

# Der Einfluß des Menschen auf die geochemischen Kreisläufe in der Atmosphäre\*

Von DIETER M. IMBODEN und WERNER STUMM

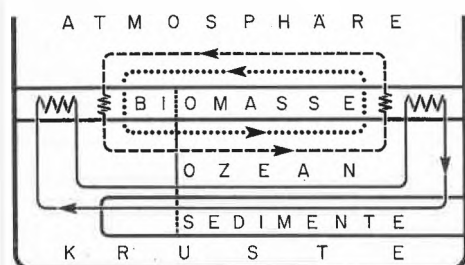
Eidgenössische Technische Hochschule (EAWAG), Zürich

## Abstract

Modern technology has introduced a great number of new substances in the natural geochemical cycles and additionally changed the course of existing cycles. The present link between the various systems of the geosphere (land, sea, atmosphere) requires a comprehensive understanding of these interactions. This report attempts to evaluate the natural and material fluxes and the ones introduced by man. The problem concerning in particular the importance of the atmosphere as a medium of transportation and the relationship existing between an atmospheric load by industrial production wastes and the corresponding water contamination is being examined.

## A. Geochemische und biochemische Kreisläufe

Die chemischen Elemente werden durch verschiedene Mechanismen transportiert, die man in zwei Hauptgruppen unterteilen kann: Unter den *geophysikalischen Prozessen* verstehen wir den Transport des Wassers und der darin enthaltenen Stoffe (Meer – Atmosphäre – Land – Meer), Erosion, Sedimentation und geologische Metamorphose, schließlich auch den Transport durch den Wind. Die *biologischen Prozesse* umschließen alle jene Phänomene, die durch den allgemeinen Stoffwechsel von Organismen bestimmt werden. Offensichtlich sind diese vor allem wichtig für jene Elemente, welche in biogenen Verbindungen auftreten. Allgemein ergeben sich durch das Wechselspiel von geophysikalischen und biologischen Vorgängen drei verschiedene Kreisläufe (Abb. 1):



- W-W- BIOMASSE GESCHWINDIGKEITSBESTIMMEND
- - - - - HYDROLOGISCH-BIOLOGISCHER KREISLAUF (C, N, S)
- — — — — MINERALIEN-KREISLAUF, BIOMASSE FÜR EINIGE GESCHWINDIGKEITSBESTIMMEND WIE P, Fe, Mn, Co
- ..... MEERSALZE, NICHT BESTIMMT DURCH BIOMASSE (Cl, Na)

Abb. 1. Die geochemischen und biochemischen Kreisläufe

1. *Der hydrologische-biologische Kreislauf* verläuft parallel zu demjenigen des Wassers, also vom Meer via Atmosphäre aufs Land und von dort in den Flüssen zurück ins Meer. Ihm folgen neben H und O vor allem C, N und S. All diese Elemente sind wichtig für Lebensprozesse. C, N und S treten in der Biomasse reduziert auf [etwa in Form von  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ,  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{S}^{2-}$ ]. Die Biomasse ist somit geschwindigkeitsbestimmend für die Umwandlung dieser Verbindungen in jene gasförmige Form ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$ ), welche für den Transport durch die Atmosphäre aufs Land Voraussetzung ist, obschon nur ungefähr der  $10^{-6}$ te Teil der Gesamtmenge C, N und S in der Biomasse gebunden ist.

2. *Der Mineralienkreislauf* ist wesentlich langsamer als der hydrologische Kreislauf. Er verläuft, bei den Erosionsprozessen beginnend, via die Flüsse ins Meer und in die Sedimente. Der Rücktransport aufs Land geht nur in geologischen Zeiträumen vor sich, entweder durch eine erneute Erosion der Sedimente infolge von Verschiebungen zwischen Wasser- und Landgebieten oder durch geologische Metamorphose, wobei die Sedimentgesteine in Eruptivgesteine umgewandelt werden. Einige der Elemente, welche diesem Zyklus folgen, spielen in der Biomasse als Spurenstoffe eine wichtige Rolle, so z. B. P, Fe und Mn. Sie durchlaufen innerhalb der Biosphäre des Landes bzw. des Wassers oft viele kleine Zyklen, werden dort also verhältnismäßig lange zurückgehalten, bevor sie in den Sedimenten den organischen Prozessen für sehr große Zeiträume entzogen werden. Insofern kommt der Biologie für die Kreisläufe dieser Elemente geschwindigkeitsbestimmende Bedeutung zu. Allerdings bringt der Einfluß des Menschen (erhöhte Erosion, Abbau von Rohstoffen) die Gefahr einer Beschleunigung der Zyklen und damit einer Störung des biologischen Nährstoffgleichgewichtes mit sich.

3. *Der Kreislauf der Meersalze* verläuft ebenfalls parallel zum hydrologischen Kreislauf. Die im Gischt hoher Wellen oder in der Brandung entstehenden Wassertröpf-

\* Revidierte Fassung eines Vortrages der Autoren am «Working Symposium on Sea-Air Chemistry (WORKSSAC)» in Fort Lauderdale (Florida), Februar 1972.

chen sind oft so klein, daß sie vom Wind in große Höhen getragen werden. Die darin enthaltenen Meersalze können in der Atmosphäre über große Distanzen transportiert werden; sie fallen im Regen oder in trockener Form auf die Kontinente und gelangen von dort in den Flüssen zurück ins Meer. Die wichtigste Rolle spielen dabei Na und Cl. Im Prinzip haben aber alle Komponenten des Meersalzes Anteil an diesem Kreislauf, obschon quantitativ für gewisse Elemente der hydrologisch-biologische bzw. der Mineralienkreislauf wichtiger sein kann. Der Meersalzzyklus ist weitgehend unabhängig von biologischen Vorgängen. Dies heißt aber nicht, daß er umgekehrt nicht selber biologische Vorgänge beeinflussen kann. Wir wollen in dieser Arbeit diese Zusammenhänge, speziell denjenigen zwischen der Aktivität des Menschen und dem Meersalzzyklus, zu beschreiben versuchen.

**B. Die Erosion und das Alter der Ozeane**

Die Entdeckung der Rezirkulation der Meersalze vom Meer auf die Kontinente und die Abschätzung der jährlich transportierten Mengen hängen eng zusammen mit dem Versuch verschiedener Geologen und Geophysiker, aus der Meerwasserzusammensetzung das Alter der Ozeane zu bestimmen. Wie Tabelle 1 zeigt, sind die durch die Atmosphäre gehenden Materienflüsse tatsächlich von nicht zu vernachlässigender Größenordnung.

Tabelle 1. Globale Materieflüsse

Die Bedeutung des Materietransportes in der Atmosphäre wird deutlich durch einen Vergleich mit der jährlich durch die Flüsse ins Meer transportierten Menge an gelösten Substanzen

	Megatonnen pro Jahr	Referenz
Gelöste Stoffe in den Flüssen ins Meer	3900	28
Meersalze auf die Kontinente via Atmosphäre	320*	2
Staub aus Verwitterungsprozessen in die Atmosphäre	100 bis 500	2
Partikel aus industriellen Prozessen in die Atmosphäre	40	28
SO <sub>2</sub> -Verschmutzung der Atmosphäre	100	28
Erdölprodukte in die Atmosphäre	100	28
Organische Stoffe vom Meer auf die Kontinente via Atmosphäre	30 bis 50	28
Ölverschmutzung der Ozeane	2 bis 5	28
Pb in die Atmosphäre	0,3	28

\* Entspricht einem jährlichen Transport von 100 t Na vom Meer auf die Kontinente (LIVINGSTON<sup>2</sup>)

ERIKSSON<sup>1</sup> hat in den Jahren 1959/60 in einer grundlegenden Arbeit über den natürlichen Zyklus von Cl und S drei Methoden aufgezählt, welche Information über den Transport von Salzen vom Meer aufs Land liefern können, nämlich:

1. Analyse von Niederschlägen
2. Vertikale Sondierungen und Messung von Luftströmungen; daraus mit den Gleichungen der Aerodynamik den totalen Fallout berechnen
3. Globale Massenbilanz

Die ersten beiden Methoden setzen die Existenz von Meßdaten voraus, welche bis heute nur unvollständig vorliegen. Andererseits ist es nur in beschränktem Maße möglich, mit globalen Massenbilanzen, welche für geologische Zeiträume gültig sind, den erst in jüngster Zeit eine Rolle spielenden Einfluß des Menschen zu erfassen. Die frühesten Arbeiten versuchen, den Standpunkt der globalen Betrachtung einzunehmen, wozu namentlich die Ermittlung der Erosionsgeschwindigkeit gehört. Wie wir sehen werden, können solche Überlegungen zusammen mit zielgerichteten Meßkampagnen eine Vorstellung über die durch unsere moderne Technologie in Gang gesetzten Umweltveränderungen liefern.

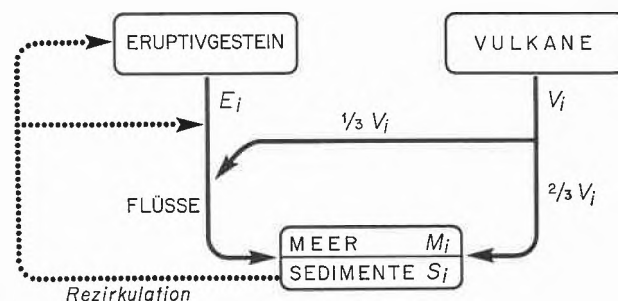
Ein einfaches Erosionsmodell geht auf CLARKE, GOLDSCHMIDT, CONWAY und RUBEY zurück. Darin wird in folgender Form eine einfache Beziehung zwischen der total erodierten, der sedimentierten und der im Meer gelösten Materie hergestellt.

$$\text{Verwitterte Gesteine} \rightarrow \text{Sedimente} + \text{Meer}$$

Die Berechnung der seit dem Bestehen der Ozeane erodierten Gesteinsmenge  $E_0$  beruht auf einer Bilanzbetrachtung für Na (Abb.2). Der mittlere Na-Gehalt von Eruptivgestein sei  $\eta$ , derjenige der Sedimente  $\sigma$  und die Na-Konzentration im Meer sei  $\mu$ . Da Vulkane praktisch kein Na liefern, ergibt sich die Gleichung

$$\eta E_0 = \sigma S_0 + \mu M_0.$$

$S_0$ : totale Sedimentmenge  
 $M_0$ : totale Meerwassermenge



$$E_i + V_i = M_i + S_i \text{ (für Element } i \text{)}$$

Abb.2. Erosionsmodell von CLARKE und GOLDSCHMIDT. Das einfachste Bilanzmodell nimmt an, daß sich die erodierte Menge eines chemischen Elementes vollständig in den Sedimenten bzw. gelöst im Meer wiederfindet. Aufgrund heute gemessener Erosionsgeschwindigkeiten ergäbe sich ein Ozeanalter von nur rund 200 Millionen Jahren. Spätere Autoren haben dieses «Einbahnmodell» durch Annahme einer Rezirkulation von Sedimentgesteinen ergänzt; damit wird das berechnete Alter der Ozeane größer

Tabelle 2. Die geochemische Massenbalance zwischen Lithosphäre, Hydrosphäre und Atmosphäre (nach LI<sup>5</sup>)

Berechnungsgrundlage bilden Ladungsbilanz, Massenbilanz der stabilen Isotope O<sup>18</sup>, C<sup>13</sup> und S<sup>34</sup> und die durchschnittliche Zusammensetzung der Eruptivgesteine. Die Koeffizienten der oberen chemischen Gleichungen sind in Mol angegeben

42 KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>				595 SiO <sub>2</sub>	34 Na <sup>+</sup>		
94 NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>				47 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 Mg <sup>2+</sup>	1,75 O <sub>2</sub>	
82 CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	+ 56 HCl	+		5,5 FeS <sub>2</sub>	+ 38 Cl <sup>-</sup>	+ 7 N <sub>2</sub>	+ 44 CH <sub>2</sub> O
78 CaSiO <sub>3</sub>	219 CO <sub>2</sub>	4300 H <sub>2</sub> O	→	7 CaSO <sub>4</sub>	2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
129 MgSiO <sub>3</sub>	20 H <sub>2</sub> S	7 N <sub>2</sub>		153 CaCO <sub>3</sub>	4300 H <sub>2</sub> O		
81 FeSiO <sub>3</sub>	160 H <sub>2</sub> O			22 MgCO <sub>3</sub>			
18 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16 H <sub>2</sub>			18 NaCl			
59 SiO <sub>2</sub>							
Eruptivgesteine 100 kg	reaktiv 15,3 kg	nicht reaktiv 77,7 kg	→	Sedimente 111,6 kg	Hydrosphäre 79,9 kg	Atmosphäre 0,3 kg	Organischer Kohlenstoff 1,3 kg
	magmatische flüchtige Stoffe						
Für die ganze Geosphäre n Geogramm (10 <sup>20</sup> g)	21 500	3300	16 700	24 000	17 000	70	300

Die im Meer gelösten Stoffmengen sind im Vergleich zur totalen Erosionsmenge klein, so daß  $E_0 \sim S_0$  gesetzt werden darf. Somit ergibt sich eine Gleichung für  $E_0$ :

$$E_0 = \frac{\mu}{\eta - \sigma} M_0.$$

Nach CLARKE und GOLDSCHMIDT ist  $\eta = 0,028$ ,  $\sigma = 0,010$ . Die Na-Konzentration im Meerwasser (kg Na pro kg H<sub>2</sub>O) ist rund 11<sup>0/100</sup> ( $\mu = 0,011$ ), die totale Wassermenge  $M_0 = 1,4 \times 10^{18}$  t. Also ist  $E_0 = 8,5 \times 10^{17}$  t, was einer Erosion von 167 kg Eruptivgestein pro cm<sup>2</sup> Erdoberfläche (Meer + Kontinente) bzw. einer totalen Na-Erosion von  $2,4 \times 10^{16}$  t entspricht. Aus der heute ungefähr bekannten von den Flüssen jährlich dem Meer zugeführten Na-Menge von rund  $200 \times 10^6$  t<sup>2</sup> ergibt sich ein Alter des Meeres von nur etwa 10<sup>8</sup> Jahren, falls eine zeitlich konstante Erosionsrate angenommen wird.

RUBEY<sup>3</sup> stellte fest, daß die totale Menge gewisser Elemente, so vor allem Cl und S, aber auch B, CO<sub>2</sub>, Br und Wasser, nicht aus der Erosion von Eruptivgestein erklärt werden können. RUBEY führt für sie den Begriff «excess volatiles» ein, um damit auszudrücken, daß sie größtenteils vulkanischen Ursprungs sein müssen.

Basierend auf der gleichen Bilanzbetrachtung haben HORN und ADAMS<sup>4</sup> mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine die Erosion, Sedimentation und Lösung im Meer sämtlicher Elemente in konsistenter Art berechnet. Sie erhalten eine totale Erosion von  $2 \times 10^{18}$  t Eruptivgestein, also rund den doppelten Wert von ERIKSSON. Nicht im Gleichgewicht, also «excess volatiles», sind neben den schon von RUBEY angegebenen Elementen Mangan, Arsen, Selen, Jod, Blei und Molybdän.

Kürzlich hat LI<sup>5</sup> eine neue geochemische Massenbilanz zwischen Lithosphäre, Hydrosphäre und Atmosphäre aufgestellt. Neben der durchschnittlichen Zusammensetzung der Eruptiv- und Sedimentgesteine benützt er zudem die Ladungsbilanz und die Bilanz der stabilen

Isotope O<sup>18</sup>, C<sup>13</sup> und S<sup>34</sup>. Sein Resultat ist in Tabelle 2 dargestellt. Nach LI werden 100 kg Eruptivgestein zu 111,6 kg Sedimentgestein erodiert.

Die totale Menge erodierten Gesteins beträgt  $2,15 \times 10^{18}$  t in guter Übereinstimmung mit ADAMS und HORN.

Das zu kleine Na-Alter der Ozeane gab Anstoß zu verschiedenen neuen Bilanzkonzeptionen. Offenbar sind im einfachen Schema von CLARKE zwei recht bedeutende Effekte vernachlässigt worden, nämlich:

1. die «schnelle» Rezirkulation von Meersalzen vom Meer via Atmosphäre auf die Kontinente
2. die «langsame» Rezirkulation von Sedimentgesteinen (oder des entsprechenden metamorphen Gesteins) auf die Kontinente durch Veränderung der Topographie der Erdoberfläche

ERIKSSON hat versucht, das Na-Alter des Meeres mit der «schnellen» Rezirkulation der Meersalze allein zu korrigieren. Er vergleicht dabei zwei verschiedene Hypothesen. In Alternative 1, welche auf CONWAY<sup>6</sup> zurückgeht, setzt er voraus, daß alles Chlor in den Flüssen zyklischen Ursprungs ist. Die Rezirkulationsraten der übrigen Meersalzkomponenten ergeben sich aus der Annahme, daß die relative Zusammensetzung der Salze in der Atmosphäre gleich ist wie diejenige im Meer. Dies ist aber offenbar, wie z. B. ROSSBY und EGNÉR<sup>7</sup> festgestellt haben, nur bedingt richtig. Das Cl/Na-Verhältnis in Niederschlägen ist im allgemeinen kleiner als dasjenige im Meerwasser (= 1,8). Die Vermutung liegt nahe, daß ein Teil des Chlors in der Atmosphäre in die Gasphase transferiert und so dem Salzpartikel verlorenght. Zudem könnte schon an der Meeresoberfläche beim Entstehen der Salzpartikel eine chemische Fraktionierung auftreten.

ERIKSSON hat wegen des möglichen Cl-Verlustes eine Alternative 2 berechnet, welche auf dem Na-Gehalt basiert. Er nimmt an, daß 80% des Na in den Flüssen zyklischen Ursprungs sei. Daraus berechnet er wiederum

Tabelle 3. Jährlich transportierte Mengen von Na, Cl und Ca Aus globalen Massenbilanzrechnungen. E1 = ERIKSSON<sup>1</sup>, Alternative 1 (alles Cl in den Flüssen kommt via Atmosphäre aus dem Meer); E2 = ERIKSSON<sup>1</sup>, Alternative 2 (80% des Na in den Flüssen stammen aus dem Meer); L = LIVINGSTON<sup>2</sup>

[t/Jahr 10 <sup>6</sup> ]	Na			Cl			Ca		
	E1	E2	L	E1	E2	L	E1	E2	L
Via Flüsse ins Meer	99	99	205	101	101		349	349	488
Von Vulkanen auf Kontinenten*	-	-	-	3	3		-	-	
Erosion	44	20	101	0,16	~0		347	346	
Rezirkuliert aus Meer	42	66	98	75	73	keine Zahlen	2	3	keine Zahlen
Input des Menschen in die Gewässer	13	13	6	23	23				

\*  $\frac{1}{3}$  des jährlichen Inputs der Vulkane in die Atmosphäre

die anderen Rezirkulationsraten mit Hilfe der relativen Meersalzkonzentrationen. Die beiden Varianten sind einander in Tabelle 3 gegenübergestellt.

Die Wahl von 80% Na als Rezirkulationsrate beruht bei ERIKSSON auf einem angenommenen Alter der Ozeane von  $10^9$  Jahren. Er schätzt die jährliche Menge des von den Flüssen transportierten Na auf  $100 \times 10^6$  t, so daß zusammen mit der schon berechneten total erodierten Na-Menge von  $2 \times 10^{16}$  t 20% des Na in den Flüssen aus Erosion stammen muß. Nach neueren Rechnungen von LIVINGSTON<sup>2</sup> beträgt die jährlich in den Flüssen transportierte Na-Menge allerdings  $200 \times 10^6$  t, so daß in ERIKSSONS 2. Alternative der rezirkulierte Anteil auf 90% heraufgesetzt werden müßte, will man das gleiche Ozeanalter beibehalten.

LIVINGSTON<sup>2</sup> hat die Massenbilanzrechnung kritisch überarbeitet. Er stützt sich auf bessere Daten über Flußwasserkonzentrationen und auf Messungen von Meersalzen in Niederschlägen. Anders als ERIKSSON und dessen Vorgänger, welche die «langsame» Rezirkulation vernachlässigten, versucht LIVINGSTON die «schnelle» und «langsame» Rezirkulation aus Messungen und geologischen Überlegungen abzuschätzen und daraus das Alter der Ozeane zu erhalten.

Die vollständige Bilanz-Gleichung lautet also:

$$\text{Eruptivgesteine} + \text{frühere Sedimente} + \text{Juvéniles Material (vulkanische Gase)}$$

LIVINGSTON setzt sich zuerst mit der Frage auseinander, als wie typisch die heutigen Na-Flußwasserkonzentrationen für die geologische Vergangenheit gelten dürfen. Er zeigt, daß gewisse Faktoren für die globale Erosionsgeschwindigkeit nicht ins Gewicht fallen können, so z. B. die Veränderung des Flächenverhältnisses zwischen Kontinenten und Meeren, die Variation des CO<sub>2</sub>-Gehaltes der Luft oder der Einfluß der menschlichen

Aktivität. Letzterer könne höchstens von lokaler Bedeutung sein\*.

Nach LIVINGSTON sind die zwei wichtigsten Faktoren, welche die Erosion bestimmen, die geologische Struktur (Sediment- oder Eruptivgestein) des entwässerten Gebietes und die Niederschlagsmenge pro Fläche. Beide Größen haben sich global im Mittel nicht stark verändert, so daß die heutige Erosionsrate wenigstens in der Größenordnung repräsentativ für die geologische Vergangenheit sein dürfte.

Die Rezirkulation des Natriums via Atmosphäre auf die Kontinente berechnet LIVINGSTON mit Hilfe von Regenwasseranalysen von JUNGE und WERBY<sup>9</sup>, wobei der im Regenwasser nicht erfaßte zusätzliche trockene Fallout auf 25% der Na-Menge im Regen geschätzt wird<sup>10</sup>. Zusammen mit der totalen Na-Menge im Meer erhält LIVINGSTON mit dem Clarkeschen Modell ein Alter der Ozeane von nur etwa  $200 \times 10^6$  Jahren. Damit wird offensichtlich, daß die globalen Bilanzrechnungen, wie sie ERIKSSON verwendet, auch dann für das Alter des Meeres irreführend sind, wenn man die «schnelle» Rezirkulation berücksichtigt. Von entscheidender Bedeutung ist somit offenbar die «langsame» Rezirkulation, die BARTH<sup>11</sup> als «sedimentary recycling» bezeichnet. Unter dem Blickwinkel geologischer Zeitdimensionen erscheint Erosion und Sedimentation weniger als ein im Clarkeschen Bild irreversibler Prozeß, sondern als eine Art stationärer Zustand. Sedimente werden über die Meeresoberfläche angehoben und damit erneut der Erosion ausgesetzt durchschnittlich etwa im gleichen Maß, wie sie gebildet werden. LIVINGSTON schätzt die heutigen Sedimente nur auf 15 bis 24% jener Menge, die je sedimentierte. Zusammen mit der geschätzten metamorphen Sedimentsmenge ergibt sich schließlich ein Alter der Ozeane zwischen 1,3 und 2,5 Milliarden Jahren.

Neuere Arbeiten führen zu anderen Zeiten. So berechnet LI in der schon zitierten Arbeit<sup>5</sup> die «mittlere Aufenthaltzeit der Sedimente» (Zeit zwischen Sedimentation und Metamorphose bzw. erneuter Erosion) zu  $(210 \pm 5) \times 10^6$  Jahren. Auch dürfte LIVINGSTONS korrigiertes Ozeanalter immer noch zu klein sein. Die ältesten gefundenen maritimen Fossilien besitzen ein Alter von rund 3 Milliarden Jahren. Weiter läßt nach LI<sup>12</sup> das Verhältnis zwischen den beiden stabilen Isotopen Sr<sup>86</sup>

$$= \text{Sedimente} + \text{Salze (Ozeane)} + \text{Atmosphäre}$$

und Sr<sup>87</sup> in Evaporiten auf ein Ozeanalter von 3,2 Milliarden Jahren schließen.

Wir haben in Tabelle 3 ERIKSSONS Zahlen für den Ca-Kreislauf beigefügt. Wenn auch (vor allem in Anbetracht der oben erwähnten Kritik an dieser Methode)

\* Diese Behauptung steht im Widerspruch zu einer spätern Arbeit von JUDSON<sup>8</sup>, in welcher die Erhöhung der Erosion durch den Menschen auf einen Faktor 2 bis 3 geschätzt wird.

die absoluten Zahlen wahrscheinlich falsch sind, so zeigen sie doch eindrücklich, daß für die meisten Meersalze (außer vielleicht Na und Cl) und sicher für alle Spurenelemente die globale Bilanzrechnung untauglich ist zur Berechnung der Rezirkulation via Atmosphäre, da sie als die Differenz zweier Zahlen der gleichen Größenordnung erscheint und somit äußerst empfindlich auf alle Ungenauigkeiten in den gemessenen Daten ist. Dies gilt speziell auch dann, wenn wir die Veränderungen der Zyklen durch den Menschen erfassen wollen. Wir werden deshalb in den nächsten Kapiteln die auftretenden Transportmengen direkt aus gemessenen Konzentrationen in der Atmosphäre zu berechnen versuchen.

### C. Die Zusammensetzung des Aerosols und der Einfluß der Meersalzrezirkulation

Nach LIVINGSTON<sup>2</sup> werden jährlich rund  $100 \times 10^6$  t Na vom Meer auf die Kontinente transportiert. Wenn wir einmal annehmen, daß bei der Bildung des Aerosols an der Wasseroberfläche keine wesentliche chemische Fraktionierung auftritt, so entspricht dies einer jährlichen totalen Meersalzmenge von rund  $300 \times 10^6$  t. Die Atmosphäre wird als Transportmedium benützt, so daß sich diese gewaltigen Mengen in einem entsprechenden Aerosolgehalt widerspiegeln müssen. Nun ist freilich das Meer nicht die einzige Quelle atmosphärischer Substanzen; gleichzeitig wird die Atmosphäre auch von den Kontinenten (Winderosion, Vulkane) und – in den letzten Jahren in zunehmendem Maße – vom Menschen mit Aerosolen belastet (Abb. 3).

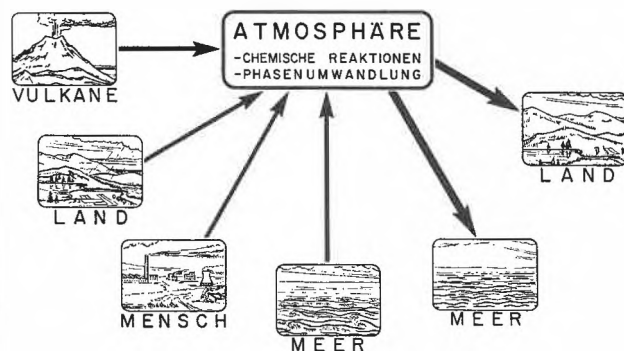


Abb. 3. Ursprung und Ziel von Substanzen in der Atmosphäre. Die Abschätzung der Meersalzrezirkulation aus Messungen des Aerosolgehaltes der Troposphäre ist nur bedingt möglich, da auch andere Prozesse als Quellen solcher Stoffe in Frage kommen. Die vom Menschen in die Atmosphäre gebrachten Stoffkonzentrationen können lokal bedeutend größer sein als diejenigen natürlicher Prozesse

Die Interpretation von Regenwasseranalysen und Luftfiltrationsmessungen ist aus diesem Grunde nicht einfach. Man muß versuchen, die Herkunft der Luft (und damit die Herkunft der gemessenen Substanzen) in die Betrachtung einzubeziehen. Weiter spielt die Größe des Partikels eine Rolle für die Ermittlung dessen Herkunft.

In der Atmosphäre finden chemische und physikalische Prozesse statt. Diese können die relative Zusam-

mensetzung eines Aerosols marinen Ursprungs während dessen Wanderung stark ändern. Große Aufmerksamkeit haben in diesem Zusammenhang Messungen der Verhältnisse Cl/Na, K/Na und Cs/Na im Regen oder der Luft gefunden<sup>13-16</sup>. Oft werden vom Meerwasserverhältnis abweichende Werte als chemische Fraktionierung an der Meeresoberfläche gedeutet. Obschon es physikalisch-chemische Erklärungen für eine solche Fraktionierung gibt, sind die entsprechenden theoretisch möglichen Anreicherungsfaktoren kleiner als 20 bis 30%, die gemessenen hingegen oft bedeutend größer. Die Erklärung dazu ist eher in den atmosphärischen Reaktionen und in einer Überlagerung von Aerosolen verschiedenen Ursprungs zu suchen.

ROSSBY und EGNÉR<sup>7</sup> haben das in Niederschlägen über Schweden gemessene Cl/Na-Konzentrationsverhältnis mit den jeweilig herrschenden atmosphärischen Strömungsverhältnissen zu korrelieren versucht. Dabei stellten sie fest, daß Regen aus Luftmassen, welche direkt vom Meer kommen, einen nahe beim Meerwasser liegenden Cl/Na-Wert besitzen, während «alte Luftmassen», welche einen langen Weg über Land hinter sich haben, praktisch kein Chlor mehr enthalten. Die Autoren erklären diese Cl/Na-Variation mit einem selektiven Vorgang bei der Kondensation des Regenwassers. In frischer Meeresluft werden proportional mehr Na-Verbindungen (in Form von NaCl oder auch anderen Na-Salzen) als Kondensationskerne benützt. Später dienen dazu vor allem Cl-Verbindungen (HCl-Tröpfchen,  $H_4NCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ), was zu einem Anstieg des Cl/Na-Verhältnisses im Regen führt. «Alte» Meerluft enthält nur noch sehr kleine Konzentrationen von Meersalzen. Da hingegen Aerosol kontinentalen Ursprungs Na, aber praktisch kein Cl enthält, sinkt schließlich das Cl/Na-Verhältnis zu sehr kleinen Werten.

Eine andere Erklärung des variablen Cl/Na-Wertes im Regen und im Aerosol der unteren Luftschichten gibt DUCE<sup>17</sup>. Er berechnet den Verlust an Cl in die Gasphase für marine Wassertröpfchen. Dieser Prozeß wird beschleunigt durch gasförmiges  $SO_2$  natürlichen (in Küstenzone) und künstlichen (Verbrennung fossiler Brennstoffe) Ursprungs, welches zu  $SO_3$  oxidiert und als  $H_2SO_4$  das Cl im Wassertröpfchen ersetzt. Eine quantitative Berechnung dieser Prozesse ist schwierig, da die Oxydationsgeschwindigkeit des  $SO_2$  stark von der Konzentration gewisser Katalysatoren (z. B.  $MnSO_4$ ) in der Luft abhängt. Als Konsequenz dieser Theorie müßte eine direkte Beziehung zwischen der Cl/Na-Verkleinerung und einem  $SO_3/Na$ -Anstieg bestehen, wie sie wenigstens tendenziell schon gefunden worden ist<sup>1</sup>. Allerdings ist eine solche Korrelation überlagert von anderen Effekten, so von der selektiven Kondensationskernbildung.

JUNGE<sup>18</sup> unterscheidet zwischen marinem Aerosol und sogenanntem «Background-Aerosol». Jene troposphärische Luftschicht, welche eine relativ homogene Verteilung von Aerosolen marinen Ursprungs enthält, ist über dem Meer etwa 3 km hoch und steigt über den Kon-

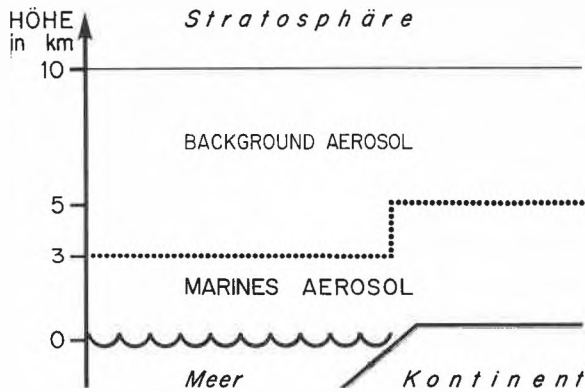


Abb. 4. Marines Aerosol und «Background-Aerosol» nach JUNGE. Die troposphärische Luftschicht, welche eine relativ homogene Verteilung von Aerosolen marinen Ursprungs enthält, ist über dem Meer etwa 3 km hoch und steigt über den Kontinenten infolge größerer Luftturbulenz auf 5 km. Sie wird überlagert von Aerosolen größerer Aufenthaltszeit, welche aus verschiedenen Quellen stammen

inenten infolge größerer Luftturbulenz bis auf 5000 m. Sie wird überlagert von Aerosolen mit größerer Aufenthaltszeit, deren Ursprung das Meer oder die Kontinente sein können (Abb. 4).

Wenn wir für eine grobe Abschätzung annehmen, das marine Aerosol besitze über den Kontinenten eine mittlere Aufenthaltszeit von 9 Tagen (was jährlich 40 totalen Washouts entspricht) und sei homogen in einer Luftschicht von rund 5000 m verteilt, so ergibt sich dort eine mittlere Meersalzkonzentration von einigen  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . GOLDBERG<sup>19</sup> hat den mittleren Staubgehalt (kontinentalen Ursprungs) der Luft mit  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  angegeben, eine Zahl von der gleichen Ordnung wie diejenige für marines Aerosol. Eine Trennung von kontinentalen und marinen Substanzen ist deshalb oft schwierig.

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Einfluß des Menschen auf die atmosphärischen Transporte ist es wichtiger, zu wissen, in welcher Richtung die ungestörten Kreisläufe in der Atmosphäre gehen, ob vom Land zum Meer oder umgekehrt. Die Beantwortung dieser Frage ist nicht für alle chemischen Elemente so einfach wie etwa für Cl und Na einerseits, Ca und Si andererseits. Das Studium der Meersalzrezirkulation gewinnt eine neue Bedeutung bei der Untersuchung von Spurenelementen des Meerwassers wie etwa der Metalle.

In Abb. 5a und 5b sind die Konzentrationen einiger Elemente in maritimem Aerosol oder in maritimem Regen als Funktion der relativen Konzentrationen des Meeres und der Erdkruste aufgetragen. Aus diesen korrelativen Darstellungen geht hervor, daß die Elemente Cl, Na, Mg, Ca, K und Br in ungefähr gleichen Proportionen in der Troposphäre auftreten wie im Meerwasser. Die Elemente Fe, Mn, Cu, Cr, Co, Cs und Sc sind in den Aerosolen oder in maritimem Regen in einer Zusammensetzung vertreten, die derjenigen eines kontinentalen Staubes entspricht.

Die Konzentrationen mehrerer Elemente können weder durch eine Herkunft aus dem Meer noch aus der Erd-

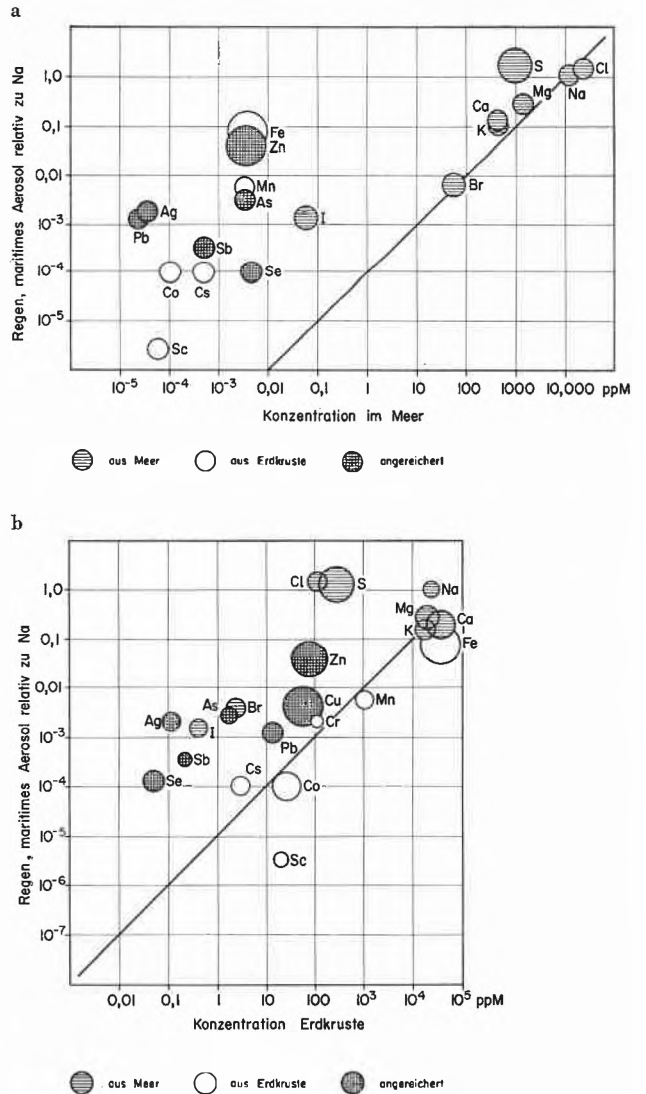


Abb. 5. Die Verunreinigung der maritimen Aerosole. Die Korrelation zwischen den relativen Konzentrationen von Elementen im Regen oder in maritimem Aerosol und jenen des Meeres (Abb. 5a) bzw. der Erdkruste (Abb. 5b) indiziert die ursprüngliche Herkunft der Verbindungen.

☉ = Elemente aus zivilisatorischer Verunreinigung. Verwendete Daten: atmosphärische Aerosole an der Westküste der USA in 3 km Höhe nach RANCITELLI und PERKINS<sup>20</sup>; Regenwasser, 8 km westlich der Westküste von Quillaynte (Washington)<sup>20</sup>; marine Aerosole nach DUDEY *et al.*<sup>30</sup>; Angaben über Br und I in der marinen Atmosphäre von Hawaii nach DUCE *et al.*<sup>31</sup>. Normierung der Konzentrationen mit Na-Konzentration oder mit  $0,546 \times [\text{Cl}]$

kruste erklärt werden. Lediglich die Anreicherung von Jod und allenfalls von S läßt sich auf eine chemische Fraktionierung an der Meeresoberfläche zurückführen (Umwandlung von  $\text{I}^-$  und  $\text{IO}_3^-$  in molekulares  $\text{I}_2$  oder  $\text{HIO}$  bzw. Verlust von S in der Form von  $\text{H}_2\text{S}$  aus anaeroben Küstengebieten). Die anderen Elemente (Zn, Pb, As, Sb, Ag und Se) sind als Folge der zivilisatorischen Verunreinigung der Troposphäre in stark erhöhter Konzentration vorhanden. Die gleichen Elemente sind auch in der Liste von Verbindungen vertreten, die nach BER-

Tabelle 4. Atmosphärischer Transport einiger Metalle

Ein Vergleich von gemessenen Metallkonzentrationen im Regen mit den aufgrund der geschätzten Meersalzrezirkulation berechneten Werten zeigt eine deutliche Anreicherung mancher Elemente. Es handelt sich um jene Substanzen, die durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe relativ zu ihrem natürlichen Auftreten in besonders großer Menge freigesetzt werden

1	2			4	5	6		8	9
	Natürlicher Input in die Atmosphäre					Im Regen gemessen			
	Aus Meer [10 <sup>6</sup> t/a]	Von den Kontinenten [10 <sup>6</sup> t/a]	Total [10 <sup>6</sup> t/a]	Total relativ zu Na [-]	Relativ zu Na [-]	Anreicherung $\frac{\text{Kolonne 6}}{\text{Kolonne 5}}$	[10 <sup>6</sup> t/a]	Relativ zum totalen natürlichen Input, Kolonne 3	
Na	350	11	361	1	1	-	0,28	$8 \times 10^{-4}$	
Mg	45	7	52	0,14	0,2	1,4	0,28	$5 \times 10^{-3}$	
Ca	13	15	28	0,078	0,15	1,9	1,4	0,05	
K	13	10	23	0,064	0,15	2,3	-	-	
Sr	0,27	0,14	0,41	$1,1 \times 10^{-3}$			0,07	0,17	
Fe	$3 \times 10^{-4}$	17	17	0,047	0,1	2,2	1,4	0,08	
Pb	$10^{-6}$	$6 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-6}$	$10^{-3}$	50	0,004**	0,7	
Cu	$10^{-4}$	0,04	0,04	$1,1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-3}$	45	0,002	0,05	
Mn	$7 \times 10^{-5}$	0,4	0,4	$1,1 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-3}$	5,5	0,007	0,02	
Al	$3 \times 10^{-4}$	31	31	0,086			1,4	0,05	
V	$7 \times 10^{-5}$	0,06	0,06	$1,7 \times 10^{-4}$			0,012	0,2	
Hg	$10^{-6}$	~0,1*	0,1	$2,8 \times 10^{-4}$	~ $2 \times 10^{-4}$	~0,7	0,0016	$1,6 \times 10^{-3}$	

\* Nach WEISS *et al.*<sup>32</sup> gelangt Hg vor allem durch Entgasung der Erdkruste in die Atmosphäre, doch sind quantitative Angaben umstritten<sup>33</sup>

\*\* Ohne Tetraäthylblei im Treibstoff

TINE und GOLDBERG<sup>20</sup> bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe besonders wirksam mobilisiert werden.

#### D. Der Einfluß des Menschen auf die geochemischen Kreisläufe

Die Entdeckung der Atmosphäre als wichtiges Glied im geochemischen Kreislauf vieler, nicht nur gasförmiger Elemente ist von großer Bedeutung für das Studium der Veränderungen, welche unsere Technologie in der Natur bewirkt. Eines der eindrucklichsten und bekanntesten Beispiele ist der Kreislauf des Schwefels. BERNER<sup>21</sup> hat

kürzlich die verschiedenen globalen Transportmengen abgeschätzt; seine Resultate sind in Abb. 6 zusammengestellt. Danach liegt der Ursprung des von den Flüssen ins Meer gebrachten Sulfates ungefähr je zu einem Drittel in der Erosion, der Rezirkulation aus dem Meer via Atmosphäre und in der Verbrennung fossiler Brennstoffe.

Für viele Substanzen ist eine direkte Trennung der atmosphärischen Konzentrationen hinsichtlich ihres Ursprungs nicht so einfach wie im Falle des Schwefels. GOLDBERG<sup>19</sup> berechnet den totalen Ausfall von Substanzen aus der Atmosphäre auf das Meer und die Kontinente aus den in der Luft gemessenen Konzentrationen, indem er annimmt, daß die Luftschicht bis in eine Höhe um 5000 m jährlich 40 mal «entleert» wird.

Damit schätzt er die jährliche Mobilisierung von Partikeln der Oberfläche der Kontinente in die Atmosphäre auf  $500 \times 10^6$  t. Wenn wir als grobe Näherung annehmen, die Oberfläche der Kontinente bestehe heute etwa zu zwei Dritteln aus Eruptiv- bzw. zu einem Drittel aus Sedimentgestein, so entspricht dies rund  $11 \times 10^6$  t Na kontinentalen Ursprungs. Als Basis für das marine Aerosol benützen wir LIVINGSTONS Berechnung der jährlichen Transportmenge von  $100 \times 10^6$  t Na vom Meer aufs Land, was einer totalen Produktion von etwa  $350 \times 10^6$  t Na an der Meeresoberfläche entspricht. In Tabelle 4 sind die mit dieser Na-Menge berechneten totalen Transportmengen einiger Metalle aufgeführt und Regenwassermessungen gegenübergestellt. Zum Vergleich sind weiter die von BERTINE und GOLDBERG<sup>20</sup> geschätzten Mengen tabelliert, welche durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl) jährlich in die Atmosphäre gelangen.

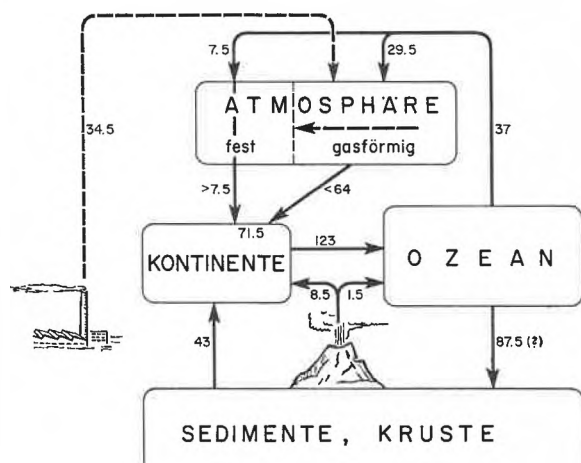


Abb. 6. Schwefelzyklus nach BERNER. Der Einfluß des Menschen im geochemischen Kreislauf des Schwefels ist von vergleichbarer Größenordnung wie natürliche Prozesse. So stammt der von den Flüssen ins Meer transportierte S rund je zu einem Drittel aus dem Meer (Rezirkulation), von der Erosion und von der Verbrennung fossiler Brennstoffe [Werte in 10<sup>6</sup> t/Jahr]

Tabelle 5. Industrielle Luftverschmutzung in Chicago nach WINCHESTER und NIFONG<sup>22</sup>

Für gewisse Gebiete hängt die Zusammensetzung des Aerosols praktisch nur von den lokalen industriellen Emissionen ab. Die gemessenen Werte im Aerosol über Chicago zeigen recht genau jene relative Zusammensetzung von Metallen, welche aus den berechneten Emissionen zu erwarten wäre

	Industrielle Emissionen (t/a)				Total	Aerosol	
	Fossile Brennstoffe	Eisen und Stahl	Zement	Motorfahrzeuge		Messung ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Nach berechnetem Input*
Fe	19400	65800	800		86000	6540	6540
Zn	260	3600			3900	510	300
Cr	100				100	54	8
Cu	110	3100			3200	380	250
Mn	70	4500			4600	180	350
Co	50				50	1,5	3,5
Ag	3				3	1,9	0,2
As	44				44	4,2	3,4
Ca	10700	10500	15800		37000	3950	2800
Mg	2000	3000	500		5500	1350	420
Al	40000	4400	900		45000	1850	3400
Ti	2400				2400	190	180
Na	1400				1400	285	100
S	670000	1000		6000	680000	11500**	50000***
Se	20			1	20	2,6	1,5
V	610				610	9,3	45
Ni	1000				1000	< 50	75
Br				700	700	94	55

\* Angepaßt an die Fe-Konzentration von  $6540 \mu\text{g}/\text{m}^3$

\*\* Partikulärer S

\*\*\* Gasförmiger und partikulärer S

Wenn auch die fossilen Brennstoffe eine weitverbreitete und für viele Elemente die wichtigste Quelle der atmosphärischen Belastung durch den Menschen darstellen, so ist dennoch nicht zu erwarten, daß in der globalen Rechnung in Tabelle 4 die gemessenen Anreicherungsfaktoren im Regen mit dem berechneten Verhältnis (Kolonne 9) übereinstimmen. Es sind oft lokale Effekte, welche eine Rolle spielen, etwa bei der Frage nach der Belastung von Binnengewässern durch atmosphärische Stoffe. Neben der Energieerzeugung beeinflussen die Eisen- und Stahlindustrie, die Zementindu-

strie und die Motorfahrzeuge den lokalen Zustand der Atmosphäre. WINCHESTER und NIFONG<sup>22</sup> haben für die Umgebung von Chicago (Nordwest-Indiana) anhand der dortigen industriellen Tätigkeit die an die Atmosphäre abgegebenen Elemente berechnet und die Daten mit Messungen von Luftfiltraten verglichen (Tabelle 5). Die fast ausnahmslos gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten weist darauf hin, daß in dieser stark industrialisierten Region die Zusammensetzung des Aerosols praktisch ganz von den lokalen Emissionsquellen bestimmt wird.

Neben Schwefel haben vor allem die beiden Schwermetalle Pb und Hg die Aufmerksamkeit der Ökologen auf sich gezogen. In Tabelle 6 sind für die Schweiz einige Zahlen zusammengestellt, welche die natürlichen und künstlichen Kreisläufe des Bleis beschreiben. Offensichtlich übertrifft die Freisetzung von Pb durch Verbrennen von Bleibenzin bei weitem die natürlichen Prozesse.

In Tabelle 7 sind ähnliche Daten für Quecksilber aufgeführt. Der industrielle Hg-Verbrauch der Schweiz von rund  $10^{-3} \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{Jahr}$ , von dem ein großer Anteil als Abfall in der Umwelt enden dürfte, kann verglichen werden mit kürzlich durchgeführten Hg-Konzentrationsmessungen in Sedimenten einiger Schweizer Seen (VERNET und THOMAS<sup>23</sup>). Die Autoren schätzen den normalen Hg-Gehalt der Sedimente anhand von Messungen am relativ ungestörten Brienersee auf 200 ppb (1 ppb =  $10^{-3} \text{mg}/\text{kg}$ ). Sie finden im Vergleich dazu Konzentrationen von 600 ppb in der Rhone (stark industrialisierte Gebiete des Wallis), von 760 ppb im Bodensee und rund 1000 ppb im Lac de Joux. Aufgrund eines durchschnittlichen jährlichen Sedimentszuwachses von  $150 \text{g pro m}^2$  Einzugsge-

Tabelle 6. Pb-Mengen in der Geosphäre der Schweiz

Die vom Menschen in der Schweiz in Umlauf gesetzten Pb-Mengen sind weit größer als jene natürlicher Prozesse. In den USA werden jährlich etwa  $1,2 \times 10^6 \text{ t}$  Pb industriell verarbeitet. Davon werden nur etwa 45% rezirkuliert, während der Rest im Laufe der Zeit an die Umwelt verlorengeht<sup>34</sup>. Die Verhältnisse in Europa dürften ähnlich sein, so daß gemäß den Schweizer Bleiimporten vermutlich jährlich einige tausend Tonnen Pb in die Umwelt gelangen

	Total [t/Jahr]	Pro Fläche [g/m <sup>2</sup> ·Jahr]
Marines Aerosol	$10^{-4}$	$2 \times 10^{-9}$
Erosion*	250	$6 \times 10^{-3}$
Kontinentales Aerosol	0,4	$10^{-5}$
Durch Verbrennung von Tetraäthylbleibenzin freigesetzt**	1200	0,03
Bleiimport Schweiz (1971)	25000	0,6

\* Mit einer angenommenen Erosionsrate von 20 cm Eruptivgestein pro 1000 Jahre mit einem Pb-Gehalt von 16 ppm<sup>4</sup>.

Dies entspricht - in Anbetracht der Topographie der Schweiz - der doppelten Erosionsschätzung von JUDSON<sup>8</sup>

\*\* Verbrauch von  $2,4 \times 10^6 \text{ t}$  Benzin mit rund  $0,5 \text{ g Pb/l}$



Tabelle 7. Hg-Mengen in der Geosphäre der Schweiz

VERNET und THOMAS<sup>23</sup> haben einen erhöhten Gehalt an Hg in einigen Schweizer Seen nachgewiesen. Der daraus berechnete erhöhte Input von Hg im Einzugsgebiet dieser Seen stimmt größenordnungsmäßig mit Berechnungen über den industriellen Hg-Verbrauch in der Schweiz überein

	Total [t/Jahr]	Pro Fläche [g/m <sup>2</sup> ·Jahr]
Marines Aerosol	10 <sup>-4</sup>	2 × 10 <sup>-9</sup>
Erosion *	0,8	2 × 10 <sup>-5</sup>
Kontinentales Aerosol inkl. Evaporation aus Erdkruste <sup>22,23</sup>	0,8 bis 8	2 × 10 <sup>-4</sup>
Hg-Verbrauch Schweiz (1969/70)	45	10 <sup>-3</sup>
Hg-Abgabe in die Atmosphäre durch Verbrauch fossiler Brennstoffe (Schweiz) **	6	1,5 × 10 <sup>-4</sup>
Aus erhöhter Hg-Konzentration in Sedimenten <sup>23</sup> berechnete künstliche Hg-Belastung		bis 1,2 × 10 <sup>-4</sup>

\* Erosion wie bei Pb mit mittlerem Hg-Gehalt von 0,05 ppm<sup>35</sup>

\*\* Verbrauch von rund 12 × 10<sup>6</sup> t flüssigen Brenn- und Treibstoffen mit durchschnittlich 5 ppm Hg und unter der Annahme, daß 10% der Asche in die Atmosphäre gelangen<sup>19</sup>

biet (aus Messungen von THOMAS<sup>24</sup> errechnet) ergibt sich eine Erhöhung der Hg-Belastung von 0,8 · 10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>·Jahr (Einzugsgebiet des Bodensees) bis 1,2 · 10<sup>-4</sup> g/m<sup>2</sup>·Jahr (Einzugsgebiet des Lac de Joux). Solche Werte liegen in Anbetracht des Hg-Verbrauches durchaus im Bereich des Möglichen.

Dieses Beispiel läßt vermuten, daß für gewisse chemische Elemente eine direkte Wechselwirkung zwischen der Belastung der Gewässer und derjenigen der Atmosphäre besteht. Für die Schweiz fehlen zwar heute noch Angaben, welche eine vollständige Stoffbilanz für einen See aufzustellen gestatten würden. Hingegen haben dies WINCHESTER und NIFONG<sup>22</sup> für den Lake Michigan versucht. In Tabelle 8 sind einige dieser Resultate aufgeführt. Danach fällt vor allem für Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V und Zn die Luft als Quelle der Gewässerbelastung ins Gewicht.

Neben der industriellen atmosphärischen Belastung gilt es, die Bedeutung der natürlichen Meersalzzirkulation durch die Atmosphäre innerhalb der diversen geochemischen Vorgänge zu untersuchen. Wie Tabelle 4 zeigt, treten meistens die vom Meer aufs Land transportierten Stoffe in Anbetracht ihrer kleinen Konzentration in ihrer Wichtigkeit zurück gegenüber dem direkten Einfluß der Landoberfläche (Erosion durch Wasser und Wind) oder der Belastung durch die Aktivität des Menschen. Eine wichtige Rolle könnten höchstens die Hauptkomponenten des Meersalzes spielen.

Wie wir erwähnt haben, stammt (ausgenommen in Gebieten großer industrieller Tätigkeit) praktisch alles Cl in den Flüssen aus dem Meer. Cl spielt aber in der Biologie höchstens eine negative Rolle. So kann z. B. Chlor durch die Spaltöffnungen in die Pflanze eindringen und die sogenannte Chlorose hervorrufen. Dies wird in Gegenden mit sehr hohen Cl-Konzentrationen in der Luft

Tabelle 8. Vergleich des Stoffeintrages durch Zuflüsse und Atmosphäre für den Lake Michigan nach WINCHESTER und NIFONG<sup>22</sup>

Aufgrund einer vollständigen Erfassung aller größeren Emissionen wird gezeigt, daß die Atmosphäre für den Lake Michigan eine wichtige Quelle von Metallen darstellt, die in einigen Fällen den Beitrag der Zuflüsse übertrifft

Element	Durch Zuflüsse [t/Jahr]	Aus der Luft [t/Jahr]	Verhältnis (Luft/Zufluß) X, wenn $\geq 10$
Al	13 000	45 000	
Br	650	725	
Ca	490 000	37 000	
Cd	—	12	?
Cl	250 000	635	
Co	6,5	50	X
Cr	33	100	
Cu	230	3 200	X
Fe	(22 000)	86 000	?
K	75 000	15	
Mg	134 000	5 500	
Mn	230	4 600	X
Na	200 000	1 400	
Ni	10	1 100	X
P	650	150	
Pb	100	2 200	X
S	180 000	680 000	
Se	6,5	(20)	?
Sn	—	13	?
Ti	100	2 400	X
V	29	610	X
Zn	650	390	

beobachtet, so z. B. in Küstengegenden (Indien), neuerdings auch in der Umgebung von Kehrlichtverbrennungsanlagen (Verbrennen von PVC).

YAALON und LOMAS<sup>25</sup> haben beispielsweise in Israel in einer Distanz von 50 m vom Mittelmeer einen Cl-Ausfall von rund 300 g/m<sup>2</sup>·Jahr gefunden. Dies ist 250 mal mehr als LIVINGSTONS Durchschnittswert. Dieser Wert fällt mit zunehmender Distanz vom Meer exponentiell ab, beträgt aber 6 km im Landinnern immer noch 25 g/m<sup>2</sup>·Jahr. Solche Salzmengen könnten in Gebieten mit wenig Niederschlag einen starken Einfluß auf die Bodenbeschaffenheit und die landwirtschaftliche Nutzung haben.

Na ist nicht nur im Meersalz, sondern auch in der Erdkruste ein recht häufiges Element. Ein großer, wenn nicht der größte Teil des global in den Flüssen transportierten Na stammt aus dem Meer. Für einzelne Regionen können die Zahlen allerdings in den Durchschnittswerten abweichen. Aus Regenwasseranalysen kann z. B. die jährlich rezirkulierte Na-Menge für die Schweiz abgeschätzt werden. Sie liegt über dem Durchschnittswert von LIVINGSTON, eventuell infolge der großen Regenmengen (Tabelle 9). Andererseits ist die jährlich durch Erosion freigesetzte Na-Menge recht hoch, da in der Schweiz mit einer durch die Topographie bedingten überdurchschnittlichen Erosionsrate zu rechnen ist. Die Zahlen in Tabelle 9 lassen jedenfalls den Schluß zu, daß die Rezirkulation von Na für das Gebiet der Schweiz biologisch keine (positive oder negative) Bedeutung hat.

Tabelle 9. Na-Zyklus für die Schweiz

Messungen von Na im Regen geben eine höhere Rezirkulationsrate als die globale Schätzung von LIVINGSTON, eventuell wegen der großen Regenmenge in der Schweiz. Schätzungen über die Erosion in der Schweiz sind unsicher. HINRICH<sup>26</sup> berechnet aus dem Schwefelstoffgehalt des Rheines zwischen Bodensee und Holland eine durchschnittliche Erosion von 0,002 cm/Jahr, während JUDSON<sup>8</sup> einen globalen Wert von 0,01 cm/Jahr angibt. In Anbetracht der Topographie der Schweiz benützen wir einen Wert zwischen 0,003 und 0,02 cm/Jahr

	[t/Jahr]
Vom Meer rezirkuliert:	
- Umgerechnet auf die Fläche der Schweiz aus dem globalen Wert von LIVINGSTON <sup>2</sup>	27 000
- Aus Regenkonzentrationsmessungen <sup>26</sup>	60 000
Aus Erosion freigesetzt (Erosion 0,003 bis 0,02 cm jährlich)	40 000 bis 200 000

Es gibt allerdings Pflanzennährstoffe, deren Zufuhr aus der Atmosphäre von Bedeutung ist. GERICKE und KURMIES<sup>26</sup> haben aus Regenwasseranalysen von 9 Meßstationen in der Bundesrepublik Deutschland die Mengen an Schwefel, Stickstoff und Phosphor ermittelt, welche pro Jahr und Fläche auf den Boden gelangen. Während bei N und P der marine Einfluß gegenüber anderen Effekten nicht ins Gewicht fallen dürfte, ist dieser im Falle des Schwefels von Bedeutung.

Tabelle 10. S-Zyklus in der Schweiz

Die von BERNER<sup>21</sup> berechnete globale Herkunft des S in den Flüssen (Abb. 6) zeigt für das stark besiedelte Gebiet der Schweiz eine eindeutige Verschiebung zu den zivilisatorischen Emissionen

	[g/m <sup>2</sup> Jahr]
Im Regen (gemessen in Liebefeld <sup>27</sup> )	1,4
Zum Vergleich: Durchschnitt in Westdeutschland	8,9
Spitzenwert in Industriegebiet	bis 100
Vom Meer rezirkuliert (aus globalem Wert von LIVINGSTON <sup>2</sup> berechnet)	0,06
Erosion	0,1 bis 0,8
Verbrennung von Heizöl in der Schweiz (Verbrauch 1969: $7,5 \times 10^6$ t mit durchschnittlichem S-Gehalt von 0,6%)	1,1

Die in Tabelle 10 für die Schweiz geschätzten Werte des S-Kreislaufes zeigen zudem, daß die von BERNER (Abb. 6) berechneten globalen Massentransporte lokal starke Unterschiede zeigen können. Interessanterweise sind die S-Konzentrationen im Regenwasser in der Schweiz bedeutend tiefer als in Deutschland. Überdies stimmen die Messungen in der Schweiz ziemlich gut mit jenem Wert überein, den man aus dem jährlichen Verbrauch von Heizöl erwarten würde. Offenbar hat diese S-Zufuhr die natürlichen Vorgänge an Wichtigkeit bereits übertroffen.

ZUBER<sup>27</sup> hat die Bedeutung der Pflanzennährstoffe aus der Atmosphäre untersucht. Er zeigt, daß der Transport von S vom Meer auf das Land für das Biotop wich-

tig ist. In den meisten westeuropäischen Ländern übertrifft allerdings heute die Schwefelzufuhr durch industrielle Luftbelastung den natürlichen Zyklus. Hingegen würden wahrscheinlich auch heute noch in Skandinavien die Böden ohne S-Rezirkulation vom Meer an Schwefel verarmen<sup>26</sup>.

### E. Zusammenfassung

Hydrogeochemische Kreisläufe koppeln in komplizierter Weise Land, Wasser und Atmosphäre. Bilanzbetrachtungen über die globalen Umwandlungen vom Eruptivgestein mit juvenilem Material zu Sedimenten, Ozeanen und Atmosphäre ermöglichen eine grobe Abschätzung der Materieflüsse (z. B. der Erosionsrate) und des Alters der Ozeane. Für diese Abschätzung muß aber auch der Kreislauf der Meersalze (Rezirkulation von Meersalzen via Atmosphäre auf die Kontinente) und die geologische Rezirkulation von Sedimentgesteinen an die Oberfläche der Kontinente berücksichtigt werden.

Der Einfluß des Menschen und seiner Zivilisation auf die Kreisläufe kann quantitativ beurteilt werden aus dem Vergleich des zivilisatorisch bedingten Materieflusses mit demjenigen der natürlichen Zirkulation.

Anhand einiger Beispiele (Schwefel, Schwermetalle) wird gezeigt, daß der Mensch Prozesse eingeleitet hat, die von ähnlichem und zum Teil sogar von größerem Ausmaß sind als die Prozesse der Natur. Die Atmosphäre wirkt als Förderband für die schnelle Vermischung der Geosphäre mit umweltbeeinträchtigenden Stoffen und für den Eintrag von gewissen Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffe, Blei, Azidität) in die Binnengewässer. Die marinen Aerosole sind deutlich angereichert mit As, Sb, Se, Zn, Pb und Ag, Elementen, die durch zivilisatorische Tätigkeit, vor allem durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe, mobilisiert werden und für die das Meer als Senke dient. Wenn die jährliche Produktion eines Metalles (Extraktion aus der Erde) seine jährliche Elimination (Geschwindigkeit der Sedimentation im Meer) übersteigt, muß eine potentielle Verunreinigung und eine Beeinträchtigung des Ökosystems erwartet werden.

Für den Raum Schweiz zeigen beispielsweise einfache Stoffbilanzabschätzungen für Blei und Quecksilber, daß die «künstlichen» Kreisläufe wichtiger sind als die natürlichen Kreisläufe. Damit ist eine progressive Belastung der Oberflächengewässer und deren Sedimente verbunden, welche in einzelnen Fällen experimentell nachgewiesen werden kann.

### Literatur

- 1 E. ERIKSSON, *Tellus* 11 (1959) 375 und 12 (1960) 63.
- 2 D. A. LIVINGSTON, *Geochim. Cosmochim. Acta* 27 (1963) 1055.
- 3 W. W. RUBEX, *Bull. Geol. Soc. Amer.* 62 (1951) 1111.
- 4 M. K. HORN und J. A. S. ADAMS, *Geochim. Cosmochim. Acta* 30 (1966) 279.
- 5 Y.-H. LI, *Amer. J. Sci.* 272 (1972) 119.
- 6 E. J. CONWAY, *Proc. Royal Irish Acad.* 48 (1942) 119.

- 7 C.-G. ROSSBY und H. EGNÉR, *Tellus* 7 (1955) 118.
- 8 S. JUDSON, *Amer. Scientist* 56 (1968) 356.
- 9 C. E. JUNGE und R. T. WERBY, *J. Meteorol.* 15 (1958) 417.
- 10 C. E. JUNGE und P. E. GUSTAFSON, *Tellus* 9 (1957) 164.
- 11 T. F. W. BARTH, *Geochim. Cosmochim. Acta* 23 (1961) 1.
- 12 Y.-H. LI, persönliche Mitteilung.
- 13 F. MACINTYRE, *Tellus* 22 (1970) 451.
- 14 A. L. LAZRUS, H. W. BAYNTON und J. P. LODGE, *Tellus* 22 (1970) 106.
- 15 D. J. BRESSAN, R. A. CARR und P. E. WILKNISS, *Amer. Chem. Soc.* 1971 (September), *Advances Chem. Series*, Washington, im Druck.
- 16 R. CHESSELET in *The Changing Chemistry of the Oceans*, Herausgeber: D. DYRSSEN und D. JACNER, Almqvist & Wiksell, Stockholm 1972.
- 17 R. A. DUCE, *J. Geophysic. Res.* 74 (1969) 4597.
- 18 C. E. JUNGE, *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, New York 1963.
- 19 E. D. GOLDBERG, *Man's Role in the Major Sedimentary Cycle*, 1971; und *Comments in Earth Sciences, Geophysics I* (1971) 117.
- 20 K. K. BERTINE und E. D. GOLDBERG, *Science* 173 (1971) 233.
- 21 R. A. BERNER, *J. Geophysic. Res.* 76 (1971) 6597.
- 22 J. W. WINCHESTER und G. D. NIFONG, *Water, Air & Soil Pollution I* (1971) 50.
- 23 J.-P. VERNET und R. L. THOMAS, *Levels of Mercury in the Sediments of some Swiss Lakes including Lake Geneva and the Rhone River*, 1972.
- 24 E. A. THOMAS, *Mem. Ist. Ital. Idrobiol. Suppl.* 8 (1955) 357.
- 25 D. H. YAALON und J. LOMAS, *Agr. Meteorol.* 7 (1970) 443.
- 26 S. GERICKE und B. KURMIES, *Phosphorsäure* 17 (1956) 279.
- 27 R. ZUBER, *Mitt. Lebensm. Hyg. Bern* 53 (1962) 499.
- 28 S CEP, *Man's Impact on the Global Environment*, Massachusetts Institute of Technology, 1970.
- 29 L. A. RANCITELLI und R. W. PERKINS, *J. Geophysic. Res.* 75 (1970) 3055.
- 30 N. D. DUDEY, L. E. ROSS und V. E. NOSHKIN, NBS, *Special Publication No. 312*, Washington (D. C.) 1969, S. 55.
- 31 R. A. DUCE, J. W. WINCHESTER und T. W. VON NABL, *J. Geophysic. Res.* 70 (1965) 1775.
- 32 H. WEISS *et al.*, *Science* 174 (1971) 694.
- 33 E. M. DICKSON, *Science* 177 (1972) 536.
- 34 S. K. HALL, *Env. Sci. Techn.* 6 (1972) 31.
- 35 J.-P. VERNET und R. L. THOMAS, *Le mercure dans l'environnement et le rôle de la géologie sédimentaire*, 1972.
- 36 H. HINRICH, *Dtsch. Gewässerkundl. Mitt.* 15 (1971) 113.