

# Saurer Regen, eine Folge der Störung hydrogeochemischer Kreisläufe

Werner Stumm, James J. Morgan und Jerald L. Schnoor\*

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG),  
Eidg. Techn. Hochschule, CH-8600 Dübendorf  
Environmental Engineering Science, California Institute of Technology, Pasadena, Cal.  
Energy Engineering Div., University of Iowa, Iowa

The occurrence of acid precipitation in regions of the northern hemisphere results from the anthropogenic disturbance of cycles that couple land, water and atmosphere. The oxidation of C, S and N resulting mostly from fossil fuel burning rivals oxidation processes induced by photosynthesis; the acidity of rain is a consequence of these redox processes in the atmosphere and in the rain. In evaluating the impact of aqueous acidity upon the environment and vice versa, it is essential to distinguish between free  $H^+$  acidity and the  $H^+$  reservoir (base-neutralizing capacity). The acidification of lakes, streams and soils is influenced by hydrology, biota, geology and weathering rates.

Das Auftreten saurer Niederschläge in verschiedenen Regionen der nördlichen Hemisphäre ist eine Folge von Störungen der Kreisläufe, die Land, Wasser und Luft koppeln. In den industrialisierten Ländern ist der zivilisatorische Energiefluß größer als der biotische. Diesem entspricht die Energie, die durch Pflanzen bei der Photosynthese fixiert wird. Die meisten Haupt- und Nebenbestandteile der Atmosphäre ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CH_4$ ) nehmen an Kreisläufen teil, die durch biologisch bewirkte Reduktions- und Oxidationsprozesse — Photosynthese und Respiration und ihre Folge- und Seitenreaktionen — gesteuert werden.

Weil sich die Oxidations- und Reduktionsraten die Waage halten und der Massenfluß der in die Atmosphäre gelangenden Bestandteile ein Vielfaches dieses Reservoirs ausmacht, hat sich über Millionen Jahre hinweg ein Fließgleichgewicht eingestellt, so daß die Konzentrationen dieser Redoxkomponenten in der Atmosphäre konstant sind [1, 2]. Die

\* Diese Arbeit entstand, während J.J.M. und J.L.S. als Gastwissenschaftler an der EAWAG/ETH weilten.

Tabelle 1. Energiefluß und Oxidationsfracht in Nordwesteuropa und Nordamerika

Energiefluß [ $W m^{-2}$ ]		Oxidationsfracht [ $eq m^{-2} Jahr^{-1}$ ]	
anthropogen	$\approx 1$	Verbrennung fossiler Brennstoffe	30– 50
biotisch (Photosynthese)	0,2	Durch Photosynthese ausgelöste Redoxprozesse	40– 100

Atmosphäre reagiert bezüglich ihrer Zusammensetzung auf anthropogene Einflüsse empfindlicher als Land und Wasser, weil sie — mengenmäßig betrachtet — gegenüber den anderen Reservoirs viel kleiner ist. Ferner sind die Zeitkonstanten für atmosphärische Veränderungen klein gegenüber denjenigen der Meere und der Lithosphäre. Wenn durch Eingriffe der Zivilisation, insbesondere durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen, die Geschwindigkeit der Oxidation von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel gegenüber derjenigen der Reduktion von  $CO_2$ , Stickstoff und Stickoxiden,  $SO_2$  und  $H_2SO_4$  groß ist, kann die empfindliche Balance gestört werden (Tabelle 1). Dementsprechend haben sich in der Atmosphäre die Konzentrationen von  $CO_2$  global und von  $SO_2$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_2$  und  $HNO_3$  regional erhöht. Die Pufferung durch die Wechselwirkungen mit den anderen Reservoirs — die Vermischungszeit der Meere z.B. liegt in der Größenordnung von 1000 Jahren — ist zu langsam [3].

Da Redox-Prozesse — Transfer der Elektronen — aus Ladungsneutralitätsgründen mit Protonen-Transferprozessen gekoppelt sind, entspricht einer Veränderung der Redoxbalance eine Veränderung der Säure-Base-Balance; dementsprechend sind in der Atmosphäre die potentiellen Säuren gegenüber den Basen (Fig. 1, oberer Teil) angereichert [4]. Die aus der Oxidation der Schwefel- und N-Ver-

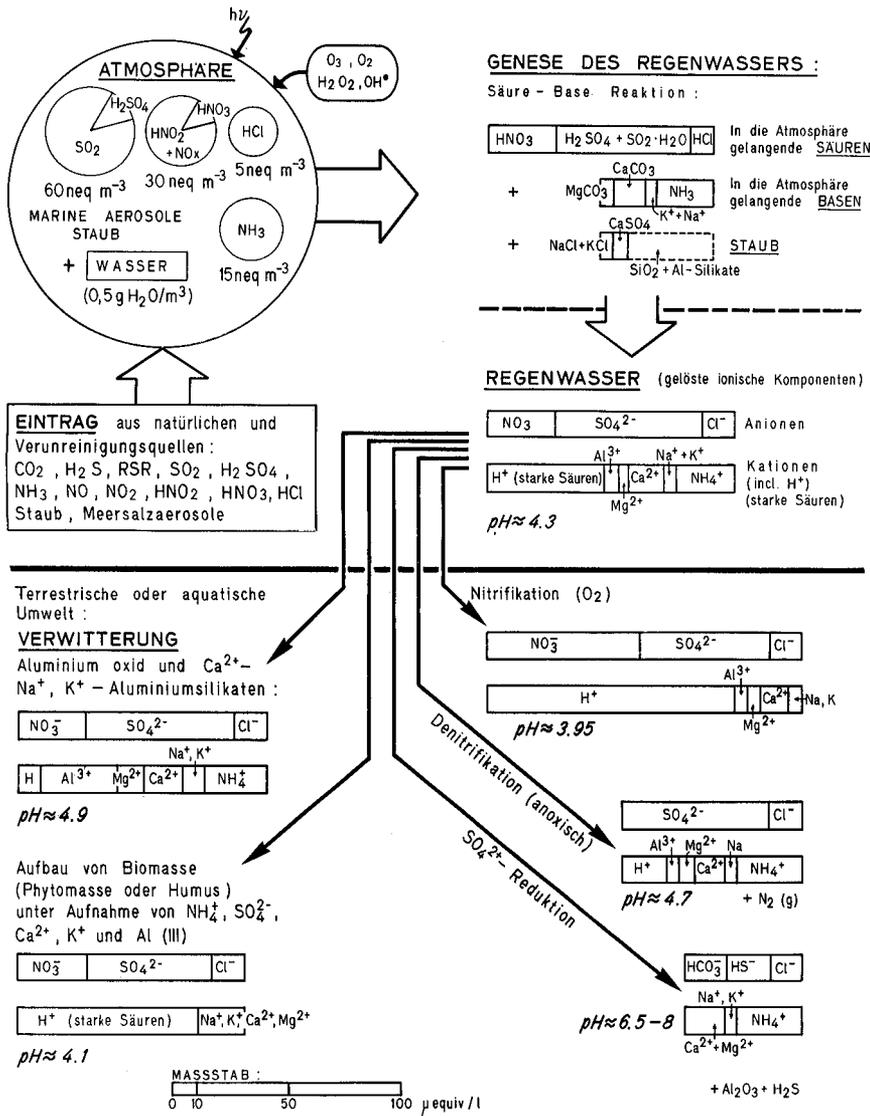


Fig. 1. Entstehung des sauren Regens. Durch die Oxidation von S und N, hauptsächlich bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe, entstehen in der Atmosphäre (Gasphase, Aerosole, Wassertropfchen der Wolken und des Nebels) neben  $\text{CO}_2$  S- und N-Oxide, welche nach teilweiser Oxidation zu einer Säure-Base-Wechselwirkung führen. Das Ausmaß der Aufnahme der verschiedenen gasförmigen und Aerosolkomponenten im atmosphärischen Wasser hängt von vielen Faktoren ab (für unsere Darstellung haben wir eine Ausbeute von 50% für  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_3^-$ , von 80% für  $\text{NH}_3$  und 100% für  $\text{HCl}$  angenommen). Die Entstehung des sauren Regenwassers ist oben rechts als Säure-Base-Titration dargestellt. Verschiedene Wechselwirkungen, insbesondere Veränderungen in der Acidität des Regenwassers mit der terrestrischen und aquatischen Umwelt (vgl. Tabelle 2) sind im unteren Teil der Abbildung wiedergegeben

bindungen hervorgehenden starken Säuren  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  sind vor allem an der Bildung des sauren Regens beteiligt. Die Zunahme an der potentiellen Säure  $\text{CO}_2$  wirkt sich auf die Zusammensetzung der Niederschläge wenig aus, da die Erhöhung relativ gering ist; zudem ist  $\text{H}_2\text{CO}_3$  eine schwache Säure.

### Die Genese des Regenwassers

Wie Fig. 1 illustriert, werden aus natürlichen und Verunreinigungsquellen neben Staub und marinen Aerosolen potentielle Säuren und Basen in die Atmosphäre eingetragen, die — nach teilweiser Oxidation — zu einer Säure-Base-Wechselwirkung

in den atmosphärischen Wassertropfchen führen. Die Reaktionspartner stammen zu einem guten Teil aus der Oxidation des Schwefels in fossilen Brennstoffen und der „Fixierung“ des Stickstoffs zu  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe (thermische Kraftwerke und Verbrennung von Benzin im Automotor, wo genügend hohe Temperaturen herrschen).  $\text{HCl}$  stammt größtenteils aus der Verbrennung von chlorhaltigen organischen Verbindungen, z.B. Polyvinylchlorid-Plastik in Müllverbrennungsanlagen. Dazu kommen aber auch Säuren aus natürlichen Quellen, insbesondere  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Oxidation von Schwefelwasserstoff aus anaeroben Böden und Sedimenten und von Dimethylsulfid und  $\text{OCS}$  aus den Meeren. Die in die Atmosphäre gelangenden Basen,

staubförmige Carbonate und Ammoniak, sind meistens natürlichen Ursprungs.  $\text{NH}_3$  stammt vor allem aus im Boden enthaltenen  $\text{NH}_4^+$ -Ionen und Harnstoff. Die Redox- und Säure-Base-Prozesse in der Atmosphäre können in der Gasphase, in Aerosolphasen und in den Wassertröpfchen der Wolken und des Nebels stattfinden [5–8]. Die Gas- und Aerosolkomponenten entstehen durch verschiedene photochemisch katalysierte Oxidationsprozesse, bei denen Radikalreaktionen mit  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$  und  $\text{NO}_2^\cdot$  eine Rolle spielen. Die Oxidationskinetik kann auch durch die Emission anderer Substanzen, z.B. Kohlenwasserstoffe, die die Konzentration an  $\text{OH}^\cdot$  verändern, beeinflusst werden. Komplizierte Rückkopplungsmechanismen bestehen zwischen den S- und N-Systemen, z.B. können nach Untersuchungen und Modellvorstellungen von Rodhe, Crutzen und Vanderpol [8]  $\text{NO}_2$ -Emissionen die Oxidation von  $\text{SO}_2$  verzögern. Wegen nicht-linearer photochemischer Wechselwirkungen kann eine lineare Abhängigkeit der atmosphärischen Konzentration von den Emissionsraten nicht erwartet werden.

Die Reaktionszeiten für die Oxidation von  $\text{SO}_2$  ergeben Aufenthaltszeiten der wichtigeren S-Verbindungen in der Atmosphäre von höchstens wenigen Tagen; dem entsprechen Transportwege von einigen hundert bis wenigen tausend Kilometern. Die oxidative Bildung von  $\text{HNO}_3$  ist etwas schneller; diese Verbindung wird demnach im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in kürzeren Distanzen vom Emissionsort abgeschieden.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann mit  $\text{NH}_3$  unter Bildung von  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ - oder  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Aerosolen reagieren; ferner stehen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Aerosole im Gleichgewicht mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$ . Das Ausmaß der Aufnahme der verschiedenen gasförmigen und Aerosolkomponenten im atmosphärischen Wasser und in Regentropfen hängt von vielen Faktoren ab. Sowohl die Gase  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  wie auch die Aerosole  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_x(\text{NH}_3)_y$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  werden durch Wolken und Regen aufgenommen oder durch „trockene“ Deposition aus der Atmosphäre entfernt; etwa zwei Drittel des S und N werden mit dem Regenwasser, der Rest durch trockene Deposition von Aerosolen und Gasen (insbesondere  $\text{SO}_2$ ) an die Erdoberfläche abgegeben.

Stark vereinfacht kann die Entstehung des Regenwassers als „Titration“ der in die Atmosphäre gelangenden Säuren und Basen dargestellt werden. Die Proportion der Säuren und Basen und das Verhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{HNO}_3$  hängt vom Ausmaß der Emissionen, aber auch von der Distanz zur Emissionsquelle ab. Die Verhältnisse im Regenwasser ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 \approx 2$ ) der Fig. 1 entsprechen unge-

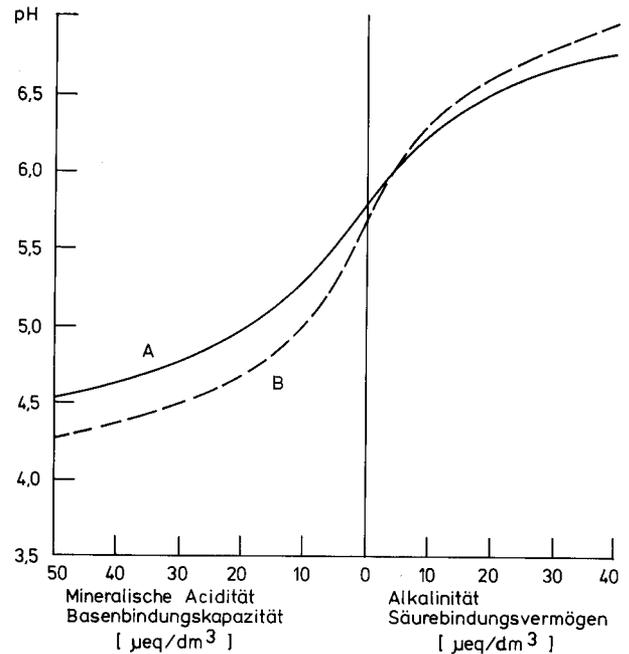


Fig. 2. Titrationskurve eines Regenwassers (oder eines Wassertröpfchen-Gas-Systems) mit Säure oder Base. Jeder Alkalinität oder Acidität entspricht bei Gleichgewicht mit der Gasphase ein pH. Reines Wasser im Gleichgewicht mit  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre ( $25^\circ\text{C}$ ) hat einen pH von ca. 5,7 und eine Alkalinität von 0. A:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ;  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm,  $P_{\text{SO}_2} = 10^{-10}$  atm,  $P_{\text{NH}_3} = 10^{-11}$  atm; B:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$

fähr der Situation in vielen Gegenden Nordwesteuropas [9–11] und im Nordosten der USA, der pH des Regenwassers beträgt etwa 4,3.

Alle Regenwasser sind annähernd mit dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre im Gleichgewicht und enthalten  $10 \mu\text{mol}$  freie Kohlensäure. Ein von mineralischer Säure und von Basen unbeeinträchtigtes Regenwasser würde  $\text{pH} \approx 5,6$  aufweisen (Fig. 2).

### Die Sonderstellung des $\text{H}^+$ bei der Schädigung saurer Niederschläge

Die Unterscheidung zwischen der Konzentration (Aktivität) an freien  $\text{H}^+$  (Intensitätsfaktor) und der Erhältlichkeit, dem Reservoir von  $\text{H}^+$  (Basenneutralisierungskapazität, Acidität), ist notwendige Voraussetzung, um den Einfluß saurer Niederschläge auf die Umwelt zu beurteilen. Zum Beispiel ergeben äquimolare Lösungen gleicher molarer Acidität ( $10^{-5} \text{ mol/dm}^3 = \text{Basenneutralisierungskapazität}$ ) von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  folgende molare Konzentration an freien  $\text{H}^+$  ( $25^\circ\text{C}$ ):  $2 \times 10^{-5}$  ( $\text{pH} \approx 4,7$ ),  $10^{-5}$  ( $\text{pH} \approx 5$ ),  $2 \times 10^{-6}$  ( $\text{pH} \approx 5,7$ ),  $10^{-7}$  ( $\text{pH} \approx 7,0$ ). Die Basen-

neutralisierungskapazität (BNK) oder Acidität und der komplementäre Begriff Säurebindungskapazität (SNK) oder Alkalinität müssen sich auf einen Protonen-Referenzpunkt, d.h. auf eine spezifizierte Säure-Base-Lösung, z.B.  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , beziehen. Beispielsweise ist ein geeigneter Referenzpunkt in  $\text{CO}_2$ -haltigen Wässern gegeben durch die Protonen-Balance

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-], \quad (1)$$

d.h. die äquivalente Summe der Spezies, die mehr Protonen enthalten als die Referenzspezies  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), ist gleich der äquivalenten Summe der Spezies, die weniger Protonen enthalten. Dieser Protonen-Balance entspricht bei der alkalimetrischen oder acidimetrischen Titration der pH (in sehr verdünnten, mit  $\text{CO}_2$  im Gleichgewicht stehenden Lösungen  $\text{pH} \approx 5,6$ ) einer entsprechenden  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung [2, 12].

Die Basenneutralisierungskapazität eines mineralische Säure enthaltenden Wassers, die *mineralische Acidität*  $[\text{H-Aci}]$ , ist dann gegeben durch sämtliche Protonen, die gegenüber dem Referenzzustand oder bei einer Titration oder Reaktion mit starker Base (z.B.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , Aluminiumsilicat) bis zum pH des Referenzzustandes zur Verfügung stehen:

$$[\text{H-Aci}] = [\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-], \quad (2)$$

wobei bei einem Überschuß mineralischer Säuren die letzten drei Terme vernachlässigbar sind, d.h. die Konzentration an freien  $\text{H}^+$  entspricht der  $[\text{H-Aci}]$ . Entsprechend komplementär definiert ist die Alkalinität  $[\text{Alk}]$ :

$$[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (3)$$

als äquivalente Summe der Basen, welche mit Säure bis zum Referenz-(Äquivalenz)punkt titriert werden können, wobei gilt

$$[\text{Alk}] = -[\text{H-Aci}]. \quad (4)$$

Ionen wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  und üblicherweise auch  $\text{NH}_4^+$  gelten als konservativ und bleiben in ihrer Konzentration unbeeinflusst vom pH (und von Druck und Temperatur). Dementsprechend können  $[\text{H-Aci}]$  und  $[\text{Alk}]$  auch folgendermaßen definiert werden:

$$[\text{H-Aci}] = [\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{Na}^+] - [\text{K}^+] - 2[\text{Ca}^{2+}] - 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{NH}_4^+] \quad (5)$$

und

$$[\text{Alk}] = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{NH}_4^+] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-], \quad (6)$$

d.h. die Alkalinität mißt die Summe der Kationen, die nicht an Basen ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) gebunden sind. Folglich ist beispielsweise die mikrobielle Entfernung von  $\text{NO}_3^-$  (Denitrifizierung) verbunden mit einer Erniedrigung von  $[\text{H-Aci}]$  und einer Erhöhung von  $[\text{Alk}]$ ; oder die Aufnahme von  $\text{K}^+$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  durch eine Pflanze ist begleitet von  $-\Delta[\text{Alk}]$  und  $+\Delta[\text{H-Aci}]$ . Die Konzepte der Alkalinität und Acidität können auf alle schwachen Säure-Base-Komponenten ausgedehnt werden. In Gegenwart von  $\text{NH}_3$  ist beispielsweise  $[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ .

Die Gleichungen für Acidität (BNK) und Alkalinität (SNK) definieren die Titrationskurve, d.h. die Veränderung des pH z.B. eines Regenwassers durch Zugabe von oder Reaktion mit starker Säure oder starker Base; dazu gehören auch die Verwitterungsreaktionen, d.h. die Wechselwirkung des sauren Wassers mit festen Basen, z.B.  $\text{CaCO}_3$ , Aluminiumoxid oder Aluminiumsilicat. Die Titrationskurve kann für die gegebenen Randbedingungen, z.B. für ein Wasser im Gleichgewicht mit dem  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre, berechnet werden. Jedem Wert der Acidität und Alkalinität entspricht ein pH (H-Ionen-Aktivität, Fig. 2), und die detaillierte Zusammensetzung des Wassers kann dann berechnet werden. Das Gleichgewichtsmodell kann je nach Bedingungen auf zusätzliche Komponenten ausgedehnt werden [2, 7, 12].

Die chemische oder ökologische Wirkung des sauren Regens hängt primär direkt von der  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration (oder präziser: Aktivität) ab. So werden z.B. die Löslichkeit des mit dem Regen vermischten Staubes, die Auflösung der Gesteine (Verwitterungsrate), das Auswaschen von Kationen aus dem Boden (Ionen-Austausch) und schädliche Auswirkungen auf biologische Prozesse durch den pH beeinflusst. Der pH kann aber auch indirekt eine Auswirkung haben, da die Erscheinungsform der im Regen gelösten Verbindungen von ihm abhängt. Beispielsweise nimmt der Anteil an freien Metall-Ionen mit abnehmendem pH zu, weil die Bindung der Metalle an anorganische oder organische Liganden ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{RCOO}^-$ ) oder an Feststoffe durch zunehmende  $[\text{H}^+]$  herabgesetzt wird [2]. So wird angenommen, daß die ökologische Schädwirkung eines sauren Wassers auf die Vegetation oder die toxische Einwirkung auf Fische oder die Fischreproduktion zu einem guten Teil auf erhöhte Konzentration von Metall-Ionen, häufig  $\text{Al}^{3+}$ , zurückzuführen ist [13].

## Wechselwirkung mit der Umwelt

Nach der Deposition der sauren Niederschläge verändern Gesteine, aquatische und terrestrische Ökosysteme pH, Acidität und Alkalinität des Regenwassers. Die Wechselwirkung mit den Gesteinen kann in erster Näherung als Reaktion der Säure mit den Basen der Gesteine ( $\text{CO}_3^{2-}$ , Oxid, Silicat) dargestellt werden. Die Reaktion mit Carbonaten (Kalk und Dolomit) erfolgt schnell, diejenige mit Oxiden (z.B. Aluminiumoxid) und Aluminiumsilicaten (z.B. Feldspäte, Kaolinit) langsamer. In kalkarmen Mineralböden kann die Ansäuerung zum Auswaschen von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  und zur Freisetzung von  $\text{Al}^{3+}$  führen (Fig. 1, unterer Teil).

Terrestrische und aquatische Ökosysteme können

oft den Säureeffekt des Regens abpuffern. Andererseits können biologisch beeinflusste Prozesse auch die Acidität des ursprünglichen Regenwassers noch verstärken [14–16]. Im Prinzip können saure Gewässer auch ohne saure Regen entstehen [17].

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Prozesse zusammengestellt. Die Verwitterung mit kristallinem Gestein setzt die Acidität herab. Ein wesentlicher Teil der starken Säuren (freie  $\text{H}^+$ -Ionen) ist ersetzt durch  $\text{Al}^{3+}$ , das nun unter den Kationen in größter (Äquivalent-)Konzentration auftritt. Figur 1 zeigt auch, wie Acidität und  $[\text{H}^+]$  als Konsequenz der Nitrifikation zunehmen, wie andererseits anoxische Bedingungen den pH und die Alkalinität erhöhen können.

Wie Ulrich [14] gezeigt hat, führt jede zeitliche

Tabelle 2. Prozesse, die die  $\text{H}^+$ -Balance des Wassers verändern

Veränderung in der Alkalinität pro mol Edukt (unterstrichen) <sup>a</sup>	$\Delta[\text{Alk}] = -\Delta[\text{H-Aci}]$ [eq mol <sup>-1</sup> ]
<b>1a) Verwitterungsreaktion</b>	
$\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	+2
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{s})$	+2
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8(\text{s}) + \text{H}^+ + 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{s})$	+1
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$	+6
<b>1b) Ionenaustausch</b>	
$2 \text{ROH} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{SO}_4 + 2 \text{OH}^-$	+2
$\text{NaR} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HR} + \text{Na}^+$	+1
<b>2) Redox-Prozesse (mikrobielle Katalyse)</b>	
Nitrifizierung $\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	-2
Denitrifizierung $5 \text{CH}_2\text{O} + 4 \text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1
Oxidation v. $\text{H}_2\text{S}$ $\text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	-2
$\text{SO}_4^{2-}$ -Reduktion $\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	+2
Pyritoxidation $\text{FeS}_2(\text{s}) + 3 \frac{3}{4} \text{O}_2 + 3 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	-4
<b>3) Aufbau (<math>\rightarrow</math>) und Abbau (<math>\leftarrow</math>) von Biomasse und v. Humus</b>	
<i>Photosynthese mit <math>\text{NO}_3^-</math>-Assimilation (<math>\rightarrow</math>), aerobe Respiration (<math>\leftarrow</math>)</i>	
$a \text{CO}_2(\text{g}) + b \text{NO}_3^- + c \text{HPO}_4^{2-} + d \text{SO}_4^{2-} + \dots + g \text{Ca}^{2+} + h \text{Mg}^{2+} + i \text{K}^+ + f \text{Na}^+ + x \text{H}_2\text{O} + (b+2c+2d-2g-2h-i-f)\text{H}^+$	$a \cdot \text{O} + b + 2c + 2d - (2g + 2h + i + f)$
$\rightleftharpoons \{ \text{C}_a \text{N}_b \text{P}_c \text{S}_d \dots \text{Ca}_g \text{Mg}_h \text{K}_i \text{Na}_f \text{H}_2\text{O}_m \}_{\text{Biomasse}} + (a+2b) \text{O}_2(\text{g})$	
<i><math>\text{NH}_4^-</math>-Assimilation (<math>\rightarrow</math>); anaerobe Mineralisierung (Teilprozesse) (<math>\leftarrow</math>)</i>	
$a \text{CO}_2(\text{g}) + b \text{NH}_4^+ + \dots \rightleftharpoons \{ \text{C}_a \dots \text{N}_b \dots \}_{\text{Biomasse}} + a \text{O}_2(\text{g})$	$a \cdot \text{O} - b$
<i><math>\text{N}_2</math>-Fixierung (Teilprozeß)</i>	
$\dots + \frac{b}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \dots \rightarrow \{ \dots \text{N}_b \dots \}_{\text{Biomasse}}$	$b \cdot \text{O}$

<sup>a</sup> Die Veränderung der [Alk] oder [H-Aci] ergibt sich aufgrund der Gl. (2), (3), (5) und (6). Dementsprechend bewirkt die Aufnahme in die Biomasse (oder in einen Ionen-Austauscher) jedes Äquivalentes eines stark-elektrolytischen Anions eine äquivalente Erhöhung der [Alk] und die entsprechende Aufnahme jedes Äquivalentes stark-elektrolytischer Kationen eine äquivalente Abnahme der [Alk]. Zur gleichen Schlußfolgerung kommt man, wenn die Biomasse oder der Humus im Sinne von neutralen Komponenten  $\{ (\text{CH}_2\text{O})_a (\text{NH}_3)_b (\text{H}_3\text{PO}_4)_c (\text{H}_2\text{SO}_4)_d \dots (\text{Ca}(\text{OH})_2)_g (\text{Mg}(\text{OH})_2)_h (\text{KOH})_i (\text{NaOH})_f (\text{H}_2\text{O})_m \}$  dargestellt wird und wenn für die entsprechenden Bildungs- oder Zersetzungsreaktionen stöchiometrisch balancierte Gleichungen geschrieben werden.

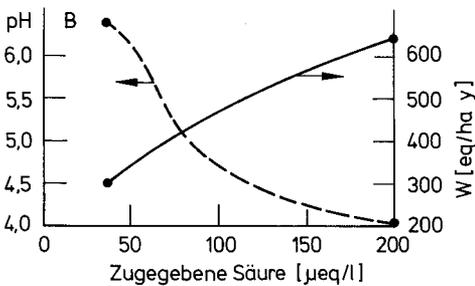
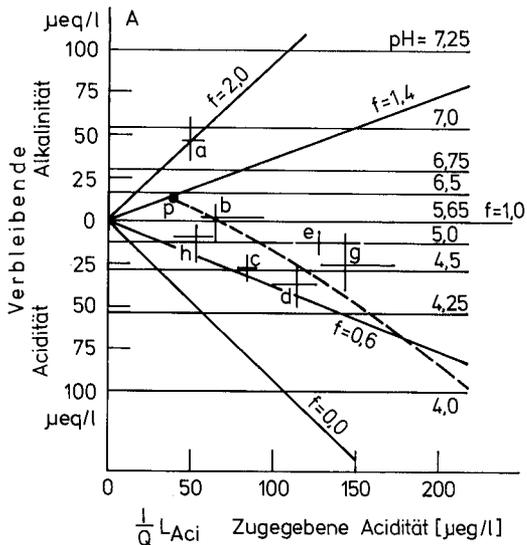


Fig. 3. Zusammensetzung natürlicher Seen als eine Funktion der Säurebelastung (modifiziert nach [18]).  $f$  ist der äquivalente Anteil der Säure, die durch Verwitterung im Einzugsgebiet der Seen neutralisiert wurde. Die Linien für pH-Werte entsprechen dem Gleichgewicht mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$  (Fig. 2). Die gestrichelte Linie in A, die bei Punkt  $p$  beginnt, stellt den hypothetischen Fortschritt der Acidifizierung mit zunehmender Säurebelastung dar. Sie entspricht der „Titrationkurve in B). Jedem pH-Wert entspricht eine Verwitterungsrate  $W$ .  $a$  Minnesota BWCA Seen, 1978 (Warpaint, Aquawata, Omaday),  $b$  Wisconsin Seen, 1979–80 (Summit, Greater Bass, Sugar Camp, Ike Walton),  $c$  Norwegische Seen, 1972–80 (Birkenes, Storgama, Langtjern),  $d$  Schwedische Seen, 1979 (Gardsjön, St. Holmevatten, L. Holmevatten, Bravatten, L. Ottervatten),  $e$  New England (USA) Gewässer, 1979 (Woods Lake, Falls Brook),  $g$  La-Cloche Mountain Seen, Ontario, 1972 (Lumsden, Killarney, Freeland, George, Kakakise, Norway, OSA, Threenarrows),  $h$  Schweizer Seen (oberes Maggiala), 1982 (Starlarescio, Orgnana, Piatto, Zotta, Tomco, Pianca, Cristallina)

oder räumliche Entkopplung von Produktion und Mineralisation von Biomasse zu einer Veränderung der  $\text{H}^+$ -Balance der Umgebung. Dies kommt vor allem vor bei intensiver land- und forstwirtschaftlicher Bodennutzung und bei saisonalen Schwankungen. Der Aufbau von Biomasse (Phytomasse, Phytoplankton, Humus) aus  $\text{CO}_2$  unter Bedingungen der Assimilation von  $\text{NH}_4^+$  und der Aufnahme von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{K}^+$  führt zu einer zusätzlichen Acidifizierung des Wassers und zur Boden-

versauerung (Fig. 1). Die Aufnahme von mehr Kationen als Anionen muß durch  $\text{OH}^-$ -Ionen-Aufnahme oder  $\text{H}^+$ -Ionen-Abgabe an die Umgebung kompensiert werden. Dies kann zur Auswaschung von Kationen aus dem Boden und zur Podsolidierung führen. Humus und Torfssysteme können ebenfalls sehr sauer werden und Huminsäuren an die Gewässer abgeben. Saure Niederschläge können diese Effekte überprägen.

Wie die sorgfältigen Studien im Hubbard-Brook-Ecosystem [16] und dem Solling [14] illustriert haben, ermöglichen genaue Bilanzierungen der Acidität (oder Alkalinität), der konservativen Kationen und Anionen sowie der Nährstoffe ein verbessertes Verständnis von der Wechselwirkung der Niederschläge, der Gewässerchemie, der Hydrologie und der Verwitterungsprozesse und ihrer Beeinflussung durch saure Niederschläge [18].

### Saure Seen

Auch für die Beurteilung der Beeinflussung von Seen durch saure Niederschläge braucht es sorgfältige Bilanzierungen der Einträge und Abflüsse im hydrologischen Einzugsgebiet [14, 15, 18, 19]. In etwas vereinfachender Weise kann für einen See die Massenbalance der Alkalinität ( $= -[\text{H-Aci}]$ ), unter Annahme von vollständiger Mischung und stationärem Zu- und Abfluß, aufgestellt werden [18]:

$$V \frac{d[\text{Alk}]}{dt} = -IL_{\text{Aci}}(1-f) - Q[\text{Alk}] + kV. \quad (8)$$

$L_{\text{Aci}}$  =  $[\text{H-Aci}]$  des Niederschlags [ $\mu\text{eq}/\text{dm}^3$ ]

$I$  = Niederschlagsvolumen [ $\text{dm}^3/\text{Jahr}$ ]

$Q$  = Abfluß [ $\text{dm}^3/\text{Jahr}$ ]

$k$  = Neutralisierungs-(Verwitterungs-)Rate der Sedimente [ $\mu\text{eq}/\text{dm}^3 \text{Jahr}$ ]

$V$  = Wasservolumen [ $\text{dm}^3$ ]

$f$  = äquivalenter Anteil der Säure, die durch Verwitterung im Einzugsgebiet neutralisiert wurde

Die gesamte verbleibende Alkalinität eines Sees ( $[\text{Alk}]V = -[\text{H-Aci}]V$ ) ist gleich der dem Wasser aus Verwitterungsreaktionen im Einzugsgebiet und durch Reaktion mit den Sedimenten zugeführten Alkalinität ( $IL_{\text{Aci}}f + kV$ ) minus der mit dem Regen dem System zugeführten mineralischen Acidität ( $IL_{\text{Aci}}$ ) minus der Alkalinität des Ausflusses ( $Q[\text{Alk}]$ ).

Der Gl. (8) entspricht in integrierter Form

$$[\text{Alk}] = [\text{Alk}]_0 e^{-Qt/V} + \left[ \frac{kV}{Q} - \frac{I}{Q} L_{\text{Aci}}(1-f) \right] (1 - e^{-Qt/V}), \quad (9)$$

wobei unter Bedingungen des Stationärzustandes

$$[\text{Alk}] = \frac{kV}{Q} - \frac{I}{Q} L_{\text{Aci}}(1-f). \quad (10)$$

Für Seen mit großem Umgebungsfaktor (Fläche des Einzugsgebietes > Fläche des Sees) ist der erste Term in Gl. (10) vernachlässigbar.

Die verbleibende Alkalinität oder mineralische Acidität (Ordinate) ist in Fig. 3A, entsprechend der Lösung der vereinfachten Gleichung (10), aufgetragen als Funktion der mit dem Regen zugegebenen mineralischen Acidität; die letztere ist korrigiert für den durch die Verdunstung bewirkten Konzentrationseffekt ( $I/Q$ ). Die eingezeichneten pH-Werte entsprechen den Werten, die im Gleichgewicht mit dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre jeder  $[\text{Alk}]$  oder  $[\text{H-Aci}]$  zugeordnet werden können (Fig. 2). Der Anteil der Säure, die durch Verwitterung neutralisiert wurde, ist für verschiedene Werte von  $f$  eingetragen. ( $f=1$  bedeutet eine perfekte Pufferung im Einzugsgebiet, d.h. die eingetragene Säure wird voll neutralisiert;  $f=0$  bedeutet, daß keine Neutralisation stattfindet, d.h. die zugegebene Acidität = verbleibende Acidität;  $f>1$  bedeutet zusätzliche Alkalisierung, z.B. durch Prozesse wie Auflösung von  $\text{CaCO}_3$  durch  $\text{CO}_2$  im Boden und Wechselwirkung mit  $\text{HCO}_3^-$ -haltigem Grundwasser.)

Die totale Verwitterungsrate  $W$  kann berechnet werden nach:

$$W = fRL_{\text{Aci}} \cdot 0,1.$$

$W$  = Verwitterungsgeschwindigkeit [eq/ha Jahr]

$R$  = Regen [cm/Jahr]

0,1 = Umrechnungsfaktor

In Fig. 3 sind einige repräsentative Seen oder Seen-gruppierungen eingetragen. Für die Seen jeder Gegend wurden diejenigen ausgewählt, die die jeweils geringste  $[\text{Alk}]$  (oder größte  $[\text{H-Aci}]$ ) aufweisen. Die meisten Seen in den USA, Kontinentaleuropa und England sind, trotz saurem Regen, neutral oder leicht alkalisch und weisen Alkalinitäten in der Größenordnung von  $10^{-3}$  eq/dm<sup>3</sup> auf. Diese Seen entsprechen in erster Annäherung einem System, bei dem  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  annähernd im Gleichgewicht mit dem  $P_{\text{CO}_2}$  der Atmosphäre ist. Bei 25 °C und  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm wäre  $\text{pH} \approx 8,3$ ,  $[\text{Alk}] \approx 10^{-3}$  eq/dm<sup>3</sup>.



Die in Fig. 3A eingetragenen Minnesota-Seen weisen eine Alkalinität von 50  $\mu\text{eq/dm}^3$  und einen

$\text{pH} \approx 7$  auf; dies ist durch die Neutralisation mit  $\text{HCO}_3^-$ -haltigem Grundwasser (lange Aufenthaltszeit mit Al-Silicaten) zurückzuführen. Ein Wasser im hypothetischen Gleichgewicht mit Aluminiumsilicaten und  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm entspricht  $\text{pH} \approx 7,4$ ,  $[\text{Alk}] \approx 10^{-4}$  eq/dm<sup>3</sup>.

Die La Cloche-Seen in Ontario liegen etwa 65 km südwestlich eines Smelters in Sudbury, d.h. sie unterliegen dem Einfluß einer anthropogenen Punktquelle. Sie wurden erst im Laufe der letzten 10–15 Jahre acidifiziert. Im Jahre 1961 hatten sie immer noch  $[\text{Alk}] \approx 10^{-4}$  eq/dm<sup>3</sup>.

Wie verändern sich pH und  $[\text{H-Aci}]$  mit zunehmendem Säuregehalt des Regens? Die gestrichelte Linie in Fig. 3A, die bei Punkt  $p$  beginnt, stellt den hypothetischen Fortschritt der Acidifizierung (pH und verbleibende Acidität) mit zunehmendem Säuregehalt des Regens ( $(I/Q)L_{\text{Aci}}$ ) dar. Die Linie folgt einer Verwitterungskinetik, bei der die totale Verwitterungsgeschwindigkeit eine Funktion von  $[\text{H}^+]^{0,4}$  ist. Eine solche Geschwindigkeit ist kompatibel mit den Resultaten von Laborexperimenten über die Auflösung von Aluminiumsilicaten und Aluminiumoxiden [20]. Die gestrichelte Linie entspricht der „Titrationskurve“ in Fig. 3B. Die Auflösungsreaktion nimmt mit abnehmendem pH zu und ergibt beispielsweise eine Auflösungsgeschwindigkeit, die sich verdoppelt, wenn der pH des Wassers von 6,4 auf 5,1 abnimmt.

Die in den verschiedenen Seen-Einzugsgebieten gemessenen Verwitterungsraten sind von ähnlicher Größe wie die in Fig. 3B. Die Seen in der südlichen alpinen Schweiz entsprechen einer relativ geringen  $[\text{H-Aci}]$  des Regenwassers von ca. 30–40  $\mu\text{eq/dm}^3$  ( $(I/Q)L_{\text{H-Aci}} \approx 40 - 50 \mu\text{eq/dm}^3$ ) [21].

Falls der See mit Wasser aus unmittelbarer Schneeschmelze (kleine Aufenthaltszeit des Wassers und Oberflächenabfluß) gespeist wird, sind die  $[\text{H-Aci}]$  und der pH seines Wassers nicht sehr verschieden von dem des Schneeschmelzwassers. Da diese Seen oberhalb der Baumgrenze liegen, fällt die Pufferung durch eine Vegetationsdecke weg.

### Frühwarnsysteme der Natur

Die Atmosphäre ist ein wichtiges Förderband nicht nur für die potentiellen starken Säuren, sondern auch für viele Substanzen, die die aquatischen und terrestrischen Ökosysteme gefährden. Beispielsweise werden auch in nicht-städtischen Gebieten ca. 70 g ha<sup>-1</sup> Jahr<sup>-1</sup> polyaromatische Kohlenwasserstoffe aus der Atmosphäre eingetragen. Regenwasser enthält in dicht besiedelten Gebieten in der Regel höhere Konzentrationen an gelösten

Schwermetallen als unsere Oberflächengewässer. Die atmosphärische Belastung des Bodensees an Schwermetallen ist um ein bis zwei Größenordnungen größer als die der Ozeane [22].

Saure Seen und schlecht wachsende Bäume sind Indikatoren für die Verunreinigung der Atmosphäre. Sie sind Warnsysteme, die anthropogene Störungen wichtiger hydrogeochemischer Kreisläufe anzeigen.

1. Garrels, R.M., Perry, E.A. Jr., in: *The Sea* (E.D. Goldberg, ed.). New York: Wiley Interscience 1974; Garrels, R.M., Mackenzie, F.T., Hunt, C.: *Chemical Cycles on the Global Environment*. Los Altos: Kaufman 1975
2. Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry*. New York: Wiley Interscience 1981
3. Garrels, R.M., in: *Atmospheric Chemistry* (E.D. Goldberg, ed.). Weinheim: Verlag Chemie (im Druck)
4. Granat, L.: *Tellus* 24, 551 (1972)
5. Likens, G.E., et al.: *Sci. Amer.* 241, 43 (1979)
6. Liljestrand, H.M., Morgan, J.J.: *Environm. Sci. Technol.* 15, 333 (1980); in: *Energy and Environmental Chemistry* (L.H. Keith, ed.). Ann Arbor Science 1982
7. Charlson, R.J., Rodhe, H.: *Nature* 295, 683 (1982)
8. Rodhe, H., Crutzen, P., Vanderpol, A.: *Tellus* 33, 132 (1981)
9. Granat, L., Hallberg, R.O., Rodhe, H., in: *Nitrogen Phosphorus and Sulfur Global Cycles*, Scope Rep. (B.H. Svenson, R. Söderlund, eds.). 1975; Söderlund, R., Svenson, B.H.: *ibid.*
10. Granat, L.: *Atmosph. Env.* 12, 413 (1978); Galloway, J.N., Whelpdale, D.M.: *ibid.* 14, 409 (1980)
11. Rodhe, H., Isaksen, I.: *J. Geophys. Res.* 85, 740 (1980)
12. Morgan, J.J., in: *Atmospheric Chemistry*. Weinheim: Verlag Chemie (im Druck)
13. Beamish, R.J.: *Water Air Soil Poll.* 6, 501 (1976)
14. Ulrich, B.: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 144, 647 (1981); Matzner, E., Ulrich, B.: *ibid.* 144, 660 (1981)
15. Brewer, P.G., Goldman, J.C.: *Limnol. Oceanogr.* 21, 108 (1976)
16. Likens, G.E., et al.: *Geobiochemistry of a Forested Ecosystem*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1977; Driscoll, C.T., Likens G.E.: *Tellus* (im Druck)
17. Rosenquist, I.Th.: *Sci.T. Env.* 10, 39 (1978)
18. Schnoor, J.L., et al., in: *Modeling of Total Acid Precipitation Impacts* (J.L. Schnoor, ed.). Ann Arbor Science (im Druck)
19. Christophersen, N., Wright, R.F.: *Water Res.* 17, 377 (1981); Wright, F.F., Johannessen, M., in: *Ecological Impact of Acid Precipitation* (D. Drablos, A. Tollen, eds.). Oslo-As: SNSF Project 1980
20. Busenberg, E., Clemency, C.V.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 41 (1975); Petrović, R., Berner, R.A., Goldhaber, M.B.: *ibid.* 40, 537 (1976); Stumm, W., Furrer, G., Kunz, B.: *Croat. Chim. Acta* (in press)
21. Stumm, W., Righetti, G.: *Neue Zürcher Ztg., Beilage Forschung u. Technik, Fernausgabe Nr. 231, S. 31* (1982)
22. Sigg, L., et al.: *Naturwissenschaften* 69, 546 (1982)

Eingegangen am 27. September 1982