Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern
Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft in Bern
Band: 22 (1964)

Artikel: Die Geschichte des Meerwassers
Autor: Wedepohl, Karl Hans
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-319524

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 05.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Karl Hans Wedepohl[1]

Die Geschichte des Meerwassers[2]

Die Zusammensetzung des Meerwassers und der im Meer gebildeten Sedimente ist die ergiebigste Urkunde für deren Bildungsgeschichte. Eine Reihe zyklischer und gerichteter geologischer Prozesse hat den Ozeanen ihre heutige Zusammensetzung gegeben. Die in ihnen abgesetzten Sedimente müssen in spezifischen Bestandteilen Änderungen der chemischen Zusammensetzung des Meerwassers anzeigen. Wir beziehen in unsere Überlegungen auch die Atmosphäre ein. Die graphische Darstellung der Figur 1 soll die Verteilung einiger für die Bildungsgeschichte wichtiger

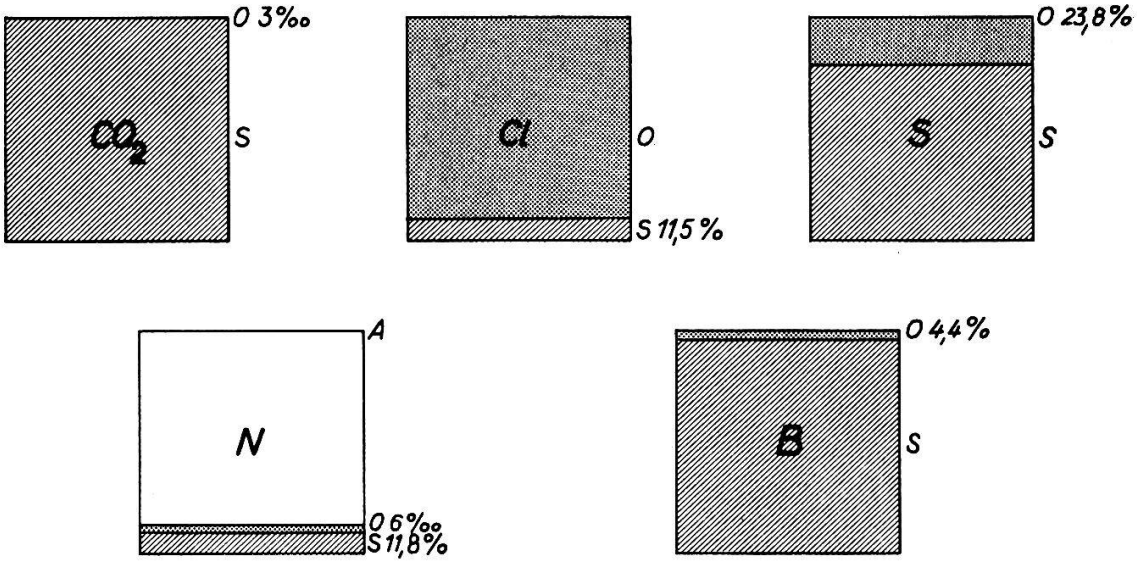

Fig. 1 Relative Verteilung von CO_2, Cl, ΣS, N und B auf Atmosphäre (A), Ozeane (O), Sedimente (S)

[1] Prof. Dr. K. H. Wedepohl, Geochemisches Institut der Universität Göttingen.

[2] Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft in Bern vom 18. Februar 1965.

Elemente auf Atmosphäre, Gewässer und Sedimentgesteine anschaulich machen. (Die dieser Darstellung zugrunde liegenden Daten sind im Anhang angeführt.) Untersuchungen über die Atmosphäre der Nachbarplaneten, der Gaseinschlüsse in Meteoriten und der leichtflüchtigen Produkte des Vulkanismus liefern uns wichtige Daten für die folgenden Überlegungen.

Die an exogenen geologischen Prozessen beteiligten Mengen gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

Tabelle 1

Gesamtmasse des Wassers	$1{,}41 \cdot 10^{18}$ t
davon in den Flüssen	$5{,}1 \cdot 10^{14}$ t
davon in den Sedimentgesteinen	$7{,}6 \cdot 10^{16}$ t
Masse der in den Ozeanen gelösten Salze	$5{,}1 \cdot 10^{16}$ t
davon Na, Cl	$4{,}3 \cdot 10^{16}$ t
CO_2 in den Sedimentgesteinen	$6{,}2 \cdot 10^{16}$ t
Cl in den Sedimentgesteinen	$3{,}8 \cdot 10^{15}$ t
S in den Sedimentgesteinen	$4{,}5 \cdot 10^{15}$ t
Masse der Atmosphäre	$5{,}1 \cdot 10^{15}$ t

Das Meerwasser ist ein Kondensationsprodukt der Uratmosphäre des jungen und ein Entgasungsprodukt des alternden Planeten. Man wüßte natürlich gern, wie hoch der Anteil des Wassers aus der Uratmosphäre an der heutigen Gesamtmasse ist. Die Vergrößerung der Wassermenge in Ozeanen und Oberflächengesteinen aus der Entgasung der tieferen Erdschichten— jederzeit beobachtbar in der Gasförderung der Vulkane — hängt von der Temperaturgeschichte der Erde ab. Die Figur 2 enthält in Form eines Diagramms Variationsbreite und Mittelwerte der Zusammensetzung vulkanischer Gase an Hauptbestandteilen. Die Temperaturgeschichte wurde im Anfangsstadium der Erde durch die Gravitationsenergie, im späteren Zustand wesentlich durch die abklingende Aktivität der Isotope U 238, Th 232 (sowie Tochterprodukte) und K 40 bestimmt. $6{,}6 \cdot 10^{13}$ t Argon haben sich im Laufe der geologischen Geschichte als Zerfallsprodukt des K 40 nach Diffusion aus den Gesteinen in der Atmosphäre gesammelt. Man kann das Verhältnis H_2O/Ar in verschiedenen vulkanischen Fumarolen des Kilauea und in Einschlüssen magmatischer Gesteine (SHEPHERD 1938) mit dem in der Gesamtmenge der Gewässer und der Atmosphäre vergleichen:

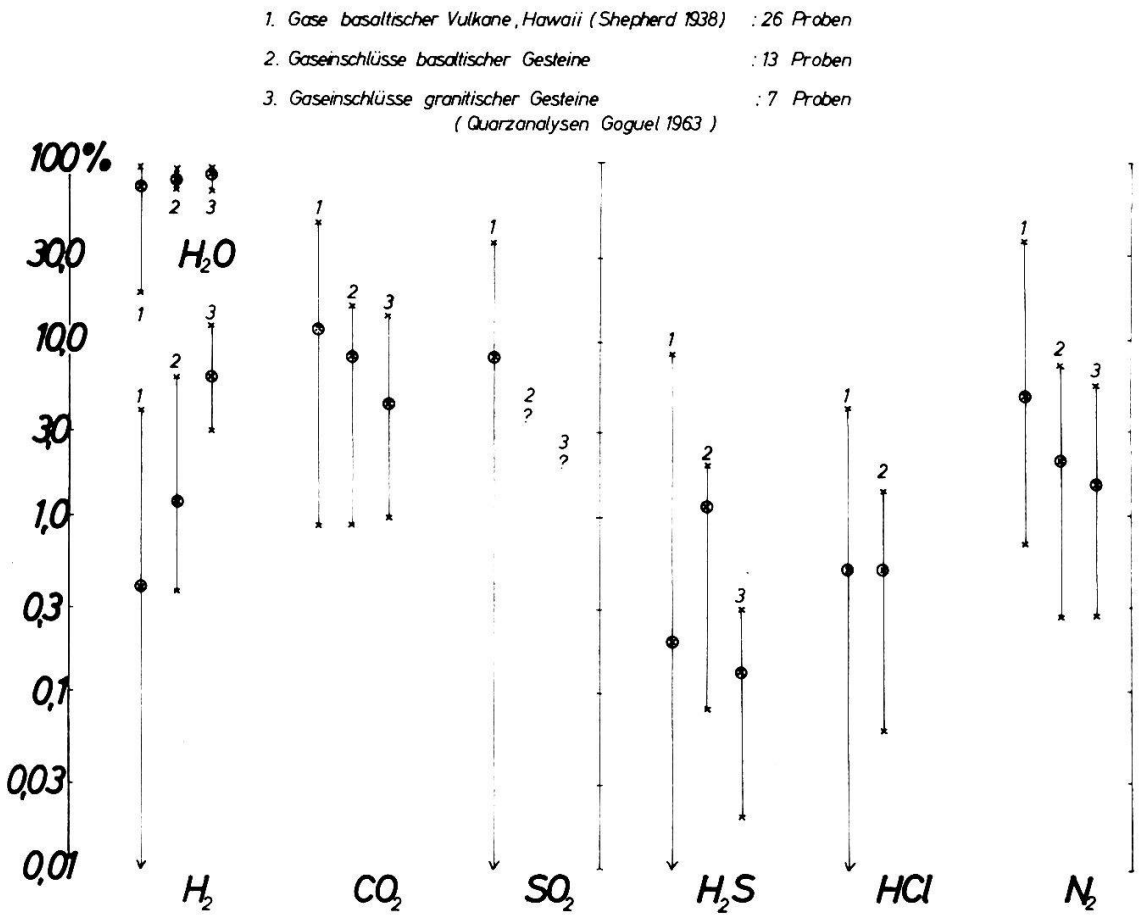

Fig. 2 Zusammensetzung von Gasen basaltischer Vulkane sowie einiger Gaseinschlüsse basaltischer und granitischer Gesteine.

Kilauea-Gas: 68 Vol.-% H_2O; 0,23 Vol.-% Ar; $H_2O/Ar \sim 300$

Gas aus magmatischen Gesteinen:
90 Vol.-% H_2O; 0,01 Vol.-% Ar; $H_2O/Ar \sim 9000$

Σ Gewässer und Atmosphäre:
$1{,}4 \cdot 10^{18}$ t H_2O; $6{,}6 \cdot 10^{13}$ t Ar; Vol. $H_2O/Ar \sim 40\,000$.

Dieser Vergleich zeigt, daß, relativ gesehen, mindestens hundertmal mehr Wasser in den Entgasungsprodukten der Erde als in rezenten vulkanischen Gasen vorkommt. Demnach könnte ein großer Anteil unseres Wassers auf der Erde der Uratmosphäre entstammen, die wenig radiogenes Ar enthielt. Wir haben an dieser Deutung Zweifel. Rubey (1951, 1955) hat berechnet, wie eine entsprechende Atmosphäre beschaffen gewesen wäre. Sie hätte mit einem Druck von mehr als 300 kg/cm² auf der Erdoberfläche gelastet. Nach Kondensation des Wassers und der

anderen kondensierbaren Bestandteile der Uratmophäre müßte eine chemisch sehr aggressive wässrige Lösung von HCl mit einem $P_H < 1$ entstanden sein. Die Atmosphäre sollte nach der Wasserkondensation immer noch sehr dicht gewesen sein und vorwiegend aus CO_2 bestanden haben, wenn man für den heutigen CO_2-Vorrat der Erdkruste ebenfalls eine wesentliche Herkunft aus der Uratmosphäre annimmt. Ein hoher CO_2-Gehalt der Atmosphäre hätte aber — selbst wenn die Angaben von PLASS (1956) sich als zu hoch herausstellen sollten — wegen der Wärmeabsorption von Sonnenenergie im langwelligen Strahlungsbereich eine erhebliche Erwärmung dieser Atmosphäre («Treibhaus-Effekt») zur Folge gehabt. Da die Geschwindigkeit der Silikatverwitterung mit sinkendem P_H und steigender Temperatur zunimmt, muß mit der Kondensation des Wassers eine intensive Gesteinsverwitterung der äußeren Erdkruste eingesetzt haben. Für Hinweise auf die qualitative Zusammensetzung der Uratmosphäre und des ersten Meerwassers bieten sich Vergleiche mit der Atmosphäre der anderen Planeten (UREY 1951; KUIPER 1954; MILLER, UREY 1959) und die schon erwähnten Analysen vulkanischer Entgasungen an. Neben Cl und CO_2 war sehr wahrscheinlich H_2S in dem ersten Kondenswasser gelöst. Aus der Silikatverwitterung kamen als Kationen vorwiegend die Alkalien und Erdalkalien zersetzter Feldspäte, Pyroxene, Amphibole, Glimmer und Olivine in das Meerwasser. Damit stieg das P_H — kontrolliert durch die Karbonat-Gleichgewichte — über 7. Mit steigendem P_H verlangsamte sich die Geschwindigkeit der Gesteinszersetzung. Zu einem Ende führt sie nicht, da das System gegenüber noch zersetzlichen — d. h. bei hohen Temperaturen gebildeten — Gesteinen offen ist.

Die Annahme, daß das Ozeanwasser und seine leichtflüchtigen Bestandteile schon weitgehend der Uratmosphäre entstammt, verlangt einen quantitativ unmöglichen Verlauf der chemischen Gesteinsverwitterung und der Anreicherung spezieller Sedimentarten. Die Sammlung des Natriums aus der Gesteinsverwitterung im Meerwasser ist wegen der guten Löslichkeit der natürlich möglichen Na-Verbindungen nahezu ein gerichteter Prozeß. Nur durch den Porenraum der Sedimente und die Abschnürung von Meeresarmen und der Verdunstung bis zur NaCl-Ausfällung wird dem Meerwasser Na in größeren Mengen entzogen. BRAITSCH (1963) schätzt die heute in Salzlagerstätten vorkommende Menge Cl auf $1{,}4 \cdot 10^{15}$ t, das ist etwa ein Drittel des in der oberen Erdkruste vorkommenden Chlors. Es existiert auch ein zyklischer Prozeß: über das Versprühen der Gischt gerät NaCl aus dem Meerwasser in die Regenwolken,

die über den Kontinenten abregnen. Durch die Bäche und Flüsse wird dieses Salz aber dem Meer fast verlustlos immer wieder zugeführt. Die gleichzeitig mit dem Na bei der Verwitterung der Feldspäte frei werdenden Mengen Kalzium sammeln sich nicht über geologische Zeiten im Meerwasser, sondern werden schon bei relativ niedrigen Konzentrationen — in der Größenordnung von hundertsteln Prozent — als Karbonat ausgefällt. Die intensive Verwitterung des frühen Präcambriums bei konzentriertem Anfall von CO_2 hätte sich in sehr karbonatreichen Sedimenten bemerkbar machen müssen. Für eine Abnahme des Kalkanteils an den Sedimenten im Verlauf der geologischen Geschichte gibt es keinen Hinweis.

Wichtiger als die genannten Elemente ist für unsere Bilanzüberlegungen das Eisen. Der Vergleich mit der Atmosphäre anderer Planeten, mit Gaseinschlüssen in Meteoriten und mit den vulkanischen Gasen macht wahrscheinlich, daß die Uratmosphäre unseres Planeten keinen freien Sauerstoff besaß. Der Sauerstoff ist erst durch photochemische Wasserdissoziation (Pool 1941, Harteck, Jensen 1948, Dole 1949) in der höheren Atmosphäre und anschließende Sauerstoff-Wasserstoff-Trennung im Schwerefeld der Erde gebildet worden (Wasserstoffverlust an den interplanetaren Raum). Nach Urey (1951) bzw. Urey, Miller (1952) bestand die Uratmosphäre aus Methan, Ammoniak, Wasser, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff. Rubey (1951, 1955) nimmt als wesentliche Gase Wasser, Kohlendioxyd, Stickstoff und Schwefelwasserstoff an. Diese reduzierende Atmosphäre wird auch nach den Überlegungen von Oparin (1957) und Miller, Urey (1959) und den bei ihnen zitierten Experimenten für die Bildung der organischen Verbindungen notwendig gewesen sein, die zu den primitivsten Formen lebender Organismen führten.

Unter diesen reduzierenden Bedingungen muß alles bei der Verwitterung frei werdende Fe^{2+} im Meerwasser als Sulfid ausgefallen sein und sehr Sulfid-reiche Sedimente im frühen Präcambrium gebildet haben. Die Menge des gesamten Schwefels in den Sedimenten ist mit $4{,}5 \cdot 10^{15}$ t in der gleichen Größenordnung wie die des Chlors. Es ist unwahrscheinlich, daß die Hauptmasse dieses Schwefels gleich bei der Bildung der Urozeane zur Verfügung stand, sonst wäre sie — wie beschrieben — in den früh gebildeten Sedimenten fixiert und auch nicht durch Prozesse der Metamorphose wieder verfügbar geworden. Alle derartigen Bilanzüberlegungen lassen vermuten, daß sich wesentliche Mengen der heute nahe der Erdoberfläche vorkommenden leichtflüchtigen Verbindungen

dort erst während der Erdgeschichte auf dem Wege der Entgasung gesammelt haben.

Unterstützt wird diese Vorstellung durch unsere Kenntnis vom Anhalten einer intensiven chemischen Verwitterung über geologische Zeiten. So erfordert zum Beispiel die Kalzium- (und Magnesium-) Produktion der Verwitterung und die daraus resultierende Kalksedimentation eine ständige Nachlieferung von CO_2. Die CaO-Gehalte der Flußwässer mit 100 ppm (= Gramm/Tonne) mittlerer Salinität haben zur Bildung eines Kalkes mit mittlerem MgO-Gehalt von 8 % etwa 2 ppm CO_2 zu wenig. Umgerechnet auf den jährlichen Zufluß zu den Ozeanen ergibt das ein Defizit von $\sim 5 \cdot 10^7$ t CO_2/Jahr. Dieses Defizit vergrößert sich um das bei der Assimilation verbrauchte Kohlendioxyd, das durch die Sedimentation abgestorbener organischer Substanz dem direkten Kreislauf entzogen wird. Die jährlich zu ergänzende Menge Kohlenstoff wird auf ein Äquivalent von 10^7 t CO_2 geschätzt. Insgesamt müßten demnach rund $6 \cdot 10^7$ t CO_2 jährlich durch Entgasung von Erdkruste und -mantel nachgeliefert werden. In 10^9 Jahren entspricht diese Menge dem gesamten in den Sedimenten vorkommenden CO_2 (Tab. 1). Dies ist ein nicht zu übersehender Hinweis auf den geologischen Vorgang ständiger CO_2-Förderung. Falls die erforderliche Nachlieferung des CO_2 einmal für längere Zeit aufhören sollte, würde das Meerwasser durch das bei der Verwitterung frei werdende Ca und Mg immer alkalischer. In wenigen Millionen Jahren müßte das p_H von 8,2 auf 9 steigen. Etwa von p_H 10 an würde $Mg(OH)_2$ ausfallen. Für eine derartige Magnesiumanreicherung in bestimmten Sedimenten gibt es keine Hinweise. Umgekehrt müßte eine übernormale CO_2-Förderung durch Entgasung zu verstärkter Absorption der Sonnenenergie in der Atmosphäre und auch zum Absinken des p_H des Meerwassers führen. In dem extremen Fall, daß 1 % des gesamten in den Sedimenten gespeicherten CO_2 in kurzer Zeit frei würde, sänke das p_H des Meerwassers von 8,2 auf 5,9 und der CO_2-Gehalt der Atmosphäre stiege von 0,03 auf 3,3 Vol.-% mit erheblichen Konsequenzen für Verwitterung, Klima und Assimilation.

Die Gleichgewichte zwischen Atmosphäre und Ozean stellen sich in der Größenordnung von 10^2—10^3 Jahren ein (Broecker u. a. 1961), abhängig von der Durchmischung des kalten Ozeantiefenwassers mit dem wärmeren Oberflächenwasser. Lieferant für die notwendige Ergänzung des durch Sedimentbildung verbrauchten CO_2 können neben vulkanischen Exhalationen auch Reaktionen der Metamorphose von Sedimen-

ten sein. Hier ist also wiederum ein zyklischer Prozeß an der Geschichte des Meerwassers beteiligt.

Bisher haben wir schon erwähnt aber noch nicht quantitativ belegt, wie groß die in Sedimenten gespeicherte Menge an C, N, Cl, B, S und H_2O gegenüber der Lieferung aus verwitternden magmatischen Gesteinen ist. Die Figur 3 veranschaulicht die Anreicherungs-Quotienten: Konzentration in Sedimentgesteinen gegenüber Konzentration in magmatischen Gesteinen. Zusätzlich sind hier auch die entsprechenden Werte für die Anreicherung der leichtflüchtigen Komponenten in Sedimenten, Gewässern und Atmosphäre insgesamt angeführt.

Die wichtigsten absoluten Angaben über die Nachlieferung der geologisch bedeutenden leichtflüchtigen Verbindungen bekommt man aus der Beobachtung des Vulkanismus. Die Schätzung dieser Fördermengen wird dadurch erschwert, daß sich der submarine Vulkanismus weitgehend der Beobachtung entzieht und der sichtbare Vulkanismus auch zyklische (vadose) Gase fördert. Zum Beispiel ist die Hauptmenge des Wassers der vulkanischen Schmelzen und der heißen Quellen erst auf dem Wege zur Erdoberfläche aus den Gesteinen der oberen Kruste aufgenommen worden. Die Analysen der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopen-Zusammensetzung erlauben uns heute, den Anteil des Oberflächenwassers auf mindestens 95 % der Förderprodukte heißer Quellen zu schätzen (Craig u. a. 1954, 1956; von Buttlar, Libby 1955). Die Fördermenge heißer Quellen ist obendrein zu groß, um mehr als 1 % juvenilen Wassers überhaupt zu erklären. Wenn alles Wasser des exogenen Kreislaufs relativ gleichmäßig während der letzten 3 Milliarden Jahre Erdgeschichte gefördert worden wäre, müßten jährlich etwa $5 \cdot 10^8$ t den Gewässern zugeführt werden. Bei einem juvenilen Wassergehalt von 0,1 % könnte diese Menge mit $5 \cdot 10^{11}$ t basaltischer Schmelzen jährlich gefördert werden. Das entspricht einem Volumen von mehr als 100 km^3 Basalt, ein hoher Wert selbst bei der Annahme eines sehr aktiven submarinen Vulkanismus.

Über die jährliche Chlorabgabe in vulkanischen Entgasungen liegen einige Meßwerte vor: Zies (1929) gibt für die Fumarolenfelder des Tales der zehntausend Dämpfe beim Katmai (Alaska) $1{,}25 \cdot 10^6$ t HCl und Shepherd (in Zies 1929) für den Kilauea-Krater (Hawaii) $3 \cdot 10^4$ t HCl an. Die zehnfache Produktion des Tales der zehntausend Dämpfe würde bei einer Tätigkeit von $3 \cdot 10^9$ Jahren den Chlorinhalt und die dreifache Produktion den Schwefelinhalt des Meerwassers und der Sedimente erklären.

Der Vergleich der Hawaii-Basalte und Katmai-Rhyolithe macht wahrscheinlich, daß die granitisch-rhyolithischen Magmen stärker an der HCl-Produktion beteiligt waren. Wenn man für diese eine anatektische Entstehung aus ehemaligen Sedimenten annimmt, wäre dies ein Kreislauf. Die Möglichkeit eines solchen Kreislaufs schließt die Forderung nach einer ursprünglichen Lieferung aus primären Entgasungen nicht aus.

Das Bor ist ein selteneres Element, das uns in der Tonpetrologie wichtige genetische Hinweise geben kann. Die Figur 3 weist es ebenfalls als ein Element aus, dessen Konzentration in Sedimenten und Meerwasser

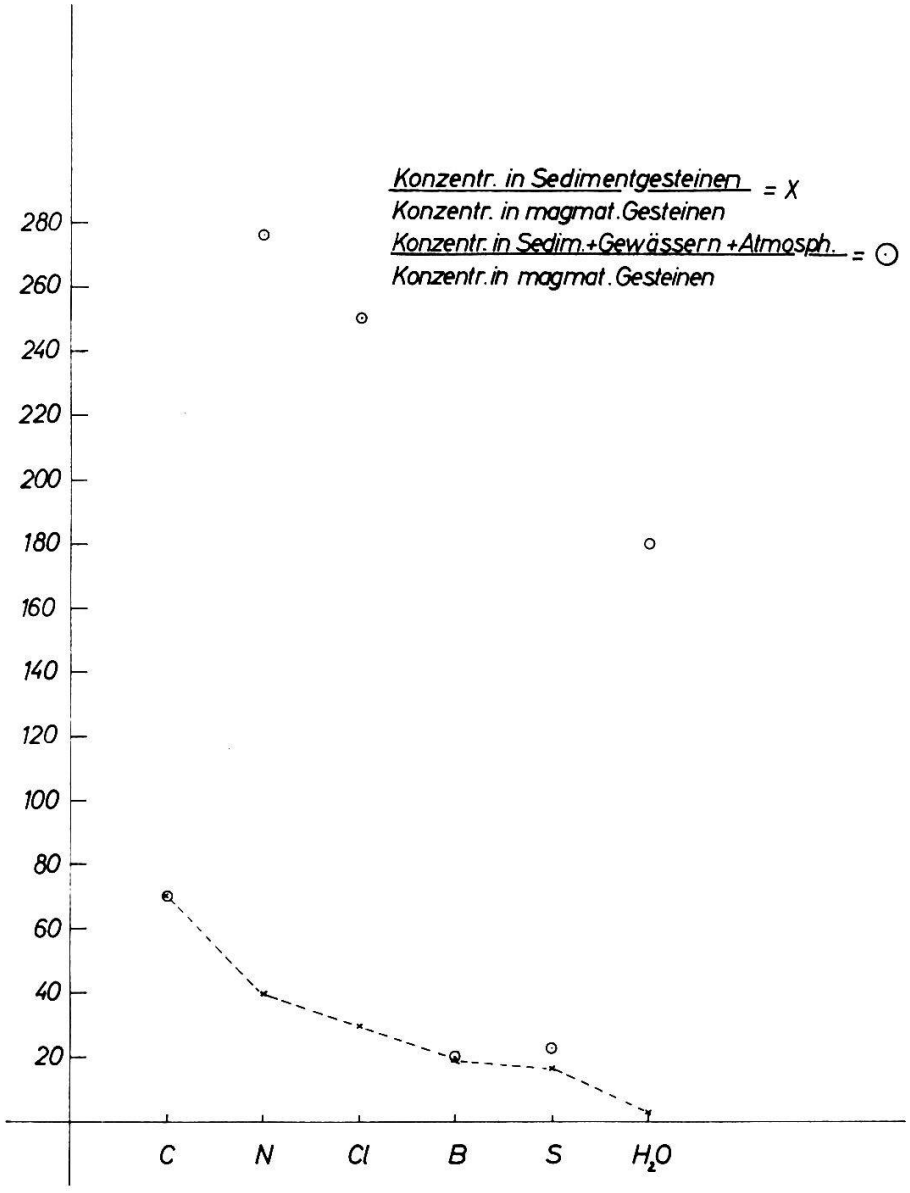

Fig. 3 Anreicherung leichtflüchtiger Komponenten in Sedimenten (respektive in Sedimenten, Gewässern und Atmosphäre insgesamt) im Verhältnis zum Vorkommen in magmatischen Gesteinen.

nicht allein aus der Verwitterung primärer Gesteine zu erklären ist. Kürzlich hat REYNOLDS (1965) alt- und jung-präcambrische Illite untersucht. Ihre Borgehalte unterscheiden sich nicht von denen postcambrischer mariner Tone. Daraus schließt REYNOLDS unter Berücksichtigung der möglichen Anpassung der Borgehalte von Glimmern an die Borkonzentration des jeweiligen Meerwassers (GOLDBERG, ARRHENIUS 1958; HARDER 1959, 1961) auf eine einigermaßen gleichmäßige Borkonzentration in den Ozeanen während der letzten 3 Milliarden Jahre. Die großen Massen der während dieser Zeit gebildeten Tone haben dem Meerwasser das fünfundzwanzigfache seines heutigen Borgehaltes entzogen. Dieser Entzug verlangt eine magmatogene Nachlieferung, um die Meerwassergehalte nicht sinken zu lassen.

Besonders kompliziert sind Bilanzrechnungen für die Gehalte des Fluß- und Meerwassers an Schwefel. Da Bakterien durch Sulfatreduktion in Böden und Watten große Mengen Schwefelwasserstoff produzieren, verlangt die Aufklärung allein dieses Kreislaufs sehr gute und empfindliche Analysen in Gebieten, die durch industrielle Verunreinigung und künstliche Düngung wenig beeinflußt worden sind (JUNGE, ERIKSSON: Zitate bei ERIKSSON 1963).

Abschließend möchte ich an einem Beispiel aus der jüngeren Geschichte des Meerwassers zeigen, wie mit der Isotopenanalyse des Schwefels die zeitlich unterschiedliche Wirksamkeit verschiedener geologischer Prozesse aufgeklärt werden kann.

Die beiden bedeutenden Schwefelisotope sind S 32 und S 34; ihre «mittlere» natürliche Häufigkeit ist 95,018 und 4,215 %. Einige geologische und biogene Prozesse können zu einer relativen Anreicherung des einen oder anderen Schwefelisotops führen. Die Fraktionierung tritt in meßbarer Größenordnung vor allem bei Reduktions- und Oxydationsprozessen unter niedrigen Temperaturen auf. Um die relative Isotopenanreicherung der einen oder anderen Art anschaulich zu demonstrieren, benutzt man eine Skala mit positiven und negativen Werten der Beziehung:

$$\delta\,S\,34 = \frac{S\,34/S\,32\ \text{Probe} - S\,34/S\,32\ \text{Meteoriten}}{S\,34/S\,32\ \text{Meteoriten}} \cdot 10^3$$

und die Isotopenzusammensetzung des Meteoritenschwefels als Nullpunkt. Das primäre Schwefelisotopenverhältnis der Erde hat sehr wahrscheinlich in der Nähe des Meteoritenschwefels gelegen. Deshalb beobachten wir an magmatogenen Sulfiden wenig Abweichnug von δ S 34

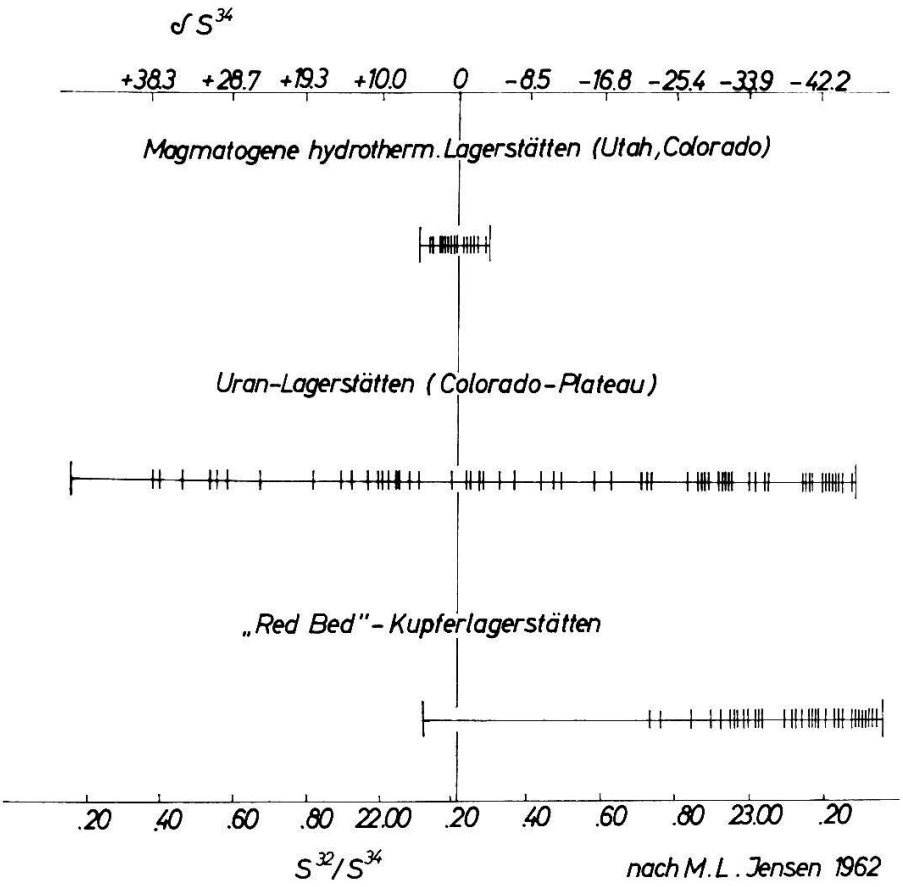

Fig. 4 Isotopenverhältnis S 32 / S 34 (respektive δ S 34) in magmatogenen und durch bakterielle Sulfatreduktion entstandenen Sulfiden.

= 0 wie die oberen Beispiele der Figur 4 zeigen. Ein sehr wirksamer Prozeß zur Anreicherung des leichten Schwefels kann die bakterielle Sulfatreduktion sein. Schwefelwasserstoff und Sulfide haben dann eine Schwefelzusammensetzung, die auf der negativen δ-Skala liegen muß. Entsprechend werden die Sulfatrückstände immer schwerer durch Anreicherung von S 34. Einige von JENSEN (1962) gegebene Beispiele dieser Art sind in der Mitte und im unteren Teil von Figur 4 dargestellt. Neuerdings haben THODE, MONSTER (1963), HOLSER, KAPLAN, SILVERMAN (1963) und NIELSEN (zusammengefaßt 1965) systematische Änderungen der Meerwasser-Sulfat-Zusammensetzung in der geologischen Zeit aus der Analyse von Sulfaten geschlossen. In einer Zusammenfassung aller Meßwerte der genannten Autoren durch NIELSEN (1965) sieht man einen deutlichen Trend (Fig. 5). Ein Maximum des leichten Schwefels liegt in Perm und Trias. Im frühen Paläozoikum war die Isotopenzusammensetzung des Schwefels reich an S 34, zur jüngsten Zeit hin tendiert sie in die gleiche

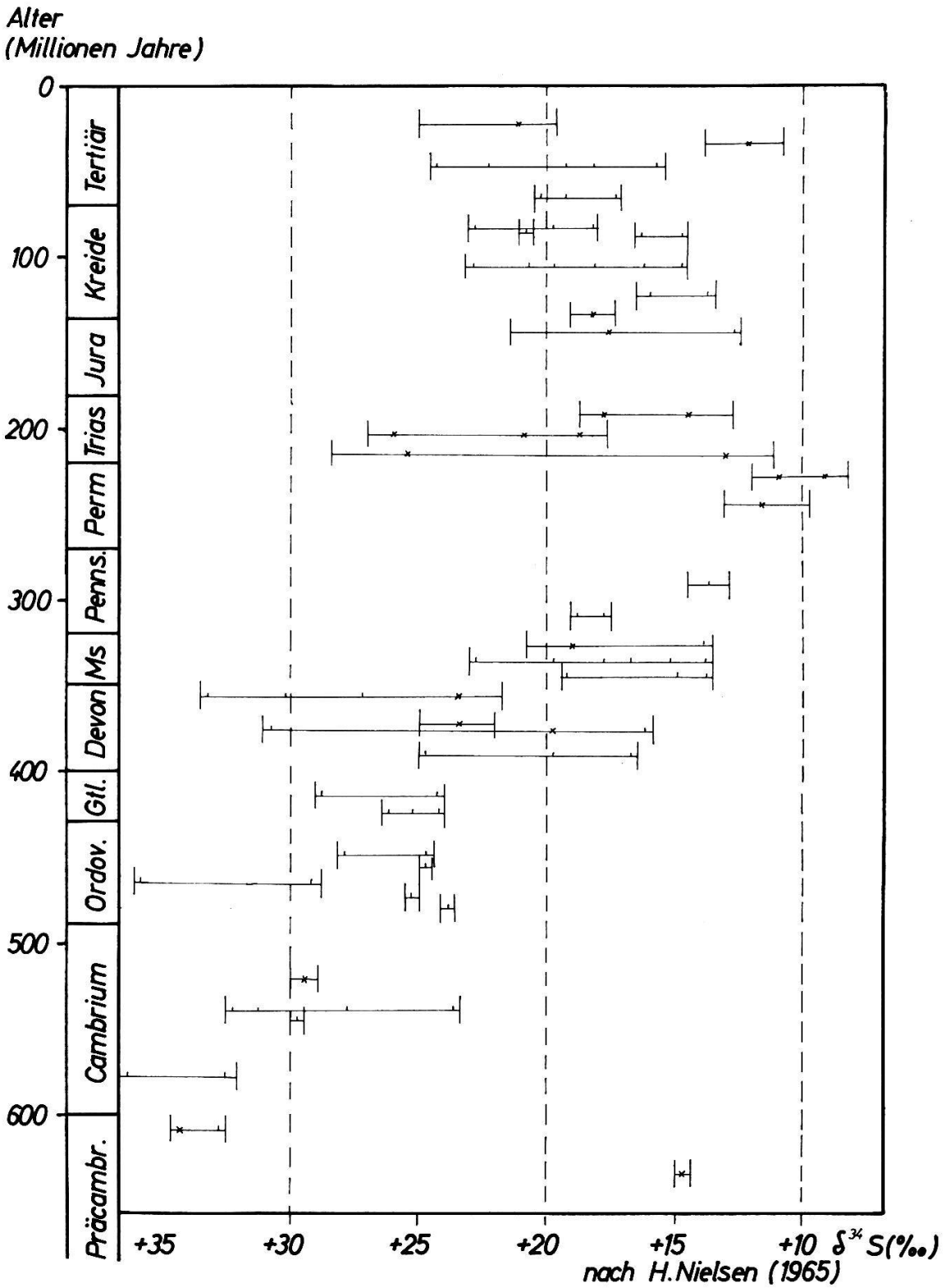

Fig. 5 Änderung des Schwefelisotopenverhältnisses (definiert durch die Größe δ S 34) des Meerwassers im Laufe der Erdgeschichte, abgeleitet aus den Messungen an sedimentären Sulfaten.

Richtung. Es muß sich bei dieser weltweiten Änderung der Meerwasser-Zusammensetzung um die Einflüsse bedeutender Prozesse handeln, wenn die δ-Änderung im Prozent-Bereich und die Gesamtmasse des Schwefels in den Ozeanen bei 10^{15} t liegt. Die Abtragung von Sedimenten steuert große Mengen zur Schwefelbilanz bei; bituminöse Sedimente sind reich an Sulfiden und leichtem Schwefel, die Sedimente oxydierenden Milieus reich an Sulfaten und schwerem Schwefel. Im Wechsel der Faziesein-flüsse und der Abtragungsgebiete sollte man die Gründe zur Oszillation der Isotopenzusammensetzung des Schwefels im Meerwasser suchen.

Mit dem letzten Beispiel wollte ich zeigen, daß einige geochemische Methoden bereits die Analyse von Details der Geschichte des Meerwassers gestatten. Ich konnte hier nur einen Ausschnitt aus dem komplexen Bild der verschiedenen zum Teil zyklischen Prozesse geben, deren Wechselspiel die Zusammensetzung des Meerwassers im Lauf der Zeit bestimmt, einige weitere Details finden sich in einem ausführlicheren Bericht (WEDEPOHL 1963).

LITERATUR

BRAITSCH, O. (1963): Evaporite aus normalem und verändertem Meerwasser. Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf. 10, 7 Abb., 4 Tab.

BROECKER, W. S., GERARD, R. D., EWING, M., HEEZEN, B. C. (1961): Geochemistry and physics of ocean circulation. — «Oceanography» Amer. Assoc. Adv. Sci., 301—322.

BUTTLAR, H., v., LIBBY, W. F. (1955): Natural distribution of cosmicray-produced tritium, Teil 2. J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 75—91.

CLARKE, F. W. (1924): The Data of Geochemistry. Bull. U. S. Geol. Survey 770, 841 S.

CRAIG, H., BOATO, G., WHITE, D. E. (1954): Isotopic geochemistry of thermal waters. Bull. Geol. Soc. Amer. 65, 1243.

— (1965): The isotopic geochemistry of thermal waters: Nuclear processes in geologic settings. Nat. Acad. Sci., Nucl. Sci. Rept., 19, 29—38.

DOLE, M. (1949): The histroy of oxygen. Science 109, 77—81.

ERIKSSON, E. (1963): The yearly circulation of sulfur in nature J. Geoph. Res. 68, 4001.

GOGUEL, R. (1963): Die chemische Zusammensetzung der in den Mineralen einiger Granite und ihrer Pegmatite eingeschlossenen Gase und Flüssigkeiten. Geochim. et Cosmochim. Acta 27, 155.

GOLDBERG, E. D., ARRHENIUS, G. O. S. (1958): Chemistry of Pacific pelagic sediments. Geochim. et Cosmochim. Acta 13, 153.

HARDER, H. (1959): Beitrag zur Geochemie des Bors II. Bor in Sedimenten. Nachr.

— (1961): Einbau von Bor in detrische Tonminerale. Geochim. et Cosmochim. Akad. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl. 6, 123.
Acta 21, 284.

HARTECK, P., JENSEN, J. H. D. (1948): Über den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre. Z. Naturforsch. 3a, 591—595.

HOLSER, W. T., KAPLAN, I. R., SILVERMAN, S. R. (1963): Isotope geochemistry of sulfate rocks. GSA Meeting New York, Program Issue.

JENSEN, M. L. (1962): Biogenic sulfur and sulfide deposits. Proc. Nat. Science Found. Symp. on the Biogeschemistry of Sulfur Isotopes.

KUIPER, G. P. (1954): The earth as a planet. Chicago (Univ. Chicago Press), 751 S.

MILLER, S. L., UREY, H. C. (1959): Organic compound synthesis on the primitive earth. Science 130, 235—251.

NIELSEN, H. (1965): Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das δ S 34 der früheren Meere. Vortragsmanuskript Geolog. Vereinigg. Strasbourg.

OPARIN, A. I. (1957): The origin of life on the earth. 3. Aufl., 495 S. New York (Acad. Press).

PLASS, G. N. (1956): Effect of carbon dioxide variations on climate. Amer. J. Physics, 24, S. 376—387, Lancaster/Pa.

POOLE J. H. J. (1941): The evolution of the atmosphere. Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. N. S. 22, 345—365.

REYNOLDS, R. C. (1965): The concentration of boron in Precambrian seas. Geochim. et Cosmochim. Acta 29, 1.

RUBEY, W. W. (1951): Geologic history of sea water. Bull. Geol. Soc. Amer. 62, 1111 bis 1147.

— (1955): Development of the hydrosphere and atmosphere with special reference to probable composition of the early atmosphere. In: Crust of the Earth. Spec. Pap. Geol. Soc. Amer. 62, 631—650, 4 Tab.

SHEPHERD, E. S. (1938): The gases in rocks and some related problems. Amer. J. Sci. (5), 35 A, 311—351.

THODE, H. G., MONSTER, I. (1963): Sulfur isotope abundances in the ancient seas from studies of evaporites in sedimentary basins. Chemistry of the Earth Crust. Vernadsky Conference, Moscow.

UREY, H. C. (1951): The origin and development of the earth and other terrestrial planets. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1, 209—277.

WEDEPOHL, K. H. (1963): Einige Überlegungen zur Geschichte des Meerwassers. Fortschr. Geol. Rheinl. Westf. 10, 129.

ZIES, E. G. (1929): The Valley of Ten Thousand Smokes. Contr. Techn. Pap. Nat. Geogr. Soc. (Katmai Ser.) 1, No. 4, 79 S.

ANHANG

Tabelle 2 *Zusammensetzung der Ozeane*

	Gew. %	Masse in t
H_2O	$96{,}55_2$	$1{,}41 \cdot 10^{18}$
Cl^-	$1{,}89_8$	$2{,}78 \cdot 10^{16}$
Na^+	$1{,}05_6$	$1{,}55 \cdot 10^{16}$
SO_4^{2-}	$0{,}26_5$	$3{,}88 \cdot 10^{15}$
(S		$1{,}38 \cdot 10^{15}$)
Mg^{2+}	$0{,}12_7$	$1{,}86 \cdot 10^{15}$
Ca^{2+}	$4 \cdot 10^{-2}$	$5{,}85 \cdot 10^{14}$
K^+	$3{,}8 \cdot 10^{-2}$	$5{,}54 \cdot 10^{14}$
HCO_3^-	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$2{,}04 \cdot 10^{14}$
(entsprechend: CO_2		$1{,}5 \cdot 10^{14}$)
Br^-	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	$9{,}55 \cdot 10^{13}$
H_3BO_3	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}79 \cdot 10^{13}$
(N_2	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}63 \cdot 10^{13}$)
(O_2	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}68 \cdot 10^{13}$)
P_H:	$8{,}2 \pm 0{,}2$	

Jährlicher Zufluß zu den Ozeanen = $2{,}74 \cdot 10^{13}$ t Wasser

Tabelle 3 *Zusammensetzung des Flußwassers* (CLARKE 1924)

	Gew. %	Masse in t
H_2O	99,99	$5{,}1 \cdot 10^{14}$
Cl^-	$5{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2{,}9 \cdot 10^{9}$
Na^+	$5{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}9 \cdot 10^{9}$
SO_4^{2-}	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$6{,}1 \cdot 10^{9}$
Mg^{2+}	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{9}$
Ca^{2+}	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{10}$
K^+	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{9}$
HCO_3^-	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{10}$

Tabelle 4 *Zusammensetzung der Sedimente* ($1{,}17 \cdot 10^{18}$ t)
nach Literatur und Angaben in WEDEPOHL (1963)

	Gew. %	Masse in t bei mittlerer Sediment-Mächtigkeit von 850 m; Dichte 2,7 g/ccm
H_2O	6,5	$7{,}6 \cdot 10^{16}$
CO_2 (Σ $CO_2 + C$)	5,3	$6{,}2 \cdot 10^{16}$
	(0,5 % organ. C = 1,8 % CO_2)	($5{,}9 \cdot 10^{15}$ organ. C = $2{,}2 \cdot 10^{16}$ CO_2)
Cl	0,32 *	$3{,}8 \cdot 10^{15}$ *
S	0,39	$4{,}5 \cdot 10^{15}$
N	0,045	$5{,}2 \cdot 10^{14}$
B	0,012	$1{,}4 \cdot 10^{14}$

* Annahme 10 % Anteil von unverfestigtem Tiefseesediment (2,1 % Cl [BEHNE 1953] und $1{,}4 \cdot 10^{15}$ t Cl in Salzlagerstätten [BRAITSCH 1963]).

Tabelle 5 *Gehalte an* H_2O, CO_2, Cl, S, N, B
nach Literatur und Angaben in WEDEPOHL (1963)

	1	2	3	4	5	6	7
	in Eruptivgesteinen der oberen Erdkruste	in Eruptivmasse, aus der Sedimente gebildet worden sind:	in Sedimentgesteinen: Tabelle 4	im Meerwasser: Tabelle 2	in der Atmosphäre	Σ-Spalte 3, 4, 5	Lieferung aus verwitterten Eruptivgesteinen
	Gew. %	in t	in t	in t	in t	in t	in % von Σ 3, 4, 5
H_2O	0,57	$8{,}2 \cdot 10^{15}$	$2{,}6 \cdot 10^{16}$	$1{,}4 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{12}$	$1{,}43 \cdot 10^{18}$	0,42
C	0,03(?)						
(umger. CO_2)	0,11	$8{,}9 \cdot 10^{14}$	$6{,}2 \cdot 10^{16}$	$1{,}5 \cdot 10^{14}$	$2{,}3 \cdot 10^{12}$	$6{,}2 \cdot 10^{16}$	1,9
Cl	0,016	$1{,}3 \cdot 10^{14}$	$3{,}8 \cdot 10^{15}$	$2{,}8 \cdot 10^{16}$	—	$3{,}2 \cdot 10^{16}$	0,6
S	0,031	$2{,}6 \cdot 10^{14}$	$4{,}5 \cdot 10^{15}$	$1{,}4 \cdot 10^{15}$	—	$5{,}9 \cdot 10^{15}$	5,8
N	0,0020	$1{,}6 \cdot 10^{13}$	$5{,}2 \cdot 10^{14}$	$2{,}6 \cdot 10^{13}$	$3{,}86 \cdot 10^{15}$	$4{,}4 \cdot 10^{15}$	0,5
B	0,0009	$7{,}4 \cdot 10^{12}$	$1{,}4 \cdot 10^{14}$	$6{,}6 \cdot 10^{12}$	—	$1{,}5 \cdot 10^{14}$	6,6