

Extremsituationen des Porenwasserchemismus in Sandwattsediment

Vom Fachbereich Biologie
der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
angenommene Dissertation

Bärbel Oelschläger
geb. am 25.11.1965
in Stuttgart

Erstreferent: Prof. Dr. Th. Höpner
Korreferent: Prof. Dr. H.-J. Brumsack
Tag der Disputation: 18.12.2000

Danksagung

Bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Th. Höpner möchte ich mich bedanken, daß er mir die Anfertigung der Dissertation ermöglichte und stets Gesprächsbereit war.

Prof. Dr. H.-J. Brumsack danke ich für die Übernahme des Korreferates und wertvolle Anregungen für die Überarbeitung des Manuskripts.

Mein Dank gilt auch Dr. I. Langner für seine gute Zusammenarbeit während des Projektes, die MDS-Auswertung von Tiefenprofilen und viele Anstöße für verständlichere Formulierungen.

Der Besatzung der Terramare I und allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern in Freiland und Labor möchte ich meinen Dank für das nette Arbeitsklima aussprechen.

Schließlich sei Dr. M. E. Böttcher für anregende Diskussionen und die Erweiterung meines Horizonts in Richtung stabile Isotope gedankt.

1. <i>Einleitung</i>	1
1.1 Was sagt uns die Konzentration von Remineralisierungsprodukten im Porenwasser	2
1.2 Extremsituationen und Eutrophierung	2
1.3 Beziehung der analysierten Substanzen zu den Remineralisierungsprozessen	3
1.4 Besonderheiten sandiger intertidaler Sedimente	4
1.5 Einbindung der Arbeit in die ÖSF und Aufgabenstellung	5
2. <i>Methoden</i>	7
2.1 Untersuchungsgebiet und Standortbeschreibung	8
2.2 Umlagerung des Sediments	8
2.3 Probenahme	9
2.3.1 Porenwasser	9
2.3.2 Sediment	9
2.4 Chemische Analytik	10
2.4.1 Porenwasser	10
2.4.2 Sediment	10
2.5 Messung der Gasemissionen	10
2.6 Experimente	11
2.6.1 Abdeckung des Sediments mit einer Kunststoffplane	11
2.6.2 Einbringen von Makroalgen in das Sediment	11
2.6.3 Einbringen unterschiedlicher Mengen von Stärke	12
2.6.4 Künstliche Salinitätsschichtung im Porenwasser zur Untersuchung von Porenwasseraustauschprozessen	13
2.6.5 Entwicklung der Sulfidkonzentrationen im Porenwasser nach Ausschluß von <i>Arenicola marina</i>	13
2.7 Statistik	13
2.7.1 Box and Whisker Plot	13
2.7.2 Kanonische Korrespondenzanalyse	14
2.7.3 Multidimensionale Skalierung (MDS)	15
2.8 Berechnungen	15
2.8.1 C/N Verhältnisse	15
2.8.2 Verbleib des experimentell eingebrachten TOC	16
2.9 Zählung von Makrobenthosorganismen	16
3. <i>Ergebnisse</i>	17
3.1 Sediment	17
3.1.1 Wassergehalt im Sediment	17
3.1.2 Umlagerungstiefe des Sediments	17
3.1.3 TOC im Sediment	18
3.2 Stoffkonzentrationen im PW von Sandwatt mit oxidierter Sedimentoberfläche (Referenzsituation)	22
3.2.1 Saisonale Konzentrationsänderungen	22
3.2.2 Inhomogenität	28
3.2.3 "Fingerprint" von aus derselben Probe bestimmten Parametern	28
3.2.4 Veränderung der PWTP an exakt beprobten Punkten	31
3.3 natürliche Störungen	34
3.3.1 schwarze Flecken	34
3.3.2 schwarze Flächen	38

3.4 experimentelle Störungen	48
3.4.1 Abdeckung des Sediments mit einer Kunststoffplane	48
3.4.2 organ. Belastung des Sediments mit Makroalgen	55
3.4.3 organ. Belastung des Sediments mit unterschiedlichen Mengen von Stärke	58
3.5 Versuche zum Porenwasseraustausch	69
3.5.1 Künstliche Salinitätsschichtung im Porenwasser	69
3.5.2 Entwicklung der Sulfidkonzentrationstiefenprofile im Porenwasser nach Ausschluß von <i>Arenicola marina</i>	73
4. Diskussion	75
4.1 Vergleich der Stoffkonzentrationen im PW mit Literaturdaten	75
4.2 Saisonale Veränderungen	77
4.2.1 Wechselwirkungen der gelösten Stoffe Ammonium, Phosphat und Sulfid mit der Festphase	77
4.2.2 Folgerungen für die Remineralisierungsprozesse im Jahresverlauf	78
4.2.3 Besonderheiten im Eiswinterjahr 1996	78
4.3 Einfluß von PW-Austauschprozessen und OM auf die PWTP	79
4.3.1 Beziehung TOC-TP zu PWTP	79
4.3.2 Fließgleichgewicht aus Remineralisierung und PW-Transport	80
4.3.3 Extreme Belastung mit OM und gasblasengetriebener PW-Transport ..	80
4.4 Beziehung der Makrofauna zu Stoffkonzentrationen im PW	81
4.4.1 Profilformen bei Abwesenheit von <i>Arenicola marina</i>	82
4.4.2 Einfluß röhrenbewohnender Polychaeten auf die PWTP	83
4.4.3 Makrofauna und Regeneration von Extremsituationen	83
4.5 Vergleich von natürlichen und experimentell hervorgerufenen Extremsituationen	84
4.5.1 Konzentrationsanstieg der Mineralisierungsprodukte und Regeneration	84
4.5.2 Profilformen	84
4.5.3 Schwefelkreislauf	85
4.6 Bewertung von Belastungssituationen	86
4.6.1 Ursachen und Entwicklung von Extremsituationen	87
4.6.2 Belastungsgrenzen	89
4.6.3 Ökologische Betrachtungen	90
5. Anhang	92
Korngrößen	92
Konzentrationen im Pfützenwasser von Ref. Flächen	93
Ref. Profile 1996	94
Tabelle biologische Beobachtungen bei der Probenahme auf schwarzen Flächen ...	98
TP aus schwarzen Flächen (Standorte 2a, 3 und 4)	99
Berechnete Werte Sulfid + Sulfat der TP von Standort 1	102
PWTP Sulfid, Sulfat, Ammonium, Phosphat Makroalgenversuch (Transsekte)	103
C/N-Verhältnisse gemittelter TP Makroalgenversuch	115
N/P-Verhältnisse gemittelter TP Makroalgenversuch	116
6. Literatur	117
7. Abkürzungen	124

Zusammenfassung

Die Remineralisierung von organischem Material (OM) im Sediment einer Sandplate im Wattenmeer wurde anhand von Porenwasserinhaltsstoffen untersucht. Mit Jahresgängen der Konzentrationen von Sulfid, Sulfat, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat und DOC wurde die Referenzsituation auf natürlichen Freilandflächen beschrieben. Dort erfolgte die Remineralisierung überwiegend auf oxischen und suboxischen Abbauwegen. Im Sommer jedoch trat ein Anstieg der Sulfidkonzentrationen im Porenwasser auf. Es gab Hinweise auf eine Pufferung des Anstiegs durch die Reduktion von Eisenphosphatverbindungen. Im Winter fand meist eine Regeneration des Puffers statt. Während des Eiswinters 1995/96 war zeitweise der Porenwasseraustausch behindert. Die daraus resultierenden höheren Sulfidkonzentrationen im Porenwasser verhinderten eine Reoxidation der reduzierten Eisenverbindungen. In der Folge wurde der Puffer bis zum Sommer 1996 nicht regeneriert.

Die Auswirkungen experimenteller Störungen unterschiedlicher Art und Intensität wurden im Freiland betrachtet. Bei zusätzlicher Belastung des Sediments mit leicht abbaubarem Material stieg im Porenwasser, nach einer Zunahme von DOC, die Konzentration von Sulfid an, die von Sulfat nahm ab. Die veränderten Konzentrationen der gelösten Stoffe erstreckten sich vertikal zwischen der mit OM angereicherten Schicht (2 cm dick, in 15 cm Tiefe) und 1 cm Sedimenttiefe. Horizontal benachbarte Bereiche (10 cm Abstand) blieben unbeeinflusst. Völliger Verbrauch des Sulfats im Porenwasser einzelner Tiefenstufen wurde ab einer einmaligen Belastung von 900 g C m^{-2} erreicht. Aus der zeitlichen Veränderung der TOC-Profile bei Belastungen mit $400\text{-}1300 \text{ g C m}^{-2}$ ließ sich eine Abbaukapazität von ca. 300 g C m^{-2} pro Monat entnehmen. Diese Menge entspricht der Hälfte des geschätzten Jahreseintrags an OM auf Wattflächen.

Nach einer Belastung des Sediments mit Makroalgen stiegen die Konzentrationen von Phosphat, Ammonium und Sulfid im Porenwasser in dieser zeitlichen Reihenfolge an. Die Maximalkonzentrationen von Ammonium und Sulfid blieben 2 Monate lang erhalten. Die Phosphatkonzentrationen stiegen stärker an als es nach dem Phosphatgehalt des eingebrachten Materials zu erwarten gewesen wäre und fielen nach wenigen Tagen wieder ab. Das Erreichen der Maximalkonzentration bei Phosphat fiel zeitlich mit dem Beginn des Anstiegs bei Sulfid zusammen. Der kurzfristige Anstieg der Phosphatkonzentrationen lässt sich so auf eine Reduktion der Eisenverbindungen im Sediment durch Sulfid zurückführen. Das Phosphat wurde kurzfristig aus Eisenphosphorverbindungen im Sediment und nicht nur aus dem Algenmaterial freigesetzt. Der Anstieg der Sulfidkonzentrationen wurde verzögert. Erst nach einer Stabilisierung der Redoxbedingungen im Sediment gab eine Berechnung der C/N/P-Verhältnisse der gelösten Remineralisierungsprodukte grob das C/N/P-Verhältnis des eingebrachten Algenmaterials wieder.

Die Bestimmung aller gelösten Stoffe aus ein und derselben Probe ermöglichte eine zusätzliche Plausibilitätskontrolle für die jeweils gemessenen Konzentrationen. Dadurch konnte bestätigt werden, daß die zum Teil erheblichen Konzentrationsunterschiede räumlich eng benachbarter Profile ihre Ursache in der kleinräumigen Inhomogenität des Sediments hatten. Der Gehalt des überwiegend refraktären Gesamtkohlenstoffs im natürlichen Sediment konnte nicht zur Konzentration der Porenwasserinhaltsstoffe in Bezug gesetzt werden. Wechselwirkungen konnten jedoch bei experimenteller Belastung mit OM beobachtet werden. Die kleinräumige Inhomogenität im natürlichen Sediment wurde daher auf die inhomogene Verteilung des labilen OM im Sediment zurückgeführt.

Die Form der Porenwasserkonzentrationstiefenprofile sowie die unterschiedliche Beeinflussung horizontal und vertikal benachbarter Sedimentbereiche durch eine Belastung mit OM warf die Frage nach nichtdiffusiven Transportprozessen von Porenwasserinhaltsstoffen auf. Ein Freilandversuch zur Untersuchung vertikaler Porenwasserbewegungen mit einer künstlichen Salinitätsschichtung im Porenwasser ergab eine Verlagerung der Schichtung um ca. 10 cm nach oben innerhalb von 24 h. Laborversuche mit Großkernen zeigten, daß sich derselbe Effekt nur bei Anwesenheit von *Arenicola marina* einstellte. Auch bei anderen Untersuchungen ergaben sich Hinweise auf einen Einfluß verschiedener Makrozoobenthosorganismen auf die Porenwasserkonzentrationstiefenprofile. Speziell *A. marina* jedoch beeinflusst Stoffumsätze sowie den Stoffaustausch zwischen Sediment und Oberflächenwasser durch den Eintrag von Oberflächenwasser in seiner Siedlungstiefe und den Vertikaltransport von Porenwasser. Dieser Organismus ist für die charakteristischen Porenwasserkonzentrationstiefenprofile und die niedrigen Konzentrationen von Remineralisierungsprodukten im PW des untersuchten Sandwattsediments verantwortlich.

Als seltenes Ereignis konnten 1996 die auf einer Fläche von mehreren Quadratkilometern aufgetretenen schwarzen Sedimentoberflächen untersucht werden. Für den Abbau von OM charakteristische Veränderungen der Konzentrationen von Remineralisierungsprodukten im Porenwasser reichten bis zu einer Sedimenttiefe von 25 cm. Eine Berechnung der C/N Verhältnisse des abgebauten OM ergab Werte bis zu 120. Der Zusammenbruch einer *Coscinodiscus concinnus* Blüte hatte in großen Mengen Lipide in die Wassersäule freigesetzt. Die betroffene Sedimentschicht (bis zur Siedlungstiefe von *Arenicola marina*) und die hohen C/N Verhältnisse machten den Eintrag der Lipide mit dem Atemwasser von *Arenicola marina* wahrscheinlich. Einen Monat nach Beginn des Ereignisses hatten sich die C/N Verhältnisse normalisiert, die Konzentrationen der Porenwasserinhaltsstoffe jedoch nicht an allen beprobten Stellen. Letzteres wurde auf eine lokal anhaltende Störung der zoobenthosabhängigen Porenwasseraustauschprozesse zurückgeführt.

Für eine Bewertung natürlicher Belastungssituationen wurden auf der Basis der untersuchten Stoffe Indikatoren für Belastungsstufen mit OM erarbeitet. Daneben bilden Profilform und Schwefelkreislauf wichtige Kriterien für das Verständnis von Extremsituationen. Weist die Profilform ein Maximum auf, wird labiles OM mit relativ hoher Geschwindigkeit remineralisiert, es liegt eine junge Situation vor. Hohe Sulfidverluste (Fehlbetrag an S gegenüber dem Oberflächenwasser nach Addition von Sulfat- und Sulfidkonzentration) weisen dagegen auf relativ alte Situationen mit komplexem Schwefelkreislauf hin.

1. Einleitung

Das Wattenmeer ist durch die Gezeiten geprägt. Flut- und Ebbstömungen können Material erodieren, transportieren und ablagern. Eine beträchtliche Menge organischen Materials (OM) aus der Nordsee akkumuliert über einen tidalen Mechanismus im Watt (z.B. Cadée 1980). So gibt es drei wichtige Quellen für OM im Watt, nämlich autochthones Mikrophyto-benthos, autochthones Phytoplankton und allochthones OM. Cadée (1980) gibt für die autochthone Primärproduktion $100 - 200 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, für den allochthonen Import $240 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ an. Postma (1988) erstellt ein mögliches Kohlenstoffbudget für eine Wattfläche mit einem Eintrag von $615 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. In beiden Fällen handelt es sich um Daten aus dem niederländischen Wattenmeer. Eine genaue Bilanzierung der Primärproduktion wird durch die wechselnden Wasserstands- und damit auch Lichtverhältnisse erschwert, der allochthone Eintrag wurde aus dem Export von Phosphat aus dem Watt in die Nordsee berechnet. Die genannten Daten können daher nur als grobe Anhaltspunkte für die Belastung des Niedersächsischen Wattenmeeres dienen. Die von Nixon (1995) aufgestellte Eutrophierungs-klassifikation unterscheidet vier Klassen des jährlichen Biomasseeintrags:

oligotroph	$< 100 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$
mesotroph	$100 - 300 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$
eutroph	$301 - 500 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$
hypertroph	$> 500 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$

Nach dieser Klassifikation wäre das Watt zumindest als eutroph zu bezeichnen. Das Material autochthonen und allochthonen Ursprungs wird im Sediment abgebaut, dient (z.T. über Mikroorganismen) als Nahrung für Benthosorganismen. Im Watt findet sich 2-10 mal soviel benthische Makrofaunabiomasse wie in der zentralen Nordsee (z.B. Reise 1985, Beukema & Cadée 1986). Eine Zunahme der Biomasse einer benthischen Gemeinschaft ist nach dem Pearson-Rosenberg Modell (Pearson & Rosenberg 1978) die Folge einer moderaten Anreicherung mit OM. Eine starke Belastung mit OM hat zunächst eine starke Zunahme der Biomasse und eine veränderte Artenzusammensetzung zugunsten opportunistischer Arten zur Folge. Ein Übermaß an OM führt zu Sauerstoffmangel und zu azoischen Sedimenten.

Durch die Gezeiten wird das Wasser in den Watten ständig durchmischt, eine stabile Schichtung, die großflächig schnell zu Sauerstoffmangel führen würde, kann sich daher nicht ausbilden. Es ist deshalb davon auszugehen, daß im Watt höhere Biomasseeinträge zur großflächigen Ausbildung azoischer Sedimente notwendig sind als in zumindest zeitweise stagnierenden Gewässern.

In den letzten Jahren wurde eine Zunahme von Stellen mit anoxischer Sedimentoberfläche (schwarze Flecken) in sandigen Bereichen des Watts beobachtet. Die Ausdehnung dieser Extremsituationen betrug zwischen wenigen Quadratzentimetern und Quadratmetern, ihr Anteil an der Gesamtfläche war gering (Höpner & Michaelis 1994). Die schwarzen Flecken wurden als Signal zunehmender Eutrophierung gewertet. Vor diesem Hintergrund stellten sich folgende Fragen:

Wie hoch ist die tatsächliche Belastung des Wattsediments mit OM?
 Wie hoch ist die Abbaukapazität für OM im Sediment?
 Finden sich Grenzen der Belastbarkeit?

1.1 Was sagt uns die Konzentration von Remineralisierungsprodukten im Porenwasser?

Die Beantwortung der Fragen zur Belastung des Wattsediments mit OM ist nicht durch direkte Messungen möglich. Ein grundlegendes Verständnis der Remineralisierung unter den speziellen Bedingungen im Sandwattsediment kann jedoch Hinweise zur Beantwortung der Fragen liefern. Die Remineralisierung von OM im Sediment führt zur Freisetzung von Remineralisierungsprodukten in das Porenwasser. Die Konzentration dieser Remineralisierungsprodukte im Porenwasser kann als Indikator für die Belastungssituation des Sediments benutzt werden.

Ohne quantitative Kenntnis der Austauschprozesse lassen sich aus den Stoffkonzentrationen im Porenwasser natürlicher Sedimente keine quantitativen Aussagen über die Remineralisierungsprozesse machen. Dagegen sind qualitative Aussagen zur Auslastung von Abbauebenen (z.B. Sulfatreduktion) und zum Teil Schlußfolgerungen über die Art des abgebauten Materials (aus den C/N-Verhältnissen) möglich. Mit Belastungsexperimenten lassen sich Hinweise auf die Remineralisierungskapazität des untersuchten Sediments gewinnen.

Stoffkonzentrationen im Porenwasser sind ein wichtiger Umweltfaktor für Endobenthosorganismen. Ammonium und Sulfid können toxisch wirken, wobei die Toleranz der verschiedenen Spezies unterschiedlich ist. Die Höhe dieser Konzentrationen sollte also einen Einfluß auf die Artenzusammensetzung haben. Bei hohen Konzentrationen ist kein tierisches Leben im Sediment mehr möglich.

1.2 Extremsituationen und Eutrophierung

Schwarze Sedimentoberflächen in Verbindung mit dem Fehlen sichtbarer Makrofaunaaktivität oder Massensterben von Makrobenthosorganismen werden in dieser Arbeit als Extremsituationen betrachtet. Der Vergleich natürlicher und experimentell herbeigeführter Extremsituationen miteinander und mit der Referenzsituation soll zur Klärung der Remineralisierungsdynamik im untersuchten Sediment beitragen. Belastungsexperimente geben Aufschluß über die lokale Belastbarkeit des Systems Sandwattsediment.

Die konkreten Fragestellungen der Arbeit lauteten:

- Wie verändert sich der Porenwasserchemismus im Untersuchungsgebiet im Verlauf mehrerer Jahre?
- Wie verändert sich der Porenwasserchemismus nach experimentellen Störungen?
 - Wie wirkt organ. Belastung im Sediment zeitlich und räumlich auf das PW?
 - Wie unterscheiden sich die Auswirkungen verschieden starker organ. Belastung, lassen sich Belastungsgrenzen erkennen?
 - Wie entwickelt sich der Porenwasserchemismus nach einer Abtötung der Benthosorganismen durch Abdeckung mit einer Kunststoffplane?
 - Wie verändert sich die Sulfidkonzentration im Porenwasser ohne die Aktivität von *Arenicola marina*?
- Lassen sich im Experiment beobachtete Veränderungen des Porenwasserchemismus in natürlichen Extremsituationen wiederfinden?
- Können die beobachteten Veränderungen mit dem bisherigen Wissen über das System Wattsediment erklärt werden?

1.3 Beziehung der analysierten Stoffe zu den Remineralisierungsprozessen

Der Summenparameter **TOC** gibt nur einen Überblick über die Gesamtmenge des organischen Kohlenstoffs im Sediment, er sagt nichts über die Abbaubarkeit des Materials aus. In vielen marinen Sedimenten wird eine Hintergrundkonzentration von OM gefunden, die mit der spezifischen Oberfläche der Sedimentkörner korreliert ist (Mayer 1994, Hedges & Keil 1995). Da bei kleinerer Korngröße sowohl eine größere Oberfläche vorhanden ist, als auch der Wassergehalt des Sediments höher wird, ist bei feinkörnigeren Sedimenten (und höherem Wassergehalt) auch eine höhere Hintergrundkonzentration an TOC zu erwarten. Dieses adsorbierte Material kann sehr alt und refraktär sein (Henrichs 1992, Hedges & Keil 1995). Häufig ist das Meiste des vorhandenen Kohlenstoffs im Wattsediment refraktär (Postma 1988).

Partikuläres organisches Material wird von Bakterien mit Hilfe von Exoenzymen in **DOC** überführt. Die gelösten kleineren Moleküle werden dann von den Zellen aufgenommen und zu Energiegewinnung oder Zellaufbau benutzt. Eine Akkumulation von DOC deutet auf eine größere Menge leicht abbaubaren Materials, die Limitierung der Abbauprozesse durch die Verfügbarkeit von terminalen Elektronenakzeptoren und/oder die Hemmung der weiteren Remineralisierungsprozesse durch Substrate oder Endprodukte hin. Eine geringe Menge DOC wird jedoch immer im PW gefunden. Diese Hintergrundkonzentration an DOC besteht im PW von Wattsediment überwiegend aus schwer abbaubaren Verbindungen wie Huminstoffen u.ä. (Koke 1992). Es besteht ein Verteilungsgleichgewicht zwischen DOC und dem an Partikel adsorbierten Material, welches in Form von TOC gemessen wird (Hedges & Keil 1995). Dieses Verteilungsgleichgewicht erklärt sowohl das Vorhandensein der Hintergrundkonzentration an DOC, als auch die refraktäre Natur der Verbindungen. Leicht abbaubare Verbindungen werden (abgesehen von den oben erwähnten Ausnahmen, die zu einer Akkumulation von DOC führen) innerhalb kurzer Zeit von Organismen verwertet.

Das CO_2 , das bei der Endoxidation des OM entsteht, löst sich zunächst physikalisch im PW. Die Einstellung des chemischen Carbonat/Bicarbonatgleichgewichts führt über eine Auflösung von Carbonaten zur Bildung gelösten Bicarbonats. Dieses trägt zur **Alkalinität** des PW bei. Voraussetzung für eine korrekte Bestimmung des oxidierten Kohlenstoffs über die Messung der Alkalinität ist daher neben der Berücksichtigung anderer Substanzen, die zur Alkalinität beitragen (z. B. Sulfid), daß sich das chemische Gleichgewicht in der beschriebenen Weise eingestellt hat und keine C-Verluste durch die Fällung von Ca oder Mg Carbonaten auftreten.

In marinen anoxischen Sedimenten ist **Sulfat** der quantitativ wichtigste terminale Elektronenakzeptor (Jørgensen 1982). Oxidation von OM führt über die Sulfatreduktion zur Bildung von **Sulfid**. Die Menge des oxidierten C kann über die vereinfachte Beziehung $2 \text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$ aus der Menge des reduzierten Sulfats oder des gebildeten Sulfids berechnet werden. Um die Menge des reduzierten Sulfats zu berechnen muß die ursprüngliche Konzentration bekannt sein. Diese ist jedoch im Watt nicht konstant sondern durch Verdunstung und Verdünnung (z.B. Regen) Schwankungen ausgesetzt. Für Sulfid ist zwar die Ausgangskonzentration bekannt, jedoch ist die Endkonzentration von Verlusten beeinflusst. Dabei ist die Fällungsreaktion mit Eisen zu schwarzem Eisensulfid die bedeutendste, es können aber auch oxidative Verluste auftreten. Diese sind nicht zwingend an die Anwesenheit von Sauerstoff gebunden, auch Nitrat oder Eisen (III) (Hydr)oxide können Sulfid oxidieren (Yao & Millero 1996, Pfeiffer 1994, dos Santos Afonso & Stumm 1992, Elsgaard & Jørgensen 1992). Manganoxide können zur Regeneration von Sulfat aus Sulfid führen (King 1990).

Methan wird produziert wenn das im PW vorhandene Sulfat verbraucht ist (Martens & Berner 1974) oder wenn durch viel leicht abbaubares organisches Material ein hohes Substratangebot besteht, so daß Methanogenese und Sulfatreduktion parallel stattfinden (z.B. Holmer & Kristensen 1994). Die C-Bilanz mit Methanogenese als letztem Abbauschritt lautet vereinfacht $2 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Die Emission von Methan bedeutet für das Sediment ei

nen Verlust an OM, in der Luft ist es als Treibhausgas wirksam und in der Atmosphäre belastet es die Photochemie durch die UV-induzierte Bildung freier Radikale.

Ammonium wird bei der Remineralisierung von OM gebildet, wobei hydrolytische und fermentative Prozesse im Vordergrund stehen (Jacobson et al. 1987). In anoxischen Sedimenten ist Ammonium ein Endprodukt der Remineralisierung stickstoffhaltiger Verbindungen. Bei Verfügbarkeit von Sauerstoff findet Nitrifikation statt, über das Zwischenprodukt **Nitrit** wird Ammonium zu **Nitrat** oxidiert. Stickstoff ist als Nährstoff für das Algenwachstum notwendig. Der Transport der genannten Verbindungen durch die Sediment/Wassergrenze beeinflusst die für das Algenwachstum verfügbare Menge an Nährstoffen. Nitrat wird von Denitrifizierern als terminaler Elektronenakzeptor verwendet, der entstehende elementare Stickstoff wird von Algen nicht verwertet und ist als Nährstoff verloren (ausgenommen N₂-Fixierung durch Cyanobakterien).

Phosphat wird ebenfalls bei der Remineralisierung von OM freigesetzt. Phosphat ist aufgrund seines Lösungs- und Sorptionsverhaltens ein Spezialfall. Eisen(III)(Hydr)Oxide binden Phosphat, bei einer reduktiven Lösung dieser Verbindung durch Sulfid wird Phosphat wieder freigesetzt. (Slomp et al, 1996; van Raaphorst & Klosterhuis 1994, dos Santos Afonso & Stumm 1992). Ist die Erniedrigung des Redoxpotentials nicht dauerhaft oder stark genug, wird freigesetztes Phosphat als Eisenverbindung festgelegt. Diese von den Redoxverhältnissen abhängige Verfügbarkeit von Phosphat wird auch als langfristiger Regulationsmechanismus für den globalen Sauerstoffhaushalt diskutiert (Van Cappellen & Ingall 1996). Sein kompliziertes, redoxabhängiges Sorptionsverhalten machen eine Verwendung der Konzentration von gelöstem Phosphat im PW für die Berechnung von C/N/P-Verhältnissen des remineralisierten Materials unmöglich. Die Höhe der Phosphatkonzentration im PW beeinflusst jedoch den Transport von Phosphat vom Sediment in das Oberflächenwasser, wo es als Nährstoff für das Algenwachstum zur Verfügung steht.

Silikat ist Bestandteil von Diatomeenschalen, die sich in einer temperaturabhängigen Reaktion erster Ordnung auflösen. Silikat nimmt im Sediment nicht signifikant an Redoxreaktionen teil und kann daher als natürlicher Tracer für Austauschprozesse (z.B. Helder & Andersen 1987) und auch als Anzeiger für tote Diatomeenbiomasse im Sediment verwendet werden.

1.4 Besonderheiten sandiger intertidaler Sedimente

Zwischen Sand- und Schlickwatt gibt es Unterschiede, die in der Exposition gegenüber Wellen begründet sind. Das an energieärmeren Stellen abgelagerte Schlickwattsediment ist kohäsiver und lagestabiler als Sandwattsediment. Beide Watttypen weisen eine hohe benthische Primärproduktion durch Mikroalgen auf. Die Bodenfauna in Schlick besteht meist aus kleinen Organismen während in Sandwatt große Sedimentfresser/Depositfeeder vorkommen. Der meist glatten Schlickoberfläche stehen die Rippeln des Sandwattes gegenüber. Durch Tideströmungen können Rippeln mehrere cm pro Stunde fortbewegt werden (Reise 1985), was mit einer Umlagerung der betroffenen Sedimentschicht verbunden ist. Sandwattsediment zeichnet sich durch einen geringen Gehalt an organischem Kohlenstoff und eine gute Permeabilität aus. In permeablen Sedimenten ist advective PW-Bewegung möglich. PW-Bewegung ermöglicht einen schnelleren Stoffaustausch als Diffusion. Das bedeutet, daß in sandigen Sedimenten sowohl der Abtransport der Remineralisierungsprodukte als auch die Nachlieferung von Oxidationsmitteln (z.B. Sauerstoff, Sulfat) nicht notwendigerweise durch Diffusion kontrolliert wird.

Durch Wellen induzierte Zirkulation des PW wurde von Riedl et al. (1972) beschrieben, theoretisch abgeleitet und durch Freilandmessungen ergänzt. Rutgers van der Loeff (1981) beobachtete eine erhöhte Austauschgeschwindigkeit in der Nähe der Sedimentoberfläche (bis zu 1,5 cm Sedimenttiefe). Er zeigte jedoch, daß in der Nordsee und im Watt die wellen-

induzierte Zirkulation selten einen signifikanten Einfluß auf den Stofftransport im Sediment hat. Die durch physikalisch induzierte PW-Bewegung erreichte Sedimenttiefe ist abhängig von der Permeabilität des Sediments, der Stömungsgeschwindigkeit des Oberflächenwassers und der Oberflächenstruktur. Bioturbation verursacht mechanische Sedimentbewegung, wobei auch Porenwasserbewegung stattfinden kann. Der Einfluß biogener Oberflächenstrukturen auf den PW-Austausch wurde von Hüttel & Gust (1992) untersucht. Kleineräumige Druckgradienten rufen advektive PW-Strömungen hervor, die Sediment bis zu 15 cm Tiefe mit dem Oberflächenwasser verbinden. Diese Strömungen erzeugen charakteristische Auswaschungsmuster welche ein wichtiges Strukturelement in permeablen Sedimenten darstellen.

Erhebliche Auswirkungen auf das PW können auch Atemwasserströme von Makrozoobenthosorganismen haben. Durch die Anwesenheit von *Arenicola marina* stieg die Konzentration von Nitrat in der Sedimenttiefe, in der sich seine Wohnröhre befand, die Konzentration von Ammonium sank. Silikat wurde mit dem Atemwasserstrom aus dem Sediment ausgewaschen (Hüttel 1990). Auch durchstömendes Gas erzeugt eine Zirkulation des PW. Am Gasausstrom strömt PW mit aus dem Sediment, es wird durch einströmendes Oberflächenwasser in das umliegende Sediment ersetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit des PW ist abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases und dem Abstand von der Ausströmungssachse (O'Hara et al. 1995). In der Nähe von Prielen kann bei NW eine Drainage des Sediments vorkommen. Dabei läuft das PW aus den Porenräumen und wird zunächst durch Luft ersetzt. Bei auflaufendem Wasser füllen sich die Porenräume wieder mit Wasser. Das Vorhandensein von Restwasser bei NW auf den Untersuchungsflächen, was sich in einer Wasserbedeckung zumindest der Rippeltäler äußerte, schließt ein solches Trockenlaufen der Porenräume auf den Untersuchungsflächen aus.

In tieferem Wasser wird OM schon in der Wassersäule abgebaut, das sedimentierte OM ist demzufolge mit zunehmender Wassertiefe schlechter abbaubar. Im Watt wird der größte Teil des OM im Sediment und nicht in der Wassersäule abgebaut obwohl Feinmaterial auf sandigem Sediment nicht dauerhaft abgelagert wird. Etwas OM kann direkt durch Wellen oberflächlich in das Sediment eingearbeitet werden, das Meiste wird jedoch durch Benthosorganismen, die in bis zu 30 cm Tiefe leben, begraben (Postma, 1988). Es muß also bis in 30 cm Sedimenttiefe mit (vermutlich ungleichmäßig verteiltem) leicht abbaubarem OM gerechnet werden, was wiederum Konsequenzen für die Remineralisierungsprozesse und das Nährstoffrecycling hat. Sloth et al. (1995) fanden erhebliche Unterschiede beim Schicksal des im OM enthaltenen Stickstoffs je nach Verteilung des OM (als Oberflächenschicht oder in verschiedenen Konzentrationen in das Sediment gemischt).

1.5 Einbindung der Arbeit in die ÖSF und Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen der Ökosystemforschung Niedersächsisches Wattenmeer (ÖSF). In der B-Phase der ÖSF wurde die Elastizität des Ökosystems Wattenmeer (ELAWAT) mit folgenden Zielen untersucht:

- Verständnis der natürlichen Dynamik im Ökosystem Wattenmeer
- Analyse der Prozesse, die zu Verteilungsmustern und raum-zeitlichen Zyklen führen
- Analyse der Wirkungen von Störungen im Ökosystem Wattenmeer
- Analyse von Stabilitätseigenschaften im Ökosystem Wattenmeer

Das Teilprojekt B4 mit den Mitarbeitern Prof. Dr. Th. Höpner, I. Langner und B. Oelschläger befasste sich mit der endobenthischen Mineralisierung, ihrer Dynamik, Kapazität und den Grenzen der Belastbarkeit. Die vorliegende, im Rahmen von B4 angefertigte, Dissertation untersuchte die Remineralisierung in Sandwattsediment.

Folgende Aufgaben wurden bearbeitet:

- Untersuchung der Referenzsituation
- Untersuchung der Auswirkungen experimenteller Störungen hinsichtlich der Konzentrationen von Remineralisierungsprodukten im Porenwasser und der Emission von Remineralisierungsprodukten sowie deren zeitliche Entwicklung
- Untersuchung natürlicher Extremsituationen

Die Referenzsituation wurde über die Jahre 1994-1996 verfolgt. Im einzelnen erstreckte sich die Analyse des Porenwassers auf Tiefenprofile der Nährstoffe, Sulfid, Sulfat sowie 1996 auch DOC und Silikat. Im Sediment wurde TOC im Tiefenprofil bestimmt.

Natürliche Extremsituationen waren an der Schwarzfärbung der Sedimentoberfläche leicht erkennbar. Lokal begrenzte Bereiche von Quadratdezimeter bis Quadratmeter Größe wurden als schwarze Flecke bezeichnet. Im Juni 1996 traten schwarz gefärbte Sedimentoberflächen auf mehreren Quadratkilometern Fläche auf (schwarze Flächen). Das Rückseitenwatt von Baltrum schien am stärksten betroffen zu sein. Die Entwicklung des Porenwasserchemismus in der Folge dieses Ereignisses wurde daher abweichend vom Hauptuntersuchungsgebiet im Rückseitenwatt von Baltrum untersucht.

In einem langfristig angelegten Freilandexperiment wurde die räumliche und zeitliche Veränderung des Porenwasserchemismus nach frischer Belastung mit leicht biologisch abbaubarem Material untersucht und die Regeneration verfolgt. Ein zweites Freilandexperiment diente der Aufklärung der Auswirkungen unterschiedlich intensiver Belastung. Ein drittes, in Kooperation mit anderen Teilprojekten begleitetes Freilandexperiment lieferte Daten zu Zusammenhängen zwischen Makrozoobenthosbesiedlung und Stoffkonzentrationen im Porenwasser.

Die im Experiment unterschiedliche Wirkung organischer Belastung auf vertikal und auf horizontal benachbartes Sediment ließ die Frage nach Porenwasseraustauschprozessen aufkommen. Um dieser Frage nachzugehen wurden im Freiland und in Großkernen Versuche mit künstlicher Salinitätsschichtung im Porenwasser durchgeführt. Der untersuchte Tiefenbereich des Sediments (0-30 cm Tiefe) war von Bioturbation gekennzeichnet, wobei *Arenicola marina* nicht nur mit seinen Kothaufen das Erscheinungsbild der Sedimentoberfläche prägte, sondern mit seinen tiefgehenden Wohnbauten auch den gesamten untersuchten Tiefenbereich des Sediments beeinflusste. Die zweite häufige große Makrozoobenthosart im Untersuchungsgebiet, *Lanice conchilega* war nicht mit derselben Konstanz über Raum und Zeit vertreten. Auf der Suche nach der Ursache einer gerichteten Porenwasserbewegung geriet der Atemwasserstrom von *A. marina* in den Blickpunkt. Die Experimente mit künstlicher Salinitätsschichtung wurden daher um diese biologische Komponente erweitert. Schließlich wurde im Freiland der Effekt fehlender Aktivität von *A. marina* auf die Sulfidkonzentration im Porenwasser untersucht.

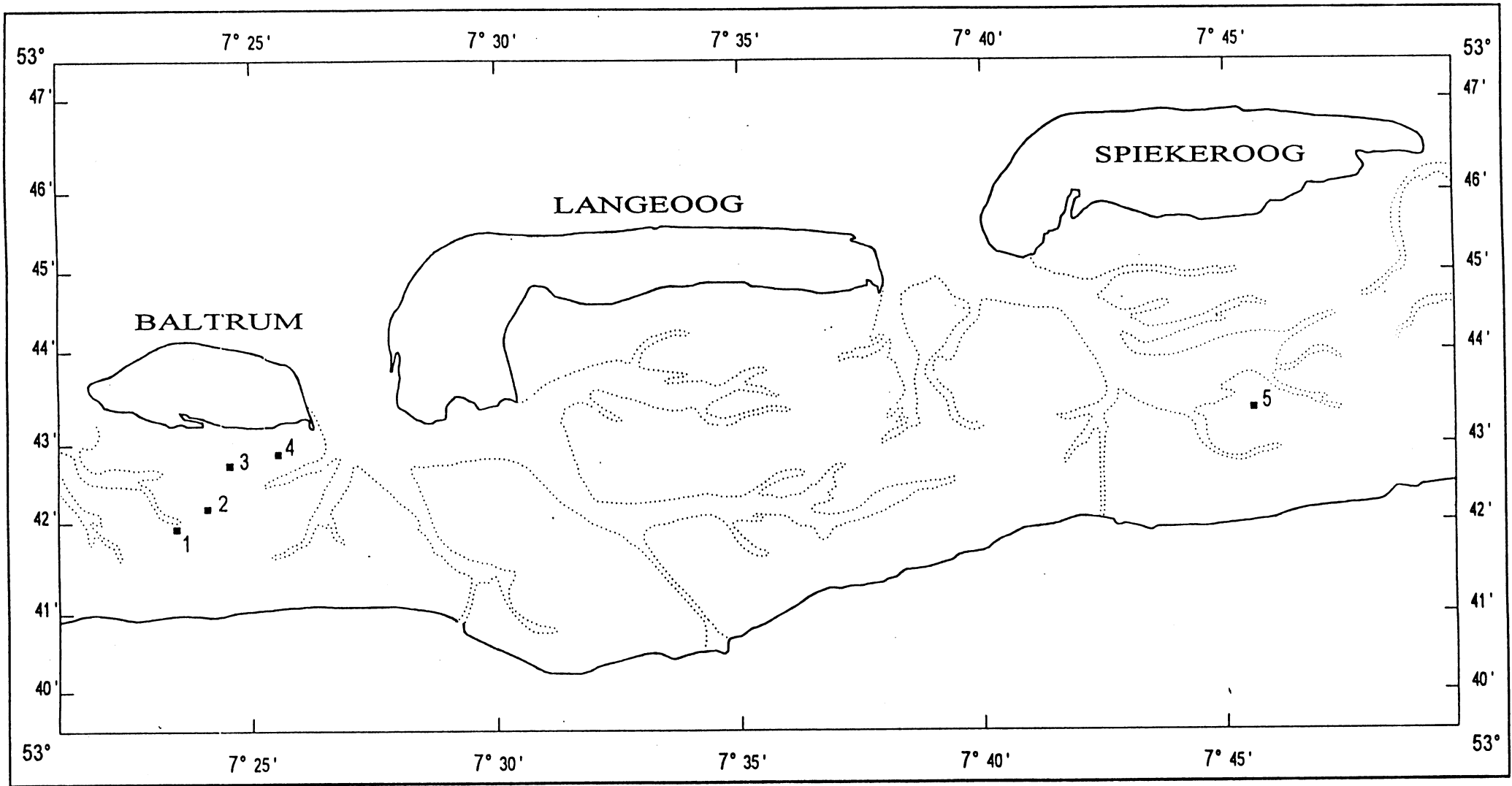


Abb. 1: Probenahmestandorte im Rückseitenwatt der Ostfriesischen Inseln

2. Methoden

2.1 Untersuchungsgebiet und Standortbeschreibung

Der größte Teil der Freilandarbeiten wurden auf der Gröninger Plate im Inselrückseitenwatt von Spiekeroog (Niedersachsen, Deutschland) durchgeführt (Abb. 1, Station 5). Diese eulitorale Plate mit Trockenfallzeiten zwischen 3,5 und 4,5 Stunden wurde von Flemming & Davis (1994) und Flemming & Ziegler (1995) als Sandplate mit einer dominierenden Partikelgrößenfraktion ($> 50\%$ des Gewichts) von Feinsand (Sinkgeschwindigkeiten zwischen 2.5 und 3.0 phi) und einem geringen Schlickanteil (weniger als 5 %) charakterisiert. Die Besiedlung des zentralen Platenbereichs wurde in ihrem Erscheinungsbild durch *Arenicola marina* und *Lanice conchilega* bestimmt.

Die Untersuchungen erfolgten im Bereich der Stationen RP63 und RP47, die einen Abstand von rund 500 m voneinander hatten. An beiden Stationen blieb bei Niedrigwasser zumindest in den Rippeltälern Restwasser zurück, d.h. das Sediment wurde nicht drainiert. RP47 war 1994 und 1995 sehr dicht, 1996 in Folge des Eiswinters weniger dicht mit *Lanice conchilega* besiedelt. An RP63 war die Besiedlung mit *Lanice conchilega* in allen Jahren vergleichsweise geringer, hier war optisch *Arenicola marina* dominierend. Alle Experimente wurden bei RP63 durchgeführt.

Die Referenzsituation wurde 1994-1996 an RP63 beprobt. Im Jahr 1996 wurde die Referenzsituation auch an RP47 beprobt. Hier wurde eine mehrfach wiederholte Beprobung an "exakt" derselben horizontalen Stelle durchgeführt. Zwei dünne, im Sediment verbleibende Markierungsstäbe dienten der genauen Positionierung des Lanzengestells. So war einerseits die reproduzierbare Positionierung, andererseits auch ein ausreichender räumlicher Abstand der beprobten Stelle von der permanenten Markierung gegeben. Diese Art der Beprobung kam auch im Zuge der Untersuchung der schwarzen Flächen 1996 an den Standorten 2-4 zum Einsatz. Die PWTP an den betreffenden Punkten spiegeln daher, unabhängig von der räumlichen Inhomogenität, die zeitliche lokale Veränderung der Konzentrationen im Porenwasser wider.

Die Standorte 1-4 (Abb. 1) im Inselrückseitenwatt von Baltrum wurden 1996 in Folge des flächigen Auftretens von schwarzen Sedimentoberflächen mit PWL beprobt. Dieser Bereich ist die Ost - West Wattwasserscheide des Ostfriesischen Wattenmeeres und schien (nach Auswertung von Luftaufnahmen) am stärksten von dem Ereignis betroffen zu sein. Probenahmen fanden am 6.6., 21.6., 27.6., 11.7. und 19/20.9.1996 statt. Bei der Auswahl der Probenahmepunkte (Ausnahme: Standort 3) war ausschlaggebend, daß schwarze Bereiche auf der Sedimentoberfläche auftraten und der optische Eindruck der Sedimentoberfläche repräsentativ für mindestens 50 m² war. Standort 3 wurde als weniger betroffene Referenz im Rückseitenwatt von Baltrum ausgewählt. Bei den Probenahmen im Juni wurde nur Standort 1 beprobt, wobei 1a: südlich des Priels, prielfern; 1b: südlich des Priels, prielnah und 1c: nördlich des Priels unterschieden wurden. Diese Stationen hatten Abstände von ca. 200 m voneinander. An Standort 2 wurden Station 2a und 2b im Abstand von 500 m beprobt. Die Standorte 2-4 wurden "exakt" beprobt, d.h. die Probenahmepunkte wurden im Juli so markiert (s.o.), daß die Probenahme im September an derselben Stelle mit einer Abweichung von wenigen cm möglich war.

2.2 Umlagerung des Sediments

An Station 5 wurde die Umlagerung des Sediments 1996 anhand der Einsinktiefen von Unterlegscheiben (Edelstahl) bestimmt. Acht Markierungsstäbe aus Kunststoff (\varnothing 2 mm, L 300 mm) mit einem endständigem Teller (\varnothing 30 mm) verblieben fest im Sediment. Beim Setzen der Stäbe wurde der Teller 20 cm tief im Sediment positioniert, dadurch ragten die Stäbe 10 cm aus dem Sediment. Die Unterlegscheiben wurden auf der Sedimentoberfläche plaziert, der Abstand von der Sedimentoberfläche bis zur Spitze der Stäbe wurde notiert. Bei der nächsten Begehung der Stelle wurde wiederum der genannte Abstand sowie die

Sedimenttiefe notiert, in der die Scheiben aufgefunden wurden. Danach wurden die Scheiben wieder auf die Sedimentoberfläche gelegt.

2.3 Probenahme

Durch den Einsatz des Flachboden-Forschungsschiffes Terramare I und eines Laborcontainers war es möglich, Proben unmittelbar nach der Entnahme weiterzubearbeiten und *in situ* Messungen vor Ort bei Tag und Nacht durchzuführen.

2.3.1 Porenwasser (PW)

Indirekte Beprobung des Porenwassers mit einem Diffusionsprobenehmer:

Der Diffusionsprobenehmer (DPN) ähnelte dem von Höpner (1981) verwendeten, bestand aber aus einem 50 cm langen PVC-Stab mit einer Querschnittfläche von 3.5 x 3.5 cm. In diesem waren auf einer Länge von 34 cm 20 Kammern in einer Reihe angeordnet. Jede Kammer besaß einen Durchmesser von 15 mm und faßte ein Volumen von 3.7 ml. Die Kammern wurden mit künstlichem Seewasser (NaCl, 30 g/l) gefüllt und mit einem PVC-Filterfließ (Schleicher & Schüll) und einem im Bereich der Kammern perforierten PVC-Deckel luftblasenfrei verschlossen. So vorbereitet wurden die DPN vertikal in das Sediment eingebracht und verblieben dort für vier Wochen. Direkt nach dem Ziehen der DPN wurden die Proben an Bord aus den Kammern entnommen, bei 5000 U/min 10 min zentrifugiert und der Überstand bis zur Analyse eingefroren.

Direkte Beprobung des Porenwassers mit einer Porenwasserlanze:

Die Porenwasserlanze (PWL) wurde für Probenahmen entwickelt, bei denen Störungen des Sedimentes vermieden werden mußten (Langner, 1997). Sie bestand aus einem 40 cm langen V4A-Rohr (Außendurchmesser 10 mm), in dem ein Siliconschlauch (Innendurchmesser 0,5 mm) verlief und befestigt war. Abgedichtet mit einem O-Ring wurde an diesem Rohr eine V4A-Hohlspitze (Außendurchmesser 5 mm) befestigt, die auf einer Länge von 7 mm perforiert war. Der Innenraum der Spitze wurde mit Glasfasern gestopft, um angesaugtes Porenwasser zu filtern und so ein Verstopfen des Extraktionsgerätes zu verhindern. Die Porenwasserentnahme erfolgte durch Ansaugen mit Einmal-Spritzen, die am oberen Ende des Siliconschlauches angesetzt wurden. Ein Absperrhahn verhinderte das Zurückfließen von bereits angesaugtem Porenwasser im Siliconschlauch beim Wechseln der Spritze.

Zehn bis fünfzehn Proben von je 2 ml wurden jeweils für ein Vertikalprofil entsprechend dem Vortrieb der PWL in das Sediment sukzessive von oben nach unten entnommen.

Bei jeder Tiefenstufe wurde der erste entnommene Milliliter verworfen (diente zum Spülen der Lanze). Während der Probenahme und des Vortriebs der Lanze in das Sediment wurde die Lanze durch ein PVC-Gestell horizontal stabilisiert. Für jedes Vertikalprofil wurde die Spitze der Lanze erneuert. Direkt nach der Entnahme wurde eine Unterprobe von 0,02-0,5 ml zur späteren Sulfidbestimmung in 0,5 ml 2% Zinkacetatlösung fixiert. Zur späteren Bestimmung der Alkalinität wurde eine Unterprobe von 0,3-0,5 ml in 0,025 ml 0,1 N HCl pipettiert. Die restliche Probe wurde gekühlt an Bord transportiert, dort bei 5000 U/min 10 min zentrifugiert, der Überstand wurde bis zur Analyse am Autanalyser eingefroren.

2.3.2 Sediment

Sedimentkerne wurden mit Plexiglasrohren (Ø 5cm, Länge 35 cm) entnommen, aufrecht an Bord transportiert und bis zur Weiterverarbeitung eingefroren.

2.4 Chemische Analytik

2.4.1 Porenwasser

Die folgenden, im Porenwasser gelösten Substanzen wurden mit einem TRAACS Autanalyser (BRAN & LUEBBE, Hamburg) analysiert:

Nitrit: Traacs Method no. J-003-88 A (Multitest MT3A)

Nitrat: Traacs Method no. J-002-88 A (Multitest MT3B)

Nitrit reagiert in saurer Lösung mit Sulfanilamid zu einer Diazoverbindung, welche dann mit NEDD (N-(1-Naphtyl)Ethylendiaminhydrochlorid) zu einem Azofarbstoff koppelt, der bei 550 nm gemessen wird. Nitrat wird bei pH 8,00 in einem Kupfer-Cadmium Reduktor zu Nitrit reduziert.

Ammonium: Traacs Method no. J-001-88 B (Multitest MT3B)

Phosphat: Traacs Method no. J-004-88 B (Multitest MT3A)

Chemische Beschreibung der Methoden in der Arbeit von Langner (1997).

Silikat: Traacs Method no. J-005-88 A (Multitest MT3B))

Ein Silicomolybdat in saurer Lösung wird durch Ascorbinsäure zu Molybdänblau reduziert. Den Proben wird Oxalsäure zugegeben um Störungen durch Phosphat zu minimieren.

Sulfat: Traacs Method no. G-084-93

DOC: Traacs Method no. G-080-93

Chemische Beschreibung der Methoden in der Arbeit von Rusch et al. (1998)

Sulfid: Im Freiland wurden Unterproben in 2% iger Lösung von Zinkacetat fixiert. Die eigentliche Bestimmung erfolgte photometrisch mit einer modifizierten Methylenblaumethode nach Cline, 1969. (modifiziert nach Oelschläger, 1994).

Alkalinität: Bestimmung nach van den Berg & Rogers (1987). Eine erste Zugabe von 0,1 n HCl zur Probe führt zu einem pH von 3 (pH1). Eine zweite Zugabe von 0,1 n HCl ergibt einen pH um 2 (pH2). Die Regression der Datenpunkte für die Gran-Funktion $y = (V_o + V_s) 10^{-pH}$ mit

V_o = Probevolumen

V_s = Volumen an addierter Säure

x = μ l HCl

ergibt für $y = 0$ das Äquivalenzvolumen an HCl.

Die Alkalinität wurde daraus nach

Äquivalenzvolumen * 0,1 N HCl / V_o = Alkalinität berechnet.

2.4.2 Sediment

Die Sedimentkerne wurden in 2 oder 3 cm dicke Scheiben geschnitten und bei 105°C getrocknet um den Wassergehalt zu bestimmen. Anschließend wurden die Proben homogenisiert und bei 100°C mit 5 N HCl behandelt um Carbonate zu entfernen. Die Analyse des organischen Kohlenstoffs (TOC) erfolgte dann mit einem Ströhlein Coulomat 702-LI.

2.5 Messung der Gasemissionen

Die Gase (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Distickstoffoxid und Methan) über den Experimentalflächen wurde mit Hilfe von Glockenversuchen und einem tragbaren GC (Chrompack Micro GC, CP 2002P) gemessen. Dabei wurde die Zunahmen/Abnahmen während der Niedrigwasserphase in der Gasphase und in der über dem Sediment anstehenden Wassersäule (Oberflächenwasser nach Trockenfallen der Plate) unter einer Plexiglasglocke mit Headspace-Analysen vor Ort bestimmt. Die Fläche unter einer Glocke

betrug 300 cm², die Höhe der Wassersäule über dem Sediment zwischen 0 und 4 cm, die Gesamthöhe der Glocke über dem Sediment 5 cm. Es wurden 4 Glocken parallel eingesetzt. Für die Bestimmung der Sulfidemissionen wurden definierte Gasvolumina in gasdichte Gefäße ("Dani-Gefäße"), die 0,5 ml 2% Zinkacetatlösung enthielten überführt. Proben des Oberflächenwassers unter der Glocke wurden ebenfalls in Zinkacetatlösung fixiert. Die Analyse erfolgte wie bei den Porenwasserproben.

2.6 Experimente

2.6.1 Abdeckung des Sediments mit einer Kunststoffplane

1994 wurde das Sediment für 4 Wochen auf einer Fläche von 4 x 5 m mit einer Plastikplane abgedeckt (20.4.-17.5.94). Porenwasserproben wurden vor und nach dem Abdecken mit Porenwasserlanzen, sowie danach in größeren Abständen mit Diffusionsprobennehmern genommen.

1995 gab es zwei verschiedene Versuchsansätze. Einmal wurde das Sediment für eine Woche mit einer Plane (s.o.) abgedeckt (11.5.-19.5.95). Im zweiten Ansatz wurde das Sediment für 4 Wochen abgedeckt (19.4.-18.5.95), am Tag nach Entfernen der Plane wurde die Sedimentoberfläche mechanisch aufgerissen (geharkt).

Tabelle 1: Probenahme auf Planenflächen. PWL: Porenwasserlanze, DPN: Diffusionsprobennehmer

Plane 1994, 4 Wo. abgedeckt	Plane 1995, 4 Wo. abgedeckt	Plane 1995, 1 Wo. abgedeckt
20.04.1994, 3 PWL	18.05.1995, 3 PWL	18.05.1995, 3 PWL
17.05.1994, 2 PWL	19.06.1995, 3 DPN	20.06.1995, 3 DPN
15.06.1994, 3 DPN	15.08.1995, 3 DPN	15.08.1995, 3 DPN
18.07.1994, 3 DPN	18.09.1995, 3 DPN	18.09.1995, 3 DPN
15.09.1994, 3 PWL		
10.03.1995, 3 DPN		
07.07.1995, 3 PWL		
18.09.1995, 3 PWL		

2.6.2 Einbringen von Makroalgen ins Sediment

Im Juli 1994 wurde ein Belastungsexperiment mit Makroalgen auf der Gröninger Plate bei RP63 eingerichtet. Hierzu wurden in 10 bis 15 cm Tiefe 14 kg/m² von *Enteromorpha sp.* (Frischgewicht) im Sediment vergraben (A-Fläche). Neben einer Kontrollfläche (U-Fläche), auf der die gleichen Sedimentarbeiten wie auf der A-Fläche durchgeführt wurden, wurde eine unbehandelte Referenzfläche (R-Fläche) mit in die Beprobung einbezogen (Abb. 2).

Mit Hilfe von Porenwasserlanzen wurden Porenwassertiefenprofile erstellt. Bei 1, 3, 5, 7 cm Tiefe und dann jeweils im Abstand von 3 cm wurde mit zehn Tiefenstufen der Bereich bis 25 cm Tiefe erfaßt. Zusätzlich wurde eine Schöpfprobe aus dem Tiderestwasser auf der Sedimentoberfläche entnommen. Je Probenahmetermin wurden zwölf Vertikalprofile beprobt, die sich wie folgt auf die Experimentalflächen verteilten. Zwei Transsekte mit jeweils fünf Profilen (horizontaler Abstand zwischen zwei Profilen 20 cm) wurden parallel über die Grenze zwischen A- und R-Feld gelegt, so daß jeweils drei Profile im A-Feld und zwei Profile im R-Feld lagen. Im U-Feld wurden zwei Profile beprobt. Bei einem in 1993 mit Algen durchgeführten Belastungsexperiment wurde erkannt, daß die ersten Veränderungen

im Porenwasserchemismus, die unter anderem auch zur Ausbildung Schwarzer Flecke auf der Sedimentoberfläche führten, in einem Zeitraum von deutlich weniger als zwei Wochen stattfanden. Daher wurde ein in der Anfangsphase des Experimentes enges zeitliches Probenahmeraster gewählt. Die Probenahmen erfolgten 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 9 Tage, sowie 1, 2, 7, 8, 9, 11, 12, 13 und 14 Monate (Probenahmen Nr. 1 bis Nr. 18) nach Anlegen der Experimentalflächen. Für vertikale TOC Profile wurden Sedimentkerne entnommen.

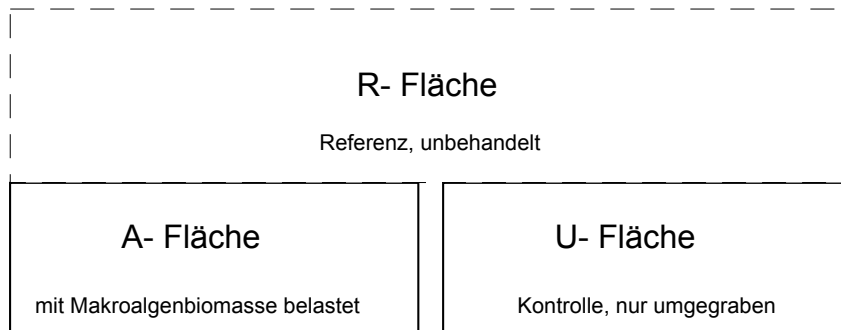


Abbildung 2: Anordnung und Bezeichnung der Experimentalflächen vom Belastungsversuch 1994 bei RP63. Größe der A- und U-Fläche jeweils 1,0 m mal 2,5 m.

2.6.3 Einbringen unterschiedlicher Mengen von Stärke

Im Juli 1995 wurden vier Flächen mit unterschiedlichen C_{org} -Belastungen angelegt (Abb. 5). Dazu wurde jeweils auf einem Quadratmeter in 15 cm Tiefe eine 2 cm dicke Schicht eines Gemisches aus Mehl und einem Teil des jeweils ausgehobenen Sediments eingebracht und mit dem restlichen Sediment bedeckt. Die C_{org} -Belastungen im einzelnen waren: 0.45 kg C/m², 0.9 kg C/m², 1.35 kg C/m² und 2.7 kg C/m² (werden im Weiteren als Flächen S1, S2, S3, S4 bezeichnet). Daneben wurde eine Kontrollfläche (Fläche K), auf der lediglich die Sedimentarbeiten wie auf den vier belasteten Flächen durchgeführt wurden, und eine unbehandelte Referenzfläche (Fläche R) angelegt.

Auf den Experimentalflächen wurden im Zeitraum von Juli 1995 bis September 1996 Untersuchungen zur Entwicklung der Vertikalprofile von Sulfid, Sulfat, gelöstem Eisen, Gesamtschwefel, Gesamteisen, DOC und TOC durchgeführt (Rusch, 1996; Töpken, 1997; Rusch et al., 1998). Teilergebnisse dieser Diplomarbeiten werden in der vorliegenden Arbeit vergleichend präsentiert. Im gleichen Zeitraum wurden Veränderungen in den Emissionen an der Sedimentoberfläche gemessen (Methode siehe oben). Mikroelektrodenmessungen im Sommer 1995 ermöglichten den Vergleich der Sauerstoffkonzentrationen im und über dem Sediment der einzelnen Flächen (diese Daten wurden freundlicherweise von Ingo Langner zur Verfügung gestellt).

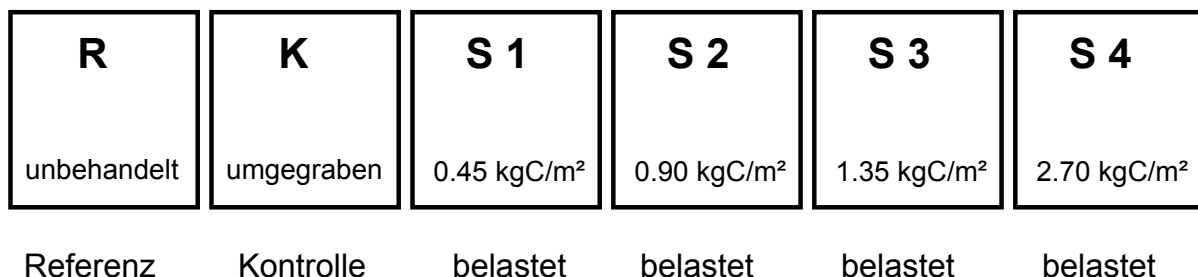


Abbildung 3: Anordnung und Bezeichnung der Experimentalflächen vom Belastungsversuch 1995 bei RP63. Bei den Flächen S1 - S4 sind Mengen des experimentell zugesetzten TOC angegeben. Flächengröße jeweils 0,9 mal 1,0 m.

2.6.4 Künstliche Salinitätsschichtung im Porenwasser zur Untersuchung von PW Austauschprozessen

Mit 2 Freiland- und 2 Großkernexperimenten wurde der Porenwasseraustausch im Sediment der Gröninger Plate untersucht.

Versuch 1

Im Freiland wurde ein Edelstahlrahmen (H x B x L 50 cm x 50 cm x 40 cm) bei Niedrigwasser in das Sediment gedrückt. Das sich innerhalb des Rahmens befindende Sediment wurde bis zu einer Tiefe von 15 cm entfernt. Dafür wurden 20 l gewaschenes Sediment (Salinität im Porenwasser: 2 PSU) eingefüllt. Danach wurde bis zur ursprünglichen Sedimenthöhe mit dem vorher ausgehobenen Sediment aufgefüllt. Nach Entfernen des Rahmens wurden nach 2 h und 26 h Tiefenprofile zur Bestimmung der Salinität (mit Porenwasserlanzen) entnommen.

Versuch 2

Zwei einseitig verschlossene Plexiglaszylinder mit 20 cm Durchmesser und 40 cm Höhe wurden mit gesiebttem Sediment (1 mm) befüllt. Die unterste Schicht hatte eine Höhe von 12 cm und eine Porenwassersalinität von 34 PSU. Darauf folgten eine 8,5 cm dicke Schicht gewaschenes Sediment (2 PSU) und eine 6 cm dicke Schicht mit 34 PSU. Das Sediment wurde vorsichtig mit 6 cm Seewasser (34 PSU) überschichtet. Einer der Zylinder wurde in 8 cm Sedimenthöhe mit 2 *Arenicola marina* bestückt., was einer Dichte von 64 Tieren / m² entspricht. Beide Zylinder wurden bei 15°C stehen gelassen. Zur Versorgung mit Sauerstoff wurde das Oberflächenwasser mit einer Aquariumpumpe belüftet. Die Belüftung war so eingestellt, daß die Sedimentoberfläche nicht gestört wurde. Porenwassertiefenprofile wurden 2 und 24 h nach Beschickung der Zylinder entnommen.

Versuch 3

Drei Plexiglaszylinder wurden wie unter 2.4.4.2 beschrieben mit Sediment befüllt. Zwei davon wurden mit je einem *Arenicola marina* besetzt. Die Salinität im PW des gewaschenen Sediments war 26 PSU. Die Umgebungstemperatur während des Versuchs betrug 20-25°C. Wie in Versuch 2 wurde das Oberflächenwasser belüftet. PW Proben wurden 2, 7, 16 und 24 h nach Beschickung der Zylinder entnommen.

Versuch 4

Im Freiland wurden zwei Flächen wie unter 2.4.4.1 beschrieben angelegt, jedoch mit 15 PSU im PW des gewaschenen Sediments. Eine der beiden Flächen wurde in 5 cm Sedimenttiefe mit 1 m² Gaze (Maschenweite 1 mm) abgedeckt um *Arenicola marina* zu stören. PW Tiefenprofile wurden 2, 10 und 24 h nach Fertigstellung der Flächen entnommen.

2.6.5 Entwicklung der Sulfidkonzentrationen im Porenwasser nach Ausschluß von *Arenicola marina*.

Im Freiland wurden auf zwei Flächen (je 1 m²) die obersten 5 cm Sediment entfernt. Eine Fläche wurde mit Gaze (Maschenweite 1mm) bedeckt, bevor bei beiden Flächen das vorher entfernte Sediment wieder auf der Fläche verteilt wurde. PW Tiefenprofile zur Bestimmung der Sulfidkonzentration wurden vor Behandlung der Flächen, 1 Tag, 4 Tage und 2 Monate nach der Behandlung genommen.

2.7 Statistik

2.7.1 Box and Whisker Plot

In dem hier verwendeten Programm SYSTAT (Wilkinson 1990) war die Box and Wisker Darstellung folgendermaßen definiert: die Länge der Box wurde durch das 1. und 3. Quartil begrenzt. Innerhalb der Box wurde der Median (2. Quartil) gekennzeichnet. Dessen

Vertrauensbereich wurde durch die Einschnürungen der Box ("notches") angezeigt. Die Länge der Whisker betrug höchstens das 1.5-fache des Abstandes zwischen dem 1 und 3. Quartil und wurde jeweils am Ende der Box abgetragen. Werte, die zwischen dem Wisker und dem dreifachen der Länge der Box lagen ("outside values"), wurden mit einem * markiert. Werte in noch größerem Abstand ("far outside values") wurden mit einem o gekennzeichnet. Die jeweiligen Längen wurden auf einer linearen Achse abgetragen und entsprachen einem bestimmten Konzentrationsbereich. Zwei in Form von Box and Whisker dargestellte Datensätze unterscheiden sich signifikant voneinander wenn sich die Vertrauensbereiche der Mediane nicht überlappen.

Tabelle 2: Anzahlen der Einzelmessungen, die für die Plots der Referenzdynamik verwendet wurden, pro Monat für jeden Stoff in den Jahren 1994 bis 1996.

	Jan.	Feb.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Oktober
1994				84	128	158	140	40	36	
1995		40	80	40	80	60	40	100	100	94
1996	23	56	119	53	137	80	142		86	

2.7.2 Kanonische Korrespondenzanalyse

Die kanonische Korrespondenzanalyse (CCA) erfolgte mit dem Programm CANOCO, Version 3.12 (ter Braak 1987). Dieses Programm wurde konzipiert, um anhand von Abundanzenerhebungen in verschiedenen Beprobungsgebieten graduelle Zusammenhänge zwischen einzelnen Arten und den Beprobungsgebieten aufzuzeigen. Es wird nach hypothetischen Einflußgrößen gesucht, die das Zusammenspiel von Beprobungsgebieten und Arten erklären. Statt verschiedenen Beprobungsgebieten wurden bei der Analyse der Daten der Versuchsflächen von B10 verschiedene Probenahmetermine betrachtet. Es wurden

mit n = Anzahl der Beprobungstermine (1 bis s)
 i = Anzahl der Arten
 A_{sj} = Abundanz der Art i am Beprobungstermin s

die Indikatorwerte der Arten:
$$u_s = \sum_{i=1}^n \frac{A_{si} t_i}{A_s}$$

als mit den Abundanzen gewichtete Mittel der Beprobungstermine und

die Indikatorwerte der Beprobungstermine:
$$t_i = \sum_{s=1}^s \frac{A_{si} u_s}{A_i}$$

als mit den Abundanzen gewichtete Mittel der Arten berechnet.

In der Ergebnisdarstellung im zweidimensionalen Koordinatensystem werden die einzelnen Arten so plziert, daß sie in der Nähe der Beprobungsgebiete liegen, in denen sie vorkommen. Beprobungsgebiete mit unterschiedlichen Artenzusammensetzungen sollen dabei weit auseinanderliegen. Die Aussagekraft des bildhaften Ergebnisses kann daran abgelesen werden, wieviel der tatsächlichen Varianz in der zweidimensionalen Darstellung wiedergegeben wurde. Im Falle der CCA wird untersucht, in welchem Umfang bestimmte Umgebungsvariablen zur Erklärung der durch die unterschiedliche Artenzusammensetzung gezeigten Varianz der Beprobungsgebiete herangezogen werden können. Die Möglichkeiten zur Anordnung der Beprobungsgebiete im Ergebnisplot erhalten dadurch die Einschränkung, daß die Indikatorwerte der Beprobungsgebiete Linearkombinationen der Umgebungsvariablen sein müssen. Der Erklärungswert der kanonischen Achsen kann aus verschiedenen statistischen Werten abgelesen werden. Ein Vergleich der "total inertia" mit

der Summe der Eigenwerte der kanonischen Achsen gibt an, wieviel der maximalen Varianz der Abundanzdaten durch die kanonischen Achsen erfaßt wird. Die Korrelation zwischen Arten und Umgebung gibt an, wie gut im Plot die Verteilung der Beprobungsgebiete als mit den Abundanz gewichtete Mittel der Arten und die Verteilung der Beprobungsgebiete als Linearkombinationen der Umgebungsvariablen übereinstimmen (Jongman et al. 1995).

2.7.3 Multidimensionale Skalierung (MDS)

Zur Durchführung der Multidimensionalen Skalierung (MDS) wurde das Statistikprogrammpaket SPSS verwendet. Zur Berechnung der Distanzen wurde das Abstandsmaß EUKLID benutzt (Norusis 1990):

$$\text{Abstandsmaß EUKLID: } d_s(x, y) = \sqrt{\sum (x_i - y_i)^2}$$

Anschaulich gesprochen projizierte die MDS die Distanzen zwischen multivariaten Fällen im mehrdimensionalen Raum in die zweidimensionale Ebene, wobei versucht wurde, die ursprünglichen Abstandsverhältnisse der Fälle zueinander möglichst genau als euklidische Abstände in der Ebene wiederzugeben. Ein Maß für die Güte der Übertragung der ursprünglichen Distanzen war der Streßwert, der nach der Formel von Kruskal berechnet wird. Dieser sollte kleiner als 10^{-2} sein. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten MDS-Plots lag der Streßwert unter 10^{-3} . Eine weitere Überprüfungsmöglichkeit stellt das Sheppard-Diagramm dar. Dort wurden für alle Paarkombinationen der Fälle miteinander die ursprünglichen Distanzen gegen die euklidischen im MDS-Plot aufgetragen. Die Beibehaltung der Abstands- bzw. Ähnlichkeitsverhältnisse zwischen den Fällen bei der Übertragung in die zweidimensionale Darstellung äußerte sich im Sheppard-Diagramm als monoton steigender Graph, im Idealfall als eine diagonal verlaufende Gerade. Bei den mit SPSS erstellten MDS-Plots mußte in der Regel eine Angleichung der Skalierung der beiden Plot-Achsen durchgeführt werden, da das Programm die Achsen entsprechend dem auftretenden Wertebereichen für die einzelne Dimensionen auslegte. Verwendet man voneinander abweichende Achsenskalierungen, erzeugen diese eine räumlich verzerrte Wiedergabe der berechneten euklidischen Abstände und ergeben so im Plot ein falsches Bild der relativen Unterschiede.

2.8 Berechnungen

2.8.1 C/N Verhältnisse

Berechnung von C/N Verhältnissen des abgebauten organischen Materials:

aus den im PW gelösten Abbauprodukten lässt sich das C/N Verhältnis des abgebauten organischen Materials berechnen. Unter anoxischen Bedingungen erscheint der N-Anteil als Ammonium, der C-Anteil wird über DOC zu CO_2 umgesetzt, wobei die Elektronen durch mikrobielle Sulfatreduktion zu Sulfidproduktion führen. Das gelöste Sulfid ist also ein Äquivalent des oxidierten C und kann statt CO_2 für die Berechnung des oxidierten C verwendet werden. Das C/N Verhältnis wurde daher nach der Formel:

$(\text{Sulfid (mmol/l)} \cdot 2 + \text{DOC (mg/l)} / 12) / \text{NH}_4^+$ berechnet. Die Berechnung der C/N-Verhältnisse in dieser vereinfachten Form ist nur unter folgenden Voraussetzungen sinnvoll:

- Remineralisierung überwiegend durch Sulfatreduktion, als Indikator dafür können Sulfidkonzentrationen über 0,5 mmol/l dienen
- Sulfid- und Ammoniumverluste sind vernachlässigbar. Die Oxidation von Sulfid, die Fällung von Eisensulfiden sowie der Einbau von Ammonium in Bakterienbiomasse und die Adsorption von Ammonium an Partikel werden im untersuchten Sediment kurzfristig als gering betrachtet und vernachlässigt. Die auf diese Art berechneten C/N-Verhältnisse sind Näherungen, die aber Anhaltspunkte für die Art des aktuell remineralisierten OM liefern können.

2.8.2 Verbleib des experimentell eingebrachten TOC

Das experimentell eingebrachte OM war in den TOC-Tiefenprofilen zunächst gut als deutlicher Peak zu erkennen. Mit Hilfe dieser Peaks wurde die Menge des zu den jeweiligen Probenahmezeitpunkten noch nicht abgebauten Materials berechnet. Die Ermittlung der Peakhöhe gegenüber dem Hintergrundwert erfolgte auf graphischem Wege. Aufgrund des Anstiegs der Hintergrundwerte unterhalb von 16 cm Sedimenttiefe konnten nur Peaks im Tiefenbereich von 0-16 cm berücksichtigt werden.

Bilanzierung der emittierten Abbauprodukte

Aus den emittierten Gasen Methan und Sulfid wurde die Menge des OM berechnet, die in Form gasförmiger Abbauprodukte aus dem Sediment ausgetreten war. Aus den vereinfachten Beziehungen $2 \text{ CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{ HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$ und $2 \text{ CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ergibt sich eine Stöchiometrie von 2 mol C die pro emittiertem mol Sulfid oder Methan umgesetzt wurden.

2.9 Zählung von Makrobenthosorganismen

Zur Bestimmung der Abundanz wurden von *Arenicola marina* auf mehreren Flächen von 1 m² die Kothaufen gezählt (eine Differenzierung von adulten und juvenilen Tieren erfolgte anhand der Dicke der Kotschnüre), bei *Lanice conchilega* wurde die Zahl der Bäumchen erfasst. Die Kotpillen von *Heteromastus filiformis* wurden auf kleineren Flächen gezählt.

3. Ergebnisse

Die Höhe der Stoffkonzentrationen im Porenwasser hat sich schon in früheren Arbeiten als empfindlicher Anzeiger für Störungen des Sedimentchemismus im Untersuchungsgebiet herausgestellt. Der Schwerpunkt des Ergebnisteils liegt daher auf der Darstellung der Konzentrationen im Porenwasser. Zusätzlich gibt das Kapitel am Anfang des Ergebnisteils einen Überblick über den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) im Sediment des Untersuchungsgebiets und die Sedimentumlagerung.

Die Einzelergebnisse werden überwiegend in diesem Teil der Arbeit diskutiert um eine Zergliederung der übergreifenden Diskussion zu vermeiden. Einige Aussagen ergeben sich jedoch nur bei einer vergleichenden Diskussion mehrerer Einzelergebnisse. Diese Aussagen beleuchten grundlegende Prozesse im Sandwatt und werden in einem separaten Diskussionsteil behandelt.

3.1 Sediment

Die Untersuchung der Parameter TOC, Wassergehalt und Umlagerungstiefe im Sediment diente der Eingrenzung der Rahmenbedingungen für die PW-Chemie. Das PW steht in ständigem Kontakt mit den Sedimentpartikeln. Der Abbau von partikulärem OM führt zur Freisetzung von löslichen Mineralisierungsprodukten in das PW. Die mechanische Sedimentbewegung durch Strömung und Wellen schließlich bewirkt einen Austausch des PW gegen Oberflächenwasser

3.1.1 Wassergehalt im Sediment

Der Wassergehalt des Sediments lag zwischen 17,8 und 32,4%. Je höher der TOC-Gehalt, desto höher war auch der Wassergehalt (Abb. 4). Ein Effekt der mit dem direkten Zusammenhang von Wassergehalt und der Sedimentfraktion $<63\mu\text{m}$ sowie der generellen Beziehung von TOC - Konzentrationen und mineralischen Oberflächen in intertidalen Sedimenten (DeFlaun & Mayer, 1983) begründet ist.

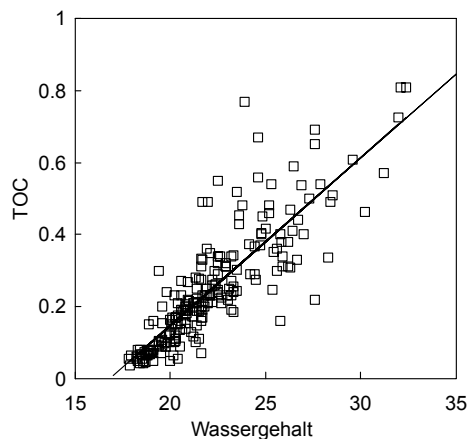


Abb. 4: TOC gegen Wassergehalt (jeweils in %) von Sedimentproben der Gröninger Plate und Regressionsgerade
 $\text{TOC (\%)} = -0,785 + 0,0466 \text{ H}_2\text{O (\%)}; r^2=0,72; n=215$

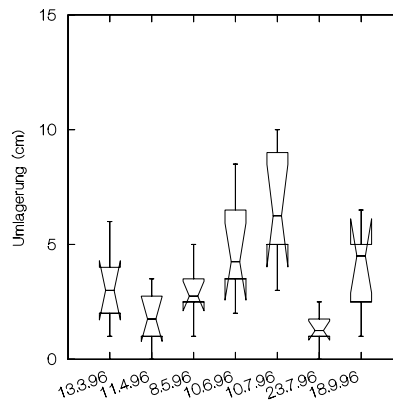


Abb 5: Einsinktiefen von 8 Metallscheiben zwischen 29.2.1996 und 18.9.1996. Angegeben ist das Datum an dem die Umlagerungstiefe gemessen wurde. Das jeweilige Zeitintervall ergibt sich aus dem Abstand zum vorhergehenden Datum.

3.1.2 Umlagerungstiefe des Sediments

Die Bestimmung der Umlagerungstiefe war notwendig um einen Eindruck vom Ausmaß der mechanischen Sedimentbewegung zu bekommen. Diese Sedimentbewegung bedingt einen

Austausch des Porenwassers, sowie die Möglichkeit des Einsedimentierens von organischem Material (z. B. Schlauchdiatomeen, Makroalgen, Phytoplankton).

Zwischen 29.2.1996 und 18.9.1996 wurden Umlagerungstiefen von 0 - 10 cm im Zeitraum eines Monats gemessen (Abb. 5), wobei im Tagesabstand Werte von 0 - 2 cm auftraten. Bereits im räumlichen Abstand von 50 cm traten große Unterschiede auf. Auch bei der Veränderung der Sedimenthöhe relativ zur Spitze der Markierungsstäbe traten erhebliche Unterschiede auf, hier wurden im Untersuchungszeitraum zwischen 3 cm Sedimentabtrag und 10 cm Sedimentauflagerung festgestellt. Im Mittel aller 8 Meßpunkte ergab sich jedoch keine Veränderung (0,06 cm).

Aus logistischen Gründen konnten die Messungen der Einsinktiefen von Metallscheiben in Abständen von Tagen nicht während Starkwindperioden durchgeführt werden. Daraus resultieren möglicherweise die im Vergleich zu den Messungen im Monatsabstand geringen Umlagerungen im Tagesabstand. Die Umlagerungseffekte von Schlechtwetterperioden gingen daher in die längerfristigen Messintervalle ein. Die Einsinktiefen von Metallscheiben ist jedoch nicht nur von der Tiefe abhängig, bis zu der das Sediment durch Wasserbewegung suspendiert wurde oder frisch aufsedimentierte. Auch Faeces von Makrobenthosorganismen, die auf die Sedimentoberfläche abgegeben werden, führen zu einer Auflagerung von Sediment. Speziell *Arenicola marina* mit Defäkationsraten von im Sommer ca. 25 ml/Tier/Tag, im Winter ca. 2,4 ml/Tier/Tag (Cadée 1976) lagert erhebliche Mengen an Sediment auf der Oberfläche ab. Bei einer Dichte von 20 Tieren m⁻² würde im Sommer eine Schicht von 1,5 cm im Monat entstehen, vorausgesetzt das Material würde gleichmäßig über die Oberfläche verteilt. Eine Einebnung der Sedimentoberfläche kann bei starkem Wind und leichter Wasserbedeckung oder auch bei kräftiger Tideströmung vorkommen, ist jedoch nicht regelmäßig zu erwarten. Die Faeces eines Tieres auf 10 cm x 10 cm verteilt würden in einem Monat einen Quader von 7,5 cm Höhe ergeben. Die Größenordnung dieser biogenen Sedimentbewegung entspricht also durchaus der Größenordnung der gemessenen Sedimentumlagerung. Die Frage, welchen Anteil die einzelnen Mechanismen am Einsinken der Scheiben haben, kann hier nicht geklärt werden, die Messwerte zeigen aber, welche Oberflächenschicht in den erfassten Zeiträumen mechanisch bewegt wurde. Die kleinräumigen Unterschiede in der Einsinktiefen der Scheiben von bis zu 7 cm geben einen Eindruck davon, wie lokal unterschiedlich die Einflüsse auf das Sediment wirken können.

3.1.3 TOC im Sediment

Für die untersuchten Flächen auf der Gröninger Plate waren in den obersten 15 cm TOC-Werte um (RP 47) und unter 0,2% (RP 63) charakteristisch. Zwischen 15 und 35 cm Sedimenttiefe stiegen die Werte häufig an, wobei sehr variable Profilverläufe auftraten (Abb. 6). Vor diesem Hintergrund war bei den experimentell belasteten Flächen die vertikal lokale Erhöhung im TOC-Tiefenprofil anfangs gut zu erkennen (Abb. 7). Generell wurde dieser TOC-Peak mit fortschreitendem Abbau des Materials kleiner und verschwand um so früher, je niedriger die Belastung war. In den einzelnen TP machte sich jedoch eine ungleichmäßige Verteilung des eingebrachten Materials bemerkbar. Besonders auffällig war dies bei der mit Algen belasteten Fläche (siehe dazu auch 3.4.2) aber auch bei den mit Stärke belasteten Flächen traten Schwankungen in der TOC-Abnahme auf (3.4.3). Die ungleichmäßige Verteilung des eingebrachten Materials kann technische Gründe haben. Das Algenmaterial hatte eine sehr klumpige Struktur und auch die mechanischen Eigenschaften des Sediments machten ein gleichmäßiges Einbringen des Materials schwierig. Es kommen aber auch nachträgliche Veränderungen in Frage. Da es einige Tage dauerte bis *Arenicola marina* seine Aktivität vollständig eingestellt hatte ist ein Einfluß durch Bioturbation nicht auszuschließen. Auch eine physikalische Sedimentbewegung durch durchtretende Gasblasen kann zu nachträglichen Veränderungen geführt haben.

Ergebnisse

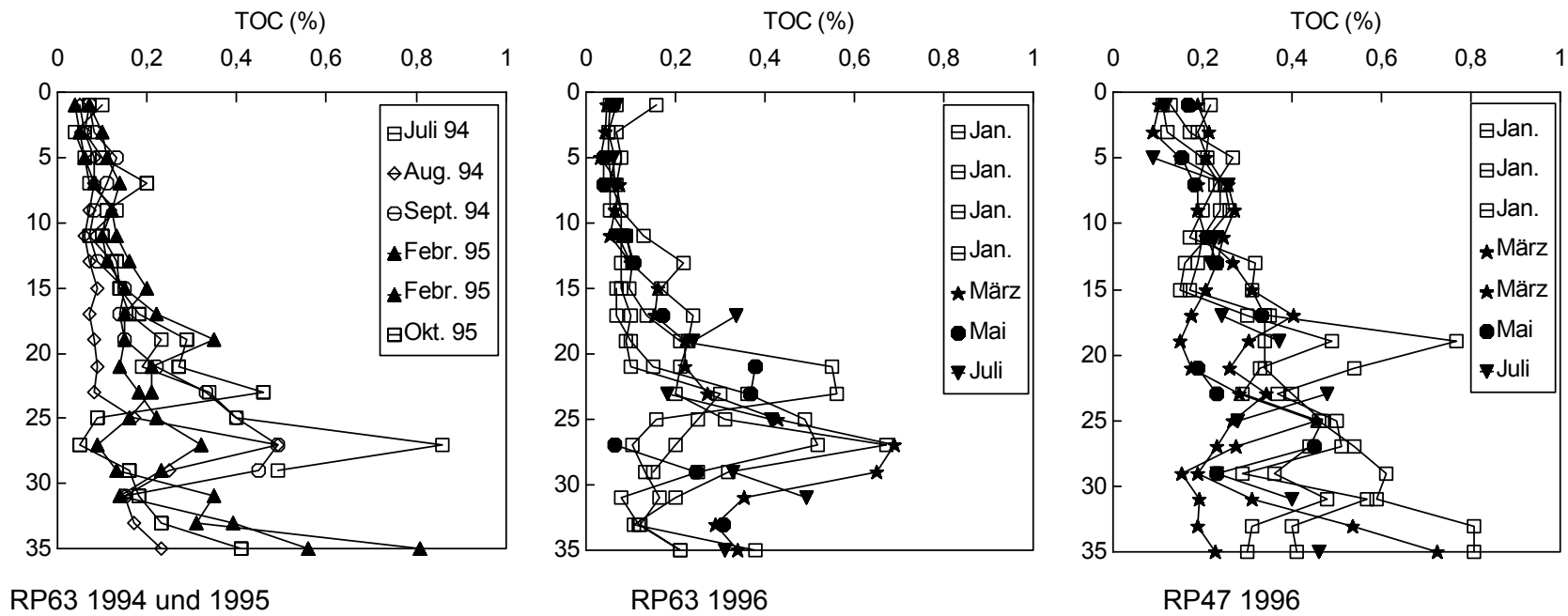


Abb. 6: TOC in Sedimentkernen von Standort 5. Die vertikale Achse gibt die Tiefe (cm) an. Kerne mit gleichem Probenahmedatum haben dasselbe Symbol.

Ergebnisse

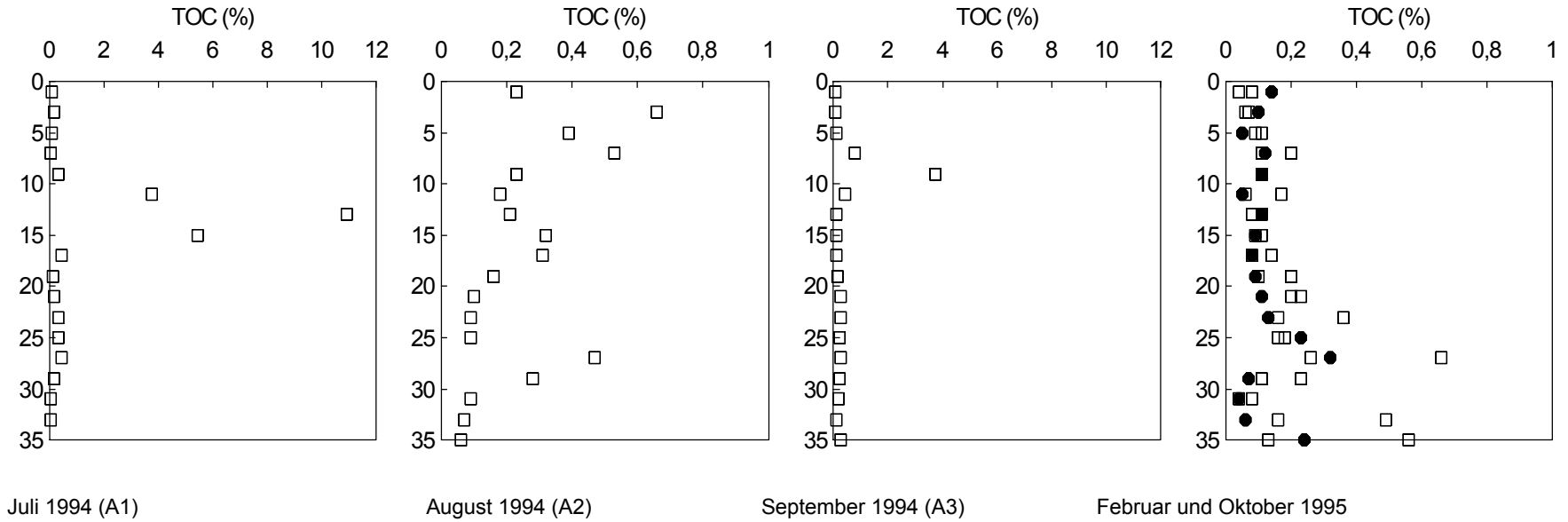


Abb. 7: TOC in Sedimentkernen aus der A-Fläche des Belastungsversuchs mit Makroalgen. Die vertikale Achse gibt die Sedimenttiefe (cm) an. Februar 1995 zwei Parallelkerne (A4), Oktober 1995 ein Kern (A5).

Ein Vergleich der TOC-Profile von Referenzstandorten, schwarzen Flecken, schwarzen Flächen und der Belastungsfläche (A) des Algenversuchs mit MDS ist in Abb. 8 dargestellt. Verglichen mit den Profilen A1 und A3 zeigten alle anderen Profile eine relativ große Ähnlichkeit, was sich in der Zusammendrängung zu einem Cluster äußert. Die Betrachtung der Profile A1 und A3 (Abb. 7) zeigt, daß beide innerhalb des Tiefenbereichs von 5 - 15 cm einen extremen Peak aus der experimentellen Belastung aufwiesen. Dieser war bei A1 stärker ausgeprägt als bei A3. Das Profil A2 zeigte diesen deutlichen Peak jedoch nicht, es wurde im MDS-Plot innerhalb des Clusters angeordnet. Um die Anordnung der Profile innerhalb des Clusters erkennbar zu machen wurde der Ausschnitt vergrößert dargestellt. In der Ausschnittvergrößerung ist eine Anordnung der Referenzprofile von RP63 und RP47 in zwei Teilclustern erkennbar. Profile von schwarzen Flecken und schwarzen Flächen wurden innerhalb des Teilclusters der Profile von RP63 angeordnet, ebenso die A-Profile von 1995 (die A-Versuchsfläche befand sich auch bei RP63). Das Profil A2 wurde im Bereich der RP47 Profile eingeordnet. Saisonale Veränderungen oder eine Entwicklung während der Jahre 1994-1996 konnten nicht beobachtet werden.

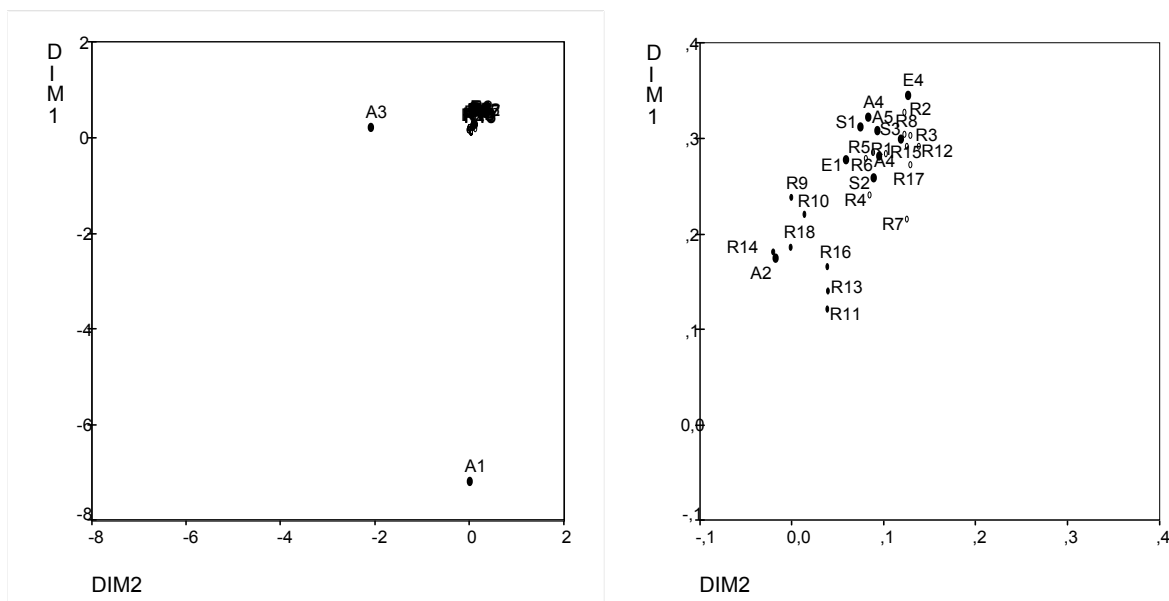


Abb. 8: MDS-Plot mit dem Abstandsmaß Euklid und Ausschnittvergrößerung (rechts). In die Darstellung eingegangen sind Referenzprofile (R1-R18; o : RP63, ● : RP47), Profile von schwarzen Flecken (S1-S3), von schwarzen Flächen (E1, E4) und von der Algenversuchsfläche (A1-A3: Juli-Sept. 1994, A4: Febr. 1995, A5: Okt. 1995)

Gleichmäßig niedrige TOC-Gehalte bis 15 cm Tiefe und darunter stark variierende Konzentrationen, wurden an Standort 5 auch von Rusch et al. (1998) beobachtet. Da der TOC-Gehalt mit der Oberfläche der Partikel korreliert ist, welche wiederum mit sinkender Partikelgröße ansteigt, und da der Wassergehalt ebenfalls mit sinkender Partikelgröße steigt, spricht die gute Korrelation der TOC-Gehalte mit den Wassergehalten für einen Korngrößeneffekt bei den TOC-Gehalten im Tiefenprofil (siehe auch Korngrößenzusammensetzung im Anhang). Unterhalb von 15 cm Tiefe wäre dann der Anteil der Feinfraktion am Gesamtsediment höher als oberhalb von 15 cm Tiefe. Vergleicht man die gemessene Umlagerungstiefe von maximal 10 cm und berücksichtigt, daß die Messungen zwischen März und September erfolgten, also die Wirkung der Winterstürme nicht erfasst wurde, so könnten die oberen 15 cm mit (hinsichtlich der TOC-Gehalte) homogenem Sediment als der Tiefenbereich betrachtet werden, der einer häufigen Umlagerung und damit Sortierung gemäß der aktuellen Energieexposition der Plate unterworfen war. Daraus folgt, daß die Energieexposition des untersuchten Bereichs der Plate früher geringer war, was mit der historischen Verschiebung der Wattwasserscheide (Hertweck 1995) zusammenhängen kann. Das unterhalb von 15 cm Sedimenttiefe in früheren Zeiten abgelagerte Sediment weist entsprechend der früher geringeren

Energieexposition einen höheren Anteil an Feinfraktion und damit auch an TOC auf. Dagegen kann sich oberhalb von 15 cm Sedimenttiefe unter den aktuellen Energiebedingungen nicht mehr soviel Feinfraktion dauerhaft ablagern.

Die Anordnung der Profile im MDS-Plot legt einen Unterschied in der aktuellen Energieexposition der Punkte RP63 und RP47 nahe. Das Teilcluster der Profile von RP47 ist in Richtung der A-Profile mit sichtbarer Belastung verschoben. Das innerhalb dieses Teilclusters angeordnete Profil A2 weist zwischen 0 und 15 cm Tiefe höhere TOC-Gehalte auf als die Referenzprofile. Insgesamt lässt sich aus dieser Anordnung für RP47 ein gegenüber RP63 zwischen 0 und 15 cm Tiefe höherer TOC-Gehalt ableiten, was nach den vorhergehenden Überlegungen mit einer niedrigeren Energieexposition von RP47 zusammenhängt. Unterschiedliche Energiebedingungen zeigen sich auch an der Besiedlungsdichte mit *Lanice conchilega*. Die gegenüber RP63 dichtere Besiedlung an RP47 kann ihre Ursache in der unterschiedlichen Energieexposition haben, aber auch zu einer zusätzlichen Strömungsberuhigung und stärkerem Einfangen von Feinmaterial geführt haben.

3.2. Stoffkonzentrationen im PW von Sandwatt mit oxidierte Sedimentoberfläche (Referenzsituation)

Aufgrund der Vielzahl der Daten liegt hier der Schwerpunkt auf einer zusammenfassenden Darstellung. Box and Whisker Plots geben zunächst einen Überblick über die Variationsbreite der Konzentrationen der einzelnen Porenwasserbestandteile im Jahresverlauf. Drei Unterkapitel mit Beispielprofilen sollen 1. die kleinräumige Inhomogenität am Beispiel von Sulfidkonzentrationen zeigen, 2. einen Einblick in die Profilformen der einzelnen aus einer Probe bestimmten Stoffkonzentrationen geben und 3. die Veränderung der PWTP an zwei "exakt" beprobten Punkten im zeitlichen Abstand von einem Tag und mehreren Monaten zeigen.

3.2.1 Saisonale Konzentrationsänderungen

Die Referenzdynamik der Substanzen Phosphat, Ammonium, Nitrit, Nitrat, Sulfid und Sulfat wurde auf der Gröninger Plate beim Hauptuntersuchungsstandort RP63 in den Jahren 1994 und 1995 verfolgt. Eine Ausdehnung der Untersuchungen auf den Standort RP47 erfolgte 1996. In diesem Jahr wurden auch DOC und Silikat gemessen. Zur Auswertung wurde aus den Daten aller in einem Monat gemessenen Tiefenprofile für jeden Stoff ein Datensatz gebildet. Die Ergebnisse der statistischen Beschreibung der einzelnen Datensätze sind für Sulfid, Phosphat, Ammonium, DOC und Silikat getrennt in Box and Whisker Plots dargestellt (Abb. 9-13). Für Sulfat, sowie Nitrit und Nitrat werden keine Abbildungen gezeigt.

Die Sulfatkonzentration im Porenwasser lag meist um 24 mmol/l. Im Tiefenprofil wurden keine Veränderungen der Konzentration gefunden. Daher wird hier auf eine grafische Darstellung verzichtet. Im Pflanzwasser wurden vereinzelt etwas höhere Konzentrationen als im Porenwasser gemessen, die sich auf einen Konzentrationsanstieg durch Verdunstung (bei starkem Wind oder Sonneneinstrahlung) zurückführen lassen.

Bei den Stickstoffverbindungen Nitrit und Nitrat lagen die Mediane für die Daten der einzelnen Monate in der Regel nahe der Nachweisgrenze. Speziell im Frühjahr und im Herbst wurden aber auch Konzentrationen bis 40 µmol/l Nitrat, bzw. 6 µmol/l Nitrit gefunden. Diese erhöhten Konzentrationen traten als lokale Peaks in einzelnen Tiefenprofilen in Sedimenttiefen bis zu 25 cm auf. Im Februar und März 1995 wurden im Oberflächenwasser (Restwasser) Nitratkonzentrationen bis 80 µmol/l gemessen, daher war auch ein Eintrag in das oberflächennahe Porenwasser feststellbar. Ein Vergleich der Jahre 1995 und 1996 ergab für 1996 generell weniger erhöhte Werte, mit einer eher gleichmäßigen Streuung über das ganze Jahr. Die Ausnahme bildet ein Profil vom März, bei dem ein Peak bis 40 µmol/l Nitrat gefunden wurde (siehe 3.2.3 und Abb. 15).

DOC - Konzentrationen im Porenwasser bewegten sich 1996 in der Regel um 2 mg/l, mit Einzelwerten bis 8 mg/l. Im Januar 1996 dagegen lagen 50% der gemessenen Konzentrationen zwischen 5 und 38 mg/l mit Ausreißern bis 80 mg/l. Ungewöhnlich hohe Konzentrationen fanden sich zur selben Zeit auch bei Ammonium, Phosphat und Sulfid, jedoch nicht bei Silikat. Bis Februar hatten sich die DOC-Konzentrationen wieder normalisiert (Abb. 9). Die generell niedrigen Konzentrationen erschweren eine Beobachtung saisonaler Veränderungen. Bei genauer Betrachtung können die Konzentrationen von Juni, Juli und September als gegenüber Mai signifikant erhöht bezeichnet werden.

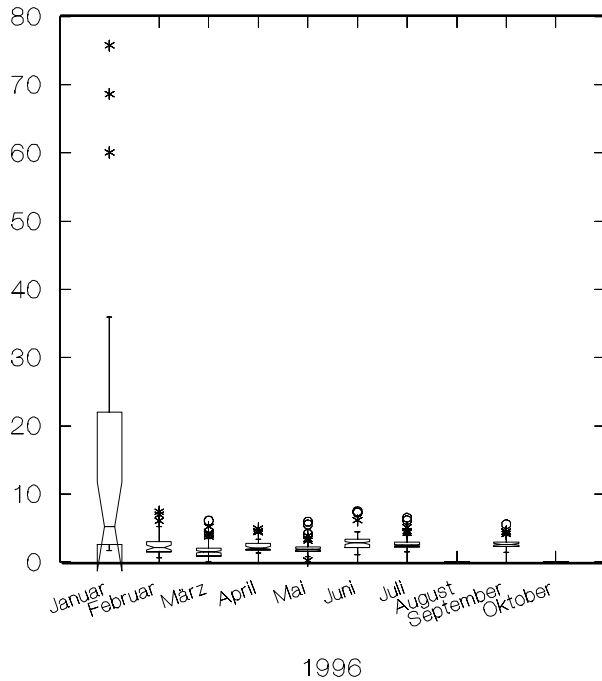


Abb 9: Konzentrationen an DOC (mg/l) im Porenwasser von Referenzflächen im Jahr 1996.

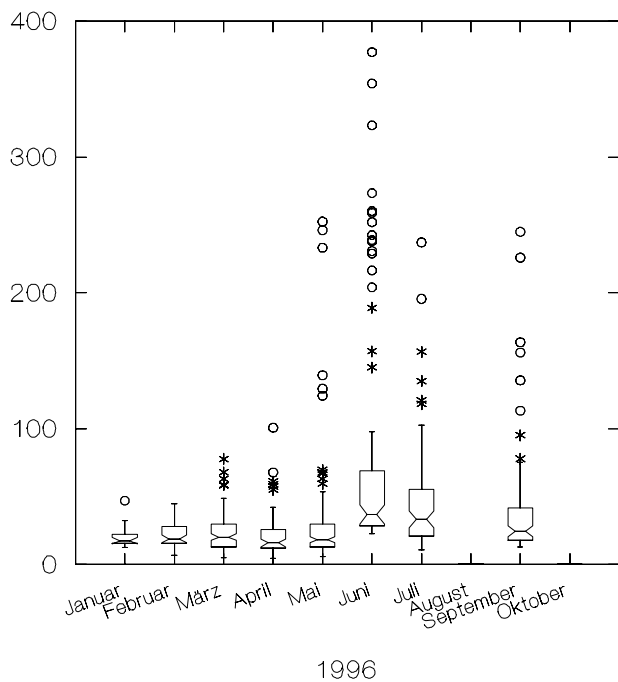


Abb. 10: Konzentrationen an gelöstem Silikat (µmol/l) im Porenwasser von Referenzflächen im Jahr 1996.

Die Mediane der Silikatkonzentrationen 1996 blieben bis Mai unter 50 $\mu\text{mol/l}$ um im Juni signifikant anzusteigen, gefolgt von einem leichten Abfall zum September (Abb. 10). Da die Auflösung von biogenem Silikat im Sediment temperaturabhängig ist, könnte der Anstieg der Silikatkonzentrationen im Juni theoretisch durch höhere Temperaturen bedingt sein. Tatsächlich zeigt der Verlauf der Wassertemperaturen 1996 im Juni (Niesel 1999) einen Temperaturanstieg. Jedoch stieg die Wassertemperatur im April schon um etwa denselben Betrag an, während die Silikatkonzentrationen von Januar bis Mai gleichblieben. Eine temperaturbedingte erhöhte Freisetzung von Silikat in das PW kann daher ausgeschlossen werden. Die Phosphat- und Ammoniumkonzentrationen im Juni deuten auf eine erhöhte Freisetzung von Nährstoffen durch Remineralisierungsprozesse hin, was einen Eintrag von frischem OM in das Sediment wahrscheinlich macht. Silikat als Bestandteil von Diatomeenschalen weist auf Diatomeenbiomasse als wesentlichen Bestandteil des remineralisierten Materials im Juni hin.

Die Sulfidkonzentrationen im Porenwasser (Abb. 11) blieben 1994 und 1995 auf niedrigem Niveau (unter 300 $\mu\text{mol/l}$). Eine leichte Zunahme war im Sommer 1994 zu beobachten, 1995 blieben die Werte länger sehr niedrig um dann im August und September signifikant anzusteigen. Durch das Auftreten ungewöhnlich hoher Sulfidkonzentrationen gekennzeichnet war das Jahr 1996 wobei Einzelwerte bis 1 mmol/l gemessen wurden. Der größte Teil der Werte blieb jedoch unter 300 $\mu\text{mol/l}$, höhere Werte in einzelnen Profilen sind als Ausreißergrüppchen im Plot zu erkennen.

Bei Phosphat (Abb. 12) lässt sich in den Frühjahren 1994 und 1995 ein Minimum der Konzentrationen im Porenwasser erkennen gefolgt von signifikant höheren Werten im Sommer und Herbst, wobei letztere in 1995 im August auftraten, einen Monat später als in 1994. 1996 fiel ein ausgeprägtes Maximum im Januar und im Februar auf gefolgt von einem Minimum im Frühjahr, welches jedoch auf Höhe der Sommerkonzentrationen von 1994 blieb. Im Mai und Juni wurden ungewöhnlich viel höhere Phosphatkonzentrationen gemessen, während Juli und September wieder eine mit den Vorjahren vergleichbare Werteverteilung zeigten.

Die Ammoniumkonzentrationen (Abb. 13) zeigten ähnliche zeitliche Veränderungen wie die Phosphat- und Sulfidkonzentrationen. Ein signifikanter Anstieg der Konzentrationen im Sommer trat jedoch in den Jahren 1994 und 1995 im Juni auf. In den Jahren 1994 und 1995 wurden nur Konzentrationen unter 200 $\mu\text{mol/l}$ gefunden wurden, während sie im Januar 1996 Werte bis 3 mmol/l erreichten. Bis April lagen die Mediane dann über denen der Vorjahresmonate, ab Mai unter Vorjahresniveau. Ein signifikanter Anstieg des Medians trat wie in den Vorjahren im Juni auf.

Ergebnisse

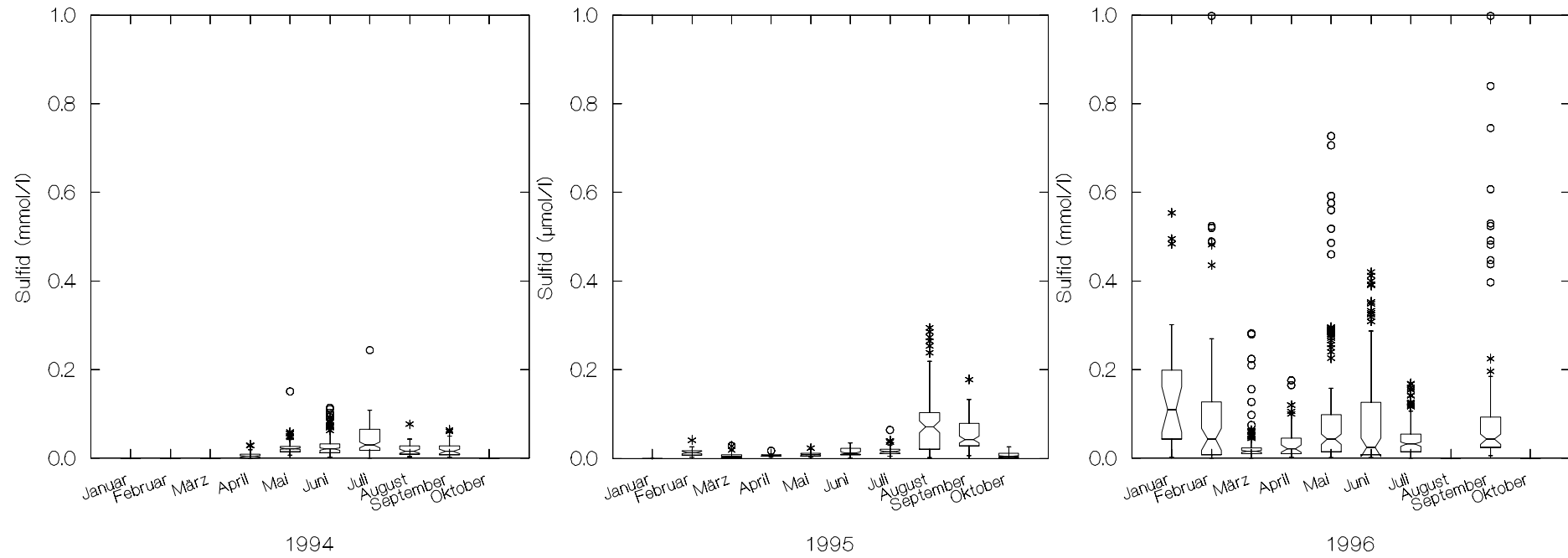


Abb.11: Konzentrationen an gelöstem Sulfid im Porenwasser von Referenzflächen der Jahre 1994, 1995 und 1996

Ergebnisse

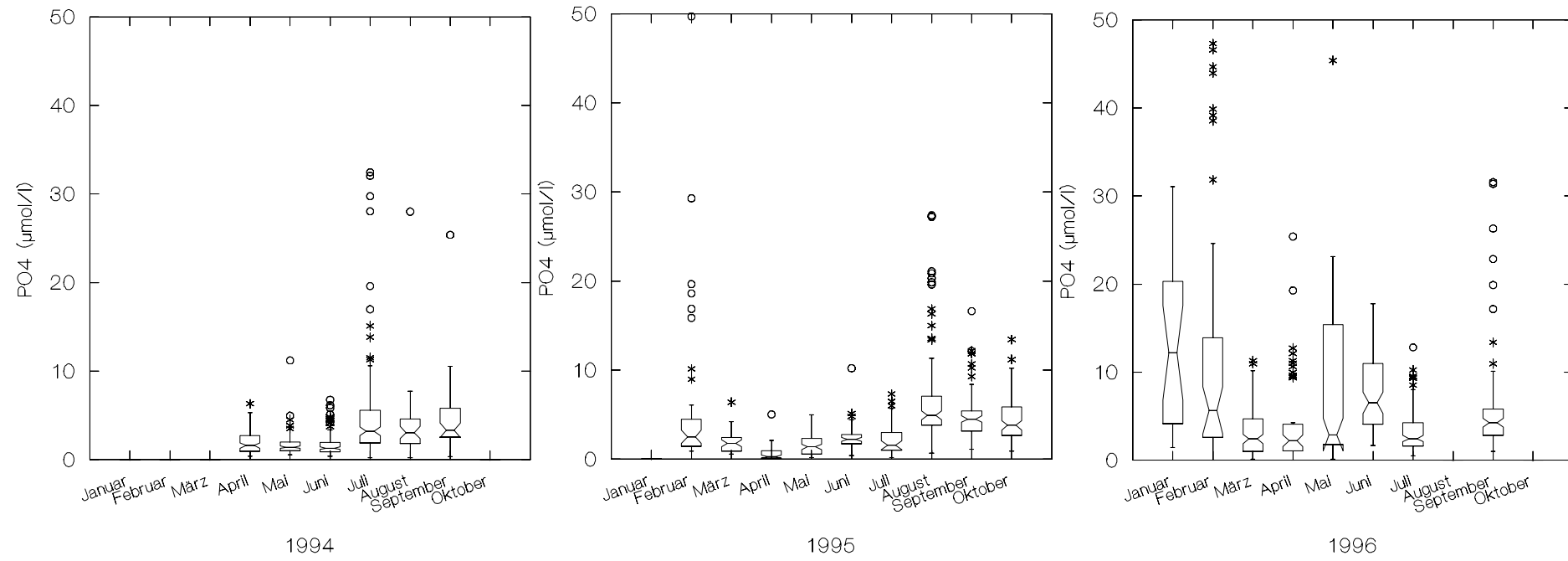


Abb.12: Konzentrationen an gelöstem Phosphat im Porenwasser von Referenzflächen der Jahre 1994, 1995 und 1996

Ergebnisse

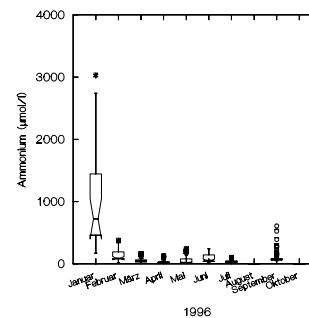
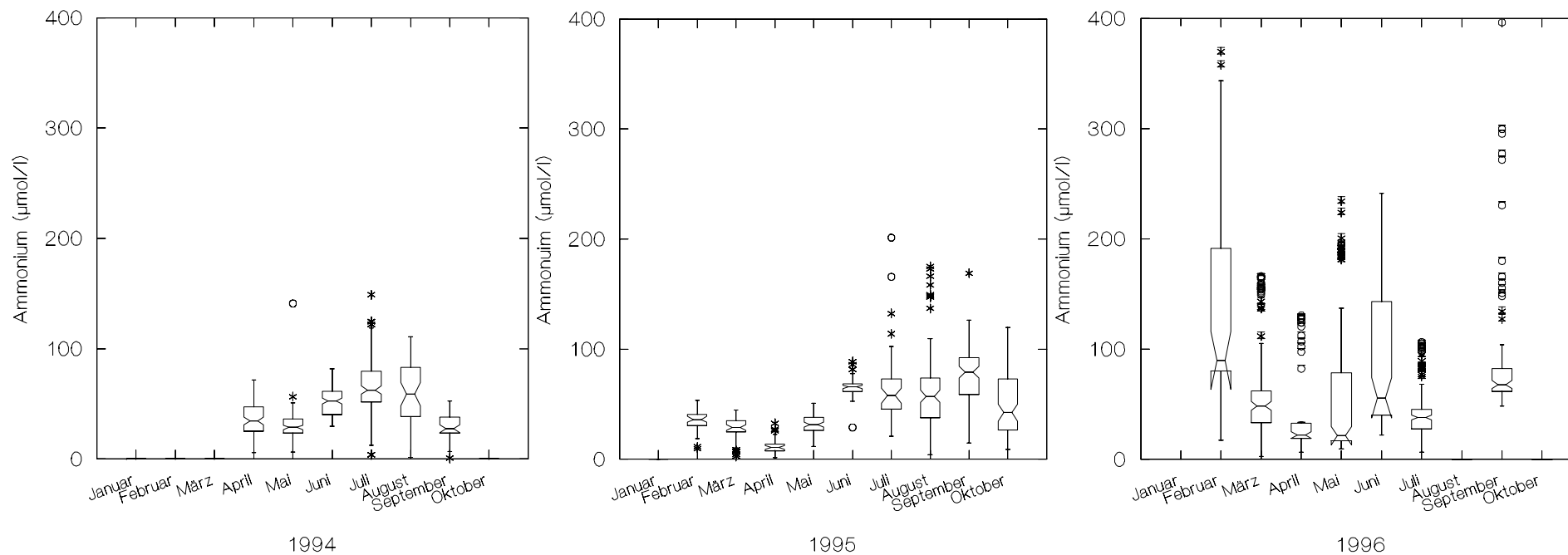


Abb. 13: Konzentrationen an gelöstem Ammonium im Porenwasser, Messungen auf Referenzflächen der Jahre 1994, 1995 und 1996. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Skalierung vereinheitlicht. Die Werte für Januar 1996 können der zusätzlichen Grafik rechts unten entnommen werden.

3.2.2 Inhomogenität

Ein quadratischer Sedimentbereich von 0,25 m² wurde in 10 cm Abständen beprobt. Abb. 14 zeigt die gefundenen Sulfidkonzentrationsstiefenprofile in derselben Anordnung in der die Proben genommen wurden. Im Abstand von wenigen Zentimetern traten eine Vielzahl an Profilformen auf. Auch die Konzentrationen variierten erheblich. Ein Profiltyp trat häufiger auf. Charakteristisch war ein Maximum um 5 cm Sedimenttiefe gefolgt von einer stetigen Konzentrationsverringerng mit der Sedimenttiefe. In den übrigen Profilen fanden sich Maxima in den verschiedensten Sedimenttiefen, in zwei Profilen wurden über 100 µmol/l erreicht. Die Gradienten an den Flanken der Maxima waren unterschiedlich steil und z.T. traten zwei Maxima in einem Profil auf. Wie schon Langner (1997) im selben Untersuchungsgebiet für Ammonium und Phosphat feststellte, kamen Konzentrationsgradienten in jeder Sedimenttiefe vor. Auch mit zunehmender Tiefe abnehmende Gradienten traten auf. Die schon kleinräumig sehr variablen Profilformen wurden hier auch bei Sulfid beobachtet.

Abbaubares Material gelangt durch physikalische Sedimentbewegung und Bioturbation in verschiedene Sedimenttiefen. An abbaubarem Material kommt nicht nur sedimentiertes Phytoplankton in Frage sondern z.B. auch benthische Algen oder tote Fauna. Bei Makroalgen, in Büscheln wachsenden Schlauchdiatomeen oder toter Fauna liegt ein Eintrag in geklumpter Form auf der Hand. Die Messungen der Tiefe der Sedimentumlagerung ergaben schon für die mechanische Sedimentbewegung eine deutliche kleinräumige Inhomogenität. Der Eintrag des OM erfolgt somit in unterschiedlichen Mengen und kleinräumig inhomogen. Daher erfolgt auch ein Anstieg der Konzentrationen von Remineralisierungsprodukten kleinräumig inhomogen. Der Porenwasserchemismus des untersuchten Sandwattsediments ist von dieser Inhomogenität geprägt.

3.2.3 "Fingerprint" von aus derselben Probe bestimmten Stoffen

Die in Abb. 15 gezeigten Profile wurden bei RP63 im Abstand von 50 cm genommen. Die beiden Parallelen zeigten deutliche Unterschiede, dabei kann auf unterschiedliche Bedingungen für die Remineralisierung an den beiden Stellen geschlossen werden. Nitrat und Nitritkonzentrationen verhielten sich gegenläufig zu den Konzentrationen von Ammonium, Phosphat, Sulfid und Silikat. In einem Profil trat ein Peak von Nitrat und Nitrit zwischen 10 und 25 cm Sedimenttiefe auf, im Bereich zwischen 10 und 20 cm Sedimenttiefe war die Ammoniumkonzentration gegenüber dem Parallelprofil um etwa den Betrag der maximalen Nitratkonzentration verringert. Auch Phosphat und Sulfidkonzentrationen waren gegenüber dem Parallelprofil deutlich niedriger (nahe Null). Das Nitritmaximum war gegenüber dem Nitratmaximum nach unten verschoben.

Die Nitrat und Nitrit-Peaks in dieser Sedimenttiefe entsprechen nicht der klassischen Zonierung der diagenetischen Prozesse nach Fenchel & Riedel (1970) bei der der Eintrag von Sauerstoff in das Sediment von der Sedimentoberfläche her erfolgt. Die Konzentrationen, die in den Peaks erreicht wurden überstiegen die Konzentrationen im Oberflächenwasser. Demnach muß Nitrifikation im Sediment stattgefunden haben. Der dafür benötigte Sauerstoff kann nicht von der Sedimentoberfläche her eindiffundiert sein. Bei der Nitrifikation wird zunächst Nitrit gebildet welches anschließend zu Nitrat umgesetzt wird. Die Verschiebung des Nitritmaximums gegenüber dem Nitratmaximum nach unten zeigt an, daß der Sauerstoff von unten eingetragen wurde. Sie ist zudem ein Indiz für eine PW-Bewegung von unten nach oben (siehe dazu 3.5). Auf dem Weg des PW zur Sedimentoberfläche verringerte sich nicht nur die Nitritkonzentration (durch Umsatz zu Nitrat) sondern auch die Nitratkonzentration. Letzteres kann auf Denitrifikation und/oder Ammonifikation zurückgeführt werden. Konzentrationserhöhungen nicht nur bei Ammonium sondern auch kleine Peaks bei Phosphat und Sulfid in 7 cm Tiefe (also am oberen Ende des Nitratpeaks) sprechen für eine dort stattfindende Remineralisierung von OM, bei der Nitrat als Elektronenakzeptor verbraucht werden kann.

Ergebnisse

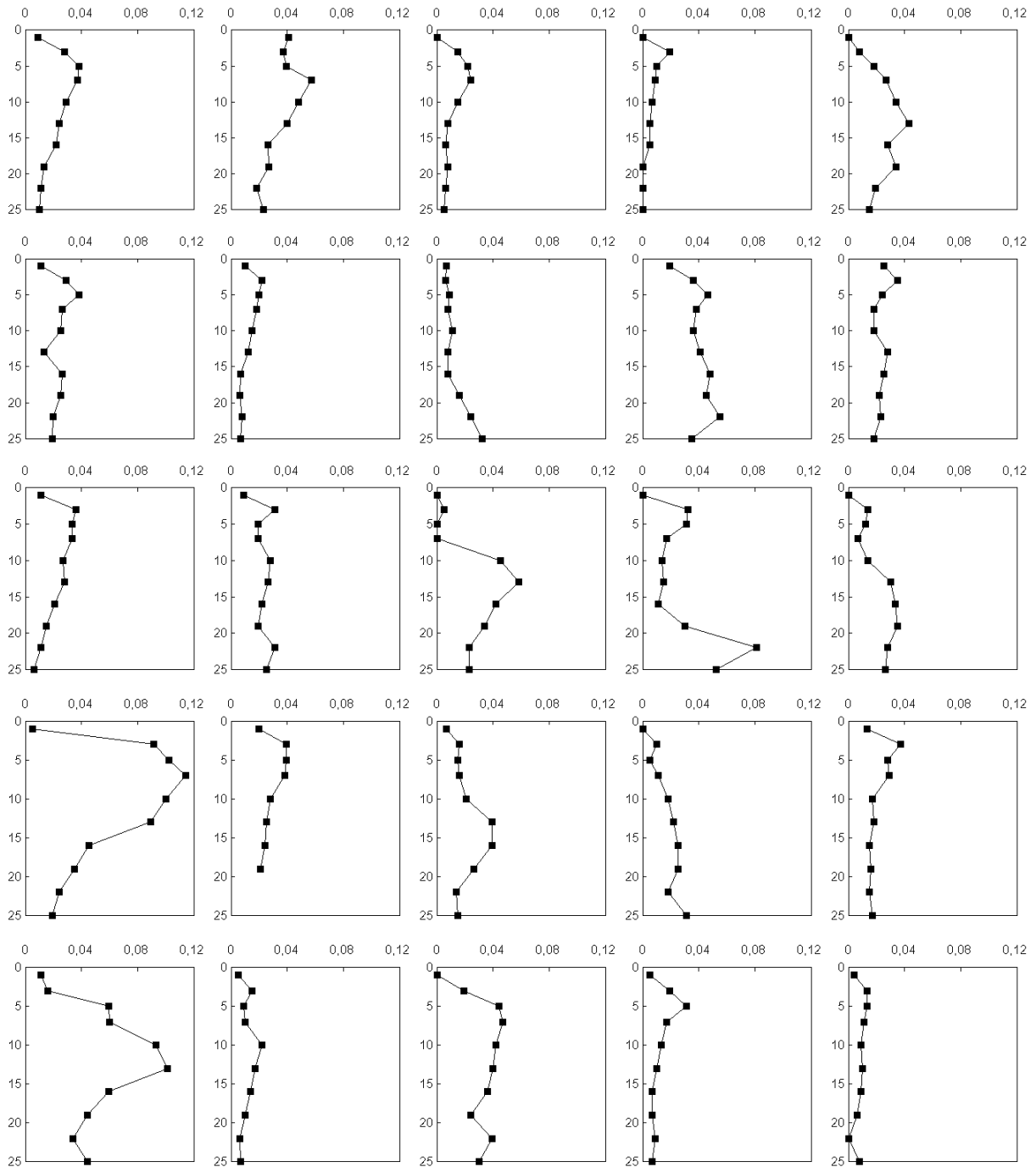


Abb. 14: Sulfidkonzentration (mmol/l) gegen Tiefe (cm) an 25 Probenahmepunkten auf einem 0,25 m² Flächenraster an Standort 5 am 04.08.1994

Ergebnisse

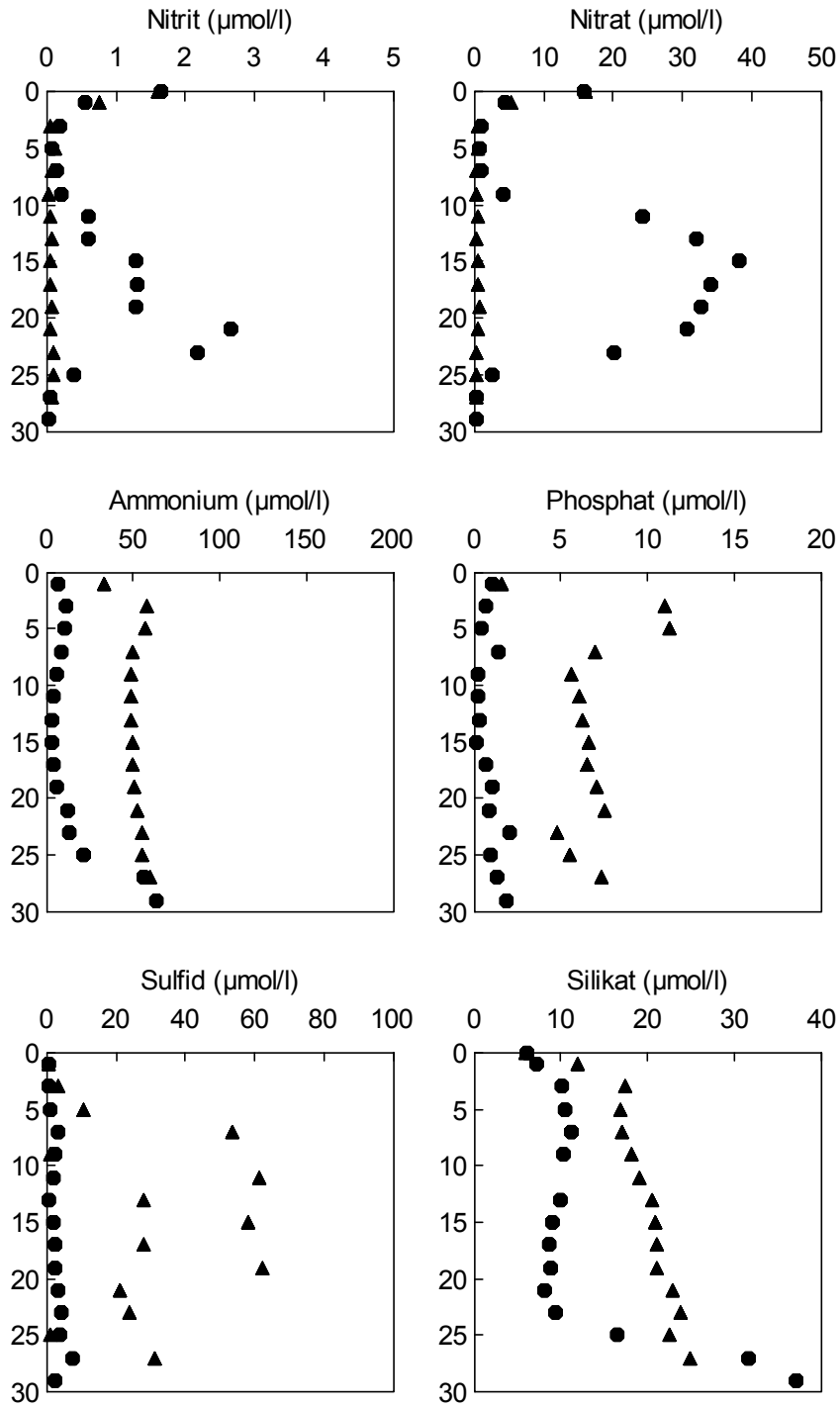


Abb. 15: Konzentrationstiefenprofile von Porenwasserinhaltsstoffen am 14.3.1996 in zwei Parallelprofilen (Abstand 50 cm). Die vertikale Achse gibt jeweils die Sedimenttiefe an. Profil a: ●, Profil b: ▲

3.2.4 Veränderung der PWTP an exakt beprobten Punkten

Bei RP47 wurden 1996 zwei 40 cm voneinander entfernte Punkte wiederholt beprobt. Die PWTP sind in Abb. 16 und 17 dargestellt. Die Stoffkonzentrationen von Nitrit und Nitrat zeigten im Tiefenprofil weder zeitlich noch räumlich deutliche Unterschiede. Ausgehend von den Konzentrationen im Oberflächenwasser sanken die Konzentrationen innerhalb der obersten 3 cm Sedimenttiefe auf die Nachweisgrenze. Mit zunehmender Sedimenttiefe ergaben sich meist keine weiteren Konzentrationsänderungen. Lediglich bei den Profilen vom März traten einzelne erhöhte Nitritkonzentrationen zwischen 19 und 29 cm Sedimenttiefe auf, die bei genauer Betrachtung mit kaum sichtbar erhöhten Nitratkonzentrationen in jeweils derselben Tiefenstufe verbunden waren. Diese kleinen Peaks können daher wie die oben (unter 3.2.3) beschriebenen Peaks als Zeichen für den Eintrag von Oberflächenwasser in die entsprechende Sedimenttiefe gewertet werden. Dagegen ist bei den ebenfalls leicht erhöhten Nitritkonzentrationen in einem Profil vom 8.5.96 (Abb. 17), aufgrund der gleichzeitig aufgetretenen erheblichen Sulfidkonzentrationen, eine Störung der Nitritanalytik durch Schwefelpartikel nicht auszuschließen.

Im März wurden die zwei Punkte an zwei aufeinanderfolgenden Tagen beprobt. Die beiden von einem Punkt stammenden Profile zeigten für alle Stoffe wenig Veränderung von einem Tag zum nächsten, während bei Ammonium, Phosphat, Sulfid und Silikat sowohl bei der Höhe der Konzentrationen als auch bei der Profilform Unterschiede zwischen den beiden Punkten zu verzeichnen waren. Bei RP47P3 wurden für die genannten Stoffe über das ganze Profil etwa gleich niedrige Konzentrationen gefunden, während bei RP47P4 höhere Konzentrationen erreicht wurden. Bei Ammonium und bei Sulfid traten in 11 cm (Ammonium) bzw. in 21 cm Tiefe (Sulfid) beginnende Gradienten auf, in diesen beiden Tiefenbereichen fanden sich bei Phosphat kleine Maxima. Der Trend zu gegenüber RP47P4 niedrigeren Konzentrationen setzte sich bei RP47P3 auch in den nächsten Monaten fort. Im April waren an RP47P3 die Konzentrationen etwas gesunken, dieser Effekt war bei Ammonium am deutlichsten zu sehen. Bis zu einer Tiefe von 21 cm waren die Ammoniumkonzentrationen auch im Mai noch auf dem Niveau des Vormonats, unterhalb dieser Tiefe zeigte sich ein Anstieg. Die Konzentrationen von Phosphat, Sulfid und Silikat waren wieder auf das Niveau von März angestiegen, bei Sulfid zeigte sich zwischen 19 und 23 cm Tiefe ein etwas darüber hinausgehender Peak. Im Tiefenbereich unterhalb 21 cm traten dann im September bei allen vier Stoffen erhöhte Konzentrationen auf. An RP47P4 waren im April nur die Ammoniumkonzentrationen in einem begrenzten Tiefenbereich (13-25 cm) leicht gesunken, die Konzentrationen von Phosphat, Sulfid und Silikat waren dagegen gegenüber März angestiegen. Letztere waren im Mai noch weiter angestiegen, während sich bei Ammonium erst ab 25 cm Tiefe in leichter Anstieg zeigte. Bis September waren die Silikatkonzentrationen wieder gesunken, während die Ammoniumkonzentrationen deutlich angestiegen waren. Bei Phosphat und bei Sulfid hatte sich der Tiefenbereich der maximalen Konzentrationen verändert. Bei Ammonium, Phosphat sowie bei Sulfid wurde nun ein Peak zwischen 19 und 25 cm Tiefe gefunden.

Die beiden nur 40 cm entfernten Punkte zeigten erhebliche Unterschiede in der Entwicklung der PWTP. Ein Blick in die Rohdaten zeigt, daß es sich bei RP47P4 um einen Ausnahmefall handelt, an dem die höchsten Konzentrationen auftraten, die 1996 als Referenzwerte an Station 5 gemessen wurden. Die Daten von RP47P4 waren für die erweiterten oberen Quartile in den Box and Whisker Plots von 1996 verantwortlich.

Bezogen auf saisonale Konzentrationsänderungen im PW des Untersuchungsgebiets äußern sich die Konzentrationsunterschiede in der Spannweite der Werteverteilung. Diese schlägt sich in der als Box and Whisker Plot visualisierten Statistik in der Länge der Boxen nieder. Die in Form von Box and Whisker Plots dargestellten Daten der verschiedenen Monate zeigten bei einer Verschiebung des Medians zu höheren Werten meist auch eine Vergrößerung der Boxen. In anderen Worten: ein Anstieg der Stoffkonzentrationen geschah nicht gleichmäßig, sondern führte zu einer verstärkten Inhomogenität. Berücksichtigt man den inhomogenen Eintrag von OM, welches für die Erhöhung der

Konzentrationen der Remineralisierungsprodukte verantwortlich ist, ergibt sich die inhomogene Verteilung erhöhter Konzentrationen als logische Schlußfolgerung.

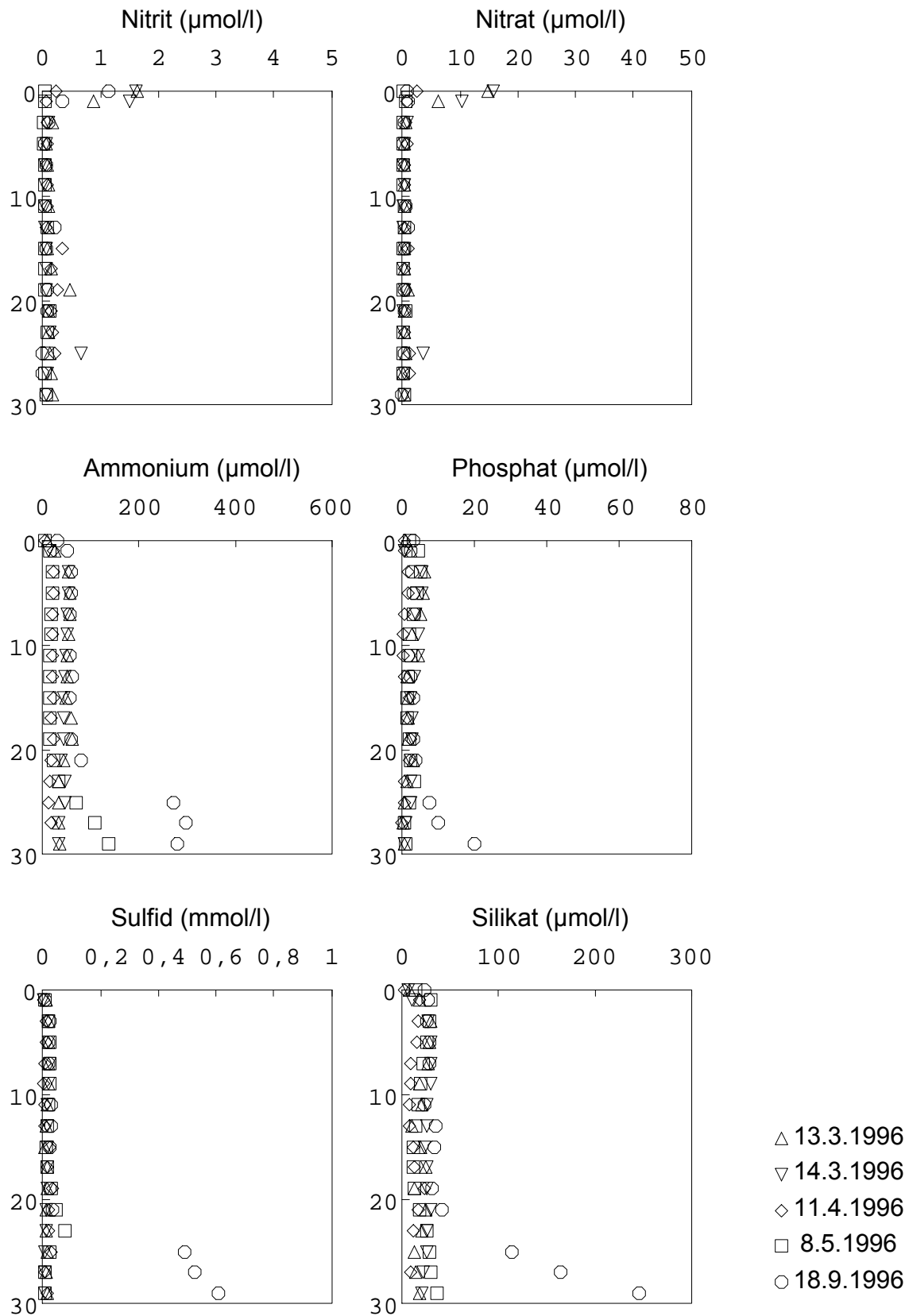


Abb. 16: Porenwasserkonzentrationstiefenprofile von Station RP47P3 am 13.3., 14.3., 11.4., 8.5., und am 18.9. 1996. Die vertikale Achse gibt jeweils die Sedimenttiefe (cm) an.

Ergebnisse

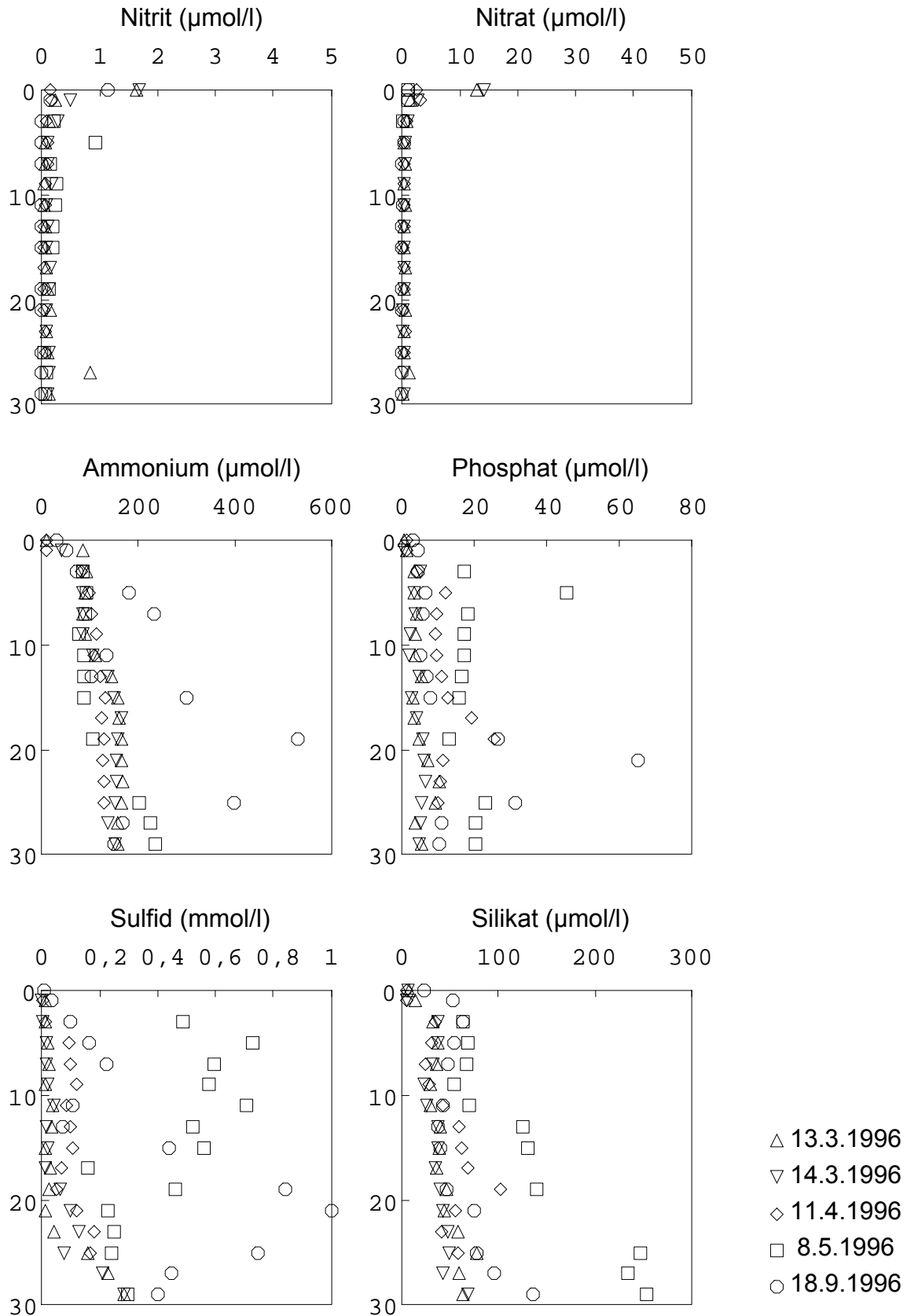


Abb. 17: Porenwasserkonzentrationstiefenprofile von Station RP47P4 am 13.3., 14.3., 11.4., 8.5., und am 18.9. 1996. Die vertikale Achse gibt jeweils die Sedimenttiefe (cm) an

3.3 Natürliche Störungen

In diesem Kapitel erfolgt eine Präsentation der einzelnen PWTP aus natürlichen Extremsituationen. Da alle gelösten Stoffe aus einer Probe analysiert wurden sind direkte Vergleiche der Profilverläufe von Konzentrationen verschiedener Stoffe miteinander möglich. Das Auftreten hoher Sulfidkonzentrationen zeigt an, daß der Anteil der Sulfatreduktion an der Remineralisierung erheblich höher ist als in Referenzsituationen. Für den Fall einer überwiegenden Mineralisierung mit Sulfat als terminalem Elektronenakzeptor ist näherungsweise eine Vernachlässigung anderer Elektronenakzeptoren bei der Berechnung von C/N-Verhältnissen möglich. Die Verwertung der C/N-Verhältnisse von PWTP aus Referenzflächen als Hinweis auf die Art des remineralisierten OM ist also leider nicht möglich, da bei diesen Flächen nicht von einer permanent anoxischen Remineralisierung ausgegangen werden kann. Dagegen lassen die hohen Sulfidkonzentrationen in den PWTP der Extremsituationen die Annahme der oben genannten Voraussetzungen zu, und die für die natürlichen Extremsituationen berechneten C/N-Verhältnisse liefern Hinweise auf die Art des remineralisierten OM.

3.3.1 Schwarze Flecken

Auf der Gröninger Plate wurden im April, Mai, Juni und Juli 1996 fünf natürliche schwarze Flecken von unterschiedlicher Größe beprobt. SF1 vom 12.4.96 und SF3 vom 10.5.96 hatten einen Durchmesser von 10-15 cm, die übrigen waren unregelmäßig geformt mit Kantenlängen von 50 cm bis ca. 3 m. Die Größe des Flecks gab schon bei der Probenahme Hinweise auf die zugrundeliegende C-Quelle. Tote Sandklaffmuscheln bewirkten nur auf wenigen cm² eine schwarze Sedimentoberfläche (Suppes 1995), während eingesandete Makroalgen mehr als 1 m² große Flecken verursachen können.

In den Porenwassertiefenprofilen (PWTP) waren Produkte aus der Remineralisation von organischem Material (OM) angereichert, während Sulfat Defizite gegenüber der Konzentration im Oberflächenwasser aufwies. Die Höhe der Konzentrationen war bei den einzelnen Flecken verschieden (Abb. 18-22). Bei SF1 vom 12.4.96 wurde ein Konzentrationstiefenprofil mit einem Maximum aller gelösten Stoffe bei 13 cm Sedimenttiefe gefunden, das Parallelprofil dagegen zeigte kein Maximum (Abb.18). Auch bei den anderen Flecken wurden keine bei allen Stoffen auftretenden Maxima gefunden. Vorherrschend waren ab 3 cm Tiefe gleichmäßig hohe Konzentrationen mit sehr steilen Gradienten zur Sedimentoberfläche. Die Profile von SF3 (Abb. 20) zeigten einen flachen Gradienten zwischen 3 und 29 cm Tiefe mit Ausnahme von Phosphat und Alkalinität. Während bei Alkalinität nach 9 cm konstanter Konzentration eine sprunghafte Zunahme auftrat und die Werte danach auf diesem Niveau blieben waren bei Phosphat mehrere Peaks zu beobachten. Bei SF5 trat ein Phosphatpeak in 5 cm Tiefe auf. Eine weitere Abweichung vom "typischen" SF-Profil gab es bei diesem Fleck in einem der beiden Parallelprofile bei Sulfid und Sulfat, hier trat unterhalb des steilen Oberflächengradienten ein Gradient über mehrere Tiefenstufen auf.

Das Zustandekommen des "typischen" SF-Profil ist schwer zu erklären. Die sehr gleichmäßigen Konzentrationen über das ganze Profil lassen sich am einfachsten auf Konzentrationsausgleich durch Diffusion zurückführen. Da nun aber an der Sedimentoberfläche von Austauschprozessen auszugehen ist, würde sich ein Konzentrationsgradient zwischen Oberfläche und C-Quelle bilden (wie z.B. bei SF 5 im 2. Profil der Sulfid und Sulfatgradient zw. 5 und 20 cm). Die steilen oberflächennahen Gradienten legen eine oberflächennahe Lokalisation der C-Quelle nahe. Phosphatpeaks im Bereich von 5 cm Tiefe stützen diese Hypothese. Jedoch müssten sich Produktions- und Austauschprozesse über längere Zeit die Waage halten um eine gleichmäßige Konzentration über den Zeitraum zu gewährleisten, der zum Erreichen der einheitlichen Konzentration durch Diffusion über das ganze Profil notwendig ist. Oberflächennahe Austauschprozesse sind jedoch wetterabhängig und Wetter ist nicht über lange Zeit konstant. Auch das C/N-Verhältnis der Abbauprodukte müsste über die ganze Zeit konstant bleiben, was für eine (gering konzentrierte, da nicht im TOC-Profil sichtbare) C-Quelle, die unter Umständen durch Sedimentationsereignisse erneuert wird unwahrscheinlich ist. Die gefundenen C/N-Verhältnisse sprechen dagegen.

Ergebnisse

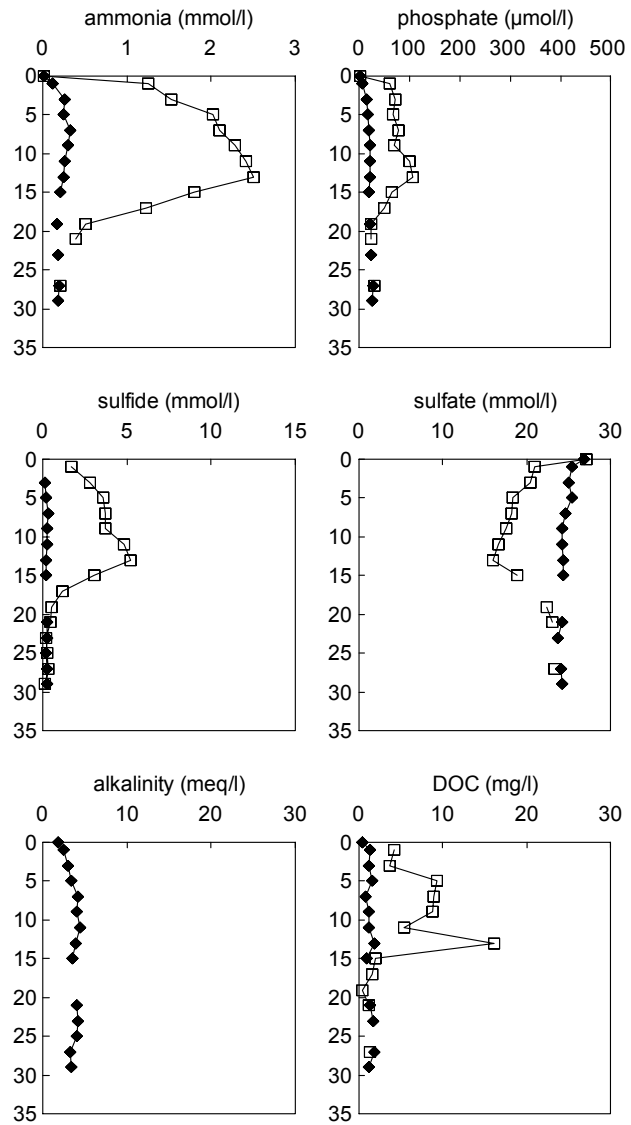


Abb. 18: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in SF1 am 12.4.1996.

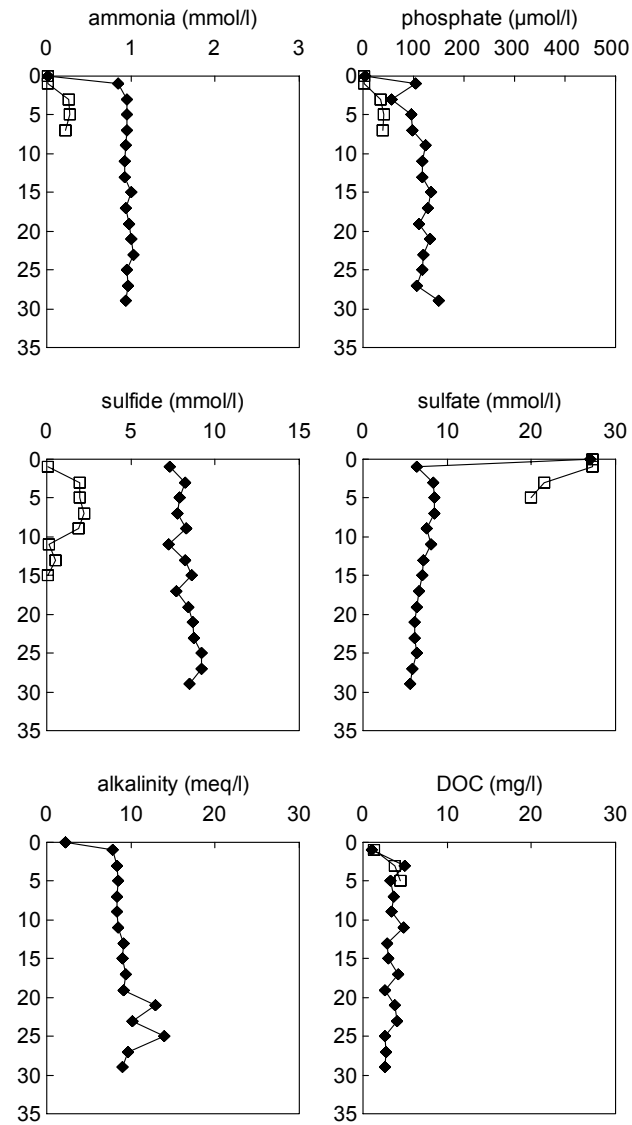


Abb. 19: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in SF2 am 12.4.1996.

Ergebnisse

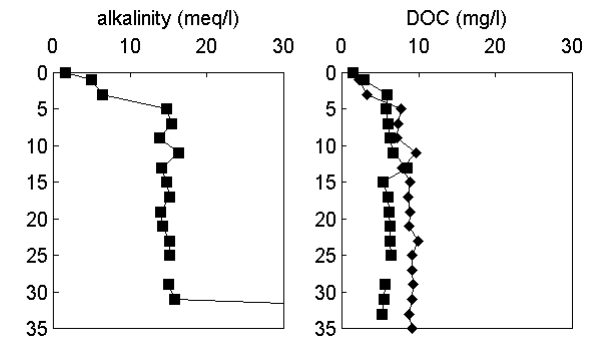
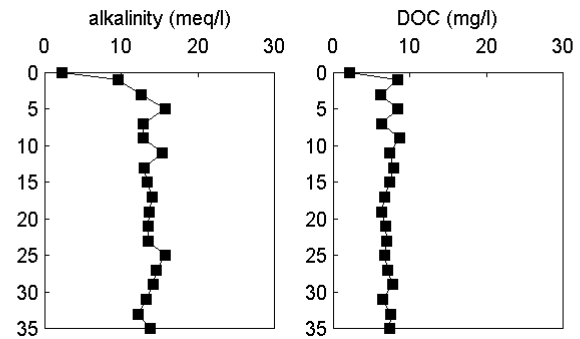
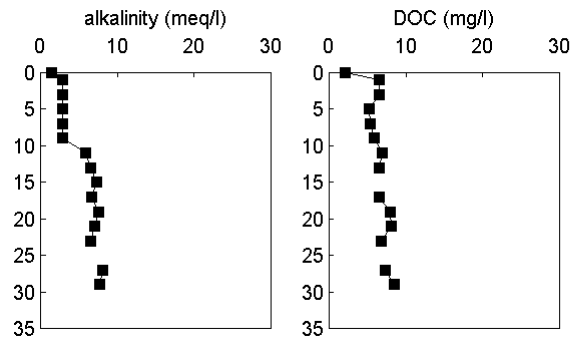
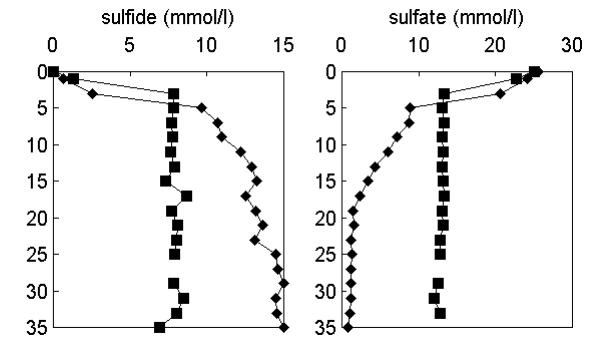
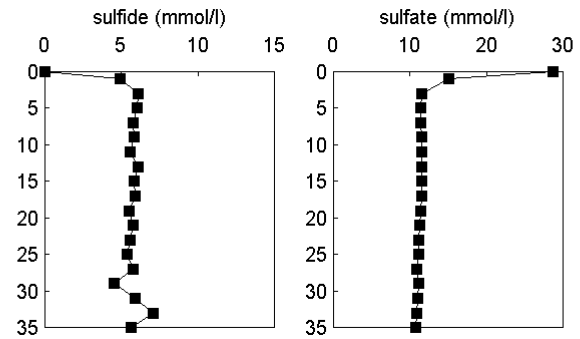
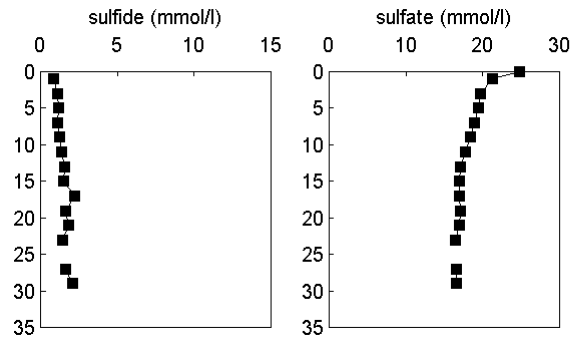
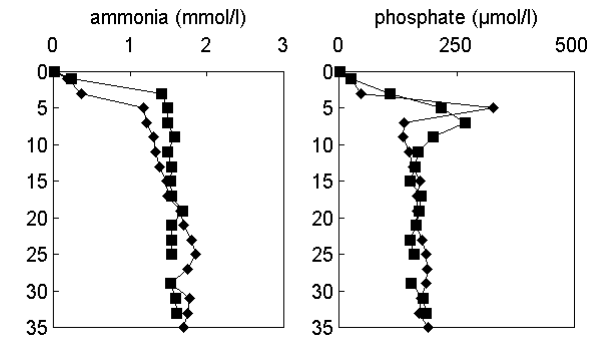
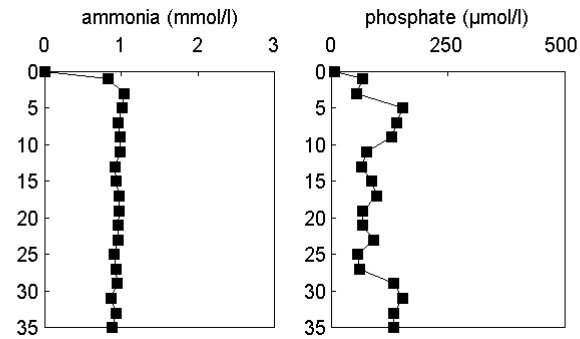
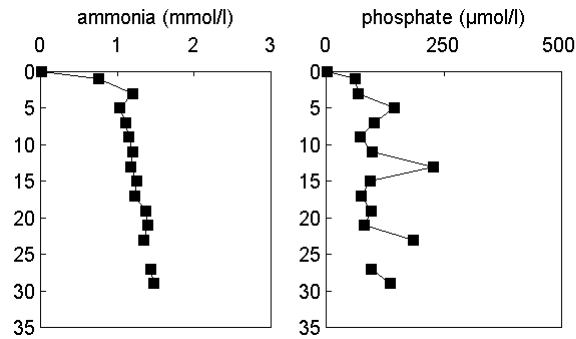


Abb. 20: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in SF3 am 10.5.1996.

Abb. 21: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in SF4 am 10.5.1996.

Abb. 22: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in SF5 am 24.7.1996.

Ergebnisse

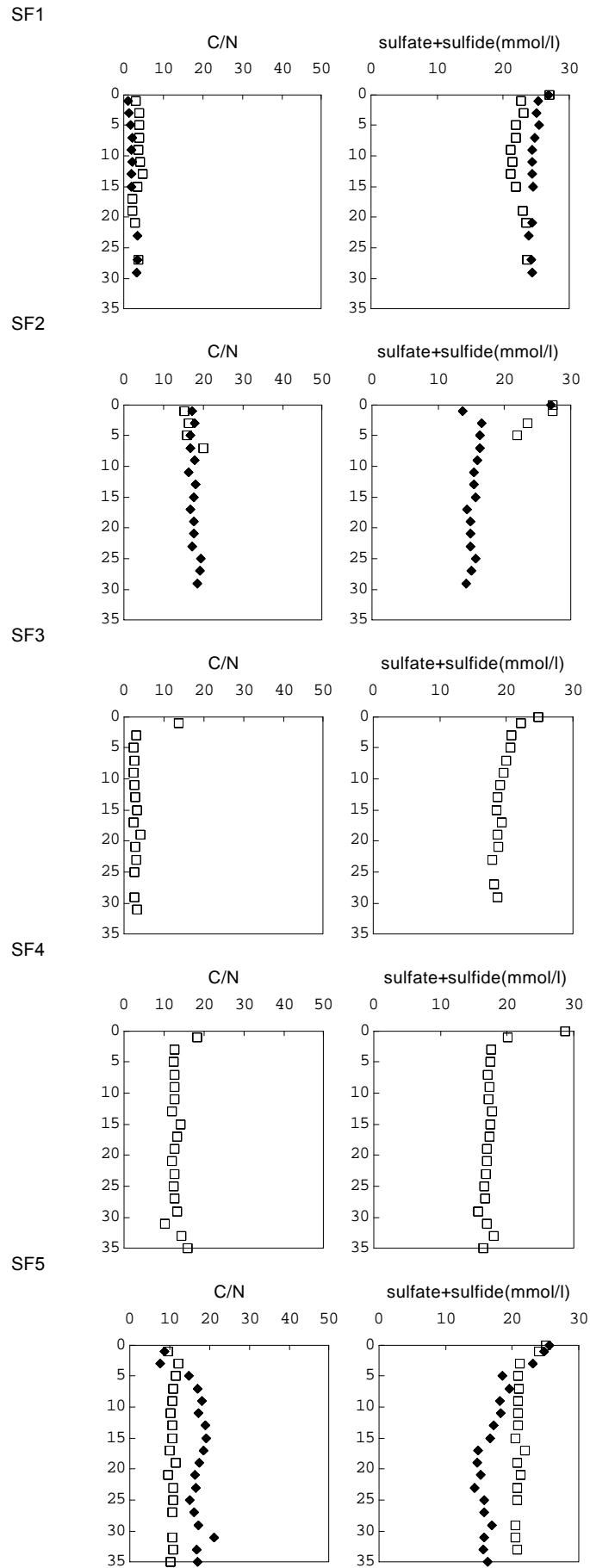


Abb. 23: Berechnete Werte für C/N und Sulfat+Sulfid im Porenwasser von schwarzen Flecken. Die vertikale Achse gibt die Sedimenttiefe (cm) an.

Eine Berechnung der C/N-Verhältnisse im PW ergab für die schwarzen Flecke unterschiedliche, in den einzelnen Profilen aber meist einheitliche Werte (Abb. 23). Dabei ließen sich zwei Gruppen bilden. In der ersten Gruppe mit SF1 und SF3 lagen die C/N-Verhältnisse unter 5 (Ausnahme SF3, Tiefenstufe 1 cm), in der zweiten Gruppe mit SF2, SF4 und SF5 wurden Verhältnisse zwischen 10 und 20 gefunden. Im Vergleich zu anderem marinem organischem Material wurden bei Makroalgen relativ hohe C/N-Verhältnisse gefunden. Der Median für Makroalgen und Seegrass wurde von Atkinson & Smith (1983) mit 18:1 angegeben. Bei *Enteromorpha* sp. aus dem Untersuchungsgebiet wurde ein C/N-Verhältnis von 11:1 gefunden, bei Muscheln (*Mytilus edulis*) ein Verhältnis von 6:1 (Böttcher *et al.*, 1998). Von den beprobten schwarzen Flecken lassen sich also SF1 und SF3 auf tote Muscheln, SF2, SF4 und SF5 auf eingesandete Makroalgen zurückführen. Dieser Befund bestätigt die auf der Größe der schwarzen Sedimentoberfläche basierende Einteilung.

Abweichend von den sonst für die einzelnen SF einheitlichen C/N-Verhältnissen traten bei SF3 und SF4 in 1 cm Tiefe gegenüber dem restlichen Profil erhöhte C/N-Verhältnisse auf. Als mögliche Ursachen kommen oberflächennahe N-Verluste in Frage, die auf den N-Verbrauch durch Phytobenthos, den Aufbau von Bakterienbiomasse oder Nitrifikation/Denitrifikation zurückzuführen sein könnten. Diese Prozesse erklären jedoch nicht warum die abweichenden C/N-Verhältnisse nur bei zwei der fünf untersuchten SF auftraten. Die fünf SF wurden zu verschiedenen Zeitpunkten beprobt. Die Untersuchungen der betroffenen SF fanden in einer Zeit statt, in der eine zusammenbrechende Blüte von *Coscinodiscus concinnus* zum Eintrag von Material mit hohem C/N-Verhältnis in das Watt führte. Eine Auflagerung dieses Materials auf die SF und seine anschließende Remineralisierung könnte zu den erhöhten C/N-Verhältnissen der Remineralisierungsprodukte in 1 cm Tiefe geführt haben. Zum Zeitpunkt der Beprobung der nicht betroffenen SF hätte dann keine Sedimentation von Material mit extremem C/N-Verhältnis stattgefunden, was auch aufgrund der Daten aus Referenz- und schwarze Flächenuntersuchungen plausibel ist.

Wurden die gemessenen Konzentrationen von Sulfat und Sulfid addiert ergab sich gegenüber der Konzentration von Sulfat im Oberflächenwasser ein Fehlbetrag von 2-10 mmol/l (Abb. 23). Die Höhe des Fehlbetrages war von der Sulfidkonzentration unabhängig. Der Schwefelkreislauf bei Extremsituationen wird unter 4.5.3 vergleichend diskutiert.

Schwarze Flecken waren nicht mit *Arenicola marina* besiedelt, es war generell keine Besiedlung des schwarzen Sediments mit Makrofauna zu erkennen. Die Höhe der Konzentrationen von Sulfid und Ammonium verhinderte aufgrund der Toxizität der Verbindungen eine Besiedlung.

3.3.2 Schwarze Flächen

Im Juni 1996 wurde ein großflächiges Auftreten schwarzer Sedimentoberflächen verbunden mit einem Massensterben von Polychaeten (v.a. *A. marina* und *Nereis* sp.) im Niedersächsischen Wattenmeer beobachtet. Standort 5 auf der Gröninger Plate war davon weniger betroffen. Die Untersuchung des Phänomens erfolgte daher an verschiedenen Stationen im stärker betroffenen Rückseitenwatt von Baltrum. Dargestellt werden Zeitserien von PWTP für die einzelnen Standorte. Als Indikator für den biologischen Zustand des Sediments wurde die Abundanz von *A. marina* erfasst. In Tabelle A.Tab.1 im Anhang sind diese Daten, sowie sonstige Beobachtungen an den Standorten, zusammengefasst.

Der seltene Fall einer großen Fläche ohne *Arenicola marina* trat an Station 2b im Rückseitenwatt von Baltrum auf. Sowohl im Juli als auch im September 1996 wurden keine Kothaufen im Beprobungsbereich gefunden. Die Form der TP von September hatte große Ähnlichkeit mit der charakteristischen Form der TP aus den Planenflächen (3.4.1). Bei der PW-Probenahme an Station 2b im September wurden dicht stehende Röhren von *Pygospio elegans* im beprobten Bereich beobachtet (siehe dazu 4.4 und 4.5.2).

An Standort 1 waren am 6.6.96 (Abb. 24) bis in 25 cm Sedimenttiefe Produkte aus der Remineralisierung von organischem Material (OM) angereichert, während Sulfat ein Defizit gegenüber der Konzentration im Oberflächenwasser aufwies. Die pH - Werte im selben Profildbereich lagen über 8, was ein Zeichen für den Abbau dominierende Sulfatreduktion ist. Übereinstimmend mit einem fehlenden Diatomeenbelag an der Sedimentoberfläche (und damit fehlender CO_2 - Fixierung) war der pH im Pflügenwasser erniedrigt. Die an vielen Stellen in 2-6 cm Tiefe beobachtete(n) schwarze(n) Schicht(en) waren in diesem Profil als oberflächennah erhöhte TOC - Werte erkennbar. Ebenso im Profil vom 21.6.96 (Abb. 25). Die erhöhte Konzentration der Remineralisierungsprodukte im PW (und das Sulfatdefizit) waren auf die oberen 23 cm Sedimenttiefe beschränkt. In einer Tiefe von 15 cm wurde eine Sulfidkonzentration von 16 mmol/l erreicht. Dieser Peak hatte keine Entsprechung im TOC - Profil. Die Profile vom 27.6.96 gaben einen ersten Eindruck der Heterogenität des Gebietes (Abb. 26-28). Es wurden Profile mit und ohne deutlichen Sulfidpeak gefunden, z. T. waren zwei Peaks in unterschiedlichen Tiefen zu unterscheiden (Station 1a), wobei die Sulfidpeaks nur in manchen Fällen eine Entsprechung im Ammoniumprofil fanden. Bei Station 1c trat bei Ammonium eine ungewöhnliche Profilform mit einem Minimum im Bereich des Sulfidpeaks auf. Die entsprechenden C/N - Verhältnisse waren ungewöhnlich hoch (Abb. 33). C/N - Verhältnisse über 40 traten in fast allen bis zum 27.6.96 beprobten Profilen auf, in der Regel im Bereich oberhalb von 25 cm Tiefe. Die Ausnahme war Station 1a, dort lagen die C/N - Verhältnisse am 27.6.96 in einem der Parallelprofile um 20, das zweite Parallelprofil ließ sich in zwei Bereiche unterteilen, den Tiefenbereich 1 - 15 cm mit C/N - Verhältnissen unter 20 und den Bereich tiefer als 17 cm mit C/N -Verhältnissen bis 55. Daraus kann man auf zwei verschiedene C - Quellen für die Remineralisierung in den beiden Tiefenbereichen schließen, die N - reiche im oberen Bereich fand sich nur in diesem Profil, die N - arme im unteren Bereich fand sich auch in den übrigen Profilen, dort jedoch nur bis zu 25 cm Sedimenttiefe. Am 11.7.96 traten am Standort 1 in den beiden Parallelprofilen erhebliche Konzentrationsunterschiede auf (Abb. 29). Während ein Profil von der Größenordnung der Konzentrationen mit den Referenzkonzentrationen, die auf der Gröninger Plate gefunden wurden, vergleichbar war, wurden im zweiten Profil Ammonium- und Sulfidkonzentrationen von 1 bzw. 2,6 mmol/l erreicht. Am 19.9.96 waren die Konzentrationen in beiden Parallelprofilen mit den Referenzkonzentrationen vergleichbar (Abb. 30).

Auch an den Standorten 2a/b und 3 traten am 11.7.96 erhebliche Konzentrationsunterschiede in den Parallelprofilen auf, die sich mit einer Ausnahme (Station 2a) bis zum 19.9.96 auf unterschiedlichem Niveau ausglich (PWTP der Station 2a siehe Anhang). An Station 2a wurden gleichförmige Profilverläufe ohne auffällige Peaks gefunden. Die Anzahl der Profile mit erhöhter Sulfidkonzentration nahm von Juli (3 von 4 Profilen erhöht) bis September (1 von 4 Profilen erhöht) ab.

An Station 2b wurden die höchsten Konzentrationen an Remineralisierungsprodukten gefunden (Abb. 31). Ein Profilverlauf mit einem Konzentrationsmaximum bis 10 cm Tiefe trat bei allen Remineralisierungsprodukten auf. Bei Sulfid war in zwei Profilen ein zweites Maximum in 15 -19 cm Sedimenttiefe zu erkennen, in den beiden anderen Profilen trat in diesem Bereich eine Überlagerung mit dem oberen Maximum auf. Im September (Abb. 32) wurde das untere Maximum mit ähnlichen Konzentrationen wiedergefunden, das obere jedoch nicht, vielmehr waren bis 7 cm Sedimenttiefe Referenzkonzentrationen erreicht, darunter stiegen die Konzentrationen bis zum unteren Maximum an.

Standort 3 (PWTP siehe Anhang) zeigte im Juli wie Station 2a überwiegend gleichförmige Profile aber auf niedrigerem Niveau, lediglich in einem Profil trat ein Peak im oberen Beprobungsbereich auf. Im September zeigten die Profile alle Referenzkonzentrationen.

An Standort 4 (Profile siehe Anhang) wurden im Juli mit Ausnahme von DOC bei allen Stoffen und Profilen Referenzkonzentrationen gefunden. Im September zeigte sich im unteren Profildbereich (bei 4 von 5 Profilen) ein Anstieg der Konzentrationen von Ammonium und Sulfid. Die höchsten Werte wurden an derselben Stelle erreicht, an der im Juli bei

Phosphat und DOC ein einzelner Extremwert gemessen wurde. Die von dort ausgehenden Gradienten waren nach oben steiler als nach unten, was auf einen zusätzlichen Austauschmechanismus nach oben schließen läßt.

Die Unterschiede zwischen den Standorten, wie auch zwischen einzelnen Profilen an demselben Standort machen deutlich, daß die zeitliche Entwicklung des PW-Chemismus vom Ort abhängig ist. Die Unterscheidung zwischen räumlicher Inhomogenität und zeitlicher Entwicklung ist nur bei punktgenauer Beprobung möglich und läßt nur Aussagen über den untersuchten Punkt zu. Zusammenhänge lassen sich im Detail erkennen, wenn alle betrachteten Stoffe aus derselben Probe analysiert wurden. Auch eine vergleichende Betrachtung mit z.B. mikrobiologischen oder zoobenthischen Daten macht eine Probenahme zur selben Zeit an exakt derselben Stelle notwendig. Aussagen über größere Gebiete lassen sich nur bei mehreren Parallelprofilen und der Auswahl einer genügenden Anzahl repräsentativer Standorte machen.

Bei den schwarzen Flächen traten im Juni 1996 sehr hohe C/N-Verhältnisse auf. In Verbindung mit der Beobachtung eines Ölteppichs in der Deutschen Bucht, der beim Zusammenbruch einer Blüte der Diatomee *Coscinodiscus concinnus* freigesetzt wurde, liegt ein Eintrag dieses Materials in das Sediment nahe. Die im TP dargestellten C/N-Verhältnisse zeigen den Eintrag N-armen Materials in bis zu 30 cm Sedimenttiefe. Im Juli lagen die C/N-Verhältnisse nahezu überall unter 20, im September unter 10 (Abb. 34). Dies kann als fortschreitender Abbau des Materials gewertet werden. Dabei sollte aber beachtet werden, daß im Juli und September die Voraussetzung einer überwiegend anoxischen Remineralisierung nicht mehr an allen Standorten als gegeben angenommen werden kann. Der Trend zu sinkenden C/N-Verhältnissen zeigte sich dennoch an allen Standorten, sowohl bei Standorten mit hohen als auch bei solchen mit niedrigen Sulfidkonzentrationen im PW, auch an Standort 5. Insgesamt scheint an allen Standorten dasselbe OM abgebaut worden zu sein, mit denselben Veränderungen der C/N-Verhältnisse der Abbauprodukte über die Zeit, eine Beobachtung, die in Anbetracht der großen Unterschiede in den Konzentrationen der Remineralisierungsprodukte an den verschiedenen Standorten einer Erklärung bedarf. Die Ursache der verschiedenen hohen Konzentrationen scheint in diesem Fall weniger eine Frage der Menge des abzubauenden Materials als eine Frage der Geschwindigkeit des Stoffaustauschs zu sein.

Eine Addition von Sulfid- und Sulfatkonzentrationen ergab geringe, z.T. keine erkennbaren Defizite an gelöstem Gesamt-S (Profile für Station 1 siehe Anhang, Stationen 2-4 Abb. 34). Eine Ausnahme trat an Station 2b auf, im Bereich des oberen Maximums traten im Juli Defizite von mehreren mmol/l auf, während im Bereich des unteren Maximums kein Defizit erkennbar war. Im letzteren Bereich war im September gegenüber Juli keine Veränderung zu erkennen, während im oberen Bereich ein Anstieg der addierten S-Konzentration zu verzeichnen war, der einen Hinweis auf Oxidationsprozesse darstellt.

Ergebnisse

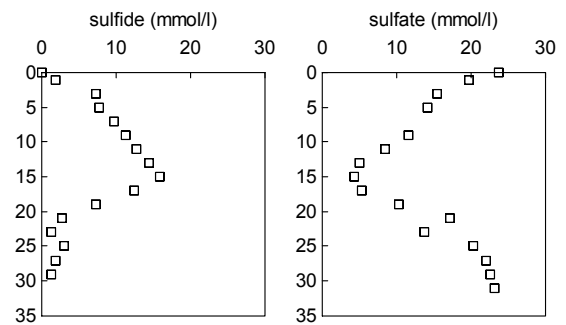
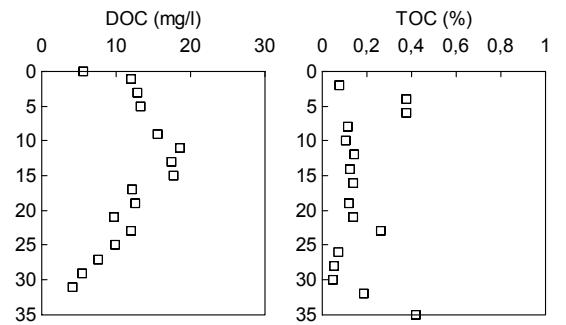
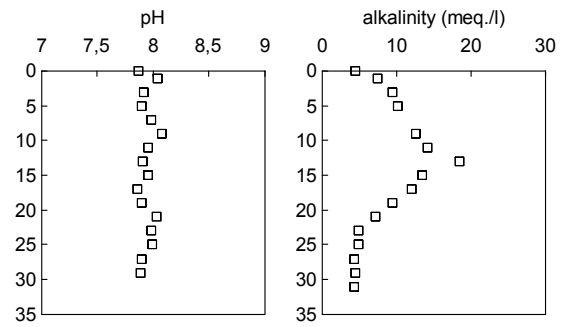
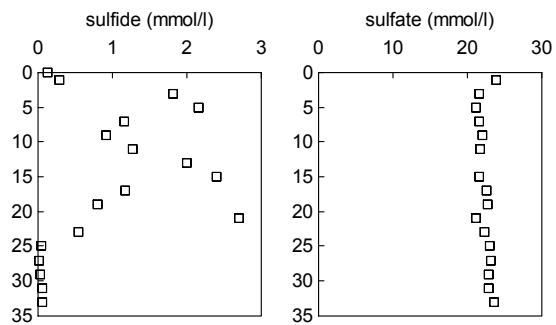
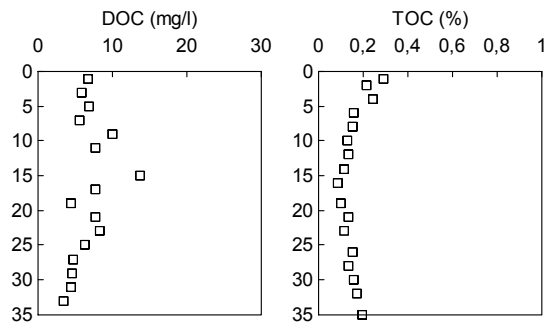
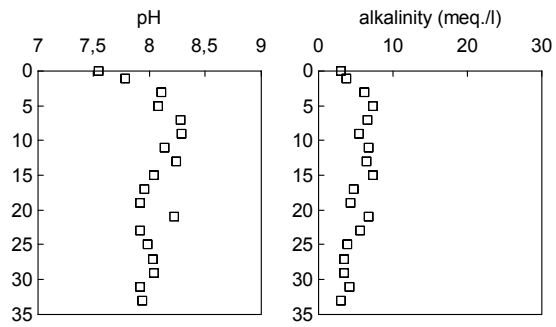
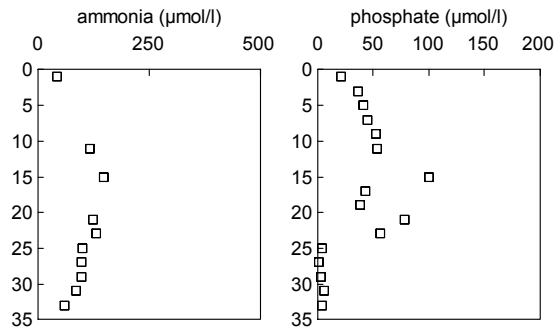


Abb. 24: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 6.6.1996, Standort 1a

Abb. 25: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 21.6.1996, Standort 1c

Ergebnisse

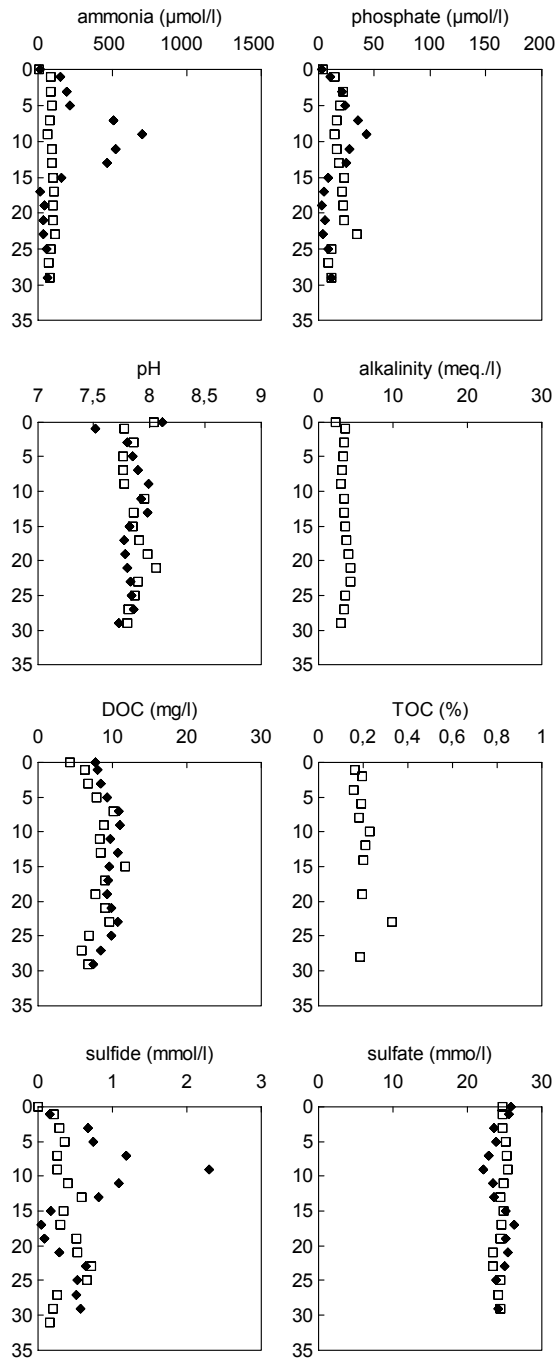


Abb. 26: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 27.6.1996, Standort 1a

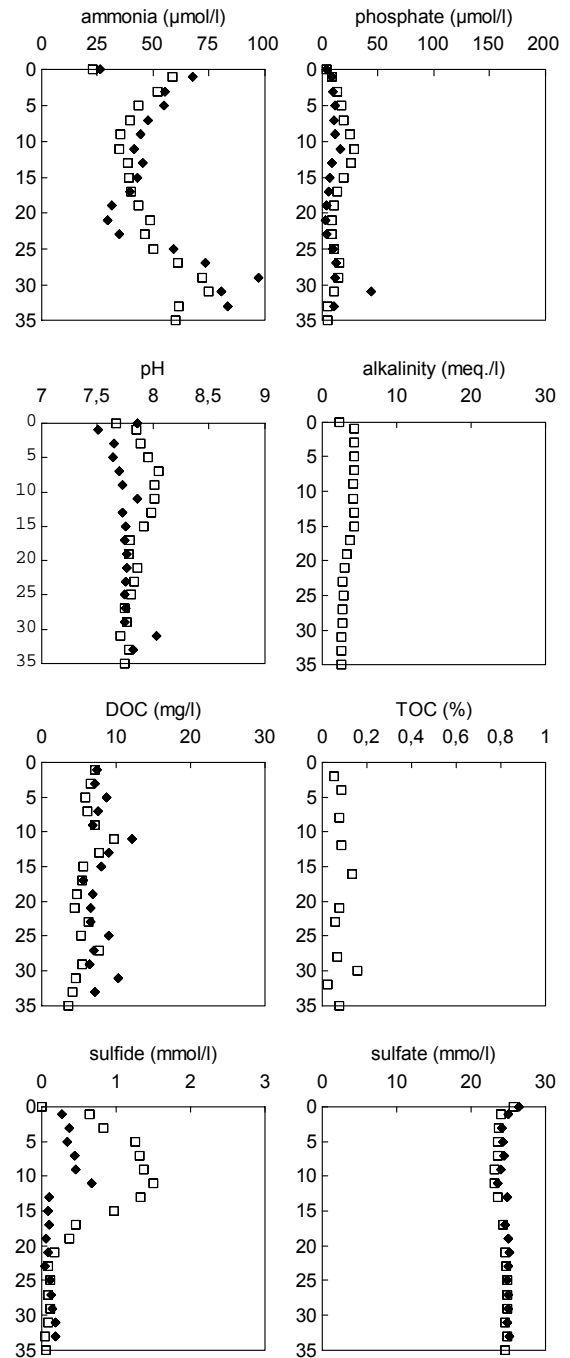


Abb. 27: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 27.6.1996, Standort 1c

Ergebnisse

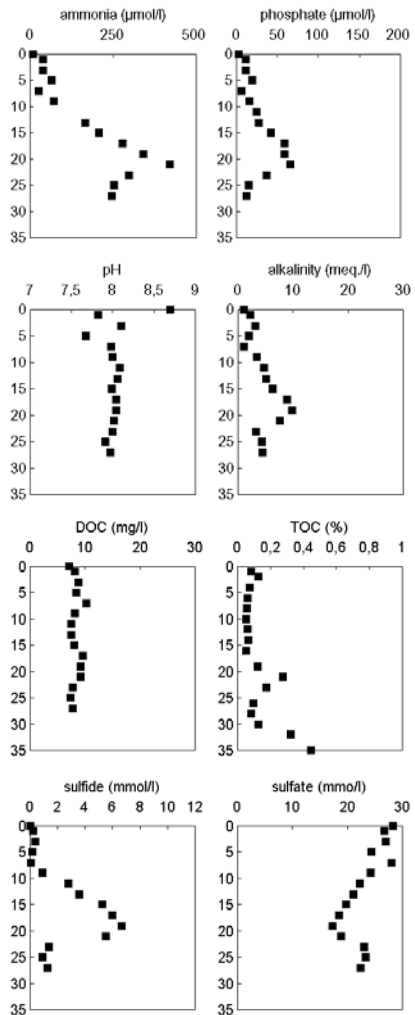


Abb. 28: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen an Standort 1b am 27.6.1996.

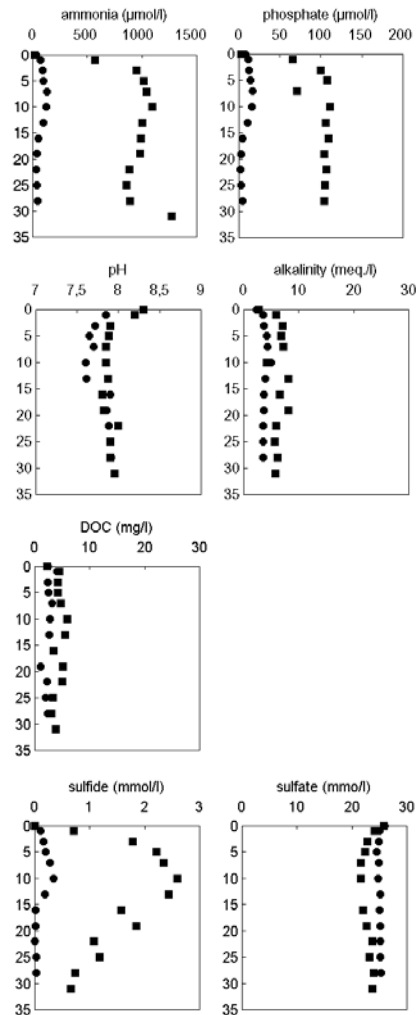


Abb. 29: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen an Standort 1b am 11.7.1996.

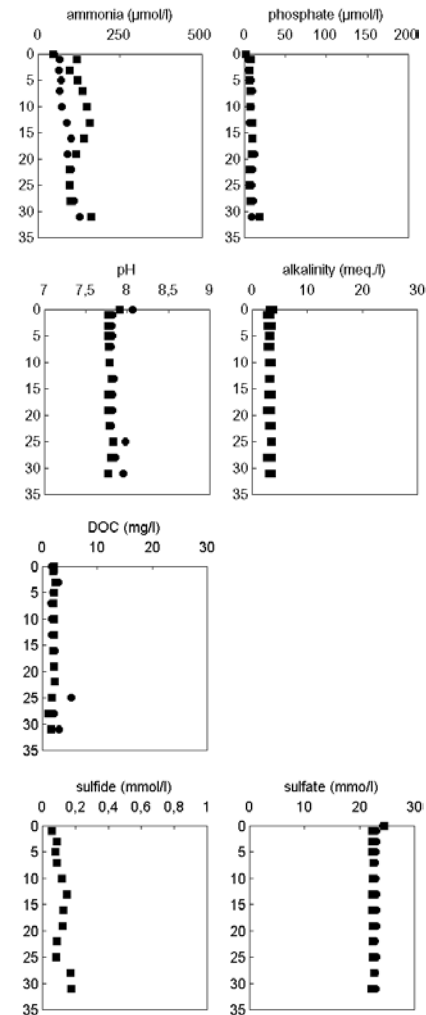


Abb. 30: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen an Standort 1b am 19.9.1996.

Ergebnisse

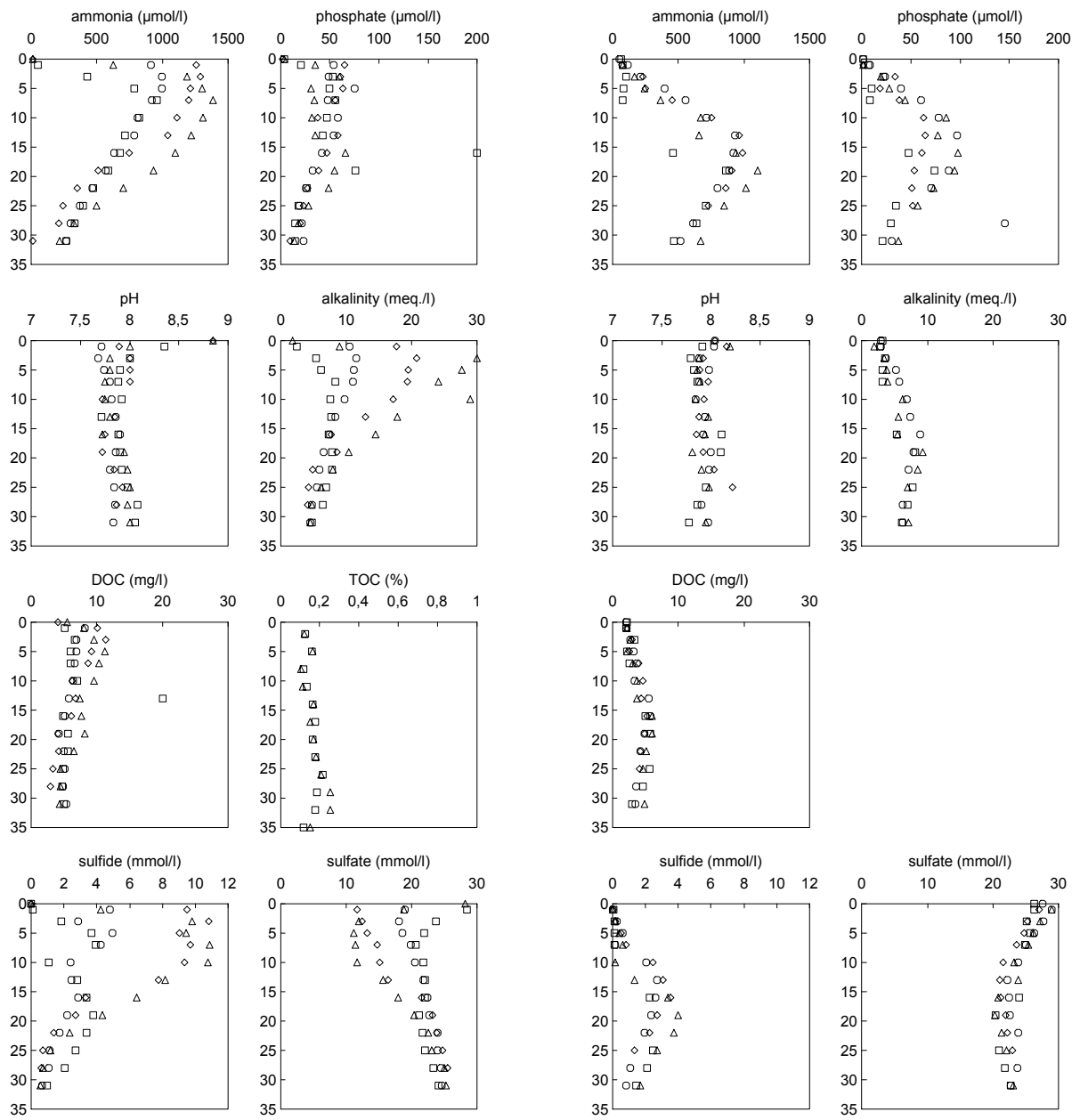
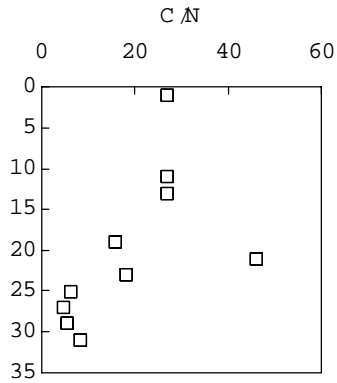


Abb. 31: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 11.7.1996, Standort 2b

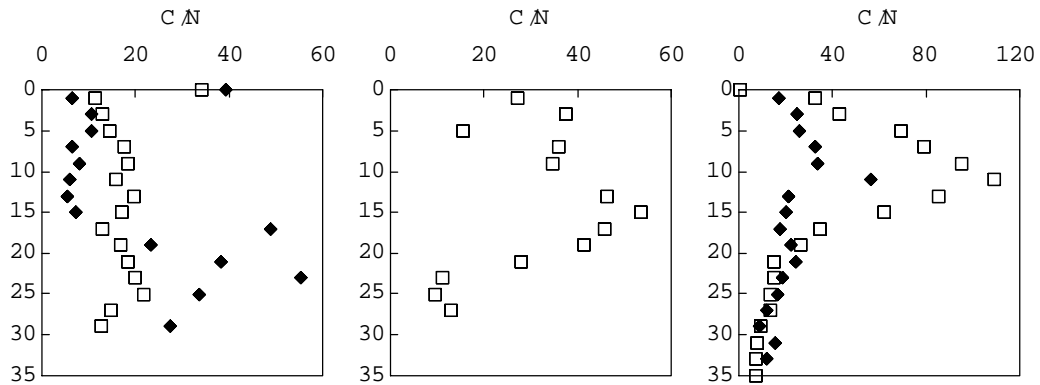
Abb. 32: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 19.9.1996, Standort 2b

Ergebnisse

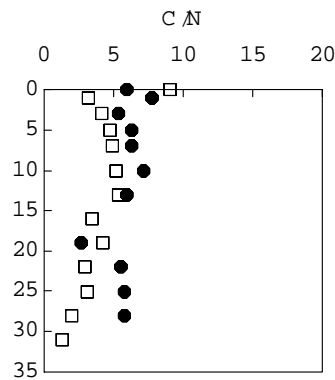
6.6.96



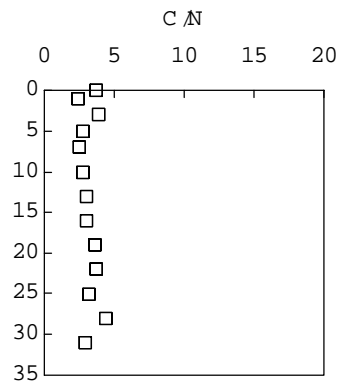
27.6.96



11.7.96



19.9.96



Station 1a

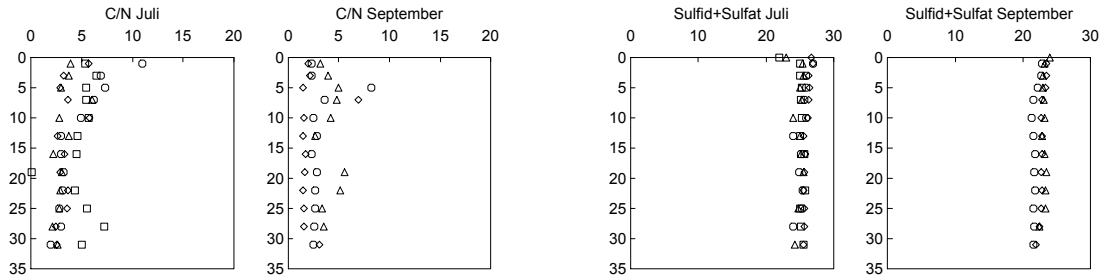
Station 1b

Station 1c

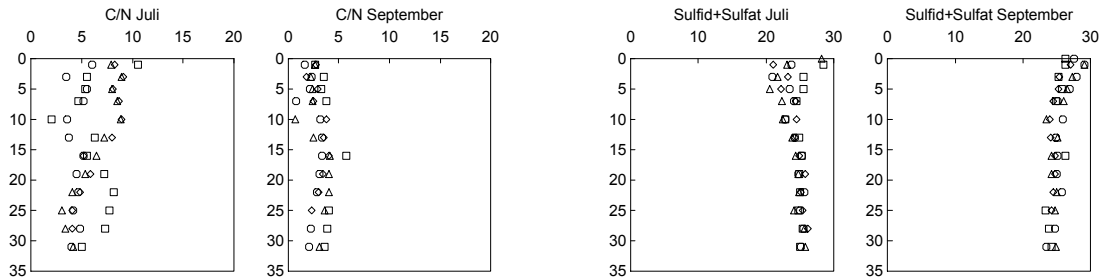
Abb. 33: Berechnete Werte von C/N-Verhältnissen aus Remineralisierungsprodukten im Tiefenprofil (cm) am 6.6.1996, 11.7.1996 und 19.9.1996 am Standort 1

Ergebnisse

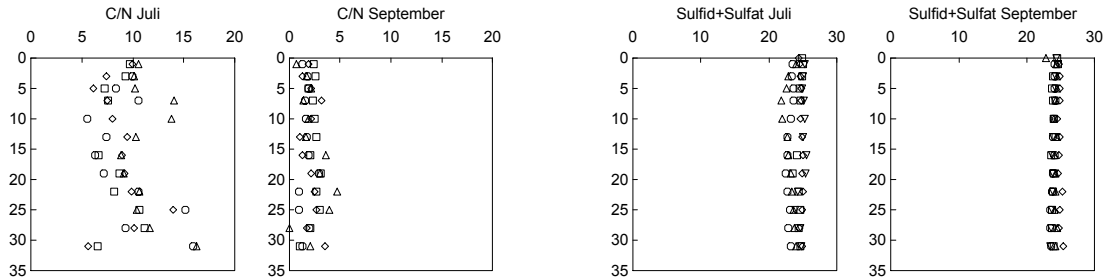
Station 2a



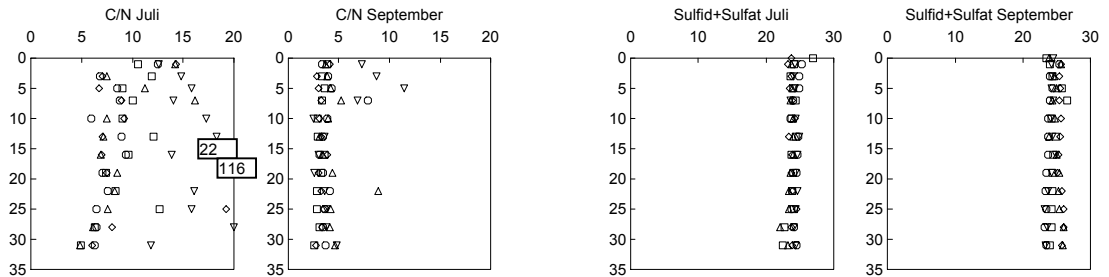
Station 2b



Standort 3



Standort 4



Standort 5

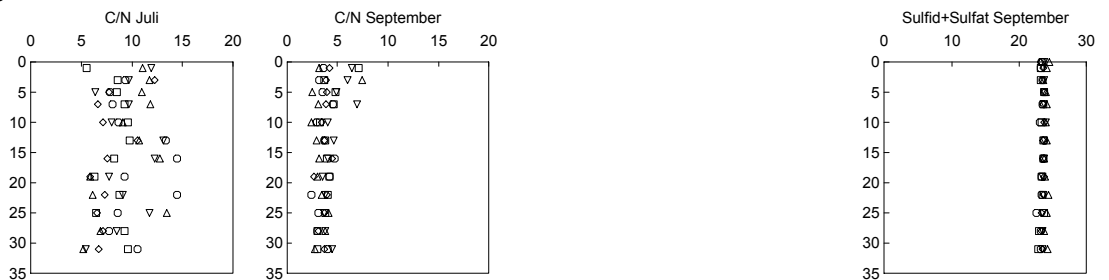


Abb. 34: Berechnete Werte für C/N-Verhältnisse von Remineralisierungsprodukten im Tiefenprofil (cm) und Summe Sulfat+Sulfid im Juli und im September 1996 an den Standorten 2-5.

In Tab. 3 sind Werte für den möglichen C - Eintrag aufgelistet. Für die Berechnung wurde von folgenden Hintergrundwerten ausgegangen:

DOC: 2 mg/l

SO₄²⁻: 24 mmol/l

TOC: 0,1 %

Porosität: 0,4

Dichte des trockenen Sediments: 1,53 kg/l

Tab. 3: C-Eintrag (g C m⁻²) im Rückseitenwatt von Baltrum. Berechnet aus DOC im PW, SO₄²⁻ Verbrauch und Abweichungen im TOC Profil

	DOC	SO ₄ ²⁻ Verbrauch	TOC
Station 1a, 6.6.96	0.60	7.2	330
Station 1b, 27.6.96	0.65	6.6	140
Station 2b, 11.7.96	0.72	16.1	460

Vor dem Hintergrund einer benthischen Primärproduktion von 200 g C/m²/a (*Postma, 1988*) entspricht die Größenordnung des möglichen Eintrags an TOC der benthischen Jahresproduktion in den Watt. Im Experiment konnte gezeigt werden, daß der Abbau von 300 g C/m² innerhalb eines Monats im untersuchten Sediment möglich ist (siehe 3.4.3). Der in Form von DOC gefundene Anteil ist in allen Profilen gering und in Anbetracht der sonst gefundenen Inhomogenität erstaunlich ähnlich (siehe dazu auch die obigen Überlegungen zur Entwicklung der C/N-Verhältnisse).

Eine abschließende Bewertung der schwarzen Flächen erfolgt in der übergreifenden Diskussion unter Berücksichtigung der dort herausgearbeiteten Charakteristika des Porenwasserchemismus im Sandwatt.

3.4 Experimentelle Störungen

Mit Hilfe von Experimenten wurde der Einfluß von Störungen auf die PWTP untersucht. Dabei wurde die Art der Störung sowie die Intensität der Störung variiert.

3.4.1 Abdeckung des Sediments mit einer Kunststoffplane

Durch die Abdeckung mit einer Plane wurde das Benthos im abgedeckten Bereich von 4x5 m abgetötet. Es entstanden so Flächen ohne Makrofauna, die nach Entfernen der Plane wiederbesiedelt werden konnten. Die Flächen unterschieden sich bis zum Ende des Beprobungszeitraums deutlich von der Umgebung durch einen veränderten Artenbestand, insbesondere durch das Fehlen großer Arten wie *Arenicola marina* und *Lanice conchilega*. Die kleineren Spionidenarten *Pygospio elegans* und *Spio filicornis* traten dagegen zeitweise auf den behandelten Flächen in höheren Abundanzen als auf den Kontrollflächen auf (Wilhelm & Tecklenborg 1997).

Bei den Makrobenthosarten, die die verödeten Flächen im Beprobungszeitraum wiederbesiedelten, ist mit einem Vorkommen bis maximal 15 cm Sedimenttiefe zu rechnen. Mit Ausnahme der Spionidenarten *Pygospio elegans* und *Spio filicornis* ist aufgrund der geringen Abundanzen und der geringen Größe der Organismen auch von einem geringen Einfluß auf den Sedimentchemismus auszugehen. Eine Beeinflussung des Sedimentchemismus bis zu 10 cm Tiefe durch die genannten Spionidenarten kann dagegen nicht ausgeschlossen werden.

Der Tiefenbereich zwischen 15 und 30 cm wird von den großen Polychaetenarten *A. marina* und *L. conchilega* beinflusst. Da während des Beprobungszeitraums von bis zu 16 Monaten keine Wiederbesiedlung durch *Arenicola marina* stattfand eignen sich die Experimentalflächen für die Betrachtung der Entwicklung des Sedimentchemismus ohne die Beeinflussung durch diesen Organismus. Auch *Lanice conchilega* fehlte bis zum Ende des Beprobungszeitraums auf den Experimentalflächen. Langner (1997) stellte einen prägenden Einfluß einer *A. marina* Besiedlung auf Ammoniumkonzentrationstiefenprofile fest, der durch eine dünnere *L. conchilega* Besiedlung, wie sie ursprünglich im Bereich der Experimentalflächen vorlag, nicht gestört wurde. Aufgrund dessen werden Veränderungen der PWTP im Tiefenbereich von 15 - 30 cm im Verlauf des Experiments auf das Fehlen von *A. marina* und nicht auf das Fehlen von *L. conchilega* zurückgeführt.

Die Verödung der Flächen verursachte eine langdauernde, tiefgreifende Veränderung des Sedimentchemismus. Bei den PWTP waren deutliche Unterschiede gegenüber der Umgebung zu erkennen. Es traten bei Sulfid, Ammonium und Phosphat höhere Konzentrationen auf, bei Sulfat jedoch niedrigere Werte. Wie auch bei den übrigen Parametern änderten sich die Sulfatkonzentrationen im Verlauf der Tiefenprofile. Bei Referenzbeprobungen wurden dagegen für Sulfat keine Konzentrationsänderungen innerhalb einzelner Tiefenprofile gefunden. Das fehlende Sulfat wurde nicht komplett in Form von Sulfid wiedergefunden, die Sulfidkonzentrationen waren vergleichsweise gering (siehe dazu auch 4.5.3).

Eine kürzere Abdeckungszeit hatte nur anfangs Einfluß auf die Höhe der gemessenen Konzentrationen, zum Zeitpunkt des Aufdeckens der eine Woche liegengebliebenen Plane lagen die Konzentrationen im Bereich von Referenzwerten, nach einem Monat waren sie jedoch angestiegen, die Konzentrationen waren dann, abgesehen von einzelnen Profilen mit sehr hohen Konzentrationen bei den 4 Wochen abgedeckten Flächen, bei allen Flächentypen ähnlich (Abb. 35-38). Die Remineralisierung abgetöteter Organismen war für die sehr hohen Konzentrationen zum Zeitpunkt des Aufdeckens bei den 4 Wochen abgedeckten Flächen verantwortlich zu machen, durch die lange Bedeckungszeit hatte der anaerobe Abbau der Biomasse begonnen bevor die Plane entfernt wurde. Einzelne Profile mit sehr hohen Konzentrationen, die im weiteren Verlauf der Beprobungen auftraten, werden auf den Abbau im Sediment verbliebener abgestorbener Organismen zurückgeführt.

Innerhalb des ersten Monats nach Aufdecken der Plane bildete sich bei den drei unterschiedlich behandelten Flächentypen (Abdeckungszeit, Oberflächenbehandlung) eine einheitliche Profilform mit Extremwerten in 10-20 cm Tiefe bei allen Flächentypen heraus.

Die 1994 angelegte Fläche wurde 1995 weiterbeprobt. Die gemessenen Konzentrationen waren mit denen von Mitte und Ende des ersten Beprobungsjahres vergleichbar, die Profilform änderte sich dahingehend, daß nach einem Anstieg in den oberen 10 cm, die Werte über den restlichen Tiefenbereich weitgehend konstant blieben (Abb. 39). Diese Entwicklung deutete sich bei allen Flächen schon im ersten Jahr der Beprobung an. Mit zunehmendem zeitlichen Abstand zum Aufdecken stiegen die Konzentrationen unterhalb von 20 cm Tiefe, also zwischen Konzentrationsmaximum und der größten beprobten Tiefe, was letztendlich zur Angleichung der Konzentrationen in den tieferen Schichten an die ursprünglichen Extremwerte führte. Die Veränderung der Gradienten kann mit einem langsamen Konzentrationsausgleich durch Diffusion erklärt werden. Das Fehlen von *A. marina* führte zum Fehlen der von unten nach oben gerichteten PW-Bewegung (3.5). Dadurch wurde der diffusive Konzentrationsausgleich von oben nach unten möglich.

Kanonische Korrespondenzanalysen des Porenwasserchemismus und der Besiedlung:

Die Untersuchung der Korrelationen zwischen im Porenwasser gelösten Substanzen und der Makrozoobenthosbesiedlung in der zeitlichen Entwicklung auf zuvor verödeten Flächen fand mit Hilfe der CCA statt. Mit den aussagekräftigsten Ergebnissen werden hier nur die Analysen zu Ammonium und Sulfid präsentiert. In Abbildung 40 sind die Ammoniumkonzentrationen von drei Tiefenbereichen (0 - 2 cm, 3 - 5 cm, 7 - 15 cm, jeweils einschließlich) als Einflußgröße für die Artenabundanz zu fünf Zeitpunkten dargestellt. In der zugehörigen Tabelle 4 ist abzulesen, daß die gesamte Varianz der Abundanzen durch die drei betrachteten Umgebungsvariablen erklärt werden kann. Um 100% der Beziehung Arten-Umgebungsvariable darzustellen wären drei Achsen notwendig, mit der zweidimensionalen Darstellung werden 84% erreicht. Der Plot zeigt eine Abtrennung der ersten Konzentrationsvariablen für die Tiefenstufe 0-2cm von den anderen beiden. Diese Umgebungsvariable zeigt eine hohe Korrelation mit der ersten Achse, auf die zweite Achse ist dagegen der Einfluß minimal. Die beiden anderen Variablen beeinflussen beide Achsen ungefähr gleichmäßig.

Tabelle 4: Zusammenfassendes Ergebnisprotokoll der CCA der Besiedlungsdaten der Verödungsflächen 1994 (Teilprojekt B10) mit den Ammoniumkonzentrationen der Tiefenbereiche 0-2, 3-5 und 7-15 cm als Umgebungsvariablen

Axes	1	2	3	4	Total inertia
Eigenvalues :	.218	.117	.064	.000	.399
Species-environment correlations :	1.000	1.000	1.000	.000	
Cumulative percentage variance					
of species data :	54.7	84.0	100.0	.0	
of species-environment relation:	54.7	84.0	100.0	.0	
Sum of all unconstrained eigenvalues					.399
Sum of all canonical eigenvalues					.399

Die Anordnung der Arten und Probenahmezeitpunkte im Verhältnis zu den Umgebungsvariablen gibt ihre Beziehung zu den Ammoniumkonzentrationen der verschiedenen Tiefenbereiche wieder. Am 7.6.94 und am 4.10.95 traten die höchsten Ammoniumkonzentrationen in den betrachteten Tiefenbereiche auf, am 19.4.94 die geringsten. Einige Arten zeigten eine gewisse Toleranz gegenüber Ammonium, wie z.B. *Polydora ciliata*, *Macoma baltica* oder *Eteone longa*, andere wie *Nephtys hombergii* und *Phyllodoce*

maculata vertrugen offenbar nur geringere Ammoniumkonzentrationen. Die CCA mit Sulfidkonzentrationen als Umgebungsvariablen (Abb. 41) zeigt wie bei der CCA mit Ammonium für die drei Tiefenbereiche eine Anordnung der Variablenvektoren in nur einem Quadranten zwischen den kanonischen Achsen. Hier fällt jedoch keine der Variablen mit einer der Achsen zusammen. Die Arten zeigten eine geringere Toleranz gegenüber Sulfid als gegenüber Ammonium. Nur bei *Pygospio elegans* traten höhere Abundanzen eher mit über dem Durchschnitt liegenden Sulfidkonzentrationen auf, während die Ammoniumkonzentrationen eher unter dem Durchschnitt lagen. Die zugehörige Tabelle 5 zeigt eine sehr hohe Korrelation von Artenabundanz und Umgebungsvariablen. Über 50% der Varianz der Arten bleibt nach Einschränkung der Probenahmeterminale auf Linearkombinationen der Umgebungsvariablen erhalten.

Insgesamt ergibt sich für den betrachteten Verödungsversuch ein enger Zusammenhang zwischen Artenabundanz und der Höhe der Ammonium- und Sulfidkonzentrationen in einer Sedimenttiefe bis zu 15 cm. Ein direkter kausaler Bezug, ob das Benthos die Konzentrationen oder die Konzentrationen die Besiedlung beeinflussen, kann aus den Ergebnissen allerdings nicht abgeleitet werden. Es wäre sogar beides denkbar: eine Ansiedlung der Tiere ist erst ab Unterschreitung eines Konzentrationsschwellenwertes möglich und die bioturbativen Aktivitäten des Benthos halten in der Folge die Konzentrationen im PW in einem bestimmten Bereich.

Tabelle 5: Zusammenfassendes Ergebnisprotokoll der CCA der Besiedlungsdaten der Verödungsflächen 1994 (Teilprojekt B10) mit den Sulfidkonzentrationen der Tiefenbereiche 0-2, 3-5 und 7-15 cm als Umgebungsvariablen

Axes	1	2	3	4	Total inertia
Eigenvalues :	.226	.083	.034	.181	.620
Species-environment correlations :	.928	.982	.764	.000	
Cumulative percentage variance					
of species data :	36.5	49.8	55.3	84.4	
of species-environment relation:	65.9	90.1	100.0	.0	
Sum of all unconstrained eigenvalues					.620
Sum of all canonical eigenvalues					.343

Ergebnisse

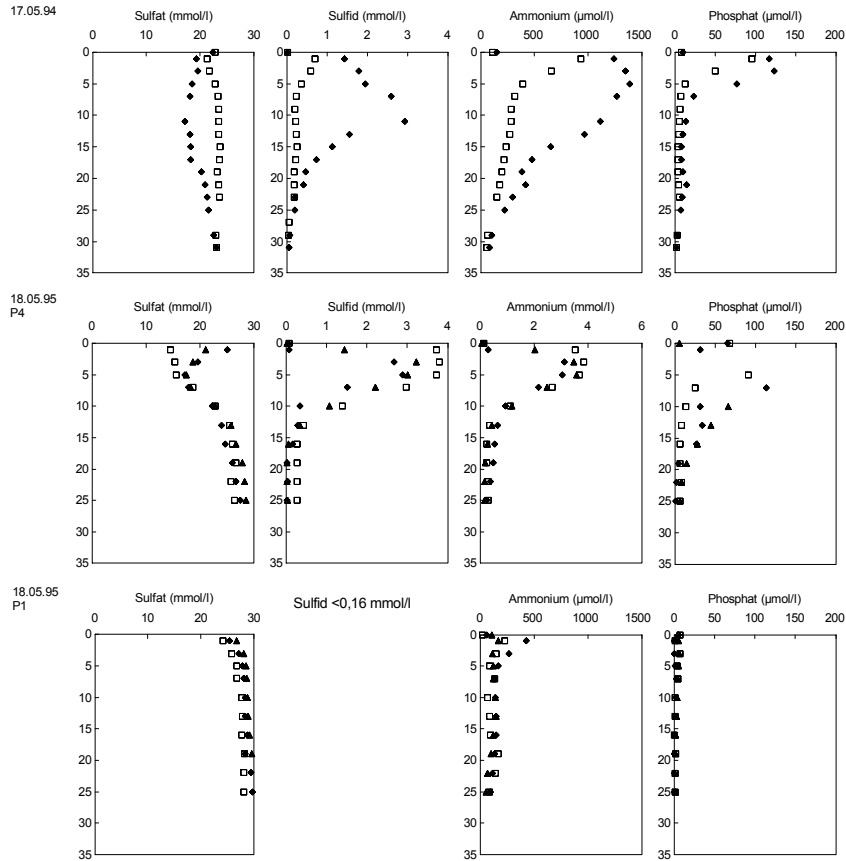


Abb. 35: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen nach Aufdecken der Planen

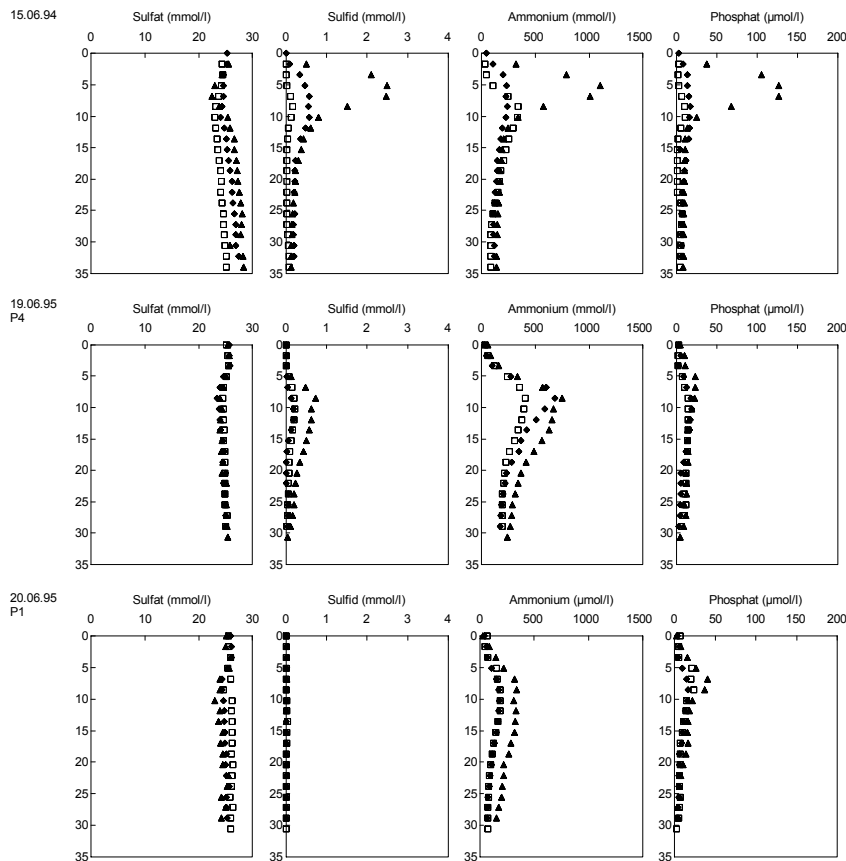


Abb. 36: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen 1 Monat nach Aufdecken der Planen

Ergebnisse

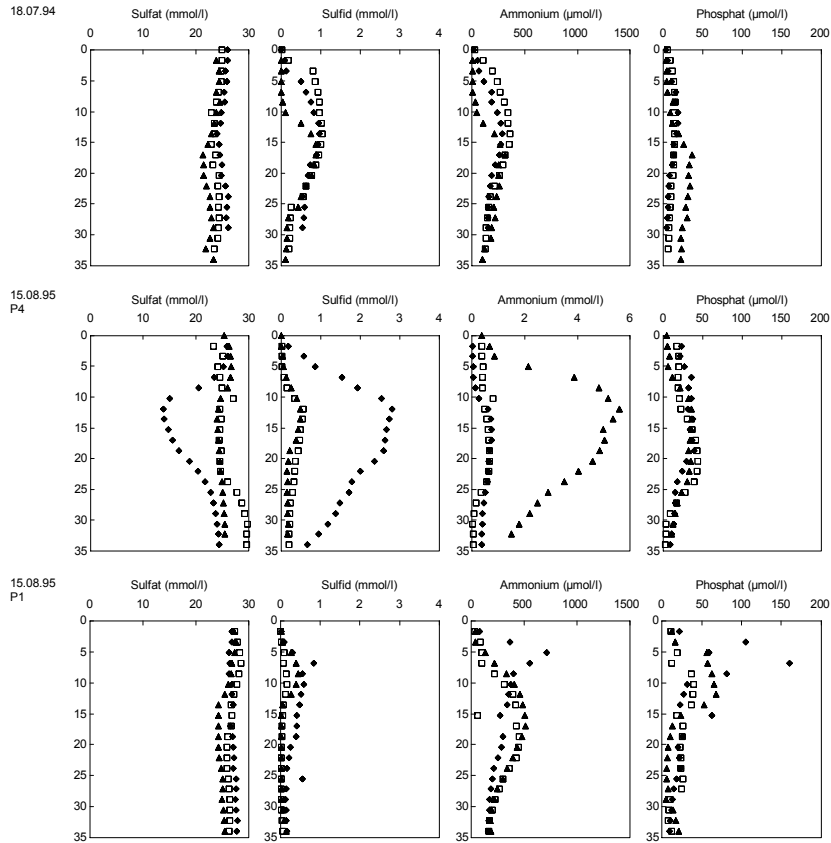


Abb. 37: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen 2 (Plane 1994) bzw. 3 Monate (Planen 1995) nach Aufdecken der Planen

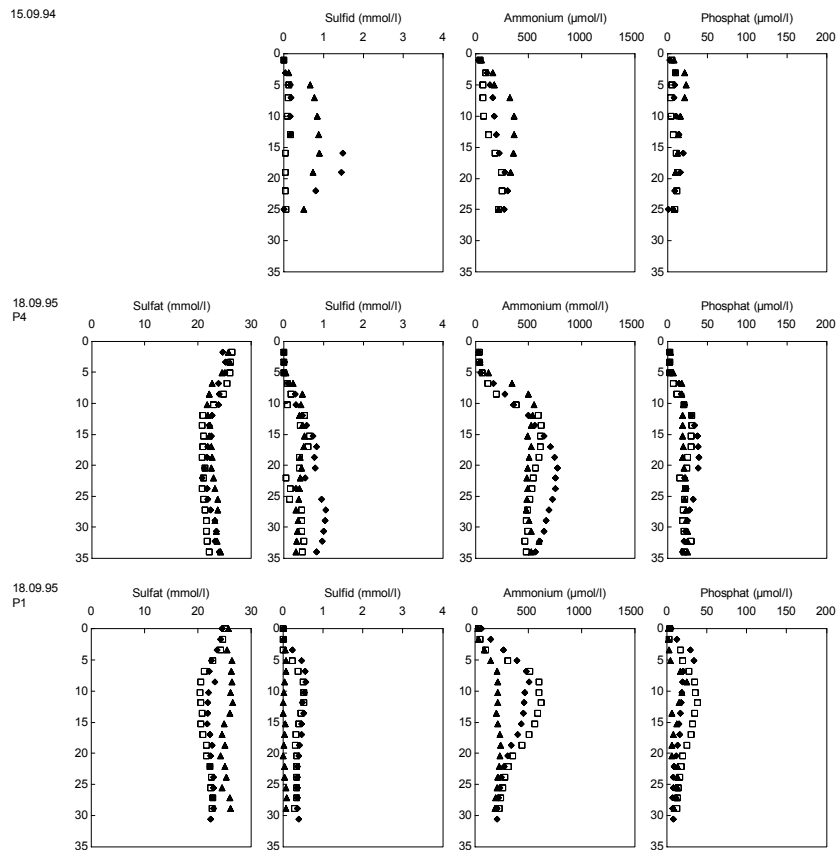


Abb. 38: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen 4 Monate nach Aufdecken der Planen

Ergebnisse

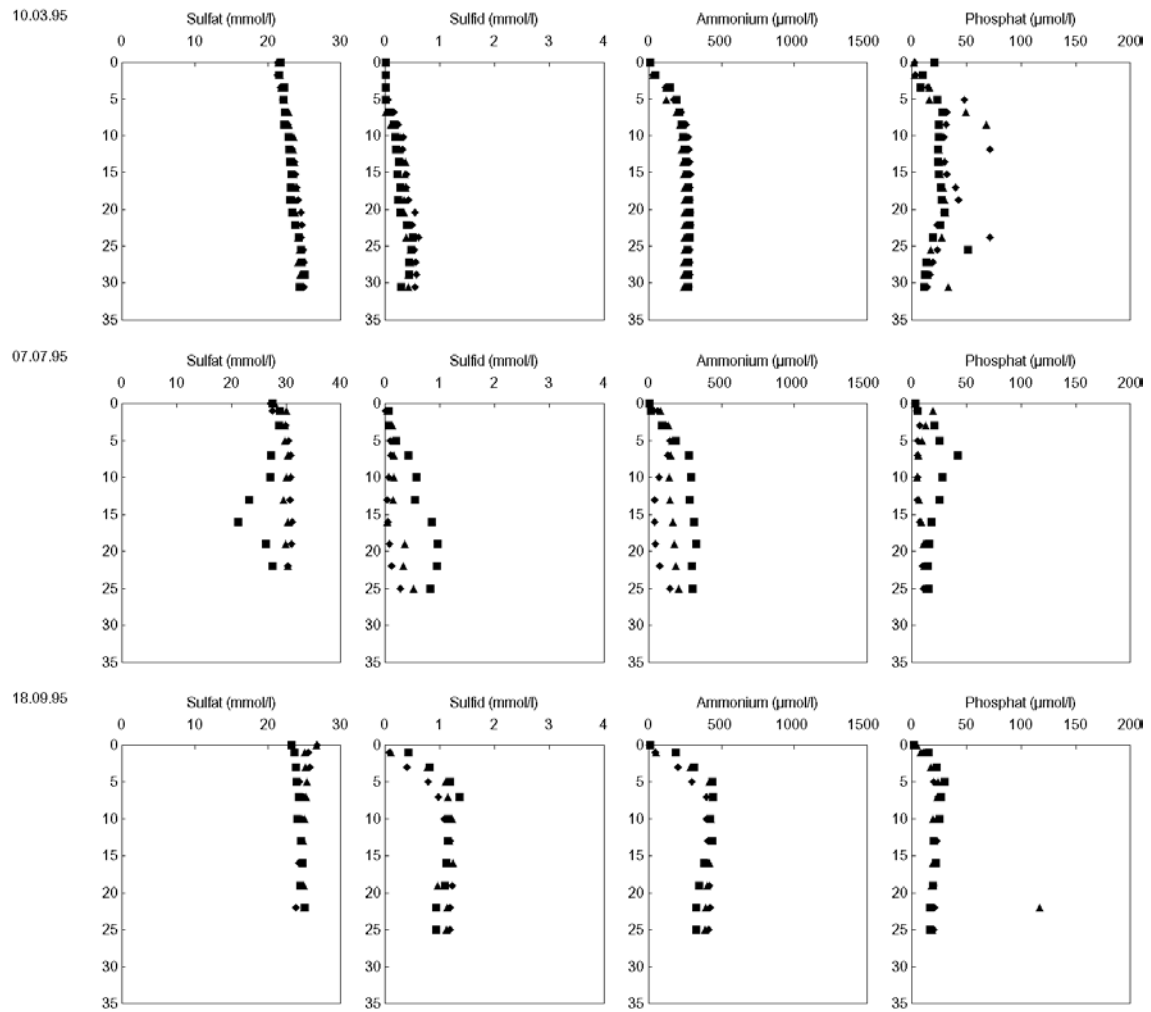


Abb. 39: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen 10, 14 und 16 Monate nach Aufdecken der Planen

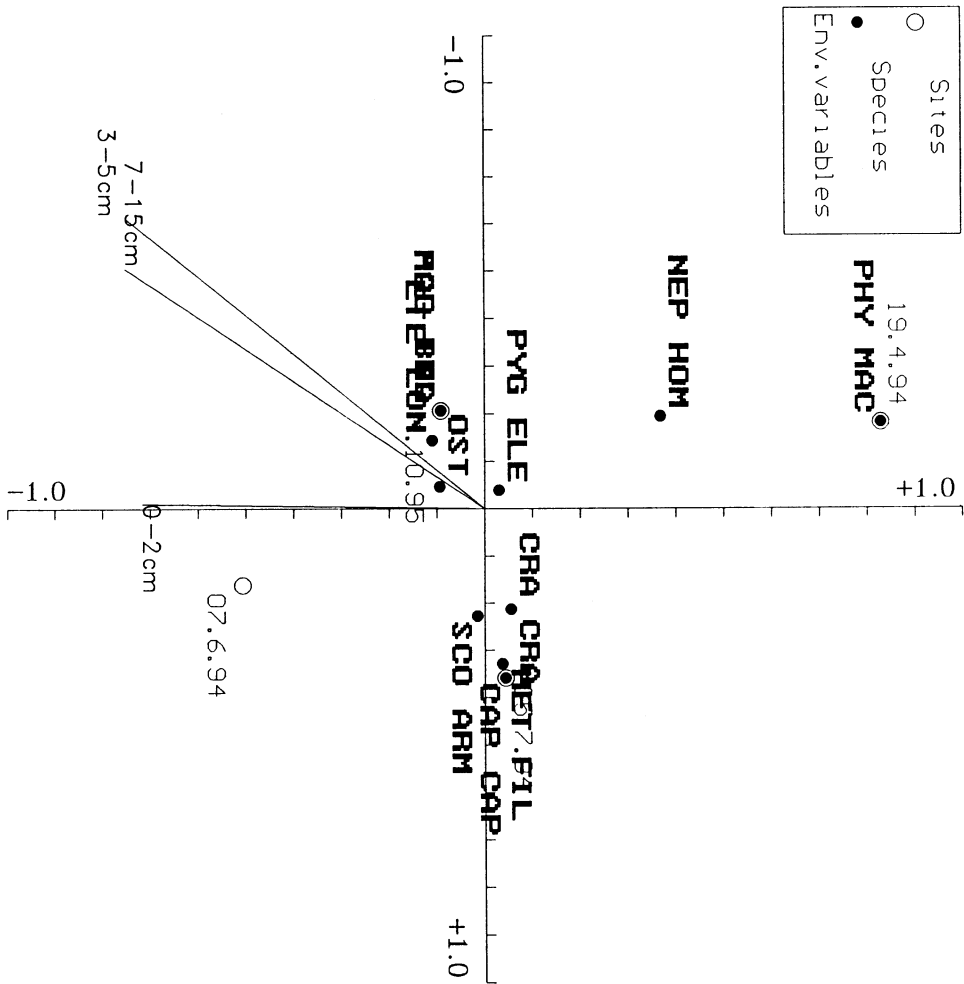


Abb. 40: Graphische Darstellung der CCA der Besiedlungsdaten der Planenflächen 1994 mit Ammoniumkonzentrationen der Tiefenbereiche 0-2, 3-5 und 7-15 cm als Umgebungsvariablen

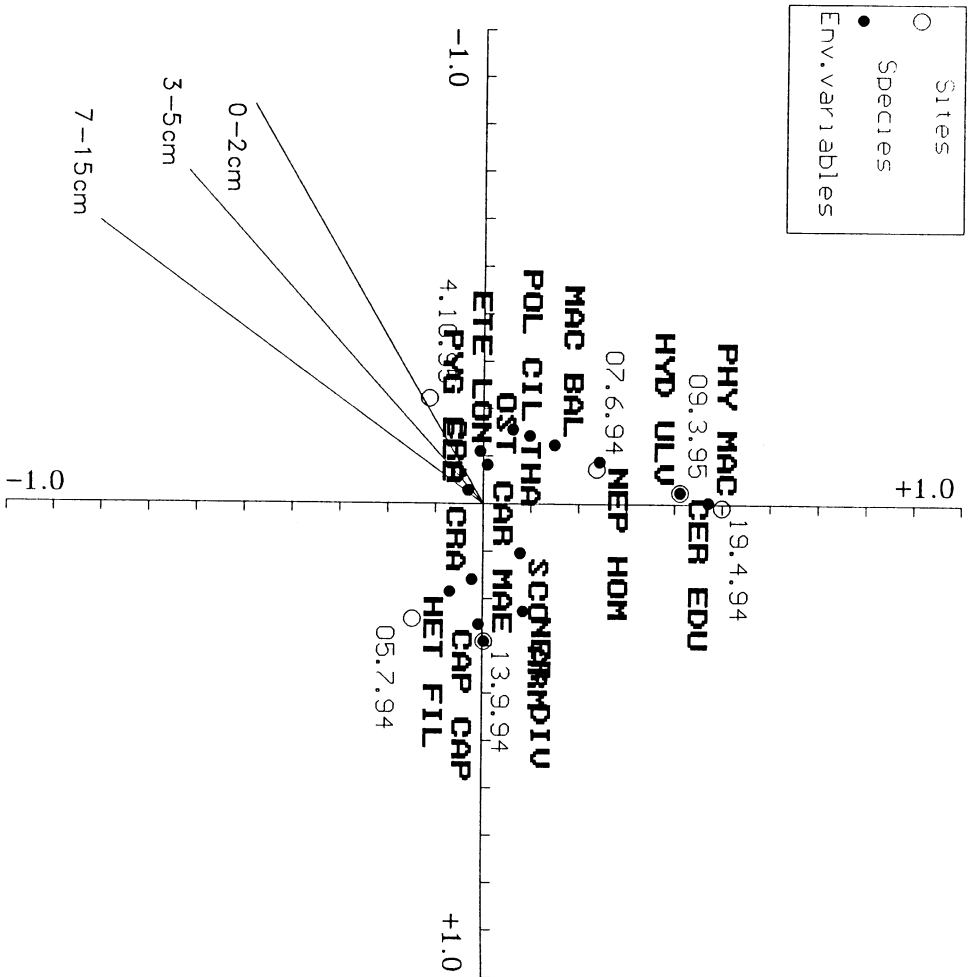


Abb. 41: Graphische Darstellung der CCA der Besiedlungsdaten der Planenflächen 1994 mit Sulfidkonzentrationen der Tiefenbereiche 0-2, 3-5 und 7-15 cm als Umgebungsvariablen

3.4.2 Organische Belastung des Sediments mit Makroalgen

Im Juli 1994 wurde eine Wattfläche mit Makroalgen (69 mol C m^{-2}) als Schicht in 15 cm Tiefe belastet (siehe S. 11). Daraus resultierte eine Störung im Porenwasserchemismus. An der Sedimentoberfläche bildeten sich schwarze Flecken. Die Störung war neben erhöhten Ammonium- und stark erniedrigten Sulfatkonzentrationen primär durch das Auftreten von hohen Sulfidkonzentrationen gekennzeichnet. Bis auf wenige Ausnahmeprofile betraf die Konzentrationserhöhung (bzw. Erniedrigung bei Sulfat) nur die oberen 10-15 cm. Sie war zwar nach unten, nicht jedoch nach oben auf die ursprünglich belastete Sedimentschicht beschränkt.

Konzentrationsextrema der einzelnen Stoffe wurden zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Belastung erreicht (z.B. Phosphat- vor Ammoniummaximum und beide vor Sulfidmaximum bzw. Sulfatminimum). Auch die Dauer der Auslenkung vom Referenzzustand unterschied sich (siehe MDS-Auswertung). Im Verlauf des Winters 94/95 hatte in der Belastungsfläche eine Regeneration des Sedimentchemismus zu mit der Referenzfläche vergleichbaren Verhältnissen stattgefunden.

Nach TOC-Messungen in Sedimentkernen wurde eine C-Wiederfindung des eingebrachten OM berechnet. Aus einem Kern vom Juli 1994 ergab sich eine Flächenbelastung von 500 mol C m^{-2} , aus einem Kern von September 1994 108 mol C m^{-2} bei einer ursprünglichen mittleren Belastung mit 69 mol C m^{-2} . Aufgrund der klumpigen Struktur des Algenmaterials resultierte offenbar eine sehr ungleichmäßige Verteilung des eingebrachten Materials im Sediment, daher ist es nicht sinnvoll den Abbau des Algenmaterials anhand von TOC-Messungen in einzelnen Sedimentkernen zu verfolgen.

Die Konzentrationserhöhung der Remineralisierungsprodukte im PW, die nach dem Umgraben des Sediments für einige Tage auftrat, hatte ihre Ursache vermutlich im Abbau von OM, das von der Oberfläche ins Sediment eingearbeitet wurde (z. B. Diatomeen, sonstiger Oberflächenbewuchs) und im Abbau beim Umgraben getöteter Organismen.

Die Aktivität von *Arenicola marina* wurde durch das Anlegen der Experimentalflächen (Umgraben des Sediments und Einbringen der Makroalgen) zunächst insofern nicht gestört, als sich danach die gleichen Dichten von Kotschlingenhaufen auf der bearbeiteten Sedimentoberfläche wie in der Umgebung einstellten. Nach wenigen Tagen nahm die Aktivität von *A. marina* auf der A-Fläche deutlich ab und verschwand dann bis Anfang August fast völlig. Mitte August wurden keine Kotschlingenhaufen mehr auf der A-Fläche gefunden. Im Februar 1995 konnten wieder Kotschlingenhaufen auf der A-Fläche beobachtet werden, diese waren im Gegensatz zu den Haufen auf der K- und der R-Fläche tief schwarz gefärbt. Im September 1995 erreichte die *A. marina* Besiedlung auf der A- und U-Fläche gleiche Dichte.

Die Entwicklung der vertikalen Konzentrationsprofile von Ammonium, Phosphat, Sulfat und Sulfid im Porenwasser der drei Experimentalflächen (A, R, U) wurde als MDS-Plot dargestellt (Abb. 42). Da die Software nur bis zu 100 Fälle verarbeiten konnte wurden mittlere Profile berechnet (aus A:6, R:4 und U:2 Profilen). Bei den hier dargestellten MDS-Plots wurde jeweils ein Stressfaktor unter 0.0001 erreicht. Dies belegt die gute Übertragung der multidimensionalen Unterschiede in die zweidimensionale Darstellung.

Die Anwendung des Euklid-Maßes (siehe S. 15) auf die Sulfidtiefenprofile zeigt einen dicht gedrängten Cluster der R- und U-Profile, sowie der A-Profile ab A12 (Februar 1995). Offenbar führte bei Sulfid die Störung durch Biomasseeintrag zur stärksten Auslenkung vom Referenzzustand. Dabei befinden sich die Profile A1 und A2 noch in der Referenzwolke, A3 im Bereich der leichten Auslenkung durch Umgraben (U4 bis U6), erst bei A4 zeigt sich der durch die Algen verursachte Effekt. Die maximale Sulfidkonzentration von 17 mmol/l wurde am 9. Tag erreicht. Bei Sulfid ist am 8.2.95 (A12, 7 Monate nach Experimentstart) im MDS-Plot kein Effekt mehr zu erkennen.

Ergebnisse

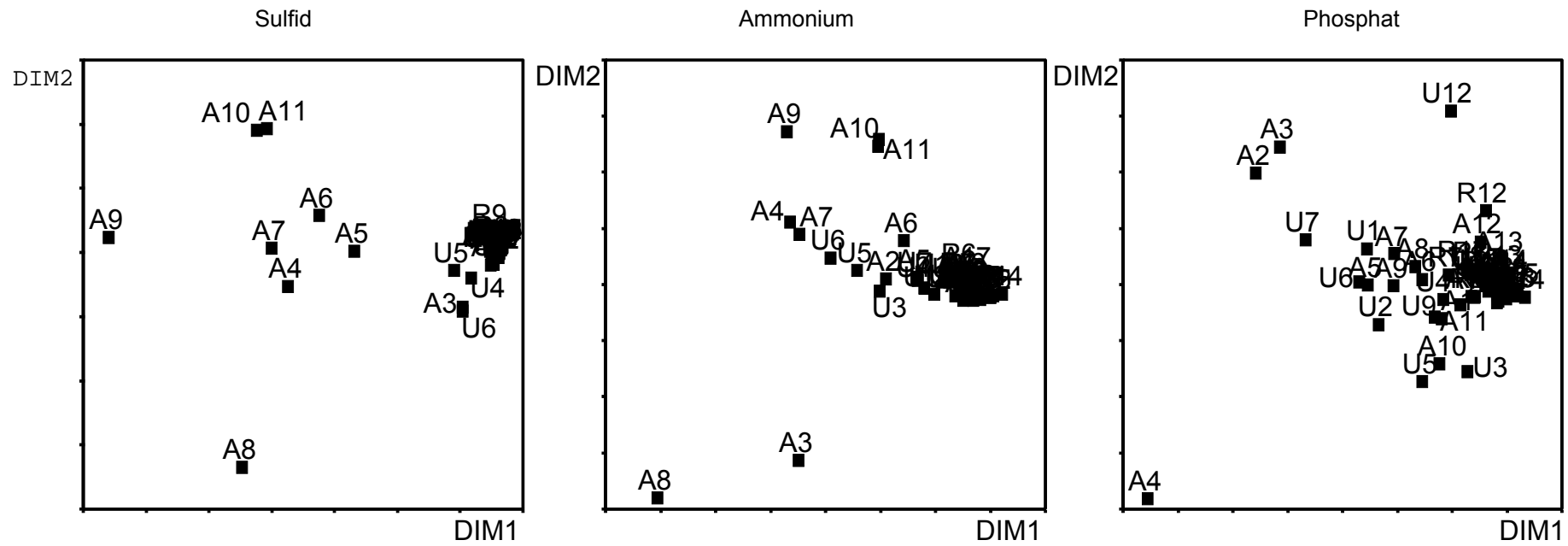


Abbildung 42: MDS-Plots der Konzentrationsprofile von Sulfid, Ammonium und Phosphat für die A-, U- und R-Fläche (siehe Text) mit dem Abstandsmaß EUKLID. Die Zahlen beziehen sich auf die chronologische Reihenfolge der Probenahmen.

Die Darstellung für Ammonium zeigt ebenfalls einen zusammenhängenden Cluster von R-Profilen, U-Profilen und den späten A-Profilen, wovon die A-Profile bis A11 (September 1994) abgegliedert wurden; allerdings steckt hier A1 noch im R-Cluster, A2 ist gerade abgesondert und A3 zeigt dann eine sehr starke Auslenkung. Die maximale Ammoniumkonzentration von 6,5 mmol/l wurde jedoch erst am 8. Tag erreicht. Damit reagiert Ammonium einen Tag früher gegenüber Sulfid. Es wurden auch U-Profile abgegliedert. Dieser sichtbare Umgrabeeffekt erstreckt sich über den 2. bis zum 6. Tag. Mit Ausnahme von A3 wurden also die Effekte durch Umgraben und Eintrag von Algenbiomasse auf die Ammoniumkonzentrationsprofile vom 1. bis zum 6. Tag ähnlich bewertet, erst danach machte sich offenbar kein Umgrabeeffekt mehr bemerkbar, zudem nimmt der Abstand der A-Profile zum Cluster der R-Profile danach stark zu.

Bei Phosphat waren die absoluten Konzentrationsunterschiede zwischen Referenz und algenbelastetem Sediment geringer als bei Sulfid und Ammonium. In der ersten Woche nach Start des Experimentes ist bei den U-Profilen ein deutlicher Effekt zu sehen (U1-U7). Im Bereich dieser U-Profile vom Anfang des Experimentes finden sich auch die A-Profile 7 bis 10 (also 7. bis 9. Tag nach Start des Experimentes und 1 Monat danach). Klar davon abgetrennt wurden die A-Profile vom 2. bis 4. Tag nach Vergraben der Algen, an diesen Terminen wurden die höchsten Phosphatkonzentrationen erreicht (Maximalkonzentration am 4. Tag mit 590 $\mu\text{mol/l}$). Die einen und zwei Monate nach Experimentstart analysierten Profile (A10 und A11) unterschieden sich zwar noch von den Referenzprofilen wurden aber bei den U-Profilen der ersten Tage eingeordnet. Die Auslenkung vom Referenzzustand war damit bei Phosphat langfristig am geringsten. Die Außenseiterrolle von U12 lässt sich durch einen Blick in die Originaldaten klären. Schon in der MDS-Darstellung fällt auf, daß R12 und A12 in die gleiche Richtung ausgelenkt erscheinen. An diesem Probenahmetermin (8.2.95) traten über alle Profile zufällig verteilt einzelne Proben mit erhöhter Phosphatkonzentration auf. Da nun im Plot gemittelte Profile dargestellt wurden, werden diese erhöhten Einzelwerte entsprechend der Anzahl der Profile, durch die gemittelt wird ausgeglichen. Diese Anzahl ist für die U-, R- und A-Fläche unterschiedlich. Auf der U-Fläche wurden nur zwei Parallelprofile genommen, so daß hier die erhöhten Einzelwerte am stärksten ins Gewicht fallen.

Die Belastung mit Algen führte bei Phosphat am schnellsten, dafür nur für kurze Zeit, zu einer starken Erhöhung der Konzentrationen. Das freigesetzte Phosphat muß nicht ausschließlich aus dem Algenmaterial stammen. Auch die Reduktion von Eisenphosphorverbindungen durch Sulfid kann zu einer Phosphatfreisetzung geführt haben. Dafür spricht auch der zeitliche Verlauf der Auslenkung vom Referenzzustand (maximale Auslenkung bei Phosphat vom 2.-4. Tag, bei Sulfid ab dem 4. Tag). Demnach wurde der Anstieg der Sulfidkonzentration im Porenwasser zunächst durch die Reduktion von Eisenphosphorverbindungen im Sediment gebremst. Dabei wurde Phosphat gelöst.

Die Zufuhr großer Mengen OM kann zur Entkopplung der C- und N-Mineralisierung führen (Kristensen & Hansen 1995). Unter anaeroben Bedingungen ist die Remineralisierung organischer Moleküle weniger vollständig als unter aeroben Bedingungen (Hansen & Blackburn 1991). Unter anaeroben Bedingungen treten daher höhere Konzentrationen an DOC und DON auf. Diese Verbindungen wurden beim Belastungsexperiment mit Makroalgen nicht erfasst. Die Vernachlässigung dieser Verbindungen bei der Berechnung der C/N/P-Verhältnisse ist daher eine Fehlerquelle, die bei den folgenden Betrachtungen in Kauf genommen wurde.

Die N/P-, wie auch die C/N-Verhältnisse (Abbildungen im Anhang) im PW der mit Algen belasteten Fläche zeigten in der hauptsächlich von Konzentrationserhöhungen betroffenen Sedimentschicht (bis ca. 10 cm Tiefe) Maxima im TP. Am 9. Tag, 1 Monat und 2 Monate nach Experimentstart ergaben sich C/N-Verhältnisse von 10-15, N/P-Verhältnisse um 30. Messungen an *Enteromorpha sp.* aus dem Untersuchungsgebiet (Kellner-Gnoss 1994) ergaben für C/N 10:1, für N/P 45:1. Über einen längeren Zeitraum spiegeln also die C/N/P-Verhältnisse der gelösten Remineralisierungsprodukte die C/N/P-Verhältnisse des

remineralisierten OM grob wieder. Im aktuellen Fall galt dies erst ab dem 9. Tag nach Experimentstart. Davor führen Prozesse wie z.B. die reduktive Lösung von Eisenphosphorverbindungen zu Effekten, die nicht von der Art des remineralisierten Materials abhängen. Erst nach einer Stabilisierung der Redoxverhältnisse ergaben sich auf die Zusammensetzung des abgebauten OM bezogene Werte. Für den Zeitraum danach könnte man von einer stationären Phase des OM-Abbaus sprechen. Bei den absoluten Konzentrationen der gelösten Stoffe, bei den C/N/P-Verhältnissen sowie bei den Profilformen waren zwischen dem 9. Tag und zwei Monaten nach Experimentstart keine wesentlichen Veränderungen zu verzeichnen.

3.4.3 Organische Belastung des Sediments mit unterschiedlichen Mengen von Stärke

Mit den Ergebnissen früherer Belastungsexperimente waren Art und Verlauf der durch abbaubare Biomasse ausgelösten Störungen des Sedimentchemismus bekannt. Hier wurde nun die Frage gestellt, wie sich verschiedene Belastungsintensitäten auf den Umfang der Störungen des Sedimentchemismus sowie dessen Regenerationszeit auswirken. Um definierte, abgestufte Belastungen im Sediment zu erzeugen, wurde in diesem Experiment eine artifizielle Kohlenstoffquelle verwendet. In einem Mesokosmosexperiment zeigte Stärke beim Vergleich verschiedener Substrate die besten Übereinstimmungen in den erzeugten Effekten mit einer natürlichen Belastung z.B. durch Makroalgen. Die Abstufung und die Höhe der Belastungsintensitäten wurde aus den Ergebnissen und Beobachtungen zu früheren Belastungsexperimenten abgeleitet. Die Abbauvorgänge wurden durch die Bestimmung von im PW gelöstem Sulfat, Sulfid und DOC, von TOC im Sediment, sowie der Emissionen von Methan und Sulfid (z.T. auch CO₂) verfolgt. Durch Bestimmung des Wassergehaltes und Gewichts eines definierten Sedimentvolumens war die Umrechnung von Gesamtgehalten und Konzentrationen im Porenwasser gewährleistet. Die zeitliche Veränderung der Sediment- und Porenwasserparameter wurde im Rahmen der Diplomarbeiten von Töpken (1997) und Rusch (1996, Rusch et al. 1998) in Intervallen von ein bis mehreren Monaten untersucht. Bei den Beprobungen im August und September 1995, sowie im März und im Juli 1996 wurden parallel Emissionsmessungen durchgeführt. Für diese Zeitpunkte werden hier auch die Verhältnisse im Porenwasser dargestellt, die Daten sind den oben genannten Diplomarbeiten entnommen. Ebenso die Daten zu TOC im Sediment, mit deren Hilfe der Abbau der Belastung verfolgt wurde.

Sauerstoff im Porenwasser und im Tiederestwasser:

Die Sauerstoffvertikalprofile der Referenzflächen wiesen am Tage ein Maximum (bis 0,5 mmol/l) in den obersten Sedimentmillimetern auf (Abb. 43). Dies wurde durch die dort siedelnden Diatomeen verursacht. Die jeweilige Siedlungsdichte führte zu verschiedenen hohen Maxima. Die Eindringtiefe des Sauerstoffs in das Sediment war unabhängig von der Höhe des erreichten Maximums. In der Regel waren die Sauerstoffkonzentrationen in einer Tiefe von 3 mm, maximal 5 mm, auf nahezu Null abgesunken. Bei den belasteten Flächen S1 und S2 geschah dies bereits im ersten Millimeter. Obwohl bei den Profilen am Tage auf der Fläche S1 kein deutliches Maximum an der Sedimentoberfläche auftrat, wurden hier im Gegensatz zu S2 an der Sedimentoberfläche und im überstehenden Wasser ähnlich hohe Sauerstoffkonzentrationen wie bei der Referenzfläche erreicht. Bei S2 lagen alle Konzentrationen, auch im überstehenden Wasser unterhalb von 0,3 mmol/l, bis auf ein Profil, das ein geringfügiges Maximum an der Sedimentoberfläche aufwies. In den in der überstehenden Wassersäule erreichten Konzentrationen unterschieden sich die Flächen S2 bis S4 nicht voneinander, allerdings war die Heterogenität bei der Fläche S2 deutlich größer als bei den Flächen S3 und S4. Bei diesen Flächen traten sogar am Tage die niedrigsten Konzentrationen schon an der Sedimentoberfläche auf. Die im tieferen Sediment wieder ansteigenden Konzentrationen der Profile der Flächen S1 bis S4 beruhten auf einer Vergiftung der Elektroden durch hohe Sulfidkonzentrationen. Eine unmittelbar nach der Messung der Profile durchgeführte Kalibrierung der Elektroden zeigte, daß diese keine Empfindlichkeit für Sauerstoff mehr besaßen. Eine Regeneration der Elektroden war aber möglich. Die nachts

im überstehenden Wasser der Referenzfläche und den Flächen S1 und S2 gemessenen Sauerstoffkonzentrationen unterschieden sich nicht voneinander. Allerdings wurden wie am Tage auf den Flächen S1 und S2 wiederum nur geringere Eindringtiefen des Sauerstoffs in das Sediment beobachtet: erreichten sie bei der R-Fläche noch 2 mm, wurden auf S1 und S2 0,5 mm kaum überschritten.

Beobachtungen zum Benthos:

Anhand von Zählungen der Kotschlingenhaufen von *Arenicola marina* konnte beobachtet werden, daß, wie im Belastungsversuch vom Vorjahr, die durch die Erstellung der Experimentalflächen zunächst relativ ungestörte Aktivität von *A. marina* mit steigenden Sulfidkonzentrationen abnahm. Ein Jahr nach Anlegen des Versuchs war auf den Flächen S1 und S2 mit normalen Sulfidkonzentrationen auch eine normale Aktivität von *A. marina* zu verzeichnen (Tab. 6). Die stärker belasteten Flächen wurden vom Rand her besiedelt und offenbar als Futterplatz genutzt (Fresstrichter weiter innerhalb der Fläche als die Kothaufen)

Tab. 6: Kothaufen von *Arenicola marina* auf den Flächen mit verschieden hoher Stärkebelastung. Die Kothaufen auf S4 befanden sich alle in einem ca. 20 cm breiten Rand um die Fläche, weiter innen waren 5 Fresstrichter zu erkennen. Von den Kothaufen auf S3 befand sich nur einer im zentralen Bereich der Fläche.

	R	K	S1	S2	S3	S4
August 1995	25	12	4	2	0	0
24.7.1996	25	17	18	15	2	0
26.7.1996	22	13	20	14	3	6

Sulfid, Sulfat und DOC im Porenwasser:

Wie im Belastungsversuch 1994 traten in der K-Fläche kurzfristig leicht erhöhte Sulfidkonzentrationen auf (nicht über 0.9 mmol/l), die sich aber im August nur noch geringfügig von denen der R-Fläche unterschieden. Bei den Flächen S2, S3 und S4 traten bereits im Juli 1995 gegenüber der K-Fläche deutlich erhöhte Sulfidwerte auf, bei S1 nicht. Ab August 1995 (Abb. 45) lagen zwar alle belasteten Flächen mit ihren Werten deutlich über denen der Kontrollfläche, aber es gab starke Unterschiede. Während im August 1995 die Werte bei S1 unter 2 mmol/l blieben, lagen die Maximalwerte der drei anderen Flächen bei 11 bis 12 mmol/l. Im September 1995 (Abb. 47) deutete sich bei S1 schon ein Rückgang zu niedrigeren Werten an, während bei S2 und S4 die Werte etwa gleichgeblieben und bei S4 sogar noch deutlich angestiegen waren (dort Maximalwerte über 20 mmol/l). Im März 1996 (Abb. 49) bildeten die belasteten Flächen zwei Gruppen. S1 und S2 blieben mit den Sulfidkonzentrationen unter 1 mmol/l, während bei S3 und S4 mit 5 mmol/l noch eine erhebliche Sulfidbelastung auftrat, wenn auch deutlich geringer als im Sommer davor. Ein Jahr nach Beginn des Versuchs (Abb. 51) waren die Sulfidkonzentrationen bei S4 wieder auf das Niveau des Vorjahres angestiegen, bei S3 gegenüber März leicht abgesunken, bei S2 und S1 entsprachen sie Referenzwerten. Eine Sulfidzunahme war in der Regel mit einer entsprechenden, zum Teil auch stärkeren Sulfatabnahme verbunden. Im Sommer 1995 wurde bei S2-S4 völliger Sulfatverbrauch über mehrere Tiefenstufen gefunden, im Juli 1996 trat nur noch bei S4 völliger Sulfatverbrauch auf. Bei DOC fand sich im August 1995 (Abb. 45) eine deutliche Abstufung der Konzentration mit der Höhe der Belastung. Mit Ausnahme von S4 galt dies auch für September 1995 (Abb. 47). Im März 1996 (Abb. 49) war auf keiner Fläche DOC nachweisbar, während im Juli 1996 (Abb. 51) bei S4 wieder 125 mmol/l DOC gefunden wurden. Bei den übrigen Flächen wurde auch im Juli 1996 nur vergleichsweise wenig (S3) oder kein DOC (< 0,4 mmol/l) gefunden.

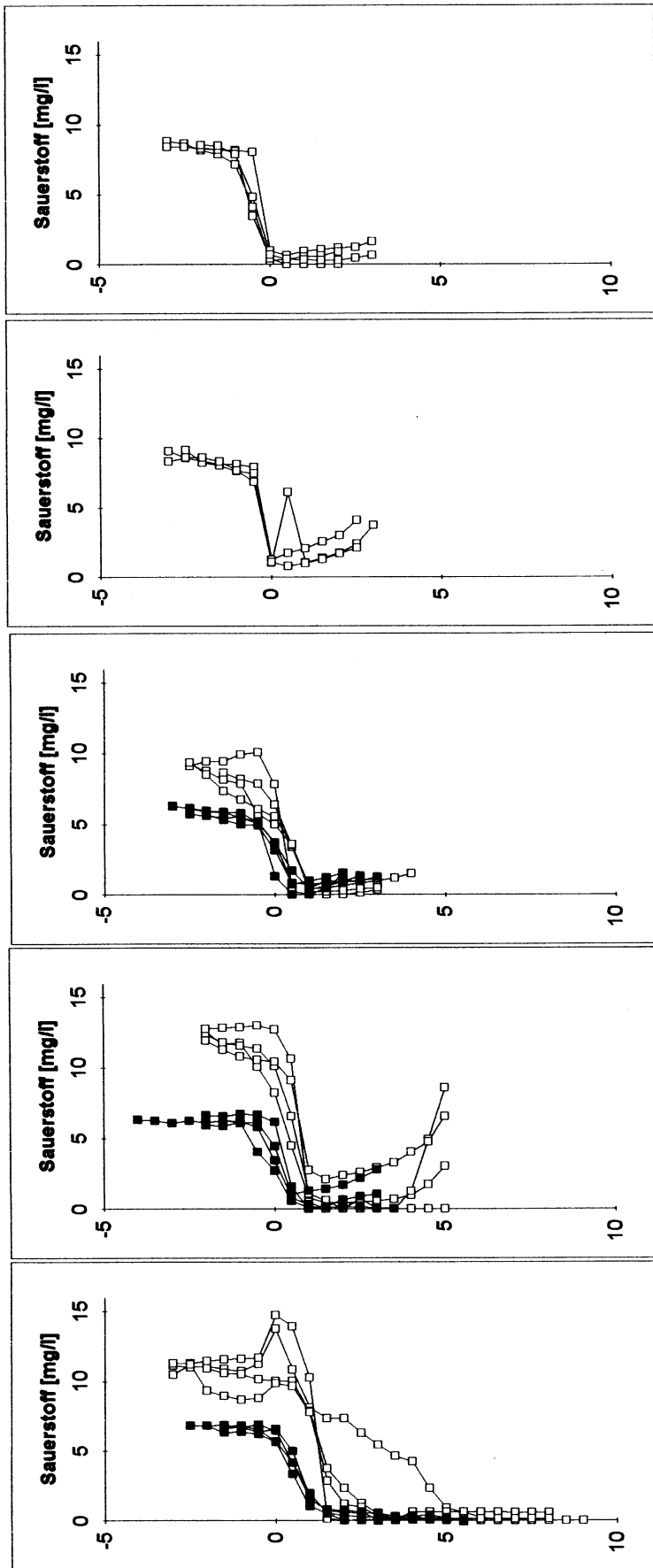


Abb. 43: Sauerstoffvertikalprofile der Flächen R, S1-S4 im August 1995
 □ Tag, ■ Nacht. Vertikale Achse: Sedimenttiefe (mm)
 Daten: Ingo Langner

Emissionen:

Als Folge der unterschiedlichen Löslichkeit der Verbindungen wurde der größte Teil des emittierten Sulfides im überstehenden Wasser gefunden, während bei Methan über 90% in die Gasphase ging. Bei CO₂ wurde nur die Emission in die Gasphase erfasst. Ohne Belastung wurde weder Methan- noch Sulfidemission gefunden.

Im August (Abb. 44) stieg mit steigender Belastung die CO₂-Emission an. Die Emissionen von Sulfid und Methan in die Wassersäule und die Atmosphäre stiegen dagegen nicht mit der Menge des belastenden C_{org} an. Die Sulfidproduktion wurde vermutlich durch eine Sulfatlimitierung der sulfatreduzierenden Bakterien begrenzt. Die geringsten Sulfid-Emissionen wurden über S3 gemessen, wo die höchsten Methan-Emissionen auftraten.

Im September 1995 (Abb. 46) waren die Sulfidemissionen der Flächen S1 bis S3 deutlich geringer als im August 1995 (Abb. 44), die Emission der am stärksten belasteten Fläche war dagegen fast unverändert. Die Methanemissionen waren im September 1995 bei allen Flächen geringer als im August 1995, während die Reihenfolge S3>S2>S4 gleichgeblieben war.

Im März 1996 (Abb. 48) waren nur noch über der S4-Fläche geringe Emissionen messbar. Mit Ansteigen der Temperatur zum Juli war ein Ansteigen der Emissionen über S4 zu verzeichnen, die Werte vom Vorjahr wurden jedoch nicht wieder erreicht. Bei den übrigen Flächen waren keine Methanemissionen und nur über S3 eine geringe Sulfidemission messbar (Abb. 50).

TOC im Sediment:

Tabelle 7 zeigt für Juli 1995 eine gute Wiederfindung des eingebrachten C im Sediment, bei den Flächen S1-S3 trat jeweils ein Fehlbetrag von ca. 17 mol m⁻² auf, bei S4 ca. 92 mol m⁻². Im Zeitraum Juli bis September 1995 wurden auf den Flächen S1-S3 jeweils ca. 25 mol m⁻² pro Monat abgebaut. Bei S1 war daher schon im August kein deutlicher Peak mehr im TOC-Profil zu erkennen. Bei S3 wurde im August weniger vom Hintergrund abweichender TOC gefunden als im September, während der Peak im September wieder gut zu einem TOC-Abbau von 25 mol m⁻² pro Monat passte. Bei S4 konnte nur ein weitgehender Abbau des im Profil erkennbaren eingetragenen TOC bis Mai 1996 festgestellt werden, was rechnerisch ebenfalls einen TOC-Abbau von ca. 25 mol m⁻² pro Monat ergibt. Die Betrachtung der PW und der Emissionsdaten zeigt jedoch, daß noch eine Restbelastung vorhanden war. Die Schwankungen in der TOC-Abnahme wie auch ausgeprägte Unterschiede in den Porenwasserparallelprofilen sprachen für eine nicht ganz gleichmäßige Verteilung des eingebrachten Materials im Sediment. Die ungleichmäßige Verteilung des eingebrachten Materials kann sowohl technische (Sediment "fließen" beim Anlegen der Flächen) als auch biologische (Bioturbation) oder physikalische (Sedimentbewegung durch durchtretende Gasblasen) Gründe haben. Da die Unregelmäßigkeiten bei den Flächen S3 und S4 am stärksten ausgeprägt sind und diese Flächen auch die stärkste Gasentwicklung hatten, sind physikalische Gründe vermutlich die Hauptursache.

Tab. 7: Wiederfindung des eingebrachten C (mol m⁻²) in TOC-Tiefenprofilen. Für die Berechnung wurden in den Grafiken der Profile deutlich erkennbare Peaks verwendet. Bis zu 25 mol m⁻² sind aufgrund der natürlichen Schwankungen im TOC-Gehalt der oberen 16 cm des Sediments nicht als zusätzlicher C erkennbar. n.n.: kein deutlicher Peak oberhalb 16 cm.

Fläche	eingebracht	Juli 1995	August 1995	Sept. 1995	März 1996	Mai 1996
S1	37	23	n.n.	n.n.	3	n.n.
S2	74	57	33	3	n.n.	n.n.
S3	111	97	22	50	3	n.n.
S4	222	126	78	112	18	n.n.

Ergebnisse

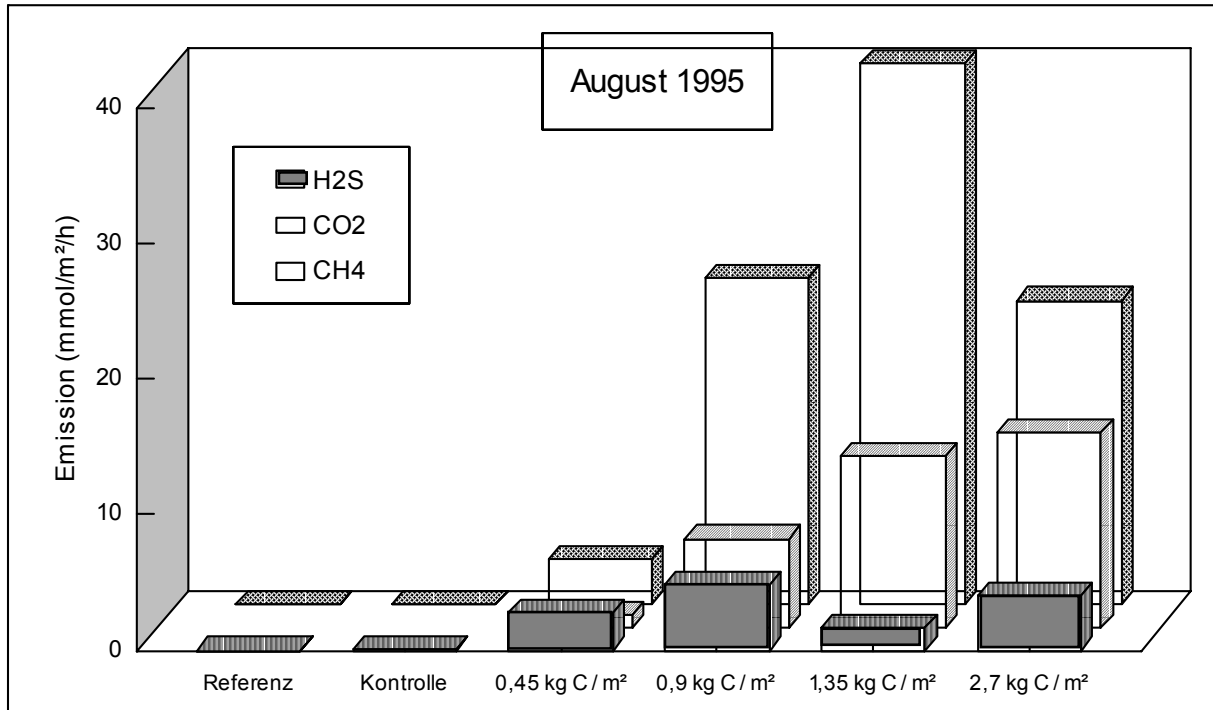


Abbildung 44: Gasemissionen der Flächen des Belastungsversuchs 1995 vom 17.-22.8.95 (1 Monat nach Versuchsbeginn), als Summe der Emissionen in Gasphase und Restwasser.

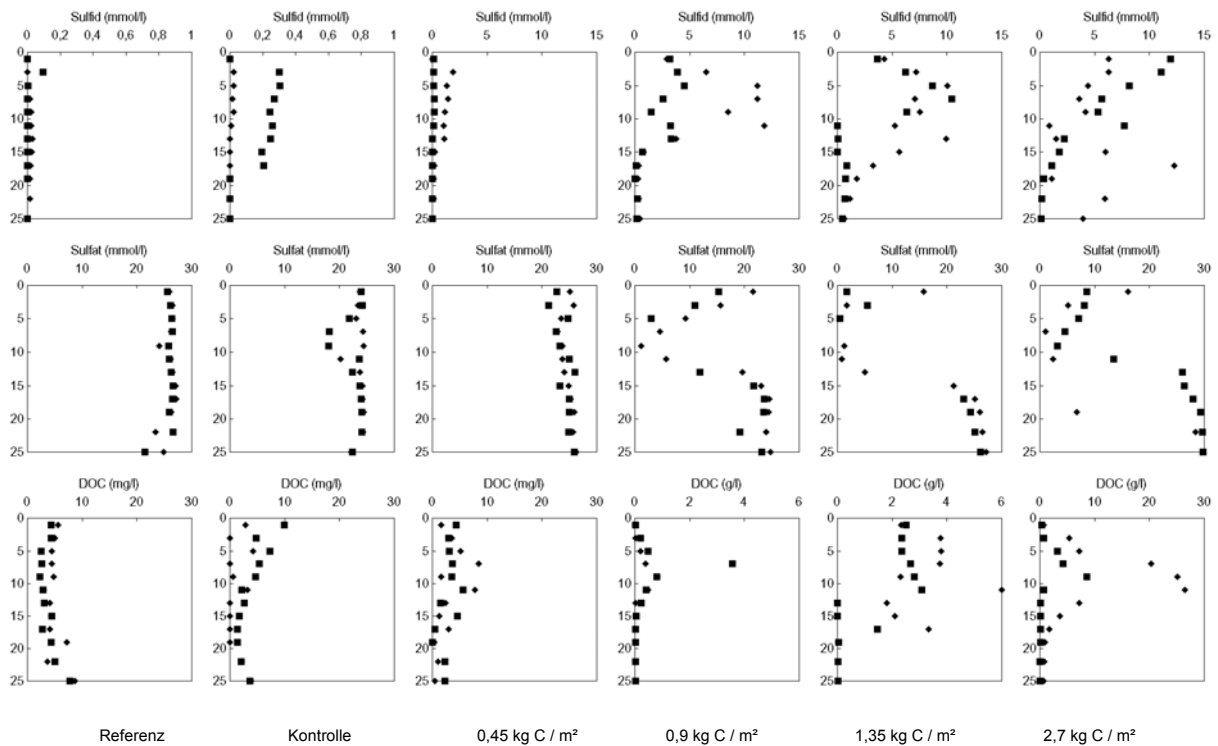


Abbildung 45: Konzentrationstiefenprofile aus Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs 1995 vom 15./16.8.95 (1 Monat nach Versuchsbeginn). Für alle Stoffe wurden die gleichen Symbole für die entsprechenden Parallelprofile verwendet.

Ergebnisse

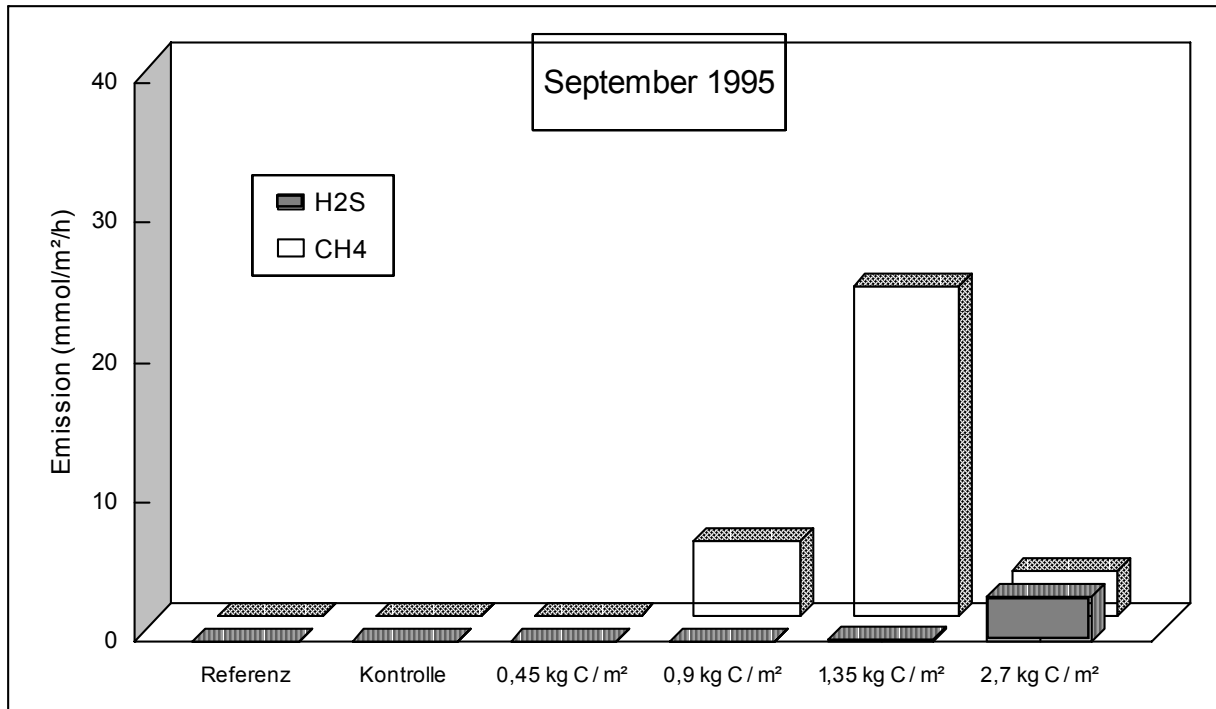


Abbildung 46: Gasemissionen der Flächen des Belastungsversuchs 1995 vom 18./19.9.95 (2 Monate nach Versuchsbeginn), als Summe der Emissionen in Gasphase und Restwasser.

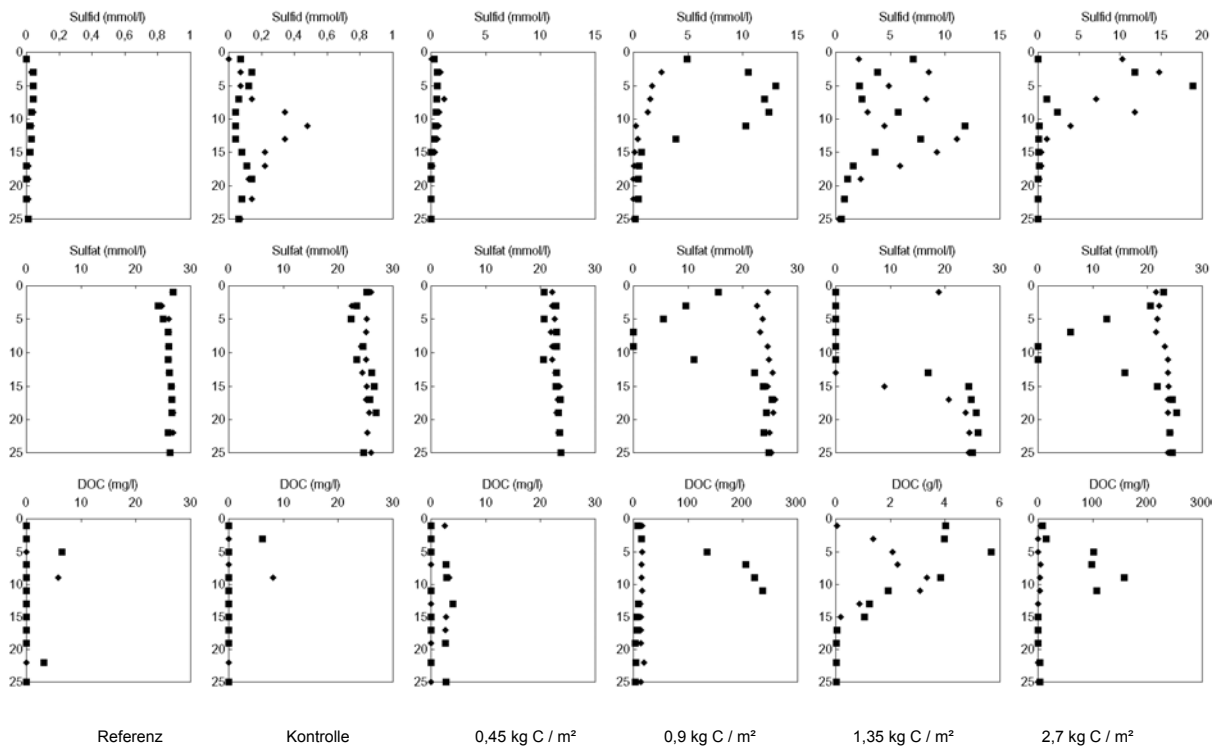


Abbildung 47: Konzentrationstiefenprofile aus Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs 1995 vom 18./19.9.95 (2 Monate nach Versuchsbeginn). Für alle Stoffe wurden die gleichen Symbole für die entsprechenden Parallelprofile verwendet.

Ergebnisse

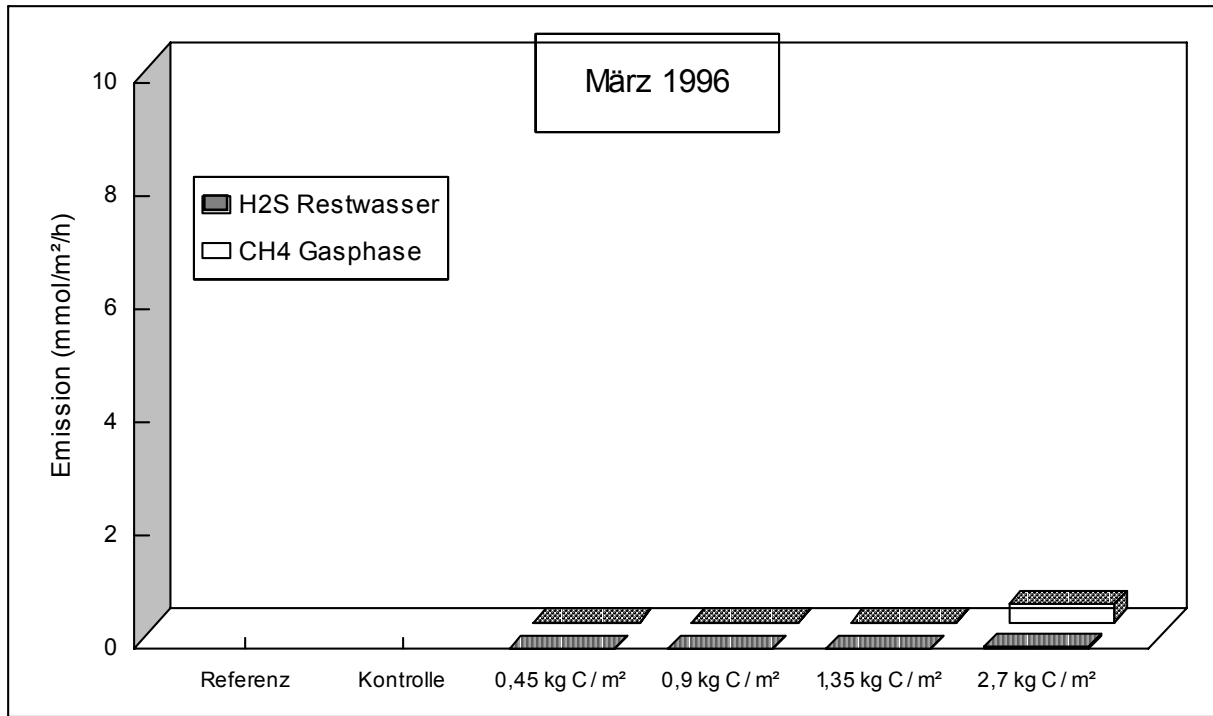


Abbildung 48: Gasemissionen der Flächen des Belastungsversuchs 1995 vom 13./14.3.96 (8 Monate nach Versuchsbeginn).

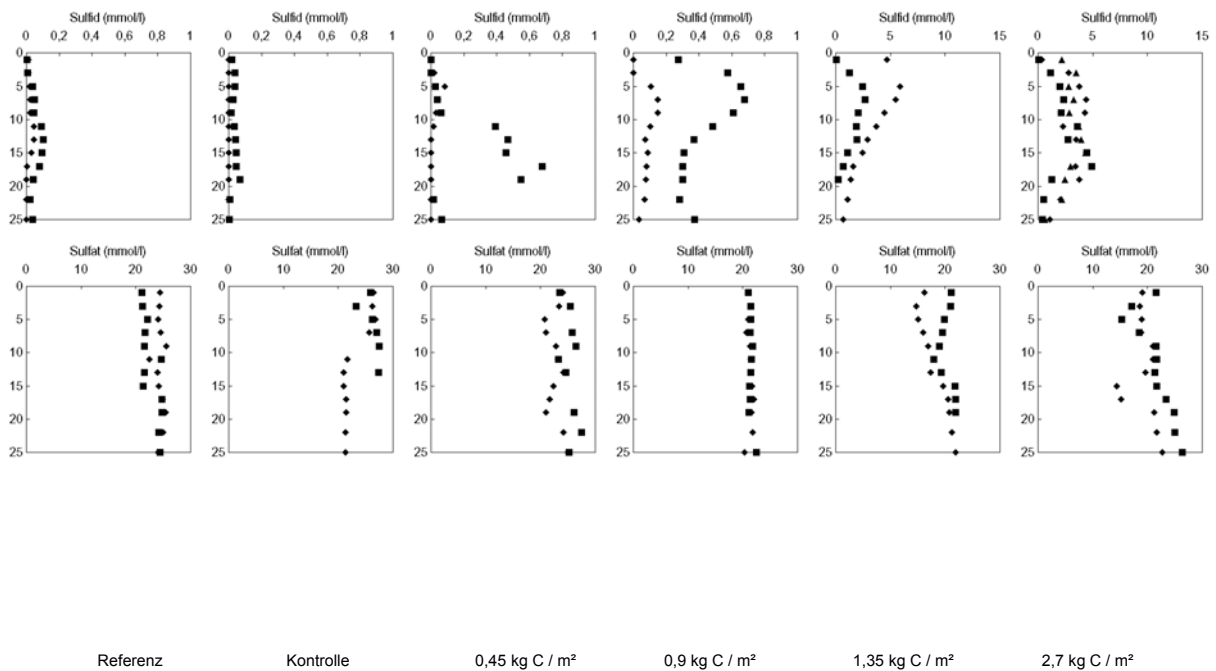


Abbildung 49: Konzentrationstiefenprofile aus Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs 1995 vom 13./14.3.96 (8 Monate nach Versuchsbeginn). Die DOC-Konzentrationen lagen auf allen Flächen unter 5 mg/l. Für alle Parameter wurden die gleichen Symbole für die entsprechenden Parallelprofile verwendet.

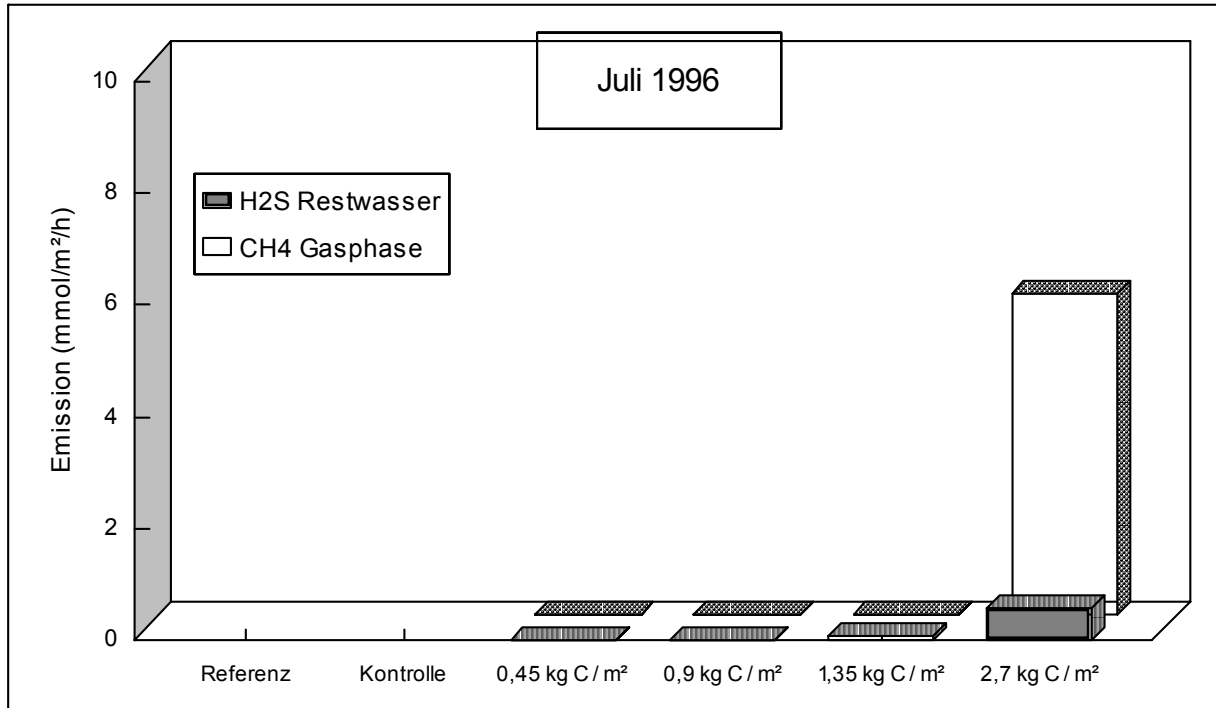


Abbildung 50: Gasemissionen der Flächen des Belastungsversuchs 1995 vom 24./25.7.96 (1 Jahr nach Versuchsbeginn).

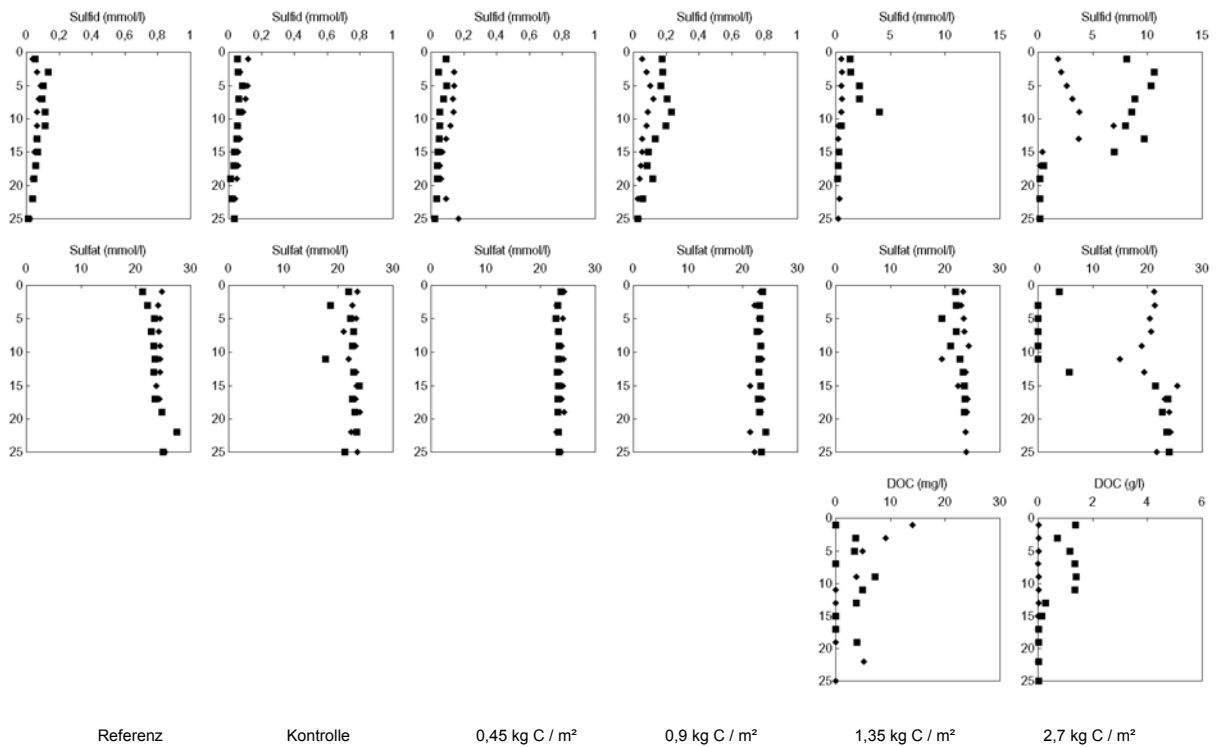


Abbildung 51: Konzentrationstiefenprofile aus Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs 1995 vom 24./25.7.96 (1 Jahr nach Versuchsbeginn). Für alle Stoffe wurden die gleichen Symbole für die entsprechenden Parallelprofile verwendet.

Bilanzierung der Abbauprodukte:

Die abgebaute Menge von 25 mol C m^{-2} pro Monat kann auf dem Wege der Sulfatreduktion oder der Methanogenese remineralisiert worden sein. Bei ausschließlicher Remineralisierung durch Sulfatreduktion wären dafür $12,5 \text{ mol Sulfat}$ nötig. Der Sulfatgehalt des Porenwassers einer 15 cm dicken Sedimentschicht beträgt $1,5 \text{ mol Sulfat}$. Das Porenwasser müßte also innerhalb eines Monats 8 mal erneuert werden, was einer Porenwasserbewegung von 4 cm pro Tag entspräche. Eine entsprechende Porenwasserbewegung wurde in den in Kapitel 3.5 beschriebenen Versuchen festgestellt. Die ausschließliche Remineralisierung durch Sulfatreduktion wäre also theoretisch möglich. Die Emissionsmessungen zeigten jedoch, daß bei den meisten der belasteten Flächen ein beträchtlicher Anteil der Remineralisierung auf dem Weg der Methanogenese stattfand. Die Methan- und Sulfidemissionen im August und September 1995 wurden in C-Äquivalente umgerechnet und sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Der Tabelle kann entnommen werden, daß zum Teil mehr als das Äquivalent von 25 mol C m^{-2} an Abbauprodukten emittiert wurde, zum Teil aber nur rund 10 mol C m^{-2} . Abgesehen von Fläche S1 und Fläche S4 im September betrug der Anteil von Methan über 80 %. In den genannten Fällen verteilten sich die Emissionen dagegen je zur Hälfte auf Sulfid und Methan. Im September war auf der Fläche S1 keine Emission mehr messbar, die Emissionen auf den Flächen S2-S4 waren deutlich niedriger als im August.

Tab 8: Emissionen der mit Stärke belasteten Flächen ein und zwei Monate nach Beginn des Experiments. Angegeben sind C-Äquivalente (mol C m^{-2} pro Monat) sowie Prozentanteile, die in Form von Methan und Sulfid gefunden wurden.

	S1	S2	S3	S4
August gesamt	9	41	59	37
als Methan	55 %	84 %	96 %	85 %
als Sulfid	45 %	16 %	4 %	15 %
September ges.	0	8	35	10
als Methan		100 %	98 %	50 %
als Sulfid			2 %	50 %

Abbaukapazität:

Im Experiment wurde die geschätzte natürliche Jahresbelastung als zusätzlicher Eintrag innerhalb von zwei Monaten abgebaut. Eine höhere Belastung führte zu einer entsprechenden Verlängerung der für den Abbau benötigten Zeit. Der experimentelle Eintrag von Stärke hatte eine Verstärkung der Sulfatreduktion und eine hohe Methanproduktion zur Folge. Bei unterschiedlich hoher Belastung mit OM verschoben sich die relativen Anteile der einzelnen Abbaewege am Gesamtabbau von OM, wobei eine sehr hohe Belastung dazu führte, daß Sulfatreduktion und Methanogenese einen geringeren Anteil am Gesamtumsatz hatten. Im Schnitt wurden jedoch bei allen Belastungsintensitäten ca. 25 mol C m^{-2} pro Monat abgebaut.

Die Freisetzung von DOC stieg vor allem bei hoher Belastung mit zunehmender Belastung an, wenngleich kein linearer Zusammenhang zwischen DOC-Konzentration und OM-Eintrag aufgezeigt werden konnte (Rusch et al. 1998). Bei geringerer Belastung konnte DOC offenbar noch bei vermehrter Freisetzung vermehrt umgesetzt werden.

Für die Akkumulation von Sulfid im PW gibt es dagegen Schwellen. Erst nach der Reduktion der Eisenverbindungen findet eine deutliche Zunahme der Sulfidkonzentration im PW statt. Die nächste Schwelle ist die Verfügbarkeit einer solchen Menge an DOC, die eine maximale Sulfatreduktionsrate ermöglicht, welche anschließend durch die Verfügbarkeit von Sulfat begrenzt wird. Wird die Sulfatreduktion durch Sulfatmangel limitiert, sind die resultierenden Sulfid- und Sulfatkonzentrationen im PW auch bei unterschiedlicher Belastung gleich, während DOC entsprechend der Höhe der Belastung weiter akkumulieren kann.

Aufgrund der sehr hohen DOC-Konzentrationen ist auch mit einem erheblichen DOC-Efflux in das Oberflächenwasser zu rechnen. Offenbar war auch die parallel ablaufende Methanogenese nicht in der Lage das DOC-Angebot vollständig umzusetzen. Denkbar wäre eine Substrathemmung durch die sehr hohen DOC-Konzentrationen. Kristensen & Hansen (1995) fanden, daß in anaerobem Sediment fermentative und hydrolysierende Bakterien auch bei einem großen Eintrag von OM einen schnellen Erstabbaue ermöglichen. Anaerobe Atmer werden durch einen Überschuß labiler organischer Substrate gehemmt.

Bei unserem Belastungsexperiment wurde im August 1995 schon mit der niedrigsten Belastung die erste Schwelle (die Reduktion der Eisenverbindungen) überschritten, es kam zu einer Anreicherung von Sulfid im PW. Es wurde auch genügend DOC freigesetzt um eine Beteiligung der Methanogenese an der Remineralisierung zu ermöglichen. Die Belastung bei S2 führte schon zu völligem Verbrauch des Sulfats im PW. Durch die Sulfatlimitierung der Sulfatreduktion bekam die Methanogenese einen größeren Anteil am Abbau des OM, die Methanemission war deutlich höher als bei S1. Noch höhere Methanemission bei S3 weist auf eine weitere Steigerung der Methanproduktion hin, über 95% der remineralisierten C-Äquivalente wurden in Form von Methan gefunden. Durch die Belastung auf der Fläche S4 resultierten so hohe DOC-Konzentrationen im PW, daß es zu einer Hemmung der methanogenen Bakterien kam. Die Methanemission war niedriger als bei S3 und auch niedriger als bei S2.

Grundlage für die Aussage einer unterschiedlichen Beteiligung einzelner Abbaue am Abbau des OM der verschiedenen hoch belasteten Flächen ist in unserem Fall die unterschiedliche Höhe und Zusammensetzung der Gasemissionen. Eine quantitative Aussage über die Anteile von Sulfatreduktion und Methanogenese an der Remineralisierung ist leider nicht möglich. Der Anteil von Sulfid an den Emissionen ist vom pH im PW abhängig. Dieser bestimmt den Anteil an freiem H₂S am gelösten Sulfid und damit die Menge an Sulfid, die über Gasblasen emittiert werden kann. Bei den im PW üblichen pH-Werten liegt nur ein geringer Anteil des gelösten Sulfids in Form von H₂S vor. Damit ist eine Bildung von Gasblasen, die nur aus H₂S bestehen, auszuschließen. Eine Emission von Sulfid über Gasblasen ist daher an die Emission anderer Gase gekoppelt und repräsentiert nur einen geringen Teil des tatsächlich produzierten Sulfids. Unterschiede in der Zusammensetzung der Emissionen geben daher nur qualitative Hinweise auf den Anteil einzelner Abbaue an der Remineralisierung des OM bei unterschiedlich hoher Belastung.

Die Methanemission ist nicht direkt mit der Methanproduktion gekoppelt. Die gemessenen Emissionen sind zu einem erheblichen Anteil auf den Austritt von Gasblasen aus dem Sediment zurückzuführen. Die Bildung von Gasblasen und ihr Austritt aus dem Sediment sind nicht nur von der Konzentration des gelösten Gases abhängig. Temperatur und Druck spielen für die Löslichkeit von Gasen in Wasser eine entscheidende Rolle. Tagsüber und bei Niedrigwasser ist daher mit den höchsten Emissionen zu rechnen. Auch das Betreten der Umgebung der Versuchsflächen kann zu einer erhöhten Freisetzung von im Sediment angesammelten Gasblasen geführt haben. Eine Hochrechnung der tagsüber während 2-3 h gemessenen Emissionen auf einen Monat führt daher zu einer Überschätzung der tatsächlichen Emissionen und kann nur ein grober Anhaltspunkt für die auf dem Weg der Methanogenese remineralisierte Menge an C dienen.

Die gemessenen Emissionen lagen in derselben Größenordnung wie sie auf Reisfeldern gefunden wurden (z.B. Watanabe et al. 1995, Cao et al. 1995) und waren deutlich höher als in der Ostsee (Kieler Hafen, Schmaljohann 1996).

Der Abbau von 25 mol C/m² pro Monat ermöglicht eine Abschätzung der dafür notwendigen Sulfatreduktionsraten und Methanproduktionsraten. Der Fall des Abbaus der

entsprechenden Menge C auf dem Weg der Methanproduktion kann für die Fläche S3 im August 1995 angenommen werden. Bei einer Beschränkung der Methanproduktion auf 2 cm Schichtdicke, die der ursprünglich angereicherten Sedimentschicht entsprechen ergibt sich eine MPR von $21 \mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{d}$. Eine solche MPR wird nur von Einzelwerten aus einem Boden der Everglades übertroffen ($253 \mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{d}$, Bachoon & Jones 1992). Da jedoch die DOC-Konzentrationen bei unserem Experiment in einer Sedimenttiefe von 0-15 cm stark erhöht waren ist auch von einer Methanproduktion in dieser Sedimentschicht auszugehen. Unter Annahme einer gleichmäßigen Methanproduktion in 0-15 cm Tiefe resultiert eine MPR von $2,6 \mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{d}$. Dieser Wert liegt in einer Größenordnung, die auch bei Reisfeldern ($0,9 \mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{d}$, Rothfuss & Conrad 1993) oder bei experimenteller Anreicherung mariner Sedimente mit Fischfutter ($1,3 \mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{d}$, Holmer & Kristensen 1994) gemessen wurde.

Ein Abbau der Gesamtmenge von $25 \text{ mol C}/\text{m}^2$ pro Monat fand vermutlich bei keiner Fläche allein auf dem Weg der Sulfatreduktion statt. Wie die Emissionsmessungen ergaben, trat einen Monat nach Start des Experiments auf allen Flächen Methanproduktion auf. Dies zeigt, daß bei allen Belastungsintensitäten genügend Substrat vorhanden war, um methanogene Mikroorganismen an der Remineralisierung zu beteiligen. Daher sollte die SRR unter $2,6 \mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{d}$ gelegen haben. SRR dieser Größenordnung traten bei organisch belastetem Sediment häufig auf (z.B. Holmer & Kristensen 1994 und 1996, Dando et al. 1993, Blackburn et al. 1988), während bei natürlichem Sediment aus der südlichen Nordsee SRR von maximal $0,027 \mu\text{mol}/\text{cm}^3/\text{d}$ gefunden wurden (Upton et al. 1993). In letzterem Sediment fand eine Remineralisierung von $7 \text{ mol C}/\text{m}^2/\text{yr}$ statt, wovon rund 50 % auf Sulfatreduktion entfiel, der Rest auf von Sauerstoff abhängige Prozesse. Unter Annahme der generellen Vergleichbarkeit des Wattenmeersediments mit dem von Upton et al. untersuchten Sediment aus der Nordsee ergibt sich eine Limitierung der Sulfatreduktion durch den Mangel an OM. Die Abbaukapazität des Wattsediments wird unter natürlichen Bedingungen also nicht voll ausgeschöpft.

3.5 Versuche zum Porenwasseraustausch

Die zeitliche Veränderung der PWTP sowohl in Referenzflächen als auch in gestörten Flächen, sowie das Auftreten unterschiedlich steiler Gradienten zur Oberfläche und zu größeren Sedimenttiefen hin, ließen die Frage nach Porenwasseraustauschprozessen aufkommen. Das zeitgleiche Auftreten von Referenzkonzentrationen im PW und der Wiederbesiedlung von gestörten Flächen mit *Arenicola marina* gab Hinweise auf einen möglichen Zusammenhang von Porenwassertransport und der Anwesenheit von *A. marina*.

3.5.1 Künstliche Salinitätsschichtung im Porenwasser

Mit 2 Freilandexperimenten und 2 Experimenten mit Großkernen wurde der Porenwasseraustausch im Sediment der Gröninger Plate untersucht.

Im Freiland verlagerte sich eine Schicht mit niedriger Salinität innerhalb von 26 h um 10 cm nach oben (Versuch 1, Abb. 52). Die Hypothese, daß *A. marina* für diese Porenwasserbewegung verantwortlich war wurde in Versuch 2 in Großkernen überprüft. Ohne Tiere zeigte sich nach 24 h noch keine Veränderung der künstlichen Porenwasserschichtung. Die Anwesenheit von 2 *A. marina* führte innerhalb derselben Zeit zum Verschwinden der Schicht (Abb. 53). Die Parallelprofile zeigten nur geringe Unterschiede. Versuch 3 mit geringerer Salinitätsdifferenz und nur einem Tier pro Ansatz bestätigte die Aufwärtsbewegung des Porenwassers durch *A. marina*. Die eingesetzten Tiere zeigten individuelle Unterschiede in der Pumpleistung. Während in einem Ansatz die Schichtung nach 16 h verschwunden war, fand im anderen Ansatz eine langsamere Aufwärtsbewegung statt, so daß auch nach 24 h noch Reste der Schichtung in den oberen 5 cm erkennbar waren. In der Kontrolle ohne *A. marina* war keine Porenwasserbewegung festzustellen (Abb. 54). Eine Berechnung der Pumpraten der beiden Tiere (unter Annahme einer Porenwasserbewegung über die gesamte Fläche des Kerns) ergab 2,4 und 1 ml min⁻¹.

In einem zweiten Freilandexperiment wurde *A. marina* durch eine Abdeckung des Sediments mit Gaze von einer Fläche von 1 m² ausgeschlossen. Die zuvor eingebrachte Salinitätsschichtung zeigte dennoch eine Aufwärtsbewegung des Porenwassers an, die jedoch langsamer verlief als in der Kontrollfläche ohne Gaze (5 cm in 24 h gegenüber 9 cm bei der Kontrollfläche) (Abb. 55).

Aus der Porenwasserbewegung von 10 cm in 24 h ergibt sich (bei einer Porosität von 0,4) ein Durchfluß von 40 l m⁻² d⁻¹, was bei einer Dichte von 20 *A. marina*, einer Pumpleistung von 1,4 ml min⁻¹ pro Tier entspricht. Die Umrechnung der PW-Aufwärtsbewegungen in Pumpraten pro Tier ermöglicht einen Vergleich mit experimentell bestimmten Pumpraten aus der Literatur. Krüger (1964) bestimmte im Freiland Pumpraten von 2 - 4 ml min⁻¹ pro Tier, Riisgård *et al.* (1996) ermittelten im Labor einen "Standard" von 1,5 ml min⁻¹. Damit ist eine gute Übereinstimmung mit den aus der Aufwärtsbewegung der PW-Schicht ermittelten Werten gegeben.

Arenicola marina als dominantes Mitglied der Makrozoobenthosgemeinschaft des untersuchten Gebiets übt durch seinen advektiven Atemwasserstrom auch einen dominanten Einfluß auf die Remineralisierungsprozesse und die PWTP aus. Das von *A. marina* gepumpte Oberflächenwasser wird in seiner Siedlungstiefe in das Sediment gedrückt. Durch diese Art Bioirrigation entstehen "flache" Porenwasserprofile, d.h. Remineralisierungsprodukte werden bis zur Siedlungstiefe oder noch tiefer aus dem PW ausgespült (Hüttel 1990). Die Siedlungstiefe ist abhängig von der Größe der Tiere und lag im Untersuchungsgebiet bei etwa 25 cm. Die Biogeochemie wird bis zu dieser Sedimenttiefe durch den Eintrag von Oxidationsmitteln entscheidend beeinflusst. Der Anteil der Sulfatreduktion an den Remineralisierungsprozessen wird verringert, Ammonium kann z.T. schon in größeren Tiefen nitrifiziert werden, auf dem Weg zur Oberfläche kann dann Denitrifikation stattfinden (vgl. dazu 3.2.3). So verringert *A. marina* nicht nur die Konzentration der toxischen Verbindungen Sulfid und Ammonium in seiner Umwelt, er beeinflusst auch den Stickstoff und Schwefelkreislauf

(Riisgård & Banta 1998). Durch die ständige Zufuhr von Oxidationsmitteln und das gleichzeitige Ausspülen der Remineralisierungsprodukte wird eine schnelle Remineralisierung des abbaubaren Materials ermöglicht.

Allgemein kann der durch Bioirrigation erhöhte Stoffaustausch als zufallsverteilter Prozess oder als lokaler Prozess mit radialer Diffusion durch die Wände von Wohnbauten betrachtet werden (Aller 1982, Boudreau 1984, Christensen et al. 1984). Aufgrund der Größe von *A. marina* liegt hier zunächst der Vorgang der radialen Diffusion durch die Wände von Gallerie und senkrecht zur Oberfläche führendem Schwanzteil nahe. Durch diese befestigten Teile des Baues wird das Irrigationswasser angesaugt, sie sind in der Regel durch hellbraune (oxidierte) Wände gekennzeichnet. Bei der im Untersuchungsgebiet vorhandenen Individuendichte ist die Anzahl dieser Röhren pro Flächeneinheit relativ gering. Der Stoffaustausch mittels Diffusion durch diesen Teil des Wurmbaues kann daher für das Gesamtsediment nur eine untergeordnete Rolle spielen. Entscheidend für den Stoffaustausch ist der Weg, den das gepumpte Wasser nach Verlassen des befestigten Teils des Wurmbaues nimmt. Der dabei stattfindende Stofftransport kann jedoch mit den oben zitierten klassischen Prozessen nicht beschrieben werden.

In der Literatur wird davon ausgegangen, daß das von *A. marina* gepumpte Wasser im wesentlichen durch die Sedimentsäule unterhalb des Fresstrichters wieder zur Sedimentoberfläche steigt. Die Auswaschung im PW gelöster Substanzen wird auf Mischungsprozesse des aufsteigenden Irrigationswassers mit dem PW zurückgeführt (Hüttel 1990). Mit einer derartigen Wasserbewegung in Verbindung steht die Beobachtung einer von Krüger (1964) als Sandstrang bezeichneten Struktur. Sie bildet sich aus Sand, der vom Fresstrichter aus abwärts sinkt und als oxidiertes Sediment deutlich vom umgebenden reduzierten (schwarzen) Sediment zu unterscheiden ist. Im Gegensatz zu dem Teil des Wurmbaus, durch den der Wurm das Wasser ansaugt und Kot abgibt, war eine Struktur wie der Sandstrang im Untersuchungsgebiet nicht zu finden. Die Sedimentoberfläche war von Kothaufen geprägt, deutlich erkennbare Fresstrichter wurden aber eher selten beobachtet. Die Variante der Ernährung durch das Fressen von Sediment aus größerer Tiefe, ohne daß sich ein Fresstrichter an der Sedimentoberfläche entwickelt, wird auch von Rijken (1979) erwähnt. Fehlt jedoch eine Struktur wie der Sandstrang, wird das Irrigationswasser nicht lokal zur Sedimentoberfläche gelenkt sondern verteilt sich flächig. In diesem Fall wird die Ausspülung der gelösten Substanzen im PW weniger durch Mischungsprozesse als durch den flächigen Austausch des PW erreicht. Wie die Versuche mit einer künstlichen Salinitätsschichtung im PW zeigten, fand eine Aufwärtsbewegung der eingebrachten PW-Schicht sowohl im Freiland als auch im Großkern bei Anwesenheit von *A. marina* statt. Eine durch den Dichteunterschied hervorgerufene PW-Bewegung kann aufgrund der Kontrollen bei den Kernversuchen ausgeschlossen werden. Die vertikale Lage der Schicht mit niedriger Salinität blieb auch über 14 Tage stabil, lediglich eine Verminderung der Salinitätsdifferenz durch Diffusion konnte festgestellt werden (Langner 1997).

Der Versuch, *A. marina* mit Hilfe einer Abdeckung des Sediments mit Gaze auszuschließen, zeigte bei der mit Gaze abgedeckten Fläche gegenüber einer nicht abgedeckten Fläche eine gleichartige, aber langsamere PW-Bewegung. Die Gazeabdeckung hinderte die Tiere an der Kotabgabe, die abgedeckte Fläche wies im Gegensatz zur Umgebung eine glatte Sedimentoberfläche auf. Wie schnell die Tiere durch die Behinderung von der Fläche vertrieben wurden, kann hier nicht geklärt werden. Aufgrund der Größe der Tiere besteht auch die Möglichkeit, daß sich das Kopfende einiger Tiere bis zu 20 cm im Bereich der Abdeckung befand, während die Kotabgabe neben der Fläche stattfand. Die PW-Proben zur Salinitätsbestimmung wurden zentral in der Fläche genommen, daher kann ein direkter Bezug der PW-Bewegung zu solchen Wohnbauten ausgeschlossen werden. Da die abgedeckte Fläche jedoch nur 1 m² groß war, ist die Beeinflussung auch des zentralen Bereichs durch die Pumpfähigkeit von Tieren, die sich im Randbereich befanden, denkbar.

Ergebnisse

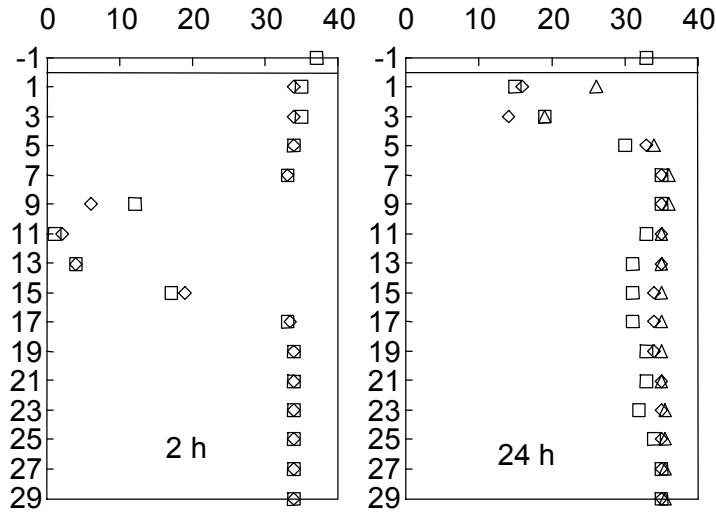


Abb. 52: Tiefenprofile (cm) der Salinität (PSU) im Porenwasser im Freiland (Versuch 1). 2 und 24 Stunden nach Anlegen der Schichtung

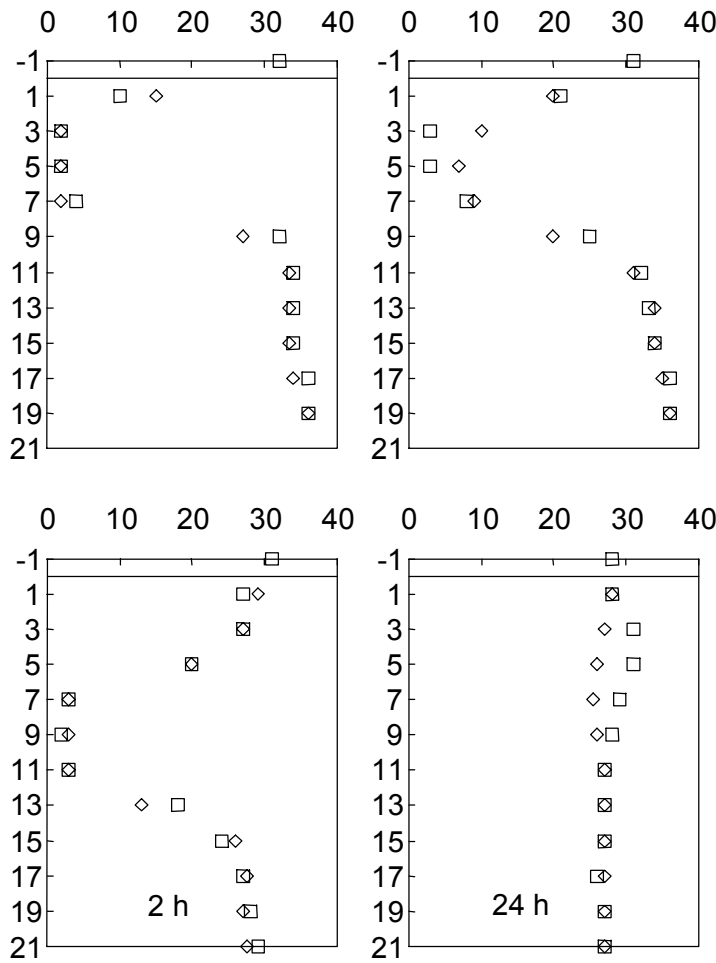


Abb. 53. Tiefenprofile (cm) der Salinität (PSU) im Porenwasser von zwei Großkernen 2 und 24 Stunden nach Anlegen der Schichtung. Oben: ohne, unten: mit 2 *A. marina*

Ergebnisse

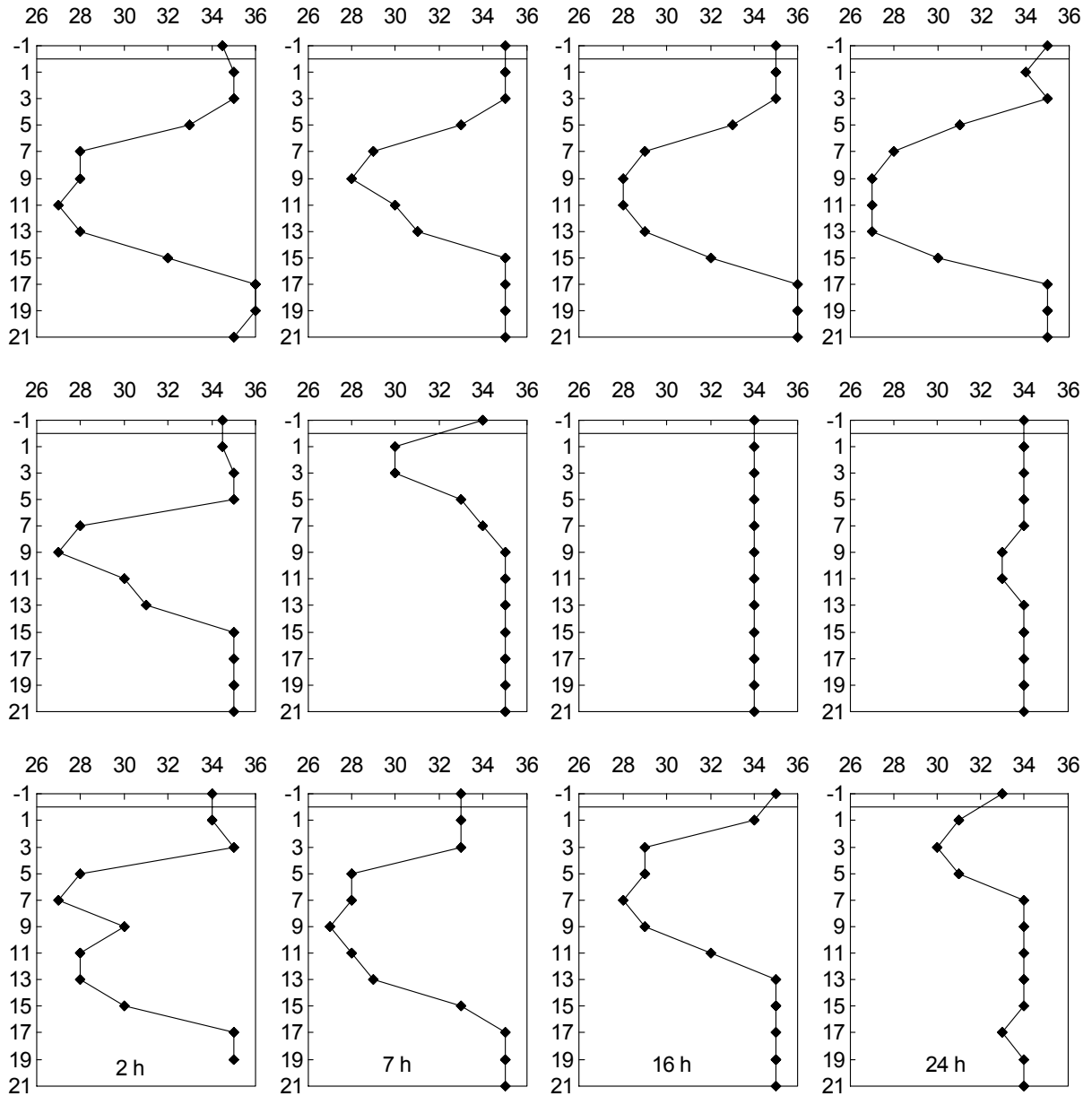


Abb. 54: Tiefenprofile (cm) der Salinität (PSU) im Porenwasser von drei Großkernen mit künstlicher Schichtung 2,7,16 und 24 Stunden nach Anlegen der Schichtung. Oben: ohne, Mitte und unten mit je einem *Arenicola marina*.

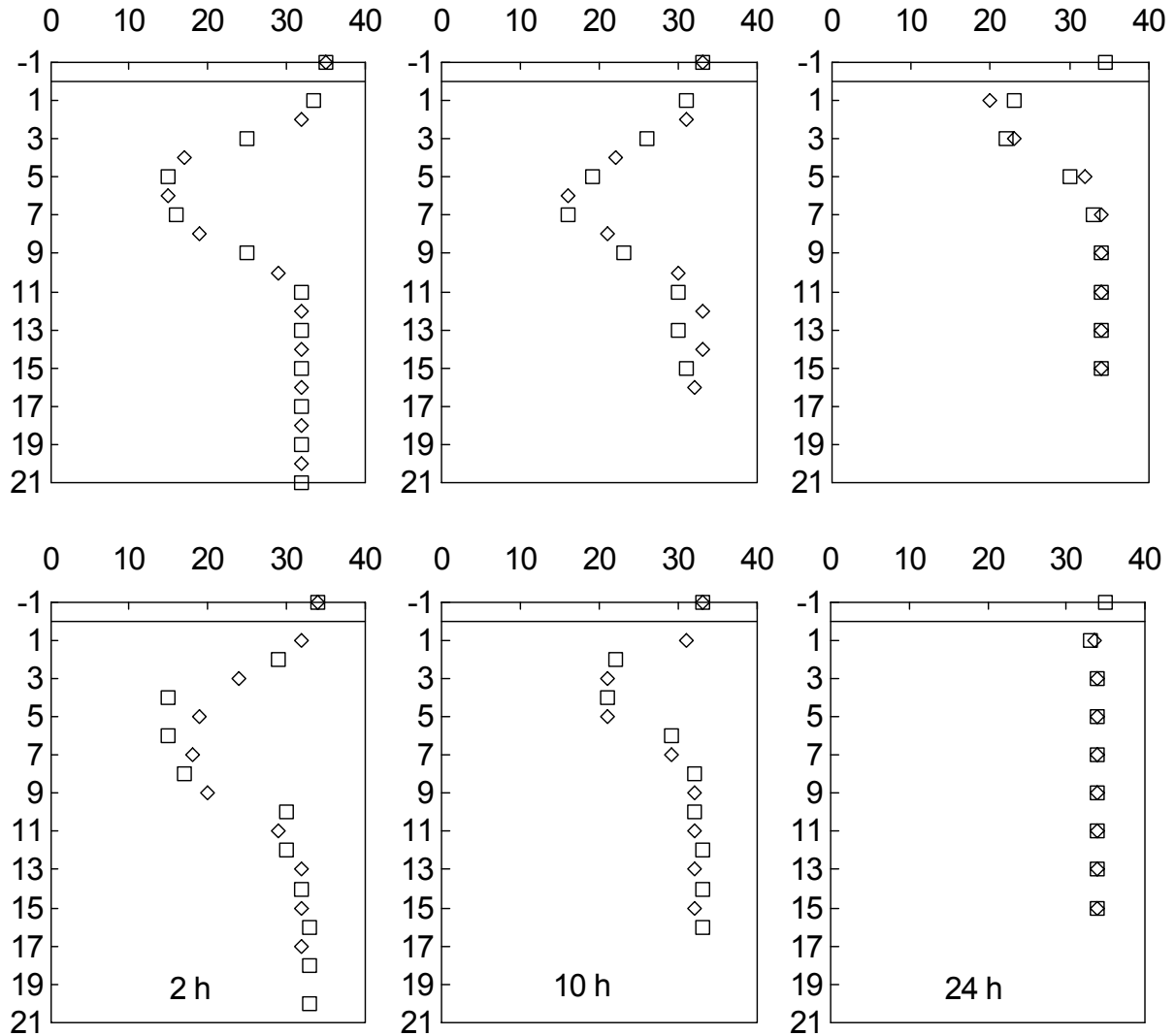


Abb. 55: Porenwassersalinitätstiefenprofile (cm) im Freiland (Versuch 4) 2 h, 10 h und 24 h nach Anlegen der Flächen mit Gaze (oben) und ohne Gaze (unten). Dargestellt sind jeweils 2 Parallelprofile.

3.5.2 Entwicklung der Sulfidkonzentrationstiefenprofile im Porenwasser nach Ausschluß von *Arenicola marina*.

Auf 1 m² Fläche wurde in 5 cm Tiefe eine Gaze eingegraben um *A. marina* auszuschließen. Eine Kontrollfläche wurde bis 5 cm Tiefe ebenfalls umgegraben. Die oberflächliche Bearbeitung des Sediments hatte offenbar zunächst bei beiden behandelten Flächen einen Anstieg der Sulfidkonzentrationen zur Folge (Abb. 56). Wie auch bei den Kontrollflächen der Belastungsexperimente dauerte diese Veränderung bei der Kontrollfläche nur wenige Tage an. Bei der mit Gaze abgedeckten Fläche machten sich nach vier Tagen schon erste Anzeichen einer langfristigen Veränderung bemerkbar. Der verringerte PW-Austausch resultierte in einem Anstieg der Sulfidkonzentrationen welcher oberflächennah am deutlichsten, jedoch über das gesamte Profil feststellbar war. Nach zwei Monaten hatte ein Konzentrationsausgleich stattgefunden, die Konzentrationen waren nun bei beiden Parallelprofilen unterhalb von 5 cm Tiefe gleichmäßig erhöht. Die Sulfidkonzentrationen blieben im Rahmen der zwischen 1994 und 1996 gemessenen Konzentrationen auf Referenzflächen, jedoch im oberen Konzentrationsbereich (statistisch im Bereich der oberen Quartile und Ausreißer). Die Profile der Kontrollfläche hatten wieder dasselbe Niveau wie vor dem Start des Experiments. Bei der unbehandelten Referenzfläche zeigte sich in den ersten vier Tagen keine

Veränderung. Nach zwei Monaten trat bei einem der Parallelprofile eine Konzentrationserhöhung in 3-13 cm Tiefe auf. Diese unterschied sich von der Konzentrationserhöhung bei der Gazefläche durch ihre räumliche Begrenztheit. Auch die Höhe der Konzentrationen der Gazefläche wurde nicht ganz erreicht.

Die Annahme einer gleichen Remineralisierungsrate bei Referenz-, Kontroll- und Gazefläche erlaubt aus dem Anstieg der Konzentration der Remineralisierungsprodukte bei der Gazefläche gegenüber Referenz- und Kontrollfläche den durch *A.marina* verursachten Unterschied der Stoffaustauschgeschwindigkeit abzuschätzen. Im Mittel betragen die Konzentrationen im September auf der Gazefläche das achtfache der Konzentrationen auf der Kontrollfläche. Damit würde die Stoffaustauschgeschwindigkeit im Untersuchungsgebiet durch *A.marina* um etwa das achtfache erhöht. Diese Erhöhung des Stoffaustauschs durch die Aktivität von Makrofauna liegt im Rahmen von Faktoren, die mit anderen Methoden gefunden wurden (z. B. Lyons et al. 1982, 3 bis 8; Rutgers van der Loeff et al. 1984, 2 bis 10; Aller & Yingst 1985, 2 bis 5). Es muß berücksichtigt werden, daß sich Sulfid aufgrund seiner Reaktivität und variabler Bildungsraten nur bedingt als Indikator für Stoffaustauschprozesse eignet. Sulfid ist jedoch ein empfindlicher Indikator für den Belastungszustand des Sediments und zeigte bei diesem Versuch deutliche Veränderungen der PWTP und des Belastungszustands durch den Ausschluß von *A.marina*.

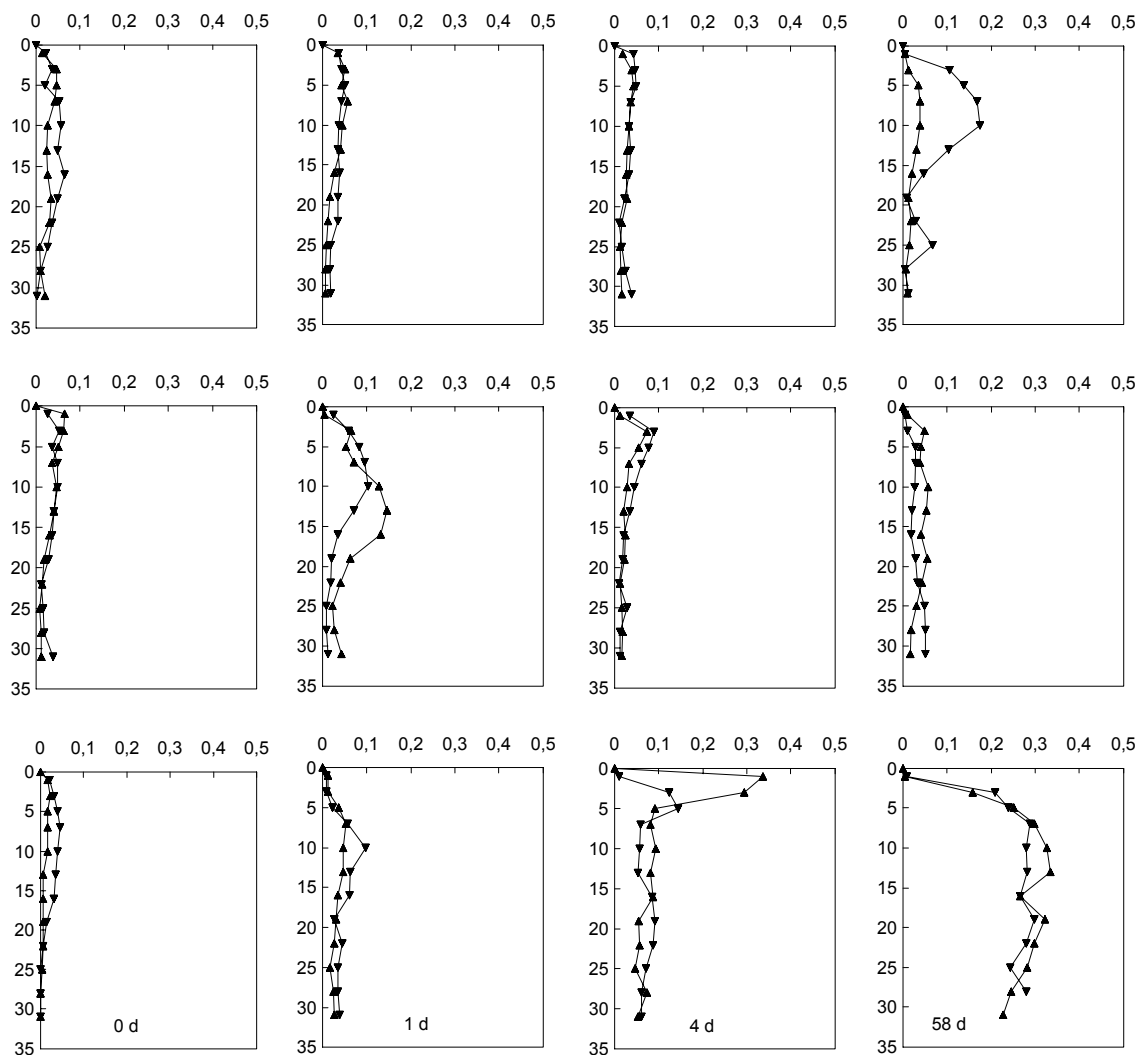


Abb. 56: Tiefenprofile (cm) von Sulfidkonzentrationen (mmol/l) im Freiland (Versuch 5). Dargestellt sind jeweils 2 Parallelprofile aus unbehandeltem Sediment (oben), umgegrabenen Sediment (Mitte) und Sediment in das Gaze eingegraben wurde (unten), jeweils vor der Behandlung, 1 Tag, 4 Tage und 2 Monate nach der Behandlung.

4. Diskussion

4.1 Vergleich der Stoffkonzentrationen im Porenwasser mit Literaturdaten

Ein Vergleich der gemessenen Werte mit Literaturdaten soll dazu dienen das untersuchte Sediment in Bezug auf die Konzentrationen der Porenwasserinhaltsstoffe einzuordnen. Für die Nährstoffe gibt es eine ganze Reihe Vergleichsdaten in der Literatur. DOC, Sulfid und Sulfat wurden in sandigen Sedimenten weniger häufig untersucht, leider fehlen auch oft Korngrößenangaben. Feineres Sediment unterscheidet sich von permeablem sandigem Sediment durch die Geschwindigkeit des Stofftransports im PW, sowie im Gehalt an OM. In feineren Sedimenten traten in der Literatur die höchsten Nährstoffkonzentrationen auf. Diese können mit einem höheren Gehalt an leicht abbaubarem Material, jedoch sicher auch mit den in kohesiven Sedimenten langsameren Stofftransportprozessen zusammenhängen. Das Auftreten niedriger Konzentrationen an Nährstoffen in kohesiven Sedimenten ist daher ein Hinweis auf einen vergleichsweise geringen Gehalt an leicht abbaubarem Material. Die Unterschiede bei den Sulfatdefiziten zwischen feineren Sedimenten aus der Literatur und den Messungen im Sediment der Gröninger Plate (bei gleichen Sulfidkonzentrationen) lassen sich auf Unterschiede in den relativen Geschwindigkeiten der Sulfatreduktion (und damit Sulfidproduktion) und des Stofftransports zurückführen.

Im PW feinerer Sedimente fanden sich Sulfidkonzentrationen bis zu 0,5 mmol/l bzw. bis 0,8 mmol/l (Carman & Rahm 1997, Forja *et al.* 1994), wobei in letzterem Fall im gleichen Tiefenprofil eine Abnahme der Sulfatkonzentration von bis zu 30 mmol/l auftrat (von Carman & Rahm wurde kein Sulfat gemessen). In Sedimenten des Südatlantiks wurde Sulfid von Schulz *et al.* erst ab einer Sedimenttiefe von mehreren Metern nachgewiesen. Auch in diesem Fall traten im Vergleich mit den Sulfidkonzentrationen weitaus höhere Sulfatdefizite gegenüber der Konzentration im Oberflächenwasser auf. Das bei der Sulfatreduktion entstehende Sulfid bleibt in den genannten Sedimenten nur zu einem geringen Teil im PW gelöst. Durch den langsameren Stoffaustausch hat das Sulfid mehr Zeit mit festen Eisenverbindungen im Sediment zu reagieren und dadurch seine Konzentration im PW zu verringern. Obwohl im unbehandelten Sediment der Gröninger Plate zum Teil vergleichbare Sulfidkonzentrationen gemessen wurden, war hier kein über die Sulfidkonzentration hinausgehendes Sulfatdefizit festzustellen. Für die Unterschiede im Verbleib des durch Sulfatreduktion produzierten Sulfids muß hier ein anderes Zusammenspiel von Sulfatreduktionsrate, PW-Austauschprozessen und Eisenverbindungen verantwortlich sein (siehe dazu auch 4.5.3). Bei langsamem Stofftransport kann auch eine geringe Sulfatreduktionsrate zu deutlichem Sulfatverbrauch führen. Umgekehrt beschleunigt ein schnellerer Stoffaustausch die Nachlieferung von Sulfat, so daß für die Entstehung eines merklichen Sulfatverbrauchs im PW eine höhere Sulfatreduktionsrate notwendig ist. Mit einem großen Sulfatdefizit sind dann aber auch entsprechend hohe Sulfidkonzentrationen verbunden.

Bei Watson *et al.* (1985) finden sich Angaben zu DOC-Konzentrationen bis 9 cm Sedimenttiefe im Sommer und Winter. Während in einem als "Äußere Bucht" bezeichneten Gebiet die DOC-Konzentrationen (im Sommer und Winter unter 10 mg/l) mit den zwischen Februar und Oktober 1996 im Rückseitenwatt von Spiekeroog gemessenen Konzentrationen übereinstimmten, waren die für das Gebiet "Innere Bucht" angegebenen Konzentrationen (10 - 60 mg/l, im Winter z.T. auch unter 10 mg/l) mit den von mir im Januar 1996 gemessenen Werten vergleichbar. Die von Watson *et al.* untersuchte Carmarthen Bay wurde insgesamt als "sandige Bucht" beschrieben.

Für Silikatkonzentrationen in sandigen Sedimenten fand sich in der Literatur ein Wertebereich zwischen nahe null bis zu über 500 $\mu\text{mol/l}$ (Rutgers van der Loeff 1980; Watson *et al.* 1985; Helder & Anderson 1987; van Raaphorst *et al.* 1990). Die in der vorliegenden Arbeit 1996 gemessenen Werte lagen überwiegend unter 100 $\mu\text{mol/l}$, Ausreißer erreichten jedoch fast 400 $\mu\text{mol/l}$. Damit deckten die Werte aus dem Untersuchungsgebiet fast den gesamten in der Literatur für sandige Sedimente gefundenen

Bereich ab. In feineren Sedimenten wurden von Christensen 1989 und von Barbanti *et al.* 1992 Konzentrationen bis 700 $\mu\text{mol/l}$ bzw. bis 800 $\mu\text{mol/l}$ gemessen.

Phosphatkonzentrationen im PW wurden im Niederländischen Wattenmeer von Rutgers van der Loeff (1980) und von van Raaphorst & Kloosterhuis (1994), in Nordseesedimenten von van Raaphorst *et al.* (1990) und von Slomp *et al.* (1996) gemessen. Der in diesen Arbeiten gefundene Wertebereich umfasste Konzentrationen bis 70 $\mu\text{mol/l}$, der Großteil der Werte lag jedoch unter 30 $\mu\text{mol/l}$. Diese Befunde stimmen gut mit den Ergebnissen aus den Referenzflächen der ÖSF in den Jahren 1994 - 1996 überein. Ebenfalls übereinstimmend ist das Auftreten von Konzentrationspeaks im Verlauf einzelner Profile. Im Gegensatz zu diesen Ähnlichkeiten bei Untersuchungen aus derselben Region traten in anderen Regionen unabhängig von der Korngröße der untersuchten Sedimente sowohl vergleichbare als auch höhere Konzentrationen auf. Von Hopkinson (1987) wurden in feinsandigem Sediment der Georgia Bight (USA) überwiegend Konzentrationen zwischen 30 und 120 $\mu\text{mol/l}$ gemessen. Auch in sehr feinen Sedimenten mit Porositäten über 0,8 wurden an verschiedenen Stellen unter 50 $\mu\text{mol/l}$ Phosphat gemessen (Clavero *et al.* 1991, López *et al.* 1995, Carman & Rahm 1997), an anderen Stellen jedoch bis 300 $\mu\text{mol/l}$ (Carman & Rahm 1997).

Die höchsten Konzentrationen von allen gemessenen gelösten Stoffen traten bei Ammonium auf, im Januar 1996 wurden bis zu 3 mmol/l im PW gemessen. Im übrigen Untersuchungszeitraum blieben die Konzentrationen jedoch unter 400 $\mu\text{mol/l}$, 1994 und 1995 wurden nur maximal 200 $\mu\text{mol/l}$ gemessen. Unter 200 $\mu\text{mol/l}$ lagen auch die Werte bei vergleichbaren Sedimenten in der Literatur (Rutgers van der Loeff 1980, van Raaphorst *et al.* 1990, Lohse *et al.* 1995). Konzentrationen im Bereich von 1 mmol/l wurden in feineren Sedimenten gefunden (Barbanti *et al.* 1992, López *et al.* 1995), in der Arbeit von Blackburn & Henriksen (1983) blieben jedoch die Konzentrationen auch bei Sediment mit einer Porosität über 0,8 unter 300 $\mu\text{mol/l}$.

Nitrat wurde in der Literatur im PW von Wattsediment und der Doggerbank nur bis wenige Zentimeter (2-12 cm) Sedimenttiefe nachgewiesen. Dabei wurden im Winter deutlich höhere Konzentrationen gemessen als im Sommer (Rutgers van der Loeff 1980, Kieskamp *et al.* 1991, Lohse *et al.* 1995). Dieses saisonale Auftreten von Nitrat in der oberflächennahen Sedimentschicht (0-2 cm Sedimenttiefe) wurde auch in der vorliegenden Arbeit in Verbindung mit entsprechend hohen Nitratkonzentrationen im Oberflächenwasser in den Wintermonaten beobachtet. Im Gegensatz zu den Daten der vorliegenden Arbeit überstiegen die Konzentrationen im oberflächennahen PW der von Lohse *et al.* untersuchten Nordseesedimente in einigen Fällen die Konzentrationen im Oberflächenwasser. Ein solcher Hinweis auf intensive Nitrifikation im Sediment wurde von mir dagegen nur als Konzentrationspeak in einzelnen Profilen in größeren Sedimenttiefen (bis zu 25 cm) gefunden (z. B. 3.2.3, Abb. 15). Diese Tiefe stimmt mit der Siedlungstiefe von *Arenicola marina* überein. Hüttel (1990) zeigte experimentell u.a. eine Zunahme der Nitratkonzentration im PW von mit *A. marina* besiedeltem Sediment gegenüber Sediment ohne *A. marina*. Diese Spezies muß daher im Hinblick auf die Konzentrationen der Porenwasserinhaltsstoffe als wichtiger Einflußfaktor berücksichtigt werden.

Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, daß die im Rückseitenwatt von Spiekeroog gemessenen Konzentrationen der Nährstoffe im Porenwasser für sandiges Sediment nicht ungewöhnlich sind. Vor allem bei Arbeiten aus dem (niederländischen) Wattenmeer und aus der Nordsee fanden sich gut vergleichbare Werte. Aus diesen Gebieten stehen keine Vergleichsdaten für Sulfid und Sulfat zur Verfügung. Die Ähnlichkeit der Nährstoffdaten aus diesen Gebieten mit den auf der Gröninger Plate gemessenen Werten legt aber eine Übertragbarkeit auch der Sulfid- und Sulfatkonzentrationen nahe. Der in dieser Arbeit vorliegende Datensatz und die im weiteren herausgearbeiteten Zusammenhänge werden daher als repräsentativ für feinsandiges und von *A. marina* besiedeltes Wattenmeersediment betrachtet. Dabei wird davon ausgegangen, daß keine wesentlichen Unterschiede im Eintrag von abbaubarem OM bestehen.

4.2 Saisonale Veränderungen

In der Literatur wurde häufig ein saisonaler Trend der Konzentrationen von Ammonium und Phosphat im PW beobachtet. Im Sommer waren die Konzentrationen höher als im Winter (z.B. Watson et al. 1985, Hopkinson 1987, van Raaphorst & Kloosterhuis 1994, Lohse et al. 1995, López et al. 1995). Dieser klassische Trend zeigte sich auch im Rückseitenwatt von Spiekeroog. Die Jahresgänge (Abb. 11-13) wiesen durch erhöhte Konzentrationen von Ammonium, Phosphat und Sulfid im PW auf eine verstärkte Remineralisierungsaktivität in den Sommermonaten hin. Während bei Ammonium jeweils im Juni ein Anstieg der Konzentrationen zu verzeichnen war, erfolgte der Anstieg der Konzentrationen von Phosphat nur 1996 ebenfalls im Juni, 1994 und 1995 dagegen einen bzw. zwei Monate später. Bei Sulfid stiegen die Konzentrationen in den Jahren 1994 und 1995 zeitgleich mit den Phosphatkonzentrationen an. Im Herbst erfolgte jedoch ein Rückgang der Sulfidkonzentrationen, der bei Phosphat keine Entsprechung fand. Ein genereller Zusammenhang der Konzentrationsänderungen von Ammonium, Phosphat und Sulfid war daher nicht gegeben. Obwohl alle drei Parameter bei anaerober Remineralisierung freigesetzt werden ist ihre Konzentration im PW von unterschiedlichen Faktoren abhängig.

4.2.1 Wechselwirkungen der gelösten Stoffe Ammonium, Phosphat und Sulfid mit der Festphase

Das bei der Remineralisierung produzierte Ammonium findet sich zum größten Teil im PW gelöst wieder, es adsorbiert jedoch auch an Sedimentpartikel, was zu einem Pool von austauschbarem Ammonium führt. Über eine saisonale Freisetzung von Ammonium aus dem adsorbierten Pool in den gelösten Pool gibt es keine eindeutigen Angaben. *Rosenfeld* (1979) zeigte, daß die Ammoniumaustauschaktivität mit dem OM im Sediment verbunden war. Da der TOC-Gehalt des untersuchten Sediments gering war, wurde der Anteil des gebundenen Ammoniums von mir vernachlässigt. Ebenfalls vernachlässigt wurde die Menge des DON, die von *Sloth et al.* (1995) in sandigem Sediment bei einem Belastungs-experiment in Sedimentkernen bestimmt wurde. Die Werte lagen in diesem Fall bei etwa einem Zehntel der Konzentration von Ammonium.

Bei der Remineralisierung von OM ist mit der direkten Freisetzung von Ammonium in das PW zu rechnen und die angeführten Verluste sind im untersuchten Sediment als gering einzustufen. Insgesamt lässt daher die Ammoniumkonzentration am besten Rückschlüsse auf die relative Intensität der Remineralisierungsprozesse zu. Der Anstieg der Ammoniumkonzentration im PW ist so als direkter Indikator für erhöhte Remineralisierungstätigkeit zu werten. Für eine Quantifizierung ist jedoch der zu verschiedenen Zeitpunkten möglicherweise unterschiedliche Stickstoffgehalt des remineralisierten Materials ein Problem.

Das ebenfalls im Zuge der Remineralisierung freigesetzte Phosphat eignet sich aufgrund seines Sorptionsverhaltens weniger als Indikator für die saisonale Intensität von Remineralisierungsprozessen. In Verbindung mit der Veränderung der Sulfidkonzentrationen kann aber auf den Belastungszustand des Sediments mit OM geschlossen werden. Eisen(III)(Hydr)Oxide binden Phosphat, bei einer reduktiven Lösung dieser Verbindung durch Sulfid wird Phosphat wieder freigesetzt. (*Slomp et al. 1996, van Raaphorst & Klosterhuis 1994, dos Santos Afonso & Stumm 1992*). Ein Anstieg der Phosphatkonzentration im PW kann also auch ein Zeichen sein für eine kurzliche Änderung der Redoxverhältnisse verbunden mit verstärkter Sulfidbildung. Die Anwesenheit eines Überschusses an Sulfid verhindert auch die Bindung des bei der Remineralisierung freigesetzten Phosphats an die Eisen(III)(Hydr)Oxide. Zusammen mit der Freisetzung des vorher an die Eisenverbindungen gebundenen Phosphats ergibt sich eine zeitgleiche Konzentrationserhöhung von Phosphat und Sulfid. Dieser Zusammenhang könnte den, später als der Anstieg der Ammoniumkonzentrationen erfolgten, zeitgleichen Anstieg der Phosphat und der Sulfidkonzentrationen in den Jahren 1994 und 1995 erklären. Die früher als die Phosphatkonzentrationen wieder gesunkenen Sulfidkonzentrationen werden auf die bevorzugte Oxidation von freiem Sulfid zurückgeführt. Erst nach dem Rückgang der Sulfid-

konzentrationen können auch die Eisenverbindungen im Sediment wieder oxidiert und damit ihre Bindungskapazität für Phosphat wiederhergestellt werden, was zum Sinken der Phosphatkonzentrationen im PW führt.

Die Eisen(III)Verbindungen können eine Pufferfunktion für Sulfid übernehmen. Bei erhöhter Sulfidproduktion durch verstärkte anaerobe Remineralisierung, wirkt die Reduktion des Puffers durch Sulfid einem schnellen Anstieg der Sulfidkonzentration entgegen. Das durch die Reduktion entstehende Fe(II) bewirkt durch die Fällungsreaktion zu FeS ebenfalls eine Verringerung des gelösten Sulfids. Wenn die Remineralisierungsaktivität geringer ist und mehr Sauerstoff zur Verfügung steht, kann der Puffer wieder oxidiert und damit regeneriert werden.

4.2.2 Folgerungen für die Remineralisierungsprozesse im Jahresverlauf

Sulfid kann bei überwiegend anaerober Remineralisierung als direktes Remineralisierungsprodukt betrachtet werden. In diesem Fall sollten sich nach einem Eintrag von OM (z.B. einer sedimentierten Algenblüte) zeitlich gleiche Anstiege der Konzentrationen von Ammonium und Sulfid zeigen. Die Referenzsituation der Jahre 1994 und 1995 wies jedoch solche zeitgleichen Konzentrationsanstiege nicht auf. Die Sulfid-konzentrationen stiegen einen bzw. zwei Monate später an als die Ammonium-konzentrationen. Der Anstieg der Ammoniumkonzentrationen wird demnach als Signal für die Remineralisierung einer Algenblüte betrachtet, die Veränderung der Sulfid-konzentrationen als Indikator für die Versorgung des Sediments mit Oxidationsmitteln für oxische und suboxische Abbauewege.

Zunächst reichte die Kapazität der oxischen und suboxischen Abbauewege von OM in der Endbilanz aus, das in dieser Zeit abgebaute OM zu remineralisieren. Erst einen bzw. zwei Monate später machte sich mit dem Anstieg der Sulfidkonzentrationen auch netto die Sulfatreduktion bemerkbar. Der gegenüber dem Anstieg der Ammoniumkonzentrationen zeitlich verschobene Anstieg der Sulfidkonzentrationen in den Sommermonaten ist ein Zeichen für unterschiedliche relative Anteile der oxischen, suboxischen und anoxischen Remineralisierung im Jahresverlauf. Den größten Teil des Jahres wurde das OM im Sediment überwiegend auf oxischen und suboxischen Wegen remineralisiert. Dies muß nicht bedeuten, daß keine Sulfatreduktion stattfand. Das entstehende Sulfid konnte jedoch mit Oxidationsmitteln umgesetzt und so seine Konzentration im PW sehr niedrig gehalten werden. Dafür liefert der oben beschriebene zeitgleiche Anstieg der Sulfid- und der Phosphatkonzentrationen (in Verbindung mit den Überlegungen zu den Eisenverbindungen) einen weiteren entscheidenden Hinweis. Der später als der Anstieg der Ammoniumkonzentration erfolgte Konzentrationsanstieg konnte in dieser Form nur stattfinden solange die Eisenverbindungen vorher in oxidierter Form vorlagen. Dafür muß die Oxidationskapazität im PW im Winter hoch genug gewesen sein um eine Reaktion von Sulfid mit den Eisenverbindungen zu verhindern. Im Sommer, wenn der Haupteintrag an leicht abbaubarem OM erfolgt, wurde die Kapazität der oxischen und suboxischen Abbauewege überlastet, es kam netto zu verstärkter Sulfatreduktion (damit zur Sulfid-produktion) und als Folge davon zur Reduktion der Eisenverbindungen.

4.2.3 Besonderheiten im Eiswinterjahr 1996

Im Eiswinterjahr 1996 fielen als erstes die hohen Konzentrationen an Phosphat, Sulfid und Ammonium am 18.1. und am 15.2. auf. Zu diesen Zeiten führte starker Ostwind dazu, daß die Wasserbedeckungszeit auf der Gröninger Plate sehr kurz war. Das sollte den tidebedingten Porenwasseraustausch behindert haben, wie auch die Ventilationstätigkeit der Benthosorganismen. Dagegen schien die mikrobielle Abbauaktivität nicht entscheidend behindert gewesen zu sein, wie die oben erwähnten hohen Konzentrationen an Abbauprodukten zeigten. Am 29.2. hatte der Wind gedreht, die Überflutungsdauer betrug wieder mehrere Stunden, dementsprechend hatten sich die Konzentrationen im Porenwasser wieder verringert. Dabei gingen die Phosphatkonzentrationen nicht auf das Frühjahrsniveau der Vorjahre zurück sondern blieben bis zum Sommer fast auf dem Sommerniveau der

Vorjahre, um im Juni dann noch etwas anzusteigen. Dieser Anstieg verlief gleichzeitig mit einem Anstieg der Ammoniumkonzentrationen, die Sulfidkonzentrationen dagegen stiegen zu dieser Zeit nicht signifikant an. Aus diesem Verlauf ergibt sich, daß die Eisenverbindungen im Eiswinter durch das im PW vorhandene Sulfid reduziert wurden. In der Folgezeit reichte die im Sediment verfügbare Oxidationskapazität nicht aus, um die Eisenverbindungen zu reoxidieren. Bei Remineralisierungsprozessen freigesetztes Phosphat konnte daher nicht an Eisen(III)Hydroxide gebunden werden. Ein im Juni remineralisierter OM-Puls wirkte sich so auf die Konzentrationen von Phosphat und Ammonium gleichzeitig aus. Der fehlende Anstieg der Sulfidkonzentrationen ist ein Hinweis auf die Menge des OM. Sie reichte offenbar nicht aus um die oxische und suboxische Remineralisierung voll zu beanspruchen, so daß durch den zusätzlichen Abbau des OM nicht mehr Sulfid freigesetzt wurde als vorher.

4.3 Einfluß von Porenwasser-Austauschprozessen und OM auf die Tiefenprofile

In dem untersuchten permeablen Sediment sind PW-Transportprozesse entscheidend für die Höhe der Konzentration der einzelnen Stoffe in den PWTP sowie für die Form der PWTP. PW-Austauschprozesse führen zur Verringerung der Konzentrationen von Remineralisierungsprodukten und erhöhen die Zufuhr von Oxidationsmittel für den Abbau des OM. Abgesehen von der Pumpltätigkeit von *Arenicola marina* erfolgt ein Stoffaustausch mit dem Oberflächenwasser von der Sedimentoberfläche her. Die Intensität des Stoffaustauschs nimmt dabei mit zunehmender Sedimenttiefe ab und kann nicht als konstant über die Zeit angesehen werden. Die in Frage kommenden Mechanismen wurden in der Einleitung beschrieben. Sie sind von Kräften abhängig, die im Wattenmeer einem ständigen Wechsel unterliegen, sowohl Wellen als auch Stömungsverhältnisse ändern sich häufig. Der Einfluss dieser Austauschprozesse auf die Stoffkonzentrationen im PW ist daher schwierig zu quantifizieren. Die Sedimenttiefe, die erreicht wird, lässt sich aus dem Verlauf von diffusionskontrollierten PWTP (wie sie bei bestimmten Experimenten oder auch bei schwarzen Flecken auftraten) auf bis zu 15 cm schätzen. Ein besonderer Fall ist die extreme Belastung mit OM. Beim Abbau extremer Mengen an OM kann es zu Gasbildung kommen, dieses Gas verursacht ebenfalls PW-Bewegung.

4.3.1 Beziehung TOC-Tiefenprofil zu Porenwasserkonzentrationstiefenprofil

Für natürliche Situationen zeigte sich, daß selbst in den Fällen, in denen in genau demselben Sedimentkern sowohl PW-Inhaltsstoffe wie auch TOC analysiert wurden, die TOC-Tiefenprofile in der Regel keine Beziehung zu den Tiefenprofilen der gelösten Stoffe hatten. Der bei sandigem Sediment relativ rasche Stoffaustausch mit dem Oberflächenwasser bedingt, daß der langsame Abbau schwer abbaubaren Materials nur zu geringen Erhöhungen der Stoffkonzentrationen im PW führt. Bei experimenteller Belastung mit leicht abbaubarem Material war dagegen eine Zuordnung des experimentell erzeugten TOC-Peaks im Tiefenprofil zu Konzentrationsveränderungen der PW-Inhaltsstoffe möglich. Der experimentelle Eintrag von leicht abbaubarem Material hatte eine Erhöhung der Konzentrationen von Ammonium, Phosphat und Sulfid in der entsprechenden Sedimenttiefe (und darüber) zur Folge. Der Anteil an leicht abbaubarem Material am Gesamtkohlenstoff im experimentell unbeeinflussten Sediment muß daher vergleichsweise gering sein, da sich sonst Übereinstimmungen von Konzentrationsmaxima der gelösten und partikulären Stoffe ergeben müssten. Als zweite Schlußfolgerung ergibt sich, daß die Form der PWTP von der Lokalisation leicht abbaubaren Materials im Sediment abhängig ist.

Berechnet man den volumenbezogenen TOC-Bestand im Sediment, so enthält (bei einem TOC-Gehalt von 0,1 %) 1 l Sediment 128 mmol C. In derselben Menge Sediment sind 9,6 mmol Sulfat im PW enthalten, was zur Oxidation von 19,2 mmol C ausreichen würde. Der TOC-Bestand im Sediment sollte also rechnerisch auch unter Berücksichtigung anderer Elektronenakzeptoren ausreichen um ein Sulfatdefizit im PW zu verursachen. Das Fehlen eines Sulfatgradienten in Tiefenprofilen der Referenzsituation ist ein weiteres Zeichen für

die schlechte Abbaubarkeit des Hintergrund-TOC. Diese Abbaubarkeit von OM ist relativ zum Stofftransport von Oxidationsmittel (also O_2 , Fe^{3+} , Mn^{4+} , NO_3^- , SO_4^{2-}) zu sehen. Ist die Zufuhr von Oxidationsmittel hoch genug, verglichen mit der Abbaugeschwindigkeit des TOC, kann sich kein Sulfatgradient bilden.

4.3.2 Fließgleichgewicht aus Remineralisierung und Porenwassertransport

Für die Genese der PWTP muß die ständige Zufuhr von frischem leicht abbaubarem Material berücksichtigt werden. Osinga *et al.* (1997) untersuchten den (aeroben) Abbau von Phytoplankton (*Phaeocystis sp.*) in experimentellen Batchkulturen. Etwa 50 % des eingesetzten Materials wurde innerhalb der ersten Tage des Experiments abgebaut, danach nahmen POC und DOC nur noch langsam ab. Ein Eintrag von *Phaeocystis* in das Wattsediment würde demnach in der entsprechenden Sedimenttiefe zu einem schnellen kurzzeitigen Konzentrationsanstieg von Abbauprodukten führen.

Die kontinuierliche PW-Bewegung von der Siedlungstiefe von *A. marina* zur Sedimentoberfläche führt in Verbindung mit konstanter Remineralisierungsgeschwindigkeit zur Einstellung eines Fließgleichgewichts. Die Höhe der erreichten Konzentrationen ergibt sich aus dem Verhältnis von Transportgeschwindigkeit zu Remineralisierungsgeschwindigkeit. Nach Osinga *et al.* (1997) verlief der Abbau des OM nach wenigen Tagen nur noch relativ langsam. Zu dieser Zeit waren noch 50 % des Materials nicht abgebaut. Der Abbau dieses Materials sollte also über einen längeren Zeitraum zu einer geringeren Gleichgewichtskonzentration von Remineralisierungsprodukten im PW führen.

Der durch den Eintrag von frischem OM entstehende Konzentrationspeak von Abbauprodukten gibt mit seiner Untergrenze auch die untere Grenze an, bis zu der das OM in das Sediment gelangte. Die obere Grenze des Patches von OM kann anhand des PWTP nicht notwendigerweise eindeutig bestimmt werden, da die Reichweite des PW-Austauschs von der Oberfläche her nicht exakt bekannt ist. Die obere Grenze des Patches zu lokalisieren ist nur möglich, wenn sich eine Schicht mit konstanter Konzentration ergibt. Die Grenze des Patches liegt dann in der Tiefe, in der diese Konzentration erreicht wird. Die im Patch gebildeten Remineralisierungsprodukte werden mit dem PW nach oben verlagert, ihre Konzentration ändert sich dann nicht mehr.

4.3.3 Extreme Belastung mit OM und gasblasengetriebener Porenwassertransport

In mit OM stark belastetem Sediment, sowie in schwarzen Flecken wurde erhebliche Gasbildung festgestellt (z. B. Oelschläger 1994). Das Gas bildete Bläschen, die sich nach dem Anwachsen zu der dafür notwendigen Größe einen Weg durch das Sediment bahnten. Auf diesem Weg induzieren sie eine advective PW-Bewegung. Solange sie noch im Sediment gefangen sind ermöglichen sie eine hydrostatische PW-Bewegung (Langner pers. Mitt.). Durch die tidebedingten Wasserstandsschwankungen über dem Sediment kommt es zu einer periodischen Kompression und Dekompression der Bläschen. Die Volumenveränderung der Bläschen bewirkt eine entsprechende PW-Bewegung. Bei ablaufendem Oberflächenwasser dehnen sich die Bläschen aus und drängen das PW in Richtung Sedimentoberfläche. Bei auflaufendem Wasser werden die Bläschen komprimiert und Oberflächenwasser strömt in das Sediment nach.

Die Gasblasen bewirken advektiv oder hydrostatisch Mischungsprozesse in der durchströmten PW-Schicht. Das tieferliegende PW wird nicht betroffen. Die Tiefenprofile der belasteten Flächen zeigten stark erhöhte Konzentrationen von Mineralisierungsprodukten im PW. Diese hohen Konzentrationen wurden in der Regel in der Sedimentschicht zwischen der Belastung mit OM und der Sedimentoberfläche gefunden, waren also nicht auf die belastete Schicht beschränkt. Der Transport der gelösten Substanzen in Richtung Sedimentoberfläche kann in diesem Ausmaß nicht auf Diffusion zurückgeführt werden, da sich sonst unterhalb der belasteten Schicht dieselbe Konzentrationserhöhung eingestellt haben müßte. Der durch Gasblasen angetriebene PW-Transport liefert dagegen eine

plausible Erklärung für die gefundene Profilform bei künstlich belasteten Flächen. Er liefert weiterhin eine Erklärung für die ausgeprägten Unterschiede in der Höhe der maximalen Konzentrationen zwischen Parallelprofilen. An der Aufstiegsstelle einer Gas-blase wird PW mit hohen Konzentrationen an Mineralisierungsprodukten zur Oberfläche transportiert während in der Nachbarschaft Oberflächenwasser in das Sediment transportiert wird.

Das bei starker Belastung mit OM gebildete Gas trägt durch die genannten Mechanismen zu einer Verteilung der gelösten Mineralisierungsprodukte im Sediment oberhalb der belasteten Schicht bei. DOC, der so weiter nach oben transportiert wird, kann dort als Substrat für sulfatreduzierende und methanogene Mikroorganismen dienen und zu Gasbildung auch oberhalb der ursprünglich belasteten Schicht führen.

4.4 Beziehung der Makrofauna zu Stoffkonzentrationen im Porenwasser

Im Mittel ist das Sediment weltweit bis 9,8 cm (Standardabweichung 4,5 cm) Tiefe durch Bioturbation beeinflusst (Boudreau, 1994, 1998). Als Erklärung für diese weltweit einheitliche Tiefe kommen der mit der Wühltiefe steigende Energieverbrauch der Organismen (Jumars & Wheatcroft, 1989) oder eine von Boudreau (1998) publizierte Theorie in Frage. Nach letzterer resultiert die einheitliche Tiefe aus einem Feedback zwischen der Abhängigkeit der Bioturbation von Nahrungsquellen und dem fortschreitenden Abbau dieser Quellen mit der Sedimenttiefe. Ein größeres Angebot an OM führt zu vermehrter Bioturbation (im Sinne von erhöhter Mischungsfrequenz des Sediments), welche wiederum den Abbau des OM beschleunigt, so daß im Mittel sowohl Organismen als auch ihre Nahrung bis zu einer weltweit geltenden Sedimenttiefe vorkommen. Die Entkopplung des Gleichgewichts aus Nahrungsangebot und nahrungskonsumierender Makrofauna durch das Planenexperiment konnte Hinweise auf den Einfluß physikalischer Prozesse beim Eintrag von OM in das Sediment liefern.

In den ersten Monaten nach Entfernen der Planen zeigten die PWTP der Remineralisierungsprodukte häufig ein Maximum um 15 cm Sedimenttiefe. Bis zu dieser Tiefe fand also offenbar stärkere Remineralisierung statt als darunter. Daraus folgt, daß sich bis zu dieser Tiefe mehr oder leichter abbaubares OM im Sediment befand als unterhalb dieser Tiefe. Wilhelm & Tecklenborg (1997) fanden bei den Chl a Gehalten mit wenigen Ausnahmen keine signifikanten Unterschiede bis 10 cm Tiefe (0-5 und 5-10 cm Intervalle) sowohl auf den Kontroll- als auch auf den Planenflächen. Ein Eintrag von frischem OM auch bis zu 15 cm Sedimenttiefe ist daher plausibel. Bis ca. 15 cm Tiefe findet mechanische Sedimentbewegung statt (siehe 3.1.2). Für diese mechanische Sedimentbewegung und den Eintrag von OM können auf den Planenflächen (da *A. marina* abwesend war) physikalische Prozesse (Jeness & Duineveld 1985) und die Bioturbation kleinerer Makrobenthosarten verantwortlich sein. Die Makrofauna, die die Planenflächen wiederbesiedelte wurde größtenteils bis 10 cm Tiefe gefunden (Tecklenborg pers. Mittlg.), was mit dem oben erwähnten Mittelwert in gutem Einklang steht. Ein "Einwühlen" von an der Oberfläche sedimentiertem OM wäre demnach nur bis zu dieser Tiefe möglich gewesen. Das Vorkommen von abbaubarem Material auch unterhalb dieser Tiefe ist ein Hinweis auf eine Besonderheit des sandigen Wattenmeersediments und lässt auf einen erheblichen Einfluß physikalischer Prozesse beim Eintrag von OM in das Sediment schließen.

Das Vorkommen des deutlich tiefer als 9,8 cm Sedimenttiefe lebenden *Arenicola marina* passt nicht in das Bild der weltweit gültigen mittleren bioturbierten Schicht. Eine Kombination der beiden Theorien zur Erklärung des weltweit gültigen Mittelwertes in Verbindung mit dem Vorkommen als Nahrung geeigneten OM unterhalb der von anderer Makrofauna bioturbierten Schicht führt zu der Schlußfolgerung, daß *A. marina* aufgrund einer speziellen Lebensweise in der Lage ist, den durch tiefes Graben erhöhten Energieverbrauch zu kompensieren und so Nahrungsressourcen zu verwerten, die für andere Arten zu tief im Sediment liegen.

Der benthische Stoffumsatz wird durch Makrofauna um ein vielfaches erhöht (van Duyl et al. 1992). Der Eintrag von OM durch Makrofauna führt zu einem erhöhten Verbrauch von Elektronenakzeptoren im Sediment, die (im Falle der Bioturbation von *Echinocardium cordatum*) nicht in demselben Ausmaß wieder ersetzt werden. Van Duyl et al. kommen daher zu dem Schluß, daß Bioturbation bei zunehmender Eutrophierung das Risiko eines Auftretens von Sauerstoffmangel erhöht.

Bei dieser Schlußfolgerung wurde nicht berücksichtigt, daß das Sediment in der Regel nicht nur von einer einzelnen Spezies, sondern von einer Artengemeinschaft besiedelt wird. Verschiedene Arten haben unterschiedliche Lebensweisen. Bei *E. cordatum* ist die Irrigationstätigkeit weniger ausgeprägt als bei anderen Arten. Bei Sauerstoffmangel zeigt *E. cordatum* eine Fluchtreaktion, während z. B. *Nephtys hombergii* durch verstärkte Pumpaktivität versucht, den Sauerstoffmangel auszugleichen. Letzteres Verhalten verbessert auch die Sauerstoffversorgung des Sediments da die Tiere in der Regel nicht in der Lage sind den Sauerstoff im Atemwasser vollständig zu verwerten. Forster et al. (1995) fanden bei Experimenten mit einer benthischen Gemeinschaft unter hypoxischen Bedingungen um das dreifache höhere effektive Diffusionskoeffizienten als unter oxischen Bedingungen.

Vor diesem Hintergrund ist es von ökologischer Bedeutung, daß im untersuchten Sandwattgebiet *Arenicola marina* mit seiner extensiven Irrigationstätigkeit zu den dominanten Arten gehört. Die dadurch sichergestellte Zufuhr von Oxidationsmittel in tiefere Sedimentschichten und der Abtransport der Remineralisierungsprodukte macht einen weitgehenden und zügigen Abbau des natürlicherweise eingetragenen OM möglich und verhindert in der Regel (Ausnahme: schwarze Flächen) das großflächige Auftreten von sulfidischen Sedimenten mit für die Makrofauna toxischen Konzentrationen.

4.4.1 Profilverformen bei Abwesenheit von *Arenicola marina*

Sowohl in natürlichen Situationen als auch in zwei experimentellen Situation traten über längere Zeit Sedimentflächen auf bei denen keine Aktivität von *A. marina* beobachtet wurde. Dabei handelte es sich um schwarze Flecken, Station 2b, die im Verlauf der Untersuchung der schwarzen Flächen beprobt wurde, die mit einer Plane defaunisierten Flächen und die experimentelle Abdeckung des Sediments mit einer Gaze. Die Belastungs-experimente eignen sich dagegen nicht als Beispiel für Situationen ohne *A. marina*, da die PWTP durch die extreme Belastung geprägt waren und der Einfluß von *A. marina* so nicht differenziert werden konnte. Die Wiederbesiedlung der Flächen mit *A. marina* erfolgte gleichzeitig mit der Regeneration, so daß keine Zeitspanne ohne starke Belastung mit OM und ohne *A. marina* zur Untersuchung zur Verfügung stand.

Es ergaben sich unabhängig von den Ursachen der Abwesenheit von *A. marina* und der Höhe der Konzentrationen an Remineralisierungsprodukten ähnliche Profilverformen. Verglichen mit der in normal besiedeltem Sediment gefundenen Variabilität der Profilverformen auch bei Parallelprofilen waren die Profile bei Abwesenheit von *A. marina* einheitlich. Dabei kann die Profilverform, die in den ersten Monaten nach Entfernen der Plane (Abb. 36-38) sowie an Station 2b im September (Abb.32) auftrat als Vorstufe der bei schwarzen Flecken gefundenen Form (völlig gleichmäßige Konzentrationen über das gesamte TP unterhalb des Bereichs des oberflächennahen Gradienten) angesehen werden. Zehn Monate nach Entfernen der Plane wurden auch auf dieser Fläche gleichmäßige Konzentrationen über das ganze Profil gefunden (Abb.39). Offenbar hatte ein langsamer Konzentrationsausgleich stattgefunden, die Angleichung niedrigerer Konzentrationen unterhalb eines Konzentrationsmaximums an die Höhe der Konzentrationen des Maximums. Die Sedimenttiefe in der der oberflächennahe Gradient endete war im Einzelnen unterschiedlich, bedingt durch unterschiedliche Besiedlung und vermutlich unterschiedliche physikalische Bedingungen vor den einzelnen Beprobungen.

Der Anstieg der Konzentration der Remineralisierungsprodukte unterhalb von 15 cm Sedimenttiefe bei Abwesenheit von *A. marina* deckt sich mit der von Hüttel (1990)

gefundenen Verringerung der Konzentrationen von Ammonium und Silikat bei Anwesenheit von *A. marina*. Remineralisierungsprodukte werden durch die Ventilationsfähigkeit von *A. marina* aus dem Sediment ausgespült.

4.4.2 Einfluß röhrenbewohnender Polychaeten auf die Tiefenprofile

Auch andere im Untersuchungsgebiet häufige Arten verbessern die Sauerstoffversorgung des Sediments erheblich. Röhrenbewohnende Arten wie *Lanice conchilega* atmen zwar durch Kiemen am Vorderende, sorgen aber durch periodische Bewegungen in der engen Röhre ("Stempelpumpe") für einen häufigen Wasseraustausch. Der so zugeführte, nicht zu Atmungszwecken benötigte Sauerstoff kann in das die Röhre umgebende Sediment diffundieren. Je kleiner der Durchmesser der Röhren ist desto effektiver ist der Mechanismus. Kleine, in hohen Abundanzen vorkommende Röhrenbewohner, können so die Sauerstoffversorgung der von ihnen bewohnten Sedimentschicht erheblich beeinflussen (Forster & Graf 1995).

In vielen Profilen aus den Planenflächen, sowie im September an Station 2b, fanden sich gleichmäßig niedrige Konzentrationen zwischen 0 und 5 cm (z.T. bis 10 cm) Sedimenttiefe, erst darunter begann ein steiler Konzentrationsgradient. Oberflächennah fand also ein verstärkter Stoffaustausch statt, der deutlich auf eine Schicht begrenzt war. Solch eine deutliche Grenze ist bei strömungsinduzierter PW-Bewegung (z.B. Hüttel & Gust 1992) nicht zu erwarten. Eine dichte Besiedlung mit *Pygospio elegans*, der in senkrechten Röhren unter der Sedimentoberfläche lebt, führt dagegen zu einer erhöhten Sauerstoffversorgung der entsprechenden Sedimentschicht. Unterhalb der Röhren bildet sich ein steiler Konzentrationsgradient aus. Der Zusammenhang lässt sich nur bei Abwesenheit von *A. marina* deutlich erkennen, da durch die Ventilationsfähigkeit von *A. marina* in der Regel über das ganze TP niedrige Konzentrationen vorherrschen, so daß kein Konzentrationsgradient unterhalb der Siedlungstiefe von *P. elegans* bemerkbar wird.

4.4.3 Makrofauna und Regeneration von Extremsituationen

Ein Beispiel für die Ansiedlung von Zoobenthos und abgesunkene Konzentrationen der Remineralisierungsprodukte im PW ist der Verlauf der Regeneration bei den Belastungsexperimenten. Hier wurde kein langsames Absinken der Konzentrationen der Remineralisierungsprodukte auf Referenzwerte festgestellt. Vielmehr wurde die Rückkehr zu Referenzwerten im PW gleichzeitig mit der Wiederaufnahme einer normalen Aktivität von *Arenicola marina* auf den Flächen beobachtet. Dieses Zusammentreffen könnte allerdings auch durch den großen Abstand der Probenahmeterminale speziell über die Wintermonate zustande kommen. Die Beobachtungen der *A. marina*-Tätigkeit auf den mit Stärke belasteten Flächen legen eine Einwanderung der Tiere in die Fläche vom Rand her nahe (siehe Tab. 9). Dabei spielte offenbar das attraktive Nahrungsangebot auf den Flächen eine Rolle. Die Nutzung dieses Angebots ist für die Tiere nur möglich, wenn die Konzentrationen der toxischen Remineralisierungsprodukte toleriert werden können. Durch ihre Ventilationsfähigkeit können sie diese Konzentrationen zwar senken, die Produktion der Substanzen durch die Remineralisierung des OM im Sediment darf aber nicht zu hoch sein, da der Pumpleistung der Tiere Grenzen gesetzt sind.

Schwarze Flächen sind ein Beispiel für die Auswirkungen einer natürlichen Störung der Makrofaunatätigkeit, speziell von *Arenicola marina* (siehe auch 4.6.1). Auch hier zeigte sich bei der Regeneration ein Zusammentreffen von Wiederaufnahme der Makrofaunatätigkeit und sinkenden Konzentrationen von Remineralisierungsprodukten im PW. Bei Anwesenheit von *A. marina* waren die Konzentrationen über die gesamte untersuchte Sedimenttiefe erniedrigt. Ohne *A. marina*, jedoch mit einer dichten Besiedlung mit *Pygospio elegans*, waren die Konzentrationen nur bis 7 cm Tiefe erniedrigt. Der Einfluß der Makrofauna auf das Sediment durch Bioturbation und Bioventilation ist im Detail abhängig von der Lebensweise der einzelnen Spezies. Damit hat die Zusammensetzung der Zoobenthosbesiedlung einen entscheidenden Einfluß auf die PWTP.

4.5 Vergleich von natürlichen mit experimentell hervorgerufenen Extremsituationen

Alle Extremsituationen waren durch erhöhte Konzentrationen von Remineralisierungsprodukten im PW gekennzeichnet. Damit verbunden war auch ein Sulfatdefizit gegenüber der Konzentration im Oberflächenwasser. Es gab jedoch Unterschiede in den charakteristischen Profilformen. Auch bei einer Addition der Konzentrationen von Sulfid und Sulfat ergaben sich für die einzelnen Situationen unterschiedliche Ergebnisse. Aus der Entwicklung der Konzentrationen und Profilformen der experimentell hervorgerufenen Extremsituationen und auch der Entwicklung der schwarzen Flächen ergeben sich Anhaltspunkte für die Bewertung natürlicher Belastungssituationen (4.6.1).

4.5.1 Konzentrationsanstieg der Remineralisierungsprodukte und Regeneration

Bei den experimentell hervorgerufenen Extremsituationen war der Zeitpunkt des Eintrags des OM bekannt. Der zeitliche Verlauf des Anstiegs der Konzentrationen der Remineralisierungsprodukte wurde nach Belastung mit Makroalgen verfolgt. Wie in der MDS-Auswertung (3.4.2) zu sehen, war innerhalb weniger Tage bei Sulfid und Ammonium die maximale Auslenkung vom Referenzzustand erreicht. An dieser Auslenkung änderte sich in den folgenden zwei Monaten nur noch wenig. Nach sechs Monaten war der Referenzzustand wieder erreicht.

Bei den mit Stärke belasteten Flächen zeigten die deutlich geringer belastete Fläche S1 sowie die etwas höher belastete Fläche S2 ebenfalls eine Rückkehr zu Referenzwerten bis zum Frühjahr (Abb. 48), während die noch höher belasteten Flächen S3 und S4 im Untersuchungszeitraum die Referenzwerte noch nicht wieder erreichten (Abb. 50). Die Dauer der Auslenkung vom Referenzzustand hängt also (bei jahreszeitlich gleichem Beginn der Belastung) von der Höhe der Belastung ab.

4.5.2 Profilformen

Im Experiment zeigten sich in der Regel Konzentrationsmaxima von Remineralisierungsprodukten, deren untere Grenze die Lage des experimentell eingebrachten labilen OM im Sediment anzeigte. Dagegen trat bei vier der fünf beprobten schwarzen Flecken kein Konzentrationsmaximum auf, es fanden sich gleichmäßig hohe Konzentrationen über das ganze Profil. Die Sulfidkonzentrationsstiefenprofile von schwarzen Flächen 1996 zeigten im Juni meist Maxima, während ab Juli gleichmäßige Konzentrationen über das ganze Profil vorherrschten, wobei nur noch bei einzelnen Profilen erhöhte Konzentrationen gemessen wurden (mit Ausnahme von Station 2b).

Die Profilformen der schwarzen Flächen machten also eine zeitliche Entwicklung durch. Zunächst zeigten wie bei experimenteller Belastung Konzentrationsmaxima die Lage des remineralisierten OM im Sediment an. Die später aufgetretenen gleichmäßigen Konzentrationen wurden bei experimenteller Belastung nicht beobachtet, waren jedoch "typisch" für schwarze Flecken. Dies ist ein Hinweis auf das relative Alter der "typischen" schwarzen Flecken. Es liegt keine frische Belastung mit OM mehr vor, die Remineralisierungsprozesse verlaufen so langsam, daß ein Konzentrationsausgleich über die beprobte Sedimenttiefe möglich ist. Die Regeneration verläuft bei schwarzen Flecken offenbar anders als bei der experimentellen Belastung, bei der keine gleichmäßig erhöhten Konzentrationen über das ganze TP auftraten. Letztere Situation scheint bei den experimentell belasteten Flächen durch das Einwandern von *Arenicola marina* verhindert worden zu sein (siehe auch 4.4.3). Die Pumpfähigkeit dieser Spezies führte dann im TP ebenfalls zu gleichmäßigen aber zu niedrigeren Konzentrationen. Schwarze Flecken und experimentell belastete Flächen bieten *Arenicola marina* unterschiedlich attraktive Bedingungen (siehe dazu 4.6.1).

4.5.3 Schwefelkreislauf

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei unbelasteten Flächen traten bei gestörten Flächen Veränderungen der Sulfatkonzentrationen im Verlauf der einzelnen TP auf. Bei der mikro-

biellen Sulfatreduktion wird Sulfat zu Sulfid reduziert. Eine Addition der Konzentrationen von Sulfat und Sulfid ergibt theoretisch die Ausgangskonzentration von Sulfat. Dies gilt jedoch nur, wenn keine Sulfidverluste durch Oxidation oder Bindung an Eisen auftreten. Die Bezeichnung "Sulfidverlust" wird im folgenden in diesem Sinne verwendet und als Indikator für den Anteil des produzierten Sulfids verwendet, der oxidiert oder an Eisen gebunden wurde. Für die Beurteilung der Sulfidverluste wird als Ausgangskonzentration von Sulfat näherungsweise die Konzentration im Oberflächenwasser angenommen, da auf Referenzflächen meist keine Unterschiede zwischen der Konzentration im Oberflächenwasser und der Konzentration im PW auftraten.

Im PW von Planenflächen wurde nur in wenigen Fällen mehr als 1 mmol/l Sulfid gefunden, dagegen betrug das Sulfatdefizit gegenüber der Konzentration im Oberflächenwasser in den Profilmima oft mehrere mmol/l. Diese Diskrepanz in den Beträgen von Sulfatverbrauch und dem gebildeten Sulfid, das im PW gefunden wurde ist durch eine gegenüber der Referenzsituation verlangsamte oder fehlende PW-Bewegung zu erklären. Die verlängerte Aufenthaltszeit des sulfidhaltigen PW im Sediment ermöglicht einem größeren Teil des vorhandenen Sulfids mit Eisenverbindungen der Festphase zu reagieren oder eine Teiloxidation zu erfahren und so die Sulfidkonzentration im PW zu verringern. Gleichzeitig wird weniger Sulfat nachgeliefert als in der Referenzsituation, so daß ein Sulfatdefizit gegenüber dem Oberflächenwasser entstehen kann.

Die Sulfidverluste waren bei den einzelnen schwarzen Flecken und den verschiedenen Probenahmen bei den schwarzen Flächen unterschiedlich hoch. Schwarze Flecken wiesen mit Beträgen bis zu 10 mmol/l die höchsten Sulfidverluste auf. Die geringsten Verluste traten im Frühstadium der schwarzen Flächen auf (also im Juni 1996). Im Juli zeigten sich nur an Station 3 und in den Profilen von Station 2b bis 12 cm Tiefe Sulfidverluste.

Bemerkenswert ist, daß bei Station 2b unterhalb von 12 cm Tiefe das gebildete Sulfid erhalten blieb, während oberhalb von 12 cm Tiefe deutliche Verluste auftraten. Im September waren die Konzentrationen von Sulfat und Sulfid unterhalb von 12 cm unverändert, während oberhalb von 10 cm Tiefe niedrige Sulfidkonzentrationen und hohe Sulfatkonzentrationen Oxidationsprozesse anzeigten. Unterhalb von 12 cm Tiefe scheint keine weitere (den Verlust durch Diffusion übersteigende) Sulfatreduktion stattgefunden zu haben und oxidative Prozesse wurden durch fehlende Versorgung mit Oxidationsmittel verhindert. Auch reaktives Eisen, das Sulfid hätte fällen können stand offenbar nicht zur Verfügung. Insgesamt handelte es sich hier um eine für das untersuchte Sediment einzigartige Situation bei der die Verhältnisse durch ein einmaliges Ereignis verändert wurden.

Die Unterschiede bei den Sulfidverlusten weisen auf Unterschiede bei den am Schwefelkreislauf beteiligten Prozessen hin. Die Fraktionierung der Schwefelisotope ^{32}S und ^{34}S liefert dazu weitere Hinweise. Von den natürlich vorkommenden Schwefelisotopen ^{32}S und ^{34}S wird das leichtere bei der mikrobiellen dissimilatorischen Sulfatreduktion bevorzugt verwendet (Chambers & Trudinger 1979). Durch Sulfatreduktion entstandenes Sulfid ist also gegenüber koexistierendem Sulfat an ^{32}S angereichert. Je höher die Sulfatreduktionsrate im Verhältnis zur Nachlieferung von Sulfat ist, desto geringer ist die Anreicherung (Jørgensen 1979).

Bei schwarzen Flächen wurde (im Juni 1996) ein Fraktionierungsfaktor gefunden, der im experimentell gefundenen Bereich für die mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion liegt (Böttcher *et al.* 1999). Die Addition von Sulfat- und Sulfidkonzentration ergab keine Sulfidverluste. Daraus kann auf eine Beschränkung des Schwefelkreislaufs auf dissimilatorische Sulfatreduktion geschlossen werden.

Dagegen traten bei schwarzen Flecken Fraktionierungen auf, die durch Sulfatreduktion allein nicht erklärt werden können (Böttcher *et al.* 1998). Ein oxidativer Schwefelkreislauf mit einer Teiloxidation des Sulfids führt zur Bildung von Thiosulfat oder elementarem Schwefel. Disproportionierungsreaktionen dieser Verbindungen können zu den starken Fraktionierun-

gen der Schwefelisotope geführt haben (Jørgensen, 1990, Canfield & Thamdrup 1994, Böttcher *et al.* 1998). Auch die Sulfidverluste im PW der schwarzen Flecken weisen auf oxidative Prozesse hin. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist für oxidative Prozesse nicht zwingend notwendig. Elsgaard & Jørgensen (1992) fanden auch in anoxischen Sedimentaufschlammungen eine Oxidation von Sulfid zu Thiosulfat. Das Oxidationsmittel konnte nicht identifiziert werden.

Der Aufbau von Eisensulfiden spielt kurzfristig nur eine untergeordnete Rolle wie Messungen von $\delta^{34}\text{S}$ des TRS an schwarzen Flächen und auch bei experimenteller Belastung mit OM zeigten (Böttcher *et al.* 1997, Böttcher *et al.* 1999). Bei der Addition von Sulfid und Sulfat festgestellte Sulfidverluste sind daher überwiegend als Zeichen für die Zufuhr von Oxidationsmittel in das Sediment zu werten, das dann nicht für den Abbau von DOC verwendet wird.

Auf der experimentell mit Stärke belasteten Fläche S4 wurden Fraktionierungsfaktoren gemessen, die zu den niedrigsten gehören, die je im Freiland gemessen wurden (Böttcher *et al.* 1997). Aus den geringen Isotopenfraktionierungen lässt sich ableiten, daß das System gegenüber Sulfat geschlossen war (Chanton & Martens 1987). Die große Menge des eingebrachten labilen OM führte zu hohen Sulfatreduktionsraten und extrem niedrigen Sulfatkonzentrationen, damit ging netto die Schwefelisotopenfraktionierung gegen null. Dabei muß es sich nicht um ein bezüglich Sulfat absolut geschlossenes System gehandelt haben. Die relative Geschlossenheit wurde durch die hohen Sulfatreduktionsraten erzeugt. Die Sulfatreduktion war auf dieser Fläche eindeutig sulfatlimitiert.

Die Abbaubarkeit des OM ist ein Schlüssel für die Komplexität des Schwefelkreislaufs. Geringe Sulfidverluste und geringe Isotopenfraktionierungen zeigen labiles OM und dissimilatorische Sulfatreduktion an. Hohe Sulfidverluste und starke Isotopenfraktionierungen sind Zeichen für älteres, weniger labiles OM und einen komplexen Schwefelkreislauf.

4.6 Bewertung von Belastungssituationen

Die Einteilung in Normal- und Extremsituation ist eine subjektive Angelegenheit. In dieser Arbeit wird natürliches Sediment mit überall oxischer Oberfläche als "normal" betrachtet. Der Austritt von Sulfid durch die Sedimentoberfläche, erkennbar an einer tiefschwarzen Färbung der Oberfläche durch FeS und einem weißlichen Schwefelbelag, wird dagegen als extrem eingestuft. Eine genauere Bewertung der einzelnen Situationen ist anhand der PWTP der Remineralisierungsprodukte möglich.

Speziell die Sulfid- und Sulfatkonzentrationen geben Anhaltspunkte für die Belastung mit OM. Je höher die Sulfidkonzentration, desto höher war auch die Belastung mit OM. Diese Aussage gilt jedoch nicht uneingeschränkt und auch nicht linear. Für die Höhe der erreichten Sulfidkonzentrationen sind PW-Austauschprozesse ebenfalls relevant. Ein Indikator für eine anhaltende Störung der PW-Austauschprozesse sind Sulfidverluste (siehe 4.5.3). In Verbindung mit der Profilform lassen sich Aussagen über den Entwicklungsstand einer Extremsituation machen.

In einer Extremsituation wird das Zoobenthos beeinträchtigt oder vertrieben. Die lebensfeindlichen Bedingungen für die Organismen sind nicht durch die reine Höhe der Konzentrationen der toxischen Remineralisierungsprodukte (Sulfid und Ammonium) im PW bestimmt sondern durch die Produktionsgeschwindigkeit der Substanzen und die Tiefe des Produktionsortes im Sediment. Diese Faktoren sind die Rahmenbedingungen für eine aktive Senkung der Konzentrationen der toxischen Substanzen durch die Organismen und damit für eine Wiederbesiedlung zoobenthosfreier Flächen.

4.6.1 Ursachen und Entwicklung von Extremsituationen

Die Ursache der Ausbildung einer Extremsituation ist die Störung des Gleichgewichts aus Eintrag von OM und PW-Austausch. Das Gleichgewicht aus Produktion toxischer Remineralisierungsprodukte und Stoffaustausch bzw. Entgiftung wird dadurch gestört. Toxische Remineralisierungsprodukte reichern sich im PW an. Das Ungleichgewicht kann durch einen extremen Eintrag von OM oder durch Störung des PW-Austauschs entstehen.

Der Ausschluß von *A. marina* führt zu deutlichen Veränderungen des PW-Chemismus (4.4.1). Die Spezies ist nicht nur optisch prägend für das Watt, sie ist auch essentiell für den PW-Austausch und damit für die Normalsituation des PW-Chemismus auf Sandplaten.

Voraussetzung für eine schnelle Regeneration von Extremsituationen ist die Wiederbesiedlung mit Makrofauna (*A. marina*). Dabei müssen die Produktionsrate der Remineralisierungsprodukte und der Produktionsort eine Wiederbesiedlung ermöglichen.

Das relative Alter einer Extremsituation ist an der Profilform zu erkennen. Treten im PWTP deutliche Maxima auf liegt noch labiles OM vor, ist die Situation relativ jung. Gleichmäßige Konzentrationen über das ganze TP (mit Ausnahme von eventuell auftretenden oberflächennahen Gradienten) zeigen eine relativ alte Situation an, deren Regeneration durch für *Arenicola marina* unattraktive Lebensbedingungen verzögert ist.

Schwarze Flächen 1996

Im Juni 1996 kam es zu einem großflächigen Auftreten schwarzer Sedimentoberflächen im Niedersächsischen Wattenmeer, verbunden mit einem Massensterben von Polychaeten (vor allem *Arenicola marina* und Nereiden). Eine Karte zur Ausdehnung der schwarzen Flächen und der zeitliche Ablauf des Phänomens ist in Mursys (1996) enthalten. Für Mai 1996 wurde über ein Vogelsterben durch entfettetes Gefieder berichtet. Die Entfettung wurde auf den Kontakt mit Abbauprodukten eines von *Coscinodiscus concinnus* gebildeten Fettes zurückgeführt. Der in der Deutschen Bucht beobachtete Fettfilm gelangte durch die Seegatten auch in das Wattenmeer (Mursys 1996).

Über vergleichbare Auftreten von schwarzen Sedimentoberflächen und Massensterben von Benthosorganismen wurde aus den Jahren 1964 (im Niederländischen Wattenmeer, Cadee 1996) und 1976 (im Niedersächsischen Wattenmeer, Michaelis 1976 und 1977, Eisbein 1987) berichtet. Bei den schwarzen Flächen handelt es sich also um ein seltenes, aber nicht einzigartiges Ereignis, bei dessen Entstehung auch spezielle Wetterbedingungen eine Rolle zu spielen scheinen. Wie 1996 waren auch 1976 dem Ereignis einige Tage heißes und ruhiges Wetter vorausgegangen. Eine *C. concinnus* Blüte wird in den Quellen ebenfalls erwähnt. Die Lage besserte sich, als kühleres Wetter mit stärkerem Wind einsetzte.

Aufgrund der C/N-Verhältnisse der Abbauprodukte im PW lag nahe, daß es sich bei dem im Juni abgebauten OM im Sediment großenteils um Lipide (und/oder ihre Seifen) handelte, die von der zusammenbrechenden *C. concinnus* Blüte freigesetzt wurden. Die Sedimenttiefe, die von dem Eintrag dieses OM betroffen war deutet auf einen biologischen Mechanismus des Eintrags unter Beteiligung von *A. marina* hin. Lipide bzw. Seifen im Tiderestwasser können mit dem Atemwasserstrom in das Sediment transportiert werden und an die Oberflächen der Sedimentpartikel adsorbieren. Bei diesem Transport ist von einem intensiven Kontakt der Substanzen mit den Kiemen der Tiere und von einer Schädigung dieser Organe auszugehen.

Das heiße und ruhige Wetter verursachte eine schlechte Verfügbarkeit von Sauerstoff, hinzu kam die behinderte Sauerstoffaufnahme über die geschädigten Kiemen, und erhöhte Sulfidkonzentrationen im PW. Die Polychaeten litten also unter Sauerstoffmangel und Sulfidstress. Unter solchen Bedingungen schaltet *A. marina* auf anaeroben Stoffwechsel um und wird inaktiv, bis sich die Bedingungen verbessern. Je höher die Umgebungstemperatur ist, desto geringer ist die Überlebenszeit in Anaerobiosis (Zebe & Schiedek 1996). Für einen Teil

der Population wurden letale Bedingungen erreicht. Diese Tiere kamen sterbend an die Sedimentoberfläche. Ein anderer Teil überlebte inaktiv im Sediment, bis sinkende Temperaturen und Wind die Sauerstoffversorgung verbesserten und nahm dann wieder die normalen Aktivitäten auf.

Der Auslöser dieser Extremsituation war kein extremer Eintrag von OM in das Sediment. Darauf deuten verschiedene Indizien hin. Einmal zeigt die von der Höhe der erreichten Konzentrationen der Remineralisierungsprodukte unabhängige und an allen Stationen gleiche Entwicklung der C/N-Verhältnisse, daß der Abbau des OM bis September an allen Stationen gleich weit fortgeschritten war, so daß eine unterschiedliche Menge an eingetragendem OM als Ursache für die Unterschiede zwischen den Stationen unwahrscheinlich wird. Weiterhin deutet die Entwicklung der Konzentrationen an Station 2b unterhalb von 15 cm Sedimenttiefe darauf hin, daß es nur zu einem einmaligen Anstieg der Konzentrationen gekommen war. Das leicht abbaubare OM in diesem Bereich war im Juli also schon weitgehend verbraucht. Auch die DOC-Konzentrationen waren zwar an allen Stationen gegenüber der Referenz erhöht, aber im Vergleich mit den in den Belastungsexperimenten erreichten Konzentrationen gering. Die Integration der als DOC vorliegenden C-Menge in den TP ergab für die verschiedenen Stationen ähnliche Werte. Die Unterschiede in den Konzentrationen der Remineralisierungsprodukte an den einzelnen Stationen sollten daher primär auf Unterschiede in der Geschwindigkeit des Stoffaustauschs und damit auf Unterschiede in der Besiedlung mit Zoobenthos zurückgeführt werden.

Die Anreicherung von Remineralisierungsprodukten im PW war bei dieser Extremsituation in erster Linie eine Folge des verminderten Stoffaustauschs durch den Ausfall der Ventilationsfähigkeit der Benthosorganismen. Nach Verbesserung der Sauerstoffversorgung führte die Wiederaufnahme der Ventilation durch *A. marina* an den meisten der beprobten Stationen schnell zu sinkenden Konzentrationen von Remineralisierungsprodukten im PW. An Station 2b wurde dagegen keine Aktivität von *A. marina* beobachtet. Die oberflächennahe Besiedlung durch *P. elegans* führte in ihrem Einflußbereich zu sinkenden Konzentrationen von Remineralisierungsprodukten. Der tiefere, sonst durch *A. marina* beeinflusste Bereich erfuhr zwischen Juli und September keine Veränderung.

Schwarze Flecken

Die Größe der beprobten Flecke, sowie die C/N-Verhältnisse der gelösten Remineralisierungsprodukte machen eine Identifikation der Auslöser der Extremsituationen möglich. Als Ursache eines Teils der beprobten schwarzen Flecke wurden abgestorbene Muscheln, als Ursache für den anderen Teil wurden einsedimentierte Makroalgen bestimmt. Damit lag diesen Extremsituationen lokal eine extreme Menge an OM zugrunde. Das Fehlen von Konzentrationsmaxima der Remineralisierungsprodukte in den TP bei SF2 - SF5 und die Charakteristika des Schwefelkreislaufs deuten darauf hin, daß der Beginn der Extremsituation zum Zeitpunkt der Beprobung schon längere Zeit zurücklag. Bei den schwarzen Flecken traten hohe Sulfidverluste auf. Das bei den beprobten schwarzen Flecken (speziell SF2-SF5) verfügbare OM war demnach nicht mehr so labil wie das bei schwarzen Flächen und experimenteller Belastung verfügbare, die schwarzen Flecken waren also relativ alt. Um einen schwarzen Fleck zu verursachen, müssen die Makroalgen in größeren Paketen auftreten. In den Jahren 1996 und 1995 wurden jedoch keine größeren Mengen an Makroalgen auf der Gröninger Plate beobachtet. Im Falle der durch Makroalgen verursachten Flecke ist daher von einem Alter von zwei Jahren auszugehen.

Die Formung von Makroalgenpaketen und ihr Einsedimentieren wurde z.B. von Höpner & Michaelis (1994) beschrieben. Findet dieser Prozess in kleinen Prielen statt, die häufig ihren Verlauf ändern, können sich die Pakete nach Verlagerung des Priels bis zu 1 m unter der aktuellen Sedimentoberfläche befinden (Langner pers. Mitt.). Natürlich einsedimentierte Algen können sich so bedeutend tiefer im Sediment befinden als die Beprobung der TP stattfand. Das ist eine mögliche Ursache für fehlende TOC-Peaks in den TP. Es ist aber auch ein wesentlicher Unterschied zu den experimentellen Belastungen und erklärt die ver-

schiedene Entwicklung von experimentell und natürlich belasteten Flecken bezüglich Profilform, Schwefelkreislauf und Regeneration.

Eine wichtige Rolle bei der Regeneration der experimentell belasteten Flächen spielte die Ventilation von *Arenicola marina*. Da sich der Entstehungsort der toxischen Remineralisierungsprodukte oberhalb seiner Siedlungstiefe befand, war er in der Lage, die Konzentration der toxischen Verbindungen in seinem Wohngang durch den aufwärts gerichteten Ventilationsstrom niedrig zu halten. Dadurch war es ihm möglich das über seinem Vorderende befindliche OM bzw. die darauf siedelnden Mikroorganismen als Nahrung zu nutzen. Befindet sich jedoch eine Quelle toxischer Remineralisierungsprodukte unterhalb seines Wohnganges, ist mit einer stärkeren Diffusion dieser Verbindungen in das Innere des Ganges zu rechnen. Um die Konzentrationen im Gang niedrig zu halten, wäre eine höhere Pumpleistung, also ein höherer Energieaufwand, notwendig. Die Nutzung von weit unter seiner normalen Siedlungstiefe liegendem OM wäre ebenfalls mit höherem Energieaufwand verbunden. So scheint es plausibel, daß die Nutzung von tief im Sediment liegendem OM, wie im Fall der eingesedimentierten Makroalgenpakete, einen zu hohen Energieaufwand für *A. marina* darstellt und daher die natürlichen schwarzen Flecken nicht so schnell wiederbesiedelt werden wie die experimentell belasteten Flächen. Seine Lebensweise ist auf Nahrung und eventuell erhöhte Konzentrationen von Remineralisierungsprodukten oberhalb seines Wohnganges abgestimmt.

Bei fehlender Besiedlung mit *A. marina* fehlt auch die damit verbundene Porenwasserbewegung, und die Remineralisierungsprodukte haben eine längere Aufenthaltszeit im Sediment. Auch bei langsamerer Remineralisierung können hohe Konzentrationen an Remineralisierungsprodukten erhalten bleiben. Langsam in das Sediment eindringender Sauerstoff kann über die Teiloxidation von Sulfid zu intermediären Schwefelverbindungen den komplexen Schwefelkreislauf in Gang setzen, dessen Resultat die gefundenen Sulfidverluste und hohen Schwefelisotopenfraktionierungen sind.

4.6.2 Belastungsgrenzen

Für den Abbau von OM im untersuchten Sediment bietet sich der Vorschlag verschiedener Belastungsstufen an, abhängig von der Menge leicht abbaubaren Materials. Für die Überschreitung der jeweiligen Grenzbelastung zur nächsten Stufe gibt es Indikatoren. Die Belastungsstufen für zunehmende Belastung mit leicht abbaubarem OM sind mit den Indikatoren nachfolgend aufgeführt.

<u>Belastungsstufe</u>	<u>Indikator</u>
1. Ausreichende Kapazität oxischer und suboxischer Abbauewege	
2. Verstärkte Sulfidproduktion, Reduktion der Eisenverbindungen	2. Anstieg der Phosphatkonzentration im PW
3. Ungepufferte Sulfidproduktion	3. Anstieg der Sulfidkonzentration im PW
4. Sulfid- und Ammoniumproduktion übersteigen die Entgiftungsmöglichkeiten der Benthosorganismen	4. zoobenthosfreies Sediment, verringerte PW-Bewegung/Stoffaustausch, Bildung eines Sulfatdefizits im PW
5. Sulfatlimitierte Sulfatreduktion, ausreichend Substrat für Methanproduktion	5. Gasildung
6. Substrathemmung bei hohen DOC-Konzentrationen	6. Akkumulation von DOC im PW

4.6.3 Ökologische Betrachtungen

Eine Besonderheit des Systems Sandwattsediment bedingt die große Kapazität zur Remineralisierung von OM: Der Eintrag von OM erfolgt weniger klassisch durch Sedimentation, sondern größtenteils durch mechanischen Eintrag in das Sediment. Unabhängig davon, ob dies durch rein physikalische Prozesse oder Bioturbation erfolgt, ist mit dem Eintrag von OM auch immer ein Eintrag von Sauerstoff verbunden. Diese Einträge sind weder räumlich noch zeitlich konstant. Im Mittel wird jedoch bei beiden Einträgen dieselbe Sedimentschicht betroffen, da beide Einträge von denselben Prozessen gesteuert werden. Dadurch unterscheidet sich das System Sandwattsediment von Sedimenten, bei denen der Eintrag von OM durch Sedimentation auf die Oberfläche erfolgt und der Eintrag von Sauerstoff diffusiv vonstatten geht. In letzteren Sedimenten ist die Eindringtiefe des Sauerstoffs in das Sediment vom Verbrauch im Sediment abhängig. Je höher der Verbrauch desto geringer die Eindringtiefe. Dagegen ist im Wattenmeer die Eindringtiefe des Sauerstoffs in sandigem Sediment weitgehend unabhängig vom Verbrauch, es kommt zu zeitlich wechselnden Redoxverhältnissen. Der Abbau von OM läuft bei oszillierenden Redoxbedingungen gegenüber rein anoxischem Abbau vollständig und manchmal schneller ab (Aller 1994).

Das System Sandwattsediment mit allen beteiligten Organismen ist in der Lage, den aktuellen Eintrag an OM zu remineralisieren. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß das System unter den vorherrschenden Klimabedingungen auch in der Lage wäre noch größere Mengen an OM zu remineralisieren, ohne seine Grundstruktur und den Organismenbestand wesentlich zu verändern. Ein größeres Nahrungsangebot würde zu einer Zunahme der Makrobenthosbiomasse führen (Pearson & Rosenberg 1978, Heip 1995). Das System würde aber immer abhängiger von einem intakten Gleichgewicht aus Ventilationstätigkeit und OM-Zufuhr. Es würde damit auch empfindlicher für kleinere Störungen wie z.B. ungünstige Klimabedingungen oder eine Kombination für die Makrofauna ungünstiger Lebensbedingungen.

Durch die Remineralisierung des sedimentierten OM werden im OM gebundene Nährstoffe wieder frei. Der ständige PW-Austausch befördert sie wieder in das Oberflächenwasser, wo sie für Primärproduzenten zur Verfügung stehen. Es findet also ein ständiges Recycling von Nährstoffen statt. Aus der vorliegenden Arbeit ergibt sich kein Anhaltspunkt, daß Sandwattsediment als wichtige Nährstoffsенke wirkt. Eingebrachte Nährstoffe können so lange im System bleiben und zur Eutrophierung beitragen. Die Verringerung des Anteils feiner Sedimente als eine Folge von Landgewinnung und Eindeichung (Flemming & Nyandwi 1994) erhöht den Anteil der Nährstoffe, der im System verfügbar bleibt, da weniger Feinsediment als Nährstoffsенke vorhanden ist.

Bei der Remineralisierung freigesetzte Nährstoffe gelangen mit dem Atemwasserstrom von *Arenicola marina*, durch Drainageprozesse im Randbereich von Prielen und durch strömungsinduzierten PW-Austausch in das Oberflächenwasser. Für die Zentren der Platen ist anhand der Daten dieser Arbeit eine Quantifizierung der mit dem Atemwasserstrom in das Oberflächenwasser transportierten Nährstoffe Ammonium und Phosphat möglich. Die PW-Bewegung von 40 l/m²/d transportiert 4 mmol NH₄⁺/m²/d und 200 µmol PO₄²⁻/m²/d in das Oberflächenwasser (bei einer mittleren NH₄⁺-Konzentration von 100 µmol/l und einer mittleren PO₄²⁻-Konzentration von 5 µmol/l). Nach Redfield (1963, C:P = 106:1) ist damit eine Primärproduktion von 93 g C/m²/a durch Phytoplanktonbiomasse möglich. Aus der Ammoniummenge ergibt sich (nach C:N = 6,6:1) eine Primärproduktion von 116 g C/m²/a. Dies liegt tatsächlich im Bereich der autochthonen Primärproduktion auf Wattflächen (Cadee 1980, Asmus & Asmus 1990). Das Verhältnis N:P von 20:1 liegt innerhalb der Spanne in der weder N- noch P-Limitierung bei Mikrophytobenthos auftreten (Hillebrandt & Sommer 1999). Die ständige kontinuierliche Versorgung mit Nährstoffen durch den Atemwasserstrom von *Arenicola marina* sollte ein optimales Wachstum des Mikrophytobenthos ermöglichen, welches wiederum als Nahrungsgrundlage für *A. marina* zur Verfügung steht. Damit wäre dieses Teilsystem bezüglich der Nährstoffversorgung von der Umgebung unabhängig.

Die autochthone Primärproduktion durch Mikrophytobenthos beträgt jedoch nur einen Teil des Kohlenstoffbudgets für Wattflächen. Benthische Primärproduktion durch Makroalgen, sowie Importe aus pelagischer Produktion sind ebenfalls zu berücksichtigen. Postma (1988) berechnet einen Eintrag von $615 \text{ g C /m}^2/\text{a}$, Brasse et al. (1999) einen DIC-Export von $333 \text{ g C /m}^2/\text{a}$. Diese Angaben beziehen sich nicht speziell auf von *A. marina* besiedeltes Sandwatt sondern auf größere Wattengebiete. Die genaue Verteilung des Budgets auf Sand- Misch- und Schlickwatt, auf Platenflächen oder drainierte Prielränder ist nicht bekannt. Die oben für das Teilsystem *A. marina*/Mikrophytobenthos quantifizierte C-Menge stellt einen erheblichen Teil des Gesamtbudgets dar, das rechnerisch ohne benthisch-pelagische Kopplung auskommt. Praktisch ist die Primärproduktion an günstige Lichtverhältnisse gebunden, im Winter und nachts wird daher ein Export von Nährstoffen aus dem Sediment in das Oberflächenwasser stattfinden. Das Teilsystem ist also nicht völlig unabhängig vom Gesamtsystem. Die Größe der durch *A. marina* besiedelten Platenflächen machen eine genauere Aufklärung der PW-Austauschmechanismen und die Quantifizierung der in das Oberflächenwasser transportierten Remineralisierungsprodukte für ein Verständnis des Gesamtsystems wünschenswert.

Anhang

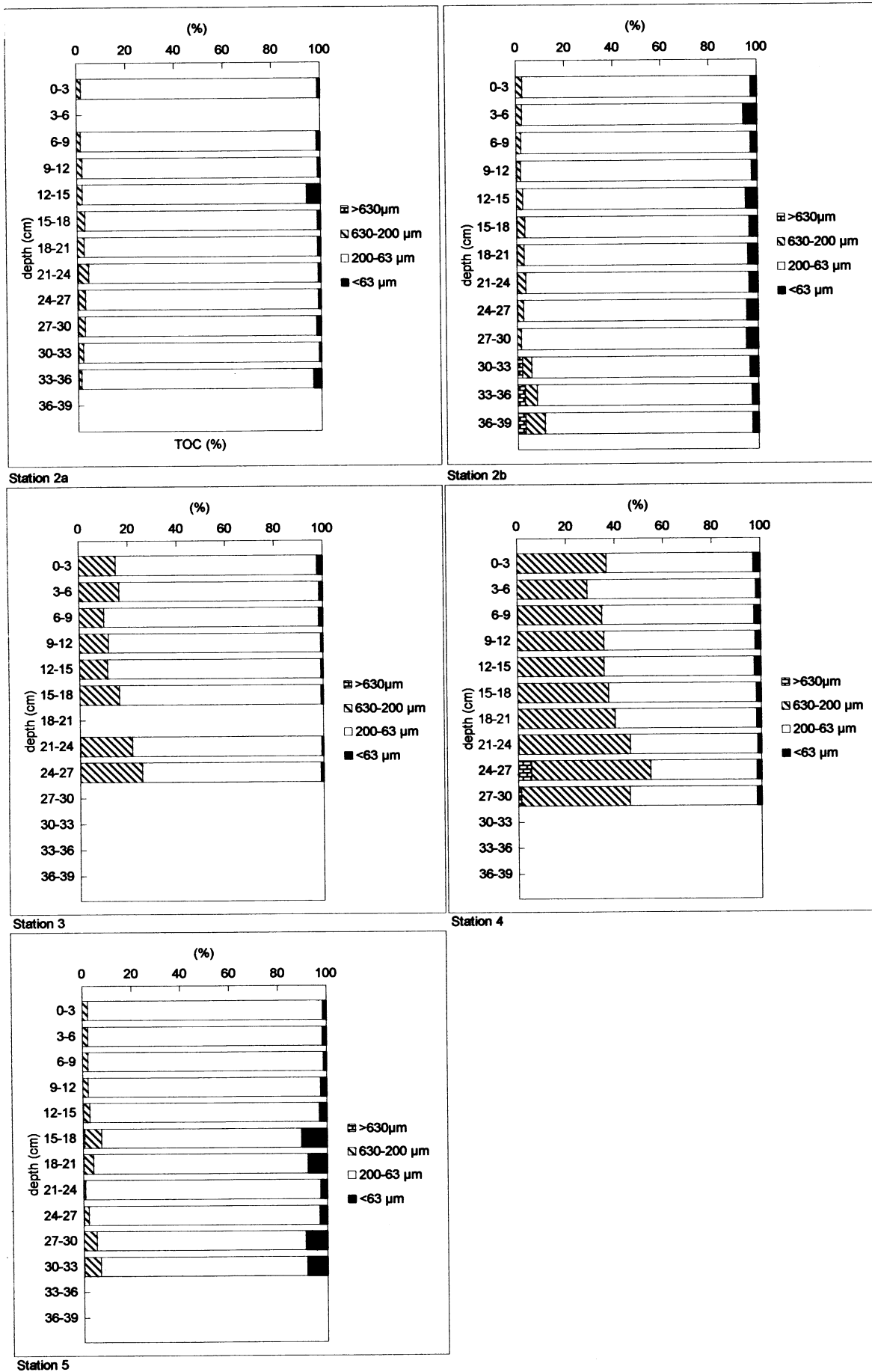


Abb. A 1: Korngrößenverteilung in Sedimentkernen von Station 2a, 2b, 3, 4 und Standort 5.

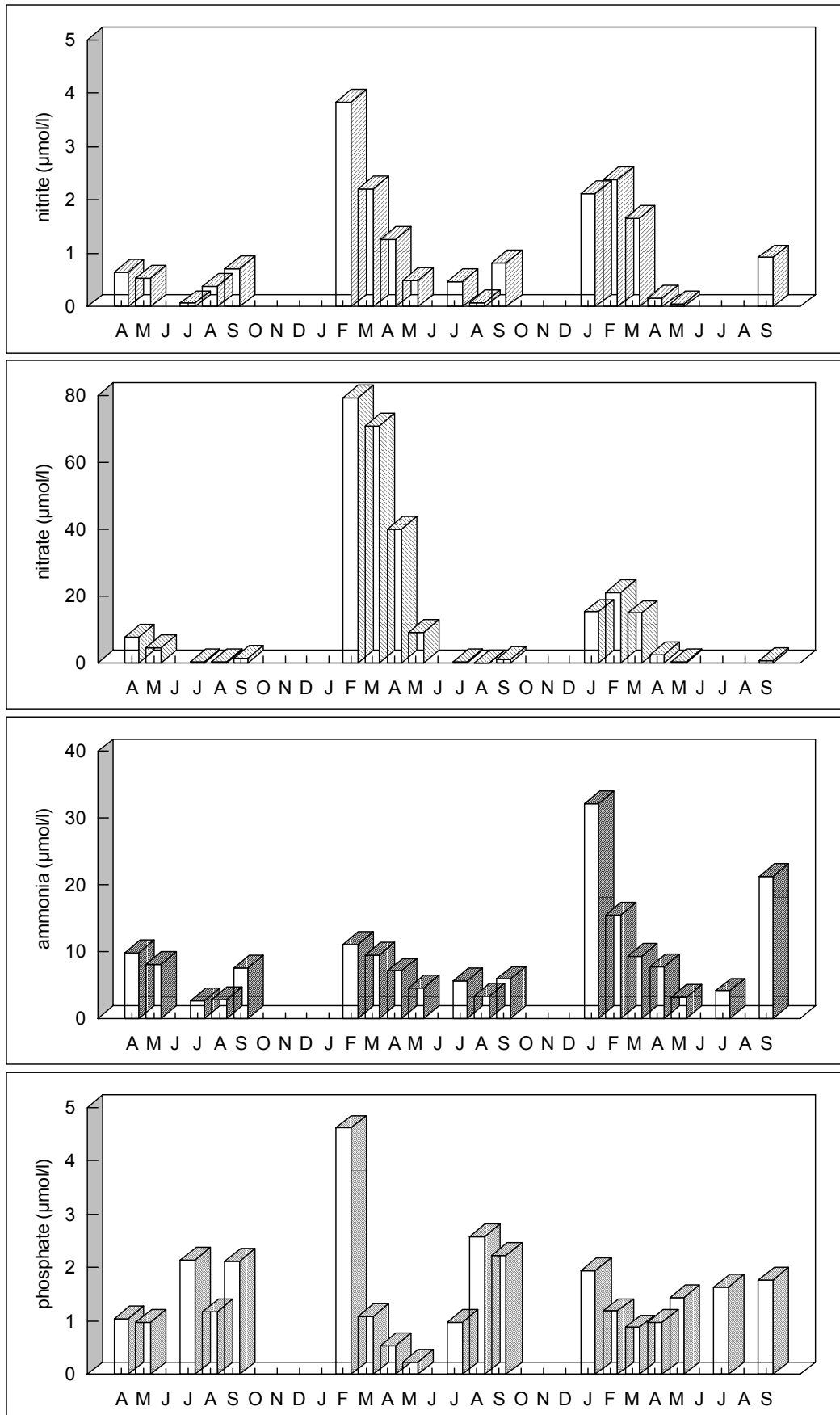


Abb. A 2: Konzentrationen von Nitrit, Nitrat, Ammonium und Phosphat im Pfützenwasser von Referenzflächen bei Probenahmen von April 1994 bis September 1996.

Anhang

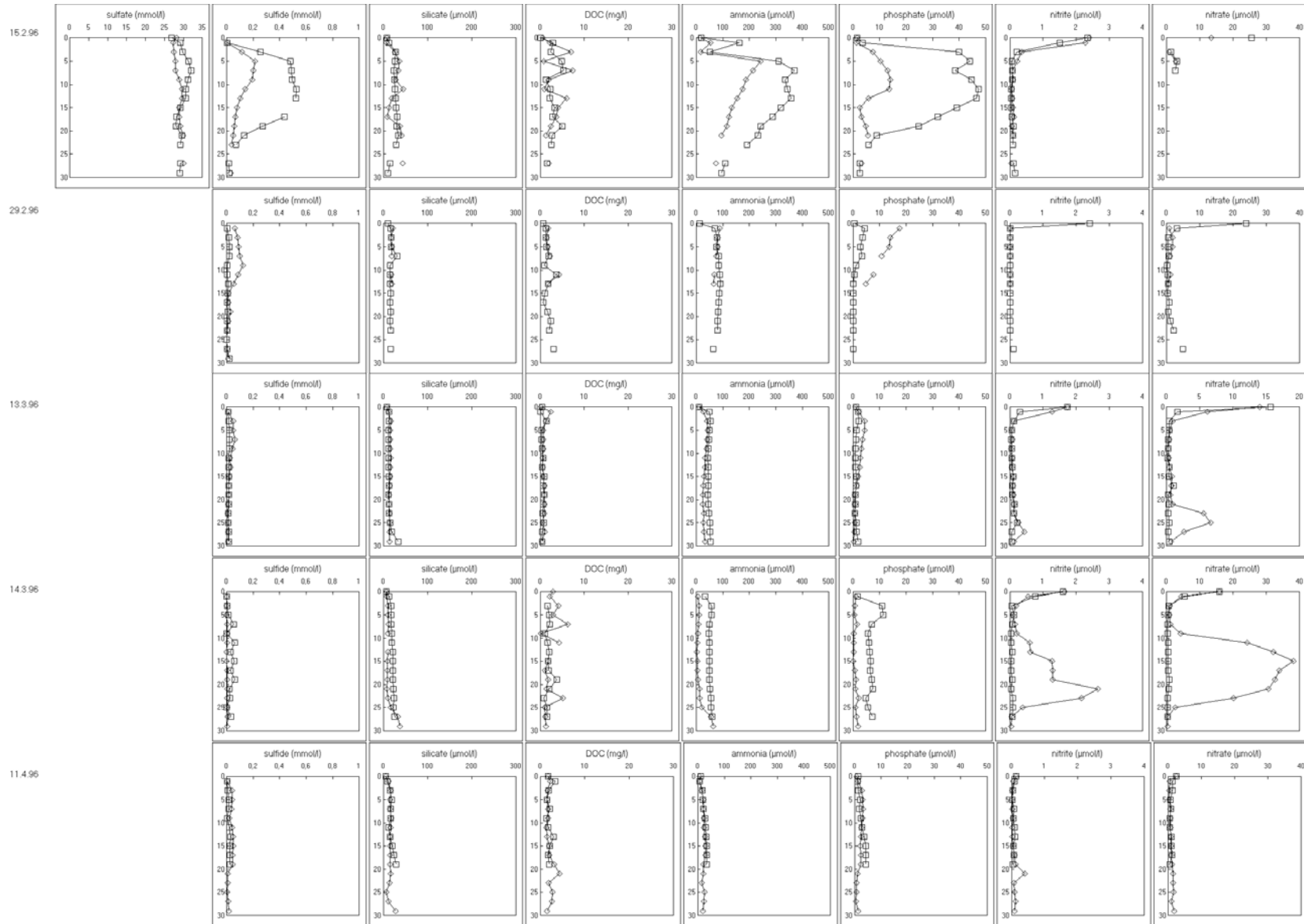


Abb. A 3: Porenwasserkonzentrationstiefenprofile (cm) auf Referenzflächen am RP63.

Anhang

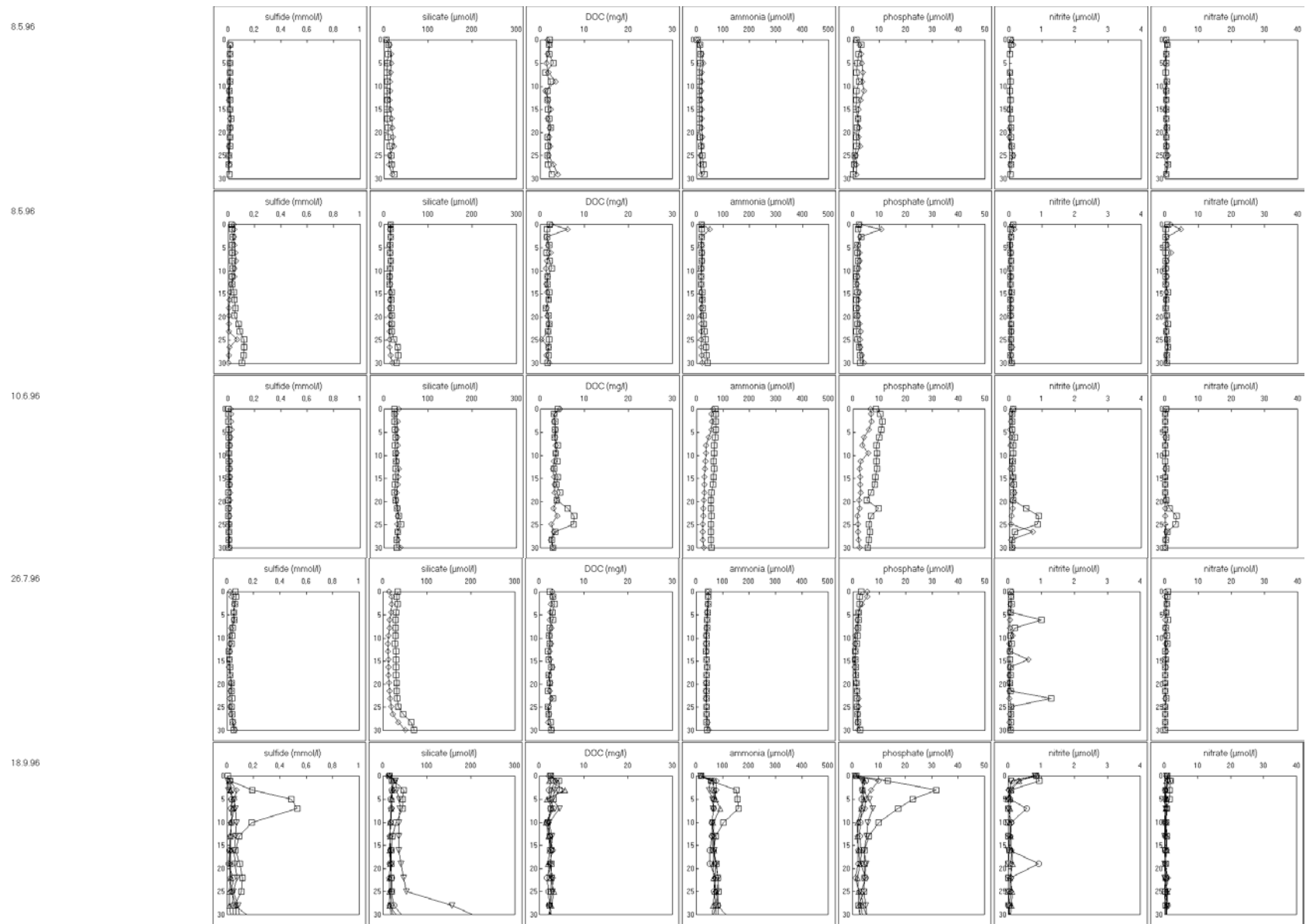


Abb. A 4: Porenwasserkonzentrationstiefenprofile (cm) auf Referenzflächen am RP63.

Anhang

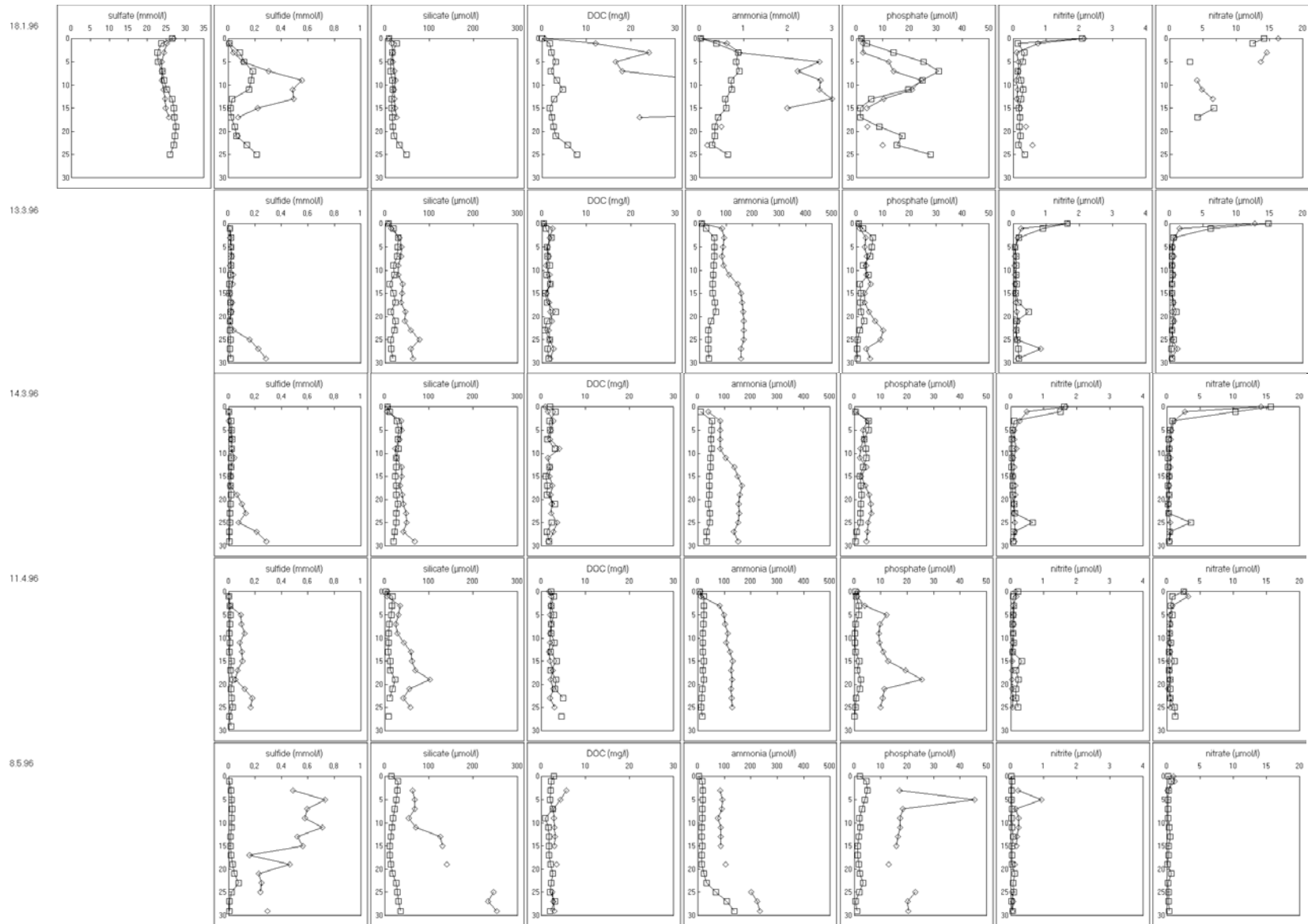


Abb. A 5: Porenwasserkonzentrationstiefenprofile (cm) auf Referenzflächen am RP47.

Anhang

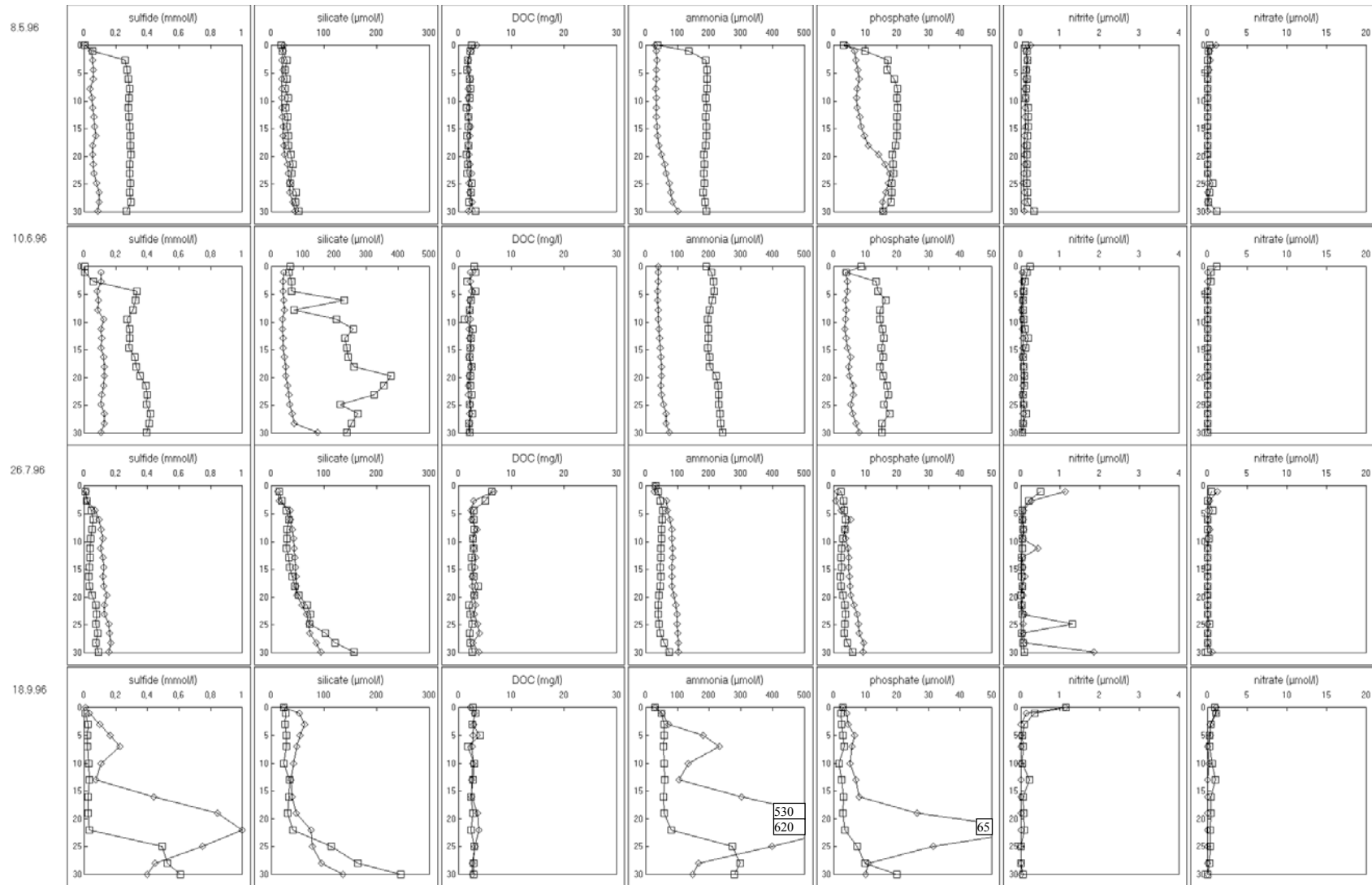


Abb. A 6: Porenwasserkonzentrationstiefenprofile (cm) auf Referenzflächen am RP47.

Anhang

Tab. A1:

Kothaufen von *Arenicola marina* und andere Beobachtungen bei der Probenahme auf schwarzen Flächen

	06.06.1996	21.06.1996	11.07.1996	19./20.09.1996
Standort 1	Standort 1a: Keine Zählung Sedimentoberfläche schwarz/braun/weiß, verschiedene Polychaeten an der Oberfläche, z.T. noch halb im Sediment	Standort 1c: <i>A. marina</i> 2/m ² . Sedimentoberfläche schwarz mit oxisch braunen Kothaufen von <i>A.</i> <i>marina</i> .	Standort 1b: <i>A. marina</i> 27/m ² . Sedimentoberfläche mit Diatomeen, wenige Stellen mit Schwefelpurpurbakterien. Kein <i>Enteromorpha</i> - Vorkommen.	<i>A. marina</i> 12/m ² Sedimentoberfläche oxisch braun, durch starken Wind wurden Kotschnüre schnell zerstört
Standort 2a			<i>A. marina</i> 21/m ² davon 7 Juvenile. Sedimentoberfläche rosa von Schwefelpurpurbakterien, dazwischen weiße Schwefelflecken. Kein <i>Enteromorpha</i> - Vorkommen.	<i>A. marina</i> 6/m ² Sedimentoberfläche oxisch braun, starker Wind s.o.
Standort 2b			<i>A. marina</i> 0,5/m ² . Sedimentoberfläche teils schwarz, teils mit millimeterdicker oxidierter Schicht, weiße Schwefelflecken. Kein <i>Enteromorpha</i> - Vorkommen.	<i>A. marina</i> 0/m ² , <i>Lanice conchilega</i> 6/m ² , dichte Besiedlung mit <i>Pygospio elegans</i> . "Redoxhorizont" bei 1 cm
Standort 3			<i>A. marina</i> 94/m ² auch juvenile Exemplare. Vorkommen von <i>Heteromastus filiformis</i> . Kein <i>Enteromorpha</i> - Vorkommen.	<i>A. marina</i> 32/m ² , keine Adulten beim Aufgraben mehr oxische vertikale Gänge tiefer ins Sediment als an Standort 4. "Redoxhorizont" bei 1,5 cm
Standort 4			<i>A. marina</i> 105/m ² auch juvenile Exemplare. Vorkommen von <i>H.</i> <i>filiformis</i> (ca.140/m ²). <i>Enteromorpha</i> - Vorkommen.	<i>A. marina</i> 40-120/m ² , keine Adulten, Zählung auf erhabenen Flächen, da bei Wasserbedeckung die Kotschnüre durch starken Wind sofort zerstört wurden

Anhang

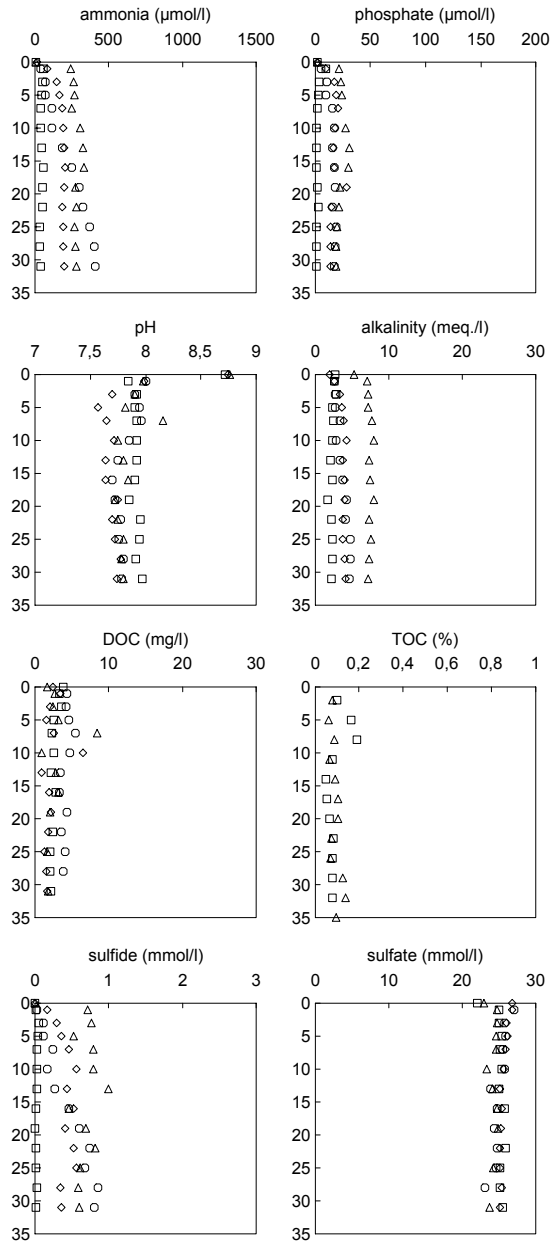


Abb. A 7a: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 11.7.1996, Standort 2a

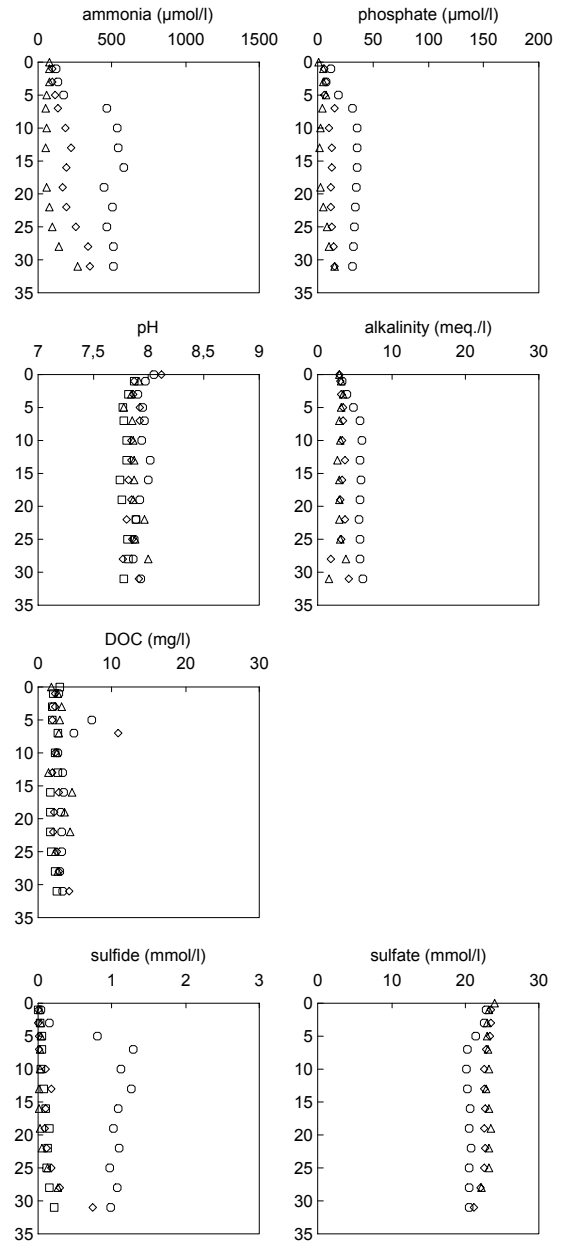


Abb. A 7b: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 19.9.1996, Standort 2a

Anhang

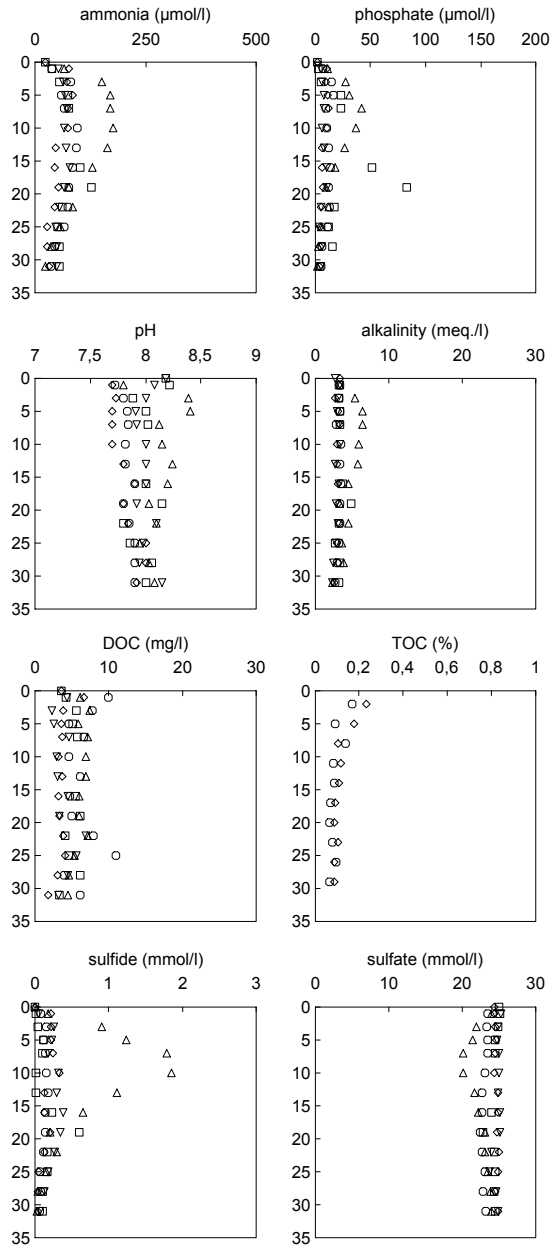


Abb. A 8a: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 11.7.1996, Standort 3

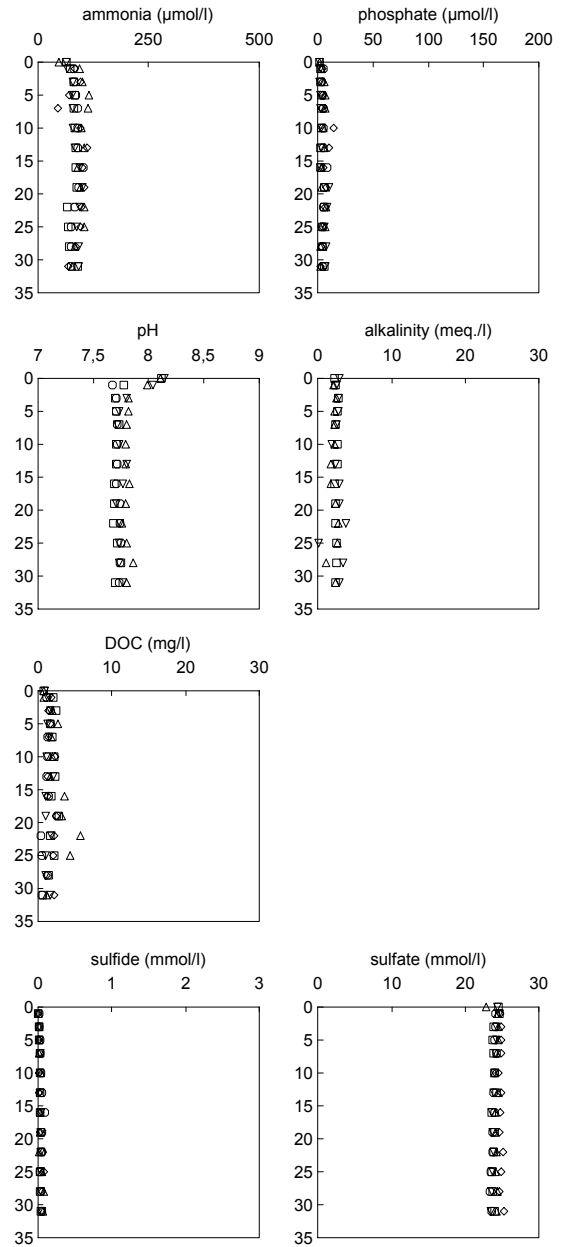


Abb. A 8b: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 19.9.1996, Standort 3

Anhang

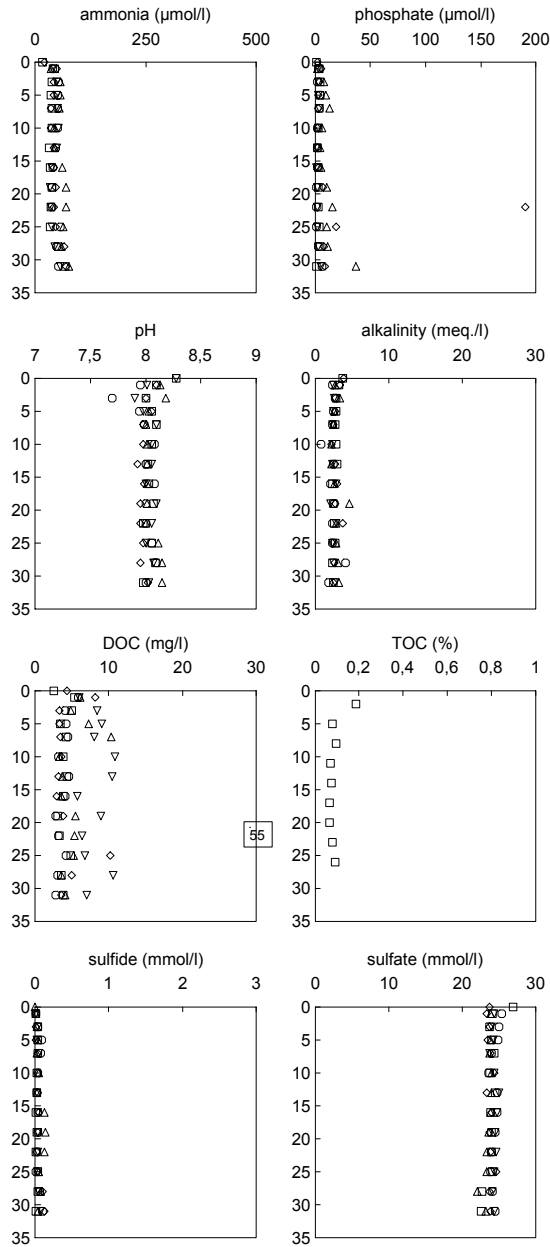


Abb. A 9a: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 11.7.1996, Standort 4

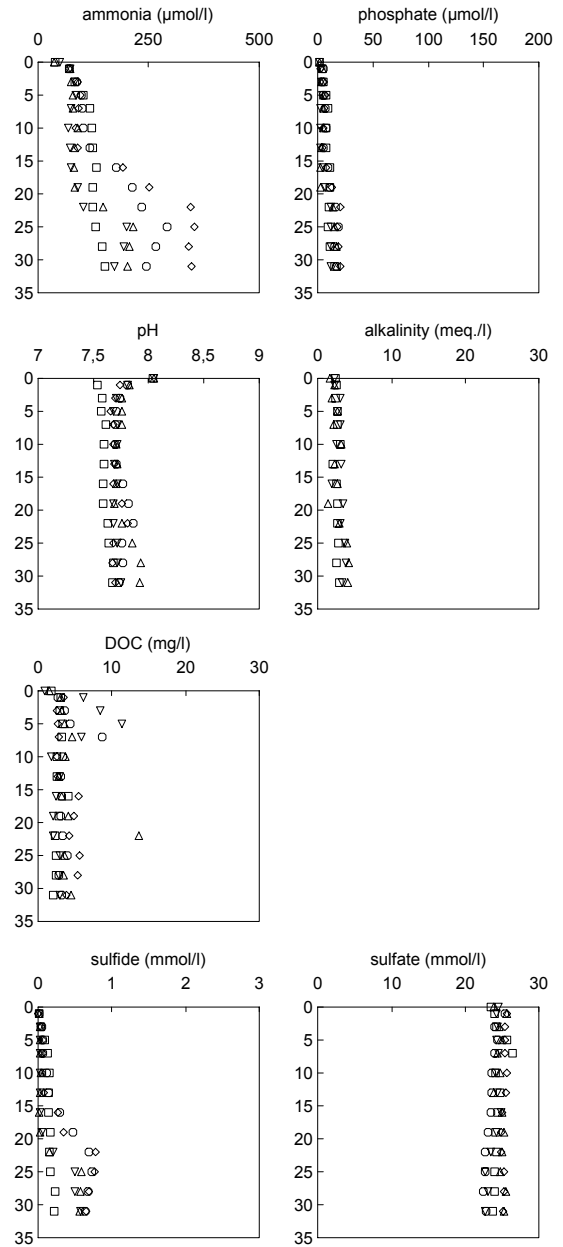


Abb. A 9b: Konzentrationstiefenprofile (cm) von Porenwasserinhaltsstoffen in Sediment schwarzer Flächen am 19.9.1996, Standort 4

Anhang

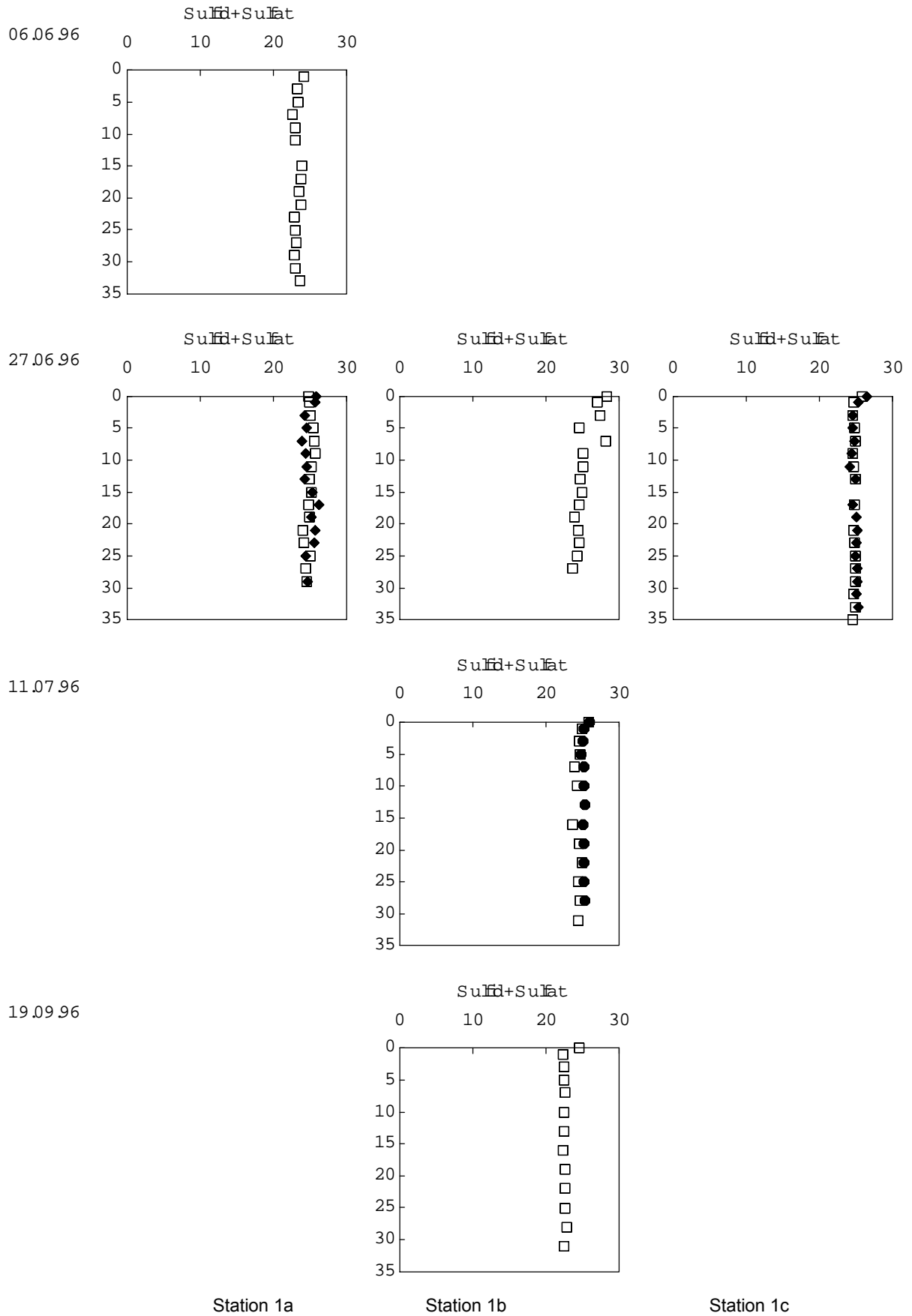


Abb. A 10: Berechnete Werte von Sulfid + Sulfat im Tiefenprofil (cm) am 6.6.1996, 27.6.1996, 11.7.1996 und 19.9.1996 am Standort 1.

Anhang

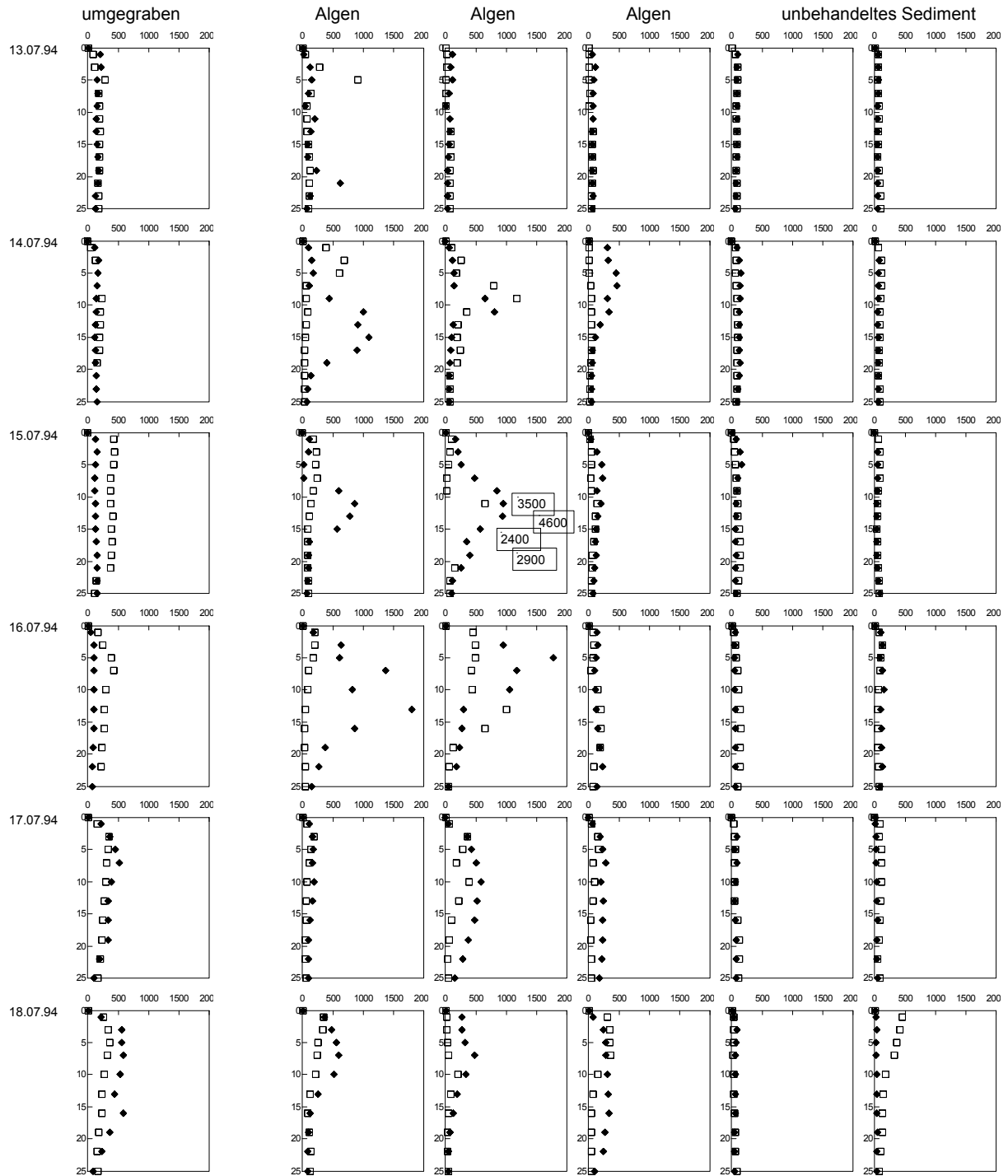


Abb. A 11: Konzentrationstiefenprofile ($\mu\text{mol/l}$, cm) von Ammonium im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen am 1., 2., 3., 4., 5. und am 6. Tag nach Anlegen der Flächen.

Anhang

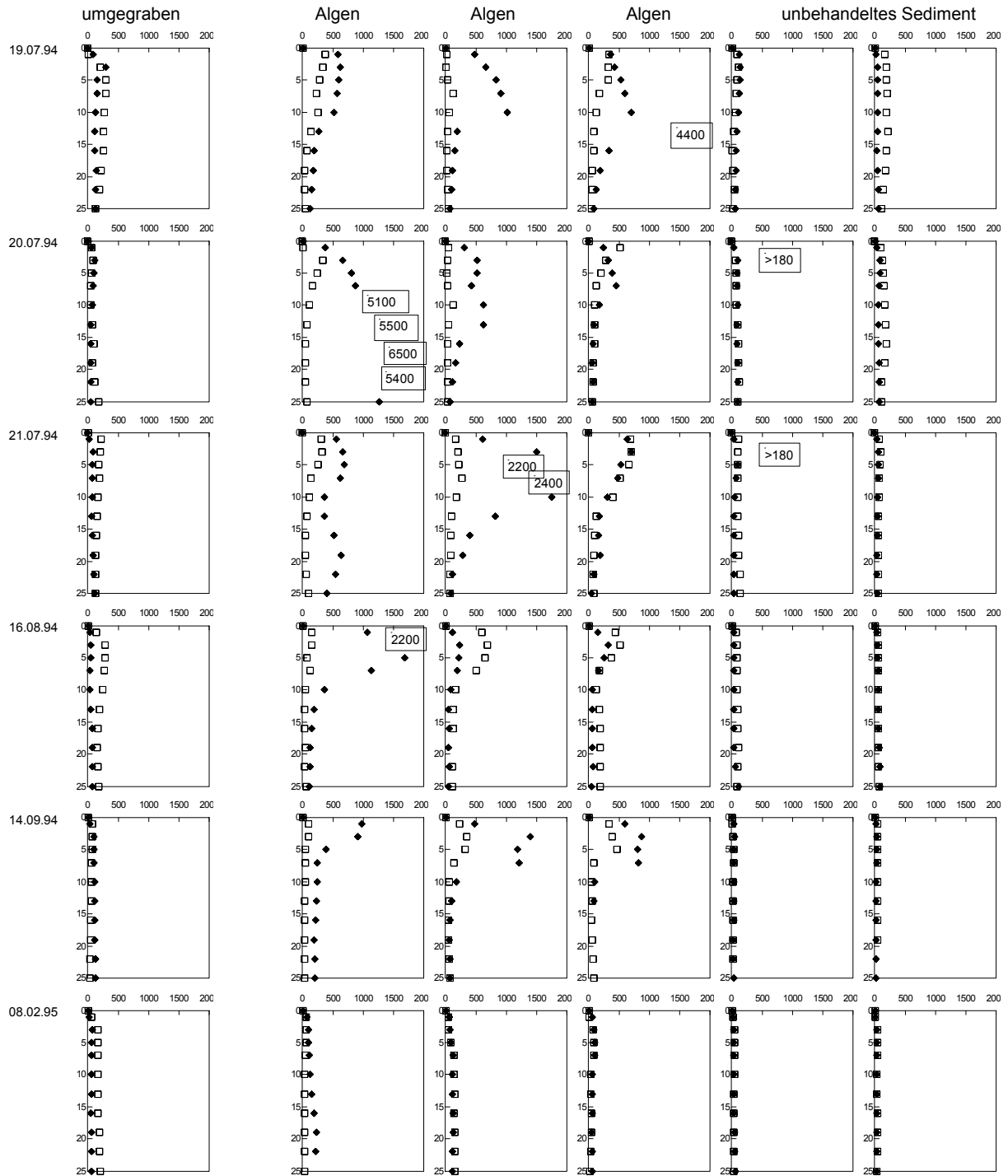


Abb. A 12: Konzentrationstiefenprofile ($\mu\text{mol/l}$, cm) von Ammonium im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen am 7., 8., 9. Tag, 1, 2 und 7 Monate nach Anlegen der Flächen.

Anhang

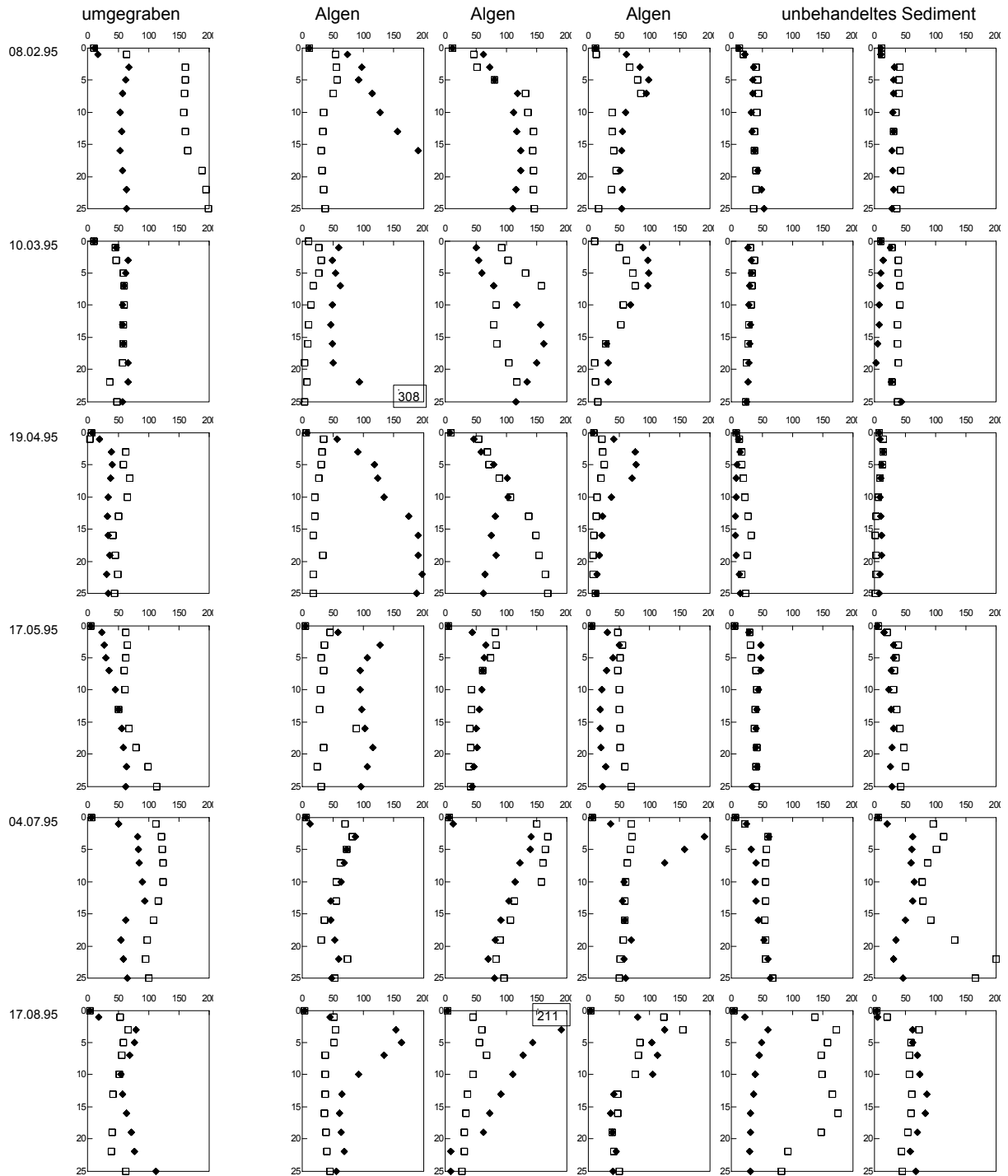


Abb. A 13: Konzentrationstiefenprofile ($\mu\text{mol/l}$, cm) von Ammonium im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen 7, 8, 9, 10, 12 und 13 Monate nach Anlegen der Flächen.

Anhang

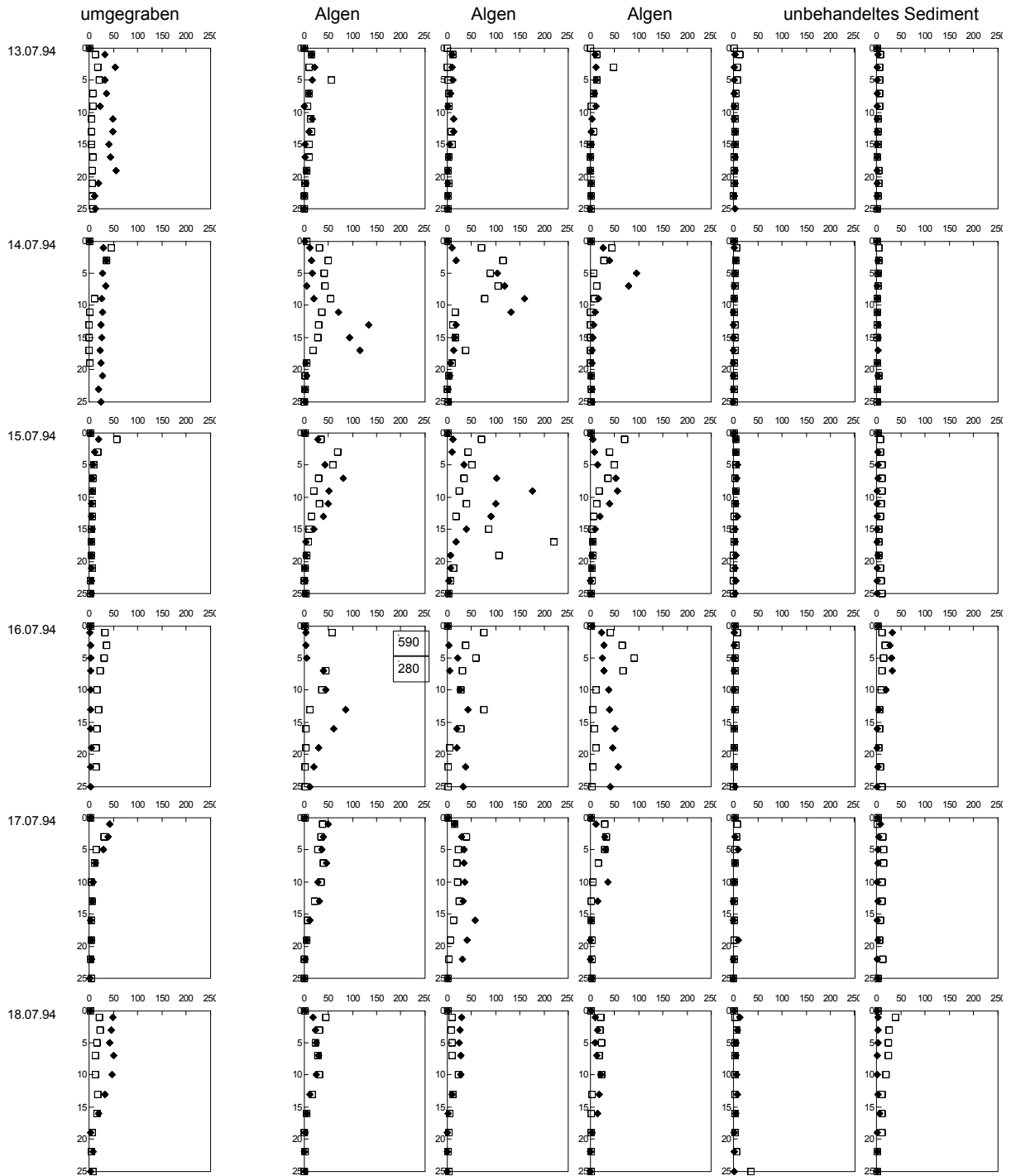


Abb. A 14: Konzentrationstiefenprofile ($\mu\text{mol/l}$, cm) von Phosphat im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen am 1., 2., 3., 4., 5. und am 6. Tag nach Anlegen der Flächen.

Anhang

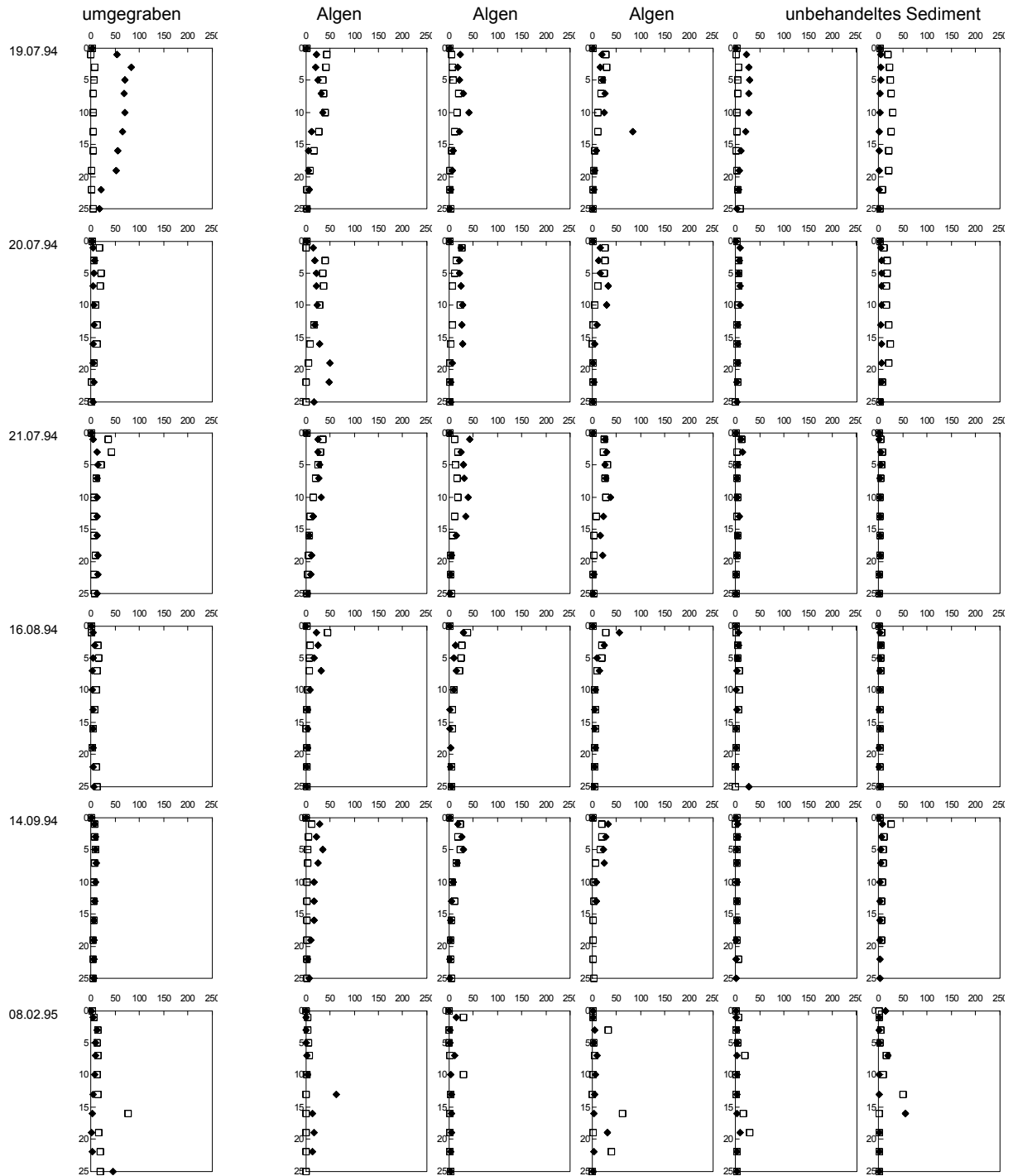


Abb. A 15: Konzentrationstiefenprofile ($\mu\text{mol/l}$, cm) von Phosphat im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen am 7., 8., 9. Tag, 1, 2 und 7 Monate nach Anlegen der Flächen.

Anhang

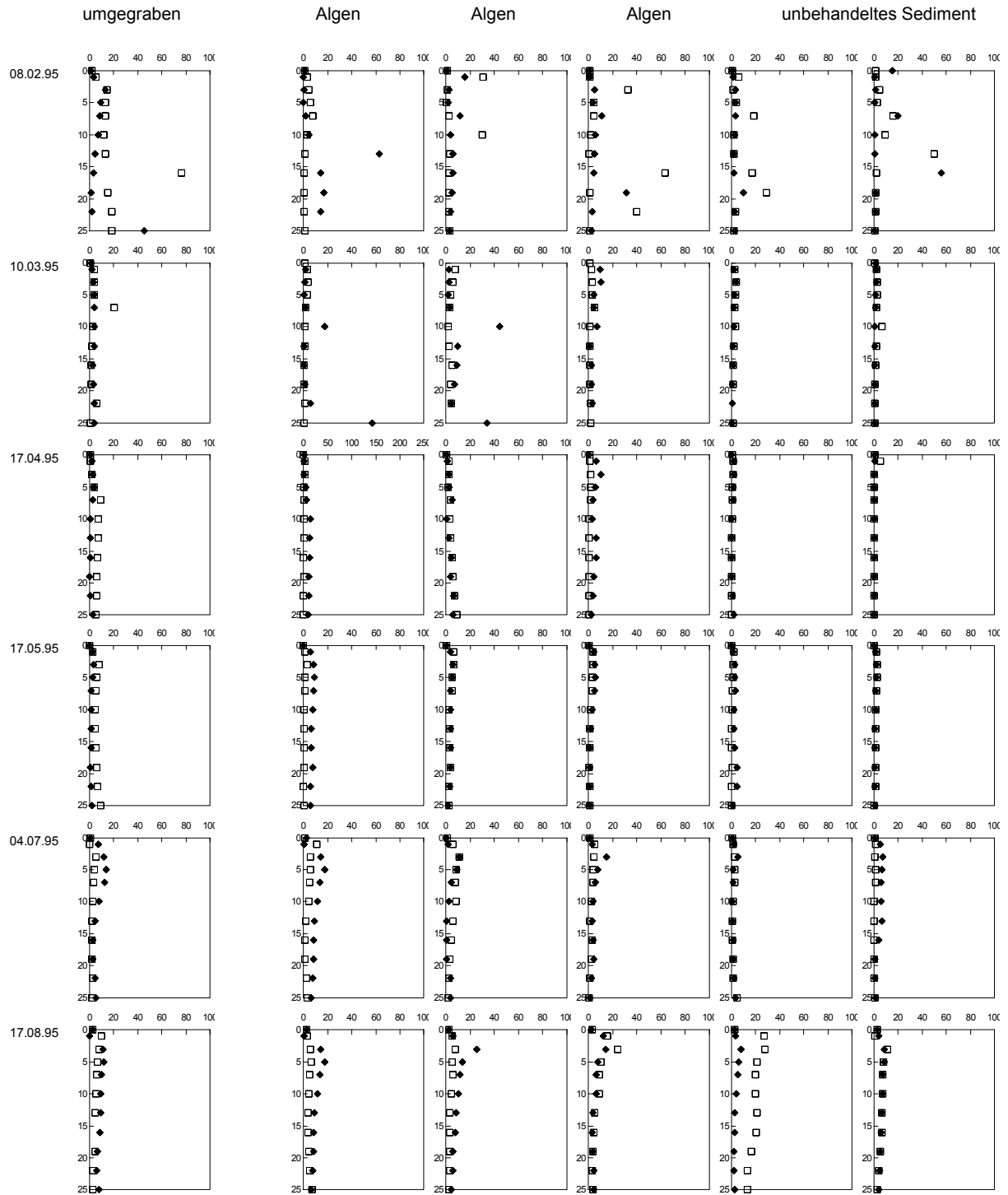


Abb. A 16: Konzentrationstiefenprofile ($\mu\text{mol/l}$, cm) von Phosphat im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen 7, 8, 9, 10, 12 und 13 Monate nach Anlegen der Flächen.

Anhang

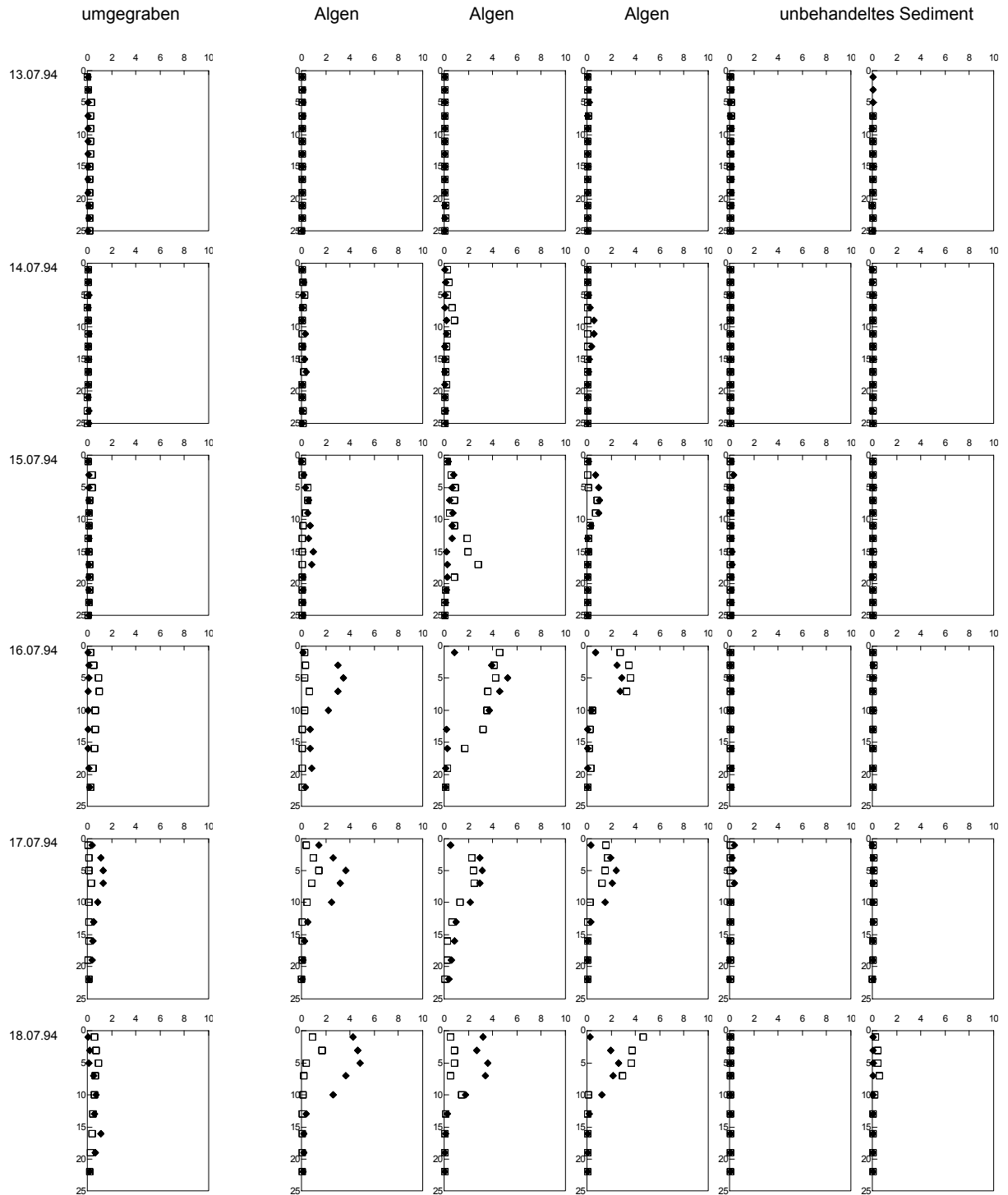


Abb. A 17: Konzentrationstiefenprofile (mmol/l, cm) von Sulfid im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen am 1., 2., 3., 4., 5. und am 6. Tag nach Anlegen der Flächen.

Anhang

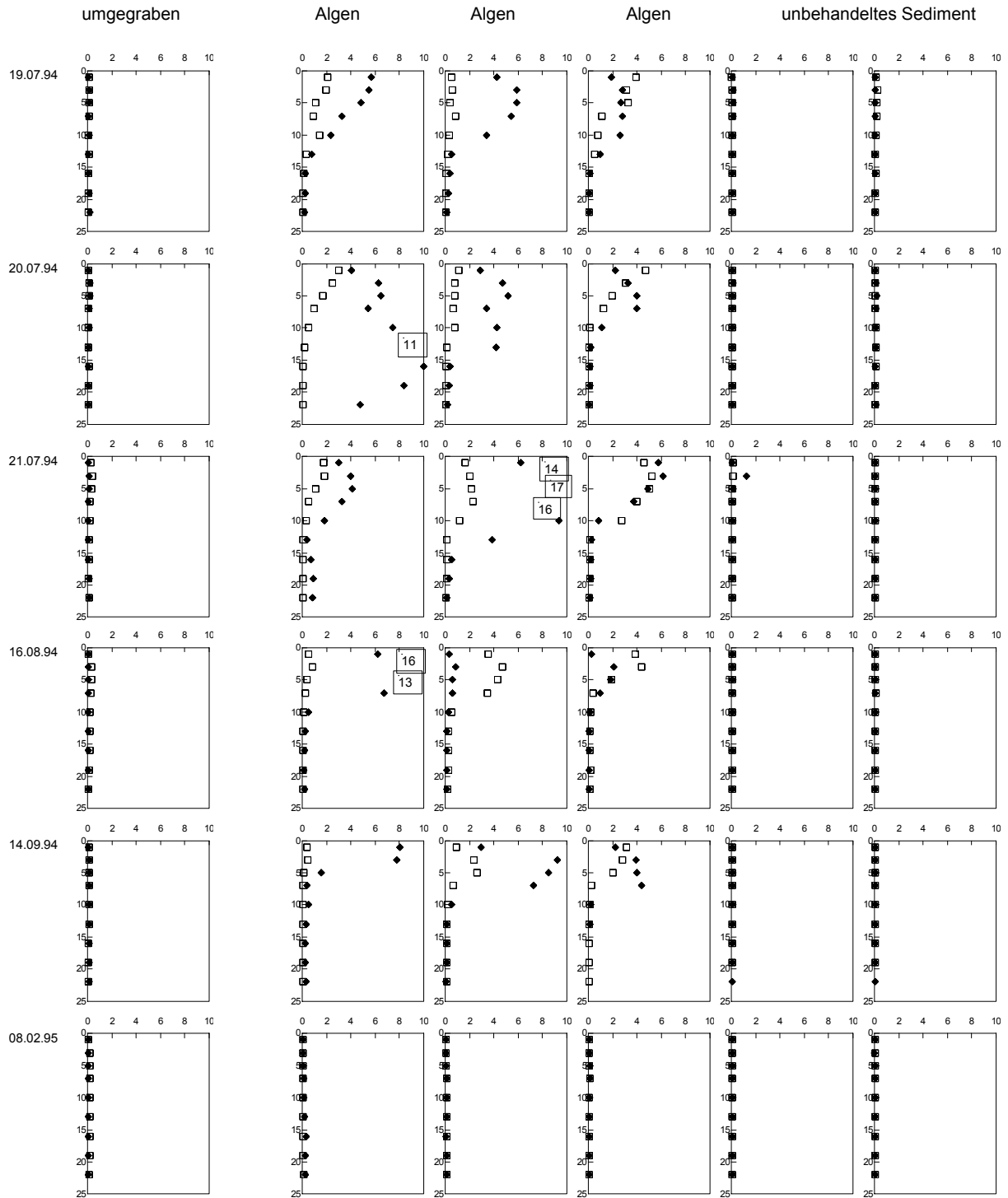


Abb. A 18: Konzentrationstiefenprofile (mmol/l, cm) von Sulfid im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen am 7., 8., 9. Tag, 1, 2 und 7 Monate nach Anlegen der Flächen.

Anhang

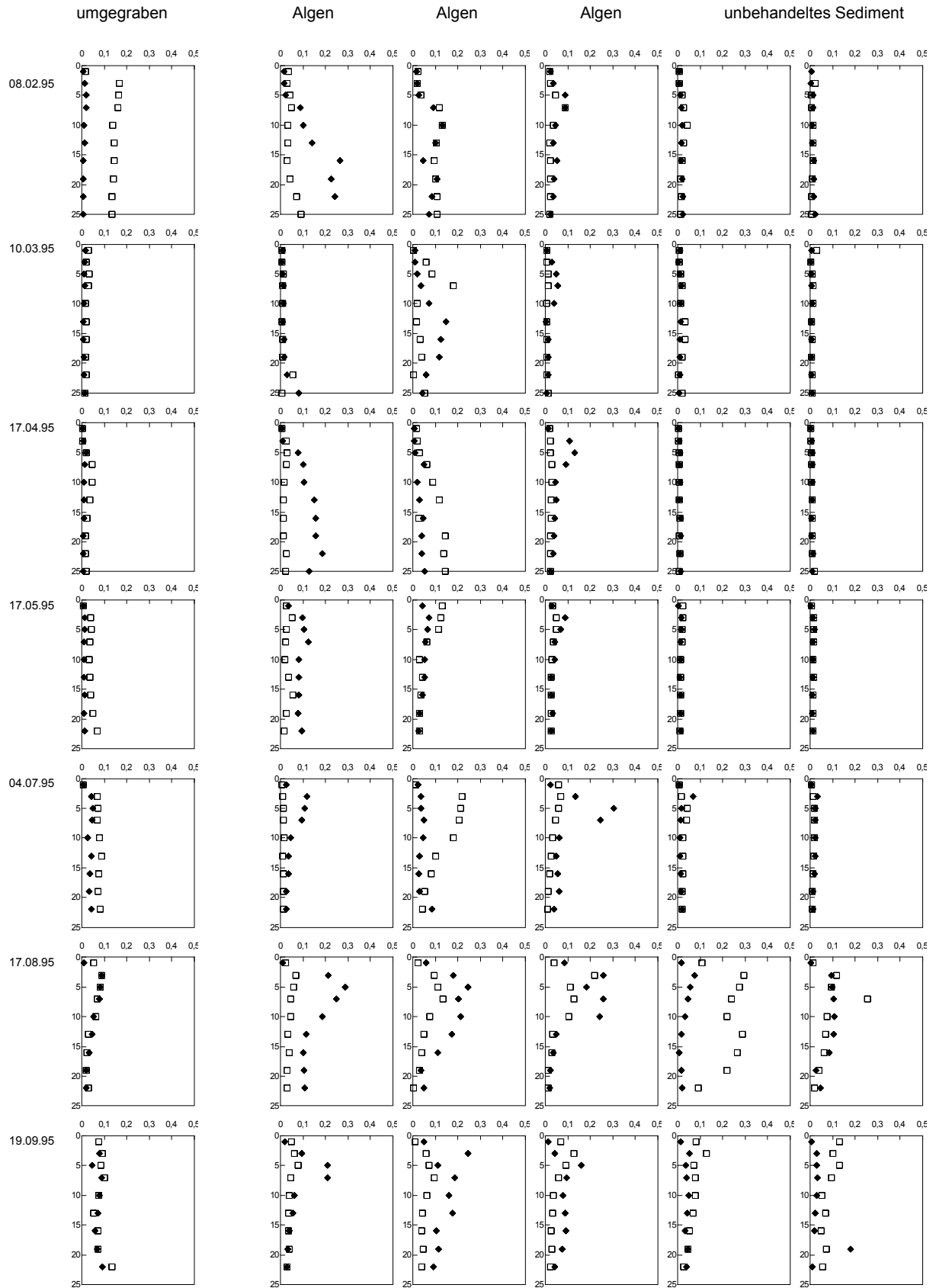


Abb. A 19: Konzentrationstiefenprofile (mmol/l, cm) von Sulfid im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen 7, 8, 9, 10, 12 und 13 Monate nach Anlegen der Flächen.

Anhang

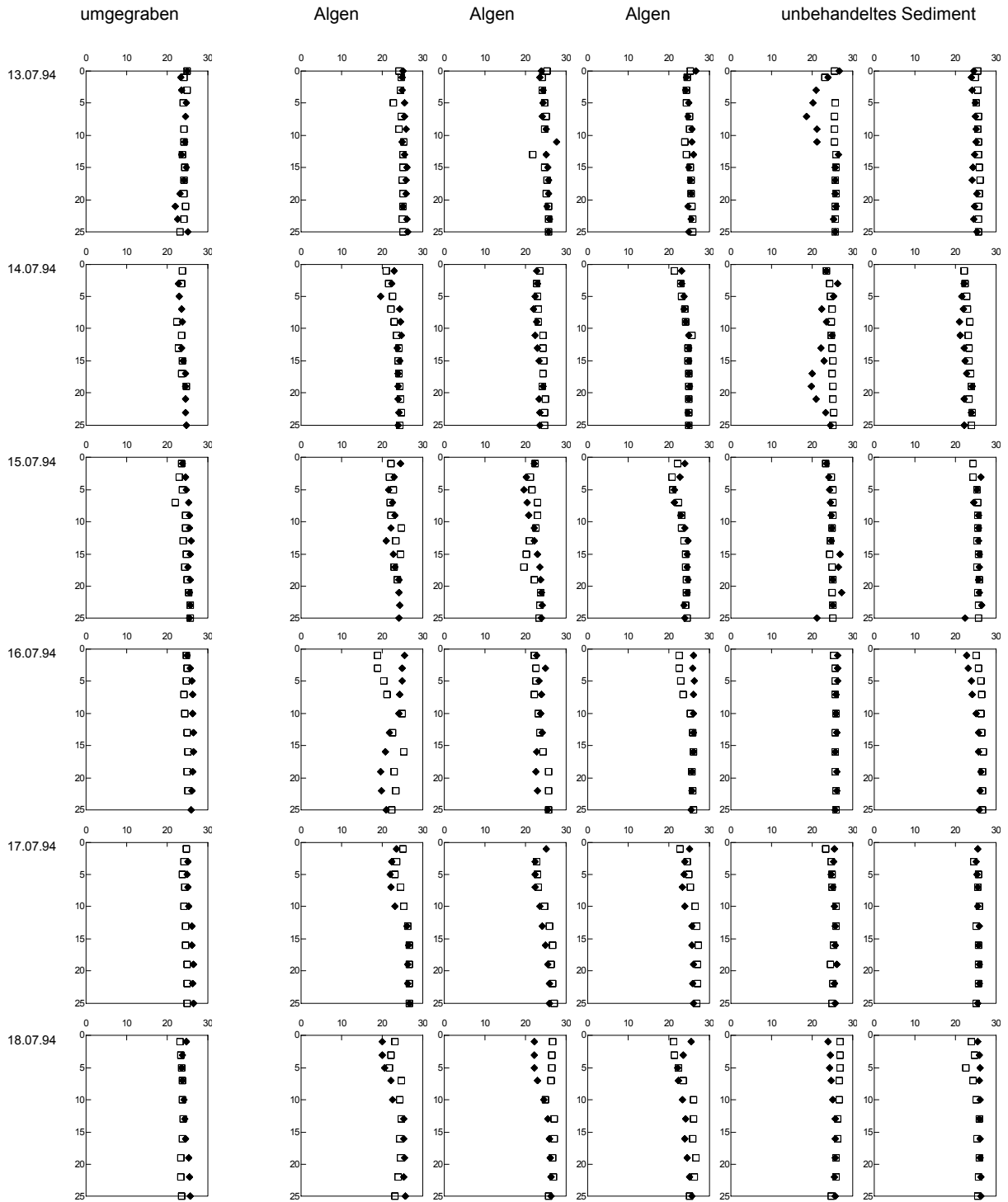


Abb. A 20: Konzentrationstiefenprofile (mmol/l, cm) von Sulfat im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen am 1., 2., 3., 4., 5. und am 6. Tag nach Anlegen der Flächen.

Anhang

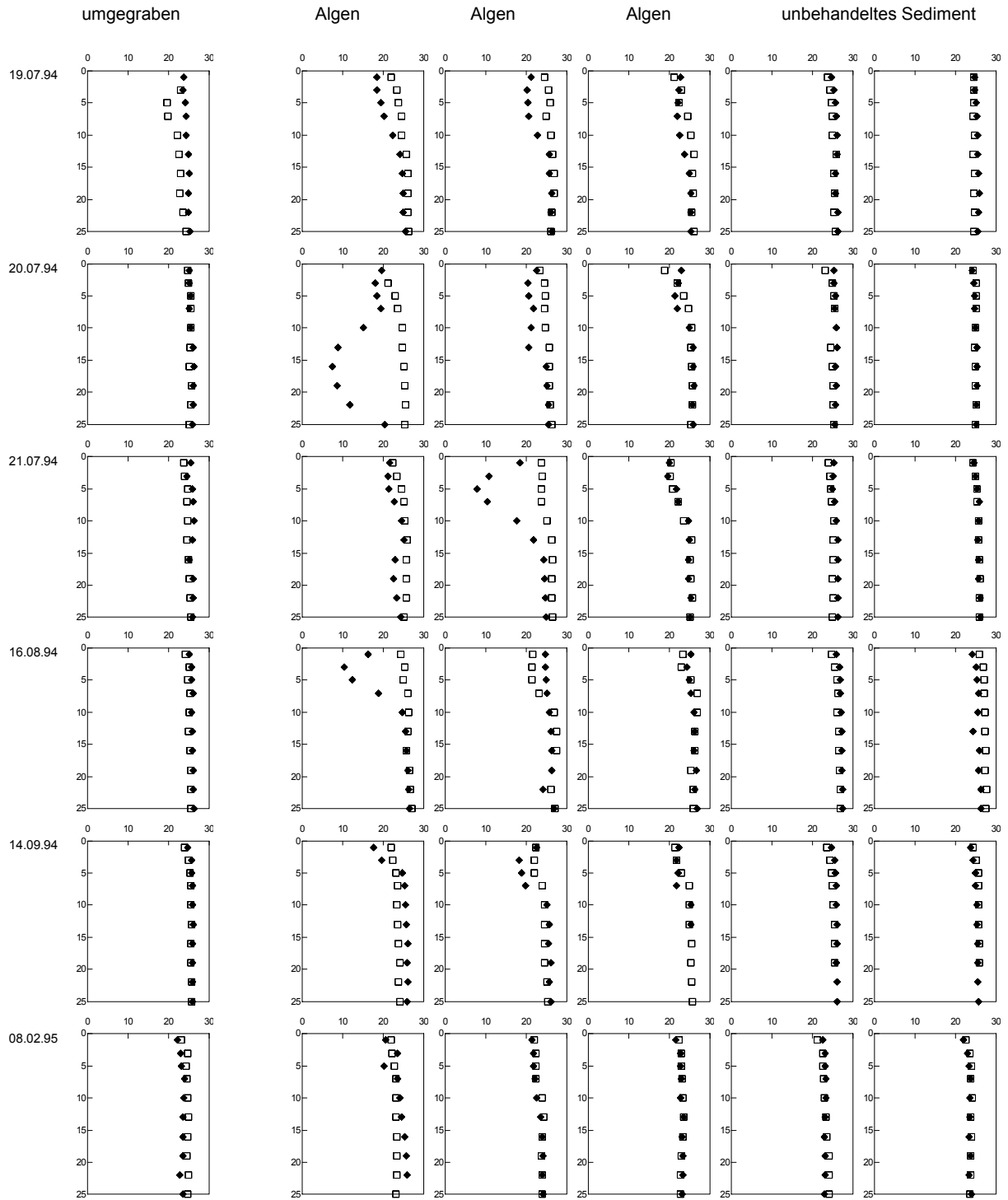


Abb. A 21: Konzentrationstiefenprofile (mmol/l, cm) von Sulfat im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen am 7., 8., 9. Tag, 1, 2 und 7 Monate nach Anlegen der Flächen.

Anhang

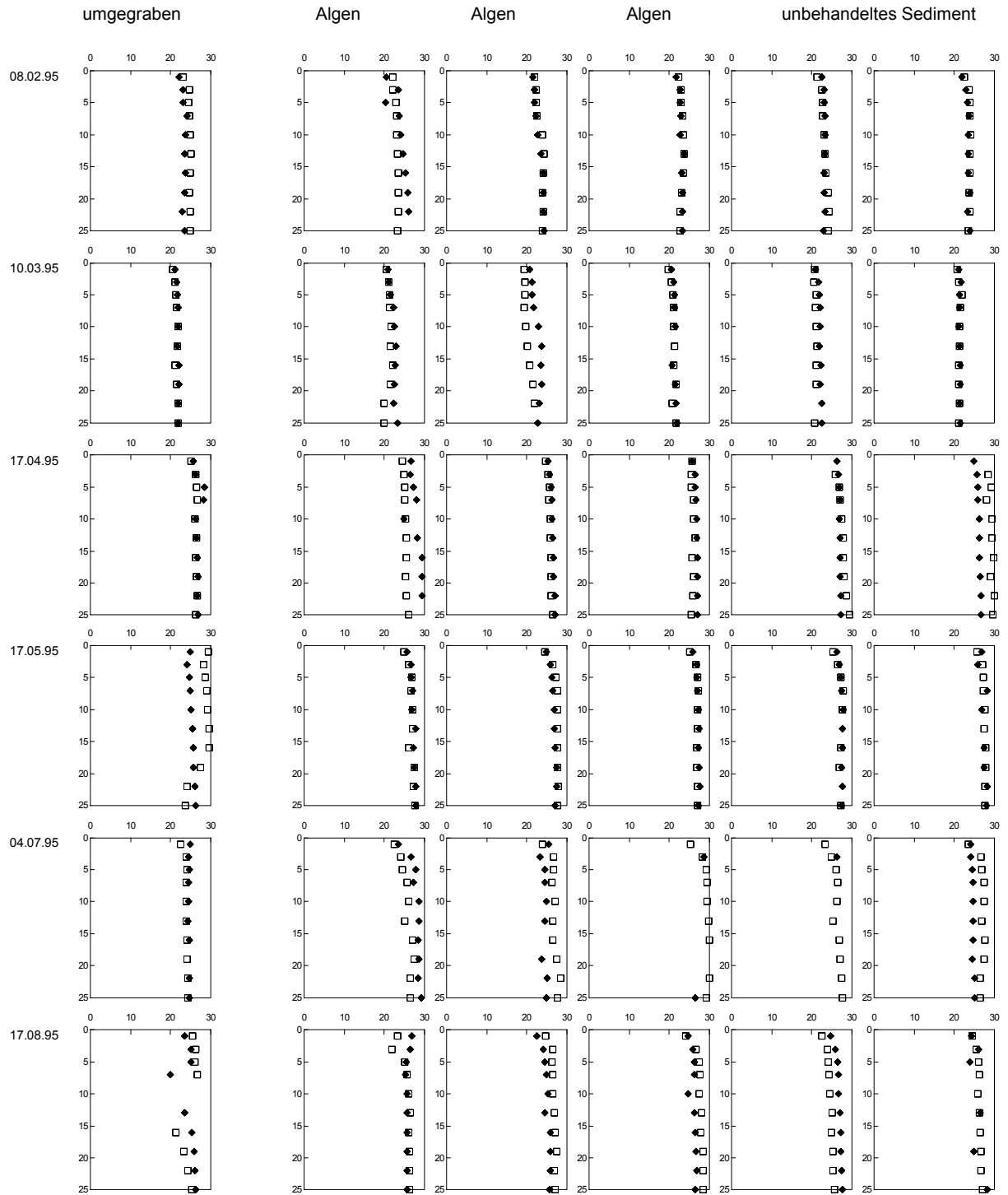


Abb. A 22: Konzentrationstiefenprofile (mmol/l, cm) von Sulfat im Porenwasser der Flächen des Belastungsversuchs mit Makroalgen 7, 8, 9, 10, 12 und 13 Monate nach Anlegen der Flächen.

Anhang

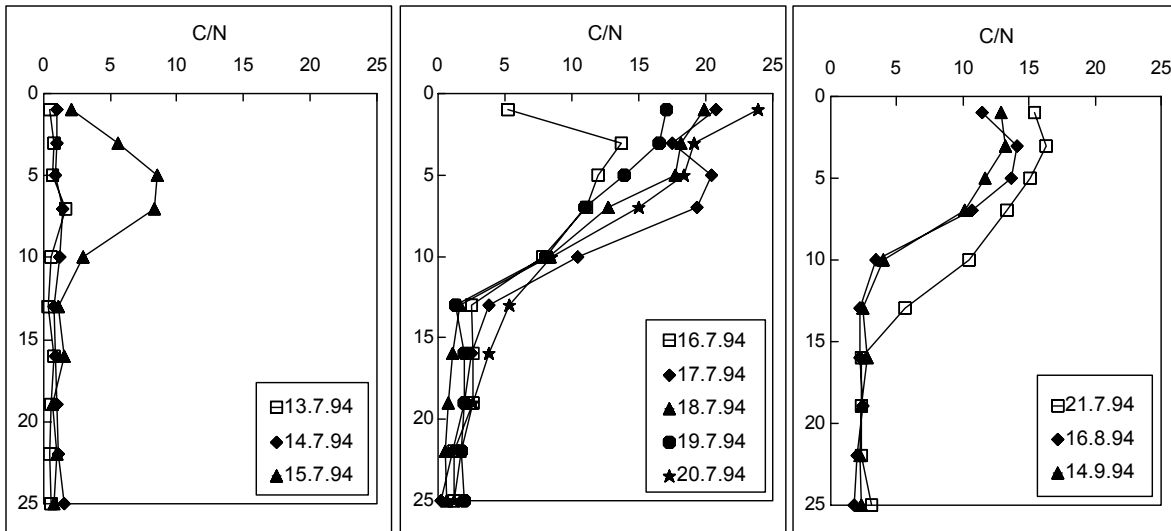


Abb. A 23: Berechnete C/N-Verhältnisse von gelösten Remineralisierungsprodukten (aus gemittelten Profilen und ohne DOC) im Porenwassertiefenprofil (cm) der A-Fläche des Belastungsversuchs mit Makroalgen.

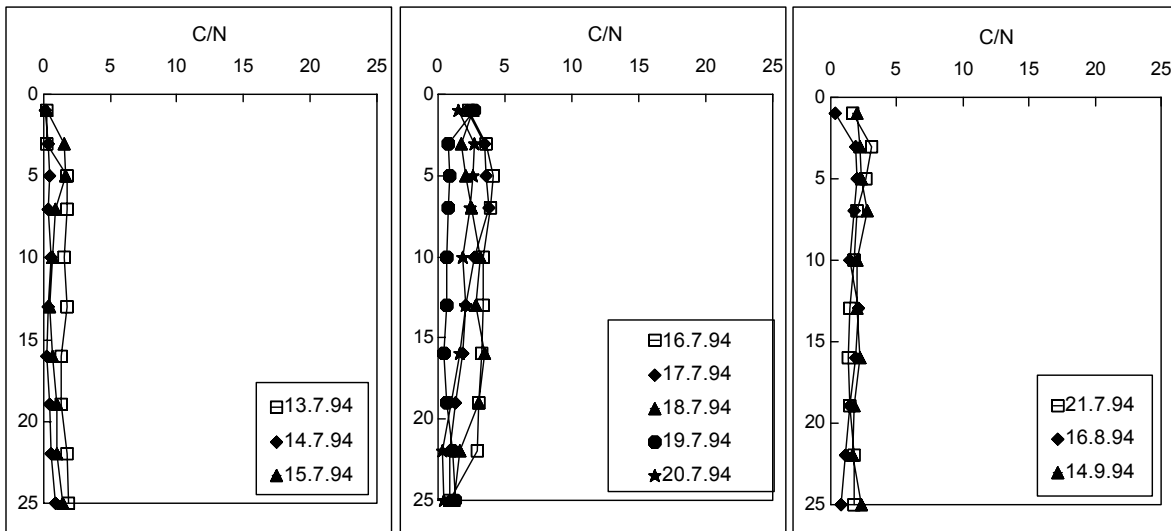


Abb. A 24: Berechnete C/N-Verhältnisse von gelösten Remineralisierungsprodukten (aus gemittelten Profilen und ohne DOC) im Porenwassertiefenprofil (cm) der U-Fläche des Belastungsversuchs mit Makroalgen.

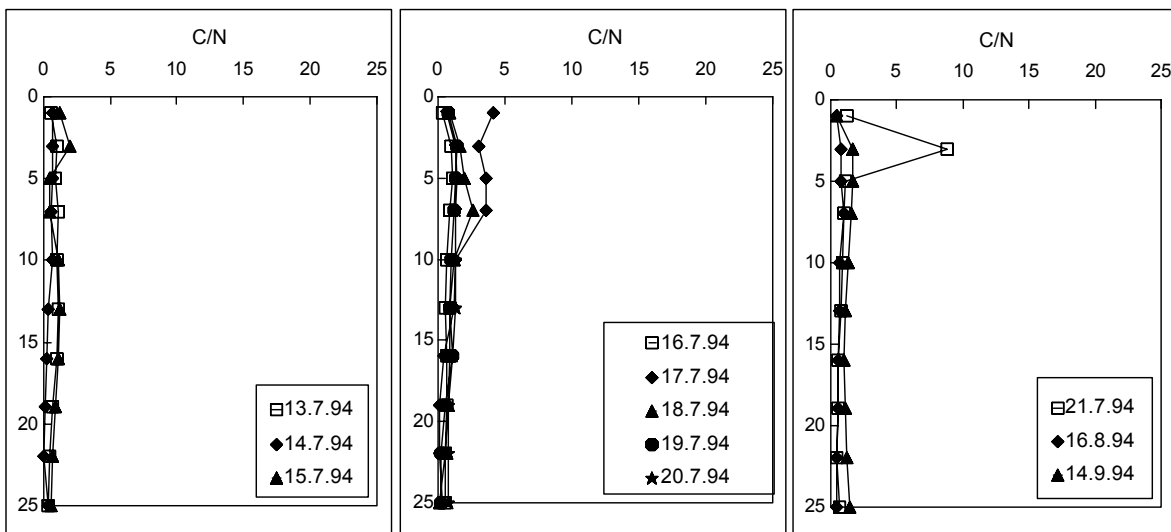


Abb. A 25: Berechnete C/N-Verhältnisse von gelösten Remineralisierungsprodukten (aus gemittelten Profilen und ohne DOC) im Porenwassertiefenprofil (cm) der R-Fläche des Belastungsversuchs mit Makroalgen.

Anhang

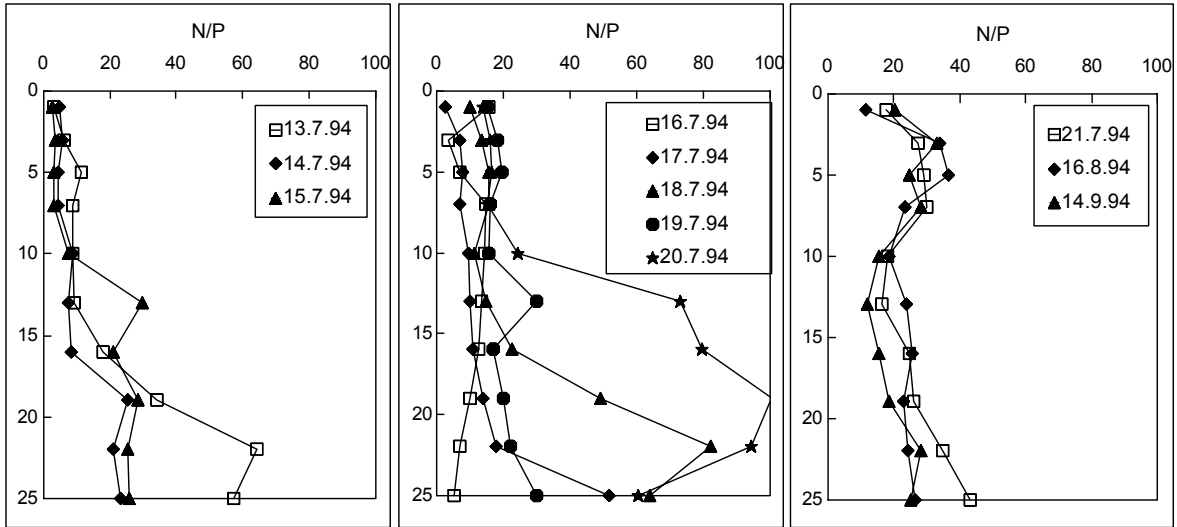


Abb. A 26: Berechnete N/P-Verhältnisse von gelösten Remineralisierungsprodukten (aus gemittelten Profilen) im Porenwassertiefenprofil (cm) der A-Fläche des Belastungsversuchs mit Makroalgen.

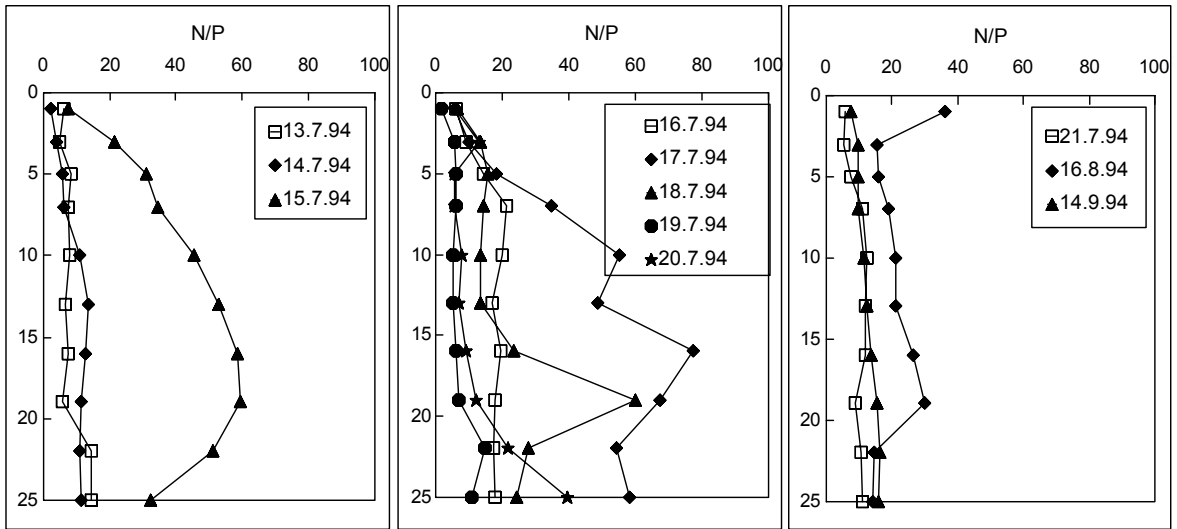


Abb. A 27: Berechnete N/P-Verhältnisse von gelösten Remineralisierungsprodukten (aus gemittelten Profilen) im Porenwassertiefenprofil (cm) der U-Fläche des Belastungsversuchs mit Makroalgen.

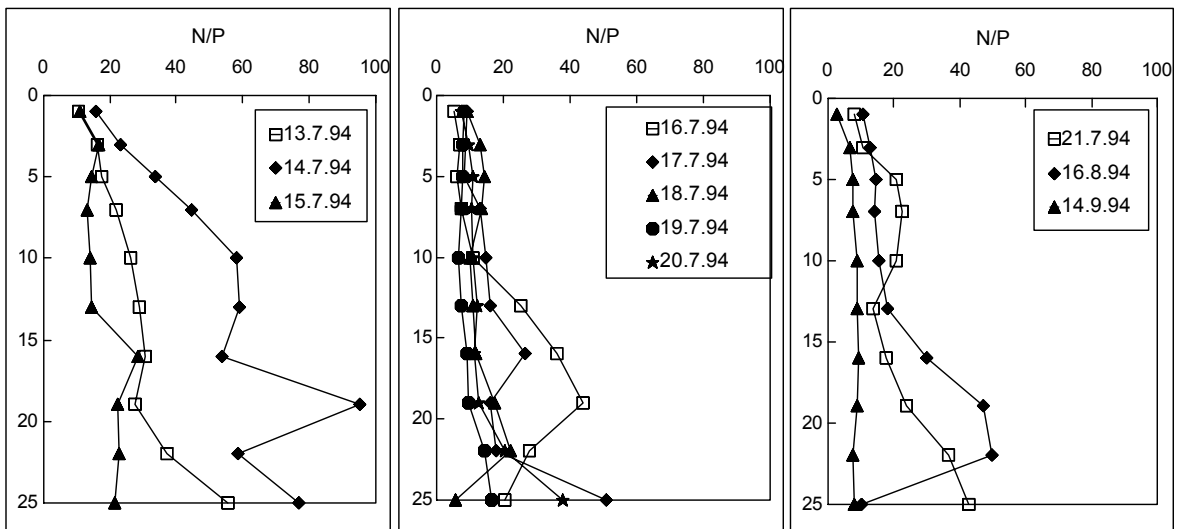


Abb. A 28: Berechnete N/P-Verhältnisse von gelösten Remineralisierungsprodukten (aus gemittelten Profilen) im Porenwassertiefenprofil (cm) der R-Fläche des Belastungsversuchs mit Makroalgen.

Literatur

- Aller, R.C. (1982): The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water. In: McCall, P.L., Tevesz, M.J.S. (eds.) *Animal-sediment relations*, Plenum Press, New York: 53-104
- Aller, R.C. (1994): Bioturbation and Remineralization of Sedimentary Organic Matter - Effects of Redox Oscillation. *Chem. Geol.* 114: 331-345
- Aller, R.C.; Yingst, Y. (1985): Effects of the marine deposit feeders *Heteromastus filiformis* (Polychaeta), *Macoma baltica* (Bivalvia) and *Tellina texana* (Bivalvia) on averaged sedimentary solute transport, reaction rates and microbial distributions. *J. mar. Res.* 43: 615-645
- Asmus, H.; Asmus, R. M. (1990): Trophic relationships in tidal flat areas - to what extent are tidal flats dependent on imported food. *Neth.J.SeaRes.* 27: 93-99
- Atkinson, M. Smith, S.V. (1983): C:N:P ratios of benthic marine plants. *Limnol. Oceanogr.* 28: 568-574
- Bachon, D.; Jones, R.D. (1992): Potential rates of methanogenesis in sawgrass marshes with peat and marl soils in the everglades. *Soil Biol. Biochem.* 24: 21-27
- Barbanti, A.; Ceccherelli, V. U.; Frascari, F.; Reggiani, G.; Rosso, G. (1992): Nutrient regeneration processes in bottom sediments in a Po Delta Lagoon (Italy) and the role of bioturbation in determining the fluxes at the sediment water interface. *Hydrobiologia* 228: 1-21
- van den Berg, C. M. G., & Rogers, H. (1989): Determination of alkalinities of estuarine waters by a two point potentiometric titration. *Mar. Chem.* 20: 219-226.
- Beukema, J.J.; Cadée, G.C. (1986): Zoobenthos responses to eutrophication of the Dutch Wadden Sea. *Ophelia* 26: 55-65
- Blackburn, T. H.; Lund, B. Aa.; Krom, M. D. (1988): C- and N-mineralization in the sediments of earthen marine fishponds. *Mar.Ecol.Prog.Ser.* 44: 221-227
- Böttcher, M.E.; Rusch, A.; Höpner, T.; Brumsack, H.-J. (1997): Stable sulfur isotope effects related to local intense sulfate reduction in a tidal sandflat (Southern North Sea): Results from loading experiments. *Isotopes Environ. Health Stud.* 33: 109-129
- Böttcher, M.E., Oelschläger, B., Höpner, Th., Brumsack, H.-J., Rullkötter, J. (1998) Sulfate reduction related to the early diagenetic degradation of organic matter and "black spot" formation in tidal sandflats of the German Wadden Sea (southern North Sea): stable isotope (¹³C, ³⁴S, ¹⁸O) and other geochemical results. *Org. Geochem.* 29: 1517-1530.
- Böttcher, M.E. & Oelschläger, B. (1999): Isotopendiskriminierung (³⁴S/³²S, ¹³C/¹²C) in Zusammenhang mit dem Auftreten großflächiger anoxischer Sedimentoberflächen im Sandwatt: Eine Fallstudie aus dem Rückseitenwatt der Insel Baltrum (südliche Nordsee). Publication of lectures held during the symposium "SEDIMENT '97", Köln, Mai 21-24, 1997. Zentralblatt für Geologie und Paläontologie: Teil I. H.7-9: 1063-1075
- Boudreau, B.P. (1984): On the equivalence of non-local and radial diffusion models for porewater irrigation. *J. mar. Res.* 42: 731-735
- Boudreau, B. P. (1994): Is burial velocity a master parameter for bioturbation? *Geochim. Cosmochim. Acta* 58:1243 - 1249
- Boudreau, B. P. (1998): Mean mixed depth of sediments: The wherefore and the why. *Limnol. Oceanogr.* 43:524-526

- Brasse, S.; Reimer, A.; Seifert, R.; Michaelis, W. (1999): The influence of intertidal mudflats on the dissolved inorganic carbon and total alkalinity distribution in the German Bight, southeastern North Sea. *J.SeaRes.* 42: 93-103
- Cadée, G. C. (1976): Sediment reworking by *Arenicola marina* on tidal flats in the Dutch Wadden Sea. *Neth.J.Sea Res* 10: 440-460
- Cadée, G.C. (1980): Reappraisal of the production and import of organic carbon in the Western Wadden Sea. *Neth.J.SeaRes.*14: 305-322
- Cadée, G. C. (1996): Accumulation and sedimentation of *Phaeocystis globosa* in the Dutch Wadden Sea. *J.SeaRes.* 36: 321-327
- Canfield, D. E.; Thamdrup, B. (1994): The Production of S-34-Depleted Sulfide During Bacterial Disproportionation of Elemental Sulfur. *Science* 266: 1973-1975
- Cao, M.; Dent, J.B.; Heal, O.W. (1995): Methane emissions from China's paddyland. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 55: 129-137
- van Cappellen, P.; Ingall, E.D. (1996): Redox stabilization of the atmosphere and oceans by phosphorus-Limited Marine Productivity. *Science* 271: 493-496
- Carman, R.; Rahm, L. (1997): Early diagenesis and chemical characteristics of interstitial water and sediments in the deep deposition bottoms of the Baltic proper. *J.SeaRes.* 37: 25-47
- Chambers, L.A.; Trudinger, P.A. (1979): Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: a review and critique. *Geomicrobiol. J.* 1: 249-293
- Chanton, J.P.; Martens, C.S. (1987): Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 8. A sulfur isotopic budget balanced by differential diffusion across the sediment-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51: 1201-1208
- Christensen, J.P., Devol, A.H., Smethie Jr., W.M. (1984): Biological enhancement of solute exchange between sediments and bottom water of the Washington continental shelf. *Contin. Shelf Res.* 3: 9-23
- Christensen, J.P. (1989): Sulfate reduction and carbon oxidation rates in continental shelf sediments, an examination of offshore carbon transport. *Contin. Shelf Res.* 9: 223-246
- Clavero, V.; Neil, F.X.; Fernandez, J.A. (1991): Effects of *Nereis diversicolor* O. F. Müller abundance on the dissolved phosphate exchange between sediment and overlying water in Palmones River Estuary (Southern Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 33: 193-202
- Cline, J.D. (1969): Spectrophotometric determination of Hydrogen Sulfide in Natural Waters. *Limnol. Oceanogr.* 14: 454-458
- Dando, P. R.; Fenchel, T.; Jensen, P.; O'Hara, S. C. M.; Niven, S. J.; Schuster, U. (1993): Ecology of gassy, organic-rich sediment in a shallow subtidal area on the Kattegatt coast of Denmark. *Mar.Ecol.Prog.Ser.* 100: 265-271
- DeFlaun, M., Mayer, M. (1983): Relationships between bacteria and grain surfaces in intertidal sediments. *Limnol. Oceanogr.* 28: 873-881
- van Duyl, F. C.; Kop, A. J.; Kok, A.; Sandee, A. J. J. (1992): The Impact of Organic-Matter and Macrozoobenthos on Bacterial and Oxygen Variables in Marine Sediment Boxcosms. *Neth.J.SeaRes.* 29: 343-355
- Eisbein, Ch. (1987): *Watt in Not. Aus dem Tagebuch eines Wattläufers.* Droemersch Verlaganstalt Th. Knauer Nachf., München

- Elsgaard, L.; Jørgensen, B. B. (1992): Anoxic Transformations of Radiolabeled Hydrogen-Sulfide in Marine and Fresh-Water Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: 2425-2435
- Fenchel, T.; Riedl, R.J. (1970): The sulfide system: A new biotic community underneath the oxidised layer of marine sand bottoms. *Mar. Biol.* 7: 255-268
- Flemming, B.W.; Nyandwi, N. (1994): Land reclamation as a cause of fine-grained sediment depletion in backbarrier tidal flats (southern North Sea). *Netherl. J. aquat. Ecol.* 28: 299-307
- Flemming, B. W. & Davis, R. A. Jr. (1994): Holocene evolution, morphodynamics and sedimentology of the Spiekeroog barrier island system (southern North Sea). *Senckenbergiana marit.* 24: 117-155
- Flemming, B. W. & Ziegler, K. (1995): High resolution grain size distribution patterns and textural trends in the backbarrier environment of Spiekeroog Island (Southern North Sea). *Senckenbergiana marit.* 26: 1-24
- Forja, J. M.; Blasco, J.; Gomezparra, A. (1994): Spatial and seasonal variation of *in situ* benthic fluxes in the Bay of Cadiz (South-West Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 39: 127- 141
- Forster, S.; Graf, G. (1995): Impact of Irrigation on Oxygen Flux into the Sediment: Intermittent Pumping by *Callinassa subterranea* and 'Piston-Pumping' by *Lanic conchilega*. *Mar. Biol.* 123: 335-346
- Forster, S.; Graf, G.; Kitlar, J.; Powilleit, M. (1995): Effects of bioturbation in oxic and hypoxic conditions: a microcosm experiment with a North Sea sediment community. *Mar.Ecol.Prog.Ser.* 116: 153-161
- Hansen, L. S., Blackburn, Th. H. (1991): Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine sediment microcosms. *Mar.Ecol.Prog.Ser.* 75: 283-291
- Heip, C. (1995): Eutrophication and Zoobenthos Dynamics. *Ophelia* 41: 113-136
- Henrichs, S. M. (1992): Early Diagenesis of Organic-Matter in Marine-Sediments - Progress and Perplexity. *Mar. Chem.* 39: 119-149
- Hedges, J. I.; Keil, R. G. (1995): Sedimentary Organic-Matter Preservation - An Assessment and Speculative Synthesis. *Mar. Chem.* 49: 81-115
- Helder, W.; Andersen, F.O. (1987): An experimental approach to quantify biologically mediated dissolved silicate transport at the sediment-water interface. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 39: 305-311
- Hertweck, G. (1995): Verteilung charakteristischer Sedimentkörper und Benthossiedlungen im Rückseitenwatt der Insel Spiekeroog, südliche Nordsee. I. Ergebnisse der Wattkartierung 1988-92. *Senckenbergiana marit.* 26: 81-94
- Hillebrand, H.; Sommer, U. (1999): The nutrient stoichiometry of benthic microalgal growth: Redfield proportions are optimal. *Limnol. Oceanogr.* 44: 440-446
- Holmer, M.; Kristensen, E. (1994): Coexistence of sulfate reduction and methane production in an organic-rich sediment. *Mar.Ecol.Prog.Ser.* 107: 177 - 183
- Holmer, M.; Kristensen, E. (1996): Seasonality of Sulfate Reduction and Pore Water Solutes in a Marine Fish Farm Sediment: The Importance of Temperature and Sedimentary Organic Matter. *Biogeochemistry* 32: 15-39
- Hopkinson, C. S., Jr. (1987): Nutrient regeneration in shallow-water sediments of the estuarine plume region of the nearshore Georgia Bight, USA. *Mar. Biol.* 94: 127 - 142

- Höpner, Th. (1981): Design and use of a diffusion sampler for interstitial water from fine grained sediments. Environm. Technol. Letters 2:187-196.
- Höpner, Th. & Michaelis, H. (1994): Sogenannte Schwarze Flecken: ein Eutrophierungssymptom des Wattenmeeres. In: J. L. Lozán et al. (Hrsg.). Warnsignale aus dem Wattenmeer. Blackwell Wissenschaftsverlag Berlin. pp 153-159
- Hüttel, M. (1990): Influence of the lugworm *Arenicola marina* on porewater nutrient profiles of sand flat sediments. Mar.Ecol.Prog.Ser. 62: 241 - 248
- Hüttel, M.; G. Gust (1992): Impact of bioroughness on interfacial solute exchange in permeable sediments. Mar.Ecol.Prog.Ser. 89: 253 - 267
- Jacobson, M.E; Mackin, J.E.; Capone, D.G. (1987): Ammonium Production in Sediments Inhibited with Molybdate: Implications for the Sources of Ammonium in Anoxic Marine Sediments. Applied and Environmental Microbiology, Okt 1987: 2435-2439
- Jennes, M.I., Duineveld, G.C.A. (1985): Effects of tidal currents on chlorophyll a content of sandy sediments in the southern North Sea. Mar.Ecol.Prog.Ser. 21: 283-287
- Jørgensen, B. B. (1979): A theoretical model of the stable sulfur isotope distribution in marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 45: 207-216
- Jørgensen, B.B. (1982): Mineralization of organic matter in the sea-bed the role of sulphate reduction. Nature 296: 643-645
- Jørgensen, B. B. (1990): A Thiosulfate Shunt in the Sulfur Cycle of Marine-Sediments. Science 249: 152-154
- Jumars, P.A.; Wheatcroft, R.A. (1989): Responses of benthos to changing food quality and quantity, with a focus on deposit feeding and bioturbation. In: Berger, W.H.; Smetacek, V.S.; Wefer, G. [eds.] Productivity of the oceans: present and past. Report of the Dahlem Workshop. Wiley-Interscience
- Kellner-Gross, I. (1994): Sedimentchemismus nach hoher Belastung mit Makroalgenbiomasse. Diplomarbeit, Oldenburg
- Kieskamp, W. M.; Lohse, L.; Epping, E.; Helder, W. (1991): Seasonal variation in denitrification rates and nitrous oxide fluxes in intertidal sediments of the western Wadden Sea. Mar.Ecol.Prog.Ser. 72: 145-151
- King, G.M. (1990): Effects of added manganic and ferric oxides on sulfate reduction and sulfide oxidation in intertidal sediments. FEMS Microbiology Ecology 73: 131-138
- Koke, E. (1992): Contributions by the sediment to the Wadden Sea DOC budget. Doktorarbeit, Oldenburg
- Kristensen, E.; Hansen, K. (1995): Decay of Plant Detritus in Organic-Poor Marine Sediment - Production-Rates and Stoichiometry of Dissolved C-Compound and N-Compound. J.SeaRes. 53: 675-702
- Langner, I. (1997): Statistische Klassifizierung der räumlichen und zeitlichen Heterogenität von Nährstoffkonzentrationen im Porenwasser von Wattsedimenten. Dissertation, UNI Oldenburg. Berichte Forschungszentrum Terramare Nr. 6
- Lohse, L.; Malschaert, J. F. P.; Slomp, C. P.; Helder, W.; van Raaphorst, W. (1995): Sediment-Water Fluxes of Inorganic Nitrogen-Compounds Along the Transport Route of Organic-Matter in the North-Sea. Ophelia 41: 173-197

- López, P.; Vidal, M.; Lluch, X.; Morgui, J.A. (1995): Sediment Metabolism in a Transitional Continental / Marine Area: The Albufera of Majorca (Balearic Islands, Spain). *Mar. Freshwater Res.* 46: 45-53
- Lyons, W.B.; Loder, S.C.; Murray, S.M. (1982): Nutrient pore water chemistry, Great Bay, New Hampshire: benthic fluxes. *Estuaries* 5: 230-233
- Mayer, L.M. (1994): Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 1271-1284
- Martens, C.S.; Berner, R.A. (1974): Methane production in the interstitial waters of sulphate depleted sediments. *Science* 185: 1167-1169
- Michaelis, H. (1976): Vorläufiger Bericht über das Sterben wirbelloser Wattentiere im Sommer 1976. Forschungsstelle für Insel- und Küstenschutz, Norderney. *unpublished*.
- Michaelis, H. (1977): Untersuchungen über das Sterben wirbelloser Wattentiere seit dem Sommer 1976. Forschungsstelle für Insel- und Küstenschutz, Norderney. *unpublished*
- MURSYS (Meeresumwelt-Reportsystem) (1996) Nr. 2/96:17-23 (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg)
- Niesel, V. (1999): Meteorological conditions in the East Frisian Wadden Sea from 1994-1996. *in*: Dittmann, S. (Ed.). *The Wadden Sea Ecosystem*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Nixon, S. W. (1995): Coastal marine eutrophication: A definition, social causes and future concerns. *Ophelia* 41:199-219.
- Norusis, M. J. (1990): SPSS/PC+ Statistics 4.0. Chicago, IL: SPSS, Inc., 1990
- Oelschläger, B. (1994): Fleckenhaftigkeit von Stoffkonzentrationen im kohlenstoffbelasteten Wattsediment: Sulfat, Sulfid, Methan. Diplomarbeit, Oldenburg
- O'Hara, S. C. M.; Dando, P. R.; Schuster, U.; Bennis, A.; Boyle, J. D.; Chui, F. T. W.; Hatherell, T. V. J.; Niven, S. J.; Taylor, L. J. (1995): Gas Seep Induced Interstitial Water Circulation - Observations and Environmental Implications. *Contin. Shelf Res.* 15: 931-948
- Osinga, R.; de Vries, K.A.; Lewis, W.E.; van Raaphorst, W.; Dijkhuizen, L.; van Duyl, F.C. (1997): Aerobic degradation of phytoplankton debris dominated by *Phaeocystis* sp. in different physiological stages of growth. *Aquat.-Microb.-Ecol.* 12: 11-19
- Pearson, T.H.; Rosenberg, R. (1978): Macrobenthic succession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* 16: 229-311
- Pfeiffer, S. (1994): Reaction of H₂S with ferric oxides - some conceptual ideas on its significance for sediment-water interactions. *Advances in Chemistry Series* 237: 371-390
- Postma, H. (1988): Tidal flat areas. *In*: Jansson, B.-O. (Eds.): *Lecture notes on coastal and estuarine studies: coastal - offshore ecosystem interactions*: 102-121. Springer Verlag
- van Raaphorst, W.; Kloosterhuis, H. T.; Cramer, A.; Bakker, K. J. M. (1990): Nutrient early diagenesis in the sandy sediments of the Dogger Bank area, North-Sea: pore water results. *Neth.J.SeaRes.* 26: 25-52
- van Raaphorst, W.; Kloosterhuis, H. T. (1994): Phosphate Sorption in Superficial Intertidal Sediments. *Mar. Chem.* 48: 1-16
- Redfield, A. C.; Ketchum, B. H.; Richards, F. A. (1963): The Influence of Organisms in the Composition of Seawater. *In*: Hill, M. N., ed., *The Sea*, Vol. 2. Interscience, New York. pp 26-77.

- Reise, K. (1985): Tidal flat ecology. Ecological Studies 54. Springer Verlag, Berlin
- Riedl, R. J.; Huang, N.; Machan, R. (1972): The subtidal pump: a mechanism of interstitial water exchange by wave action. Mar. Biol. 13: 210-211
- Riisgård, H.U.; Banta, G.T. (1998): Irrigation and deposit feeding by the lugworm *Arenicola marina*, characteristics and secondary effects on the environment. A review of current knowledge. Vie Milieu 48: 243-257
- Rosenfeld J.K. (1979): Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. Limnol. Oceanogr. 24: 356-364
- Rothfuss, F.; Conrad, R. (1993) Vertical profiles of CH₄ concentrations, dissolved substrates and processes involved in CH₄ production in a flooded Italian rice field. Biogeochemistry 18: 137-152
- Rusch, A.; Töpken, H.; Böttcher, M.E.; Höpner, T. (1998): Recovery from black spots: results of a loading experiment in the Wadden Sea. J.SeaRes. 40: 205-219
- Rusch, A. (1996): Eine Zeitreihe über biogeochemische Konsequenzen der experimentellen Belastung von Wattsediment mit organischen Kohlenstoff. Diplomarbeit. Oldenburg.
- Rutgers van der Loeff, M. M. (1980): Time variation in interstitial nutrient concentrations at an exposed subtidal station in the dutch wadden sea. Neth.J.SeaRes. 14: 123 - 143
- Rutgers van der Loeff, M. M. (1981): Wave effects on sediment water exchange in a submerged sand bed. Neth.J.SeaRes. 15: 100 - 112
- Rutgers van der Loeff, M.M.; Anderson, L.G.; Hall, P.O.J.; Iverfeld, A.; Josefson, A.B.; Sundby, B.; Westerland, S.F.G. (1984):The asphyxiation technique: an approach to distinguishing between molecular diffusion and biologically mediated transport at the sediment water interface. Limnol. Oceanogr. 29: 675-686
- dos Santos Afonso, M.; Stumm, W. (1992): Reductive Dissolution of Iron(III) (Hydr)oxides by Hydrogen Sulfide. Langmuir 8: 1671-1675
- Schmaljohann, R. (1996): Methane dynamics in the sediment and water column of Kiel Harbour (Baltic Sea). Mar.Ecol.Prog.Ser. 131: 263-273
- Schulz, H.D.; Dahmke, A.; Schinzel, U.; Wallmann, K.; Zabel, M. (1994): Early diagenetic processes, fluxes, and reaction rates in sediments of the South Atlantic. Geochim. Cosmochim. Acta 58: 2041-2060
- Sloth, N. P.; Blackburn, T. H.; Hansen, L. S.; Risgaard-Petersen, N.; Lomstein, B. A. (1995): Nitrogen cycling in sediments with different organic loading. Mar. Ecol. Progr. Ser.116: 163-170
- Slopp, C.P.; Vandergaast, S.J.; Van Raaphorst, W. (1996): Phosphorus Binding by Poorly Crystalline Iron-Oxides in North-Sea Sediments. Mar. Chem. 52: 55-73
- Suppes, C. (1995): Die Dynamik "Schwarzer Flecken" im Wattenmeer. Diplomarbeit, Bremen
- ter Braak, C. F. J. (1987): CANOCO - a FORTRAN program for canonical community ordination by [partial] [detrended] [canonical] correspondence analysis, principal components analysis and redundancy analysis (version 2.1). Agricultural Mathematics Group, Wageningen, 95 pp.
- Vidal, M. (1994): Phosphate dynamics tied to sediment disturbance in Alfacs Bay (NW Mediterranean). Mar.Ecol.Prog.Ser. 110: 211-221

- Töpken, H. (1997): Ein Sedimentbelastungs-Freilandexperiment zur Genese und Entwicklung Schwarzer Flecken. Diplomarbeit, Oldenburg
- Upton, A. C.; Nedwell, D. B.; Parkes, R. J.; Harvey, S. M. (1993): Seasonal benthic microbial activity in the southern North Sea; oxygen uptake and sulphate reduction. *Mar.Ecol.Prog.Ser.* 101: 273-281
- Watanabe, A.; Kajiwara, M.; Tashiro, T.; Kimura, M. (1995): Influence of rice cultivar on methane emission from paddy fields. *Plant and Soil* 176: 51-56
- Watson, P.G.; Frickers, P.E.; Goodchild, C.M. (1985): A comparison of nutrients in the interstitial water of reducing (Tamar Estuary) and oxic (Carmarthen Bay) coastal sediments. *Neth.J.SeaRes.* 19: 231-239
- Wilkinson, L. (1990): SYSTAT: The system for statistics. Evanston, IL: SYSTAT, Inc.
- Yao, W.; Millero, F.J. (1996): Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. *Mar. Chem.* 52: 1-16
- Zebe, E.; Schiedek, D. (1996): The Lugworm *Arenicola-Marina* - A Model of Physiological Adaptation to Life in Intertidal Sediments. *Helgoländer Meeresuntersuchungen* 50: 37-68

7. Abkürzungen

Ari: Arenicola marina

C: Kohlenstoff

CCA: Kanonische Korrespondenzanalyse

DIC: gelöster anorganischer Kohlenstoff

DOC: gelöster organischer Kohlenstoff

DPN: Diffusionsprobennehmer

MPR: Methanproduktionsrate

N: Stickstoff

OM: organisches Material

P: Phosphor

PW: Porenwasser

PWL: Porenwasserlanze

PWTP: Porenwasserkonzentrationstiefenprofil

SRR: Sulfatreduktionsrate

TOC: Gesamtkohlenstoff (hier im Sediment)

TP: Tiefenprofil

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Bärbel Oelschläger

Lebenslauf

Name: Bärbel Oelschläger

geb: 25.11.1965 in Stuttgart

1971-1975 Grundschule Stuttgart-Sillenbuch

1975-1984 Geschwister-Scholl-Gymnasium in Stuttgart-Sillenbuch bis zum Abitur

1984-1987 Ausbildung zur Kraftfahrzeugschlosserin

Studium:

WS 1987/88 Biologie (Diplom)

SS 1988 Chemie (Diplom)

28.9.1990 Vordiplom Biologie

14.11.1991 Vordiplom Chemie

24.6.1994 Diplom Biologie

1994 Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation