



# Das Blei in den Wolken

## Isotopengeochemie für die Umweltforschung

*Von Udo Haack und Frank-Hans Gutsche*

Das Gießener Institut für Geowissenschaften und Lithosphärenforschung, das im Jahr 2005 geschlossen werden soll, betreibt als einziges in Hessen Isotopengeochemie. Damit besitzt es eine Technik, die sich u. a. besonders in der Umweltforschung einsetzen läßt. Für den Schutz der Umwelt muß man wissen, welche Substanzen von welchen Quellen sich auf welchen Wegen ausbreiten und letztlich in den oberen Schichten der Böden ansammeln, von wo aus sie über die Pflanzen in die Nahrung gelangen können. Ein Teilaspekt eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Dissertationsprojektes, über den hier berichtet wird, war die Frage, wieviel Blei aus welchen Quellen in den feinen Tröpfchen der Wolken transportiert wird. Blei ist deshalb ein besonders interessantes Element, weil es als einziges der Schwermetalle große Variationen der Isotopenzusammensetzung aufweist, die charakteristisch für seine Herkunft sind. Deshalb kann es als Markierungssubstanz auch für andere Schwermetalle, als sogenannter „Tracer“, dienen.

**Z**iel der Untersuchung war es, die Quellen des Bleis zu identifizieren. Denn im Prinzip weist jede Bleilagerstätte eine andere Isotopenzusammensetzung auf, die durch die Hüttenprozesse nicht verändert wird. Industrieprozesse jedoch, insbesondere die Wiederaufarbeitung von Schrott, vermischen Blei verschiedener Herkunft und verwischen diese Eigenarten daher bis zur Unkenntlichkeit. Trotzdem können charakteristische Gruppen von Bleizusammensetzungen, z. B. für Industrieblei, Blei aus den Stäuben von Kraft- und Zementwerken, Blei aus Müllverbrennungsanlagen oder Blei bestimmter Hütten, auseinandergehalten werden. Man findet diese verschiedenen Bleisorten dann im Wasser der Wolkentröpf-

chen wieder. Für Staub gibt es international schon einige Untersuchungen, für Wolkenwasser ist unsere die erste überhaupt.

Es zeigte sich bald, daß die zeitliche Auflösung bei der Probenahme groß genug sein muß. Dann erkennt man sehr deutliche Variationen von Tag zu Tag und manchmal sogar innerhalb weniger Stunden, die mit der Änderung des Herkunftsgebietes der Luftmassen korrelieren. Außerdem ergab die Untersuchung, daß der Ausbreitungsweg über die Wolken nur für 10-20% des anthropogenen Bleis in der Umwelt verantwortlich sein kann. Wesentlich wichtiger ist der Ausbreitungspfad über Stäube.

Selbst im Eis der Grönlandgletscher finden sich eindeutig anthropogene Schwermetall-, also auch Bleigehalte. Man kann dort sogar die Epoche der römischen Industrialisierung identifizieren. Die Metalle müssen also durch Ferntransport dorthin gelangt sein. Die Schwermetalle können entweder als Bestandteil von Feinstäuben, sogenannten Aerosolen, transportiert werden oder mit den Wolken, in deren Tröpfchen sie gelöst enthalten sein können. Wenn der Regen aus den Wolken fällt, wäscht er auch den Staub der Luft aus, und es kommt zu einer Vermischung der über Staub und über Wolken transportierten Inhaltsstoffe. Wir wollten etwas über den Transportpfad Wolken in Erfahrung bringen und haben deshalb nicht Regen untersucht, sondern Wolkenwasser.

Um das Wolkenwasser zu gewinnen, werden die Wolken gewissermaßen „gemolken“: Die Meteorologen der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus unterhalten auf dem Gipfel des Brockens im Harz (1142 m ü. NN) eine Forschungsstation. Dort werden große Rahmen mit vielen Nylonfäden den Wolken in den Weg gestellt. An diesen scheidet sich dann das Wolkenwasser ab. In Abständen von ei-

ner Stunde wird es gesammelt, so daß man ein Tagesprofil mit ein-stündiger Auflösung erhält. Am Geochemischen Institut der Universität Göttingen wurden dann die Konzentrationen der Anionen und Kationen vieler Elemente bestimmt, am Institut für Geowissenschaften und Lithosphärenforschung der Universität Gießen erfolgte die Messung der Bleiisotope. Das Blei ist deshalb besonders interessant, weil man – zumindest theoretisch – durch Analyse seiner Isotopenverhältnisse herausfinden kann, woher es stammt. Und das war ja das Ziel der Untersuchungen.

### Bleiisotope

Im Prinzip kann man Blei wie einen Fingerabdruck benutzen, denn je nach Herkunft ist es verschieden zusammengesetzt. Es enthält die Isotope Blei-204, Blei-206, Blei-207 und Blei-208 ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) in wechselnden Verhältnissen  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Diese Isotopenverhältnisse variieren deshalb, weil in den Gesteinen aus dem radioaktiven Zerfall von Uran-238 ( $^{238}\text{U}$ ) ständig das Isotop  $^{206}\text{Pb}$ , aus dem Zerfall von Uran-235 ( $^{235}\text{U}$ ) das Isotop  $^{207}\text{Pb}$  und aus dem Zerfall von Thorium-232 ( $^{232}\text{Th}$ ) das Isotop  $^{208}\text{Pb}$  neu gebildet werden, während die Menge des vorhandenen  $^{204}\text{Pb}$  konstant bleibt.  $^{204}\text{Pb}$  ist das einzige Blei-Isotop, das sich nicht durch radioaktiven Zerfall vermehrt.

In den Gesteinen sind Uran, Thorium und Blei stets als Spurenelemente gemeinsam, aber in wechselnden Proportionen enthalten. Je nachdem, ob das Verhältnis ( $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ) hoch oder niedrig ist, wird sich im Laufe der Zeit ein höheres oder niedrigeres Verhältnis ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) einstellen. Analoges gilt für die Verhältnisse ( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) und ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ). Außerdem werden diese Verhältnisse umso höher sein,



Fotos: Rolf Wegst



Udo Haack, Jahrgang 1940, studierte Mineralogie und Geologie in München, Innsbruck und Göttingen. 1968 wurde er mit einer Arbeit zu einem geochemischen Thema promoviert, und 1975 habilitierte er sich mit einer geochronologischen Arbeit. Von 1969 bis 1970 war er Assistent Professor und Co-Investigator der ersten Mondproben am Laboratory for Space Physics der Washington University in St. Louis, USA; anschließend wissenschaftlicher Assistent und später Professor am Geochemischen Institut der Universität Göttingen. In dieser Zeit arbeitete er am Sonderforschungsbereich „Erdkruste“ mit und befasste sich mit der Geochemie, der Isotopengeochemie und der Geochronologie der magmatischen und metamorphen Gesteine des Damara-Orogens in Namibia. Seit 1987 ist er Professor am Institut für Geowissenschaften und Lithosphärenforschung der Universität Gießen. Er engagierte sich sehr im Kontinentalen Tiefbohrprogramm KTB. Jetzt arbeitet er vor allem an der Datierung von Gesteinen, insbesondere von Erzlagerstätten und betreibt die Entwicklung neuer Methoden dazu. Weiterhin interessiert ihn die Anwendung der Isotopengeochemie in Archäometrie und Umweltforschung.

je länger Blei und Uran bzw. Thorium in den Gesteinen zusammen nebeneinander vorkommen.

Das Anwachsen dieser Verhältnisse hört erst auf, wenn Uran und Thorium vom Blei getrennt werden. Das ist dann der Fall, wenn sich Sulfidminerale bilden, z. B. Bleiglanz PbS. Die Lagerstättenbildung wird durch heiße, salzige Lösungen bewirkt, welche die Spurenelemente, darunter Blei, großräumig aus den Gesteinen extrahieren, transportieren und an anderer Stelle als Sulfid ausscheiden. Wenn diese Ausfällung auf einen engen Raum beschränkt bleibt, entsteht eine Vererzung. Sie stellt die Aufkonzentrierung eines Spurenelementes in den Liefergesteinen zu einer Hauptkomponente in einem Erz dar. Da die Isotopenverhältnisse des Bleis sich dann nicht mehr verändern können, konservieren Bleierze also die Isotopenzusammensetzung des Bleis der erzbringenden Lösung. Und deren Isotopenzusammensetzung ist das Ergebnis der Mischung der Bleisorten der von ihr ausgeaugten Gesteine. Die Isotopenzusammensetzung wiederum hängt von Art und Dauer der Vorgeschichte der Gesteine ab. So sind also die Isotopenzusammensetzungen des Bleis aus verschiedenen Lagerstätten manchmal sehr unterschiedlich, manchmal aber auch recht ähnlich.

Prinzipiell ist es möglich, herauszufinden, aus welchen Gesteinsformationen das Blei geliefert wurde, wenn bekannt ist, wie die Isotopenzusammensetzung darin zur Zeit der Vererzung war. In der Lagerstättenkunde ist dies von großem theoretischen und praktischen Interesse. Man muß dazu die Bleiisotopenzusammensetzung der Erze und der in Frage kommenden Liefergesteine, deren heutige Verhältnisse ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) und ( $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ) sowie das Alter der Vererzung kennen. Dann läßt sich die Zusammensetzung des Bleis ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ )<sub>t</sub> in den Gesteinen zur Zeit t der Erzbildung berechnen und mit dem Blei der Erze vergleichen. Die Formel dazu lautet:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_t = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)(e^{\lambda t} - 1).$$

Dabei bedeutet  $\lambda$  die Zerfallskonstante. Analog sind die Formeln für ( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) und ( $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ).

Ganz wichtig für den Gebrauch des Bleis in der Umweltforschung ist die Tatsache, daß sich die Bleiisotopenverhältnisse bei der Verhüttung nicht verändern. Sie überliefern deshalb getreulich die Isotopensignatur des Rohmaterials, verraten also den Ursprung des Erzes. Das ist eine Eigenschaft, derer man sich besonders gerne in der Archäologie bedient. Dabei dient das Blei

als sogenannter „Tracer“, als Markierungssubstanz, die ebenso Auskunft über die Herkunft der Metalle in einem Kunstgegenstand wie in dem dabei entstehenden Abfall und der damit möglicherweise einhergehenden Umweltverschmutzung geben kann. Wenn allerdings Erze verschiedener Provenienz bzw. der Abfall davon gemischt werden, ist die Herkunft oft nicht mehr eindeutig bestimmbar. Aber auch dann kann man oft noch zusammengehörige Gruppen eindeutig unter-

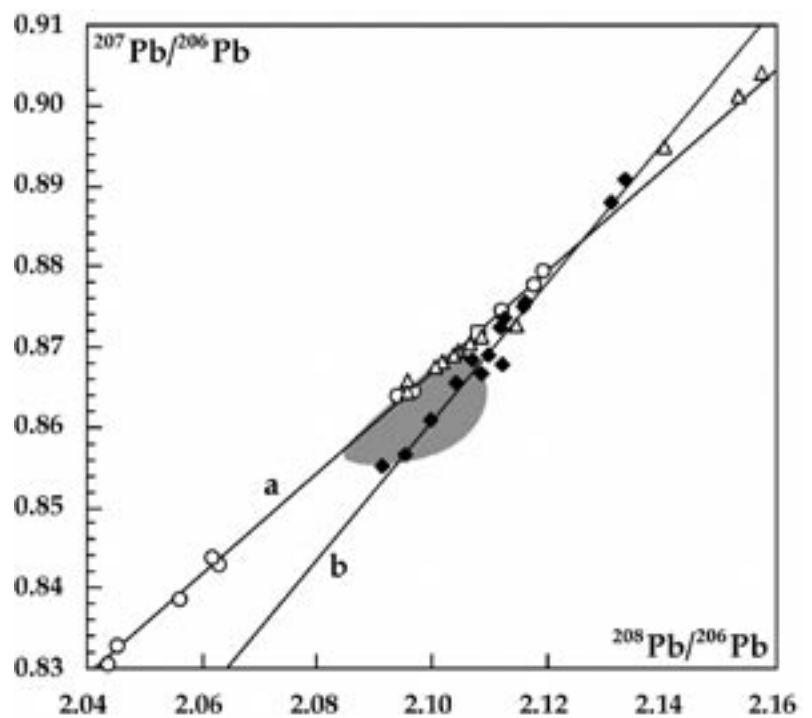


Fig. 1: Sogenanntes Blei-Blei-Diagramm. In dieser Art Diagramm entstehen Geraden dann, wenn die dargestellten Proben durch Mischung von zwei Komponenten entstanden sind. Gerade (a) gilt für Industrie-Blei aus dem Ruß von Otto- und Dieselmotoren (Kreise), die unverbleiten Kraftstoff verbrennen (Deutschland), Blei einer Autobatterie (Quadrat) und Blei verschiedener metallurgischer Anlagen in Nordwest-Frankreich und bei Aachen (Dreiecke). Weit außerhalb des Bildes links unten geht die Gerade durch das Feld für die sehr bedeutenden Erze von Missouri in USA, berührt aber nicht das Feld für die mitteleuropäischen Erze. Ebenfalls außerhalb des Diagrammes, rechts oben, muß es eine bisher unidentifizierte Komponente aus sehr alten proterozoischen Bleilagerstätten geben. Gerade (b) gilt für das Blei aus den älteren Schichten von Böden in Norddeutschland (ausgefüllte Rauten). Es liegt aber auch das über die Luft transportierte Blei aus Norwegen, Schottland, der Schweiz und von Aerosolen, die über dem nördlichen Atlantik aufgefangen wurden, darauf (nicht dargestellt), so daß es gerechtfertigt ist, dieses Blei auch das der Europäischen Normalverschmutzung (European Standard Pollution ESP) zu nennen. Die Gerade (b) muß ebenfalls eine Komponente Blei aus sehr alten Lagerstätten enthalten (rechts oben, außerhalb des Diagrammes), sowie eine aus geologisch sehr jungem Blei, wie es in deutschen Lagerstätten, aber noch mehr in den Emissionen von Kraft- und Zementwerken sowie Hausbrandanlagen auftritt. Das kleine graue Feld enthält alle Messungen an Wolkenwasser.



scheiden, wie es z. B. mit dem Blei aus Müllverbrennungsanlagen (Fig.4) oder aus Industrieemissionen Mitteleuropas der Fall ist (s. Fig.1).

### Analytik

Bleiisotopenverhältnisse werden im Massenspektrometer gemessen. Dabei wird Blei von einem glühenden Bändchen aus dem sehr seltenen Metall Rhenium verdampft. Einige dieser verdampften Atome sind ionisiert. Sie werden durch eine Hochspannung im luftleeren Trennröhr beschleunigt. Sie durchlaufen ein Magnetfeld und werden dabei je nach ihrem Verhältnis Ladung zu Masse in verschiedene Auffänger abgelenkt. Die Verhältnisse der Meßsignale aus diesen Auffängern sind gleich den Isotopenverhältnissen. Die Elemente müssen vor ihrer Messung chemisch von ihrer Matrix getrennt werden. Dabei sind

die eingesetzten Metallmengen sehr gering. Sie liegen meist zwischen 10 und 100 ng, können aber noch geringer sein ( $1n = 0,000\ 000\ 001\ g$ ). Weil diese Mengen so gering sind, ist die Gefahr der Verunreinigung durch Staub oder durch Beimengungen in den Chemikalien oder aus den Gefäßen, den sogenannten Blindwerten, so groß, daß zur Aufbereitung der Proben ein spezielles Reinraumlaboratorium eingesetzt wird. Es dient dazu, diese Blindwerte ausreichend niedrig zu halten. Angestrebt wird, die Blindwerte kleiner als 1‰ der zur Messung gebrachten Menge zu halten. Das Reinraumlabor wird mit gefilterter Luft versorgt, die Bearbeiter tragen spezielle fusselfreie Kleidung, der Wandanstrich enthält kein Blei, selbst ultrapure Reagentien müssen noch gereinigt werden. Jeder Arbeitsplatz ist in einer speziellen Box eingerichtet, die ihn von den anderen Arbeitsplätzen abschirmt. So wird eine sonst mögliche Quer-

kontamination vermieden. Etwa 70% des Aufwandes entfällt auf die Aufrechterhaltung ausreichend niedriger Blindwerte. Nur 30% wird für die eigentliche Arbeit mit den Proben benötigt.

### Bleisorten

Unsere Umwelt ist mit Blei aus vielerlei Quellen belastet: Zunächst ist festzuhalten, daß die Natur von sich aus niemals bleifrei war; überall ist geogenes Blei vorhanden. In den obersten Zentimetern der Böden, im Humus und im Staub wird dieses geogene Blei jedoch von anthropogenem Blei völlig überlagert. Das gilt selbst in industrie- oder verkehrsfernen Reinluftgebieten. Und jeder von uns trägt zu dieser Verschmutzung bei, denn Blei ist ein wesentlicher Bestandteil vieler Plastikerzeugnisse und Bodenbeläge. Es kommt natürlicherweise in Erdöl vor und gelangt von dort in



Diesel oder unverbleites Benzin. Blei gelangt auch durch Verwitterung aus bleihaltigen Anstrichen ebenso in die Umwelt wie von Dächern oder Bauschutt, aber auch aus dem Schrot der Jäger. Die Flugstäube von metallurgischen Anlagen, von Zementwerken ebenso wie die von Müllverbrennungs- oder Hausbrandanlagen tragen alle zum Reichtum an Schwermetallen in der Umwelt bei. All dieses Blei wird nicht erst bei der Ablagerung durcheinander gemischt, sondern bereits vorher. Denn ein großer Teil stammt aus wieder aufgearbeitetem Schrott, ist also seinerseits bereits eine Mischung aus unzähligen Provenienzen. Angesichts dieser Lage könnte es aussichtslos erscheinen, feststellen zu wollen, woher das Blei nun stammt. Auch wird man einzelne Emittenten nur in besonderen Fällen wirklich dingfest machen können.

Unsere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß es möglich ist, wenn schon nicht einzelne Emittenten, so doch charakteristische Gruppen von Emittenten zu definieren. Um solche Emittenten iso-

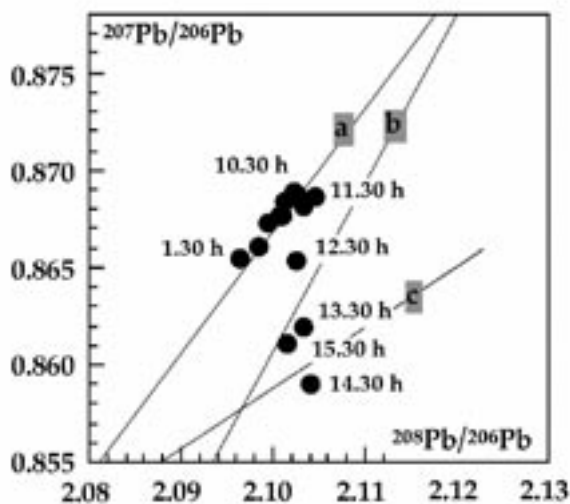


Fig. 3: Blei-Blei-Diagramm für das Wolkenwasser des 20. Oktober 1997 mit Zeitangaben (ausgefüllte Kreise). Zum Vergleich sind die Geraden (a) und (b) aus Fig. 1 ebenfalls eingetragen. Bis etwa 11 Uhr ist das Blei offenbar Industrie-Blei (Gerade a). Dann ändert sich mit der Herkunft der Luftmassen auch das Blei. Es wird immer mehr Blei (Gerade c) der Art des iberischen oder irischen Typs beigemischt. Da die Luftmassen über die Nordsee strichen, ist es naheliegend zu vermuten, daß es sich um Blei aus irischen Lagerstätten handelt.

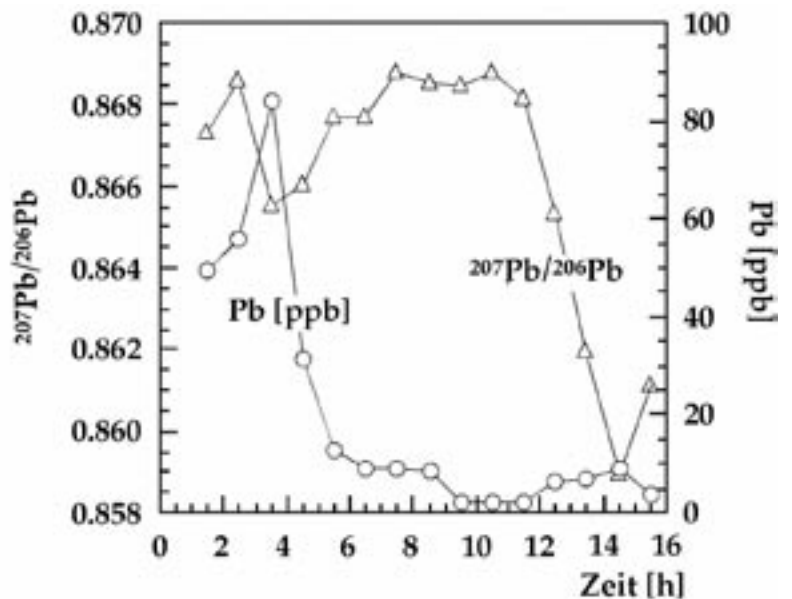


Fig. 2: Variation der Bleigehalte (Kreise) und -Isotopenverhältnisse (Dreiecke) im Wolkenwasser auf dem Gipfel des Brockens im Harz (1142 m ü. NN) am 20. Oktober 1997. Jeder Punkt repräsentiert den Durchschnitt über das aufgefängene Wolkenwasser einer Stunde. Bis 11 Uhr kamen die Luftmassen aus der Schweiz ziemlich direkt zum Brocken, danach aus dem Grenzgebiet Lothringen-Saar-Luxemburg auf einem Umweg über die Nordsee.

topisch zu charakterisieren, untersuchten wir Ruß von Auspuffen, Filterstäube von Zement- und Kraftwerken sowie Müllverbrennungsanlagen. Weiterhin wurden sieben Bodenprofile in Norddeutschland studiert, um mehr über den Verbleib des Bleis zu erfahren. Zur Darstellung der Ergebnisse benutzt man sogenannte Blei-Blei-Diagramme, in denen die Verhältnisse ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) gegen ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ) aufgetragen werden, wie in Fig. 1. Dort sieht man das Blei aus dem Auspuffruß von deutschen Autos, die unverbleites Benzin und Diesel verbrennen, zusammen mit dem Blei einiger metallurgischer Anlagen in Frankreich dargestellt. Sie alle fallen auf oder ganz nahe an die Gerade (a), die damit dieses Blei charakterisiert. Dieses Bild ist nur so zu interpretieren, daß es sich im wesentlichen um eine Zweikomponentenmischung handelt. Nur dann nämlich fallen die darstellenden Punkte auf eine Gerade. Das eine Endglied der Mischungsreihe muß relativ unradio- genes Blei aus sehr alten Lagerstätten sein, wie es z. B. in Kanada

oder Australien [6] abgebaut wird (rechte obere Ecke des Diagrammes). Die andere Komponente muß Blei aus jüngeren Lagerstätten sein (linke untere Ecke des Diagrammes), das außerdem eine etwas ungewöhnliche Zusammensetzung hat. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich dabei um Blei aus den Lagerstätten vom Mississippi-Valley-Typ, wie sie in Missouri in großem Stil abgebaut werden und aus denen das allermeiste in den USA gewonnene Blei stammt.

In ähnlicher Weise läßt sich das Blei in den obersten Lagen der Böden in Deutschland als eine andere Zweikomponentenmischung darstellen. Das ist die Gerade (b). Auch hier muß sehr unradio genes Blei aus alten Lagerstätten (oben rechts) die eine Komponente stellen, die andere muß geologisch junges Blei sein (unten links), so wie es in geogenem Staub vorkommt, aber auch im Staub von Zement- sowie von Kohle- und Erdöl-Kraftwerken und in den Emissionen von Hausbrandanlagen. Das Blei auf dieser Geraden ist ganz charakteristisch für Europa und fin-



Frank-Hans Gutsche, Jahrgang 1964, zunächst Studium der Chemie, 1992 Wechsel in die Geowissenschaften an der Justus-Liebig-Universität Gießen; 1992 bis 1996 Mitarbeit als wissenschaftliche Hilfskraft im Isotopenlabor des Instituts für Geowissenschaften und Lithosphärenforschung. 1995 Diplom in Mineralogie. 1996 bis 1999 Dissertation im Bereich der Isotopengeochemie. Dr. Gutsche war von Juli 1998 bis Dezember 1999 Applikationsberater für Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Seit dem Jahr 2000 ist er als Systemanalytiker bei SAP tätig.

det sich auch in Schottland und Schweden.

Weiterhin wird exakt dieses Blei in den obersten, die letzten 240 Jahre, also das ganze Zeitalter der Industrialisierung umfassenden Schichten eines Hochmoores im Schweizer Jura gefunden. Man kann also von einer typischen Europäischen Standard-Verschmutzung (Pollution), abgekürzt ESP sprechen. Das Blei aus Filterstäuben deutscher, schweizerischer und französischer Müllverbrennungsanlagen ist durch seine große Ähnlichkeit Ausdruck des überall gleichen gesamteuropäischen Konsums. Es besitzt eine ganz charakteristische Isotopensignatur (siehe Fig.4). In ähnlicher Weise bildet das Blei aus irischen und spanischen Lagerstätten (Gerade c in Fig.3) eine charakteristische Gruppe. Alles in allem lassen sich also bestimmte Bleiisotopenmuster einzelnen Emittentengruppen zuordnen. Eine intensive Vermischung in den Böden führt zu der in Fig. 1 dargestellten Geraden (b), die als Summeneffekt aller Einträge anzusehen ist.

### Blei im Wolkenwasser

Wolkenwasser aus mehreren Tagesprofilen wurde untersucht. Alle Werte fallen in das kleine graue Feld in Fig. 1, die meisten zwischen die Geraden (a) für Industrieblei und (b) Blei der Böden. Die Auflösung der Meßmethode ist jedoch so groß, daß das kleine Feld in Fig. 1 untergliedert werden kann. Das wird deutlich, wenn man den Maßstab ändert und die verschiedenen Tagesprofile einzeln betrachtet. Berechnet man jedoch das gewichtete Mittel aller 57 Analysen, so fällt es genau auf die Gerade (b) für die Böden in Fig. 1. Für die Erkennung unterschiedlicher Bleisorten kommt es also auf genügend große zeitliche Auflösung bei der Probennahme an.

In der vorliegenden Studie wurde das Wolkenwasser jeweils über eine Stunde gesammelt. Die Bleikonzentration lag in 75% der Fälle zwischen 2 und 10 ppb, erreichte aber auch den Maximalwert von 84 ppb. Im Mittel sind es 16 ppb (1 ppb Pb = 0,000 000 001 g Pb/1 g Wasser). Wenn man das auf eine

Niederschlagsmenge von 580 mm/m<sup>2</sup> pro Jahr umrechnet, so liegt der Bleieintrag über die Wolken in 100 Jahren bei einer Größenordnung von 1 g pro m<sup>2</sup>. Damit erweist sich, daß über diesen Pfad nur der kleinere Teil des anthropogenen Bleis eingetragen wird. Der Rest muß über Staub in die Böden gelangen. Eine Überschlagsrechnung zeigt dies: Beispielsweise sind in den obersten Schichten der Waldböden des Sollings, eines Mittelgebirges in Südniedersachsen fern aller Industrie, bis zu 300 ppm Pb enthalten (1 ppm Pb = 0,000 001 g Pb/1g Waldboden). Das entspricht etwa 11 g Pb/m<sup>2</sup>; aus natürlichen Quellen stammen davon weniger als 2 g. Weiterhin zeigt sich: Blei aus verbleitem Benzin, wie es 1997 noch z. T. in Frankreich verwendet wurde, spielt keine erkennbare Rolle, ist also sicher keine dominierende Komponente.

20. Oktober 1997:

Jeder Punkt in Fig. 2 repräsentiert das Blei aus dem über jeweils eine Stunde gesammelten Wasser. Es zei-



gen sich große Unterschiede in Konzentration und Isotopenverhältnissen. Um 3.30 Uhr morgens: 84 ppb Pb, vormittags um 10.30 Uhr: nur noch 2 ppb. Die ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ )-Verhältnisse variieren ebenfalls beträchtlich zwischen 0,859 und 0,869 (Reproduzierbarkeit der Messung  $\pm 0.001$ ). Die Rekonstruktion der Herkunftswege der Luftmassen durch die Meteorologen der Brandenburgischen Technischen Universität in Cottbus ergab, daß an diesem Tage die Luft bis etwa 11 Uhr aus der Schweiz kam, danach aus dem französisch-deutsch-luxemburgischen Grenzgebiet. Die Luftmassen gelangten nach 11 Uhr nicht direkt zum Brocken, sondern machten einen Bogen über die Nordsee, was sich auch durch erhöhte NaCl-Gehalte ausdrückt. Fig. 3 zeigt, daß das Blei bis vormittags 11.00 Uhr als Industrieblei identifiziert werden kann, wie es durch Gerade (a) in Fig. 1 und 3 dargestellt wird. Dann ändert sich die Herkunft der Luftmassen, und das Bleisignal nimmt allmählich einen ganz anderen Wert an. Die Befunde sind verträglich mit der Annahme, daß es sich um iberisches oder irisches Blei handelt (Gerade (c) in Fig. 3). Da die Luftmassen über die Nordsee strichen, ist es plausibel zu vermuten, es handle sich um irisches Blei.

22. Mai 1997:

Ein kürzeres Tagesprofil ohne Rekonstruktion der Herkunftswege ist das vom 22. Mai 1997 (siehe Fig. 4). Einige seiner Punkte liegen wieder auf der Geraden (a) für Industrieblei, aber der allgemeine Trend geht in die Richtung deutscher und schweizerischer Müllver-

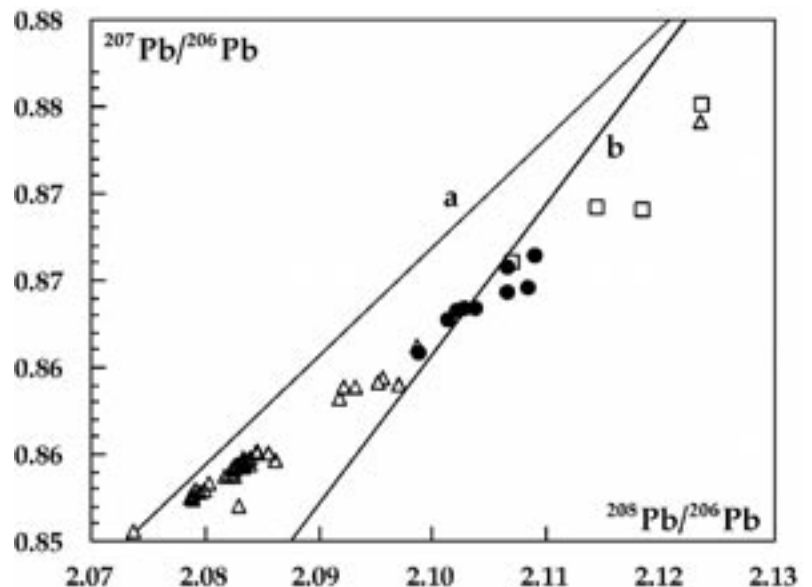


Fig. 5: Die Punkte für das Profil der Nacht 1./2. Juni 1997 (ausgefüllte Kreise) liegen sehr nahe an der Geraden (b) für die Europäische Standard-Verschmutzung ESP bzw. die Böden Norddeutschlands. Sie liegen andererseits aber auch auf dem Trend für französische Müllverbrennungsanlagen (Quadrate) und für die Erze von Norilsk (Dreiecke), die in Russisch-Karelien verhüttet werden. Da die Luftmassen aus Mittelschweden kamen, ist also ein gewisser Einfluß dieser Hütten nicht unplausibel.

brennungsanlagen. In diesen Proben liegen also aller Wahrscheinlichkeit nach Mischungen aus Industrieemissionen und denen von Müllverbrennungsanlagen vor.

30. Mai bis 2. Juni 1997:

Zwei Profile am 30. Mai und eines in der Nacht vom 1. auf den 2. Juni sind einander sehr ähnlich. Die Punkteanordnung in Fig. 5 für den 1./2. Juni zeigt, daß das Blei kaum von dem Blei der Europäischen Böden (Gerade (b) in Fig. 1, 3, 4 und 5) zu unterscheiden ist, daß es aber auch auf dem Trend für das Blei aus französischen Müllverbrennungsanlagen und dem der Erze von Norilsk liegt, die im russischen Teil Kareliens verhüttet werden. Da die Luftmassen aus Mittelschweden stammen, könnte man einen leichten Einfluß der Erze von Norilsk für möglich halten.

#### Fazit

Es hat sich gezeigt, daß das über die Wolken transportierte Blei zwar

einen deutlichen Beitrag zur Bleibalance der Böden liefert, daß es aber nur etwa zu 10 – 20% daran beteiligt ist. Das mit den Wolken transportierte Blei ist sehr gemischten Ursprungs. Es stammt aus so vielen Quellen, daß einzelne Emittenten in der Regel nur noch schwer zu identifizieren sind. Solch eine Mischung aus vielen Quellen liegt auch – rechnerisch – vor, wenn man ein gewichtetes Mittel aller Wolkenwasserproben in das Diagramm der Fig. 1 einträgt: Es fällt auf die Gerade (b), hat also eine Zusammensetzung wie das Blei in den obersten Schichten unserer Böden. Dennoch ist es möglich gewesen, verschiedene Gruppen von Emittenten zu definieren und zu erkennen. Voraussetzung für dieses Erkennen war eine Probenahme, die eine genügend große zeitliche Auflösung erlaubt, weil die Zusammensetzung des Bleis in kurzen zeitlichen Abständen stark variieren kann.

Insgesamt waren an dem Blei der von uns untersuchten Wolkenwasser fünf Gruppen von Emittenten wahrscheinlich beteiligt:

JUSTUS-LIEBIG-  
UNIVERSITÄT  
GIESSEN

Prof. Dr. Udo Haack

Institut für Geowissenschaften und  
Lithosphärenforschung  
Senckenbergstraße 3  
35390 Gießen  
Tel.: 0641/99-36054  
Fax: 0641/99-36059  
E-Mail: udo.haack@geolo.uni-giessen.de

- Industrieblei mit einer Komponente von Mississippi-Valley-Blei aus paläozoischen Lagerstätten (300-400 Mio. Jahre alt), wie es in Missouri in USA abgebaut wird, sowie Blei aus sehr alten, archaischen oder proterozoischen Lagerstätten ( $> 1.5$  Mrd. Jahre alt), wie sie vor allem in Kanada und Australien abgebaut werden.
- Blei aus Stäuben von Zementfabriken und Kraftwerken, das aber isotopisch von geogenem Blei nicht zu unterscheiden ist.
- Blei aus Müllverbrennungsanlagen.
- Blei aus den Erzen von Norilsk in Sibirien, das im russischen Teil der Kola-Halbinsel verhüttet wird.
- Blei aus den paläozoischen Erzen Irlands.

Es ist sicher, daß alle Bleisorten in der Umwelt Mitteleuropas mit  $(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) > 2.09$  eine anthropogene Komponente enthalten müssen, da solches Blei in keiner europäischen Lagerstätte und keinem Gestein vorkommt. Andererseits, auch Blei mit  $(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) < 2.09$  kann ganz überwiegend anthropogen sein. Es ist aber von geogenem Blei allein auf Grund seiner Isotopenzusammensetzung nicht sicher zu unterscheiden.

### ANMERKUNG

Die Originaldaten und alle Literaturstellen, aus denen Daten verwendet wurden, sind enthalten in: Haack, U. K., Gutsche, F. H., Plessow, K. und Heinrichs, H. (2002): „On the isotopic composition of Pb in cloud waters in central Germany. A source discrimination study. Water, Air, and Soil Pollution“ 139, 261-288.