155	163	245	6
RC-40	28	n.b.	144	256	36	35	86	192	238	4
RC-42	30	44	239	209	51	40	195	107	316	10
RC-43u	30	46	276	123	53	38	222	101	328	10
RC-43u1	26	40	249	139	54	26	257	73	373	8
RC-44	23	40	264	206	39	37	328	80	419	6
RC-47	21	n.b.	136	113	9	23	157	203	250	5
RC-49	23	n.b.	156	212	37	32	151	168	258	3
RC-51	25	37	272	117	69	25	209	92	238	8
RC-51u	32	50	354	86	88	23	214	67	257	4
RC-53	26	37	262	165	n.b.	17	232	111	294	2
RC-5	24	50	248	180	63	42	147	232	184	9
RC-5u	28	46	263	110	83	21	209	86	242	7
RC-61	24	36	250	107	56	19	177	79	223	4
RC-61u	27	30	266	80	55	15	203	76	228	2
SB-63	11	32	251	33	n.b.	39	149	54	178	7
SB-63u	25	10	416	135	70	38	160	124	158	5
SB-65	17	n.b.	224	122	n.b.	29	114	127	164	5
SB-65u	25	48	702	138	105	37	308	81	224	6
SB-67	17	n.b.	327	107	17	32	157	129	170	3
SB-69	27	38	478	161	92	49	189	170	153	13
RP-71	35	29	564	112	151	24	145	113	182	1
RP-73	26	n.b.	383	125	72	12	159	105	151	n.b.
RP-75	27	n.b.	325	133	45	32	52	167	154	9
RP-77	21	19	412	45	63	23	161	46	171	4
RP-29	16	21	221	117	n.b.	60	123	115	127	22
RP-31	14	9	371	81	n.b.	40	138	99	132	15
RP-33	17	7	613	111	102	19	148	91	191	3
RP-35u	9	n.b.	218	71	n.b.	16	57	74	121	4

6 - 20 μm

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
AS-1	26	61	122	22	55	14	93	69	188	7
AS-6	17	23	69	7	43	21	47	58	90	23
AS-7u	27	37	84	10	37	16	82	51	151	14
AS-10a	22	23	78	77	54	23	87	89	118	22
AS-10b	31	31	85	40	51	22	70	107	129	27
AS-10cd	36	44	96	60	35	35	107	49	212	23
AS-11	21	39	115	36	22	19	116	60	194	17
AS-12	21	42	109	62	n.b.	21	104	61	170	15
GN-12a	20	31	107	33	n.b.	15	82	68	166	12
GN-13u	28	29	105	46	n.b.	25	89	79	140	14
GN-14	35	34	123	59	n.b.	33	105	62	160	18
GN-15	32	37	163	94	5	34	197	86	238	17
GN/LAV-16	7	23	191	31	n.b.	13	114	39	189	6
GN-17	28	35	121	51	n.b.	19	118	92	178	12
GN-17u	35	n.b.	92	98	n.b.	30	50	88	183	16
GN-18	38	n.b.	157	100	22	18	104	116	216	3
GN/S-19	17	20	295	69	n.b.	24	203	53	453	2
GN/OF-21	9	32	387	31	95	20	131	33	143	1
GN/OF-22	11	30	458	42	176	34	159	39	179	4
GN/S-23u	21	n.b.	271	64	71	22	142	82	234	2
GN-24	25	39	242	50	46	17	141	42	178	5
GN-24u	33	34	147	57	15	23	133	65	149	10
GN-25	28	27	128	132	n.b.	21	104	229	168	12
GN-26	29	30	120	98	n.b.	24	87	78	146	11
GN-27	39	28	121	36	5	24	100	38	111	9
GN-78	21	19	144	42	n.b.	18	103	79	226	7
GN-79	21	25	194	85	10	27	198	46	298	8
GN-80	29	n.b.	126	62	7	22	69	88	200	4
GN-80u	32	27	148	37	13	25	129	44	171	7
GN-81	27	22	139	40	n.b.	16	96	40	202	5
GN-82	32	n.b.	121	66	16	22	42	69	178	6
GN-82u	22	25	124	42	n.b.	25	109	76	243	8
GN-83	23	29	154	41	n.b.	24	131	48	240	9
GN-84	20	23	121	14	n.b.	15	82	38	206	5
GN-85u	18	16	31	17	8	4	27	53	166	n.b.
GN-86	27	26	135	33	7	25	104	52	241	12
TRI-87	36	22	182	40	23	20	138	36	287	6
TRI-89	34	25	200	46	24	31	151	40	316	7
RC-37	23	37	275	83	25	30	220	54	336	5
RC-38	33	n.b.	192	105	27	21	103	134	300	1
RC-39	26	29	223	59	29	24	166	70	237	5
RC-40	33	n.b.	191	79	25	30	104	91	298	3
RC-42	34	40	254	76	49	31	198	58	320	4
RC-43u	29	31	234	59	36	30	186	55	240	6
RC-43u1	29	27	217	58	26	24	215	49	259	2
RC-44	30	n.b.	189	96	35	18	142	80	299	4
RC-47	18	36	246	102	24	25	277	60	345	6
RC-49	25	33	221	85	32	13	208	74	271	3
RC-50	25	n.b.	175	75	19	16	116	76	258	n.b.
RC-51u	31	82	372	135	n.b.	31	233	108	267	7
RC-53	26	32	244	62	45	21	202	49	252	3
RC-5	27	41	332	118	80	32	209	95	295	7
RC-5u	32	46	306	83	67	21	219	53	311	4
RC-60	24	29	297	87	53	29	205	59	277	n.b.

6 - 20 μm (Fortsetzung)

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
RC-61u	26	28	317	82	45	32	235	64	276	5
SB-63	21	51	313	77	21	39	118	72	165	14
SB-63u	19	20	374	95	33	43	183	132	170	11
SB-65	24	19	263	91	n.b.	41	91	69	166	9
SB-65u	18	18	521	99	73	28	201	71	254	5
SB-67	18	4	347	102	15	37	156	75	164	8
SB-69	25	16	375	111	65	33	100	97	153	6
RP-71	43	7	433	63	170	21	90	86	280	n.b.
RP-73	19	8	298	56	34	20	60	73	205	4
RP-75	16	5	211	52	n.b.	18	151	55	211	4
RP-77	20	11	230	53	24	24	79	74	260	5
RP-31	13	10	171	50	n.b.	33	29	48	90	13
RP-33	12	9	345	67	23	36	140	54	118	11
RP-35u	11	5	186	55	n.b.	37	68	61	117	15

20 - 63 μm

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
AS-1	6	23	104	n.b.	n.b.	17	81	32	108	12
AS-6	4	12	52	n.b.	n.b.	11	61	37	66	13
AS-7u	6	8	60	n.b.	n.b.	9	68	25	75	9
AS-10a	5	6	38	n.b.	n.b.	9	38	31	46	8
AS-10b	8	10	50	n.b.	n.b.	9	63	33	71	9
AS-10cd	10	10	39	n.b.	n.b.	12	45	21	66	7
AS-11	n.b.	10	98	n.b.	n.b.	13	137	28	102	11
AS-12	3	11	79	n.b.	n.b.	8	72	23	64	6
GN-12a	5	9	64	19	n.b.	11	51	52	70	2
GN-13u	8	11	57	22	n.b.	14	18	43	74	5
GN-14	9	9	58	20	n.b.	13	18	54	82	5
GN-15	6	21	51	25	n.b.	16	56	54	91	6
GN/LAV-16	7	n.b.	52	35	n.b.	11	n.b.	48	85	6
GN-17	10	n.b.	63	22	n.b.	14	16	66	105	6
GN-17u	16	25	298	50	12	29	231	41	253	4
GN-18	11	20	88	n.b.	n.b.	20	77	40	144	12
GN/S-19	14	n.b.	124	38	n.b.	21	56	64	241	3
GN/OF-22	10	19	240	23	11	36	96	36	259	6
GN/S-23	10	20	150	18	n.b.	21	92	27	276	2
GN/S-23u	8	21	145	12	n.b.	23	102	25	266	6
GN-24	8	12	64	n.b.	n.b.	11	50	18	107	7
GN-24u	7	13	76	n.b.	n.b.	15	85	23	101	9
GN-25	8	10	78	n.b.	n.b.	19	80	27	103	9
GN-26	7	10	66	n.b.	n.b.	12	58	25	76	7
GN-27	10	10	62	n.b.	n.b.	22	72	25	81	9
GN-78	n.b.	15	73	n.b.	n.b.	14	63	23	280	7
GN-79	11	n.b.	60	26	n.b.	23	12	53	255	6
GN-80	6	13	78	n.b.	n.b.	23	62	27	193	9
GN-80u	13	14	82	n.b.	n.b.	26	66	28	189	9
GN-81	6	13	83	n.b.	n.b.	18	71	27	268	9
GN-82	11	n.b.	67	23	n.b.	27	12	57	226	8
GN-82u	n.b.	15	84	n.b.	n.b.	37	113	30	334	11
GN-83	8	14	68	n.b.	n.b.	18	61	28	227	7
GN-84	8	n.b.	51	22	n.b.	16	n.b.	68	324	7
GN-85u	15	n.b.	21	19	n.b.	18	n.b.	63	790	4

20 - 63 μm (Fortsetzung)

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
GN-86	8	15	79	n.b.	n.b.	17	71	28	251	9
TRI-87	21	13	85	34	n.b.	20	33	77	284	3
TRI-88	15	15	104	22	n.b.	21	94	32	220	24
TRI-89	8	11	54	26	n.b.	21	64	48	288	8
RC-36	14	20	134	6	n.b.	26	128	19	222	12
RC-37	8	26	125	n.b.	16	19	131	37	206	12
RC-38	9	21	115	2	n.b.	19	110	34	224	13
RC-39	7	24	137	n.b.	8	23	155	29	292	15
RC-40	7	21	129	3	n.b.	22	118	25	230	14
RC-42	11	21	115	7	n.b.	24	122	29	204	11
RC-43u	10	17	116	3	7	23	113	30	189	11
RC-43u1	15	n.b.	114	46	n.b.	25	67	52	257	10
RC-44	17	n.b.	102	47	n.b.	28	97	79	202	6
RC-47	16	21	130	19	9	25	127	38	202	10
RC-49	10	n.b.	81	34	n.b.	23	58	60	193	8
RC-50	11	n.b.	85	34	8	25	75	53	242	10
RC-51	13	16	144	13	n.b.	20	102	33	194	5
RC-51u	9	n.b.	98	39	n.b.	22	34	85	200	8
RC-53	12	18	122	6	n.b.	23	95	36	206	10
RC-55	9	n.b.	87	35	n.b.	24	54	69	216	10
RC-5	9	n.b.	78	30	n.b.	20	48	64	210	7
RC-5u	11	14	114	n.b.	n.b.	20	87	35	158	9
RC-58	11	13	119	n.b.	n.b.	22	96	33	212	10
RC-60	10	13	110	n.b.	n.b.	20	80	30	168	9
RC-61	14	17	144	2	n.b.	21	103	30	225	7
RC-61u	17	19	178	13	n.b.	6	139	34	221	1
SB-63	8	9	87	27	n.b.	20	n.b.	66	110	7
SB-63u	9	7	65	29	n.b.	20	n.b.	32	77	5
SB-65	8	5	89	27	n.b.	21	33	58	104	8
SB-65u	8	5	141	31	n.b.	17	31	40	242	7
SB-67	6	9	90	n.b.	n.b.	19	44	41	89	7
SB-69	10	10	119	40	n.b.	22	13	58	106	6
RP-71	15	n.b.	166	23	n.b.	19	108	23	312	7
RP-73	4	8	91	n.b.	n.b.	21	63	36	281	8
RP-75	10	n.b.	58	16	n.b.	15	n.b.	38	223	5
RP-77	7	8	77	n.b.	n.b.	14	60	35	297	7
RP-29	6	n.b.	40	19	n.b.	11	n.b.	30	42	5
RP-31	8	n.b.	42	19	n.b.	16	n.b.	27	44	6
RP-33	n.b.	5	66	n.b.	n.b.	20	77	29	62	9
RP-35u	5	n.b.	70	23	n.b.	15	74	22	60	7

B - Winter

< 2 μm

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
AS-6	123	32	96	90	53	19	136	1247	206	14
AS-6a	94	38	128	106	56	52	183	2752	253	46
AS-7	152	31	77	62	n.b.	29	94	177	147	40
AS-9	92	38	89	113	21	39	155	180	186	50
AS-10a	47	39	41	117	n.b.	102	108	191	120	35
AS-10b	52	38	38	89	n.b.	80	59	248	96	24
AS-11	33	28	77	74	n.b.	13	89	1392	133	7
GN-13	12	19	116	49	n.b.	36	164	77	184	18
GN-17	27	38	129	201	28	18	165	1390	215	7
GN-18	28	42	119	227	n.b.	22	151	411	203	10
GN/S-19	27	46	333	138	54	36	332	1089	231	6
GN/OF-21	11	38	596	177	114	12	285	214	201	n.b.
GN-86	14	25	134	87	28	46	161	57	273	7
TRI-87	33	56	166	167	106	30	102	519	226	13
RC-41	23	41	200	289	63	28	202	956	294	6
RC-43	25	59	226	212	61	29	201	412	279	4
RC-43u1	21	44	231	205	58	14	203	307	375	2
RC-44	26	50	201	196	66	26	190	1868	237	4
RC-50	26	41	391	156	105	27	265	176	161	5
RC-52	25	34	388	160	89	24	266	907	226	1
RC-53	5	39	402	230	73	40	328	321	252	12
RC-55	27	29	474	120	108	22	250	145	171	5
RC-56	22	40	469	200	104	35	316	205	228	6
RC-58	20	27	409	191	95	25	298	345	195	3
RC-59	24	28	431	385	109	44	301	466	198	5
RC-60	26	24	343	108	146	18	199	180	145	5

2 - 6 μm

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
AS-6	99	33	97	26	7	21	92	127	197	30
AS-6a	53	21	101	33	n.b.	24	140	60	201	17
AS-7	106	30	100	48	n.b.	42	138	82	196	38
AS-9	71	36	93	72	n.b.	45	144	71	218	56
AS-10a	35	30	59	90	n.b.	73	112	72	145	31
AS-10b	30	15	53	94	n.b.	64	91	34	132	20
AS-11	31	27	121	110	n.b.	48	176	107	227	38
GN-13	16	20	95	11	n.b.	18	80	80	135	11
GN-17	22	63	317	117	47	33	321	175	290	6
GN-18	29	40	139	120	13	23	137	145	222	8
GN/S-19	21	67	339	91	49	53	332	113	310	10
GN/OF-21	7	58	704	140	148	73	310	69	318	8
TRI-87	26	50	223	109	59	79	210	99	334	13
RC-41	32	45	239	134	48	34	207	203	281	8
RC-43	21	68	282	170	55	47	265	120	336	10
RC-43u1	23	42	271	125	47	33	223	116	287	4
RC-44	27	57	283	208	61	61	276	186	325	10
RC-50	22	30	332	67	68	7	171	56	180	1
RC-52	20	28	298	66	58	22	148	96	244	10

2 - 6 μm (Fortsetzung)

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
RC-53	21	50	368	97	59	14	214	145	344	6
RC-55	19	30	486	148	89	42	297	62	365	5
RC-56	20	39	484	150	76	44	297	106	378	12
RC-58	28	35	398	104	83	32	225	109	248	5
RC-59	21	32	432	152	75	48	292	99	302	5
RC-60	18	33	409	154	63	59	270	173	357	10

6 - 20 μm

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
AS-6	96	35	135	62	11	41	177	65	272	36
AS-6a	76	38	137	5	22	36	131	64	197	36
AS-7	119	36	131	25	n.b.	32	120	54	217	15
AS-9	67	42	141	60	8	18	173	66	266	8
AS-10a	19	34	67	86	n.b.	82	144	29	151	38
AS-10b	34	25	76	95	n.b.	85	115	35	160	15
AS-11	34	36	144	103	n.b.	47	190	88	246	15
GN-13	24	34	157	68	n.b.	37	199	52	256	9
GN-17	35	35	174	46	6	22	180	66	213	6
GN-18	21	38	152	90	n.b.	67	197	50	246	40
GN/S-19	14	30	258	58	47	42	262	17	257	8
GN/OF-21	9	45	617	72	156	62	268	49	228	1
GN-86	12	42	193	89	35	140	206	40	327	22
TRI-87	22	29	179	69	36	112	192	17	305	17
RC-41	26	25	262	97	35	77	255	40	287	28
RC-43	26	49	322	123	58	76	285	79	305	18
RC-43u1	20	14	232	96	62	70	215	33	248	16
RC-44	26	39	306	136	59	66	272	94	299	20
RC-50	19	34	439	95	73	53	266	48	360	8
RC-52	21	25	300	40	46	23	144	39	287	9
RC-53	17	38	372	58	44	11	207	51	468	5
RC-55	19	28	445	80	61	61	268	43	451	19
RC-56	18	30	407	83	51	64	254	46	510	25
RC-58	19	34	408	87	60	70	260	44	420	24
RC-59	12	26	390	102	57	57	272	37	388	7
RC-60	24	27	326	50	48	43	185	66	421	13

20 - 63 μm

Probe Nr.	Li	Co	Cr	Cu	Ni	Sr	V	Zn	Zr	Y
AS-6	21	21	90	n.b.	n.b.	23	122	26	127	17
AS-6a	n.b.	14	49	n.b.	n.b.	10	119	17	74	7
AS-7	4	16	74	n.b.	n.b.	13	123	15	114	10
AS-9	8	32	151	7	n.b.	25	188	20	207	9
AS-10a	n.b.	15	36	15	n.b.	25	99	14	80	10
AS-10b	n.b.	10	20	3	n.b.	22	64	17	67	4
AS-11	10	19	140	n.b.	n.b.	23	185	26	163	10
GN-13	5	20	118	n.b.	n.b.	23	161	29	156	9
GN-17	n.b.	15	76	n.b.	n.b.	16	145	19	108	10
GN-18	n.b.	12	86	n.b.	n.b.	22	141	27	150	14
GN/S-19	n.b.	24	117	20	n.b.	42	157	18	248	10
GN/OF-21	n.b.	19	235	39	72	102	140	8	324	12
GN-86	n.b.	26	139	40	n.b.	57	188	27	333	18
TRI-87	6	24	157	13	n.b.	36	197	31	302	8
RC-41	n.b.	23	130	31	n.b.	35	180	24	288	19
RC-43	15	28	220	61	n.b.	52	210	51	272	14
RC-43u1	3	22	178	49	n.b.	56	204	32	255	16
RC-50	n.b.	16	135	32	n.b.	36	126	10	221	11
RC-52	n.b.	23	190	28	n.b.	56	165	21	349	18
RC-55	n.b.	28	213	37	n.b.	23	169	29	294	n.b.
RC-56	n.b.	22	204	30	n.b.	56	158	21	261	16
RC-58	n.b.	20	203	24	n.b.	16	159	24	288	n.b.
RC-59	n.b.	22	177	37	n.b.	52	160	18	256	14
RC-60	n.b.	21	169	20	n.b.	45	168	21	304	14

Anhang IV- Organisch gebundener Kohlenstoff in den Korngrößenfraktionen der Flußsedimente (Gew. %)

A - Sommer

Probe Nr.	20 - 63 µm	6 - 20 µm	2 - 6 µm	< 2 µm
AS-1	0,1	0,3	-	2,1
AS-6	0,2	1,0	0,1	1,9
AS - 7u	0,1	1,0	1,0	8,5
AS-10a	0,2	0,1	0,8	3,1
AS-10b	0,1	0,1	0,2	3,8
AS-10cd	0,2	0,8	2,3	0,3
AS-11	0,4	0,1	-	4,6
AS-12	0,2	0,1	0,3	3,1
GN-12a	0,1	0,7	-	5,5
GN-13u	<0,1	0,7	5,1	-
GN-14	0,1	2,0	7,2	-
GN-15	<0,1	0,2	2,8	4,1
GN/LAV-16	<0,1	0,7	1,9	6,2
GN-17	<0,1	1,0	2,4	3,9
GN-17u	0,1	0,4	0,8	2,8
GN-18	0,1	0,2	0,6	1,8
GN/SAN-19	0,5	0,7	1,2	1,3
GN/OF-21	0,3	0,5	1,1	1,8
GN/OF-22	<0,1	1,3	0,8	1,5
GN/SAN-23	<0,1	-	2,8	1,8
GN/SAN-23u	0,2	0,6	1,3	3,4
GN-24	<0,1	0,9	4,2	2,4
GN-24u	0,1	0,1	1,0	0,0
GN-25	<0,1	2,5	1,1	2,7
GN-26	<0,1	1,8	-	-
GN-27	<0,1	0,3	-	1,2
GN-78	0,1	-	-	5,7
GN-79	<0,1	0,6	3,1	3,9
GN-80	<0,1	1,4	-	10,7
GN-80u	0,1	0,4	0,7	1,7
GN-81	<0,1	1,3	1,5	2,3
GN-82	0,2	0,7	1,5	2,4
GN-82u	0,1	1,3	6,2	-
GN-83	0,1	0,8	2,6	1,2
GN-84	0,1	-	3,9	-
GN-85u	0,1	0,0	0,3	0,5
GN-86	<0,1	0,2	3,6	8,0
TRI-87	0,2	0,4	0,9	6,9
TRI-88	0,1	0,7	0,3	3,7
TRI-89	0,1	2,5	2,7	2,8
RC-36	0,3	0,4	1,3	1,3
RC-37	0,1	1,4	1,4	-
RC-38	0,1	0,1	1,9	2,5
RC-39	<0,1	0,2	3,5	8,8
RC-40	0,1	1,0	4,6	-
RC-41	<0,1	1,0	3,8	4,7
RC-42	0,1	1,0	4,7	10,2
RC-43	<0,1	0,7	3,2	4,1
RC-43u	0,1	0,2	0,5	1,9

C.org. / Sommer (Fortsetzung)

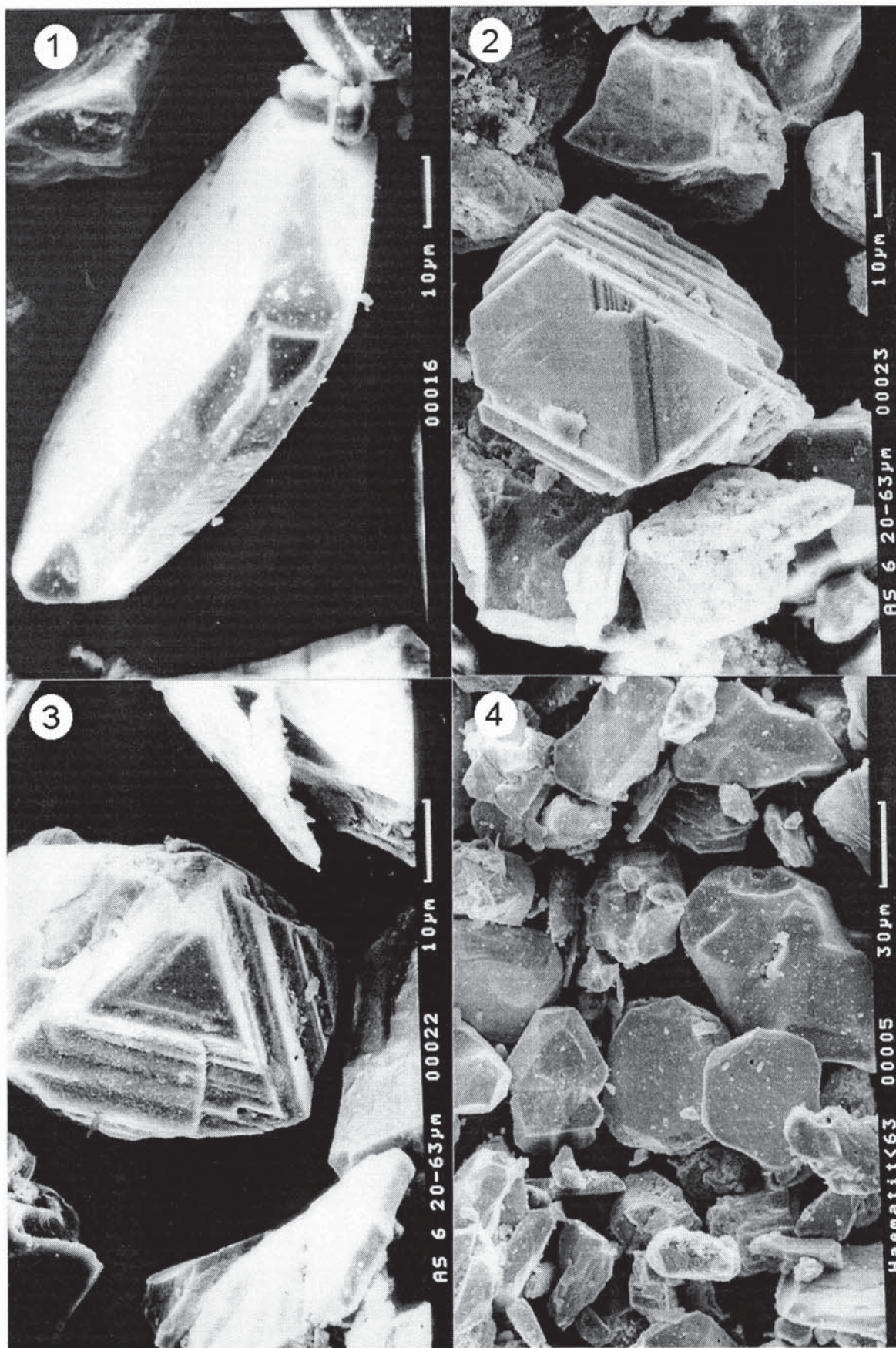
Probe Nr.	20 - 63 µm	6 - 20 µm	2 - 6 µm	< 2 µm
RC-43u1	<0,1	0,3	2,9	1,9
RC-44	<0,1	0,3	1,0	2,0
RC-45	<0,1	1,0	1,9	-
RC-47	<0,1	0,2	1,7	0,9
RC-48	0,1	0,7	1,4	5,3
RC-49	<0,1	0,2	3,1	2,2
RC-50	0,1	0,1	0,4	0,3
RC-51	0,1	-	2,5	1,7
RC-51u	0,1	0,1	1,5	1,2
RC-52	0,1	0,4	3,9	2,5
RC-53	<0,1	0,2	1,2	2,3
RC-54	0,1	1,0	1,3	3,3
RC-55	<0,1	0,2	1,3	2,2
RC-56	<0,1	0,5	1,3	3,4
RC-5	0,1	0,4	-	-
RC-5u	0,1	1,0	2,0	2,5
RC-57	<0,1	0,6	2,7	3,7
RC-58	0,1	0,5	0,4	1,4
RC-59	0,1	0,6	1,5	1,2
RC-60	<0,1	1,3	2,9	-
RC-61	-	-	2,8	6,0
RC-61u	0,1	0,4	0,8	1,6
RC-62	<0,1	0,8	0,9	1,1
SB-63	<0,1	0,4	1,0	2,2
SB-63u	-	1,5	-	2,7
SB-64	0,1	0,6	2,0	0,9
SB-65	0,3	1,1	-	2,8
SB-65u	0,1	0,4	1,1	1,2
SB-66	0,1	1,1	0,7	0,5
SB-67	6,0	0,7	1,2	1,9
SB-68	0,2	0,9	1,2	3,0
SB-69	0,2	1,6	2,4	2,3
SB-70	0,2	0,9	2,0	3,6
RP-71	0,3	0,7	0,9	1,3
RP-72	0,1	0,4	0,3	1,1
RP-73	<0,1	0,8	2,0	3,4
RP-74	0,1	0,4	1,0	0,7
RP-75	0,2	0,1	3,9	6,4
RP-76	0,2	0,5	0,5	-
RP-77	<0,1	0,8	1,0	-
RP-28	0,1	0,7	0,5	3,0
RP-29	0,1	0,7	2,8	-
RP-30	0,1	0,9	0,9	3,0
RP-31	0,3	0,1	2,0	0,4
RP-32	<0,1	0,2	0,7	0,2
RP-33	0,2	0,3	1,9	1,4
RP-34	0,2	1,0	2,1	2,9
RP-35u	0,2	0,7	0,2	1,4

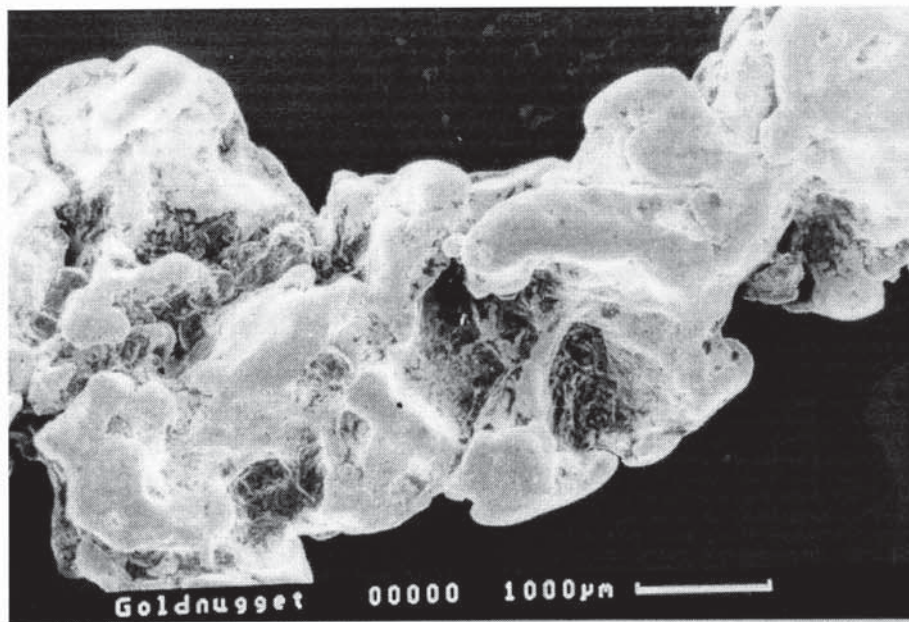
B - Winter

Probe Nr.	20 - 63 μm	6 - 20 μm	2 - 6 μm	< 2 μm
AS - 6a	<0,1	0,5	0,1	1,1
AS - 6	0,1	0,5	0,2	0,3
AS - 7	<0,1	0,6	1,7	0,7
AS - 9	<0,1	0,3	0,2	0,7
AS - 10b	0,1	0,3	0,6	0,2
AS - 10a	0,1	0,6	0,3	0,8
AS - 11	0,5	0,8	0,3	1,8
RC - 41	0,5	0,2	0,4	1,3
RC - 43	0,6	0,9	0,5	1,4
RC - 43u1	0,4	1,2	0,6	2,9
RC - 44	0,1	1,4	1,1	1,6
RC - 50	0,3	0,8	1,8	2,1
RC - 52	0,2	0,5	0,3	1,1
RC - 53	<0,1	-	2,5	1,7
RC - 55	0,2	0,5	0,4	0,3
RC - 56	-	1,0	0,4	0,9
RC - 58	0,2	0,7	0,6	0,3
RC - 59	0,3	0,7	1,1	3,2
RC - 60	0,0	0,4	0,5	0,4
GN - 13	0,3	0,2	0,7	1,2
GN - 17	<0,1	0,7	1,1	0,9
GN - 18	0,1	0,2	0,7	0,2
GN - 19	0,1	0,7	0,6	-
GN - 21	0,1	0,3	2,4	1,4
GN - 86	0,5	1,0	1,0	1,7
TR - 87	0,2	0,2	3,3	4,1

Anhang V - REM Aufnahmen

- 1 - Hämatitplättchen aus Sedimenten des Água Suja Flusses.
- 2 - 3 - Magnetitkörner aus Flußsedimenten des Untersuchungsgebietes.
- 4 - Konzentrat von Fe-Mineralen.
- 5 - Goldnugget





5 - Goldnugget aus den Flußsedimenten des Santa Bárbara Flusses.

Danksagung

In erster Linie möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. H. J. Tobschall für die hervorragende Betreuung, die organisatorische Unterstützung, die Ermutigung zur Durchführung dieses Forschungsvorhabens, sowie seiner Hilfsbereitschaft ganz herzlich danken.

Ganz besonderer Dank gebührt auch Herrn Dr. Hubert Roeser (Universidade Federal de Ouro Preto) für die Einladung und die Möglichkeit zu einem Promotionsvorhaben in Deutschland, für seine persönlichen Bemühungen durch Stellung eines Antrages an die Konrad-Adenauer-Stiftung, sowie für die Betreuung und Organisation der Probenahmekampagnen in Brasilien.

Ebenso möchte ich mich bei der Konrad-Adenauer Stiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und besonders bei Frau Dr. Krüger und Herrn Fuchs für ihren wertvollen Rat in allen praktischen Dingen und ihre stete Hilfsbereitschaft während meines Aufenthaltes in Deutschland bedanken.

Desweiteren danke ich Herrn Prof. Dr. R. Roßner für die Übernahme des Koreferates und für die Erlaubnis zur Benutzung der Einrichtungen des AAS-Labors für die Hg-Bestimmungen.

Mein Dank gilt weiterhin den Geologen Maria Silvia Carvalho Barbosa, Mario Lucas Caccozzi de Souza und Armado José Massucatto für die wertvolle Hilfe während der Geländearbeit, sowie dem CPq (Conselho de Pesquisa do DEGEO) für die Bereitstellung eines Geländewagens und der Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto für die Zusendung von Probenmaterial der ersten Probenahmekampagne nach Deutschland.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Schramel der GSF- München und seiner Arbeitsgruppe für die Benutzung des Hg-Analysators AMA 254, für die Betreuung der Messungen sowie für die Unterstützung während meines Aufenthaltes in München bedanken.

Meiner Freundin und Kollegin Dipl.- Geol. Elke Dietz sei für die AAS-Messungen, für ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft ganz herzlich gedankt.

Für sprachliche Korrekturen und viele Ratschläge bei der Abfassung des Textes möchte ich an dieser Stelle vor allem Dr. Martin Keller, Dipl. - Geol. Michael Lotter und Dipl.- Geol. Jörg Schievelbusch meinen herzlichen Dank aussprechen.

Herrn Dr. A. Roostai danke ich für die Einführung in das Computerprogramm SPSS, sowie Herrn Dipl.- Geol. H. Volk für die Betreuung der Arbeit am Rasterelektronenmikroskop.

Bei der lustigen Gesellschaft des Himalaya-Zimmers: Ansari (auch für die englischen Korrekturen), Thuy, Kissao, Rohana und Lothar bedanke ich mich für die Freundschaft und die sehr gute Arbeitsatmosphäre.

Letztendlich und vor allem möchte ich mich bei meinem Mann und Arbeitskollegen Geol. José Francisco Heitzmann Jr., der mir von der Probenahme über die Analytik bis zur Datenverarbeitung beigestanden und mich immer fachlich und moralisch liebevoll unterstützt hat, aufs herzlichste bedanken.

Lebenslauf

Name: Jane Zeferino

Geburtsdatum: 10. März 1965

Eltern: Antonio und Maria Aparecida Zeferino

Geburtsort: São Paulo

Staatsangehörigkeit: brasilianisch

Familienstand: verheiratet seit 3. März 1990 mit José Francisco Heitzmann Jr.

Ausbildung:

1972 - 1979 Grundschule, E.E.P.S.G. Dep. Eduardo Vicente Nasser in Divinolândia

1980 - 1982 Gymnasium, E.E.P.S.G. Dep. Eduardo Vicente Nasser in Divinolândia

1980 - 1983 Ausbildung zur Lehrerin für Grundschule, E.E.P.S.G. Dep. Eduardo
Vicente Nasser in Divinolândia

1984 - 1988 Studium der Ingenieur-Geologie an der Universidade Federal de Ouro Preto

1989 Spezialisierungskurs in Gemologie an der Universidade Federal de Ouro Preto

1989 - 1990 Spezialisierungskurs in Erdölgeologie an der Universidade Federal do Rio de
Janeiro / Petrobrás

1991 Deutschkurs beim Goethe-Institut in Mannheim

1991 - 1992 Kenntnisprüfungen als Voraussetzung zur Promotion an der TU Hannover

seit 1993 Promotion an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Berufserfahrung:

1989 - 1990: Arbeit als Junior Geologin bei Petrobrás (staatliche Erdölfirma Brasiliens)