

Metalle in der Umwelt

Verteilung, Analytik
und biologische Relevanz

Herausgegeben von Ernest Merian

in Gemeinschaft mit

M. Geldmacher-v. Mallinckrodt/

G. Machata/H. W. Nürnberg/

H. W. Schlipkötter/W. Stumm

Metalle in der Umwelt

**Verteilung, Analytik
und biologische Relevanz**

Herausgegeben von Ernest Merian

in Gemeinschaft mit

M. Geldmacher-v. Mallinckrodt/

G. Machata/H. W. Nürnberg/

H. W. Schlipköter/W. Stumm



**Weinheim
Deerfield Beach, Florida
Basel**

Dr. Ernest Merian
Im Kirsgarten 22
CH-4106 Therwil

Verlagsredaktion: Dr. Hans F. Ebel
Herstellerische Betreuung: Dipl.-Ing. (FH) Hans Jörg Maier

Dieses Buch enthält 22 Abbildungen und 94 Tabellen.

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik u. biolog. Relevanz / hrsg. von Ernest Merian in Gemeinschaft mit M. Geldmacher-v. Mallinckrodt ... – Weinheim; Deerfield Beach, Florida; Basel: Verlag Chemie, 1984.

ISBN 3-527-25817-5

NE: Merian, Ernest [Hrsg.]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden.

All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Satz: Filmsatz Unger, D-6940 Weinheim

Druck: betz-druck gmbh, D-6100 Darmstadt 12

Bindung: Wilh. Osswald & Co., D-6730 Neustadt

Printed in the Federal Republic of Germany

Vorwort

Metallische und metalloide Elemente treten allgegenwärtig in der Natur und – in immer relevanter werdendem Ausmaß – in der Antroposphäre in vielfältigen Formen (Speziationen) auf. Viele von ihnen finden technisches Interesse und werden abgebaut, angereichert, zu Werkstoffen und anderen Produkten verarbeitet und gelangen schließlich wieder in die Umwelt. Dabei treten globale und regionale Umverteilungen (Kreisläufe) auf, und Lebewesen können örtlich über die Atmung, die Haut und/oder die Ernährung verstärkt (d. h. über die natürliche Belastung hinaus) exponiert sein. Einige Metallverbindungen beeinflussen Ökosysteme und beherrschen deshalb einen nicht unwesentlichen Teil der umweltbezogenen Tagesdiskussion und der beinahe unübersehbar gewordenen Fachliteratur.

Mit Metallen befassen sich Wissenschaftler zahlreicher Disziplinen unter weit auseinander liegenden Zielsetzungen: Geologen, Hüttenleute, Metallurgen und Werkstoffkundler bemühen sich um die Gewinnung und Verwendung der Metalle in reiner oder legierter Form, Chemiker und Vertreter verwandter Fachrichtungen entwickeln Verfahren zur Herstellung von Produkten, die Metalle in gebundener Form enthalten; Analytiker, Umweltforscher, Biochemiker, Biologen, Ökotoxikologen, Mediziner, Sicherheits- und Abfallfachleute und Behörden kümmern sich um den Verbleib und die Umwandlungen dieser Produkte sowie um ihre Wirkungen in der Umwelt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß einige Metallverbindungen in niedrigen Dosen für Organismen lebensnotwendig sein und daß sie in komplexen dynamischen Systemen in Wechselwirkung mit anderen Stoffen stehen können.

Es ist das Ziel dieses Buches, allen Vertretern dieser Fachrichtungen und darüber hinaus jedem, der an der Erörterung des Themenkomplexes „Metalle in der Umwelt“ interessiert ist, eine ausgewogene Darstellung auf der Grundlage des international erarbeiteten Standes der wissenschaftlichen Erkenntnis an die Hand zu geben.

Dazu war es nötig, die neueste umfangreiche und weit verstreute Literatur zu sammeln, zu sichten, kritisch zu werten und die Ergebnisse in einheitlicher und geordneter Form darzulegen. 58 wissenschaftliche Experten haben diese interdisziplinäre Aufgabe übernommen. Der Herausgeber hat in Gemeinschaft mit

Prof. Dr. Marika Geldmacher-von Mallinckrodt, Erlangen,

Prof. Dr. Gottfried Machata, Wien,

Prof. Dr. Hans-Wolfgang Nürnberg, Jülich,

Prof. Dr. Hans-Werner Schlipköter, Düsseldorf, und

Prof. Dr. Werner Stumm, Dübendorf,

planend und koordinierend gewirkt. Die Autoren gehören überwiegend dem deutschen und englischen Sprachraum an, doch wurden – soweit möglich und sinnvoll – einschlägige Publikationen aus vielen Ländern unter internationalen Gesichtspunkten betrachtet.

In Teil I dieses Bandes werden die für das Verständnis des Themas notwendigen Grundlagen systematisch behandelt und in 16, zum Teil mehrfach untergliederten Kapiteln allgemeine Fragen der Analytik, Verteilung und Transformation, der Immissionen und biologischen Wirkungen diskutiert. Hingegen wird die Technologie des Umweltschutzes weniger detailliert behandelt, weil dafür bereits geeignete Standardwerke – zum Beispiel „Ullmanns

Encyklopädie der technischen Chemie“ (Band 6 „Umweltschutz und Arbeitssicherheit“ (1981) und die zweibändige „Encyclopaedia of Occupational Health and Safety“ (1983) des I. L. O., Genf – vorliegen.

Teil II ist sodann in alphabetischer Reihenfolge der detaillierten Besprechung von 27 metallischen Elementen gewidmet. Die Länge und Tiefe der Kapitel variiert mit ihrer nach heutigem Wissensstand erkennbaren ökochemischen und ökotoxikologischen Relevanz. Der Aufbau aller Elementkapitel folgt dem gleichen Schema: Nach den physikalischen und chemischen Eigenschaften des jeweiligen Elementes und seiner Verbindungen sowie ihrer Analytik werden Vorkommen, Gewinnung und Verwendung, Entsorgung und Recycling, gegenwärtige und zukünftige Verteilung (Umweltbilanzen), Resorption, Stoffwechsel und Ausscheidung bei Mikroorganismen, Pflanzen, Tieren und Menschen sowie schließlich akute und chronische biologische Wirkungen auf Populationen, Risikogruppen, Individuen und Organe von Lebewesen in der gesamten Ökosphäre behandelt. Dabei ist für die Beurteilung von möglichen Auswirkungen die Unterscheidung von biologischer Verfügbarkeit, von Transportvorgängen, individuellen Abwehrmechanismen und Toleranz schon auf Zellebene von Bedeutung.

Das ebenfalls wichtige Gebiet der Umweltradioaktivität wurde ausgeklammert. Es würde den Rahmen dieses Buches sprengen, wenn auch die physikalischen, chemischen, biologischen und toxikologischen Erkenntnisse über Elemente wie Uran, Plutonium oder Strontium ausgewogen dargestellt werden müßten.

Anhand national und international gezogener Folgerungen – beispielsweise bei der Festsetzung von Grenzwerten – wurde versucht, ökologische und toxikologische Risiken abzuschätzen. Neben umweltrelevanten Erkenntnissen dienten hier auch Erfahrungen aus Grenzgebieten wie Arbeitsmedizin und Klinischer Chemie als Grundlage der Erörterung. In Fällen, in denen die Diskussion von Teilfragen noch offen ist, wurden die kontroversen Meinungen nach Möglichkeit nebeneinander gestellt.

Großer Wert wurde bei jedem Kapitel auf die zitierte Literatur gelegt. Die multidisziplinär ausgewählten Publikationen, Schriften und Drucksachen – auch aus dem amtlichen Bereich – sollen als zusätzliche Informationsquellen und als Wegweiser für eine Vertiefung in spezifische Problemstellungen dienen.

Damit sollte das Werk nicht nur für Wissenschaftler, sondern auch für Entscheidungsträger in Politik und Wirtschaft, für Journalisten und Lehrer eine wertvolle Quelle zuverlässiger Daten und Informationen sein. Es soll den Leser auch anregen, mit Metallen als begrenzt vorhandenen und nur teilweise erneuerbaren Rohstoffen sparsam umzugehen und Belastungen an der Quelle zu reduzieren. Ein Glossar erleichtert die Benutzung des Buches für den, der für fachspezifische Begriffe Erläuterungen sucht.

Ein Wort noch zum Register. Es wurde vor allem für diejenigen geschaffen, die den Informationsinhalt des Werkes vollständig ausschöpfen wollen und einen lückenlosen Nachweis wünschen. Für sie kann beispielsweise die Erwähnung eines Metalls in einem Elementkapitel, das einem anderen Metall gewidmet ist, von Bedeutung sein. Wir haben derartige Textstellen weitgehend berücksichtigt, mußten aber auf die systematische Bildung von Zusatz- und Unterbegriffen verzichten, umso mehr als dies logisch und konsequent nicht möglich war. (Es hat sich eingebürgert, von Blei, Cadmium, Quecksilber usw. zu sprechen statt von den tatsächlich vorkommenden Verbindungen, d. h. der jeweiligen Speziation). Wer sich der Mühsal, zahlreiche Seitenverweise nachzuschlagen, nicht unterziehen will, findet in den besonderen Hinweisen („f.“ und „ff.“; halbfett für vorrangige Behandlung des Stichworts) eine Orientierungs-

hilfe. Zu thematischen Schwerpunkten wird der Leser im übrigen durch die klare Gliederung des Werkes rasch geführt.

Mein Dank gilt allen Autoren für ihre Beiträge und ihr verständnisvolles Eingehen auf die Vorstellungen von Herausgebern und Verlag, und meinen Kollegen im Herausgebergremium für ihre intensive und sachkundige Beratung. Für ihr Mitdenken und viele Anregungen über ihre Kapitel hinaus danke ich den Herren Dr. Ulrich Ewers, Düsseldorf, Dr. Hermann Michaelis, Duisburg, und Dr. Markus Stoeppler, Jülich. Herrn Dr. Hans F. Ebel vom Verlag Chemie, der die Anregung zu dieser Publikation gab, und seinen Mitarbeiterinnen Frau Christiane Jacob, Frau Dr. Christina Dyllick-Brenzinger und Frau Dr. Irmgard Ummin-ger danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Therwil, im Frühjahr 1984

Ernest Merian

Verzeichnis der Autoren

Prof. Dr. *Jerry K. Aikawa*, M. D.
University of Colorado Health
Sciences Center,
Department of Medicine,
Laboratory Services,
4200 East Ninth Avenue
Denver, Colorado 80262, USA
II.13

Dr. *Michael L. Berrow*
The Macaulay Institute for Soil Research
Craigiebuckler
Aberdeen AB9 2QJ
Scotland
I.7a

Dr. *Hans P. Bertram*
siehe Prof. Dr. med. *Fritz H. Kemper*
II.22

Dr. *Frank W. Bonner*
Department of Toxicology,
Sterling Winthrop Research Centre,
Alnwick, Northumberland, U.K.
I.8b

Dr. *Eric J. Bulten*
Institute for Organic Chemistry TNO
79 Croesestraat
P.O. Box 5009
NL-5052 JA Utrecht, Niederlande
II.26

Dr. *Rudy Von Burg*
Standard Oil Company of California,
Chevron Environmental Health Center,
P.O. Box 1272
Richmond, California 94802, USA
II.18

Dr. *John C. Burridge*
siehe Dr. *Michael L. Berrow*
I.7a

Prof. Dr. *Richard U. Byerrum*, Dean
College of Natural Science
Michigan State University
East Lansing, Michigan 48824, USA
II.24

Peter Coyle, B. Sc.
siehe Dr. *David W. Thomas*
II.5

Prof. Dr. *George K. Davis*
(früher University of Florida)
2903 S.W. 2nd Court
Gainesville, Florida 32601, USA
II.15

Prof. Dr. *Hans Joachim Einbrodt*
Abteilung Hygiene und Arbeitsmedizin
RWTH Aachen
Pauwelsstraße Neuklinikum
D-5100 Aachen
II.19, II.21

Dr. *Ulrich Ewers*
Medizinisches Institut für Umwelthygiene
Universität Düsseldorf
Gurlittstraße 53
Postfach 5634
D-4000 Düsseldorf 1
I.9, I.12, I.15b, I.15c, II.5

Prof. Dr. *Clement A. Finch*
siehe Prof. Dr. *Helmut A. Huebers*
II.10

Prof. Dr. *Ulrich Förstner*
Arbeitsbereich Umweltschutztechnik
Technische Universität Hamburg-Harburg
Harburger Schloßstraße 20
Postfach 901 403
D-2100 Hamburg 90
I.7f

Dr. Johannes Gauglhofer
Chapfaldenstraße 21
CH-9032 Engelburg SG
II.8

Prof. Dr. Erich Gebhart
Institut für Humangenetik
und Anthropologie der
Universität Erlangen-Nürnberg
Bismarckstraße 10
D-8520 Erlangen
I.13

**Prof. Dr. Marika Geldmücher-von
Mallinckrodt**
Institut für Rechtsmedizin der Universität
Universitätsstraße 22
D-8520 Erlangen
I.10, I.11, I.14, II.1

Prof. Dr. Michael R. Greenwood, Sc. D.
Senior Toxicologist,
Xerox Corporation,
Joseph C. Wilson Center for Technology
Xerox Square W 843
Rochester, New York 14644, USA
II.18
(s. auch Dr. Rudy Von Burg)

Dr. Wallace R. Griffiths, Geologist,
United States Department of the Interior,
Geological Survey Branch of Exploration
Research,
5946 McIntyre Street
Golden, Colorado 80401, USA
II.4

Dr. Heinz Häni
Eidgenössische Forschungsanstalt für
Agrikulturchemie und Umwelthygiene
Schwarzenburgstraße 155
CH-3097 Liebfeld-Bern
I.7d

Prof. Dr. Hans-Jürgen Hapke
Institut für Pharmakologie,
Toxikologie und Pharmazie,

Tierärztliche Hochschule
Bischofsholer Damm 15
D-3000 Hannover
I.3b, I.8a

Dr. Thomas F. Hartley, B. Sc.
siehe Dr. David W. Thomas
II.5

Prof. Dr. med. Dietrich Henschler
Institut für Pharmakologie und
Toxikologie der Universität Würzburg
Versbacher Straße 9a
D-8700 Würzburg
I.15a

Prof. Dr. Robert J. Henkin
Georgetown University Hospital,
Center of Molecular Nutrition and
Sensory Disorders,
3800 Reservoir Road, N.W.
Washington D.C. 20007, USA
II.25

Prof. Dr. Helmut A. Huebers
School of Medicine,
Division of Hematology,
University of Washington,
BB-1233 Health Sciences
Complex RM-10,
Seattle, WA 98195, USA
II.10

Dr. Tom C. Hutchinson
Botany Department
University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1
Canada
I.7b

Dipl. nat. ETH Leo Keller
c/o OEKOS
Quellenstraße 25
CH-8005 Zürich
I.3a

Prof. Dr. med. *Fritz H. Kemper*
Institut für Pharmakologie und
Toxikologie der Universität Münster
Domagkstraße 12
D-4400 Münster/W.
II.22

Dr. *Felix Kieffer*
Wander AG, FEN
Postfach 2747
CH-3001 Bern
I.6

Prof. Dr. *Frank Klötzli*
Geobotanisches Institut der ETH
Zürichbergstraße 38
CH-8092 Zürich
I.7d

Prof. Dr. *Gottfried Machata*
Institut für gerichtliche Medizin
der Universität Wien
Sensengasse 2
A-1090 Wien

Dr. *Christiana Markard*
Umweltbundesamt
Bismarckplatz 1
D-1000 Berlin 33
I.16

Dr. *Ernest Merian*
Im Kirsgarten 22
CH-4108 Therwil
I.15 c, II.2

Dr.-Ing. *Hermann Michaelis*
(früher Fa. „Berzelius“
Metallhütten-GmbH)
Kufsteiner Straße 66
D-4100 Duisburg 28
I.2

Dr. rer. nat. *Sabine Michels*
siehe Prof. Dr. *Hans Joachim Einbrodt*
II.19, II.21

Prof. Dr. *Hans Wolfgang Nürnberg*
Institut für Angewandte
Physikalische Chemie,

Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913
D-5170 Jülich
I.4a

Prof. Dr. *Betty H. Olson*
Program in Social Ecology
University of California
Irvine, California 92717, USA
I.7c

Dr. *Agnetta Oskarsson*
Statens Miljömedicinska Laboratorium,
National Institute of
Environmental Medicine
P.O. Box 60208
S-10401 Stockholm
II.16

Prof. Dr. *Dennis V. Parke*
Department of Biochemistry
University of Surrey
Guildford, Surrey GU2 5X, UK
I.8b

Prof. Dr. *Harold G. Petering*
(früher Kettering Laboratory,
Dept. of Envir. Health)
6662 Plantation Way
Cincinnati, Ohio 45224, USA
II.20

Dr. *Hans Puxbaum*
Institut für Analytische Chemie und
Mikrochemie,
Technische Universität
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
I.4b

Dr. *Hermann Renner*
DEGUSSA, Fachbereich Forschung Metall
Rodenbacher Chaussee 4
Postfach 1345
D-6450 Hanau-Wolfgang 1
II.17

Dipl.-Met. *Eberhard Rohbock*
 Institut für Meteorologie und Geophysik
 der
 Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
 Feldbergstraße 47
 D-6000 Frankfurt am Main 1
I.5

Dr. *Willem Salomons*
 Delft Hydraulic Laboratory
 Institute for Soil Fertility
 P.O. Box 30003
 NL-9750 GR Haren, Niederlande
I.7f

Prof. Dr. *John Savory*
 University of Virginia Medical Center
 Department of
 Pathology
 Clinical Laboratories
 P.O. Box 168
 Charlottesville, Virginia 22908, USA
II.3

Dipl.-Ing. *Karl Heinz Schaller*
 Institut für Arbeits- und Sozialmedizin
 und Poliklinik für Berufskrankheiten
 der Universität Erlangen-Nürnberg
 Schillerstraße 25 – 29
 D-8520 Erlangen
II.27

Dr. I. *Herbert Scheinberg*
 Department of Medicine,
 Albert Einstein College of Medicine of
 Yeshiva University
 1300 Morris Park Avenue
 Bronx, New York 10461, USA
II.12

P.-D. Dr. med. habil. *Rainer Schiele*
 Institut für Arbeits- und Sozialmedizin
 und Poliklinik für Berufskrankheiten
 der Universität Erlangen-Nürnberg
 Schillerstraße 25 – 29
 D-8520 Erlangen
II.14

Prof. Dr. *Hans-Werner Schlipköter*
 Medizinisches Institut für Umwelthygiene
 Universität Düsseldorf
 Gurlittstraße 53
 Postfach 5634
 D-4000 Düsseldorf 1
I.9, I.12, II.6

Prof. Dr. *Gerhard N. Schrauzer*
 Department of Chemistry, B-014
 University of California
 La Jolla, California 92093, USA
II.9

Prof. Dr. *C. Frank Shaw III*
 Department of Chemistry
 University of Wisconsin-Milwaukee
 P.O. Box 413
 Milwaukee, Wisconsin 53201, USA
II.11

Prof. Dr. *Klaus L. Stemmer, M.D.*
 Institute of Environmental Health
 Kettering Laboratory
 University of Cincinnati Medical Center
 3223 Eden Avenue
 Cincinnati, Ohio 45267, USA
II.2

Dr. *Markus Stoeppler*
 Institut für Angewandte
 Physikalische Chemie,
 Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913
 D-5170 Jülich
I.4a, II.7

Dr. *Michael Stopp*
 siehe Dr. *Christiana Markard*
I.16

Prof. Dr. *Werner Stumm*
 Eidgen. Anstalt für Wasserversorgung,
 Abwasserreinigung und Gewässerschutz
 Ueberlandstraße 133
 CH-8600 Dübendorf
I.3a

Dr. *David W. Thomas*, M.B.B.S., B.Med.Sc.
The Institute of
Medical and Veterinary Science
Division of Clinical Chemistry
Frome Road, Box 14, Rundle Street PO
Adelaide, South Australia 5000
II.5

Prof. Dr. *Bernhard Ulrich*
Institut für Bodenkunde und
Waldernährung der
Universität Göttingen
Büsgenweg 2
D-3400 Göttingen
I.7e

Prof. Dr. *Karl Hans Wedepohl*
Geochemisches Institut der Universität
Goldschmidtstraße 1
D-3400 Göttingen
I.1

Jack Whitehead, B.Sc., C.Chem.
(früher Tioxide International Limited)
10, Dunsmore Close
Maltby, Middlesbrough
Cleveland TS 8 OBS, V.K.
II.23

Prof. Dr. *Michael R. Wills*
siehe Prof. Dr. *John Savory*
II.3

Inhalt

Verzeichnis der Autoren	XIII
I.1 Die Zusammensetzung der oberen Erdkruste und der natürliche Kreislauf ausgewählter Metalle. Ressourcen.....	1
<i>Karl-Hans Wedepohl, Göttingen</i>	
I.2 Gewinnung, Verarbeitung, Entsorgung und Recycling von Metallen	11
<i>Hermann Michaelis, Duisburg</i>	
I.3 Anthropogene Kreisläufe von Metallverbindungen	
I.3 a Chemische Prozesse in der Umwelt – Die Bedeutung der Speziierung für die chemische Dynamik der Metalle in Gewässern, Böden und Atmosphäre	21
<i>Werner Stumm, Dübendorf, und Leo Keller, Zürich</i>	
I.3 b Metallbelastungen von Futter- und Lebensmitteln, Akkumulationen in der Nahrungskette	35
<i>Hans-Jürgen Hapke, Hannover</i>	
I.4 a Analytik von Metallen und ihren Verbindungen	45
<i>Markus Stoeppler und Hans Wolfgang Nürnberg, Jülich</i>	
I.4 b Analyse von Schwebstaub	105
<i>Hans Puxbaum, Wien</i>	
I.5 Gemeinsames Vorkommen und Kombinationswirkungen	111
<i>Eberhard Rohbock, Frankfurt</i>	
I.6 Metalle als lebensnotwendige Spurenelemente für Pflanzen, Tiere und Menschen	117
<i>Felix Kieffer, Bern</i>	
I.7 Metallverbindungen in Sedimenten, Böden und Pflanzen	
I.7 a Aufnahme, Verteilung und Wirkungen bei Pflanzen	125
<i>Michael L. Berrow und John C. Burridge, Aberdeen</i>	
I.7 b Toleranzgrenzen für Pflanzen: Auswahl geeigneter Pflanzen für metallverseuchte Böden	135
<i>Tom C. Hutchinson, Toronto</i>	
I.7 c Bakterien und Pilze – Biologische Umwandlung von Metallverbindungen	141
<i>Betty H. Olson, Irvine, Kalifornien</i>	
I.7 d Schwermetalle in Klärschlamm und Müllkompost	153
<i>Heinz Häni, Liebefeld-Bern, und Frank Klötzli, Zürich</i>	
I.7 e Deposition von Säure und Schwermetallen aus Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen	163
<i>Bernhard Ulrich, Göttingen</i>	
I.7 f Freisetzung schädlicher Metallverbindungen aus Sedimenten	171
<i>Ulrich Förstner, Hamburg-Harburg, und Willem Salomons, Haren (NL)</i>	

I.8	Metallverbindungen in Tieren	
I.8 a	Wirkungen von Metallen auf Nutztiere	181
	<i>Hans-Jürgen Hapke, Hannover</i>	
I.8 b	Übertragbarkeit von Testergebnissen mit Versuchstieren auf den Menschen	195
	<i>Frank W. Bonner, Alnwick, und Dennis V. Parke, Guildford</i>	
I.9	Aufnahme, Verteilung und Ausscheidung von Metallen und Metallverbindungen	209
	<i>Ulrich Ewers und Hans-Werner Schlipkötter, Düsseldorf</i>	
I.10	Metallothioneine	219
	<i>Marika Geldmacher-von Mallinckrodt, Erlangen</i>	
I.11	Akute Toxizität von Metallen beim Menschen	223
	<i>Marika Geldmacher-von Mallinckrodt, Erlangen</i>	
I.12	Chronische Toxizität von Metallen beim Menschen	229
	<i>Ulrich Ewers und Hans-Werner Schlipkötter, Düsseldorf</i>	
I.13	Mutagenität, Karzinogenität, Teratogenität	237
	<i>Erich Gebhart, Erlangen</i>	
I.14	Ökogenetik	249
	<i>Marika Geldmacher-von Mallinckrodt, Erlangen</i>	
I.15	Belastungsgrenzwerte für Metallverbindungen	
I.15 a	Allgemeine Grundlagen zur Abschätzung von Risiken, Festlegung von MAK-Werten	253
	<i>Dietrich Henschler, Würzburg</i>	
I.15 b	Umweltstandards	263
	<i>Ulrich Ewers, Düsseldorf</i>	
I.15 c	Schutzvorschriften und -richtlinien betreffend Metalle und Metallverbindungen	283
	<i>Ulrich Ewers, Düsseldorf, und Ernest Merian, Therwil</i>	
I.16	Wie findet man Informationen? – Kriteriendokumente, Monographien und Datenbanken	291
	<i>Christiane Markard und Michael Stopp, Berlin</i>	
II.1	Aluminium	301
	<i>Marika Geldmacher-von Mallinckrodt, Erlangen</i>	
II.2	Antimon	309
	<i>Ernest Merian, Therwil, und Klaus L. Stemmer, Cincinnati</i>	
II.3	Arsen	319
	<i>John Savory und Michael R. Wills, Charlottesville</i>	
II.4	Beryllium	335
	<i>Wallace R. Griffiths, Golden (USA)</i>	
II.5	Bismut	343
	<i>David W. Thomas, Thomas F. Hartley und Peter Coyle, Adelaide</i>	

II.6	Blei	351
	<i>Ulrich Ewers und Hans-Werner Schlipköter, Düsseldorf</i>	
II.7	Cadmium	375
	<i>Markus Stoeppler, Jülich</i>	
II.8	Chrom	409
	<i>Johannes Gauglhofer, Engelburg, St. Gallen</i>	
II.9	Cobalt	425
	<i>Gerhard N. Schrauzer, La Jolla</i>	
II.10	Eisen	435
	<i>Helmut A. Huebers und Clement A. Finch, Seattle</i>	
II.11	Gold	445
	<i>C. Frank Shaw, III, Milwaukee</i>	
II.12	Kupfer	451
	<i>Herbert Scheinberg, New York</i>	
II.13	Magnesium	465
	<i>Jerry K. Aikawa, Denver</i>	
II.14	Mangan	471
	<i>Rainer Schiele, Erlangen</i>	
II.15	Molybdän	479
	<i>George K. Davis, Gainesville</i>	
II.16	Nickel	487
	<i>Agneta Oskarsson, Stockholm</i>	
II.17	Platinmetalle	499
	<i>Hermann Renner, Hanau</i>	
II.18	Quecksilber	511
	<i>Michael R. Greenwood, Rochester, und Rudy Von Burg, Richmond</i>	
II.19	Selen	541
	<i>Hans J. Einbrodt, Aachen</i>	
II.20	Silber	555
	<i>Harold G. Petering, Cincinnati</i>	
II.21	Tellur	561
	<i>Hans J. Einbrodt und Sabine Michels, Aachen</i>	
II.22	Thallium	571
	<i>Fritz H. Kemper und Hans P. Bertram, Münster</i>	
II.23	Titan	585
	<i>Jack Whitehead, Middlesbrough</i>	
II.24	Vanadium	589
	<i>Richard U. Byerrum, East Lansing</i>	
II.25	Zink	597
	<i>Robert J. Henkin, Washington, D.C.</i>	

II.26	Zinn.....	631
	<i>Eric J. Bulten, Utrecht</i>	
II.27	Zirkonium.....	645
	<i>Karl Heinz Schaller, Erlangen</i>	
	Glossar	651
	Tabelle I.15c-2. Maximale Arbeitsplatz-Konzentrationen für Metalle und Metallverbindungen	671
	Register.....	695

I. 1

Die Zusammensetzung der oberen Erdkruste und der natürliche Kreislauf ausgewählter Metalle. Ressourcen

Karl Hans Wedepohl, Göttingen

1 Bildung der Erdkruste

Die heutige natürliche Häufigkeit der chemischen Elemente an der Erdoberfläche und in der Nähe dieser Grenzfläche wurde durch 3 Gruppen von Vorgängen bedingt: a) Nukleogenese, Sternentwicklung und Planetenbildung; b) Entstehung der Erdkruste und der Atmosphäre aus dem Erdmantel während der geologischen Geschichte; c) Umbildung der Erdkruste durch Wechselwirkung zwischen Gesteinen, Gewässern und Atmosphäre unter endogenem (radiogen und gravitativ) und exogenem Energieeinfluß (Sonneneinstrahlung).

Unser *Planetensystem* und damit auch die Erde ist vor 4.6 Milliarden Jahren entstanden. Direkte Zeugnisse aus der frühen Geschichte geben uns die Meteorite als Bruchstücke von Kleinplaneten und der Mond. Die äußere Mondkruste hat sich – u. a. infolge des Fehlens einer Atmosphäre – weit weniger umgebildet als die Erdkruste. Die ältesten Zeugnisse von Kontinentkernen der Erde stammen aus dem Zeitabschnitt vor 3.5 bis 4 Milliarden Jahren. Seither ist die Erdkruste ständig durch magmatische Schmelzen aus mehr als 50 km Tiefe gewachsen und durch Massenverlagerungen, chemische Prozesse und sekundäres Schmelzen umgebildet worden.

Die Erdkruste ist die Haut unseres Planeten. Sie ist in den Kontinenten im Mittel 40 km (kontinentale Erdkruste) und unter den Ozeanen 5 bis 7 km (ozeanische Erdkruste) dick. Ihre Masse von 2×10^{19} t hat nur einen Anteil von 0.4% am Erdkörper. Der darunter liegende Erdmantel macht 68% der Erdmasse aus. Er besteht hauptsächlich aus Magnesium-Eisen-Silicaten oder ihnen chemisch äquivalenten Hochdruckphasen. Seine Zusammensetzung ist kosmogen bedingt und läßt noch die Auswahlregeln der Kernstabilität während der Nukleogenese erkennen (Häufigkeit gerader Nukleonenzahlen und abgesättigter Nukleonkonfigurationen). Die Stoffzusammensetzung der Erdkruste war ganz anderen Auswahlregeln unterworfen. Sie ist ein partielles Schmelzprodukt des oberen Erdmantels. Die Teilschmelzen aus dem Mantel nahmen selektiv seine niedrig schmelzenden und flüchtigen Komponenten auf und beförderten sie an die jeweilige Erdoberfläche. Dabei wurden die Elemente, die im Wirtsgitter der Mantelminerale aus Gründen der Größe oder Bindung ungünstig fixiert waren, in einem dem Zonenschmelzen vergleichbaren Prozeß mobilisiert. Dieser Magmentransport ist nur zum Teil im subaerischen Vulkanismus sichtbar. Der submarine Magmatismus hat eine we-

sentlich größere Förderleistung. In innerozeanischen Rücken wächst die Erdkruste durch Verfestigung basaltischer Schmelzen ständig mit einer Rate von etwa 3×10^{10} t/a. Wenn wir diese Masse mit der heutigen Erdkruste vergleichen, sollten wir eine Krustenverdoppelung in weniger als 10^9 Jahren erwarten. Ein so schnelles Krustenwachstum ist aber unwahrscheinlich. Vor bestimmten Kontinenträndern (z. B. in den sogenannten Gräben am Pazifikrand) taucht die basaltische Ozeankruste in etwa 30° geneigten Subduktionszonen unter die Kontinentkruste und wird dort vom Erdmantel zum teilweisen Ausgleich des Krustenwachstums verschluckt. Anlaß und Antrieb des beschriebenen magmatischen Geschehens und der in Auffaltung von Gebirgen und im Aufreißen großer Brüche sichtbaren Dynamik sind radiogene Wärmeproduktion und großräumige Konvektionsströme im oberen Erdmantel. Dort verhalten sich die Gesteine unter dem hohen Druck der Auflast und dem Wärmefluß aus der Tiefe wie eine hochviskose Materie. Es gilt als gesicherter Befund, daß sich die Kontinente zusammen mit ihrer direkten Unterlage auf diesem in mehr als 100 km Tiefe befindlichen hochviskosen Substrat mit Geschwindigkeiten von einigen Zentimetern im Jahr relativ zueinander bewegen. Am kontinentseitigen Rand der Verschluckungszonen von Ozeankrusten wächst die Kontinentkruste aus Magmen verschiedener Typen, die in ihrer chemischen Gesamtzusammensetzung der Kontinentkruste nahestehen.

Wir haben bisher beschrieben, wie Kontinent- und Ozeankruste ihren pauschalen Stoffbestand durch magmatische Prozesse erhielten. Die hierfür verantwortlichen Magmen bildeten am Ozeanboden Basalte und Gabbros und an den Kontinenträndern Basalte sowie Andesite und Rhyolithe. Die meisten anderen Magmatite (z. B. Granite) stammen aus sekundären Schmelzprozessen innerhalb der kontinentalen Kruste.

2 Umbildungen in der Erdkruste

Für die Probleme dieses Buches sind weniger die primären Vorgänge der Bildung als die sekundären der Umbildung der Erdkruste in geologischen Prozessen relevant. Wir erleben noch heute diese Umgestaltung durch die *Verwitterung* der festen Gesteine, die Abtragung von Gebirgen und den Transport von Gesteinsschutt und gelösten Verwitterungsprodukten durch Flußwasser, Eis, Regenwasser und Wind. Verwitterung von Gesteinen ohne Umlagerung führt zur Bildung von Böden. Die Böden bilden das Substrat für die Nahrungsproduktion des Menschen und bedürfen deshalb des besonderen Schutzes vor Belastung mit toxischen Substanzen (s. Kap. I.7).

Im Zusammenhang mit der Magmenförderung aus dem Erdmantel und dem Vulkanismus „atmet“ unser äußerer Erdkörper ständig Wasserdampf, aber auch chemisch aggressivere Gase wie Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Salzsäure, Fluorwasserstoff usw. in die *Atmosphäre und Gewässer* aus. Im Verlauf der Erdgeschichte haben sich in den Ozeanen, Seen, Flüssen, Grundwasser, Eiskappen und im Porenraum der Sedimente fast 2×10^{18} t Wasser angesammelt. Hierdurch unterscheidet sich die Erde von den Nachbarplaneten Mars und Venus. Die reaktionsfreudigen Bestandteile der magmatischen Entgasung bildeten über die chemische *Verwitterung* und nach Transport im Wasser große Massen von Reaktionsprodukten wie Tone mit OH-haltigen Silicaten, Kalke, Gips- und Salzlager. Die zuletzt