

Chemische Prozesse in natürlichen Gewässern*

Von W. STUMM** und E. STUMM-ZOLLINGER

Harvard Universität, Cambridge (Mass.)

Summary

In order to obviate nature's complexity, simplified and manageable models (equilibrium models and steady state models) are used to illustrate the principal regulatory factors, that control the mineral composition of natural waters and in turn the composition of the atmosphere. Thermodynamic equilibrium models are shown to facilitate identification of the many variables and to establish chemical boundary conditions toward which aquatic environments must proceed, however slowly. The Gibbs phase rule is the basis for organizing and interpreting such models. The concentration of inorganic constituents in natural waters and the CO_2 pressure of the atmosphere are primarily regulated at the sea-sediment interface by reactions in which various aluminium silicates and CaCO_3 participate.

The time-invariant condition of a chemical reaction system, which is open to its environment may frequently be the idealized counterpart of a natural water, that is also an open and dynamic system with variable inputs and outputs of mass and energy. In natural waters organisms and their abiotic environments are interrelated and interact upon each other. Because of the continuous input of solar energy (photosynthesis), necessary to maintain life, ecological systems are never in equilibrium, but in a balanced ecological system a steady state between production and destruction of organic material as well as between production and consumption of O_2 seems to be maintained, thus providing a constant surplus of O_2 in the atmosphere.

Stream pollution is interpreted as a departure from a balance between photosynthetic activity, P , and respiratory activity, R . The variations in concentrations of algal nutrients, that are observed can be explained in terms of the stoichiometry of the formal P - R reactions. In lakes, the continuous sequence of nutrient assimilation and mineralization of organic matter accompanied by the physical cycle of circulation and stagnation leads to a retention of the fertilizing constituents and to eutrophication.

Stream pollution control consists not only of waste treatment; it is primarily necessary to attempt to restore the P - R balance; among the possibilities for control in addition to chemical treatment for phosphate removal from wastes, are various physical and biological means of stream management directed toward reducing the relative detention time of fertilizing elements.

Einleitung

Natürliche Gewässer erhalten ihre chemische Zusammensetzung auf Grund von Reaktionen, die das Wasser mit Festkörpern, Gasen und Flüssigkeiten eingeht, mit

denen es im hydrologischen Kreislauf zusammentritt. Art und Menge der im Wasser auftretenden chemischen Stoffe mögen vorerst zufällig erscheinen, können aber bei näherer Betrachtung der Umweltgeschichte des Wassers zurückgeführt werden auf chemische Vorgänge an den Grenzflächen Gestein-Wasser und Atmosphäre-Wasser. Wir können uns etwa vorstellen, daß Ca^{+2} und Mg^{+2} von Carbonaten, Na^+ und K^+ von Feldspat und Glimmertons, Sulfat von Gips oder Pyrit sowie Phosphat und Fluorid von Apatit herrühren. Die Auflösungsprozesse sind weitgehend Säure-Base-Reaktionen. So kann in allererster Annäherung die Zusammensetzung des Meeres als das Resultat der Titration von Säuren der Vulkane mit Basen der Gesteine (Silicate, Oxyde, Carbonate)¹ interpretiert werden. Die Zusammensetzung von Süßwasser kann in ähnlicher Weise als Folge der Einwirkung von CO_2 der Atmosphäre auf die Mineralien dargelegt werden. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der wichtigen Bestandteile des Meerwassers und eines durchschnittlichen Süßwassers. Trotz Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung sind sich viele natürliche Wässer in bezug auf die Konzentration bestimmter Bestandteile ähnlich. Die meisten natürlichen Süßwasser haben einen pH zwischen 6,5 und 8,5. Die Konzentrationen anderer Komponenten variieren ebenfalls nicht mehr als um etwa das Hundertfache (Tabelle 1). Die Zusammensetzung des Meerwassers ist erstaunlich konstant, und die Wasser verschiedener Meere unter-

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung natürlicher Wässer

	Süßwasser Durchschnittliches Oberflächenwasser *	Zürichsee	Meerwasser
	— log M	— log M	— log M
HCO_3^-	3,0 (± 0,6)	2,9	2,6
Ca^{+2}	3,4 (± 0,9)	2,9	2,0
H^+	6,5–8,5	7,6–8,4	8,1
H_4SiO_4	3,7 (± 0,5)	4,4	4,1
Mg^{+2}	3,8 (± 1,0)	3,6	1,3
Cl^-	3,7 (± 1,0)	4,1	0,3
Na^+	3,6 (± 1,0)	4,1	0,3

* Auf Grund von Angaben von D.A. LIVINGSTONE, *Data of Geochemistry, U.S. Geol. Survey Paper 440 G* (1953). Die Variationsbreite in Klammern schließt 80% der Gewässer ein.

¹ L.G. SILLEN, in *Oceanography*, M. SEARS ed., Amer. Acad. Arts and Sciences, Washington 1961.

* Diese Arbeit wurde teilweise vorgetragen von W. STUMM an den Sitzungen der Berner Chemischen Gesellschaft (27. Oktober 1967) und der Zürcher Chemischen Gesellschaft (8. Mai 1968).

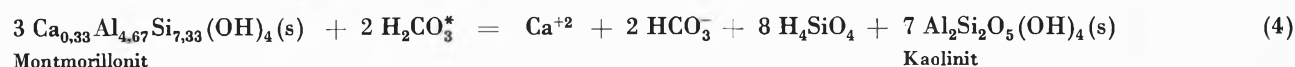
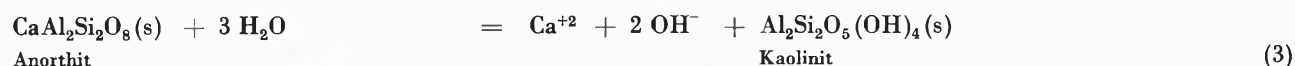
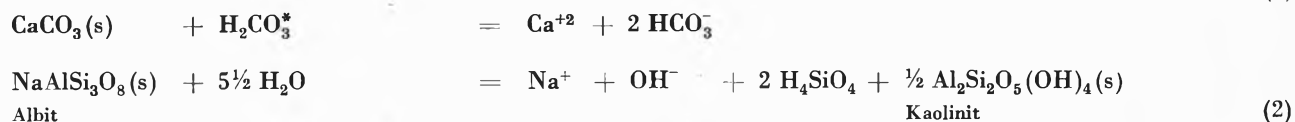
** Zur Zeit Gastprofessor am Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern.

scheiden sich nur wenig voneinander. Noch erstaunlicher mag es scheinen, daß die Zusammensetzung der Meere während der letzten 100 Millionen Jahre wohl konstant geblieben ist². In dieser Diskussion soll versucht werden, anhand einiger weniger Beispiele Mechanismen zu erläutern, die die chemische Zusammensetzung natürlicher Wässer regulieren. Die Rolle, die die Organismen dabei spielen, ist in diese Betrachtungen einbezogen. Aus der Wechselwirkung zwischen Organismen und ihrer abiotischen Umwelt werden ferner einige Gesichtspunkte des Gewässerschutzes abgeleitet.

In unserm Versuch, die realen Systeme zu verstehen, werden wir von der Kompliziertheit der Natur abstrahierte und überblickbare idealisierte Modelle verwenden. Das einfachste Modell, das zur Beschreibung von Vorgängen, die die Wasserzusammensetzung bestimmen, dient, ist das thermodynamische *Gleichgewichtsmodell*. In diesem Modell greifen wir ein Stück der realen Natur heraus und betrachten es als ein geschlossenes System unter isothermischen und isobaren Bedingungen. Wir ignorieren dabei Zufluß und Wegfluß von Energie und Masse. Häufig wird das thermodynamische Gleichgewicht in natürlichen Wässern allerdings nicht erreicht. Trotzdem kann das Gleichgewichtsmodell die Grenzbedingungen eines wässerigen Systems umschreiben. Gewisse Vorgänge im Wasser lassen sich besser auf ein *Steady-State-Modell* zurückführen. Dieses beschreibt offene Systeme, deren innere Zusammensetzung stationär (zeitunabhängig) bleibt, weil die Veränderungen durch Zufluß, Reaktionen und Abfluß sich gegenseitig aufheben. Auf der Basis des Steady-State-Modells kann z.B. der Einfluß der Organismen auf die Zusammensetzung von Wasser und Atmosphäre betrachtet werden.

Gleichgewichtsmodelle

Viele Bestandteile der Erdkruste, vor allem Eruptivgesteine, sind thermodynamisch instabil. Sie reagieren mit Wasser und CO₂, z. B.



² F. T. MACKENZIE und R. M. GARRELS, *J. Sed. Petrol.* 36 (1966) 1075 und *Amer. J. Sci.* 264 (1966) 507.

In diesen Gleichungen steht H₂CO₃^{*} für die analytische Summe von CO₂(aq) und H₂CO₃. Die in den schematischen Reaktionsgleichungen (1–4) verwendeten stöchiometrischen Formeln sind idealisiert, die genaue Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Phasen ist nicht bekannt. Reaktionszwischenprodukte und die Bildung von festen Lösungen sind nicht berücksichtigt.

Während CaCO₃ sich kongruent auflöst, stellt der Verwitterungsvorgang der Aluminiumsilicate eine inkongruente Auflösung dar. Ähnlich, wie bei der Auflösung von MgCO₃(s) in destilliertem Wasser durch «Hydrolyse» Mg(OH)₂(s) gebildet wird, entstehen bei den Verwitterungsprozessen von Aluminiumsilicaten hydrolytische Produkte, die in der Regel mehr Aluminium enthalten als die Ausgangsprodukte. Die inkongruente Auflösung ist ein langsamer Prozeß; in der Umwandlung der Feldspate müssen die tetraedrischen Aluminiumbindungen gebrochen werden, bevor eine Umgruppierung in eine 6-Koordination (Kaolinite) stattfinden kann.

Löslichkeit

Die Kenntnis der thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse der Mineralien ist eine wichtige Voraussetzung, um Grenzbedingungen im Kreislauf der Gesteine festzulegen, um voraussagen zu können, welche Bedingungen (T, P, pCO₂, usw.) zur Auflösung oder zur Bildung von Mineralien führen. Während Löslichkeitsprodukte von Carbonaten und vielen Oxyden und Hydroxyden bekannt sind, fehlen präzise Angaben über die freien Bildungsenthalpien von Aluminiumsilicaten. Diese müssen durch Extrapolation aus Gleichgewichtsuntersuchungen bei hohen Temperaturen und aus geochemischen Beobachtungen abgeschätzt werden. In Tabelle 2 sind die Gleichgewichtskonstanten, die wir für unsere Modellrechnungen verwenden, aufgeführt³. Die Konstanten der Aluminiumsilicate basieren im Prinzip auf den Untersuchungen bei 300 bis 400 °C von HEM-

³ W. STUMM und J. O. LECKIE, *Environm. Sci. & Techn.* 1 (1967) 299.

Tabelle 2. Verwendete Gleichgewichtskonstanten

		log K (25 °C)
1) Na-Feldspat (s) + H ⁺ + 4 1/2 H ₂ O	= 1/2 Kaolinit (s) + 2 H ₄ SiO ₄ + Na ⁺	- 1,9
2) 3 Na-Montmorillonit (s) + 11 1/2 H ₂ O + H ⁺	= 3 1/2 Kaolinit (s) + 4 H ₄ SiO ₄ + Na ⁺	- 9,1
3) Ca-Feldspat (s) + 2 H ⁺ + H ₂ O	= Kaolinit (s) + Ca ⁺²	+ 14,4
4) 3 Ca-Montmorillonit (s) + 2 H ⁺ + 23 H ₂ O	= 7 Kaolinit (s) + 8 H ₄ SiO ₄ + Ca ⁺²	- 15,4
5) Kaolinit (s) + 5 H ₂ O	= Gibbsite (s) + 2 H ₄ SiO ₄	- 9,4 **
6) SiO ₂ (amorph) + 2 H ₂ O	= H ₄ SiO ₄	- 2,7
7) CaCO ₃ (s) (Calcit)	= Ca ⁺² + CO ₃ ⁻²	- 8,3
8) HCO ₃ ⁻	= H ⁺ + CO ₃ ⁻²	- 10,3
9) CO ₂ (g) + H ₂ O	= H ⁺ + HCO ₃ ⁻	- 7,8
10) CO ₂ (g) + H ₂ O	= H ₂ CO ₃ [*]	- 1,5

Ca-Feldspat (Anorthit)	= CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Na-Feldspat (Albit)	= NaAlSi ₃ O ₈
Na-Montmorillonit	= Na _{0,33} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂
Ca-Montmorillonit	= Ca _{0,33} Al _{4,67} Si _{7,33} O ₂₀ (OH) ₄
Kaolinit	= Al ₂ Si ₂ O ₆ (OH) ₄
Gibbsite	= Al ₂ O ₃ · 3 H ₂ O
H ₂ CO ₃ [*]	= CO ₂ (aq) + H ₂ CO ₃

** cf. GARRELS und CHRIST⁹

LEY^{4, 5, 6}. Andere Autoren^{7, 8, 9, 10} haben andere Gleichgewichtskonstanten und zum Teil andere stöchiometrische Formeln vorgeschlagen. Trotz den beträchtlichen Unsicherheiten in den thermodynamischen Stabilitätswerten können Gleichgewichtsrechnungen behilflich sein, um die Faktoren, die die chemischen Prozesse in natürlichen Gewässern regulieren, besser erfassen und verstehen zu können (Abb. 1). Für die Gleichgewichtsrechnungen müssen die unabhängigen Beziehungen und alle Variablen definiert sein.

Die Pufferung

Es wurde bereits ausgeführt, daß die pH-Werte natürlicher Gewässer wenig variieren. Die Pufferung des pH kann nun nicht lediglich auf die im Wasser gelösten Carbonatbestandteile (CO₂, HCO₃⁻, CO₃⁻²) zurückgeführt werden, da deren Konzentration einige Millimoles/Liter nicht übersteigt¹. Der Beitrag der gelösten Carbonatbestandteile an der Gesamtpufferintensität des Wassers ist somit gering. Von größerer Bedeutung für die pH-

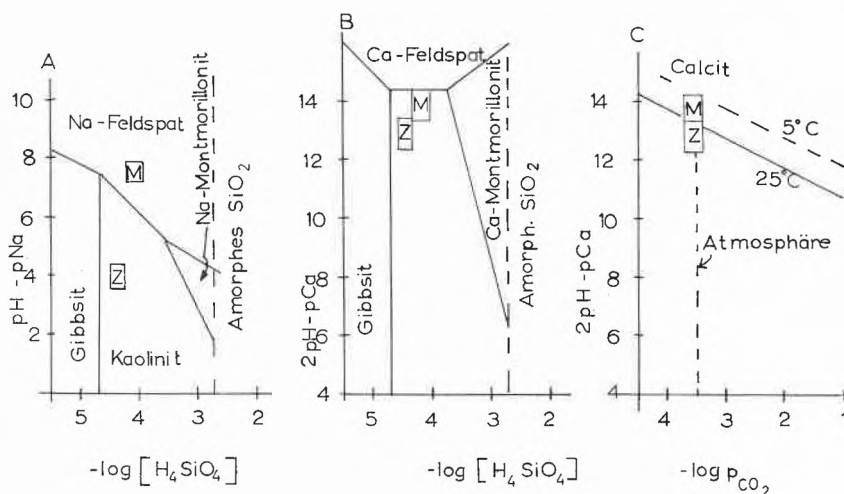


Abb. 1. Prädominanzdiagramme. Die Diagramme veranschaulichen die in Tabelle 2 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten. Sie zeigen z. B., unter welchen Bedingungen sich Feldspate (Diagramme A und B) in Kaolinit, Montmorillonit oder Gibbsite umwandeln. In einer typischen Verwitterungsreaktion wird aus Feldspaten (bei Zunahme von [Na⁺]/[H⁺] und [Ca⁺²]/[H⁺]²) Kaolinit gebildet. Durch Anreicherung der dabei frei werdenden Kieselsäure kann Kaolinit in Montmorillonit umgewandelt werden. Das Calcit-Löslichkeitsgleichgewicht (C) reguliert entsprechend dem CO₂-Partialdruck das Verhältnis [Ca⁺²]/[H⁺]³. Zum Vergleich sind die Zusammensetzungen des Meerwassers, M, und des Zürichseewassers, Z, angegeben

⁴ J. J. HEMLEY, *Amer. J. Sci.* 257 (1959) 241.

⁵ J. J. HEMLEY, C. MEYER und D. H. RICHTER, *U. S. Geol. Survey Paper* 424D (1961) 338.

⁶ J. J. HEMLEY und R. W. JONES, *Econ. Geol.* 59 (1964) 538.

⁷ H. D. HOLLAND, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 53 (1965) 1173.

⁸ J. R. KRAMER, *Geochim. Cosmochim. Acta* 29 (1965) 921.

⁹ R. M. GARRELS und C. L. CHRIST, *Equilibres des Minéraux et de leurs solutions aqueuses*, Gauthier-Villards, Paris 1967.

¹⁰ J. H. FETH, C. E. ROBERSON und C. E. POLZER, *U. S. Geol. Survey Water Supply Paper* 1535-I (1964).

Pufferung sind heterogene Säure-Base-Reaktionen (Reaktionen 1–4).

Die Pufferintensität β drückt die pH-Änderung, $d\text{pH}$, aus, die durch Zugabe einer Säure, dC_A , (oder einer Base) zu einem System von konstantem c_j hervorgerufen wird:

$$\beta_{c_j} = dC_A / d\text{pH} \quad (5)$$

Wir können z.B. vergleichen: die Pufferintensität einer Carbonatlösung, β_{CT} (Lösung von konstanter Konzentration an Carbonatbestandteilen, $C_T = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$), einer Carbonatlösung im Gleichgewicht mit Calcit, $\beta_{\text{CaCO}_3(s)}$, einer Carbonatlösung im Gleichgewicht mit einer Gasphase von konstantem CO_2 -Gehalt, $\beta_{p\text{CO}_2}$, und einer Lösung im Gleichgewicht mit Aluminiumsilicaten, $\beta_{\text{An-Kaol}}$ (Abb. 2). Analytisch kann die Pufferintensität berechnet werden, indem die Funktion von C_A für das entsprechende System in bezug auf pH differenziert wird^{11,12}. In Abb. 2 wird die Pufferintensität der homogenen Lösung mit derjenigen verschiedener heterogener Systeme verglichen. Die Pufferintensität heterogener Systeme ist wesentlich größer als diejenige der homogenen Lösung. Das System Anorthit/Kaolinit weist im Gleichgewicht bei $\text{pH} = 8$ einen 1000-fach höheren Widerstand gegen pH-Veränderungen auf als das homogene Carbonatsystem. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, können gewisse Gleichgewichtssysteme im Prinzip eine unendliche Pufferintensität erreichen. Obschon berücksichtigt werden muß, daß he-

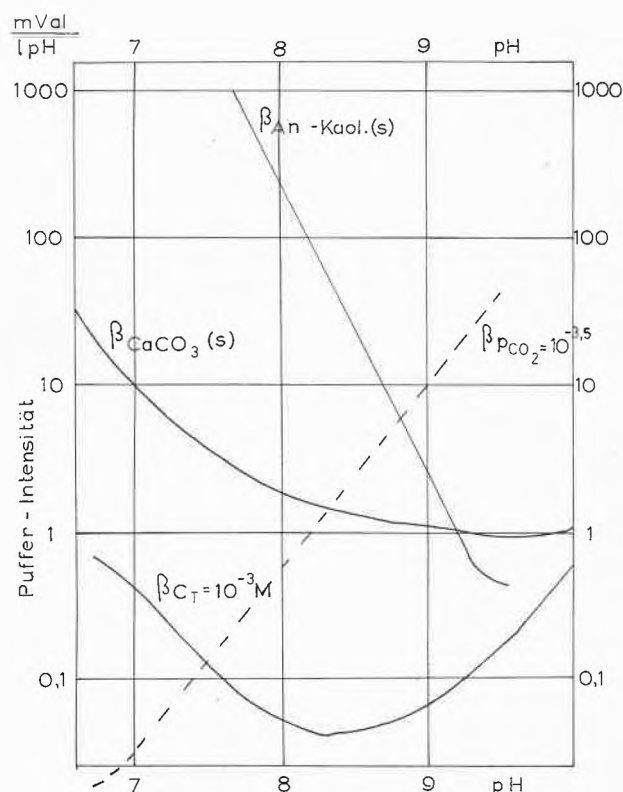


Abb. 2. Vergleich von Pufferintensitäten. Pufferintensitäten: β_{CT} (millimolare Carbonatlösung), β_{CaCO_3} (Carbonatlösung im Gleichgewicht mit Calcit), $\beta_{p\text{CO}_2}$ (Carbonatlösung im Gleichgewicht mit $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$ atm), $\beta_{\text{An-Kaol}}$ (Lösung im Gleichgewicht mit Anorthit und Kaolinit)

terogene Reaktionen, vor allem die Verwitterung von Aluminiumsilicaten, viel langsamer ablaufen als die Reaktionen in der Lösung, ist es offensichtlich, daß die H^+ -Ionenpufferung natürlicher Gewässer von den mit ihnen im Kontakt stehenden Mineralien beeinflusst wird.

In gleicher Weise, wie die H^+ -Ionenkonzentration durch heterogene Gleichgewichte annähernd konstant gehalten wird, werden auch die Konzentrationen anderer gelöster Kationen und Anionen in natürlichen Gewässern durch heterogene Reaktionen gepuffert. Auch hier sind Untersuchungen über die Kinetik der Pufferungsreaktionen dringend nötig^{13,14}. Während Reaktionen mit festen Carbonaten schneller verlaufen als mit Silicaten, sind es im Meer wahrscheinlich die letzteren, die über lange Zeiten den Gehalt des Wassers an anorganischen Stoffen bestimmen.

Die Phasenregel als Ordnungsprinzip

In Tabelle 3 sind einige Gleichgewichtssysteme als einfache Modelle natürlicher Gewässer zusammengestellt. Die Modelle können systematisch mit den aus den spezifizierten Komponenten bestehenden Phasen in geschlossenen Systemen aufgebaut werden^{8,12,15}. Dabei sind aber die thermodynamischen Einschränkungen zu berücksichtigen. Die Gibbsche Phasenregel schränkt die Anzahl der Variablen, F (Freiheitsgrade), über die wir unabhängig verfügen können, ein auf Grund der Anzahl der Komponenten, C , und der Phasen, P :

$$F = C + 2 - P \quad (6)$$

Im CaCO_3 -Löslichkeitsmodell (Nr. 3, Tabelle 3) kann z.B. mit den Komponenten H_2O , CO_2 und CaO ein System mit den Phasen Calcit ($\text{CaCO}_3[s]$), wässrige Lösung und Gas (CO_2) aufgebaut werden. Der Phasenregel entsprechend müssen wir zwei Variable spezifizieren, um die Zusammensetzung des im Gleichgewicht stehenden Systems zu beschreiben. Nach Festlegung der Temperatur und eines Partialdruckes von CO_2 sind alle anderen Variablen ($[\text{H}^+]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{Ca}^{+2}]$, $[\text{OH}^-]$, p [totaler Druck], Viskosität usw.) bestimmt. Die Zusammensetzung eines solchen Systems ist unabhängig von der Konzentration der Komponenten, solange die Phasen im Gleichgewicht koexistieren. Dementsprechend bleibt die Zusammensetzung einer solchen Lösung konstant, wenn Wasser (isotherme Verdünnung) oder etwa die Base $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zugegeben wird. Solche Systeme verhalten sich als Chemostaten oder pH-Statens¹⁵.

Nach der Phasenregel muß für jede zusätzliche Komponente im System eine neue Phase postuliert oder eine zusätzliche Variable festgelegt werden. Das wird in

¹¹ W. J. WEBER und W. STUMM, *J. Chem. & Eng. Data* 8 (1963) 464.

¹² J. J. MORGAN, in *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, Amer. Chem. Soc., Adv. Chem. Series 67 (1967) S. 1.

¹³ R. M. GARRELS, *Science* 148 (1965) 69.

¹⁴ R. M. PYTKOWICZ, *Geochim. Cosmochim. Acta* 31 (1967) 63.

¹⁵ L. G. SILLEN, in *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, Amer. Chem. Soc., Adv. Chem. Series 67 (1967) S. 57.

Tabelle 3. Gleichgewichtsmodelle

A: CO₂- und CaCO₃-Löslichkeitsmodelle

Phasen	1 wässrige Lösung CO ₂ (g)	2 wässrige Lösung Calcit (s) *	3 wässrige Lösung CO ₂ (g) Calcit (s)
P	2	2	3
Komponenten C	H ₂ O, CO ₂ 2	H ₂ O, CO ₂ , CaO 3	H ₂ O, CO ₂ , CaO 3
F Verfügbare Variablen **	2 t = 25°C -log pCO ₂ = 3,5	3 t = 25°C -log p = 0 * [Ca ⁺²] = C _T ^o	2 t = 25°C -log pCO ₂ = 3,5
Zusammensetzung			
pH	5,7	9,9 ^{oo}	8,3
pHCO ₃ ⁻	5,7	4,1	3,0
pCa		3,9	3,3
pH ₄ SiO ₄			

B: Aluminiumsilicat und CaCO₃-Löslichkeitsmodelle

Phasen	4 wässrige Lösung CO ₂ (g) Kaolinit Ca-Montmorillonit	5 wässrige Lösung CO ₂ (g) Kaolinit Ca-Montmorillonit Calcit	6 wässrige Lösung CO ₂ (g) Kaolinit Ca-Montmorillonit Calcit Ca-Feldspat
P	4	5	6
Komponenten C	H ₂ O, CO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ 5		5
F Verfügbare Variablen **	3 t = 25°C -log pCO ₂ = 3,5 8 [Ca ⁺²] = [H ₄ SiO ₄] ^o	2 t = 25°C -log pCO ₂ = 3,5	1 t = 25°C
Zusammensetzung			
pH	7,4	8,3	9,0
pHCO ₃ ⁻	3,9	3,0	3,4
pCa	4,2	3,3	3,7
pH ₄ SiO ₄	3,2	3,6	3,7
			-log pCO ₂ = 4,5

* Da in diesem System keine Gasphase vorhanden ist, wird die Kohlensäure wie eine nichtflüchtige Säure behandelt. Das gesamte System steht unter einem Druck von $p = 1$.

** Durch die Angabe des p_{CO_2} ist der totale Druck p bestimmt ($p = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$). Für die Berechnung werden Gleichgewichtskonstanten gültig für $p = 1$ verwendet. $C_T = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$.

^o Als zusätzlich einschränkende Bedingung notwendig, um die Gleichgewichtszusammensetzung berechnen zu können. Andere Bedingungen können gewählt werden.

^{oo} $p_{\text{CO}_3^{2-}} = 4,4$.

Tabelle 3 B illustriert. Für Systeme mit gleichen Komponenten zieht die Zunahme der Zahl der koexistierenden Phasen eine Abnahme der Freiheitsgrade nach sich. Modell 4 gibt die Gleichgewichtszusammensetzung einer Lösung, die durch inkongruentes Auflösen von Calcium-Montmorillonit bei konstantem p_{CO_2} ($10^{-3,5}$ atm, entsprechend p_{CO_2} der Atmosphäre) entstanden ist. Während für Modell 4 zusätzlich zur Angabe von Temperatur und Partialdruck von CO₂ eine stöchiometrische Konzentrationsbedingung postuliert werden muß, um das Gleichgewicht festzulegen, kann die Zusammensetzung von Modell 5, das eine Phase mehr hat, mit Hilfe der zwei unabhängigen Variablen (Temperatur und p_{CO_2}) berechnet werden. Im Modell 6 schließlich bleibt nur noch ein univariantes System ($F=1$); nachdem die Temperatur festgelegt ist, ist nicht nur die Zusammensetzung der Lösung, sondern auch der Partialdruck des CO₂ (Manostat), d.h. die Konzentration des CO₂ in der Gasphase, bestimmt. Dieses Modell illustriert die Möglichkeit, daß der CO₂-Gehalt der Atmosphäre bestimmt wird in den Ozeanen durch die Koexistenz mehrerer Phasen ($P-C=1$), die miteinander im Gleichgewicht stehen.

Die Beispiele der Tabelle 3 sollen auch veranschaulichen, daß durch Auflösungsreaktionen Lösungen entstehen, die in bezug auf die Konzentrationen einiger wesentlicher Bestandteile natürlichen Wässern gleichen (vergleiche Tabelle 3 mit Tabelle 1). Die Luft in Böden kann als Folge der Respiration von Organismen bis zu

einigen hundert Malen mehr CO₂ enthalten als die Atmosphäre ($10^{-3,5}$ atm). Dementsprechend sind die Konzentrationen der gelösten Bestandteile in Grundwässern höher als in Oberflächenwässern. In Modell 3 entspricht beispielsweise einem p_{CO_2} von 10^{-2} atm die Zusammensetzung: $\text{pH} = 7,3$, $\text{pCa} = 2,8$ und $\text{pHCO}_3^- = 2,5$.

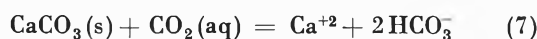
Das Ozeanmodell von Sillen¹⁵

Die beschriebenen Modelle können erweitert werden; für jede zusätzliche Komponente entsteht entweder eine neue Phase oder eine zusätzliche Konzentrationsvariable. SILLEN hat verschiedenstufige Gleichgewichtssysteme, unter anderem ein 9-Komponenten-System als Modell für die Ozeane, vorgeschlagen. Letzteres enthält HCl, H₂O, SiO₂, Al₂O₃, NaOH, KOH, MgO, CaO und CO₂. Die ersten zwei Bestandteile entsprechen den flüchtigen Substanzen, die aus dem Erdinnern kommen und zusammen mit den übrigen in den Eruptivgesteinen enthaltenen Komponenten an der Meeresbildung beteiligt sind. Die 9 Komponenten sind in SILLENS hypothetischem Modell auf neun Phasen verteilt, nämlich wässrige Lösung, Quarz (SiO₂), vier Tonminerale (Kaolinit, Chlorit, Illit [K-Glimmer] und Montmorillonit [Na-Montmorillonit]), ein Zeolit (z.B. Philipsit) und Calcit sowie eine Gasphase (CO₂[g]). Durch Festlegung der Temperatur sind bei Konstanthaltung von [Cl⁻] die Zusammensetzung des Meeres und der p_{CO_2} der Atmosphäre gegeben.

Vergleich von errechneten Modellwässern mit natürlichen Gewässern

Die Berechnungen der einfachen Gleichgewichtsmodelle ergeben Werte für $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{+2}]$, $[\text{H}^+]$ und $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$, die denen natürlicher Gewässer entsprechen. Modell 5 z.B. kann erweitert werden durch «Zugabe» von einem Magnesium-Aluminiumsilicat, von K-Glimmer, von Apatit usw., um ein Wasser zu synthetisieren, das weitgehend dem Zürichseewasser gleicht (Tabelle 1).

Wir wissen aber, daß das Wasser des Zürichsees in vieler Hinsicht keinen Gleichgewichtszustand erreicht hat. In Abb. 3 wird die Sättigung des Zürichseewassers in bezug auf Calcit (CaCO_3) als eine Funktion der Temperatur dargestellt, d.h. für die Reaktion



werden die aus analytischen Daten¹⁶ im Zürichsee gefundenen Konzentrationsquotienten mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten (ausgezogene Linie) verglichen. Die Abbildung zeigt, daß das Zürichseewasser in bezug auf CaCO_3 bei hoher Temperatur übersättigt und bei tiefer Temperatur untersättigt ist. Dementsprechend wird in den oberen Wasserschichten CaCO_3 ausgeschieden, das sich zum Teil in den unteren Wasserschichten wieder auflöst. Die Abweichung vom Gleichgewichtszustand wird unter anderem verursacht durch die Photosynthese (pH-Erhöhung) in den oberen Schichten und durch die Respirationsvorgänge (pH-Erniedrigung) in den tieferen Schichten. Trotz diesen Abweichungen vom Gleichgewicht sind die Auflösungs- und Fällungsreaktionen von CaCO_3 für die Festlegung der Zusammensetzung und für die Pufferung des Zürichseewassers entscheidend (Abb. 4). In ähnlicher Weise sind Reaktionen mit Feldspaten, Kaoliniten und Glimmern an der Regulierung der chemischen Zusammensetzung des Wassers beteiligt. Kaolinite, Glimmertone (Muskovit und Biotit), Aluminiumsilicate und Chlorite treten neben CaCO_3 und Opal (SiO_2) in schweizerischen Seen auf^{18, 19}. Algennährstoffe, wie z.B. Phosphat und Ammonium-Ionen, nehmen an heterogenen Reaktionen (Austauschreaktionen mit Tonmineralien und Fällung von Phosphoriten oder Apatiten) teil. Obschon nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, ob das Seewasser in bezug auf die Phosphatlöslichkeit von Apatiten $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2]$ oder $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3\text{F}_2]$ gesättigt ist, besteht kein Zweifel, daß Phosphate in den Sedimenten angereichert werden. Dementsprechend muß angenommen werden, daß der Phosphatgehalt des Wassers durch Reaktionen an der Grenzfläche Sediment-Wasser beeinflusst wird. Auf keinen Fall kann die Konzentration von Phosphat in einem See einfach aus Angaben über Zufluß und Wegfluß berechnet werden.

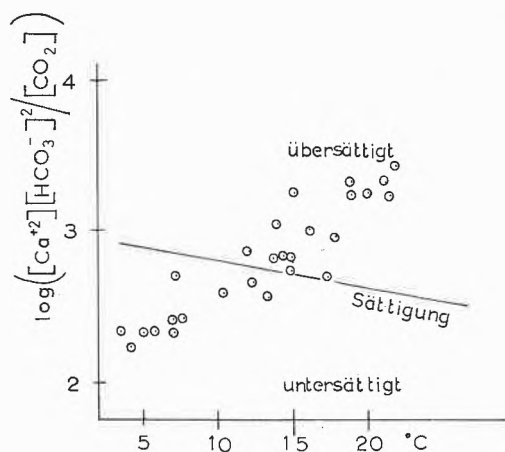


Abb. 3. Sättigung des Zürichseewassers mit Calcit. In den oberen Schichten (höhere Temperaturen) wird Calcit ausgefällt, das zum Teil in den unteren Schichten wieder aufgelöst wird

¹⁶ P. ZIMMERMANN, *Schweiz. Z. Hydrol.* 23 (1962) 342.

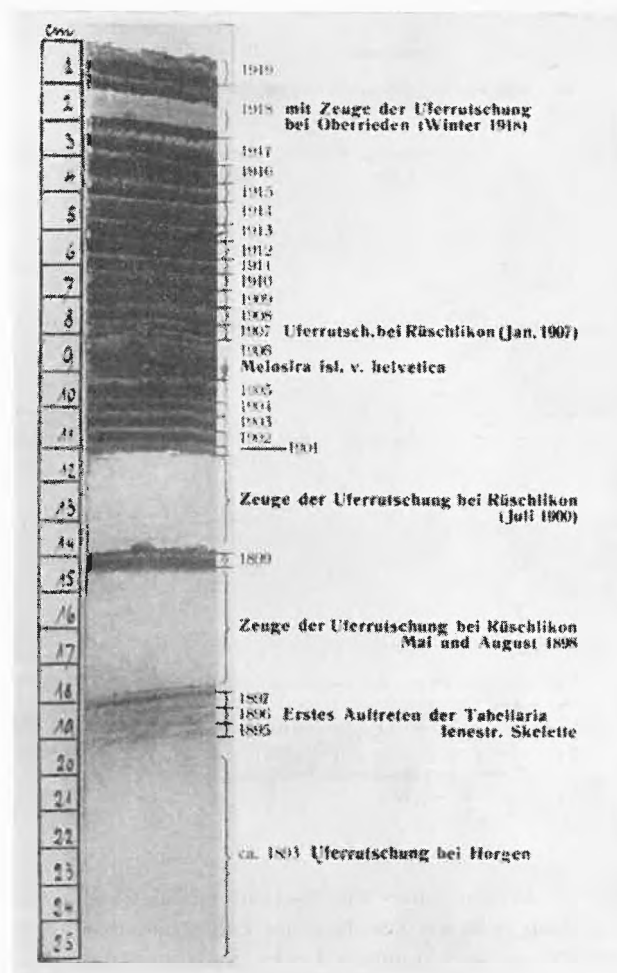


Abb. 4. Geschichtete Sedimente aus dem Zürichsee (1895–1919). Nach F. NIPKOW¹⁷. Die Schichtfolgen entstehen vornehmlich durch sommerliche Ablagerung von CaCO_3 (Übersättigung von CaCO_3 durch photosynthetisch bedingte pH-Erhöhung) und Anreicherung im Winter von unter anaeroben Bedingungen abgelagertem, schwarzes Eisen-sulfid enthaltendem Schlamm

wit und Biotit), Aluminiumsilicate und Chlorite treten neben CaCO_3 und Opal (SiO_2) in schweizerischen Seen auf^{18, 19}. Algennährstoffe, wie z.B. Phosphat und Ammonium-Ionen, nehmen an heterogenen Reaktionen (Austauschreaktionen mit Tonmineralien und Fällung von Phosphoriten oder Apatiten) teil. Obschon nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, ob das Seewasser in bezug auf die Phosphatlöslichkeit von Apatiten $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2]$ oder $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3\text{F}_2]$ gesättigt ist, besteht kein Zweifel, daß Phosphate in den Sedimenten angereichert werden. Dementsprechend muß angenommen werden, daß der Phosphatgehalt des Wassers durch Reaktionen an der Grenzfläche Sediment-Wasser beeinflusst wird. Auf keinen Fall kann die Konzentration von Phosphat in einem See einfach aus Angaben über Zufluß und Wegfluß berechnet werden.

¹⁷ F. NIPKOW, *Z. Hydrol.* 1 (1920) 101.

¹⁸ G. MÜLLER und G. TIEZ, *N. Jb. Mineralog. Abh.* 105 (1966) 41.

¹⁹ G. MÜLLER, *Naturwiss.* 53 (1966) 237.

Auch das Wasser der Meere ist nicht in einem Gleichgewichtszustand. Trotzdem können auch hier wieder die Gleichgewichtsmodelle veranschaulichen, daß Reaktionen mit verschiedenen Tonmineralien, wie z. B. Illite, Chlorite und Montmorillonite, zusammen mit Calcit an der Regelung der Ionenverhältnisse im Meerwasser, an der $[H^+]$ -Pufferung und an der Festlegung des CO_2 -Partialdruckes der Atmosphäre von primärer Bedeutung sind.

Steady-State-Modelle

Das einfachste Modell zur Beschreibung eines offenen Systems ist der zeitunabhängige Stationärzustand. Da das Meer ein offenes System darstellt und in seiner wesentlichen chemischen Zusammensetzung sehr wahrscheinlich über eine geologische Zeitspanne konstant geblieben ist, scheint es naheliegend, den Ozean im Sinne eines Steady-State-Modells zu interpretieren.

Die Aufenthaltszeit

Die Konzentration eines chemischen Bestandteiles im Meerwasser bleibt konstant, wenn dieser Bestandteil mit gleicher Geschwindigkeit dem Meere zugeführt wird, wie er durch Sedimentation aus dem Wasser verschwindet. Im *steady state* gilt für jedes Element die Gleichung:

$$(d[E]/dt)_{\text{Zufuhr}} = (d[E]/dt)_{\text{Sedimentation}} \quad (8)$$

Die hauptsächlichste Zufuhr der Elemente zum Meer erfolgt durch die Flüsse. Die Geschwindigkeit der Entfernung durch Sedimentation wird durch die Geschwindigkeit der Prozesse, die die Elemente in unlösliche Form umwandeln, bestimmt. Die Reaktivität der Elemente beeinflusst deshalb die Zeit, die sie im Durchschnitt im Meerwasser verbringen. Die Aufenthaltszeit, τ , eines Elementes ist definiert als

$$\tau = \frac{[E]}{d[E]/dt} \quad (9)$$

Für die meisten Elemente sind ungefähre Aufenthaltszeiten festgelegt worden, entweder auf Grund von Abschätzungen über die Zufuhr durch Flüsse²⁰ oder durch Berechnungen aus den Sedimentationszeiten²¹. Die beiden Methoden führen zu erstaunlich ähnlichen Resultaten. Einige Beispiele von Aufenthaltszeiten sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Elemente, die in bezug auf ihre stabile unlösliche Form im Meer stark übersättigt sind (Fe, Al), haben kurze Aufenthaltszeiten (entsprechend der für die Meeresdurchmischung benötigten Zeit). Nicht reaktionsfähige Elemente (Na, Li) sind untersättigt in ihrer unlöslichen Form und haben außerordentlich lange Aufenthaltszeiten, während mittlere Aufent-

Tabelle 4. Aufenthaltszeiten einiger Elemente im Meer

Element [E]	Aufenthaltszeit Jahre	$-\log [E]$ M	Relative Über- sättigung* $\log ([E])/[E_{\text{Gd}}]$
Fe	$1,4 \times 10^2$	6,8	4–6
Al	$1,0 \times 10^2$	6,4	1
Mn	$1,4 \times 10^3$	7,0**	
Si	8×10^3	4,0	
Cu	5×10^4	7,3	0–2
Zn	2×10^5	6,8	–3 bis 0
Ca	8×10^6	2,0	–0,4 bis +0,5
Na	$2,6 \times 10^8$	0,35	

* cf. SCHINDLER²². SCHINDLER hat folgende Festkörperphasen und damit im Gleichgewicht stehende lösliche Verbindungen angenommen: Fe: amorph. $FeOOH(s)$ und $\alpha\text{-FeOOH}(s)$, $Fe(OH)_2^+$ und $Fe(OH)_4^-$; Al: $\alpha\text{-Al(OH)}_3(s)$, $Al(OH)_4^-$; Cu: $CuO(s)$ und $Cu_{0,003}Me(II)O_{1,997}(s)$, $CuCO_3(aq)$; Zn: $ZnO(s)$ und $Zn_{0,003}Me(II)O_{1,997}(s)$, $ZnSO_4(aq)$; Ca: $CaCO_3(\text{Calcit}, s)$, Ca^{+2} . ** Vorhanden als Mn^{+2} ; die stabile Phase ist $MnO_2(s)$; relative Übersättigung = 10^9 .

haltszeiten (10^4 bis 10^6 Jahre) für Elemente gelten (Cu, Zn), deren stabile Form im Meerwasser wenig Über- oder Untersättigung aufweist²². Daß Ca relativ lange im Ozean verweilt, hat wahrscheinlich seinen Grund darin, daß im Meer, ähnlich wie im Zürichsee, in bezug auf Calcit die oberen Schichten übersättigt und die unteren Schichten untersättigt sind, d. h. das Ca^{+2} -Ion wird in der Regel mehrfach gefällt und wieder aufgelöst, bevor es endgültig in die Sedimente eingelagert wird. Die nachstehenden Beispiele mögen zur Interpretation der Aufenthaltszeiten von Mn und Si behilflich sein.

Die Kinetik der Mn(II)-Oxydation

Mn(II) ist thermodynamisch instabil in Gegenwart von Sauerstoff. Trotzdem tritt Mn^{+2} in Gegenwart von Sauerstoff auf; es wird z. B. allgemein angenommen, daß das im Meerwasser gefundene Mn in der zweiwertigen Form vorliegt. Offensichtlich liegt hier ein Fall vor, bei dem sich das Gleichgewicht nicht genügend rasch einstellt. Die Kinetik der Mn(II)- O_2 -Reaktionen ist kürzlich untersucht worden²³. Die Oxydation von Mn(II) in verdünnter HCO_3^- - CO_3^{2-} -Lösung führt zu unlöslichen Oxydationsprodukten der Zusammensetzung $MnO_{1,3}$ bis $MnO_{1,5}$. Nur in stark alkalischen Lösungen ($pH \approx 12$) sind Produkte mit einer Stöchiometrie von etwa $MnO_{1,9}$ beobachtet worden²⁴. In Abb. 5 sind Resultate einiger kinetischer Experimente wiedergegeben. Das Ausmaß der Oxydation ist als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist stark pH-abhängig. Die kinetischen Resultate können im Sinne einer autokatalytischen Reaktion

$$-\frac{d[Mn(II)]}{dt} = k_0[Mn(II)] + k_a[Mn(II)][MnO_x] \quad (10)$$

²² P. W. SCHINDLER, in *Equilibrium Concepts in Natural Waters*, Amer. Chem. Soc., Adv. Chem. Series 67 (1967) S. 196.

²³ J. J. MORGAN und W. STUMM, *Water Pollution Research II*, S. 103, Pergamon Press, New York 1965.

²⁴ J. J. MORGAN und W. STUMM, *J. Coll. Sci.* 19 (1964) 347.

²⁰ J. F. W. BARTH, in *Theoretical Petrology*, J. Wiley, New York 1952.

²¹ E. D. GOLDBERG und G. O. S. ARRHENIUS, *Geochim. Cosmochim. Acta* 13 (1958) 153.

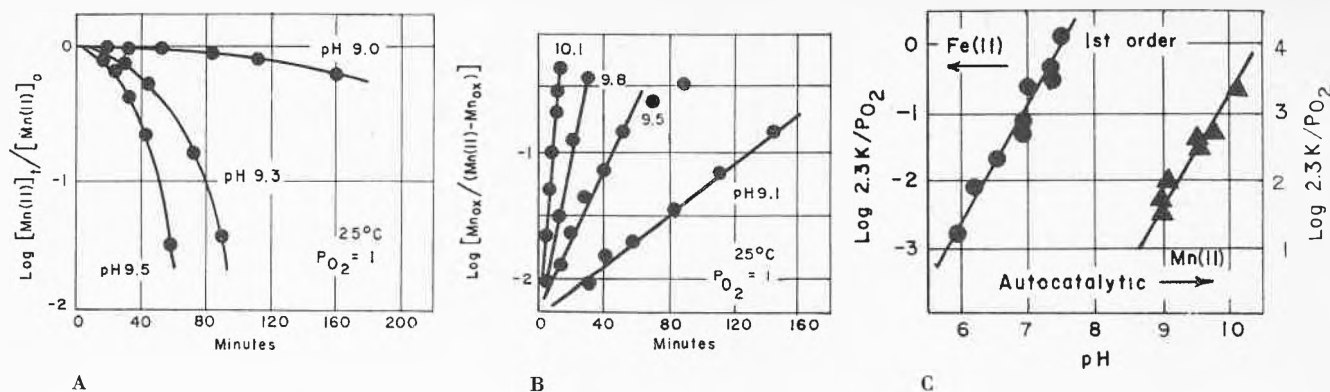
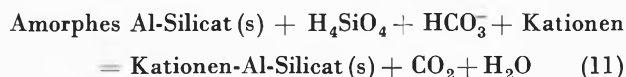


Abb. 5. Oxydation von Mn(II) durch Sauerstoff. Wie Abb. B zeigt, können die Resultate von A durch einen autokatalytischen Vorgang charakterisiert werden ($[Mn(II)]_0 = 4,5 \times 10^{-4} M$; $[HCO_3^-] = 1,6 \times 10^{-3} M$, $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$; $25^\circ C$). In Abb. C wird die Geschwindigkeit der Sauerstoffoxydation von Mn(II) mit der von Fe(II) verglichen (cf. MORGAN und STUMM²³)

interpretiert werden. Abb. 5c stellt den Einfluß des pH auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffoxydation von Mn(II) und zum Vergleich von Fe(II) dar. Obschon verschiedene Faktoren, die die Mn(II)-Oxydation in natürlichen Wässern beeinflussen, nicht genügend bekannt sind, kann man versuchen, auf Grund der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten die Kinetik der Oxydation für Ozeanverhältnisse ($[Mn(II)]_0 = 10^{-7}$, $pH = 8$, $p_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$, $t = 5^\circ C$) abzuschätzen. Danach ist die Zeitspanne, die benötigt wird für die autokatalytische Oxydation von 90% des im Meer vorhandenen Mn(II), 600 bis 1000 Jahre. Diese rohe und wohl auch etwas unsichere Schätzung ist mit der Aufenthaltszeit von Mn im Meer vereinbar.

Die Synthese von Tonmineralien im Meer

Silicium, im Wasser als monomere Ortho-Kieselsäure bis zu einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{-3} M$ löslich, ist eines der wenigen Elemente, das im Meerwasser in kleinerer Konzentration vorliegt als in den Süßwässern. Dementsprechend muß ein großer Teil des dem Ozean zugeführten löslichen Si ausgefällt werden. Die relativ kurze Aufenthaltszeit von Si in den Meeren zeigt uns an, daß die Kieselsäure leicht Reaktionen eingeht, als Folge deren es aus der Lösung verschwindet. Diese Deutung wird durch experimentelle Ergebnisse gestützt¹³. MACKENZIE und GARRELS² haben vorgeschlagen, daß die Kieselsäure durch die Synthese von Tonmineralien aus der Lösung eliminiert wird:



Der Vorgang ist im Prinzip die Umkehr des Verwitterungsvorganges (vgl. Reaktion 2); auch HCO_3^- sowie Alkali- und Erdalkali-Ionen werden dabei aus dem Wasser entfernt. Sie können deshalb im Ozean nicht beliebig akkumulieren.

Süßwassersysteme

Steady-State-Modelle können auch mit Vorteil auf Süßwassersysteme (Grundwasser, Flüsse, Seen) angewandt werden. Sie werden z.B. vorausgesetzt bei der Anwendung von natürlichen oder künstlichen Isotopen (z. B. C^{14} , Si^{32} und Tritium), um Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Grundwasser, um Vermischungsverhältnisse in Seen und lokale hydrologische Kreisläufe zu untersuchen.

Das Konzept der Aufenthaltszeit, das für den Ozean als Maßstab für die chemische und biologische Reaktivität abgeleitet wurde, läßt sich ebenfalls auf Süßwassersysteme anwenden. Für einen See muß Gleichung 8 geändert werden in:

$$(d[E]/dt)_{\text{Zufluß}} = (d[E_s]/dt)_{\text{Sedimentation}} \\ + (d[E_A]/dt)_{\text{Abfluß}} \quad (12)$$

Für Süßwassersysteme ist es oft vorteilhaft, eine relative Aufenthaltszeit, τ_{rel} , d.h. eine Aufenthaltszeit bezüglich der Aufenthaltszeit des Wassers, τ_{H_2O} , zu definieren:

$$\tau_{\text{rel}} = \tau_E / \tau_{H_2O} = \frac{[E]}{(d[E]/dt)_{\text{Zufluß}} \tau_{H_2O}} \quad (13)$$

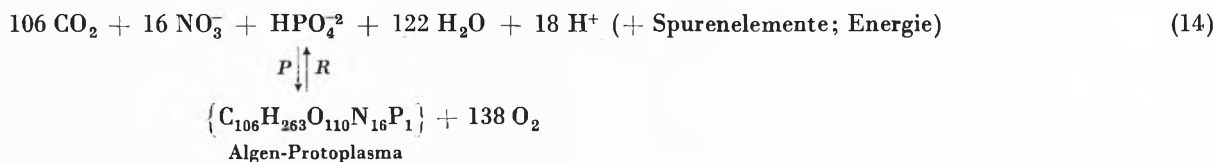
Für chemische Stoffe, die keine Tendenz haben, unlösliche Verbindungen einzugehen, ist $\tau_{\text{rel}} \approx 1$. Reaktionsfähige Verbindungen haben Aufenthaltszeiten, die von denen des Wassers abweichen, wobei τ_{rel} sowohl kleiner als auch größer als 1 sein kann. Al zum Beispiel wird sehr schnell ausgefällt und in die Sedimente eingelagert; deshalb ist für Al $\tau_{\text{rel}} \ll 1$. Fe andererseits fällt in den oberen Schichten als Fe(III), z.B. $Fe(OH)_3$, aus, wird aber in den unteren, üblicherweise anaeroben Schichten zu löslichem Fe^{+2} reduziert; wegen diesem Zyklus wird für Fe $\tau_{\text{rel}} \gg 1$. Auch Elemente, die am biochemischen Kreislauf teilnehmen, wie die Algennährstoffe Phosphat, Ammonium und Nitrat, haben Aufenthaltszeiten, die wesentlich verschieden von denen des Wassers sind. Algen sinken in die tieferen Schichten des Sees ab und

werden dort mineralisiert. Die dabei frei werdenden Algenährstoffe werden im Frühjahr und im Herbst, wenn die temperaturbedingte Stratifikation des Wassers durch Zirkulation aufgehoben wird, wieder der Algensynthese zugeführt. Dementsprechend haben solche Algenährstoffe außerordentlich hohe Werte für τ_{rel} ; sie werden in Seen progressiv gespeichert. Ihre Konzentrationen in Seen sind denn auch wesentlich höher, als man sie aus Zufluß und hydrographischen Angaben errechnen würde. Für den Zürichsee ist z.B. die relative Aufenthaltszeit des Phosphors schätzungsweise $\tau_{rel} \approx 10$.

Wechselwirkung zwischen Organismen und ihrer abiotischen Umwelt

Steady-State-Modelle finden häufig Anwendung, um in idealisierter Form die Wechselwirkung zwischen biotischen und abiotischen Variablen darzustellen. So wird z.B. die logarithmische Wachstumsgeschwindigkeit der Organismen, $d[O]/dt = \mu[O]$, wobei μ die Geschwindigkeitskonstante (Zeit^{-1}) ist, in einem vollständig durchmischten Reaktionsraum durch die hydraulische Aufenthaltszeit, $\tau_{H_2O} = 1/\mu$, festgelegt, da bei stationärem Zustand das Wachstum der Organismen, $\mu[O]$, der Wegfuhr der Organismen $[O]/\tau_{H_2O}$, gleich sein muß.

Durch Photosynthese werden energiereiche Bindungen hergestellt; dadurch wird das wässrige System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht. Bakterien und andere respirierende Organismen hingegen katalysieren Redoxvorgänge, die das Wasser in bezug auf seine chemische Zusammensetzung in Richtung des Gleichgewichtszustandes zurückführen. Man kann nun in vereinfachender Weise einen Stationärzustand zwischen der photosynthetischen Produktion, P (Geschwindigkeit der Produktion von organischem Material), und der heterotrophen Respiration, R (Geschwindigkeit des Abbaus von organischem Material), postulieren (Abb. 6) und diesen Stationärzustand in einfacher Stöchiometrie folgendermaßen ausdrücken:



Die Balance zwischen P und R ist für die Regulierung und Konstanthaltung der Konzentration des freien Sauerstoffs in der Atmosphäre verantwortlich. (Andere Redoxreaktionen mit O_2 , z.B. die Oxydation von $\text{S}(-\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$ und $\text{Mn}(\text{II})$, von vulkanischen Gasen wie SO_2 , CO und H_2 und Verbrennungsreaktionen dürfen wahrscheinlich vernachlässigt werden). Biologische Vorgänge im Meer – etwa 70% der gesamten Photosynthese findet im Meer statt²⁵ – regulieren demnach das

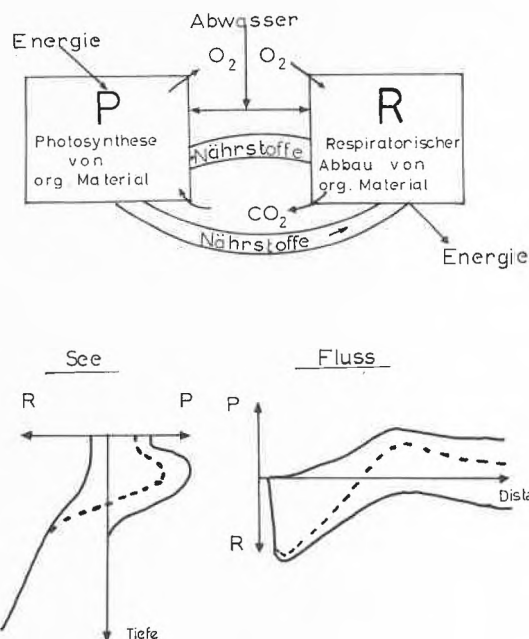


Abb. 6. Wechselwirkung von Photosynthese und Respiration. Eine Störung der P - R -Balance kann in Seen durch vertikale, in Flüssen durch longitudinale Trennung der P - und R -Organismen hervorgerufen werden

Redoxpotential der miteinander im Gleichgewicht stehenden Hydrosphäre, Atmosphäre und Lithosphäre.

Abweichung vom Stationärzustand

Abb. 7 zeigt eine Korrelation zwischen gelöstem Nitrat und gelöstem Phosphat für Wasser des westlichen Atlantik²⁶. Das Atomverhältnis ist $\Delta N/\Delta P \approx 16$. Die Tatsache, daß hier und in anderen Meeren ein konstantes Verhältnis von $\Delta N/\Delta P \approx 16$ gefunden wird, ist ein weiteres Beispiel dafür, wie Organismen die chemische Zusammensetzung der Gewässer beeinflussen können. Die Neigung der Korrelationskurve ist ohne weiteres verständlich, wenn wir voraussetzen, daß die Verschie-

bungen in den Phosphat- und Nitratkonzentrationen durch Abweichungen vom Stationärzustand von P und R hervorgerufen werden²⁶. Wie die Stöchiometrie der Gleichung (14) voraussagt, werden in den photosynthetischen Schichten Phosphat und Nitrat im Verhältnis 1:16 aus dem Wasser eliminiert für die Synthese von Algenprotoplasma. In den tieferen Wasserschichten wer-

²⁵ L. C. COLE, *The Ecosphere*, *Sci. Amer.* (April 1958).

²⁶ A. C. REDFIELD, *James Johnson Memorial Volume*, S. 177, Liverpool 1934, quoted from A. C. REDFIELD, B. H. KETCHUM und F. A. RICHARDS, in *The Sea*, M. N. HILL ed., Vol. 2, Interscience, New York 1963.

den die abgesunkenen Algen mineralisiert, wobei Phosphat und Nitrat wiederum im Verhältnis 1:16 freigesetzt werden. Da an den Photosynthese- und Respirationsvorgängen auch O_2 teilnimmt, besteht eine entsprechende Korrelation auch zwischen Phosphat und O_2 ($\Delta O_2/\Delta P \approx 138$) und zwischen Nitrat und O_2 ($\Delta O_2/\Delta N \approx 9$) (Abb. 7B).

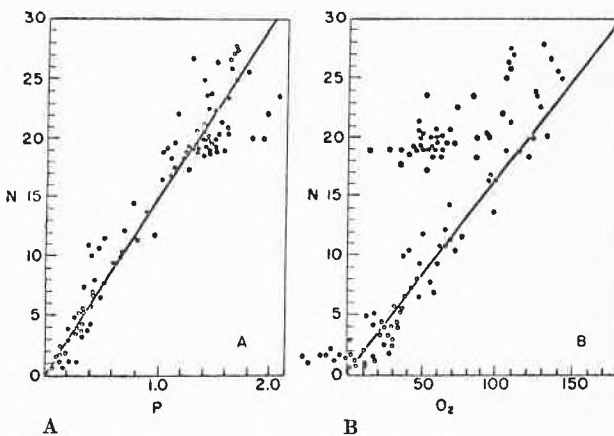


Abb. 7. A. Korrelation der Konzentration von Nitrat und Phosphat im westlichen Atlantik. B. Korrelation der Konzentration von Nitrat und dem Ausmaß des Sauerstoffverbrauchs. Die Korrelation wird verursacht durch die «stöchiometrische» Zusammensetzung des Phytoplanktons. Nach REDFIELD, 1934²⁶. Konzentrationen in Micro-moles per Liter

Es ist erstaunlich, daß aus der Summation der komplizierten Prozesse der P - R -Dynamik, an denen die verschiedensten Organismen teilnehmen, eine so einfache Stöchiometrie resultiert. Die stöchiometrische Formulierung der Gleichung (14) entspricht in vereinfachter Weise dem Liebigschen Gesetz des Minimums. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, werden in den Meeren bei der photosynthetischen Assimilation gelöster Stickstoff und gelöster Phosphor gleichzeitig total eliminiert. Von lokalen Abweichungen abgesehen ist deshalb anzunehmen, daß Stickstoff und Phosphor im Ozean das Ausmaß der organischen Produktion bestimmen. Es ist durchaus möglich, daß ursprünglich Phosphat in den Ozeanen der eigentliche Minimum-Nährstoff war, daß sich aber im Laufe der Evolution die Konzentration von Stickstoff durch Stickstoff-Fixierung und Denitrifikation auf das gegenwärtige Verhältnis zu Phosphor einreguliert hat.

Die Verunreinigung der Gewässer

Photosynthese und Respiration spielen eine wichtige Rolle in der Selbstreinigung der Gewässer. Nur dann, wenn lokal oder zeitlich der Stationärzustand zwischen den photosynthetischen und den respiratorischen Funktionen gestört wird, entstehen durch die chemischen und biologischen Veränderungen Mißstände, die wir als Gewässerverunreinigung bezeichnen. Der Zustand $P > R$ ist charakterisiert durch eine Akkumulierung von Algen und Pflanzen und führt ultimativ zu

einer großen organischen Belastung des Wassers²⁷. Andererseits wird, wenn $R > P$, durch das Übermaß an respiratorischen Vorgängen vorerst der Sauerstoff aufgebraucht. Im Anschluß daran werden dann oft in weiteren durch Mikroorganismen katalysierten Redoxreaktionen NO_3^- , SO_4^{2-} und $CO_2(g)$ zu NH_4^+ , N_2 , H_2S und $CH_4(g)$ reduziert. Die Balance zwischen P und R , $P \approx R$, ist ein wesentliches Merkmal eines unbeeinträchtigten natürlichen Gewässers: das organische Material wird in gleichem Maße oxydativ abgebaut, als es photosynthetisch produziert wird, wobei der photosynthetisch freigesetzte Sauerstoff für die Respiration dienen kann (Abb. 6). Die pazifischen Korallenriffe – Oekosysteme mit sehr hohen Assimilations- und Stoffwechselgeschwindigkeiten²⁸ – sind ein Beispiel dafür, daß hohe P - und R -Werte an sich, solange sie gegenseitig ausbalanciert sind, weder als Mißstand bezeichnet werden dürfen, noch eine Gewässerverunreinigung anzuzeigen brauchen. Ästhetisches Empfinden und wassersportliche Bedürfnisse mögen uns hier manchmal irreleiten.

Störung der P - R -Balance

Ein Stationärzustand zwischen P und R ist eine der Voraussetzungen für die Beibehaltung einer konstanten chemischen Zusammensetzung des Wassers (Chemostase). Die Chemostase ihrerseits liegt der Aufrechterhaltung einer relativ konstanten Populationsstruktur der Organismen (Homeostase) zugrunde. So wie die Chemostase einer genügenden Anzahl koexistierender Phasen bedarf, ist allerdings aus anderen Gründen die Homeostase an eine genügend große Heterogenität der Populationsstruktur gebunden.

Der P - R -Stationärzustand wird gestört, wenn einem Gewässer ein Übermaß an organischen Nährstoffen oder ein Übermaß an anorganischen Düngstoffen zugeführt wird. Die P - R -Balance kann aber auch durch rein physikalische Trennung der P - und R -Organismen aus dem Gleichgewicht gebracht werden. So findet man eine Trennung von P - und R -Funktionen in vertikaler Richtung in einem stratifizierten See und in longitudinaler Richtung in einem Fluß (Abb. 6). In einem stagnierenden Wasser können die Algen nur in der obersten lichtdurchlässigen Schicht photosynthetisch wirksam sein. P -Organismen, die durch Gravitation absinken, dienen in den lichtundurchlässigen Schichten als Nährsubstrat der R -Organismen. Das mit Hilfe von überschüssig vorhandenem CO_2 und HCO_3^- an der Seeoberfläche synthetisierte organische Material wird in den tiefen Schichten biochemisch oxydiert, wobei aber der photosynthetisch produzierte O_2 in diesen tieferen Wasserschichten nicht zur Verfügung steht. Dem Produktionsübermaß in den oberen Wasserschichten ($P \gg R$) steht die Anaerobie in den unteren Wasserschichten ($R \gg P$) gegenüber.

²⁷ H.T. ODUM, *Fundamentals of Ecology*, W.B. Sanders Co., Philadelphia (Pennsylvania) 1961.

²⁸ H.T. ODUM, *Limnol. & Oceanogr.* 1 (1956) 102.

Die Eutrophierung der Seen

Eine teilweise vertikale Trennung der *P*- und *R*-Aktivitäten ist natürlicherweise in jedem See vorhanden. Sie führt zu einer Verlängerung der relativen Aufenthaltszeiten der Nährstoffe und damit zu einer progressiven Anreicherung von Algen Nährstoffen und von organischem Material im Wasser. Diese Anreicherung und die damit verbundene Zunahme der Produktivität und der Respiration werden als Eutrophierung bezeichnet. Die Eutrophierung eines Sees ist ein natürlicher Alterungsprozeß und führt im Endeffekt zu dessen Verlandung. Unbeeinflusst durch Mensch und Zivilisation sind seit der Eiszeit bereits viele Seen verlandet²⁹. Durch zivilisatorische Maßnahmen kann die Eutrophierung eines Sees beschleunigt oder verlangsamt werden. Das Einleiten von häuslichen Abwässern und die Drainage von Düngstoffen aus landwirtschaftlich benutztem Land haben zweifellos in vielen Seen den Anreicherungs- und Alterungsprozeß beschleunigt.

Das Ausmaß der durch Zuführung von Abwasser erfolgten Eutrophierung eines Sees kann mit Hilfe der schematischen Produktions- und Respirationsstöchiometrie abgeschätzt werden. So kann man z. B. Phosphor als Minimumnährstoff annehmen und dann eine einfache Stoffwechselrechnung durchführen. Nach Gleichung (14) kann mit 1 mg Phosphor ungefähr 1 g Algenbiomasse synthetisiert werden. Diese Biomasse bedarf nach Absinken in tiefere Wasserschichten etwa 140 mg Sauerstoff zur Mineralisation. Aus dieser einfachen Rechnung ist ersichtlich, daß das organische Material, das im Abwasser dem See zugeführt wird (20 bis 100 mg/l Abwasser), gering ist im Vergleich zum organischen Material, das aus den in den See gelangenden Düngstoffen (3 bis 8 mg P/l Abwasser) biosynthetisiert werden kann. In biologischen Kläranlagen wird nun mit Hilfe einer heterotrophen Anreicherungskultur vor allem der Gehalt des Abwassers an organischem Material herabgesetzt (70 bis 90% Elimination). Die anorganischen Düngstoffe, wie Nitrat, Ammonium und Phosphat, werden hingegen nur zu 30 bis 50% aus dem Abwasser entfernt.

Inwieweit kann man denn die komplizierten Naturvorgänge, die sich in einem Gewässer abspielen, überhaupt durch vereinfachende und schematische stöchiometrische Gleichungen erfassen? Wir wissen doch, daß die physiologischen Ernährungsbedingungen von Organismus zu Organismus verschieden sind, daß es Algen gibt, die überschüssigen Phosphor einlagern können, daß spezielle Wachstumsfaktoren, z. B. Biotin und Niacin, das Algenwachstum beeinflussen können. Mit analytischen Daten^{16, 30} kann man wiederum zeigen, daß, ähnlich wie im Meer (Abb. 7), auch in den Seen einfache stöchiometrische Gesichtspunkte gültig sind. Wie in Abb. 8 für den Zürichsee und in Abb. 9 für einen stärker eutrophierten See³⁰ gezeigt wird, besteht auch in diesen

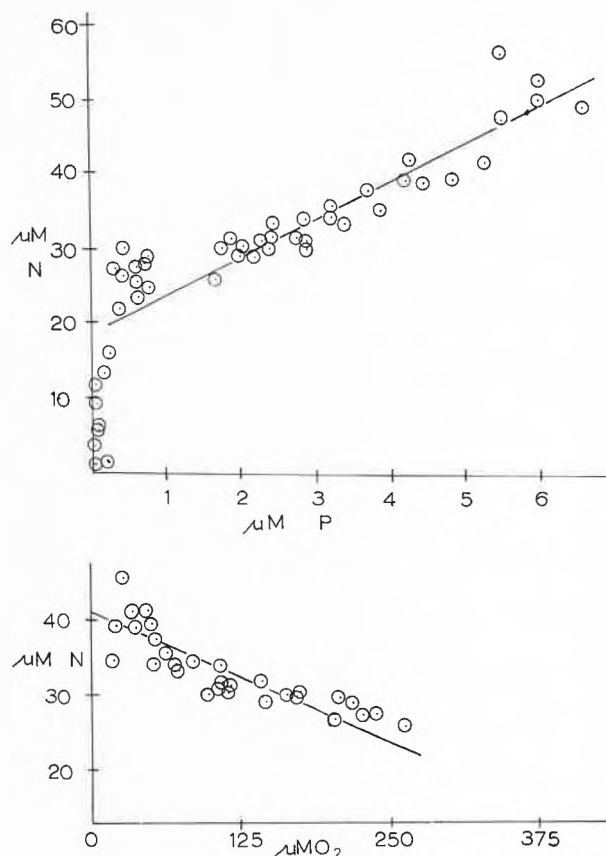


Abb. 8. Korrelation der Konzentrationen von gelöstem Nitrat, Phosphat und Sauerstoff im Zürichsee. Analytische Daten während der Sommerstagnation (Mai bis September) sind aufgetragen (beispielsweise ergeben Proben, die gegen Ende der Sommerstagnation aus tiefen Schichten entnommen wurden, hohe Werte für N und P). Für die Korrelation mit Sauerstoff wurden nur Daten der tieferen Wasserschichten berücksichtigt.

Seen eine einfache Korrelation zwischen ΔP , ΔN und ΔO_2 . Das beobachtete molare Verhältnis kann natürlich von dem in Gleichung (14) geforderten Verhältnis et-

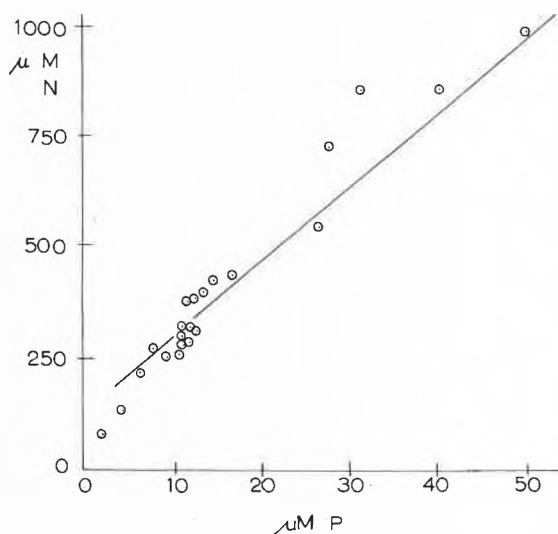


Abb. 9. Korrelation der Konzentrationen von gelöstem Stickstoff und von gelöstem Phosphat in einem stark eutrophierten See (Norrвикен See). Analytische Resultate von Proben, die während der Winterstagnation (Eisbedeckung) erhoben wurden.

²⁹ A. D. HASLER, *Ecology* 28 (1947) 383.

³⁰ I. AHLGREN, *Schweiz. Z. Hydrol.* 29 (1967) 53.

was abweichen. Auch systematische analytische Fehler, wie sie vor allem bei der Phosphatanalyse im $\mu\text{g/l}$ -Konzentrationsbereich auftreten können, beeinflussen die Neigung der Kurve. Besonders deutlich ist beim Zürichsee die Beobachtung (Schneidung der Ordinate durch die Korrelationslinie), daß im photosynthetischen Assimilationsprozeß nahezu aller Phosphor aus dem Wasser eliminiert wird, während Stickstoff immer noch im Wasser vorhanden ist. Dementsprechend scheint die Annahme gerechtfertigt, daß im Zürichsee, abgesehen von lokalen und zeitlich transienten Abweichungen, die Phosphate den wesentlichsten produktionsbeschränkenden Faktor darstellen. Es ist durchaus möglich, daß in anderen Seen gebundener Stickstoff produktivitätsbeschränkendes Element ist. Dabei muß allerdings daran erinnert werden, daß in langer Sicht allfällige Stickstoffdefizite durch Stickstoff-Fixierung wettgemacht werden können. Selbstverständlich kann auch ein Mangel an Spurenelementen (Mo, Mn, Si) die Produktivität beschränken; da in einem See jedoch das Gesamtangebot von Spurenelementen den Gesamtbedarf für eine potentielle Maximalproduktion übersteigt, können Defizite von Spurenelementen in der Regel nur lokale und zeitlich vorübergehende Produktionshemmungen verursachen. (Einfache Laborversuche, in denen in Flaschen die Produktionszunahme nach Zugabe von einzelnen Elementen geprüft wird, vernachlässigen kinetische Gesichtspunkte und können deshalb zu Fehlschlüssen führen.) Obschon auf Grund der stöchiometrischen Beziehungen die theoretisch maximale Algenproduktion berechnet werden kann, besteht in realen Gewässern keine einfache Beziehung zwischen der Biomasse und der Produktivität. Auch wenn zwei Seen eine ähnliche Produktivität aufweisen, kann beim einen eine Massentwicklung von Algen erfolgen ($P > R$), während beim andern keine Akkumulierung von Biomasse erfolgt ($P \leq R$). RILEY³¹ hat auf Grund experimenteller Beobachtungen den Zusammenhang zwischen Biomasse $[p]$ und Produktivität $P = d[p]/dt$ folgendermaßen formuliert:

$$\frac{d[p]}{dt} = (p_h - r - h)[p], \quad (15)$$

wobei p_h , r , und h empirisch bestimmbare Koeffizienten für Photosynthese, Phytoplankton-Respiration und für Respiration durch andere Organismen sind. Da der Proportionalitätsfaktor ort- und zeitabhängig ist, besteht keine einfache Beziehung zwischen $[p]$ und P .

Gewässerschutz

Den bisherigen Ausführungen entsprechend ist die Erhaltung oder Wiederherstellung eines Stationärzustandes zwischen P - und R -Funktionen eine außerordentlich wichtige Aufgabe im Schutze der Oberflächengewässer³².

³¹ G. A. RILEY, in *The Sea*, M. N. HILL ed., Vol. 2, Interscience, New York 1963.

³² W. STUMM, *Proceedings of the International Conference of Water Pollution Control*, Vol. II, S. 216, Pergamon Press, New York 1963.

Die Fernhaltung von Abwässern oder deren Reinigung vor der Einführung in Oberflächengewässer ist häufig notwendig, um das Auftreten von Mißständen und von ästhetischen Verschlechterungen der Wassereigenschaften (anaerobe Verhältnisse, Massentwicklung von Algen, Trübung usw.) zu vermindern³³. Bei den Seen ist in erster Linie die Fernhaltung von Algennährstoffen (vor allem Phosphat) von Bedeutung. Manipulationen, die den Umsatz der Nährstoffe verkleinern oder verlangsamen, müssen ebenfalls in Betracht gezogen werden. Zum Beispiel scheint es prinzipiell möglich, durch ökologische und fischzüchterische Maßnahmen, so etwa durch die Vermehrung von Nischen, die Anzahl der Herbivoren (Zooplankton und Fische) zu erhöhen. Auch andere Maßnahmen, wie die Verwendung von Algengiften (Cu [II]), die chemische Beeinflussung der Absetzbarkeit der Algen (Zugabe von Polyelektrolyten), die Erniedrigung der Nährstofflöslichkeit (die Löslichkeit von Phosphat als Fluorapatit wird durch kleinste F^- -Konzentrationen (0,1 bis 1 mg/l) wesentlich herabgesetzt) und das Ausräumen von Sedimenten können nicht vollständig außer Betracht gelassen werden.

Wir haben gezeigt, daß die Konzentration der Nährstoffe in einem See in hohem Maße von deren relativer Aufenthaltszeit, τ_{rel} , abhängt. Verschiedene Maßnahmen, die τ_{rel} herabsetzen, können wesentlich zur Verlangsamung des Eutrophierungsprozesses beitragen. Dazu gehören Beeinflussung der Mischungsverhältnisse durch mechanische Einrichtungen, durch Manipulation der Windeinflüsse, durch Gewässerkorrektur (z. B. hydraulische Veränderungen der Zuflüsse und Abflüsse) und der Bau von Anordnungen, die es ermöglichen, zeitweise tiefere Wasserschichten dem Seeabfluß zuzuführen.

Schlußfolgerungen

1. Die Konstanthaltung unserer Umwelt (Hydrosphäre, Atmosphäre, Klima) kann weitgehend auf chemische und biologische Prozesse in den Meeren zurückgeführt werden. Gleichgewichtsmodelle veranschaulichen die Regulierung der Konzentrationen anorganischer Bestandteile in natürlichen Gewässern und des CO_2 -Gehaltes der Atmosphäre durch heterogene Reaktionen, an denen verschiedene Tonminerale und CaCO_3 teilnehmen. Die Wechselwirkungen zwischen Organismen, vor allem die Balance zwischen Photosynthese und Respiration, regulieren den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre und damit auch das Redoxpotential der mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden Hydrosphäre und Lithosphäre.

2. Auch in den Süßwässern wird die Konzentration der gelösten Bestandteile weitgehend durch Auflösungs- und Fällungsprozesse an den Grenzflächen Gesteine-Wasser-Atmosphäre bestimmt. In den Seen sind die Sedimente direkt und indirekt am Kreislauf der Nährstoffe betei-

³³ K. WUHRMANN, *Föderation Europäischer Gewässerschutz, Informationsblatt 14* (1967).

ligt; sie sind z. B. für die Einlagerung und das Freiwerden von Phosphaten verantwortlich. Dementsprechend sind nicht nur die Sedimente Ausdruck des Zustandes eines Gewässers, der Zustand eines Gewässers ist auch Folge der Sedimentzusammensetzung.

3. In einem ökologischen System (Ecosystem) steht die Organismenwelt in einer Wechselbeziehung mit der abiotischen Umwelt. Eine Stabilität, d. h. eine Pufferung in der chemischen Zusammensetzung (Chemostase), dieser Umwelt ist eine Voraussetzung für die Anstrengung und Erhaltung eines Stationärzustandes der Organismenwelt (Homeostase).

4. Eine Störung dieses sogenannten «Gleichgewichtes der Natur», vor allem eine Störung der stationären Wechselwirkung zwischen photosynthetischen und heterotrophen Organismen, empfinden wir als Mißstand

(*pollution*). Dabei ist es gleichgültig, ob diese Störung durch Abwässer oder durch natürliche Prozesse hervorgerufen wurde. In den Seen treten natürlicherweise Störungen der Balance zwischen Photosynthese und Respiration auf und damit verbunden progressive Anreicherungen von Algenährstoffen. Das Ausmaß der Eutrophierung hängt nicht lediglich von den dem See zugeführten Düngstoffmengen, sondern auch von den durch hydrographisch-hydraulische Faktoren beeinflussten relativen Aufenthaltszeiten der Düngstoffe im See ab.

5. Gewässerschutz darf nicht nur in Abwasserreinigung bestehen. Verschiedene andere Möglichkeiten der Manipulation am Ecosystem, die gestatten, den aus dem chemischen und biologischen Gleichgewicht gekommenen Lebensraum auszubalancieren, müssen in Betracht gezogen werden.
