

# <sup>34</sup>S-Messungen am Sulfat antarktischer Niederschläge, Seewässer und Salzausblühungen – ein Beitrag zur Untersuchung des natürlichen Schwefelkreislaufs

Von Ulrich Wand\*, Ingeborg Maaß\*\* und Dietmar Haendel\*\*\*

**Zusammenfassung:** Es werden erste Ergebnisse von <sup>34</sup>S-Messungen am Sulfat rezenter atmosphärischer Niederschläge (Schnee), von Seewässern und Salzeffloreszenzen aus der Schirmacheroase und den Gruberbergen (Wohlthatmassiv) im zentralen Dronning-Maud-Land (Ostantarktika) mitgeteilt. Aus der Beziehung zwischen <sup>34</sup>S-Gehalt und prozentuaem Anteil an Meerwassersprüh in den Niederschlägen wird unter Nutzung publizierter und eigener Daten die isotopische Zusammensetzung der nicht dem Meersalz entstammenden Sulfatkomponente (Überschuß-Sulfat) durch Extrapolation ermittelt. Der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert dieses Sulfatanteils, der wahrscheinlich größtenteils marin-biogener Herkunft ist, liegt danach bei +4 ‰. Das Sulfat in den untersuchten Seewässern und Niederschlägen hat einen vergleichbaren  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert (um +5 ‰). Die kristallinen Sulfate der Salzeffloreszenzen (hauptsächlich Gips, daneben leicht wasserlösliche Sulfate wie Hexahydrat, Epsomit, Burkeit und Pickeringit) variieren in der isotopischen Zusammensetzung des Schwefels zwischen -12 und +8 ‰. Dieser relativ große Streubereich ist wahrscheinlich auf die Bildung von Sulfaten durch chemische Verwitterung von primären Sulfiden mit unterschiedlichen <sup>34</sup>S-Gehalten im Substrat zurückzuführen.

**Summary:** Sulphur isotope analyses are an important tool for the study of the natural sulphur cycle. On the northern hemisphere such studies of the atmospheric part of the cycle are practically impossible due to the high emission rate of anthropogenic sulphur. Merely in remote areas of the world such as the Antarctic <sup>34</sup>S analyses can be used to identify the various sulphur sources (sea spray, biogenic and volcanic sources). We report here results of <sup>34</sup>S measurements on sulphates from recent atmospheric precipitations (snow), lake waters, and salt efflorescences sampled in the Schirmacher Oasis and the Gruber Mountains, central Dronning Maud Land, East Antarctica. By plotting the  $\delta^{34}\text{S}$  of precipitation versus ‰ sea-spray sulphate the isotopic composition of the excess sulphate (which is probably of marine-biogenic origin) is extrapolated to be +4 ‰. Lake water sulphate and atmospheric precipitations have a comparable sulphur isotope composition (about +5 ‰). The analyzed secondary sulphates from the salt efflorescences, mainly gypsum and a few water-soluble sulphates (hexahydrate, epsomite, burkeite, and pickeringite), vary in their isotopic composition between about -12 and +8 ‰. This wide scatter is probably due to chemical weathering of primary sulphides having different  $\delta^{34}\text{S}$  values in the substratum.

## 1. EINFÜHRUNG

Auf Grund der starken Umweltbelastung der Nordhemisphäre – immerhin werden hier 95 % des gesamten anthropogenen Schwefels emittiert – sind Untersuchungen zum natürlichen atmosphärischen Schwefelkreislauf hier gegenwärtig kaum noch möglich. Für diesen Zweck bieten sich nunmehr nur noch entlegene Regionen der Südhemisphäre an, die von anthropogenen Einflüssen bisher glücklicherweise noch kaum betroffen sind (vgl. WOLFF & PEEL 1985). Der antarktische Kontinent ist in dieser Hinsicht prädestiniert für solche Untersuchungen, zumal Sulfatschwefel auch eine Hauptkomponente antarktischer Aerosole darstellt und anthropogene Schwefelemissionen wahrscheinlich nur ganz lokal Bedeutung erlangen können (BOUTRON & WOLFF 1989). In letzter Zeit ist daher ein wachsendes Interesse am Studium des atmosphärischen Schwefelkreislaufs in der Antarktis zu verzeichnen. Die bisher durchgeführten Arbeiten beruhen aber fast ausschließlich auf stofflichen Daten und Betrachtungen, d.h. Schwefelgehaltsbestimmungen in verschiedenen Reservoiren (Aerosole, Niederschläge, Firn und Gletschereis). Bei derartigen Betrachtungen ist es aber mitunter problematisch, Aussagen zur Herkunft des Schwefels, zu seinen Quellen und insbesondere zu deren mengenmäßigen Anteilen zu machen. Diese Quellen können bei den Aerosolen recht verschieden sein; als Hauptquellen kommen prinzipiell marine, biogene, vulkanogene und anthropogene Quellen in Betracht. Ein wichtiges Hilfsmittel zur Identifizierung solcher unterschiedlichen Quellen sind Schwefelisotopenanalysen, vorausgesetzt, die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der möglichen Quellen sind bekannt und unterscheiden sich signifikant voneinander, nicht zu viele Quellen sind beteiligt und die isotopischen Veränderungen (Isotopieeffekte) bei chemischen, physikalischen und biologischen Transformationen der Schwefelkomponenten sind genau bekannt (siehe CALHOUN & BATES 1989). Gegenwärtig werden aber <sup>34</sup>S-Analysen zum Studium des atmosphärischen Schwefelkreislaufs in der Antarktis kaum herangezogen.

Im Rahmen der zwischen 1978 und 1990 im Bereich der deutschen Antarktisstation „Georg Forster“ (zentrales Dronning-Maud-Land, Ostantarktika) von ostdeutschen Forschern durchgeführten atmosphärenchemischen

\* Dr. Ulrich Wand, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Forschungsstelle Potsdam, Telegrafenberg A43, D-O-1561 Potsdam  
\*\* Dr. Ingeborg Maaß, WIP-Gruppe Erdöl/Erdgas, Permoserstraße 15, D-O-7050 Leipzig.  
\*\*\* Dr. Dietmar Haendel, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Hydrogeologie, Hallesche Straße 44, D-O-4204 Bad Lauchstädt.  
Manuscript received 18 March 1991, accepted 25 August 1992

Untersuchungen schien es deshalb sinnvoll, in gewissem Umfang  $^{34}\text{S}$ -Messungen an ausgewählten Proben in das Untersuchungsprogramm aufzunehmen, um damit einen Beitrag zur Erforschung des natürlichen Schwefelkreislaufs in extrem südlichen, von anthropogenen Einflüssen bis jetzt noch weitestgehend verschont gebliebenen Breiten zu leisten. In vorliegender Arbeit sollen dazu erste Ergebnisse mitgeteilt werden.

## 2. DER ANTARKTISCHE SCHWEFELKREISLAUF UND -HAUSHALT

### 2.1 Sulfat in Aerosolen und atmosphärischen Niederschlägen

Die Luft über dem antarktischen Kontinent ist die sauberste auf unserem Erdball, was sich in dem extrem niedrigen Gehalt an Verunreinigungen im Schnee – in innerantarktischen Regionen im ppb-Bereich liegend – widerspiegelt (z.B. DELMAS et al. 1982, HERRON 1982a und b, LEGRAND & DELMAS 1984, LEGRAND et al. 1984). Dabei dominieren mengenmäßig die Anionen (DELMAS et al. 1982). Starke Mineralsäuren wie HCl,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheinen bei den Spurenstoffen im Schnee der Zentralantarktis vorzuherrschen. Den größten Anteil bilden sulfatische Aerosolpartikel, die in den Aerosolen über dem polaren Eisschild 60-80 Masse-% ausmachen und hauptsächlich aus Ammoniumsulfat und hydratisierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Tröpfchen bestehen (SHAW 1980).

Die in den antarktischen Aerosolen und Niederschlägen enthaltenen Spurenstoffe sind hauptsächlich mariner und kontinentaler Herkunft. Der Einfluß von vulkanogenem Schwefel auf den Schwefelhaushalt der Antarktis wird – basierend auf  $\text{SO}_2$ -Messungen an Exhalationen des antarktischen Vulkans Erebus – mitunter als bedeutend eingeschätzt (RADKE 1982, ROSE et al. 1985). Er ist aber wahrscheinlich nur lokal von Bedeutung, da die Deposition des emittierten Schwefels größtenteils über den subantarktischen Meeren erfolgt (DELMAS 1982; Tab. 1).

	$\text{SO}_2$	Betrag (in $10^9$ kg/Jahr) $\text{SO}_4^{2-}$ (als $\text{SO}_4^{2-}$ )	gesamt
(als $\text{SO}_4^{2-}$ )			
.....			
Deposition in			
Antarktika	0,05	0,13	0,18
Input in			
Antarktika	0,5	1	1,5
Emission durch den			
Vulkan Erebus	0,04	0,002	0,042

Tab. 1: Ausgewählte Daten zum Schwefelhaushalt in Antarktika (nach DELMAS 1982).

Tab. 1: Selected data of the Antarctic sulphur budget (after DELMAS 1982).

Die für das in der Antarktis deponierte Sulfat prinzipiell in Betracht kommenden Quellen sind zwar bekannt, ihr mengenmäßiger Anteil, der lokal, regional und zeitlich sehr unterschiedlich sein kann, ist jedoch nur schwer abschätzbar. Durch Konzentrationsbestimmungen der chemischen Inhaltsstoffe von Schnee und Eis versucht man, qualitative und quantitative Angaben über die einzelnen Sulfatquellen zu erhalten. Die Sulfatgehalte im antarktischen Schnee (Niederschlag) sind generell sehr niedrig und liegen zwischen 0,05 und 0,15  $\mu\text{g/g}$ . Eine Ausnahme bildet die antarktische Küstenregion, da hier die Sulfatgehalte teilweise weit über 1  $\mu\text{g/g}$  ansteigen können, was auf den erhöhten Eintrag von Meerwassersprüh zurückzuführen ist. Der Anteil von Meersalzsulfat (primäres Aerosol) beläuft sich im Zentralbereich Antarktikas noch auf 5-10 % des Gesamtschwefels (LEGRAND & DELMAS 1984).

In den Aerosolen und Niederschlägen der Antarktis ist – wie auch in anderen Teilen der Erde – ein Sulfatüberschuß (Exzeß-Sulfat) zu beobachten; das  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}$ -Verhältnis ist bis zu 25mal größer als das des Meerwassers (siehe DELMAS & BOUTRON 1978). Der Gehalt an Meersalzsulfat in den Schneeablagerungen nimmt nach diesen Autoren mit zunehmender Entfernung von der Küste zum Kontinentinnern hin rapide ab und macht bei ca. 150 km Entfernung nur noch 10 % des gesamten deponierten Sulfats aus. Das Exzeß-Sulfat ist ein Hinweis darauf,

daß neben dem Meerwassersprüh (sogenanntes marines oder primäres Aerosol) eine weitere Sulfatkomponente/-quelle existiert (sekundäres Aerosol). Das Exzeß-Sulfat kann marin-biogener und/oder vulkanischer Herkunft sein (LEGRAND & DELMAS 1984), wobei erstere Quelle im allgemeinen überwiegt (DELMAS 1982, DELMAS & BOUTRON 1980, PROSPERO et al. 1991). Lediglich in Perioden intensiver vulkanischer Aktivität kann die Deposition vulkanogenen Schwefels aus der Stratosphäre signifikant erhöht sein.

Der Ozean ist eine Quelle vieler reduzierter (organischer) Schwefelverbindungen wie Dimethylsulfid ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ), Kohlendisulfid ( $\text{CS}_2$ ), Carbonylsulfid (OCS), Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) und Methylmercaptan ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), die durch biologische Tätigkeit mariner Organismen gebildet, an der Meeresoberfläche freigesetzt und teilweise zu Sulfat oxydiert werden (LOVELOCK et al. 1972, SHAW 1980, NGUYEN et al. 1983). Das Exzeß-Sulfat marin-biogener Herkunft wird hauptsächlich durch die atmosphärische Oxydation von *Dimethylsulfid* (DMS) gebildet. Daneben entsteht bei der Oxydation von DMS als Zwischenprodukt Methansulfonsäure ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), deren Konzentration im antarktischen Aerosol, Schnee, Firn und Eis übrigens ausgeprägten saisonalen Variationen unterliegt (PROSPERO et al. 1991, MINIKIN & WAGENBACH 1991). Insgesamt ist die marin-biogene Schwefelproduktion der atmosphärischen Schwefelproduktion durch Meerwassersprüh vergleichbar (NGUYEN et al. 1983). Die globale Emission biogenen Schwefels aus dem Meer in die Atmosphäre ist etwa halb so groß (40 %) wie die Schwefelemission aus anthropogenen Quellen (MACHIDA et al. 1992). Vulkanische volatile Schwefelverbindungen können ebenfalls zu Sulfatpartikeln oxidiert werden und somit eine weitere Komponente des Exzeßsulfats bilden.

Die Konzentrationen der Inhaltsstoffe im akkumulierten antarktischen Schnee unterliegen mehr oder weniger ausgeprägten jahreszeitlichen Variationen (z.B. ARISTARAIN et al. 1982, HERRON 1982a und b, LEGRAND & DELMAS 1984, PARKER et al. 1982, LANGWAY et al. 1974), die zur Datierung von Schneeablagerungen und zur Bestimmung der Nettoakkumulationsrate genutzt werden.

Auch der Sulfatgehalt zeigt solche regulären Schwankungen, die in Küstennähe hauptsächlich auf einen jahreszeitlich variierenden Meersalzeintrag (abhängig von der Häufigkeit niederschlagsbringender Zyklogen und der jahreszeitlich wechselnden Meereisausdehnung) zurückzuführen sind. Im Kontinentinnern, wo z.B. am Südpol im Winter Sulfatminima und im Sommer -maxima zu verzeichnen sind (LEGRAND & DELMAS 1984), spielen offenbar Intrusionen stratosphärischer Luftmassen in die unteren Atmosphärenschichten während des Sommers eine größere Rolle. Dafür spricht die Tatsache, daß maritime Luftmassen bevorzugt im Winter ins Kontinentinnere vordringen und somit die im Sommer beobachteten Sulfatmaxima nicht verursachen können. Die Untersuchung jahreszeitlicher Variationen der Gehalte der Inhaltsstoffe stellt damit ebenfalls ein Hilfsmittel zur Identifizierung ihrer Quellen dar.

Ein weiteres, in außerantarktischen Regionen beispielsweise zur Quellenidentifizierung bei Umweltproblemen des öfteren genutztes Hilfsmittel sind Schwefelisotopenanalysen (siehe z.B. NIELSEN 1974, NRIAGU & COKER 1978, KROUSE 1980). Wie Abb. 1 zeigt, schwanken die  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnisse verschiedener natürlicher Schwefelvorkommen bzw. -reservoirs mehr oder weniger stark und unterscheiden sich teilweise erheblich voneinander. Die Isotopenverhältnisse des Schwefels werden durch die Genese (Herkunft) geprägt, so daß aus den gemessenen Verhältnissen gewisse Rückschlüsse über die Herkunft von Schwefelverbindungen (z.B. Sulfate) gezogen werden können. Auffallend konstant ist der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des rezenten Meerwassersulfats (rund +20 ‰, vgl. WAKSHAL & NIELSEN 1982), so daß sich marine Beeinflussungen recht gut erfassen lassen. Gasförmige Schwefelverbindungen biogener Herkunft, insbesondere  $\text{H}_2\text{S}$ , sind an  $^{34}\text{S}$  verarmt ( $\delta^{34}\text{S}$ -Werte bis -40 ‰ KAPLAN & RITTENBERG 1964). Auch vulkanogener Schwefel unterscheidet sich in seiner isotopischen Zusammensetzung mehr oder weniger deutlich von der des ozeanischen Sulfats (siehe z.B. HOEFS 1987, NIELSEN 1974).

Indem die anthropogenen und kontinental-biogenen Schwefelreservoirs in der Antarktis vernachlässigbar sind, werden hier die Untersuchungen zum natürlichen Schwefelkreislauf vereinfacht. Von besonderem Interesse ist die Kenntnis der Schwefelisotopenzusammensetzung der marin-biogenen Schwefelkomponente, die mit marinen Aerosolen als überschüssiges Sulfat aus dem Südpolarmeer ins Kontinentinnere transportiert und dort deponiert wird. Wie  $^{34}\text{S}$ -Messungen am Sulfat in antarktischen Firnschnee zeigten, dominiert im küstennahen Bereich Antarktikas isotopisch schweres Meerwassersulfat, das den biogenen, isotopisch leichten Schwefelanteil überdeckt, so daß dessen isotopische Charakterisierung durch Untersuchung küstennaher Proben wenig erfolgver-

sprechend ist (NIELSEN 1985). Deshalb wurden in unsere ersten Untersuchungen zwei Schneeproben aus größerer Entfernung von der antarktischen Küste (100 bzw. 180 km), wo der Anteil von Meeresalzsulfat relativ gering ist, einbezogen.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Während in den antarktischen Aerosolen und Niederschlägen (Schnee) die großen Aerosolpartikel (primäres Aerosol) und unlöslichen Verunreinigungen mariner bzw. krustärer Herkunft sind, kann die Quelle der anderen chemischen Verbindungen, die von atmosphärischen Spurengasen abgeleitet werden (ultrafeine Aerosolpartikel oder sogenannte sekundäre Aerosole), verschiedener Art sein. Das in den sekundären Aerosolen vorkommende Sulfat hat wahrscheinlich zwei unterschiedliche Quellen: aus dem Meer stammende biogene volatile Schwefelverbindungen und vulkanogener Schwefel (DELMAS & BOUTRON 1980). Mit Hilfe von  $^{34}\text{S}$ -Analysen an der Sulfatkomponente antarktischer Niederschläge oder Aerosole sollte es möglich sein, den relativen Anteil der einzelnen Sulfatquellen zu erfassen.

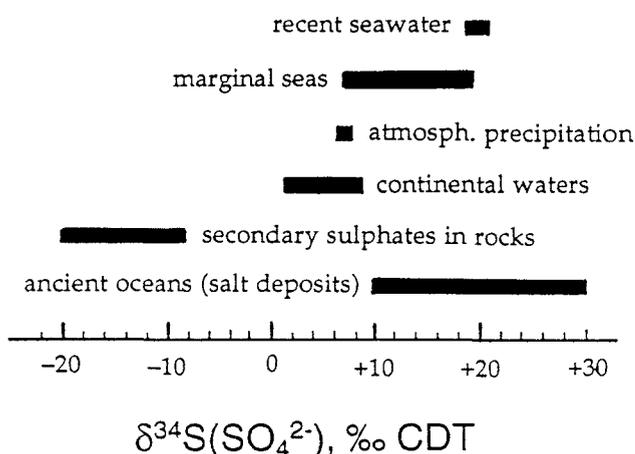


Abb. 1: Isotopische Zusammensetzung des Sulfatschwefels in verschiedenen natürlichen Vorkommen (nach YEREMENKO & PANKINA 1971). CDT-Standard Meteoritenschwefel (Canyon Diablo Troilite).

Fig. 1:  $^{34}\text{S}$  isotopic variations in naturally occurring sulphates (after YEREMENKO & PANKINA 1971). CDT - standard meteoritic sulphur (Canyon Diablo Troilite).

## 2.2 Sulfat in antarktischen Seen

Trotz der extrem kalt-ariden Klimabedingungen existieren auf dem antarktischen Kontinent Seen, wobei neben Süßwasserseen auch Salzseen vorkommen. In den letzten beiden Dekaden standen vor allem die Salzseen im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Viele Arbeiten befaßten sich dabei mit der Klärung der Herkunft der in ihnen enthaltenen Salze (z.B. TORII et al. 1979, 1981). In diesem Zusammenhang sind vereinzelt auch  $^{34}\text{S}$ -Analysen an der Sulfatkomponente von Salzseen durchgeführt worden, die neben der Bestätigung des Meerwasserreliktcharakters vieler solcher küstennahen Seen (NAKAI et al. 1975, 1978) auch den Nachweis unter antarktischen Bedingungen stattfindender bakterieller Sulfatreduktionsprozesse (siehe BURTON & BARKER 1979) erbrachten. Von antarktischen Süßwasserseen (Salzgehalt  $<3 \text{ g/l}$ ) gibt es kaum  $^{34}\text{S}$ -Messungen am gelösten Sulfat, obwohl auch bei diesen Seen die Identifizierung der Sulfatquelle(n) von Interesse ist. Mit zunehmender Entfernung von der Küste wird in den Süßwasserseen  $\text{Cl}^-$ , das in den küstennahen Seen Hauptanion ist, zunehmend durch  $\text{SO}_4^{2-}$  verdrängt.

Das in den Süßwasserseen gelöste Sulfat stammt sicher einerseits aus dem im Schnee/Firn/Eis gespeicherten Sulfat, andererseits laugen die Schmelzwässer und Grundwässer, die die Seen speisen, Sulfat aus dem Boden aus, das hier z.B. durch chemische Verwitterung von Sulfiden gebildet worden oder aber auch als Rückstand sublimierter atmosphärischer Niederschläge hier verblieben ist. Die Identifizierung der Quelle(n) des in den Seen gelösten Sulfats wird dadurch erschwert, daß unter bestimmten Bedingungen eine bakterielle Sulfatreduktion stattfinden kann, was zu einer Abnahme des Sulfatgehalts und zu einer  $^{34}\text{S}$ -Anreicherung im Restsulfat führt (vgl. DEEVEY et al. 1963, BURTON & BARKER 1979, SWEENEY & KAPLAN 1980, JEFFRIES & KROUSE 1984).

### 2.3 Sulfat in kontinentalen Evaporiten (Salzausblühungen)

Beweise für einen in antarktischen Böden und Festgesteinen stattfindenden Lösungstransport sind die an zahlreichen Stellen des Kontinents vorkommenden Salzausblühungen, die häufig aus sulfatischen Mineralen wie Gips, Thenardit, Mirabilit oder Hexahydrat bestehen. Diese sekundären Sulfate sind sicherlich größtenteils Produkte einer chemischen Verwitterung der im Substrat enthaltenen Sulfide. Als weitere Quelle, die aber wahrscheinlich von geringerer Bedeutung ist, kommt das mit tauendem Schnee, Firn oder Eis zunächst in das Gestein eindringende und später durch Evaporation kapillar wieder an die Gesteinsoberfläche transportierte Sulfat der atmosphärischen Niederschläge in Betracht. Daß solche wasserlöslichen Sulfate aus dem Boden in die Seen eingetragen werden können, wird durch die in der Schirmacheroase gemachte Beobachtung gestützt, daß Grundwässer und oberirdische Seezuflüsse oft höhere  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ -Verhältnisse haben als die rezenten Niederschläge (BRÜGGEMANN & WAND, unveröff. Ergebnisse).

## 3. PROBENMATERIAL

Für die Isotopenuntersuchungen wurden insgesamt 30 sulfatführende Proben aus der Antarktis (Dronning-Maud-Land) ausgewählt (Abb. 2) und der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Sulfats daran bestimmt: 2 Niederschlagsmittelproben, 5 Meerwasserproben, 15 Proben sulfatischer Salzausblühungen und 10 Seewasserproben.

Wegen der sehr niedrigen Sulfatgehalte der atmosphärischen Niederschläge wurde im Labor der „Georg-Forster-Station“ eine Konzentrierung durch vorsichtiges Eindampfen vorgenommen.

Die sekundären Minerale der Salzeffloreszenzen wurden röntgendiffraktometrisch bestimmt (WAND et al. 1985b). Die meisten dieser Proben bestanden aus Gips. Einige Proben enthielten Pickeringit  $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ , Hexahydrat  $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Epsomit  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  oder Burkeit  $\text{Na}_6[\text{CO}_3/(\text{SO}_4)_2]$ .

## 4. ANALYTIK

Für die Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung des Schwefels wurde das gelöste Sulfat in salzsaurem Medium durch Zugabe von 5%iger  $\text{BaCl}_2$ -Lösung als  $\text{BaSO}_4$  gefällt, der Niederschlag chloridfrei gewaschen, getrocknet, gegläht und ausgewogen. Die Gipsproben wurden durch Kochen in konzentrierter  $\text{HCl}$  gelöst, der Rückstand (silikatischer Detritus) abfiltriert und das gelöste Sulfat danach als  $\text{BaSO}_4$  ausgefällt. Aus Effloreszenzproben, die leicht wasserlösliche Sulfate enthielten, wurden diese mit bidestilliertem Wasser ausgelaugt und das Sulfat aus der Lösung, wie oben beschrieben, wieder ausgefällt. In Lösung vorhandenes Eisen mußte vorher entfernt werden, indem es mit Ammoniaklösung als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gefällt wurde. Anschließend wurde das  $\text{BaSO}_4$  bei  $1050^\circ\text{C}$  mit Spektalkohlepulver zu  $\text{BaS}$  reduziert, das  $\text{BaS}$  in Wasser gelöst und mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung der Schwefel als  $\text{Ag}_2\text{S}$  ausgefällt. Die Umsetzung von Sulfat zu  $\text{Ag}_2\text{S}$  war in der Regel besser als 80 %.

Zur Herstellung des für die massenspektrometrische Isotopenanalyse erforderlichen  $\text{SO}_2$  wurde das  $\text{Ag}_2\text{S}$  mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  bei  $1100^\circ\text{C}$  oxidiert. Die bei dieser Reaktion entstehenden geringen  $\text{SO}_3$ -Mengen (ca. 5 %), die eine  $^{34}\text{S}$ -Abnahme im  $\text{SO}_2$  um 1 bis 3 ‰ verursachen können, wurden in Gegenwart von Kupferdraht zu  $\text{SO}_2$  reduziert. Der  $\text{SO}_3$ -Gehalt im Meßgas lag nach dieser Prozedur unter 1 ‰, so daß sein Einfluß auf den  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des gebildeten  $\text{SO}_2$  vernachlässigbar ist.

Die isotopische Zusammensetzung des Schwefels wurde massenspektrometrisch am  $\text{SO}_2$  gemessen. Die Messungen wurden in den Isotopenlabors der Bergakademie Freiberg (Prof. J. Pilot) und des Geologischen Dienstes in Prag (Dr. V. Šmejkal) ausgeführt. Die gemessenen Isotopenhäufigkeiten, angegeben als  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte, beziehen sich auf den international gebräuchlichen CDT-Standard (Canyon Diablo Troilite sulphur) und sind wie folgt definiert:

$$\delta^{34}\text{S} (\text{‰}) = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{Probe}} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{Standard}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{Standard}}} \times 1000$$

Die Reproduzierbarkeit der gemessenen  $\delta$ -Werte beträgt  $\pm 0,3 \text{‰}$ .

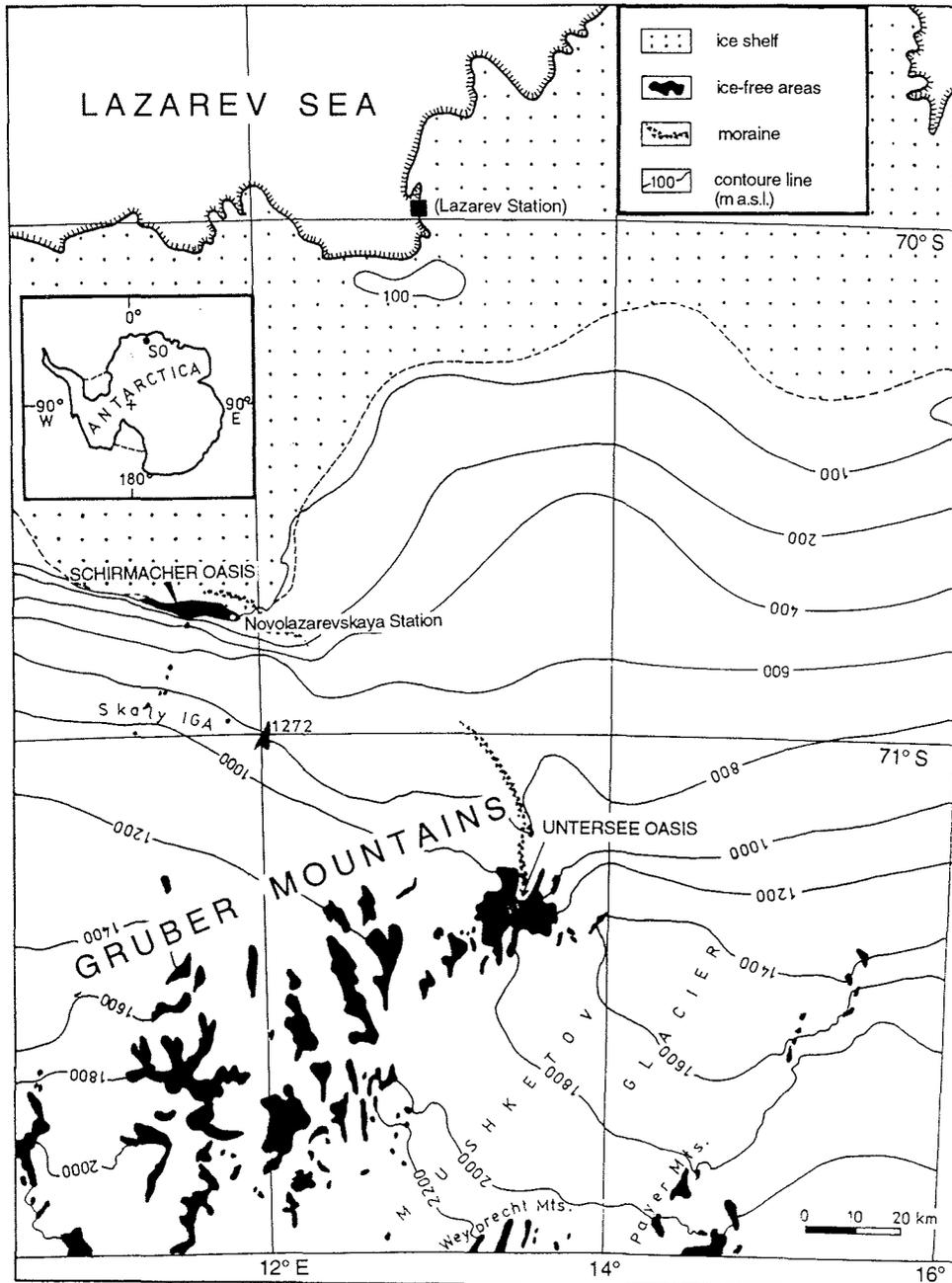


Abb. 2: Übersichtskarte des Untersuchungsgebietes. SO = Schirmacheroase.

Fig. 2: Sketch map of the study area showing locations mentioned in the text. SO = Schirmacher Oasis.

Proben-Nr.	Entnahmedatum	Position	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$
1	28.02.1983	62°S/58°W	+20,6
2	03.03.1983	63°S/50°W	+19,4
3	05.03.1983	69°S/28°W	+20,7
4	06.03.1981	70°S/11°40'E (Tiefe 100 m)	+16,3
5	07.03.1983	74°S/22°W	+20,6

Tab. 2:  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte rezenten Meerwassersulfats des Südpolarmeeres. Die Proben 1, 2, 3 und 5 wurden von der Meeresoberfläche entnommen.

Tab. 2: Sulphur isotope composition of recent oceanic sulphate from the Southern Ocean. Samples No. 1, 2, 3 and 5 were taken from the sea surface.

Herkunft	$\delta^{34}\text{S} (\text{‰})$ CDT			n	Quelle
	Variationsbereich	Mittel			
Atlantik und Pazifik	+9,4 ... +16,3	+13,3		20	CHUKHROV et al. (1978)
Zentraler Nord-Atlantik	+2 ... +15	+11,0			GRAVENHORST (1978)
Territorium der GUS	$\pm 0,0$ ... +21,6	+5,9		53	CHUKHROV et al. (1977)
Nord-Israel	+4,5 ... +14,3	+6,9		16	WAKSHAL & NIELSEN (1982)
Nicht pollutierte Gebiete der Erde	+2,4 ... +20,7	+6,5			RABINOVICH (1969)
Georg-v.-Neumayer-Station, Westantarktis	+7,2 ... +20,7	+16,2		15	NIELSEN (1985)

Tab. 3: Isotopische Zusammensetzung des Sulfatschwefels in atmosphärischen Niederschlägen verschiedener Regionen der Erde.

Tab. 3: Sulphur isotope composition of sulphate in atmospheric precipitation from different regions of the world.

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Ergebnisse der  $\delta^{34}\text{S}$ -Messungen sind in den Tabellen 2, 4, 5 und 6 zusammengestellt und in Abb. 3 graphisch zusammengestellt. Der obere Teil der Abb. 3 zeigt zum Vergleich die Variationsbereiche der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von kristallinen und gelösten Sulfaten aus anderen Regionen der Antarktis, hauptsächlich aus den Dry Valleys des Südvictoria-Landes.

Mit Ausnahme von vier Effloreszenzproben sind alle in vorliegender Arbeit untersuchten Proben gegenüber Meteoritenschwefel mehr oder weniger deutlich an  $^{34}\text{S}$  angereichert. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Sulfaten aus unserem Untersuchungsgebiet im Durchschnitt kleiner sind als die vergleichbarer Proben aus dem Südvictoria-Land. Letztere Region ist durch das Vorherrschen von Salzen mariner Herkunft gekennzeichnet (KEYS & WILLIAMS 1981), was sich auch im relativ hohen  $^{34}\text{S}$ -Gehalt verschiedener Sulfatvorkommen dieses Gebietes dokumentiert.

### 5.1 Meerwassersulfat

Die untersuchten Meerwassersulfat-Proben haben bis auf eine Probe den für ozeanisches Sulfat typischen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von rund +20 ‰. Der  $^{34}\text{S}$ -Gehalt des Meerwassersulfats ist im offenen Ozean weltweit uniform. Größere Abweichungen von diesem Wert treten vor allem in den Randmeeren auf (Abb. 1), wo isotopisch leichteres Sulfat durch Flüsse eingetragen wird. Es scheint auch keine signifikanten Veränderungen des  $^{34}\text{S}$ -Gehalts im Meerwasser in Abhängigkeit von der Wassertiefe zu geben (siehe z.B. CHUKHROV et al. 1978).

Herkunft	Datum	$\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$ (Gew.-Verh.)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
Station Novolazarevskaya (70°46'30"S/ 11°52'E)	Sammelprobe von Durchschnittsproben der Monate Juni, August, September und Oktober 1983	2,08*	+6,75
Unterseeoase (71°21'S/13°25'E)	07.12.1983 frischer Schnee	0,41	+4,65

Tab. 4:  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sulfats rezenter atmosphärischer Niederschläge (Schnee) aus dem zentralen Dronning-Maud-Land, Ostantarktika. \* Gewogenes Mittel.

Tab. 4: Sulphur isotope composition of sulphate from recent atmospheric precipitation, central Dronning Maud Land, East Antarctica. \* weighted average.

Auch die hier untersuchten Meerwasserproben lassen keine Abhängigkeit des  $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes von der geographischen Position der Probenahmestellen erkennen. Eine Meerwasserprobe, die aus 100 m Tiefe unmittelbar an der Schelfeiskante am Kap Ostry entnommen worden war (Tab. 2), hat einen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von +16,3 ‰, ist also deutlich an  $^{34}\text{S}$  verarmt verglichen mit den anderen Meerwasserproben. Möglicherweise ist dies das Ergebnis der Zumischung von isotopisch leichtem Sulfat aus schmelzendem Eis des nahegelegenen Schelfgletschers Novolazarevskaya. Wie ALLISON et al. (1985) zeigten, kommt es in der Umgebung von Eisbergen durch Schmelzvorgänge zu einer physikalischen und chemischen Veränderung des Meerwassers.

### 5.2 Sulfat atmosphärischer Niederschläge

Während es von Sulfaten und anderen Schwefelverbindungen in atmosphärischen Niederschlägen der Nordhemisphäre zahlreiche  $^{34}\text{S}$ -Messungen gibt, sind solche Messungen auf der Südhemisphäre, insbesondere in der Antarktis, sehr selten durchgeführt worden. Nach einer Literaturübersicht von RABINOVICH (1969) schwanken die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Sulfats atmosphärischer Niederschläge in industriell unbelasteten Gebieten der Erde zwischen +2,4 und +20,7 ‰. Die Werte häufen sich dabei um den Mittelwert von +6,5 ‰; größere Abweichungen davon sind selten. Somit ist das Sulfat aus Niederschlägen generell deutlich an  $^{34}\text{S}$  verarmt im Vergleich zu marinem Sulfat. Niederschläge, die über den Ozeanen gesammelt wurden, enthielten in der Regel einen höheren Anteil an Meerwassersprüh, so daß die  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ -Werte solcher Proben folglich größer sind als die aus Niederschlägen über kontinentalem Flachland (siehe Tab. 3).

Das in antarktischen atmosphärischen Niederschlägen enthaltene Sulfat scheint nach den wenigen bisher veröffentlichten Daten ebenfalls generell an  $^{34}\text{S}$  gegenüber Meerwasser verarmt zu sein ( $\delta^{34}\text{S} < +16$  ‰, vgl. NIELSEN 1985 und RAFTER 1965). In der antarktischen Küstenregion dominiert in den Niederschlägen der marine Aerosolanteil und damit Meerwassersprüh-Sulfat, so daß die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte hier erwartungsgemäß nahe dem  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Meerwassersulfats liegen. Nach LÜCKE & NIELSEN (1972) findet bei der Bildung von Meerwassersprüh keine signifikante Schwefelisotopenfraktionierung statt. In küstennahem Firnschnee der Antarktis wurde von NIELSEN (1985) eine enge Korrelation zwischen dem  $^{34}\text{S}$ -Gehalt des Sulfats und dem  $\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis bzw. dem daraus abgeleiteten prozentualen Anteil an Meersalzsulfat gefunden: Proben mit den höchsten Gehalten an Meersalzsulfat bzw. einem  $\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis, das dem des Meerwassers (=7,16) nahekommt, hatten auch den höchsten  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert. Mit zunehmender Entfernung von der antarktischen Küste verringert sich zum Kontinentinnern hin rasch, d.h. bereits innerhalb von ca. 100 km, der Anteil von Meersalzsulfat auf Werte unter 50-30 %, während er im Schnee z.B. von Adelieland in 5 km Entfernung von der Küste noch 98 % des Gesamtsulfats ausmacht (vgl. DELMAS et al. 1982). Aus dem für Schnee vom Südpol angegebenen mittleren

Proben- Nr.	Mineral	Probenherkunft	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$
NLSV-3	Gips*	Schirmacheroase	+1,2
NLSV-9	Gips	„	+1,4
NLSV-19	Gips	„	+4,0
NLSV-24	Gips	„	+2,6
NLSV-38	Gips	„	-4,7
NLSV-43	Gips	„	+7,5
NLSV-99	Gips	„	-4,4
NLSV-2605	Gips	„	+2,7
NLSV-26	Hexahydrat und Burkeit*	„	-2,8
NLSV-31	Hexahydrat und Burkeit	„	+2,6
NLSV-32	Pickeringit	„	+4,7
NLSV-42	Hexahydrat und Epsomit	„	-12,0
W-3	Gips	Unterseeoase	+2,7
W-33	Gips	„	+3,9
W-67.1	Gips	„	+0,4

Tab. 5:  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte sekundärer Sulfate von Salzausblühungen aus dem zentralen Dronning-Maud-Land. \* Proben stammen von der Oberfläche von Geschieben; alle anderen Proben von der Oberfläche des Anstehenden.

Tab. 5: Sulphur isotope composition of secondary sulphates from salt efflorescences sampled in central Dronning Maud Land. \* Minerals sampled from the surface of glacial boulders; the other samples were taken from the solid bedrock.

See*	Datum (mg/l)	$\text{SO}_4^{2-}$ (Gew.-Verh.)	$\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$	$\delta^{34}\text{S} (\text{‰})$
<b>Schirmacheroase</b>				
13	19.01.1984	n.b.	n.b.	+4,65
	05.02.1981	82	0,84	+6,3
62	09.01.1984	2466	0,86	+5,5
Rozovoye (=76)	30.01.1982	206	0,34	+6,3
	25.12.1983	765	0,45	+5,4
<b>Unterseeoase</b>				
<u>Untersee</u>	05.12.1983			
5 m		174	0,22	+5,5
20 m		144	0,25	+5,6
60 m		158	0,28	+5,6
110 m		134	0,35	+5,6
140 m		161	0,29	+6,0 $\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$

Tab. 6:  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Sulfat aus antarktischen Seen, zentrales Dronning-Maud-Land. \*Seen-Name bzw. -Nr. aus WAND et al. 1985a. n.b. = nicht bestimmt.

Tab. 6: Sulphur isotope composition of sulphate from lakes in central Dronning Maud Land. \*Designation of the lakes as given by WAND et al. 1985a. n.b. = not determined.

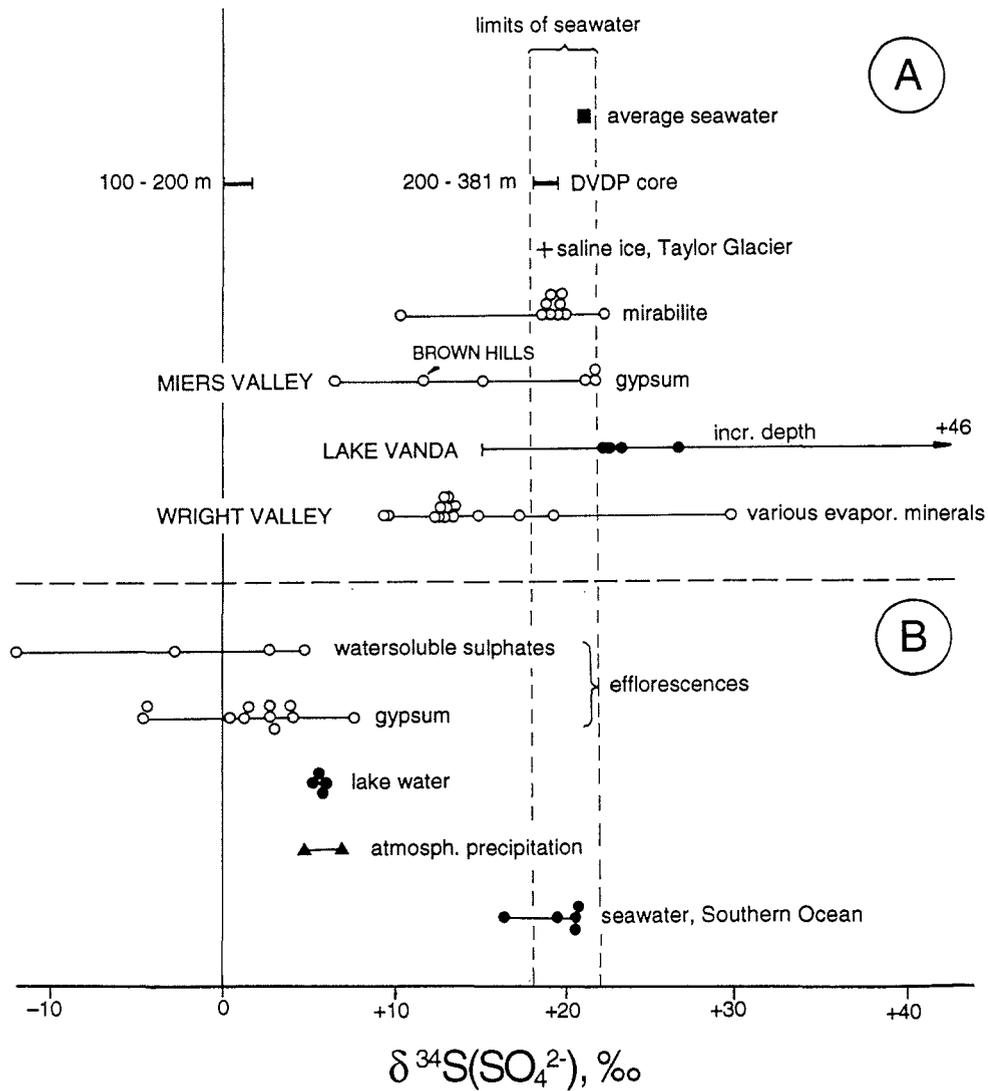


Abb. 3: Schwefelisotopen-Variationen gelöster und kristalliner Sulfate verschiedener Regionen Antarktikas. Diagrammteil A: Werte aus der Literatur (BOWSER et al. 1970, FAURE & FELDER 1981, LYON 1978, NAKAI et al. 1975, 1978, REES et al. 1978, TOMIYAMA & KITANO 1985) Diagrammteil B: eigene Messungen.

Fig. 3: Sulphur isotope variations of dissolved and crystalline sulphates from different Antarctic regions. Top (A): data from literature (BOWSER et al. 1970, FAURE & FELDER 1981, LYON 1978, NAKAI et al. 1975, 1978, REES et al. 1978, TOMIYAMA & KITANO 1985). Bottom (B): own measurements.

Gewichtsverhältnis von 0,60 (in nichtvulkanischen Perioden) läßt sich der Anteil an Meersalzsulfat zu ca. 8 % berechnen. Der Anteil an Meersalzsulfat im Niederschlag (A) wird unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß bei der Bildung von Meerwassersprüh keine chemische Fraktionierung stattfindet und das Cl ausschließlich mariner Herkunft ist, gemäß folgender Beziehung berechnet (MIZUTANI & RAFTER 1969):

$$A (\%) = \frac{[\text{Cl}]}{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot R} \times 100,$$

wobei  $[\text{Cl}]$  und  $[\text{SO}_4^{2-}]$  die gemessenen  $\text{Cl}^-$ - bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalte des Niederschlags sind und  $R$  das  $\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$ -Gewichtsverhältnis des Meerwassers ( $= 7,16$ ). Für die beiden in dieser Arbeit untersuchten Niederschlagsproben (Tab. 4) wurde nach der oben genannten Beziehung der Meersalzsulfatanteil  $A$  zu 29 bzw. 6 % berechnet. Die an diesen Proben ermittelten  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der Sulfatkomponente von +6,8 bzw. +4,6 ‰ sind mit den zugehörigen  $\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnissen vereinbar und fügen sich gut in das von NIELSEN (1985) publizierte Diagramm ein (siehe Abb. 4). Dieses Diagramm kann genutzt werden, um den  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des überschüssigen Sulfats, das wahrscheinlich überwiegend marin-biogener Herkunft ist, extrapolativ zu ermitteln. Er ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Ordinate (d.h. bei 0 % Meersalzsulfatanteil). Wir haben unter Einbeziehung unserer Werte in das relativ stark durch Meersalzsulfat beeinflusste Datenkollektiv von NIELSEN (1985) die Ausgleichsgerade berechnet und daraus den  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Überschusssulfats zu +4,1 ‰ ermittelt. Dieser Wert liegt nahe dem von CASTLEMAN et al. (1974) für das Background-Sulfat der stratosphärischen Aerosolschicht (das nach diesen Autoren wahrscheinlich biogener Herkunft ist) in Zeiten relativer vulkanischer Ruhe ermittelten  $\delta$ -Wert von  $+2,6 \pm 0,3$  ‰. Er ist aber deutlich niedriger als der an Sulfat der Submikrometerfraktion von Aerosolpartikeln (sekundäres Aerosol) über dem Südpazifik gemessene  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von  $+15,6 \pm 3,1$  ‰ (CALHOUN et al. 1990). Um den  $\delta$ -Wert des Überschusssulfats statistisch abzusichern, sind weitere Messungen des  $^{34}\text{S}$ -Gehalts im Sulfat antarktischen Schnees küstenferner Gebiete erforderlich. Für ein solches Vorhaben wäre z.B. eine Probensammlung im Gebiet der Schirmacheroase geeignet, da hier das  $\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis der Niederschläge stärker variiert (zwischen 0,2 und 6,2 nach 3-jährigen Meßreihen; BRÜGGEMANN & WAND, unveröff. Ergebnisse) und somit der Meersalzsulfatanteil zwischen 3 und 90 % schwankt.

Da in der Untersuchungsregion (zentrales Dronning-Maud-Land) Gebirgszüge existieren, ist eine „Kontamination“ der Niederschläge durch terrestrisches Aerosolsulfat prinzipiell möglich. Ein solcher Einfluß dürfte aber vernachlässigbar gering sein, da im Untersuchungsgebiet marine Evaporitablagerungen völlig fehlen und die hier austreichenden Gesteine praktisch sulfatfreie Metamorphite sind.

### 5.3 Sulfat in Salzeffloreszenzen

Unter den kalt-ariden Klimaverhältnissen Antarktikas kommt es vielerorts zur Bildung von Salzausblühungen bzw. -krusten, wie sie vor allem aus den heißen Trockenwüsten der Erde bekannt sind. Die Untersuchungen von

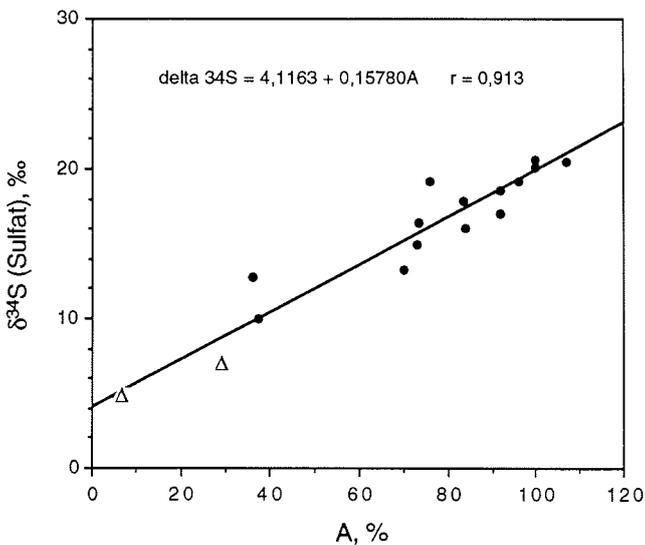


Abb. 4: Beziehung zwischen dem  $^{34}\text{S}$ -Gehalt des Sulfats atmosphärischer Niederschläge der Antarktis und dem prozentualen Anteil (A) an Meerwassersprüh-Sulfat. Punkte = Daten aus NIELSEN (1985).

Fig. 4: Relationship between  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulphate in Antarctic atmospheric precipitation and % sea spray (A). Dots = data from NIELSEN (1985).

KEYS & WILLIAMS (1981) in der antarktischen McMurdo-Oase zeigten, daß für die dort vorkommenden sekundären kristallinen Salze keine einheitliche Quelle existiert, sondern in verschiedenen Gebieten unterschiedliche Quellen in Betracht kommen. Obwohl Salze mariner Herkunft in diesem relativ küstennahen Untersuchungsgebiet regional und quantitativ am bedeutendsten sind, kann die chemische Verwitterung als Lieferant von z.B.  $Mg^{2+}$ -,  $Ca^{2+}$ - und  $CO_3^{2-}$ -Ionen eine große Rolle spielen. Andere Quellen wie biologische Aktivität und vulkanische/hydrothermale Prozesse haben nur lokale Bedeutung.

Zur Identifizierung der Herkunft/Genese kristalliner und gelöster Sulfate in der McMurdo-Oase im SüdviCTORIA-Land wurden unter anderem  $^{34}S$ - und  $^{18}O$ -Analysen herangezogen (BOWSER et al. 1970, NAKAI et al. 1975, 1978, NISHIYAMA & NAKAI 1975, LYON 1978, TOMIYAMA & KITANO 1985). Sie bestätigten die weite Verbreitung von Sulfaten mariner Herkunft in den oberen Bodenzonen dieser Region (Abb.3, oberer Teil). Der größte Teil der analysierten Sulfatproben enthielt isotopisch schweres Sulfat mit  $\delta^{34}S$ -Werten nahe dem des rezenten Meerwassersulfats. Gelegentlich stärkere Abweichungen werden mit biologischen Vorgängen (bakterielle Sulfatreduktion) oder einer Sulfatzufuhr aus anderen Reservoiren (Gletschereis, Schnee) erklärt (TOMIYAMA & KITANO 1985).

Die  $\delta^{34}S$ -Werte sulfatischer Salzkrusten, überwiegend Gipskrusten, aus der Schirmacher- und der Unterseeoase zeigen nach den bisher von uns untersuchten Proben einen relativ großen Streubereich von fast 20‰ mit Extremwerten von -12 und +7,5‰ (Tab. 5, Abb. 3). Vier Sulfatproben sind gegenüber Meteoritenschwefel an  $^{34}S$  verarmt, alle anderen sind isotopisch schwerer als dieser. Im Gegensatz zur McMurdo-Region scheint in unserem Untersuchungsgebiet isotopisch schwerer sekundärer Sulfatschwefel nicht vorzukommen, was durch die größere Entfernung von der Küste und die damit geringere Beeinflussung durch Meersalz plausibel ist. Eine direkte Beteiligung von Meerwasser an der Bildung sulfatischer Ablagerungen, wie sie im Lake-Vanda-Becken (ehemaliger Fjord) nachweisbar ist, trifft für die Schirmacheroase nicht zu. Obwohl für die von uns untersuchten sekundären Sulfate Meerwassersprüh als dominierende Sulfatquelle nicht in Frage kommt, kann allein mit Hilfe der  $^{34}S$ -Analysen das Sulfat atmosphärischer Niederschläge als Quelle nicht völlig ausgeschlossen werden, da dieses im durchschnittlichen Niederschlag der Schirmacheroase einen ähnlich niedrigen  $\delta^{34}S$ -Wert aufweist wie die sekundären Sulfate.

Bezüglich der Herkunft der Salze ist neben der marinen Quelle die chemische Verwitterung als weitere wichtige Quelle häufig in der Literatur diskutiert worden (siehe CAMPBELL & CLARIDGE 1987). Bei der chemischen Verwitterung (Oxydation) von Sulfiden wie Pyrit, Chalkopyrit und Pyrrhotin, die in verschiedenen Gesteinen akzessorisch vorkommen, werden Sulfate gebildet (z.B. VENNUM 1980). Die dabei auftretende S-Isotopenfraktionierung ist vernachlässigbar gering (MAASS et al. 1983, TORAN & HARRIS 1989), so daß die sekundär gebildeten Sulfate den  $\delta^{34}S$ -Wert der primären Sulfide widerspiegeln (siehe z.B. FIELD 1966, FIELD & LOMBARDI 1972, FAURE & FELDER 1981, BIRD et al. 1989).

Im Durchschnitt sind die hier untersuchten sekundären Sulfatminerale der Schirmacheroase isotopisch signifikant leichter (Mittelwert = +0,4‰; ohne Berücksichtigung der auf Geschieben entnommenen Proben) als der Mittelwert für das atmosphärische Sulfat aus Niederschlägen dieses Gebietes (+6,8‰). Dies stützt die Annahme, daß zumindest ein Teil des Sulfats in den Salzeffloreszenzen wahrscheinlich der chemischen Verwitterung von Sulfiden entstammt, die im Substrat (Metamorphite) enthalten sind. Metamorphite weisen generell, bedingt durch ihre Para- oder Orthonatur sowie die im Metamorphoseprozeß möglichen Isotopenfraktionierungen, eine relativ große Streubreite der  $\delta^{34}S$ -Werte auf (ca. 30‰, siehe ZHENG 1990), wobei sowohl positive als auch negative  $\delta$ -Werte auftreten können. Leider liegen keine  $\delta^{34}S$ -Bestimmungen des Sulfidschwefels aus dem Substrat der analysierten Salzkrusten vor.

Die drei Gipsproben aus den Gruberbergen (Unterseeoase), die als Substrat Magmatite (anorthositische bis noritische Gesteine) haben, unterscheiden sich im  $\delta^{34}S$ -Wert (Mittelwert = +2,3‰) nicht wesentlich von den Gipsproben auf dem Anstehenden in der Schirmacheroase.

Aus den bis jetzt vorliegenden  $\delta^{34}S$ -Werten sekundärer Sulfate des Untersuchungsgebietes (zentrales Dronning-Maud-Land) kann geschlußfolgert werden, daß dieses kristalline Sulfat offenbar zwei verschiedene Quellen hat: atmosphärisches Sulfat der Niederschläge und Sulfat, das durch chemische Verwitterung primärer Sulfide des Substrats gebildet wird. Der relative Anteil beider Quellen ist bisher noch nicht abschätzbar.

#### 5.4 Seewassersulfat

Bei den untersuchten Seen handelt es sich fast ausschließlich um Süßwasserseen (Salzgehalt  $<3$  g/l). Nur der See Nr. 62 wird – bedingt durch intensive Eindunstung während des Sommers – im Endstadium zum Salzsee bzw. zur Salzpflanze. Das gelöste Sulfat dieser Seen hat einen auffallend einheitlichen  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert (Tab. 6). Der Mittelwert für die drei untersuchten Seen der Schirmacheroase beträgt  $+5,6$  ‰, der für den Untersee im Wohlthatmassiv  $+5,7$  ‰. Das  $\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$ -Verhältnis der betreffenden Seen ist generell kleiner als Eins, wobei der Untersee mit  $0,28$  den niedrigsten Wert besitzt. Diese im Vergleich zum durchschnittlichen Niederschlag der Untersuchungsregion in den Seewässern zu beobachtende Anreicherung von  $\text{SO}_4^{2-}$  gegenüber  $\text{Cl}$  könnte sowohl auf den Eintrag sekundärer Sulfate aus der Bodenzone als auch auf die unterschiedliche Beweglichkeit von  $\text{Cl}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen unter kalt-ariden Klimabedingungen (vgl. WILSON 1981) zurückgeführt werden. Im Abschnitt 2.2 wurde bereits darauf hingewiesen, daß auch in antarktischen Seen eine bakterielle Sulfatreduktion im Sediment und im Bodenwasser stattfinden kann. Obwohl hier die Reduktionsraten vergleichsweise sehr niedrig sind (FRANZMANN et al. 1988), ist in einem solchen Fall vor allem in flachen, gering mineralisierten Seen mit üppiger Bodenvegetation, wo sich innerhalb der Sedimentschicht anaerobe Bedingungen (mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung) einstellen können (vgl. PANKOW et al. 1987), mit einer Abnahme der Sulfatkonzentration und, damit einhergehend, einer Erhöhung des  $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes des gelösten Restsulfats zu rechnen. Dies muß bei der Beantwortung der Frage nach der/den Quelle(n) des Seewassersulfats berücksichtigt werden.

#### 6. AUSBLICK AUF KÜNFTIGE ARBEITEN

$^{34}\text{S}$ -Messungen an natürlichen antarktischen Sulfatvorkommen sind ein wichtiges Hilfsmittel bei der weiteren Erforschung des vom Menschen bislang weitestgehend unbeeinflussten Schwefelkreislaufs in hohen südlichen Breiten. Der dazu vorliegende Datenfundus ist noch recht spärlich; Detailstudien fehlen. Aus vorliegender Arbeit ergeben sich eine Reihe von Hinweisen und Ansatzpunkten für künftige Arbeiten:

- Unsicher sind die bisherigen Angaben zur isotopischen Zusammensetzung des Schwefels im Überschusulfat antarktischer Aerosole bzw. Niederschläge. Deshalb sollten vertiefende Untersuchungen über die  $^{34}\text{S}$ -Variationen des Sulfats aus küstenferner (im Kontinentinnern) entnommenen Aerosol- bzw. Schneeproben durchgeführt werden.
- Bakterielle Sulfatreduktionsprozesse in antarktischen Süßwasserseen können zu Veränderungen im Gehalt und der isotopischen Zusammensetzung des verbliebenen Restsulfats führen, was in einem solchen Fall die Identifikation der Quelle(n) des Sulfatschwefels erschwert. Aufschluß über die Größenordnung solcher Prozesse kann durch (möglichst) ganzjährige Untersuchungen des Schwefelzyklus solcher Seen, unter Einbeziehung von  $^{34}\text{S}$ -Messungen, erhalten werden.
- Zur besseren Identifizierung der Sulfatschwefel-Quelle(n) in kontinentalen antarktischen Evaporaten (Salzausblühungen) sind neben den  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$  Bestimmungen zusätzlich  $^{34}\text{S}$ -Analysen des im Substrat der sekundären Sulfatbildungen enthaltenen sulfidischen Schwefels nützlich. Als weiteres Kriterium zur Quellediagnose können Strontium-Isotopenmessungen ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) am sekundären Sulfat herangezogen werden (vgl. FAURE & FELDER 1981).
- Bei der Quellediagnose antarktischer Sulfatvorkommen kann die Aussagesicherheit durch die Kopplung der  $^{34}\text{S}$ -Analysen mit  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Analysen am Sulfatsauerstoff erhöht werden (vgl. KEYS & WILLIAMS 1981, RAFTER & MIZUTANI 1967).

#### 7. DANKSAGUNG

Den Herren Prof. Dr. J. Pilot und Dr. V. Šmejkal gilt unser herzlicher Dank für die Durchführung der massenspektrometrischen Messungen. Dr. H. Kämpf und Dr. W. Stackebrandt stellten uns freundlicherweise drei Gipsproben aus der Unterseeoase/Gruberberge zur Verfügung. Für die kritische Durchsicht des Manuskripts danken wir Herrn Dr. H.-W. Hubberten.