

Meereswissenschaftliche Berichte
MARINE SCIENCE REPORTS

No. 27

**Die Bedeutung von Partikeln für die Spurenmetallverteilung in der
Ostsee, insbesondere unter dem Einfluß sich ändernder
Redoxbedingungen in den zentralen Tiefenbecken**

von

Annekatriin Löffler

Institut für Ostseeforschung
Warnemünde
1997

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich ungekürzte Fassung einer Dissertation, die im Institut für Ostseeforschung Warnemünde angefertigt und im Juli 1997 von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock angenommen wurde. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Inhalt	Seite
1. Einleitung	11
1.1 Bedeutung von Partikeln im marinen Spurenmetallkreislauf	11
1.2 Chemische Spurenmetallspezies im Meerwasser und im partikulären Material	13
1.3 Die Ostsee als Untersuchungsgebiet	15
2. Problemstellung	19
2.1 Bisheriger Kenntnisstand	19
2.2 Aufgabenstellung	21
3. Probenahme und Analysenmethoden	23
3.1 Stationsnetz und Probenahmezeiträume	23
3.2 Probenahme und Filtration an Bord	25
3.3 Reinigung von Probengefäßen und Reagenzien	26
3.4 Analysenmethoden	27
3.4.1 Spurenmetallanalytik	27
3.4.1.1 Anreicherung der gelösten Spurenmetalle	27
3.4.1.2 Aufschluß von partikulärem Material	28
3.4.1.3 Analytisches Meßverfahren und Methodenabsicherung	28
3.4.2 Mineralogische Untersuchungen an suspendiertem Material	30
3.4.2.1 REM und automatisierte Röntgen-Mikroanalyse (EDX)	30
3.4.2.2 Bestimmung einzelner Minerale oder Partikelgruppen	32
3.4.3 POC-Bestimmung	35
3.4.4 Hydrographisch-chemische Meßparameter	35
4. Ergebnisse und Diskussion	36
4.1 Partikulär gebundene Spurenmetalle auf dem Höhepunkt der Stagnationsperiode 1992	36
4.1.1 Hydrographisch-hydrochemische Hintergrundbedingungen	38
4.1.2 Regionale Besonderheiten	39
4.1.3 Vertikale Verteilungsmuster	44
4.1.3.1 Zusammensetzung des SPM im Vergleich zum Erdkrustenmaterial und zum Sediment	46

4.1.3.2	Metalle in der Mikroschicht	47
4.1.3.3	Korrelationsanalysen	48
4.1.4	Die Spurenmetallverteilung im Gotlandtief	50
4.2	Mineralogische Partikeluntersuchungen	55
4.2.1	Mineralogische Partikelzusammensetzung im Oberflächenwasser 1992	56
4.2.2	Vertikalprofile aus dem Gotlandtief 1992 und 1995	58
4.3	Auswirkungen veränderter Redoxbedingungen auf die Verteilungsmuster von Spurenmetallen in der Gotlandsee	63
4.3.1	Hydrographisch-hydrochemische Hintergrundbedingungen	63
4.3.2	Veränderungen der Konzentrationen und vertikalen Verteilung von Spurenmetallen im Gotlandtief	65
4.3.2.1	Vertikalverteilung von Schwermetallen im Gotlandbecken in Abhängigkeit von der geographischen Lage	69
4.3.2.2	Spurenmetallverteilungsmuster als Reflexion kurzzeitiger Redoxänderungen im Bodenwasser	80
4.3.2.3	Korrelationsanalysen	81
4.3.3	Veränderungen im Verhältnis zwischen gelösten und partikulären Anteilen von Spurenmetallen	83
5.	Modellrechnungen	85
5.1	Theoretische Grundlagen	85
5.1.1	Reaktionen an marinen Partikeloberflächen	85
5.1.2	Adsorption von Ionen an Metalloxidoberflächen	86
5.1.3	Oberflächenkomplexbildungsmodelle	88
5.2	Modellbildung	89
5.3	Modellierung der Spurenmetalladsorption an authigenen Mn-Oxihydroxiden in der Wassersäule des Gotlandbeckens	92
5.3.1	Speziierung von Cd, Cu, Ni, Pb und Zn unter dem Einfluß von Mn-Oxihydroxiden	92
5.3.2	Abhängigkeit der Sorptionseffizienz vom pH-Wert	95
5.3.3	Vergleich zwischen Modellergebnissen und Felddaten	97
6.	Zusammenfassung	104

7.	Ausblick	109
8.	Literaturverzeichnis	110
Anhang I:	Stationskoordinaten	121
Anhang II:	Daten zu Temperatur, Salzgehalt, Nährstoffe, SPM und POC	122
Anhang III:	Konzentrationen gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle	126
Anhang IV:	Ergebnisse der Einzelpartikelanalysen mittels REM und EDX	134
Anhang V:	Bildungsreaktionen verschiedener Spezies und zugehörige logK-Werte	135
Anhang VI:	Matrizen für die Spezierungsberechnungen	136
Anhang VII:	Ergebnisse der Spezierungsberechnungen mit MICROQL	141

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1:	Probenahmestationen im Mai 1992	S. 23
Abb. 2:	Verlauf der Oberflächenschnitte im Juni/Juli 1992	S. 24
Abb. 3:	Stationsnetz August 1994 und Oktober 1995 im Gotlandbecken	S. 24
Abb. 4:	Konzentrationen von SPM, POC und partikulär gebundenen Spurenmetallen in 10 m Wassertiefe in einem Schnitt von der westlichen Ostsee bis zur nördlichen Bottenwiek	S. 42
Abb. 5:	Konzentrationen gelöster Spurenmetalle in 10 m Wassertiefe in einem Schnitt von der westlichen Ostsee bis zur nördlichen Bottenwiek	S. 43
Abb. 6:	Tiefenprofile von Salzgehalt, Sauerstoff und gelösten Spurenmetallen 1991 und 1992	S. 51
Abb. 7:	Tiefenprofile von Gesamt-SPM, POC und partikulär gebundenen Spurenmetallen 1991 und 1992	S. 52
Abb. 8:	Mineralogische Zusammensetzung des anorganischen Anteils des SPM im Oberflächenwasser der Ostsee von Südwest nach Nordost	S. 57
Abb. 9:	„Normierte“ vertikale Häufigkeitsverteilung einzelner Partikelgruppen im Gotlandtief 1992	S. 60
Abb. 10:	„Normierte“ vertikale Häufigkeitsverteilung einzelner Partikelgruppen im Gotlandtief 1995	S. 61
Abb. 11:	Vergleich der hydrochemischen Hintergrundbedingungen im Mai 1992, August 1994 und Oktober 1995 (b) (Station J1)	S. 64
Abb. 12:	Vergleich der Konzentrationen gelöster Spurenmetalle im Gotlandtief im Mai 1992, August 1994 und Oktober 1995 (b)	S. 66
Abb. 13:	Vergleich der Konzentrationen partikulär gebundener Spurenmetalle im Gotlandtief im Mai 1992, August 1994 und Oktober 1995 (b)	S. 67
Abb. 14:	Tiefenprofile von gelöstem und partikulär gebundenen Spurenmetallen im August 1994 an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken	
	a) Mn und Fe	S. 71
	b) Co und Ni	S. 72
	c) Zn und Cu	S. 73
	d) Cd und Pb	S. 74
Abb. 15:	Tiefenprofile von gelöstem und partikulär gebundenen Spurenmetallen im Oktober 1995 an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken	
	a) Mn und Fe	S. 76
	b) Co und Ni	S. 77
	c) Zn und Cu	S. 78
	d) Cd und Pb	S. 79
Abb. 16:	Vergleich der prozentualen Anteile partikulär gebundener Spurenmetalle an der Gesamtkonzentration in verschiedenen Wassertiefen vor und nach dem Salzwassereinbruch	S. 83
Abb. 17:	Schematische Darstellung eines Querschnitts durch die Oberflächenschicht eines Metalloxides	S. 87
Abb. 18:	Spezifische Wechselwirkungen von Ionen mit der Oberfläche	S. 88

Abb. 19:	Prozentuale Anteile der wichtigsten Spezies von Cd, Cu, Ni, Pb und Zn in zwei Vertikalprofilen der Station G5 im Oktober 1995	S. 94
Abb. 20:	Tiefenprofile von partikulär gebundenem Mn und pH-Wert im Gotlandtief, Oktober 1995 (G5b)	S. 95
Abb. 21:	Abhängigkeit der Spurenmetalladsorption an Mn-Oxihydroxide vom pH-Wert in verschiedenen Wassertiefen der Station G5 im Oktober 1995	S. 96
Abb. 22:	Vergleich zwischen gemessenen Anteilen adsorbierter (= partikulär gebundener) Spurenmetalle am Gesamtgehalt mit Ergebnissen der Modellrechnung an zwei Vertikalprofilen im Gotlandbecken (G5a und b) vom Oktober 1995	S. 99
Abb. 23:	REM-Aufnahmen von Mn-Oxihydroxiden aus dem Gotlandbecken	S. 101
Abb. 24:	Beziehungen zwischen $\log K_{\text{Mn-Me}}^{\text{int}}$ und $\log K_{\text{MeOH}}$	S. 103
Abb. 25:	Vergleich zwischen gemessenen und im Modell berechneten Anteilen von adsorbiertem (= partikulär gebundenem) Ni am Gesamtgehalt bei einem korrigierten $\log K_{\text{Mn-Ni}} = -2,36$	S. 103

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1:	Meßparameter für die AAS-Messung	S. 29
Tab. 2:	Analysenergebnisse für das Referenz-Seewasser NASS-4	S. 29
Tab. 3:	Analysenergebnisse für das Sediment-Referenzmaterial BCSS-1	S. 30
Tab. 4:	„Mineral“-Suchprogramm. Obere und untere Grenzen der Elementkonzentrationen für jene Minerale bzw. Partikelgruppen, nach denen gezielt gesucht wurde	S. 33
Tab. 5:	Beispiel für die Partikelverteilung bei drei Teildateien (Gotlandtief, Oktober 1995, 40 m Tiefe) und ihrer Summe. Dargestellt sind die absoluten Partikelzahlen und ihre prozentualen Anteile	S. 34
Tab. 6:	Beschreibende Statistik der Konzentrationen partikulär gebundener und gelöster Metalle in Ostseeproben 1992 für den gesamten Datensatz (ohne Mikroschicht) sowie für verschiedene Probenkategorien	S. 36
Tab. 7:	Vergleich der durchschnittlichen Spurenmetallkonzentrationen in der Ostsee der Jahre 1984 (aus BRÜGMANN et al., 1992) und 1992	S. 37
Tab. 8:	Prozentualer Anteil partikulär gebundener Spurenmetalle im Verhältnis zur Gesamtkonzentration	S. 37
Tab. 9:	Hydrographisch-hydrochemische Hintergrunddaten für verschiedene Seegebiete und unterschiedliche Wassertiefen im Mai 1992	S. 39
Tab. 10:	Mittlere Spurenmetallkonzentrationen in Abhängigkeit vom Seegebiet	S. 40
Tab. 11:	Vertikale Verteilung partikulär gebundener Spurenmetalle in Abhängigkeit vom Seegebiet	S. 44
Tab. 12:	Metall/Fe- und Metall/Al-Verhältnisse im SPM des Oberflächen- bzw. Bodenwassers sowie im Oberflächensediment der Ostsee und dem Erdkrustenmaterial	S. 46

Tab. 13:	Anreicherungs-faktoren partikulär gebundener Spurenmetalle in der Mikroschicht gegenüber dem Oberflächenwasser (0,2 m) sowie Mittelwerte der Anreicherungs-faktoren für die partikuläre und die gelöste Phase	S. 47
Tab. 14:	Korrelationsmatritzen der Konzentrationen von Gesamt-SPM, POC und partikulär gebundenen Spurenmetallen für verschiedene Wasserschichten	S. 49
Tab. 15:	Mineralogische Zusammensetzung des anorganischen partikulären Materials im Gotlandtief 1992	S. 59
Tab. 16:	Mineralogische Zusammensetzung des anorganischen partikulären Materials im Gotlandtief 1995	S. 59
Tab. 17:	Hydrochemische Hintergrundbedingungen im östlichen Gotlandbecken im August 1994	S. 64
Tab. 18:	Hydrochemische Hintergrundbedingungen im östlichen Gotlandbecken im Oktober 1995	S. 65
Tab. 19:	Korrelationsmatrix der Konzentrationen von Gesamt-SPM, POC und partikulär gebundenen Spurenmetallen im Gotlandbecken, August 1994	S. 82
Tab. 20:	Korrelationsmatrix der Konzentrationen von Gesamt-SPM, POC und partikulär gebundenen Spurenmetallen im Gotlandbecken, Oktober 1995	S. 82
Tab. 21:	Matrix für die Speziierungsberechnung von Cd (Gotlandbecken, 200 m Wassertiefe, Oktober 1995) mit dem Programm MICROQL	S. 91
Tab. 22:	Wichtigste Spurenmetallspezies nach dem Salzwassereinbruch im Gotlandbecken im Vergleich zu typischen anorganischen Hauptspezies in Süß- und Meerwasser	S. 93
Tab. 23:	Intrinsische Oberflächenkomplexierungskonstanten für die Adsorption von Pb, Cu, Zn, Ni und Cd an Mn-Oxihydroxide	S. 97
Tab. 24:	Hydrolysekonstanten von Pb, Cu, Zn, Ni und Cd sowie Oberflächenkomplexierungskonstanten dieser Metalle für die Adsorption an Mn-Oxihydroxide	S. 103

Verzeichnis der Abkürzungen

aq	= aqueous (in wässriger Lösung)
dis	= dissolved (gelöst)
e ⁻	= Elektron
gel.	= gelöst
int	= intrinsisch
n	= Anzahl der Proben
org.	= organisch
p.a.	= pro analysi (zur Analyse)
part.	= partikulär
pH	= pH-Wert; $-\log \{H^+\}$
sus	= suspendiert

AAS	=	Atomabsorptionsspektroskopie
APDC	=	Ammonium-pyrrolidin-dithiocarbamat
B	=	Bodenwasser
BMEPC	=	Baltic Marine Environment Protection Commission
BMP	=	Baltic Monitoring Programme (Ostseeüberwachungsprogramm)
CCM	=	Constant-Capacitance-Model
C_i	=	Konzentration der Komponente i
DDDC	=	Diethylammonium-N,N-diethyl-dithiocarbamat
DLM	=	Diffuse-Layer-Model
DOC	=	dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
EDX	=	Energiedispersive Röntgenmikroanalytik
F	=	Faradaykonstante
Ψ	=	Oberflächenpotential
HELCOM	=	Helsinki Commission
I	=	Ionenstärke
Ill/Mo/WL	=	Illit/Montmorillonit/Wechselagerungsminerale
IOW	=	Institut für Ostseeforschung Warnemünde
K	=	Gleichgewichtskonstante
$K_{a1u.2}^s$	=	erste und zweite Protolysekonstante
K_{Mn-Me}	=	Oberflächenkomplexierungskonstante für die Adsorption von Metallen an Mn-Oxihydroxide
K_{MeOH}	=	erste Hydrolysekonstante des Metalles
LFER	=	linear free energy relationship (lineare freie Energie-Beziehung)
logK	=	Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten
M	=	Mikroschicht
Me^{2+}	=	unkomplexiertes, in der Regel jedoch hydratisiertes, zweiwertiges Metallion
Mio.	=	Millionen
MQW	=	Milli-Q-Wasser
O	=	Oberflächenwasser
P	=	Pelagial
PIM	=	particulate inorganic matter (partikuläres anorganisches Material)
POC	=	particulate organic carbon (partikulärer organischer Kohlenstoff)
POM	=	particulate organic matter (partikuläres organisches Material)
PTFE	=	Polytetrafluorethylen
PVC	=	Polyvinylchlorid
Q	=	Oberflächenladung
R	=	Gaskonstante
REM	=	Rasterelektronenmikroskopie
SPM	=	suspendiertes partikuläres Material
T	=	absolute Temperatur
TLM	=	Triple-Layer-Model
Z_i	=	Ladung der Komponente i

Kurzzusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen aktualisieren den gegenwärtigen Kenntnisstand zu partikulär gebundenen Spurenmetallen in der Ostsee. In 86 Proben aus der gesamten Ostsee vom Mai 1992 wurden die Elemente Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb und Co in ihrer partikulären und gelösten Form bestimmt. Das Verhältnis zwischen gelösten und partikulär gebundenen Spurenmetallen sowie horizontale und vertikale Verteilungsmuster und deren Ursachen werden eingehend beschrieben. Gleichzeitig wird damit der Höhepunkt der zuletzt beobachteten Stagnationsperiode des Tiefenwassers der zentralen Tiefenbecken der Ostsee charakterisiert.

Ergänzend wurden umfangreiche Einzelpartikelanalysen mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalytik durchgeführt und Zuordnungen zu konkreten Mineralen und anderen Partikelgruppen vorgenommen. Veränderungen in den Verteilungen und Konzentrationen von Spurenmetallen werden häufig erst durch Kenntnis der Zusammensetzung des partikulären Materials hinsichtlich der auftretenden Hauptpartikelarten interpretierbar.

Der Salzwassereinbruch von 1993/94 bewirkte teilweise extreme Veränderungen in den Konzentrationen und der Spezierung von Spurenmetallen in den zentralen Tiefenbecken der Ostsee. Die unter anoxischen Bedingungen sehr hohen Konzentrationen an gelöstem Mn, Fe und Co waren im August 1994 nur noch in einer Zwischenschicht angehobenen ehemaligen Tiefenwassers in etwa 120 m Tiefe wiederzufinden, ebenso erhöhte Konzentrationen an partikulärem Cu, Cd und Zn. Im Oktober 1995 waren die mit dem Salzwassereinbruch verbundenen Verdrängungs- und Vermischungsprozesse zur Ruhe gekommen.

Eine zentrale Rolle spielt die Adsorption von Spurenmetallen an authigene Mn-Oxidhydroxide, die 1995 in Konzentrationen von bis zu $200 \mu\text{g dm}^{-3}$ an partikulärem Mn auftraten. Für Cd, Cu, Ni, Pb und Zn wird dieser Prozeß als Oberflächenkomplexierung geochemisch modelliert. Es besteht eine starke pH-Abhängigkeit der Adsorptionsreaktionen. Die Modellrechnung liefert Aussagen zur Spezierung dieser Spurenmetalle im Gotlandbecken nach dem Salzwassereinbruch. Der gemessene Anteil adsorbierter (partikulär gebundener) Spurenmetalle wird dabei vom Modell für die Wassertiefen 120 bis 200 m sehr gut wiedergegeben, obwohl Oberflächenparameter des Sorbenten und logK-Werte ausschließlich ohne Anpassung aus der Literatur entnommen wurden. Diese von anderen Autoren experimentell ermittelten Parameter werden durch die vorliegende Arbeit validiert.

Summary

The results of this paper make the knowledge about the distribution and geochemical behavior of particulate trace metals in the Baltic Sea water topical. The elements Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb and Co were determined in 86 samples in their particulate and dissolved forms. The relationship between dissolved and particulate trace metals as well as their horizontal and vertical distribution patterns in relation to the hydrographic conditions are described. At the same time the height of the last observed stagnation period of anoxic Baltic deep water is characterised.

Additional extensive single particle analyses by electron probe X-ray micro analysis (EPXMA) were realized, because the knowledge of the composition of the particulate material regarding to the main minerals or other kinds of particles enables to interpret changes in distribution and concentration of trace metals.

The main saltwater inflow from 1993/94 caused partly extreme changes in the concentration and speciation of trace metals in the central deeps of the Baltic Sea. The very high concentrations of dissolved Mn, Fe and Co under anoxic conditions were still conserved in an intermediate layer in August 1994 in 120 m depth, as same as increased concentrations of particulate Cu, Cd and Zn. In October 1995 the replacing and mixing processes caused by the seawater inflow were completed.

A very important part plays the adsorption of trace metals to authigenic Mn-oxihydroxides, which reached concentrations up to $200 \mu\text{g dm}^{-3}$ of particulate Mn in 1995. This process is geochemical modeled as a surface coplexation for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, considering a significant pH-dependence of the adsorption. The model supplies results about the speciation of these metals in the Gotland deep after the seawater inflow event. The results of field measurements are in good agreement with the model for water depths between 120 and 200 m, even though exclusive surface parameters of the adsorbent and logK values from literature without fitting were used for calculation. These experimental determined parameters are certified by the present results.

Danksagung

Für die sehr gute Anfangsbetreuung der Arbeit danke ich meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. L. Brüggemann, ebenso für die vielen Hinweise und die fruchtbaren Diskussionen bis zur Fertigstellung der Dissertation.

Viel Hilfsbereitschaft und Unterstützung fand ich ebenfalls bei Herrn Dr. B. Schneider, der sich nach dem Ausscheiden von Prof. Brüggemann aus dem Institut der Betreuung dieser Arbeit annahm.

Herrn Dr. Th. Leipe danke ich für die Einführung in die Auswertung automatisierter Partikelanalysen, die vielen anregenden Gespräche und die Fähigkeit, seinen unerschütterlichen Optimismus auf mich zu übertragen.

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Sektionen Meereschemie und Marine Geologie, der Bibliothek und des Bereiches EDV, die zum Gelingen dieser Arbeit durch direkte oder indirekte Hilfe beigetragen haben, möchte ich auf diesem Wege ebenfalls danken.

Den Besatzungen der Forschungsschiffe „Alexander von Humboldt“ und „Gauss“ danke ich für die Unterstützung und das gute Arbeitsklima während der Seereisen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. habil. M. Kersten, der die letztendliche Betreuung dieser Arbeit übernahm, mich in die Grundlagen der geochemischen Modellierung einführte und den Fortgang der Arbeit jederzeit hilfsbereit und mit sehr wertvollen Anregungen unterstützte.

1. Einleitung

1.1 Bedeutung von Partikeln im marinen Spurenmetallkreislauf

Schwermetalle gehören zu den prioritären Problemstoffen in der Meeresumwelt (BRÜGMANN, 1996). Ein großer Anteil der durch natürliche und technogene Prozesse freigesetzten Metalle erreicht über Flüsse und die Atmosphäre die Meere und wird dort zunächst im Wasser und später im Sediment angereichert. Auch nach der Ablagerung im Sediment bleiben Schwermetalle jedoch remobilisierbar, so daß es unter bestimmten hydrographischen Bedingungen zu lokal stark erhöhten Konzentrationen im Wasser kommen kann. Schwermetalle und ihre Verbindungen können bei vielen Organismen akut oder chronisch toxische Wirkungen hervorrufen (MERIAN, 1984, BRÜGMANN, 1993a). Neben einer akuten Schädigung aquatischer Ökosysteme kann über Nahrungsketten eine Anreicherung bis hin zum Menschen stattfinden. Aufgrund ihrer niedrigen Konzentrationen in Lösung ($<50 \text{ nmol dm}^{-3}$, BRULAND, 1983) werden sie auch als Spurenmetalle bezeichnet.

Spurenmetalle werden in Abhängigkeit von ihrem biogeochemischen Verhalten und daraus folgend vom Verlauf ihrer Vertikalprofile verschiedenen Gruppen zugeordnet (WHITFIELD, 1979; BRULAND, 1983), zwischen denen jedoch auch Mischformen auftreten. Häufig werden sie nahe der Meeresoberfläche an vorwiegend biogene Partikel angelagert, bzw. zufällig oder aktiv in Phytoplanktonzellen aufgenommen. Durch Aggregationsprozesse können aus dem suspendierten partikulären Material (SPM, schwebend bzw. extrem langsam sinkend) sinkfähige Partikel entstehen, die einen Vertikaltransport der Elemente durch die Wassersäule verursachen. Während des Absinkens finden Abbau- oder Lösungsprozesse statt, durch die ein Teil der mitgeführten Elemente innerhalb der Wassersäule bzw. an der Sedimentoberfläche wieder freigesetzt wird. Das verbleibende Material wird im Sediment eingelagert. Auf diese Weise ergeben sich Vertikalprofile mit geringeren Konzentrationen an gelösten Spurenmetallen nahe der Oberfläche und höheren Konzentrationen im Tiefenwasser. Oberhalb von Sprungschichten im Wasserkörper (Thermokline, Halokline) können lokale Konzentrationsmaxima auftreten, da hier das Absinken der Partikel abgebremst wird. Typische Spurenmetalle mit solch nährstoffähnlichem Verhalten sind Cd, Zn, Cu und Ni.

Andere Spurenmetalle weisen eine umgekehrte Tendenz ihrer vertikalen Verteilung auf. Sie werden über die Atmosphäre oder Flüsse in das Oberflächenwasser eingetragen, wo sie maximale Konzentrationen erreichen. Mit zunehmender Tiefe werden die Konzentrationen gelöster Anteile geringer. Dazu tragen Sorptionsprozesse an Partikeloberflächen und der Transport in das Tiefenwasser bzw. in das Sediment bei. Dieser Vorgang wird auch als „scavenging“ bezeichnet. Typische Vertreter dieser Gruppe sind Pb, Co oder Cr(III).

Konservative Elemente zeigen annähernd gleichbleibende Konzentrationen innerhalb der Wassersäule. Sie sind im Meerwasser wenig reaktiv, so daß die Vertikalverteilungen ihrer gelösten Anteile nur wenig oder gar nicht von geochemischen oder biologischen Prozessen beeinflusst werden. Dies führt zu langen Aufenthaltszeiten im Wasserkörper ($>5 \times 10^5$ Jahre, WHITFIELD, 1979). Typische konservative Spurenmetalle sind U und Mo.

Diese Verteilungsmuster machen deutlich, daß die Zusammensetzung des Meerwassers hinsichtlich der meisten Spurenmetalle durch Prozesse kontrolliert wird, die mit Partikeln assoziiert sind.

Durch Bioakkumulation/Ausscheidung, Adsorptions-/Desorptionsprozesse, (Mit-)Fällung bzw. Zersetzung, Ablagerung/Resuspension usw. können Metalle zeitweilig oder permanent aus dem Wasserkörper entfernt, in größere Tiefen transportiert (oder auch lateral in andere Gebiete umgelagert) und letztendlich wieder freigesetzt werden. Partikel regulieren auf diese Weise die Konzentrationen von Spurenmetallen im Wasserkörper und spielen eine bedeutende Rolle bei der Bildung und Verteilung chemischer Spezies (BRULAND, 1983; SALOMONS und FÖRSTNER, 1984; BRÜGMANN, 1986a; KESTER et al., 1986; HONEYMAN et al., 1988).

Die wichtigsten Quellen für Partikel im Ostseewasser sind nach BRÜGMANN (1990b):

- a) *kontinentales Material*
 - hauptsächlich Silikate, eingetragen durch Flüsse und über die Atmosphäre
- b) *in-situ-Produktion von Partikeln*
 - Primär- und Sekundärproduktion (Bakterienwachstum, Zooplankton usw.)
 - andere biogene Partikel (Fäkalpellets, amorphe Aggregate [„marine snow“], Bio-Detritus...)
 - nichtbiogene Partikel (Ausfällungen, Aggregationen von Kolloiden...)
 - benthische Flocken an der Sediment/Wasser-Grenzschicht
- c) *Resuspensionsprozesse*
 - durch Stürme oder starke Strömungen hervorgerufene Aufwirbelungen des Sediments
- d) *anthropogene Quellen*
 - durch Flüsse und über die Atmosphäre eingetragene Partikel
 - durch Schifffahrt, Schleppnetzfisherei, Baggerei u.ä. Aktivitäten hervorgerufene Resuspension.

Die Bedeutung der einzelnen Partikelarten für die Spurenmetallspezierung variiert in Abhängigkeit vom betrachteten Wasserkörper. Während im offenen Meer atmosphärische Depositionen und im Sommer vor allem biogene Partikel die wichtigste Rolle spielen, sind es in Ästuargebieten häufig Flokkulations- und Resuspensionsprozesse, die Auswirkungen auf die Spurenmetallchemie zeigen. Wetterbedingte Resuspensionen treten häufig in Flachwassergebieten auf. In den tieferen Becken der Ostsee hingegen, wo anoxische und oxische Milieubedingungen wechselseitig auftreten, gewinnen Fällungsreaktionen (Sulfide/Polysulfide bzw. Oxide/Hydroxide) an Bedeutung.

Eine Unterteilung zwischen partikulärer und gelöster Phase ist nicht trivial. Von den freien Metallionen über Ionenpaare, anorganische und organische Komplexe, feindisperse Kolloide und Agglomerate bis hin zu größeren Tonmineraleilchen, Niederschlägen oder Planktonzellen, an die Spurenmetalle adsorbiert sein können, treten Metallspezies in allen Größenbereichen von atomaren Dimensionen über wenige Nanometer bis in den Mikrometer- und Millimeterbereich auf. Aus pragmatisch-analytischen Gründen wurde in der Vergangenheit von Ozeanographen eine Grenze bei 0,45 µm als Trennlinie zwischen „gelösten“ und „partikulären“ Wasserinhaltsstoffen gezogen. Diese Grenze erschien als Optimum bei der analytischen Trennung der beiden Phasen,

die meistens durch Filtration erfolgt: Die zur Gewinnung ausreichender Partikelmasse zu filtrierende Seewassermenge wurde einerseits nicht zu groß und die Filtriergeschwindigkeit andererseits nicht zu gering (HONEYMAN et al., 1988). Man sollte sich jedoch stets bewußt machen, daß es sich um einen willkürlichen Trennschnitt innerhalb eines Kontinuums von Partikelgrößen handelt und etliche Partikelgruppen (z.B. Bakterien, Plankton, feine Tonmineralpartikel) danach sowohl als „gelöste“ als auch als „partikuläre“ Spezies auftreten können.

Unterhalb der willkürlich festgelegten Trennlinie von $0,45 \mu\text{m}$ (bzw. in der Praxis häufig $0,4 \mu\text{m}$) existieren also weitere Partikel, die qualitativ und quantitativ eine wichtige Rolle spielen können. Vor allem Kolloide bilden oft sogar den Hauptanteil der in natürlichen Wasserkörpern vorkommenden Partikel (STUMM und MORGAN, 1996). Sie können als diskrete Partikel oder deren Zusammenballungen, als Makromoleküle, als Filme oder „Pseudokolloide“ (z.B. als Kolloidgefüge, die sich aus verschiedenen Materialien zusammensetzen) existieren (HONEYMAN et al., 1988). In vielen Fällen sind Spurenmetallspezies, die als Teil der gelösten Phase angesehen werden, in Wirklichkeit mit Kolloid- oder Bakterienoberflächen assoziiert.

1.2 Chemische Spurenmetallspezies im Meerwasser und im partikulären Material

Für das Verständnis des biogeochemischen Verhaltens eines Elements im Meerwasser (einer überaus komplexen Matrix) sind Kenntnisse zu chemischen Spezies essentiell (ANDREAE, 1986). Die Reaktivität von Substanzen im Meerwasser wird durch die Variation ihrer Spezies stark beeinflusst. Ob ein Element sich z.B. gegenüber Organismen toxisch verhält, im Wasser gelöst bleibt oder mit Partikeln assoziiert und in das Sediment transportiert und dort konzentriert wird, wird durch seine Verteilung zwischen verschiedenen Spezies bestimmt. Geochemische Untersuchungen, die sich auf Quellen, Senken und Transportwege der Elemente konzentrieren, liefern zwar eine Reihe wertvoller Informationen, müssen jedoch erweitert werden, um das Verhalten eines Elements in der Umwelt zu verstehen und Mechanismen vorherzusagen. Es ist notwendig, über die Summenbestimmung eines chemischen Elements hinauszugehen und statt dessen seine einzelnen Spezies zu betrachten. Dies gilt sowohl für die gelöste als auch für die partikuläre Phase.

Durch die Kenntnis der wichtigsten Spezies eines Metalls lassen sich Aussagen darüber machen, welche Umweltvariablen die größte Bedeutung für sein Reaktionsverhalten haben. Wenn z.B. Chloridspezies dominieren (wie beim Cd(II)), ist zu erwarten, daß das chemische Verhalten oder biologische Effekte sich entlang des Mischungsgradienten zwischen Süß- und Meerwasser in Ästuaren stark verändern (KESTER, 1986). Für andere Metalle sind dagegen Änderungen des pH-Wertes vom Oberflächen- zum Bodenwasser der wesentliche Faktor, z.B. für Fe(III) oder Al(III) , deren Hydroxide die Hauptspezies darstellen. Sind Carbonate (oder Bicarbonate) unter den wichtigsten Spezies zu finden, wie bei Cu(II) oder Pb(II) , so sind Alkalinität und pH-Wert bedeutende Variablen. Eine große Rolle spielt (gerade in der Ostsee) auch das Redoxpotential, das z.B. die Fällung von Spurenmetallen als Sulfide unter anoxischen bzw. als Oxide unter oxischen Milieubedingungen kontrolliert.

Auch die Bioverfügbarkeit von Spurenmetallen gegenüber Organismen läßt sich realer einschätzen, wenn die Spezierung eines Metalls bekannt ist (ANDERSON et al., 1978; KOLBER et al., 1994; MOREL et al., 1994). Für einige Metalle (Cu, Mn, Zn) reagiert das Wachstum von Phytoplankton im wesentlichen nur auf Konzentrationsänderungen der unkomplexierten Metallionen (Me^{2+} aq; SUNDA und LEWIS, 1978; KESTER, 1986; HONEYMAN, 1988). Phytoplankton ist sogar in der Lage, organische Substanzen auszuschcheiden, die Cu, Zn oder auch Cd komplexieren können, was möglicherweise eine evolutionäre Strategie darstellt, um die Spurenmetallverfügbarkeit zu regulieren (ANDREAE, 1986).

Detaillierte Kenntnisse über die Spezierung von Spurenmetallen können außerdem hilfreich bei der Identifizierung anthropogener Quellen sein. Sie haben eine Bedeutung bei der Bestimmung von Spurenmetallflüssen, -kreisläufen oder Massenbalancen (BOSTRÖM et al., 1983; HALLBERG, 1991; BALISTIERI et al., 1994) und werden letztendlich für die Entwicklung brauchbarer Strategien und analytischer Methoden für Monitoringaktivitäten benötigt (PERTILÄ und BRÜGMANN, 1992).

Die potentiell wichtigsten Spurenmetallspezies ergeben sich aus den Hauptbestandteilen des Meersalzes. So treten im allgemeinen als anorganische Spezies neben den freien (hydratisierten) Ionen, Hydroxiden und Oxiden vor allem Carbonate, Chloride, Sulfate oder Borate auf (STUMM und MORGAN, 1996). In anoxischen Wasserkörpern sind außerdem Sulfide und Polysulfide wichtige Spezies.

Organische Liganden spielen für einige Spurenmetalle eine dominierende Rolle. So kann Cu (besonders in Küstennähe oder im Oberflächenwasser) zu über 90...99 % organisch komplexiert vorliegen (BERNHARD und GEORGE, 1986; HONEYMAN, 1988). Die Identität dieser Liganden ist nur wenig geklärt. Im wesentlichen handelt es sich um Mischungen aus Humin- und Fulvosäuren. Nachgewiesen wurden auch Aminosäuren, Kohlenhydrate, Aldehyde, Fettsäuren u.a. Verbindungen. Selbst Liganden, die in sehr geringen Konzentrationen vorliegen, können bei sehr stark komplexierenden Eigenschaften eine bedeutende Rolle spielen.

Organische Substanzen können das Adsorptionsverhalten von Spurenmetallen an Partikel stark beeinflussen, da sie einerseits oft um die Bindungsplätze konkurrieren (DAVIS und LECKIE, 1978) und andererseits mitunter die Partikel mit dünnen Filmen umhüllen, so daß sich die Oberflächeneigenschaften verändern.

Partikel spielen eine bedeutende Rolle bei der Bildung und Verteilung chemischer Spezies. Im partikulären Material liegen chemische Spezies in unterschiedlicher Form vor (ANDREAE, 1986), d.h. als definierte feste Phasen (Kieselopal, Mineralbestandteile...), als adsorbierte Komponenten oder als Bestandteil biologischer Zellen.

Die Bedeutung der einzelnen Partikelarten für die Spurenmetalle ist dabei unterschiedlich. Einfluß auf die Spezierung (KESTER et al., 1986) haben die primäre chemische Zusammensetzung (Silikate, Carbonate, Metalloxide, Alumosilikate, organischer Detritus...), die Partikelgröße, sowie Oberflächeneigenschaften (elektrische Ladungen, hydrophober oder hydrophiler Charakter, Oberflächen/Volumen-Verhältnis...).

Opal oder terrigene Alumosilikate scheinen z.B. keine signifikanten Mengen an Spurenmetallen zu enthalten (COLLIER und EDMOND, 1983), bilden jedoch oft Kristallisationskeime für andere Phasen (z.B. Fe- und Mn-Oxihydrate).

Die wichtigsten Matrices für die Bindung von Metallen an Partikel sind Carbonate, Manganoxide, amorphe, wässrige und kristalline Eisenoxide sowie organische Partikel. Lebende Organismen (Bakterien, Phytoplankton, Zooplankton ...) stellen dabei eine Besonderheit unter den Partikeln dar. Zusätzlich zu den physiko-chemischen Oberflächenreaktionen laufen hier metabolische Prozesse ab. Das Innere biologischer Zellen ist durch eine hohe Elektronenaktivität charakterisiert, ein Resultat der Photosynthese, während der u.a. die Reaktion $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ abläuft. Ein Teil dieser reduzierenden Kräfte ist verfügbar für die Reduktion von Spurenelementspezies (z.B. $\text{As(V)} \rightarrow \text{As(III)}$). Für derartige chemische Reaktionen stellt die Zellmembran eine Barriere zwischen Organismus und Medium dar, ihre Permeabilität für Spurenmetalle ist speziesabhängig. Planktonzellen sind in der Lage, Spurenmetalle gegenüber den im Wasser gelösten Konzentrationen um den Faktor 10^3 bis 10^5 aufzukonzentrieren (BRÜGMANN, 1994), wobei die Metallkonzentrationen im Plankton sehr stark zwischen den einzelnen Planktonspezies variieren können (SEISUMA and LEGZDINA, 1991; POHL, 1992).

Die Fähigkeit zur Spurenmetalladsorption ist unter anderem von der Partikelgröße und der Zahl der Bindungsplätze pro Flächeneinheit abhängig. Die Oberfläche pro Volumeneinheit steigt mit sinkender Partikelgröße. Dies weist auf die Bedeutung der Kolloide für die Spurenmetallspezies hin.

Frisch gebildetes partikuläres Material (wie es z.B. häufig in Ästuaren oder bei Übergängen zwischen oxischen und anoxischen Bedingungen auftritt) ist wegen seines höheren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses ein effektiverer Sorbent als gealtertes Material (KESTER et al., 1986).

1.3 Die Ostsee als Untersuchungsgebiet

Die Ostsee ist eines der größten Brackwassermeere der Welt (RHEINHEIMER, 1996) und gilt - auch in Bezug auf Schwermetallbelastungen - als anthropogen gefährdet (BMEPC, 1990). Gegenüber den Ozeanen weist sie einige Besonderheiten auf (Salzgehalte, Redoxbedingungen, Metalleinträge...), an denen sich der Einfluß von Partikeln auf den Spurenmetallhaushalt besonders gut studieren läßt.

Als Nebenmeer ist die Ostsee von ihrer geographischen Lage her stärker belastet als andere Meeresgebiete, wie z.B. das Randmeer Nordsee. Sie bedeckt einschließlich Kattegat eine Gesamtfläche von rund $415\,000 \text{ km}^2$. Das Wasservolumen beträgt $21\,700 \text{ km}^3$, die mittlere Tiefe 52 m. Rund 17 % der Ostsee sind sogar flacher als 10 m. Das Einzugsgebiet der Ostsee, in dem über 80 Mio. Menschen leben, ist mit $1,7 \times 10^6 \text{ km}^2$ etwa viermal größer als ihre Fläche. Die Anrainerstaaten sind durch einen hohen Industrialisierungsgrad und eine intensive Landwirtschaft gekennzeichnet, die Ostseezuflüsse durch kommunale und industrielle Abwässer teilweise stark verunreinigt. Über die Atmosphäre gelangen zusätzlich Schadstoffe in die Ostsee, die teilweise über große Distanzen auch aus weiter entfernten europäischen und sogar außereuropäischen Gebieten stammen.

Die Ostsee ist gegenüber anderen Meeren durch relativ hohe Konzentrationen an partikulärem Material gekennzeichnet, die z.B. etwa um den Faktor 4 höher liegen als in der Nordsee und 10 mal höher als im Nordost-Atlantik sind (BRÜGMANN, 1986a). Der Einfluß von Partikeln auf die Spurenmetallverteilung oder -spezierung läßt sich folglich hier besonders gut studieren. Ein großer Anteil der Partikelmenge wird dabei durch die Primärproduktion gebildet, zusätzlich ein riesiger Pool an gelösten oder kolloidalen organischen Verbindungen, die als effektive Bindungspartner für Metalle in Frage kommen.

In Nähe des Meeresbodens können beim Einstrom salzreichen Wassers durch aufgewirbeltes feinkörniges Sedimentmaterial sehr hohe Partikelkonzentrationen (z.B. 27 mg dm^{-3} im Bornholmbecken, STRYUK et al., 1995) erreicht werden.

Der Wasserhaushalt der Ostsee wird durch fünf Komponenten bestimmt: Die Flußwasserzufuhr (F), den Einstrom aus der Nordsee (E), die Niederschläge (N), die Verdunstung über der Ostsee (V) und den Ausstrom in die Nordsee (A). Die Gesamtbilanz läßt sich durch die Beziehung

$$F + N - V = A - E$$

darstellen. Die dominierende Größe stellt dabei mit etwa $483 (+/- 30) \text{ km}^3$ pro Jahr die Flußwasserzufuhr dar. Die Niederschläge bringen, abzüglich der verdunstenden Wassermengen, einen zusätzlichen Beitrag von rund 60 km^3 pro Jahr, so daß im Jahresmittel etwa 540 km^3 Süßwasser in die Ostsee gelangen (RHEINHEIMER (ed.), 1996).

Aufgrund der Dichteunterschiede zwischen Wassermassen unterschiedlichen Salzgehaltes entsteht ein Druckgefälle, das zum Vordringen salzreichen Nordseewassers in Bodennähe führt. Dieser Einstrom wird jedoch durch untermeerische Schwellen behindert (besonders Drogenschwelle und Darßer Schwelle mit Satteltiefen von nur 7 bzw. 18 m).

Meteorologische Einwirkungen und konvektive Vermischungprozesse führen zur Bildung des für die Ostsee typischen Brackwassers. Trotzdem bleibt in den tiefen Becken eine permanente Salzgehaltssprungschicht (Halokline) bestehen (MATTHÄUS, 1980). Durch die starken Süßwasserzuflüsse und den nur begrenzten Wasseraustausch mit der Nordsee nimmt der Salzgehalt des Oberflächenwassers in Richtung Nordosten stark ab, von 20-25 ‰ an den Ostseeausgängen, über 7-8 ‰ in der zentralen Ostsee bis unter 2 ‰ an den Enden des Bottnischen und Finnischen Meerbusens. Im Tiefenwasser der zentralen Ostsee schwankt er zwischen 13 und 18 ‰ im Bornholmbecken, 11 und 14 ‰ im östlichen sowie 8 und 11 ‰ im westlichen Gotlandbecken.

Infolge des eingeschränkten horizontalen und vertikalen Austausches stagniert das Tiefenwasser der zentralen Ostsee nahezu permanent (MATTHÄUS, 1986). Die im Oberflächenwasser produzierte Biomasse sinkt nach dem Absterben der Organismen in das Tiefenwasser ab und wird dort biochemisch abgebaut. Dies ist ein Prozeß, der große Mengen an Sauerstoff verbraucht, bis das Wasser vollständig an Sauerstoff verarmt ist und andere Substanzen als Elektronenakzeptoren während der Remineralisierungsprozesse genutzt werden, unter anderem Sulfate. Im Ergebnis bilden sich erhebliche Konzentrationen an Schwefelwasserstoff. Unter solch reduzierenden Bedingungen und bei fehlendem Wasseraustausch reichern sich einige Metalle wie Fe, Mn und Co als zweiwertige Ionen in gelöster Form stark an (KREMLING und PETERSEN, 1978; KREMLING, 1983; BRÜGMANN, 1988; DYRSSEN und KREMLING, 1990). Die tiefen Becken wirken dabei wie eine Falle für diese Metalle, die vorwiegend an Partikel gebunden sowohl aus dem Oberflächenwasser als auch von den Beckenrändern oder durch strömungsbedingten Transport

sogar aus entfernteren Gebieten der Ostsee eingetragen werden (EMEL'YANOV, 1986; HUCKRIEDE, 1993).

Auch eine Reihe anderer Spurenmetalle wird in diesen Becken unter anoxischen Bedingungen angereichert, jedoch nicht in gelöster Form, sondern nach Adsorption an Fe-Sulfide oder Fällung als schwerlösliche Sulfide/Sulfid-Komplexe im Sediment (z.B. Cd, Cu oder Zn, KREMLING, 1983).

In den Tiefenbecken der Ostsee findet man entsprechend eine deutliche Anreicherung von Spurenmetallen in den Sedimenten, vor allem in den Oberflächensedimenten (EMEL'YANOV, 1986; BORG und JONSSON, 1996).

Neben dem scavenging durch Eisensulfide bzw. direkter Sulfidfällung leistet die biologische Produktion dazu einen Beitrag: Metalle, die mit Planktonteilchen assoziiert sind, werden nach dem Absterben der Zellen in die Tiefe transportiert, wo unter anoxischen Bedingungen der Abbau des organischen Materials nur sehr langsam erfolgt, so daß ein hoher Anteil davon ins Sediment gelangt.

Werden die anoxischen Wasserkörper durch den Zustrom sauerstoffreichen Wassers aus der Nordsee belüftet, fallen große Mengen an Eisen- und vor allem Manganhydroxiden aus, die in der Lage sind, andere Metalle effektiv zu adsorbieren. Es kommt wiederum zu einem scavenging für viele Spurenmetalle, die zusammen mit den Oxihydraten in das Sediment gelangen.

Im Sediment erfolgen während der Diagenese Veränderungen von Bindungsformen der Spurenmetalle. Auch die massive Freisetzung gelöster Spezies aus dem Sediment bei sich verändernden Redoxbedingungen ist möglich, z.B. von zuvor sulfidisch gebundenen Spurenmetallen nach einem Umschlag zu oxischen Bedingungen oder die Diffusion von Fe-, Mn- oder Co-Ionen aus dem Porenwasser unter anoxischen Bedingungen (KREMLING, 1983).

Der Redoxwechsel im Tiefenwasser spielt somit eine bedeutende Rolle für die Spurenelementverteilung in den Tiefenbecken der Ostsee. An der Grenze zwischen oxischen und anoxischen Wasserkörpern finden extreme Veränderungen des chemischen Zustands vieler Elemente statt, die deren Verteilungsmuster und Konzentrationen stark beeinflussen.

Das Auftreten solch anoxischer Wasserkörper ist für die Ostsee charakteristisch, da die Sauerstoffzehrung einerseits mit jeder Remineralisierungsperiode nach größeren Algenblüten einsetzt (welche durch einen relativ hohen Eutrophierungsgrad dieses Meeres stark gefördert werden, EMEL'YANOV, 1988) und andererseits das an Sauerstoff verarmte Wasser solange in den tiefen Becken verbleibt, bis es durch den massiven Einstrom von Salzwasser aus der Nordsee ausgetauscht werden kann.

Das Gotlandbecken ist das Teilbecken mit der größten mittleren Wassertiefe und einer Maximaltiefe von 249 m. Von der westlichen Ostsee zum Gotlandbecken fällt der Meeresboden kaskadenartig über das Arkona- und Bornholmbecken ab. Mehrere eingelagerte Schwellen verhindern, daß kleinere Salzwassereinströme aus der Nordsee bis zum Gotlandtief vordringen, so daß Stagnationsphasen hier besonders lange anhalten.

Einstromereignisse, die in der Lage sind, das Tiefenwasser bis hin zum Gotlandbecken auszutauschen, traten in der Ostsee bis zur Mitte der siebziger Jahre relativ häufig auf. Dazu sind länger andauernde Einstromlagen notwendig, bei denen unter spezifischen meteorologischen und

ozeanographischen Bedingungen große Wassermengen (bis 230 km^3) hohen Salzgehaltes über die Darßer und Drogden-Schwelle in die Ostsee gelangen (MATTHÄUS, 1993).

Seit den siebziger Jahren sind die Häufigkeit und Intensität solcher Einströme deutlich zurückgegangen. Erst im Januar 1993 erfolgte nach 16 Jahren wieder ein effektiver Salzwassereinbruch, gefolgt von weiteren kleineren Einstromereignissen im Dezember 1993 und im März 1994, die nicht das Ausmaß von Salzwassereinbrüchen erreichten, bei denen aber jeweils über 200 km^3 Wasser in die Ostsee transportiert wurden (NEHRING u.a., 1994, 1995 a/b/c; MATTHÄUS und LASS, 1995).

Die zuletzt beobachtete Stagnationsperiode wich erheblich von den vorherigen ab. Sie dauerte länger als jede andere in diesem Jahrhundert an. Im östlichen Gotlandbecken wurden zu Beginn zwischen 200 m Tiefe und dem Meeresboden mit mehr als $7 \text{ }^\circ\text{C}$ die höchsten jemals dort gemessenen Temperaturen registriert. Die im Verlauf der Stagnationsperiode beobachteten drastischen Rückgänge des Salzgehaltes und der Temperatur resultierten in den niedrigsten in diesem Gebiet jemals gemessenen Werten ($8,5 \text{ ‰}$, $<4 \text{ }^\circ\text{C}$) (MATTHÄUS, 1993).

Die H_2S -Konzentrationen im Tiefenwasser erreichten im November 1992 einen Höchstwert von $7,7 \text{ mg dm}^{-3}$ (NEHRING et al., 1993).

Die Einstromereignisse 1993/94 führten zu drastischen Veränderungen der Sauerstoffkonzentrationen im Gotlandbecken. Im Gotlandtief wurden im Mai 1994 Werte von $3 \dots 3,8 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ unterhalb 170 m Tiefe gemessen (NEHRING et al., 1995 a/b). Ähnlich hohe Konzentrationen wurden an dieser Station zuvor nur in den 30er Jahren registriert (MATTHÄUS, 1994). Der Salzgehalt im Gotlandtief überschritt 1994 erstmals seit 1988 wieder 12 ‰ .

2. Problemstellung

2.1 Bisheriger Kenntnisstand

Zu Untersuchungen an Schwebstoffen in Gewässern jeglicher Art existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen. Meist besteht das Ziel in der Erfassung der regionalen, vertikalen und zeitlichen Variationen der strukturellen und chemischen Zusammensetzung von partikulärem Material. Beispiele komplexer Untersuchungen an suspendierten Partikeln stellen die Arbeiten von KEMPE et al. (1988), EISMA (1993) oder KAUSCH und MICHAELIS (1996) dar.

Über partikulär gebundene Spurenmetalle in der Ostsee existieren bis heute nur wenige Arbeiten. Die zur Verfügung stehenden Datensätze sind dabei untereinander nur bedingt vergleichbar, da sie stark abhängig sind von der Art der Gewinnung, Bearbeitung und Lagerung der Proben sowie den angewendeten Analyseverfahren (Art und Porenweite verwendeter Filter, Filtrationstechnik [Über- oder Unterdruck], Lagerungszeiten der Proben, Aufschluß- und Meßverfahren usw.).

Die räumliche und zeitliche Variabilität der Spurenmetallkonzentrationen in der marinen Umwelt ist außerdem so hoch, daß allein dadurch eine vergleichende Dateninterpretation erschwert wird.

Erste Untersuchungen an partikulär gebundenen Spurenmetallen in der Ostsee stammen aus den siebziger (EMELYANOV, 1974; EMELYANOV und PUSTELNIKOV, 1975; WEIGEL, 1976, 1977; KREMLING und PETERSEN, 1978; ANDRULEWICZ et al., 1979) und frühen achtziger Jahren (ORESHKIN et al., 1980; YURKOVSKY and PINKULE, 1980; BOSTRÖM et al., 1981, 1983; GUSTAVSSON, 1981; BRZEZINSKA et al., 1984). Eine Übersicht zu Ergebnissen dieser Arbeiten gibt die erste periodische Zustandseinschätzung der Ostsee (HELCOM, 1987).

Spurenelemente wie Zn, Cu, Cd, Pb, Ni und Co wurden in diesen frühen Arbeiten selten berücksichtigt, sondern im wesentlichen Gesamtkonzentrationen an partikulärem Material sowie die Gehalte an Fe und Mn bestimmt. Für die Analytik kamen dabei verschiedene Verfahren zur Anwendung. Auch bei der Entnahme und Bearbeitung der Proben gab es Unterschiede (s.o.). Häufig beschränkten sich die Untersuchungen auf eng begrenzte Seegebiete.

Teilweise traten erhebliche Abweichungen von heute gemessenen Werten auf, was auf analytische Schwierigkeiten bzw. Kontaminationsprobleme zum damaligen Zeitpunkt schließen läßt. Eine höhere Schwermetallbelastung des partikulären Materials in der Ostsee vor dem Wirksamwerden effektiver Schutzmaßnahmen im kommunalen, industriellen und landwirtschaftlichen Bereich der Anliegerstaaten ist jedoch ebenfalls zu vermuten.

Die erste Arbeit, in der eine relativ große Anzahl von Proben (230) aus nahezu der gesamten Ostsee in den Jahren 1980 und 1981 untersucht wurde, stammt von BRÜGMANN (1984). Erstmals wurden gelöste und partikulär gebundene Spurenmetallanteile jeweils aus ein und derselben Probe bestimmt und dabei horizontale und vertikale Verteilungsmuster diskutiert. Über die Berechnung von Verteilungskoeffizienten wird die Anreicherung von Spurenmetallen an Eisen- und Manganoxiden belegt.

DYRSSEN und KREMLING (1990) ermittelten die Konzentrationen von partikulär gebundenem Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Cd im Tiefenwasser des Gotlandtiefs 1985 sowie Tiefenprofile für die gelösten Anteile für die Jahre 1981 und 1985. Damit erfaßten sie verschiedene Stadien der vergangenen

Stagnationsperiode mit fortschreitendem Anstieg der Konzentration an Schwefelwasserstoff. Ein einfaches scavenging-Modell für die Entfernung von Spurenmetallen aus dem anoxischen Tiefenwasser durch (vorrangig) Eisensulfide wurde vorgeschlagen. Dazu bestimmten sie die entsprechenden Stabilitätskonstanten für die Sulfidbildung.

Weitere Arbeiten aus den neunziger Jahren beschäftigen sich mit partikulär gebundenen Spurenmetallen in ausgewählten Seegebieten der Ostsee, z.B. in polnischen Küstengewässern (KORZENIEWSKI und NEUGEBAUER, 1991), in der Kieler und Mecklenburger Bucht (SCHULTZ TOKOS et al., 1993) oder im Schärenmeer vor Stockholm (BROMAN et al., 1994).

SCHÜSSLER (1993) beprobte im Spätherbst 1989 einen Oberflächenschnitt durch Nord- und Ostsee zur Gewinnung von suspendiertem partikulärem Material mittels eines Pumpsystems. Die mit einer Durchflußzentrifuge gewonnenen Proben zeigten jedoch z.T. um eine Größenordnung abweichende Metallkonzentrationen gegenüber Vergleichsdaten nach konventioneller Filtration für die jeweiligen Seegebiete.

Im Nov./Dez. 1984 wurden 160 Proben aus der gesamten Ostsee und der angrenzenden Nordsee genommen und darin Spurenmetallkonzentrationen in der gelösten und suspendierten Phase bestimmt (BERNARD et al., 1989; BRÜGMANN et al., 1992). Das Ziel dieser Untersuchungen war es, ein besseres Verständnis der Existenzformen, des Konzentrationsniveaus und des Verhaltens von partikulären Spurenmetallen in der Ostsee zu gewinnen. Etwa ein Drittel der Proben wurde zusätzlich mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und automatischer Partikelanalyse untersucht, um aufgrund der chemischen Zusammensetzung (basierend auf 14 Hauptelementen) einzelner Partikel wichtige Partikelgruppen identifizieren zu können.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten lieferten die aktuellsten Daten für die zweite periodische Zustandseinschätzung der Ostsee (HELCOM, 1990).

Mineralogische Untersuchungen an Ostseesedimenten wurden bereits häufig durchgeführt (z.B. RUDOLPH, 1968; SZEFER, 1990; GINGELE und LEIPE, im Druck). Zur mineralogischen Zusammensetzung der im Ostseewasser suspendierten Partikel gibt es jedoch bisher keine Veröffentlichungen.

Über die wesentlichen Spurenmetallspezies im Süß- und Meerwasser gibt es heute bereits weitgehende Übereinstimmung (z.B. STUMM und MORGAN, 1996). Die Ostsee mit ihrem Brackwassercharakter nimmt jedoch eine Sonderstellung ein. GUNNERIUSSON und SJÖBERG (1991) berechneten mit Hilfe eines Computerprogramms (SOLGASWATER) unter Einbeziehung der wichtigsten *anorganischen* Liganden die Hauptspezies von Hg, Cd und Pb in der Bottenwiek. Insgesamt sind zur Speziierung von Spurenmetallen in der Ostsee jedoch keine Angaben verfügbar.

Eine direkte analytische Bestimmung der einzelnen Spezies im Meerwasser bereitet noch Schwierigkeiten, da die zur Verfügung stehenden Methoden nicht selektiv, bzw. für die im Meerwasser auftretenden Konzentrationen nicht sensitiv genug sind. Eine Annäherung an dieses Problem durch Bearbeitung der Proben mittels verschiedener Trennsäulen erfolgte bei BRÜGMANN et al. (1997). Für Spurenmetalle im Gotlandtief (1994) konnte so eine konditionale Klassifizierung in suspendierte ($>0,4 \mu\text{m}$), kolloide, anionisch und kationisch gebundene Spezies vorgenommen werden.

2.2 Aufgabenstellung

Die Salzwassereinbrüche 1993/94 beendeten die längste und ausgeprägteste Stagnationsperiode, die bisher in der Ostsee registriert wurde. Es wird erwartet, daß der damit verbundene Redoxumschlag im Tiefenwasser der zentralen Ostsee zu drastischen Veränderungen der Spurenmetallkonzentrationen sowie ihrer Spezierung geführt hat. Eine besondere Rolle spielt dabei die partikuläre Phase: Die unter Stagnationsbedingungen akkumulierten Mengen an gelösten Eisen- und Manganionen fallen bei Anwesenheit von Sauerstoff als Oxide (bzw. deren Hydrate) aus und gelten als sehr effektive Adsorbenten für Spurenmetalle. Gleichzeitig ist jedoch eine Rücklösung von sulfidisch im Sediment fixierten Metallen zu erwarten.

Das Ausmaß und die Folgen solcher Salzwassereinbrüche für die Spurenmetallchemie konnten bisher allenfalls theoretisch betrachtet, jedoch nicht durch Felddaten belegt werden, da zum Zeitpunkt des letzten bedeutenden Einstromereignisses Ende der siebziger Jahre die analytischen Möglichkeiten dafür noch relativ eingeschränkt waren.

Die letzten zu partikulär gebundenen Spurenmetallen in der gesamten Ostsee publizierten Daten beziehen sich auf Proben, die 1984 gewonnen wurden. Daten, die die Situation in der zentralen Ostsee gegen Ende der Stagnationsperiode (1992/93) beschreiben, waren aus der Literatur nicht verfügbar.

Vor diesem Hintergrund ergaben sich als Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit:

⇒ *Bestimmung der Konzentrationen von gelösten und partikulär gebundenen Spurenmetallen in Proben aus der gesamten Ostsee, 1992*

Die Kenntnisse zum Verhältnis zwischen gelösten und partikulär gebundenen Spurenmetallen sowie zu deren horizontalen und vertikalen Verteilungsmustern und deren Ursachen sollen dadurch aktualisiert werden. Außerdem wird die Situation unmittelbar vor dem Einstromereignis charakterisiert, insbesondere in der zentralen Gotlandsee.

⇒ *Auswirkungen der Salzwassereinbrüche 1993/94 auf die Verteilungsmuster von Spurenmetallen in der Gotlandsee*

Die erwarteten Veränderungen in den Konzentrationen und Verteilungen einzelner Spurenmetalle in gelöster und partikulärer Form sollen erstmals mit Felddaten aus den Jahren 1994 und 1995 belegt und vor dem Hintergrund der ebenfalls drastisch veränderten hydrochemischen Hintergrundbedingungen diskutiert werden.

⇒ *Rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen und automatische Partikelanalyse (EDX) an Partikelproben*

Ergänzend zu den „bulk“-Analysen an partikulärem Material sollen umfangreiche Einzelpartikel-Analysen durchgeführt werden, um Aufklärung über die Zusammensetzung der partikulären Phase und deren raumzeitliche Variationen zu erhalten. Hierbei sollen durch ein neu entwickeltes Auswerteverfahren (LEIPE et al., im Druck) Zuordnungen zu konkreten Mineralen erfolgen, was eine Erweiterung des von BERNARD et al. (1985, 1986, 1989) angewendeten Verfahrens darstellt. Diese Untersuchungen erfolgen sowohl an

einem Oberflächenschnitt durch die gesamte Ostsee (1992) als auch an zwei Vertikalprofilen aus dem Gotlandtief vor und nach dem Salzwassereinbruch.

- ⇒ *Modellierung der Spurenmetalladsorption an Manganoxide unter „post-inflow“-Bedingungen*
 Manganoxide dominieren unter diesen Bedingungen die Partikelphase des ehemals anoxischen Tiefenwassers und gelten außerdem als äußerst effektive Spurenmetalladsorbenten. Mit Hilfe eines Modellierungsprogrammes läßt sich berechnen, in welchem Ausmaß Spurenmetalle durch Manganoxide adsorbiert und damit der gelösten Phase entzogen werden. In der Modellierung werden alle wesentlichen im Meerwasser ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt, in die ein betrachtetes Metall einbezogen werden könnte. Ein Schwachpunkt solcher Modellierungen besteht oft darin, daß nur selten eine Validierung der berechneten Ergebnisse mit Felddaten erfolgen kann. Eine solche Validierung ist für diese Arbeit vorgesehen.
- ⇒ *Bestimmung der Speziierung von Spurenmetallen im Gotlandtief nach dem Salzwassereinbruch*
 Das o.g. Modellierungsprogramm ermöglicht neben einer Einschätzung des Adsorptionsverhaltens von Manganoxiden auch Aussagen über die Verteilung eines Spurenmetalls auf andere (gelöste) Spezies. Können die Modellergebnisse hinsichtlich der Spurenmetalladsorption validiert werden, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, daß sie auch zur weiteren Speziierung ein realistisches Bild liefern.

In die Untersuchungen werden die Metalle Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb und Co einbezogen. Al und Fe stellen dabei Hauptbestandteile der Tonmineralfraktion des partikulären Anteils dar. Fe und Mn erfahren im Verlauf eines Umschlags der Redoxbedingungen die oben bereits mehrfach genannten drastischen Veränderungen ihres chemischen Zustandes und sind als Oxihydrate für den Übergang vieler anderer Spurenmetalle in die partikuläre Phase verantwortlich. Co zeigt ein zu Fe und Mn analoges Verhalten, tritt jedoch in um Größenordnungen geringeren Konzentrationen auf. Cd, Zn, Cu und Ni zeigen einen stärkeren Bezug zur biologischen Produktion und Pb gehört zu den typischen „scavenged“ Elementen. Der chemische Zustand der letztgenannten Metalle im Tiefenwasser wird durch eine Änderung der Redoxbedingungen ebenfalls verändert, jedoch in anderer Weise als beim Fe, Mn oder Co. Für Cd, Zn, Cu, Ni und Pb wird die Adsorption an Manganoxide untersucht.

Neben einer allgemeinen Charakterisierung des partikulären Materials der Ostsee konzentrieren sich die Untersuchungen über Auswirkungen der Salzwassereinbrüche auf das zentrale Gotlandbecken. Dieses Becken war am deutlichsten von der langen Stagnationsperiode betroffen. Der Umschlag zu oxischen Bedingungen bewirkte hier extreme Veränderungen. Das Gotlandbecken stellt eines der Hauptsedimentationsgebiete der Ostsee dar. Partikuläres Material aus allen Teilen des Meeres kann bis hierher transportiert werden. Mit seiner zentralen Lage ist es von lokal sehr unterschiedlichen landseitigen Schadstoffeinträgen weniger stark beeinflusst, so daß die Wahrscheinlichkeit, „durchschnittliche“ Konzentrationen anzutreffen, hier größer ist. In dieser zentralen Lage unterliegen die Spurenmetallkonzentrationen außerdem biogeochemisch induzierten Schwankungen stärker als anthropogen verursachten. Somit stellt es für die Bearbeitung der zu untersuchenden Problematik ein sehr gut geeignetes Untersuchungsgebiet dar.

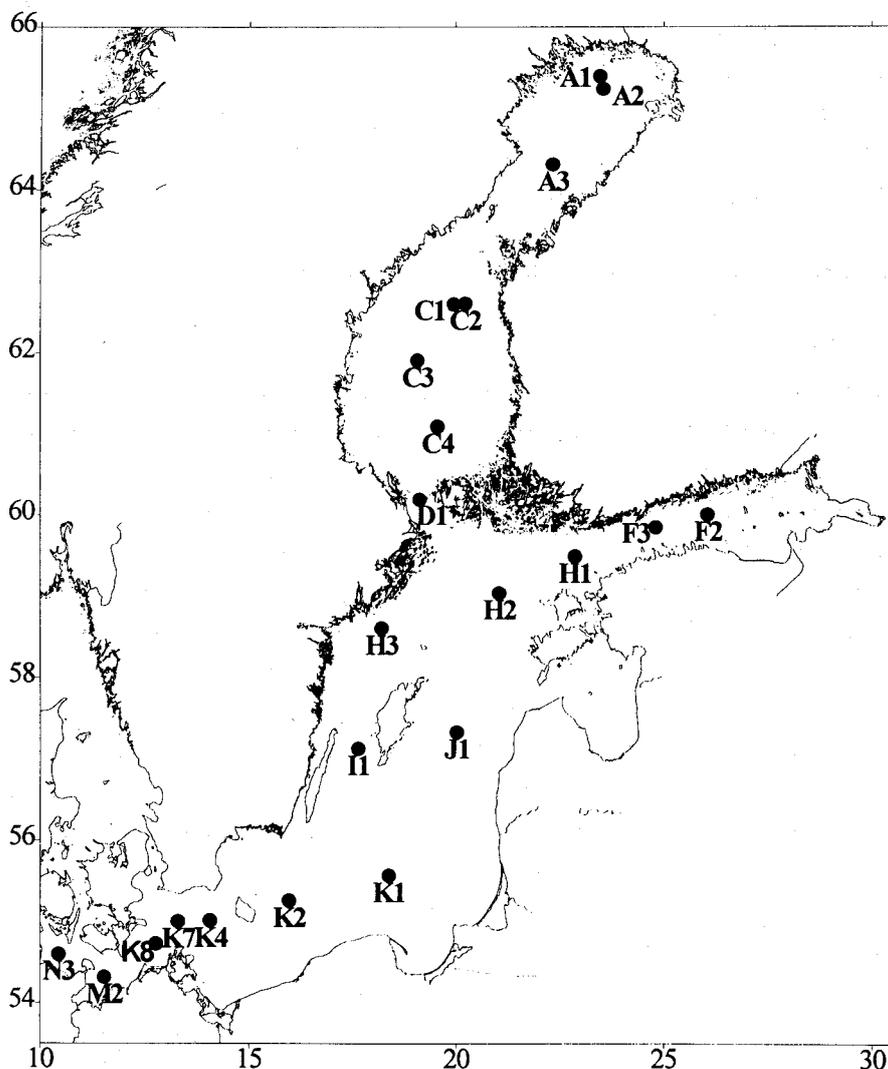
3. Probenahme und Analysenmethoden

3.1 Stationsnetz und Probenahmezeiträume

Bestimmung gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle sowie mineralogische Untersuchungen an Proben der gesamten Ostsee 1992

Proben für die spätere Spurenmetallanalysen wurden während einer Fahrt des FS „GAUSS“ vom 8. bis 23. Mai 1992 mittels Wasserschöpfern auf Vertikalprofilen genommen (Abb. 1).

Für mineralogische Untersuchungen wurde suspendiertes partikuläres Material auf Oberflächenschnitten (ca. 5,5 m Wassertiefe) über die Ostsee mittels einer Durchflußzentrifuge gewonnen. Dazu wurde eine Fahrt mit dem FS „VALDIVIA“ vom 29. Juni bis 14. Juli 1992 genutzt (Abb. 2).



*Abb. 1:
Probenahmestationen
im Mai 1992 (die
Bezeichnungen der
Stationen entsprechen
denen des Baltic
Monitoring Program-
me, BMP)*

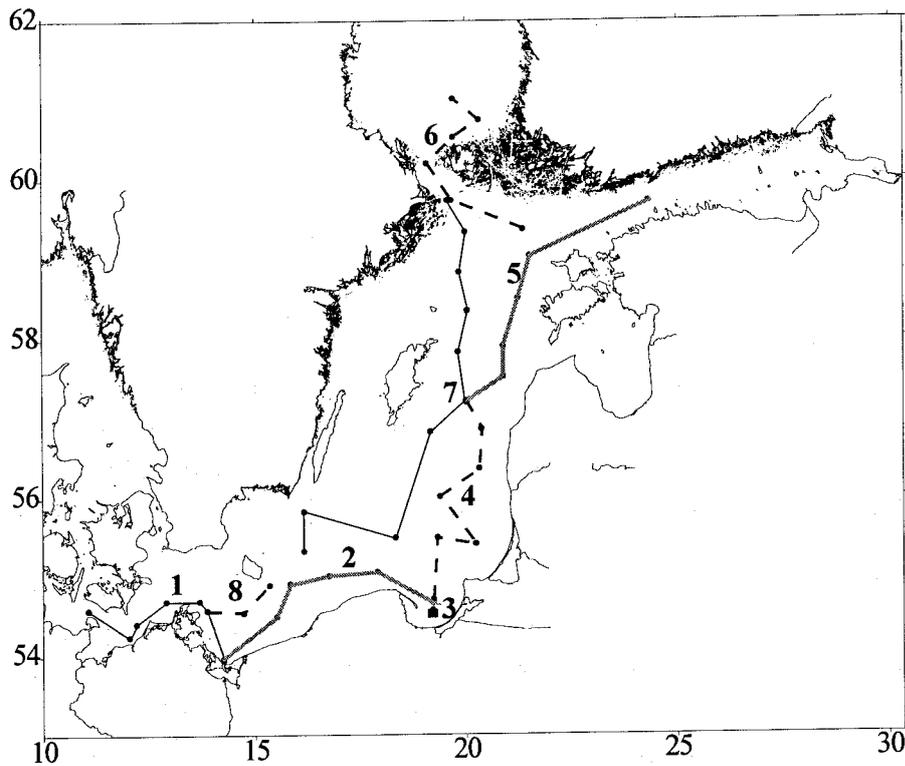


Abb. 2:
Verlauf der Oberflächenschnitte im Juni/Juli 1992 (Die Schnitte wurden nach der zeitlichen Reihenfolge der Probenahme numeriert. Die 3 markiert eine 24-stündige Dauerstation in der Danziger Bucht)

Beprobungen vertikaler Profile im Gotlandbecken nach dem Salzwassereinbruch, 1994 und 1995

Obwohl bereits 1993 salz- und sauerstoffreiches Wasser bis in die zentralen Becken vordrang, blieb im Gotlandtief nahezu das ganze Jahr hindurch eine schwefelwasserstoffhaltige Zwischenschicht erhalten. Lediglich Anfang Juli 1993 konnten kurzzeitig in der gesamten Wassersäule oxische Bedingungen registriert werden (NEHRING et al., 1994). Im weiteren Jahresverlauf kam es unter stagnierenden Bedingungen zur erneuten Ausbreitung von Schwefelwasserstoff im Gotlandtief.

Die erste Ausfahrt zur Beprobung nach den Salzwassereintrüben, die für diese Arbeit genutzt werden konnte, erfolgte vom 11. bis 19. August 1994 mit der „A. v. Humboldt“. Eine zweite Beprobung fand ein Jahr später mit dem gleichen Forschungsschiff in der Zeit vom 11. bis 15. Oktober 1995 statt. Die Probenahme erfolgte jeweils an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken, um zusätzlich zu den vertikalen Verteilungsmustern auch Aussagen zu horizontalen Verteilungen innerhalb des Beckens treffen zu können.

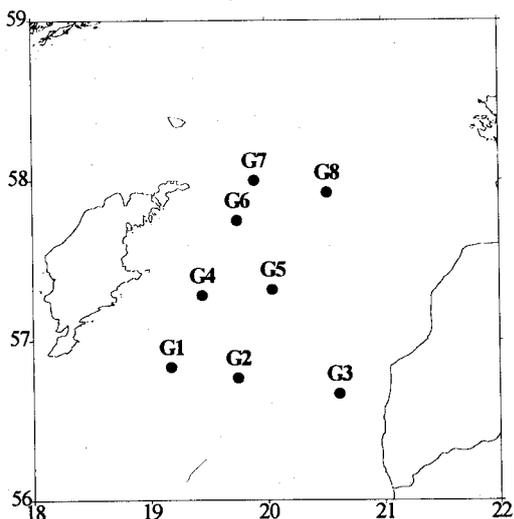


Abb. 3:
Stationsnetz August 1994 und Oktober 1995 im Gotlandbecken

3.2 Probenahme und Filtration an Bord

Gelöste und partikulär gebundene Spurenmetalle

Die geringen Konzentrationen der zu analysierenden Spurenmetalle im Meerwasser erfordern ein extrem kontaminationsarmes Arbeiten von der Probenahme bis zur Messung. Das Schiff selbst, von dem aus die Probenahme erfolgt, stellt eine mögliche Kontaminationsquelle dar. Auch die Wasseroberfläche, auf der sich insbesondere bei ruhiger See ein Mikrofilm befindet, in dem sich häufig Spurenmetallen stark anreichern, kann die Proben kontaminieren. Aus diesem Grund sind Wasserschöpfer erforderlich, die die Wasseroberfläche jeweils sowohl beim Fieren als auch beim Hieven geschlossen passieren und erst in einer Tiefe von etwa 5-10 m geöffnet werden. Zu diesem Zweck wurden Schöpfer aus PTFE (2,5 l, „WATES“-Typ, Eigenbau des Instituts für Meereskunde Warnemünde, BRÜGMANN et al., 1987) bzw. aus PVC mit Tefloninnenbeschichtung (5 l, „Go-Flo“, General Oceanics) eingesetzt, die in entsprechender Wassertiefe von Hand bzw. durch den Wasserdruck selbständig geöffnet werden. Nach dem Fieren in die gewünschte Tiefe erfolgte nach einer Konditionierungszeit von mehreren Minuten das Schließen der Schöpfer durch Fallgewichte aus Kunststoff.

Unmittelbar nach dem Hieven der Schöpfer an Bord wurden die Proben in gereinigte Quarz- bzw. Polyethylenflaschen abgefüllt und im Bordlabor unter staubfreien Bedingungen (Laminarflowbox) durch säuregereinigte Polycarbonatfilter (0,4 µm, Ø 47 mm, Nuclepore) mittels einer Sartorius-Filtereinheit (SM 16510) unter Druck filtriert (YEATS und BRÜGMANN, 1990).

Die filtrierten Wasserproben (500 ml) wurden in gereinigten Polyethylenflaschen mit 0,5 ml HNO₃ (sub boiling) angesäuert, um eine Gefäßwandadsorption zu minimieren und gelöste organische Metallkomplexe zu zerstören.

Die beladenen Filter wurden 2 mal mit je 10 ml Milli-Q-Wasser gespült, um Salzurückstände zu entfernen, und anschließend in säuregereinigten Petrischalen aus Kunststoff tiefgekühlt gelagert.

Die Probenahme aus 0,2 m Wassertiefe sowie der Mikroschicht erfolgte vom Schlauchboot aus in einer Entfernung von mehreren 100 m zum Schiff, um eine Kontamination der Oberflächenproben zu vermeiden. Die 0,2 m - Proben wurden dabei per Hand (mit Kunststoffhandschuhen) direkt mit gereinigten Quarz-Probenflaschen entnommen. Zur Gewinnung der Oberflächenmikroschicht kam ein *Garrett-screen* aus Nylon im Kunststoffrahmen (Eigenbau des Institutes) zum Einsatz (0,36 m², Maschenweite 1 mm), mit dem sich der dünne Film von der Wasseroberfläche abheben und in gereinigte Quarzflaschen abfüllen läßt.

Die weitere Bearbeitung der Proben (Filtration usw.) erfolgte anschließend wie oben beschrieben.

Partikuläres Material für REM-Untersuchungen

Jeweils ca. 50 ml der geschöpften Wasserproben (s.o.) wurden mittels gereinigter Kunststoffspritzen mit Vorsatzfiltern ebenfalls unter staubfreien Bedingungen filtriert. Dazu

dienten gereinigte Polycarbonatfilter (Nuclepore; 0,4 μm , \varnothing 25 mm), die eine glatte Oberfläche mit „geschossenen“ Poren aufweisen, was für spätere REM-Untersuchungen wichtig ist. Die beladenen Filter wurden mit 10 ml Milli-Q-Wasser gespült und in Petrischalen aus Kunststoff tiefgekühlt gelagert.

Zur Untersuchung der mineralogischen Zusammensetzung des SPM in Abhängigkeit von der Region wurde eine integrierende Probenahme über Oberflächenschnitte der Ostsee (5,5 m Wassertiefe) mittels einer Durchflußzentrifuge (Biofuge 28 RS, Heraeus, 17 000 min^{-1} , Durchsatz 0,80-0,82 $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$) durchgeführt. Die Abtrennung des partikulären Anteils ist dabei eine andere als bei einer Filtration durch die Porenweite 0,4 μm . Filtrationsversuche der bereits zentrifugierten Probe zeigten jedoch, daß in jedem Falle >95 % des Anteils >0,4 μm durch das Zentrifugieren zurückgehalten werden.

POC-Bestimmungen

Zur Bestimmung des partikulären organischen Kohlenstoffs (POC) kamen Glasfaserfilter zum Einsatz (Whatman, GF/C). Filtriert wurden jeweils 2 l Seewasser durch Unterdruckfiltration über eine spezielle Filtrationsvorrichtung (Eigenbau des Institutes für Meereskunde Warnemünde). Die beladenen Filter wurden 2 mal mit je 10 ml Milli-Q-Wasser gespült und in Petrischalen tiefgekühlt gelagert.

3.3 Reinigung von Probengefäßen und Reagenzien

Indirekte Kontamination von Proben zur Spurenmetallanalyse, wie sie z.B. durch Staubpartikel entsteht, läßt sich durch konsequentes Arbeiten unter Reinraumbedingungen bzw. unter einer Laminarflowbox minimieren.

Direkte Probenkontamination kann durch eine sorgfältige Auswahl und Reinigung aller verwendeten Gefäße und Reagenzien vermieden werden. Zur analytischen Aufarbeitung der Proben wurden deshalb ausschließlich Gefäße mit geringer Oberflächenadsorption und aus Material verwendet (Teflon, Quarz, LDPE) das in Hinsicht auf Spurenmetallverunreinigungen bei adäquater Vorreinigung unbedenklich ist.

Reinigung der Gefäße: Zunächst erfolgte jeweils eine Grundreinigung mit tensidhaltigen Reinigungsmitteln. Anschließend wurden die Gefäße eine Woche in halbkonzentrierter HCl gehalten, mit Milli-Q-Wasser (MQW) gespült und eine weitere Woche im Wärmebad in 6,5 %iger HNO_3 aufbewahrt. Nach gründlichem Spülen wurden die Gefäße mit MQW gefüllt, mit HNO_3 (sub boiling) auf einen pH-Wert <2 angesäuert und bis zur Benutzung in Polyethylenbeuteln aufbewahrt.

Reinigung von Pipettenspitzen, Pinzetten usw.: Vor der Benutzung erfolgte eine Reinigung in den Säurebädern und anschließend mit einer APDC/DDDC-Lösung. Nach dem Spülen mit MQW wurden die Geräte unter der Laminarflowbox getrocknet.

Reinigung der Filter: Die Nuclepore-Filter wurden zur Reinigung 2 Wochen in 2 M HCl und anschließend in Milli-Q-Wasser gehalten. Nach dem Trocknen unter der Laminarflowbox wurden

sie in gereinigten Kunststoff-Petrischalen im Exsikkator über Kieselgur aufbewahrt und bis zur Gewichtskonstanz auf einer Analysenwaage gewogen. Die anschließende Lagerung erfolgte in den gleichen Petrischalen, die in Polyethylenbeuteln aufbewahrt wurden.

Die Glasfaserfilter wurden 4 Stunden bei 450 °C geglüht, um organische Verunreinigungen zu beseitigen. Sie wurden gewogen und in Glas-Petrischalen aufbewahrt.

Säuren und Laugen: Konzentrierte HNO₃ (p.a., Merck) wurde durch sub-boiling-Destillation in einer Anlage aus Quarzglas gereinigt und in Teflonflaschen (PFA) aufbewahrt. Alle anderen verwendeten Säuren und Laugen wurden direkt im Reinheitsgrad „suprapure“ (Merck) verwendet.

Lösungsmittel: Freon TF und Chloroform wurden durch sub-boiling-Destillation in einer Anlage aus Quarzglas gereinigt.

Organische Komplexbildner: APDC (Ammonium-pyrrolidin-dithiocarbamat) und DDDC (Diethylammonium-diethyl-dithiocarbamat) (p.a., Merck) wurden zu je 1 g in 100 ml Milli-Q-Wasser gelöst und zur Reinigung zweimal mit je 20 ml Freon extrahiert. Oxin (8-Hydroxychinolin; p.a., Merck) wurde ohne Vorreinigung direkt in Chloroform gelöst. Dies ergab keinen nachweisbaren Einfluß auf die Blindwerte der Manganbestimmung.

3.4 Analysenmethoden

3.4.1 Spurenmetallanalytik

3.4.1.1 Anreicherung der gelösten Spurenmetalle

Vor der analytischen Bestimmung von Spurenmetallen ist deren Extraktion erforderlich. Dies bewirkt eine Anreicherung der Metalle im Lösungsmittel, da anderenfalls die Nachweisgrenzen bei der späteren Messung (AAS mit Graphitrohrküvette) unterschritten werden. Andererseits wird eine Abtrennung von der Salzwassermatrix erreicht, die sich störend bei der atomspektroskopischen Messung auswirken würde.

Die angewandte flüssig/flüssig-Extraktion mit APDC/DDDC folgt der Methode von DANIELSSON et al. (1978) und führt zu einer Anreicherung der betreffenden Spurenmetalle (Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Fe) um den Faktor 40 bis 60, je nach gewähltem Ausgangsvolumen des Seewassers. Für Mangan wurde ein Verfahren nach GRASSHOFF et al. (1983) angewendet, bei dem Oxin als Komplexbildner Mangan effektiv aus der wässrigen in die organische Phase überträgt.

Extraktion mit APDC/DDDC: 100 ml der gereinigten APDC/DDDC-Lösung werden mit 100 ml eines 2 M Ammoniumacetatpuffers vermischt. Mit Ammoniak wird dieses Komplexbildner/Puffer-Gemisch anschließend so eingestellt, daß 200 ml angesäuerter Seewasserprobe (0,5 ml HNO₃ auf 500 ml Seewasser) mit 2 ml dieser Lösung einen pH-Wert zwischen 4 und 4,5 ergeben. In diesem pH-Bereich liegt das Optimum für die Stabilität der gebildeten metallorganischen Komplexe. Die Lösung sollte täglich frisch bereitet werden.

Das als Extraktionsmittel verwendete Freon weist eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser und niedrige Metallblindwerte auf. Die im Vergleich zu Wasser deutlich höhere Dichte (1,56 g cm⁻³) und die geringe Polarität tragen zu einer schnellen und effektiven Abtrennung der Phasen bei. Die metallorganischen Komplexe sind in Freon gut löslich.

Die angesäuerten Seewasserproben (200 bis 300 ml) werden mit dem Komplexbildner/Puffer-Gemisch (jeweils 1 ml auf 100 ml Wasser) versetzt und in zwei Schritten mit 20 bzw. 10 ml Freon extrahiert. Anschließend erfolgt ein Ausschütteln der vereinigten organischen Phasen mit 20 ml Milli-Q-Wasser, um mitgeführte Spuren von Seesalz zu entfernen (wichtig für die Reduzierung unspezifischer Hintergrund-Absorption bei der AAS-Messung). Die organische Phase wird dann mit 0,2 ml konz. HNO_3 versetzt und intensiv geschüttelt, um die Metallkomplexe wieder zu zerstören. Nach etwa 10 min werden die freigesetzten Metalle nach Zugabe von 4,8 ml Milli-Q-Wasser ausgewaschen und sind jetzt zur Messung bereit.

Extraktion mit Oxin: Zur Extraktion dient eine Lösung von 0,6 g Oxin in 1 l Chloroform, die kalt und dunkel aufbewahrt etwa eine Woche haltbar ist. Extrahiert werden 100 ml Seewasser bei einem pH-Wert von 9,3 - 9,4, der mit verdünntem Ammoniak eingestellt wird. Bei dieser Extraktion kann nicht mit einem Puffer gearbeitet werden. Andererseits muß der pH-Bereich jedoch genau eingehalten werden. Deshalb ist die benötigte Ammoniakmenge zuvor mit Seewasser aus derselben Probenflasche jeweils parallel zu ermitteln. Nach der Einstellung des pH-Wertes erfolgt eine dreifache Extraktion mit jeweils 20 ml Oxinlösung. Die vereinigten Chloroform-Extrakte werden mit 5 ml konz. HNO_3 versetzt und geschüttelt, um die organischen Komplexe wieder zu zerstören und in die wässrige Phase zurückzuführen. Anschließend wird diese in Teflonbechern auf der Heizplatte eingedampft, mit 0,25 ml konz. HNO_3 abgeraucht und in 1,5 ml 1 M HNO_3 aufgenommen. Der Anreicherungsfaktor beträgt 66,7.

3.4.1.2 Aufschluß von partikulärem Material

Die tiefgekühlten beladenen Filter wurden zunächst unter der Laminarflowbox luftgetrocknet und anschließend bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator über Kieselgur unter Wasserstrahlvakuum gehalten. Nach dem Ermitteln ihrer Masse können die beladenen Filter aufgeschlossen und somit der Analyse zugänglich gemacht werden.

Es wurde ein Druckaufschluß in Teflongefäßen (Druckaufschlußblöcke Typ 6 AM; Lotfields Analytische Lösungen) bei 170 °C für zwei Stunden durchgeführt. Als Aufschlußreagenzien wurden je 1 ml konz. HNO_3 und 0,1 ml HF (40 %) eingesetzt. Mit diesem Verfahren gelang ein praktisch vollständiger Aufschluß der Filter und des partikulären Materials. Im Anschluß wurden die Aufschlußlösungen in Teflonbechern auf der Heizplatte eingedampft, mit 2 ml 1 M HNO_3 aufgenommen und mittels AAS analysiert.

3.4.1.3 Analytisches Meßverfahren und Methodenabsicherung

Die Extrakte der gelösten Spurenmetalle und die Aufschlußlösungen des partikulären Materials wurden durch Atom-Absorptions-Spektrometrie (Perkin-Elmer, AAS 4000) bei Graphitrohr-Atomisierung (HGA 400) und Deuterium-Untergrundkompensation vermessen. Die Probenzuführung erfolgte mit einem Autosampler (AS 40). Die Meßparameter werden in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Meßparameter für die AAS-Messung

Element	Wellenlänge (nm)	Veraschung (°C / s)	Atomisierung (°C / s)
Al	309,3	1400 / 15	2600 / 5
Fe	248,3	1550 / 10	2500 / 5
Mn	279,5	900 / 15	2200 / 5
Zn	213,9	350 / 30	1800 / 5
Cd	228,8	300 / 30	1600 / 4
Cu	324,8	1100 / 30	2400 / 5
Ni	232,0	1200 / 15	2600 / 5
Pb	283,3	500 / 30	1600 / 5
Co	240,7	1200 / 15	2600 / 5

Es wurde unter Argon als Schutzgas und mit „Gas-Stop“ während der Atomisierung gearbeitet. Von den Proben wurden jeweils 20 µl in Graphitrohrküvetten mit L'vov - Plattformen eingespritzt. Für einige Elemente (Al, Fe, Mn, Zn) war eine vorherige Verdünnung notwendig.

Die Überprüfung auf kontaminationfreies Arbeiten erfolgte durch Messungen an Blindproben (Milli-Q-Wasser bzw. unbeladene Filter), die in gleicher Weise behandelt wurden wie die Seewasser- bzw. beladenen Filterproben. Die Reproduzierbarkeit der Aufarbeitung und Messung wurde durch Wiederholungsmessungen an Feldproben und Kontrollmessungen an zertifizierten Seewasser- und Sedimentproben überprüft. Tabelle 2 gibt die zertifizierten und gemessenen Werte für NASS-4 (Open Ocean Seawater Reference Material for Trace Metals, National Research Council Canada) an.

Tab. 2: Analyseergebnisse für das Referenz-Seewasser NASS-4 (Angaben in µg dm⁻³)

Element	Fe	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	Co	Ni
Sollwert	0,105	0,380	0,115	0,228	0,016	0,013	0,009	0,228
Standardabw.	0,016	0,023	0,018	0,011	0,003	0,005	0,001	0,009
Meßwert 1	0,111	0,387	0,121	0,222	0,016	0,013	0,009	0,203
Meßwert 2	0,108	0,399	0,106	0,222	0,012	0,015	0,013	0,212
Meßwert 3	0,099		0,147	0,238	0,020	0,017	0,011	0,234
Meßwert 4	0,103		0,147	0,237	0,016		0,003	0,225
Meßwert 5					0,017			
Mittelwert	0,105	0,393	0,130	0,230	0,016	0,015	0,009	0,219
Standardabw.	0,005	0,006	0,018	0,008	0,003	0,002	0,004	0,012

In Tabelle 3 sind entsprechende Ergebnisse der Bearbeitung des Standard-Sediments BCSS-1 (Marine Sediments, National Research Council Canada) dargestellt.

Die gemessenen Werte stimmen innerhalb der Standardabweichungen weitgehend mit den zertifizierten Werten überein. Für die gelösten Spurenmetalle zeigte sich lediglich bei der Bestimmung von Co eine hohe Standardabweichung. Bei den partikulär gebundenen Spurenmetallen ergab sich für Al ein etwas geringerer als der zertifizierte Wert. Bis auf diese

Ausnahmen bestätigen die Meßdaten sowohl die Reproduzierbarkeit als auch die Richtigkeit der Messungen.

Tab. 3 *Analysenergebnisse für Sediment-Referenzmaterial BCSS-1 (Angaben für Al und Fe in $g\ kg^{-1}$, sonst in $mg\ kg^{-1}$)*

Element	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	Co	Ni
Sollwert	62,6	32,9	229	119	18,5	0,25	22,7	11,4	55,3
Standardabw.	2,2	1,0	15	12	2,7	0,04	3,4	2,1	3,6
Meßwert 1	57,0	34,9	245	126	18,1	0,29	22,0	12,6	54,1
Meßwert 2	56,9	32,0	247	120	16,9	0,25	21,0	11,6	46,4
Meßwert 3	54,5	32,7	238	111	19,0	0,20	23,6	11,7	51,4
Meßwert 4	62,2	36,1		108	17,4	0,24	20,3	11,1	50,4
Meßwert 5		35,2		94	19,4	0,29	21,8	11,6	53,7
Meßwert 6		27,1		109	20,0	0,25	21,7	12,9	54,8
Meßwert 7				100	16,6	0,25	21,0	11,7	60,6
Meßwert 8					17,1	0,26	20,5	12,3	54,5
Meßwert 9					17,0	0,24		11,7	
Meßwert 10	52,0	32,5	237	119	17,9	0,26	18,9	10,4	51,4
Meßwert 11	58,4	39,4	239	99	17,8	0,27	22,5	11,1	53,9
Meßwert 12	56,4	35,4	243	118	19,5	0,28	19,6	12,8	51,6
Meßwert 13	77,4	34,7	230		17,6	0,27	18,4	11,9	52,6
Meßwert 14	50,1	33,3	230	142	18,5	0,20	19,2	9,8	51,7
Meßwert 15		33,1	224	110	17,6	0,25	20,4	10,7	52,3
Meßwert 16	59,2	31,0	225	118	16,3	0,23	22,8	11,6	53,5
Meßwert 17	62,5	32,8	222	125	16,4	0,23	22,6	10,5	53,0
Mittelwert	58,8	33,6	235	114	17,8	0,25	21,0	11,5	52,9
Standardabw.	6,9	2,7	8	12	1,1	0,03	1,5	0,8	2,8

3.4.2 Mineralogische Untersuchungen an suspendiertem Material

3.4.2.1 REM und automatisierte Röntgen-Mikroanalyse (EDX)

Die tiefgekühlten zur REM- und EDX-Analyse beladenen Filter wurden zunächst im Exsikkator über Kieselgur getrocknet. Ein Stück des jeweiligen Filters wurde dann herausgeschnitten, auf einen Objektträger gebracht und mit Kohlenstoff beschichtet. Bei den mit der Durchflußzentrifuge gewonnenen Proben mußte zunächst das organische Material mittels H_2O_2 entfernt werden, da ansonsten andere Partikelgruppen durch entstehende Mischspektren kaum noch nachzuweisen gewesen wären. Die so oxidierten Proben wurden anschließend im Ultraschallbad dispergiert und wie frische Seewasserproben filtriert.

Zur Vorbereitung der automatischen EDX-Analyse wurde zunächst im REM überprüft, ob die Präparation (z.B. die Belegungsdichte der Filter) den analytischen Anforderungen genügt. Dann wurden für einzelne Partikel die EDX-Röntgenspektren aufgenommen, um die Parameter der Messung zu kontrollieren.

Die REM- und EDX-Analysen erfolgten mit einem Raster-Elektronenmikroskop CAM-SCAN 44 „ANALYTIC-WEX“ mit energiedispersiver Röntgen-Mikroanalytik (EDAX-EDITOR, Version 3.2, mit Be-Fenster ECON 4), gesteuert durch eine Workstation SPARC 2 mit einem SUN OS 4.1.3 Betriebssystem. Das System EDITOR mit dem Softwarepaket „NX-CHEM“ ermöglicht die automatische Analyse einer großen Anzahl einzelner Partikel auf mehreren Bildausschnitten des Objektes. Dazu werden mit einem Scan-Generator und der Kopplung der Sun-Workstation über eine Motortischsteuerung (FASTRACK-Modul) nacheinander einzelne Bildfenster über dem Probenpräparat aufgenommen und über eine Bildverarbeitung die Partikel vom Untergrund (Filter) unterschieden. Anschließend fährt der Elektronenstrahl auf die derart identifizierten Partikel und die Analyse wird nach den vorgegebenen Parametern durchgeführt. Die Anlage wurde mit 15 kV Anregungsspannung bei Zählraten von 1000 bis 3000 cps mit einer Meßzeit von 30 Sekunden pro Partikel (Punktanalyse) und Vergrößerungen zwischen 1000 und 3000 gefahren. Das ermöglichte eine optimale Erkennung und Analyse von Partikeln ab 1 µm Durchmesser.

Pro Filter wurden in der Regel an 300 bis 800 Partikeln auf diese Weise die Elemente Al, Si, Fe, Mn, Ca, Mg, K, Ti, P und S quantitativ bestimmt. Diese Auswahl richtet sich nach der bekannten Hauptelementzusammensetzung von Material der Erdkruste und der Biosphäre, wobei einige weitere Hauptelemente nicht berücksichtigt werden können: H (mit EDX nicht meßbar), N (wird bei der gewählten Anregungsspannung nicht erfaßt), C (als Beschichtungsmaterial verwendet), O (erfordert andere Meßparameter, z.B. geöffnetes Be-Fenster), Na und Cl (Kontaminationsgefahr durch Seesalz).

Schwermetalle sind als Spurenelemente mit dem Verfahren nicht erfaßbar. Nur in seltenen Fällen sind hohe Konzentrationen an z.B. Zn oder Cu auf einzelne Partikel konzentriert und somit innerhalb der Nachweisgrenzen des Verfahrens, d.h. im Prozentbereich.

Die Berechnung der Elementkonzentrationen für die einzelnen Partikel basiert auf Korrekturverfahren (ZAF, phi-ZAF), die verschiedene Parameter des Röntgensignals berücksichtigen. Die anschließend vorliegenden Datensätze von 300 - 800 Partikeln zu je 10 Elementen werden mit Hilfe von Computerprogrammen weiter bearbeitet. Dabei erfolgt eine Umrechnung der Elementgehalte in die jeweilige Oxidform, wie es bei Vollanalysen überwiegend silikatischer Materialien unter oxischem Milieu üblich ist. Auf diese Umrechnung wird nur beim Schwefel verzichtet.

Auftretende „Fehlstellen“ im Datensatz werden in einem nächsten Schritt bereinigt. Dabei werden diejenigen Meßpunkte entfernt, bei denen für alle Elemente nur eine unzureichende Intensität gemessen wurde. Als Ursachen kommen die zufällige Positionierung des Meßfokus neben einem Partikel (d.h. auf dem Filter) oder der Fall in Betracht, daß tatsächlich keines der vorgegebenen Elemente (z.B. in Salzkristallen) in ausreichender Menge enthalten ist.

Anschließend werden die umgerechneten Daten auf 100 % normiert, d.h. die Summe der Oxide wird auf 100 % gesetzt. Meßbedingte Schwankungen der Elementgehalte einzelner Partikel einer Mineralgruppe können dadurch ausgeglichen werden, da innerhalb einer solchen Gruppe die Relationen einzelner Elemente zueinander relativ konstant sind.

3.4.2.2 Bestimmung einzelner Minerale oder Partikelgruppen

Das der Identifizierung einzelner Partikel zugrunde liegende Prinzip ist die Annahme, daß sich bei bekannter chemischer Zusammensetzung eines Teilchens Zuordnungen zu einem bestimmten Mineral oder einer anderen typischen Gruppe von Partikeln (z.B. organische Partikel) vornehmen lassen. Erste Ergebnisse zu solchen Partikelanalysen an Schwebstoffen aus der Ostsee stammen von BERNARD et al. (1989).

Für die meisten der in suspendiertem partikulären Material oder auch in Sedimenten auftretenden Minerale (Silikate, Tonminerale, Quarz u.a.), deren Hauptelemente erfaßt wurden, entsprachen die berechneten normierten Verhältnisse der Element-Oxide der theoretischen chemischen Zusammensetzung dieser Minerale innerhalb der in der Natur vorkommenden Schwankungen. Diese Tatsache bestärkte unsere Auffassung, daß man mit Hilfe der automatischen Partikelanalyse bis zur Identifikation einzelner Minerale vordringen kann. Bei anderen Mineralen und Partikelgruppen entspricht die nach dem beschriebenen Schema berechnete chemische Zusammensetzung jedoch nicht der Realität. Es handelt sich in diesen Fällen um eine rein rechnerische Größe, mit deren Hilfe allerdings in den meisten Fällen trotzdem eine sinnvolle Zuordnung des analysierten Partikels zu einem Mineral oder einer anderen Partikelgruppe vorgenommen werden kann. Wenn z.B. nur Ca als Hauptelement registriert wurde (d.h. $\text{CaO} > 80\%$), lassen sich solche Partikel dem Calciumcarbonat zuordnen, obwohl der Kohlenstoff des Carbonats bei einer Kohlenstoffbeschichtung der Präparate nicht meßbar ist. Bei Vorliegen bestimmter Relationen von Phosphor zu Schwefel lassen sich häufig auch organische Partikel identifizieren.

Um aus den Daten der Partikelanalysen einzelne Minerale identifizieren und Partikelgruppen festlegen zu können, ist die Durchführung von Clusteranalysen hilfreich. Durch Berechnungen von Mittelwerten und Standardabweichungen für einzelne Cluster lassen sich die Grenzwerte zur Erkennung und Sortierung der Partikel austesten. Solche Clusteranalysen müssen für verschiedene Seegebiete oder hydrographisch-chemisch abweichende Bedingungen jeweils neu durchgeführt werden, da immer wieder andere typische Partikelgruppen auftreten, bzw. die Grenzwerte der Elementkonzentrationen variieren können. Für die Vertikalprofile im Gotlandtief nach dem Salzwassereinbruch 1993/94 ergaben sich durch die Auswertung der Clusteranalysen die in Tabelle 4 aufgeführten Minerale und Partikelgruppen.

Nach der Festlegung der Grenzwerte zur Identifizierung der einzelnen Minerale oder Partikelgruppen wird der gesamte Datensatz der bereinigten und auf Oxide umgerechneten Elementgehalte mit Hilfe eines Sortierprogrammes („Mineral“; © W. Zahn) aufgearbeitet. In diesem werden sowohl die Minerale und Partikelgruppen, nach denen gezielt gesucht und zugeordnet werden soll, als auch die entsprechenden Grenzwerte für jedes Element innerhalb der einzelnen Gruppen vorgegeben. Das Programm entscheidet schrittweise für jedes analysierte Partikel, ob dieses

- a) eindeutig einem bestimmten Mineral (oder einer Partikelgruppe) zugeordnet werden kann,
- b) ob es mehrdeutige Lösungen gibt oder
- c) ob keine Zuordnung möglich ist.

Obwohl die Ergebnisse der Clusteranalysen zeigten, daß für einige Minerale die Grenzen der Elementkonzentrationen relativ weit gefaßt werden müssen, wurden für das „Mineral“-Suchprogramm engere Grenzen gesetzt, um Überschneidungen zu vermeiden und eine möglichst große Partikelzahl *eindeutig* zuordnen zu können (Tabelle 4). Unter diesen Bedingungen bleibt in der Regel eine Restmenge von ca. einem Drittel aller untersuchter Partikel übrig, deren chemische Zusammensetzung scheinbar zu keiner der vorgegebenen Mineralgruppen paßt.

Tab. 4: „Mineral“-Suchprogramm. Obere und untere Grenzen der Elementkonzentrationen für jene Minerale bzw. Partikelgruppen, nach denen gezielt gesucht wurde

Partikelgruppe	Al	Fe	P	Ca	Mg	Mn	Ti	Si	K	S
Opal	0...15							65...85		
Quarz								85...100		
Calcit				60...100						
Fe-reiche		50...100								
Mn-reiche						40...100				
Chlorit	10...20	15...30			3...8			30...48		
Kaolinit	20...60							50...70	0...10	
Illit	20...30	2...6						45...55	8...13	
Ill/Mo/WL*	10...20	10...20						45...60	3...8	
Smectit	15...20	0...15						65...75		
organische			10...35					10...40		3...20
Kalifeldspat	12...17							58...65	15...20	
Ti-reiche							15...100			
Si/Fe/Al-reiche**		20...35						40...70		
S-reiche										50...100
P-reiche			50...100							

* Illit/Montmorillonit/Wechselagerungsminerale

** übrige Fe-reiche Silikate

Häufig läßt sich bei genauerer Betrachtung dieser Partikel dann feststellen, daß sie nur in der Konzentration eines Elements geringfügig aus den vorgegebenen Grenzen herausfallen, jedoch innerhalb des durch die Clusteranalysen ermittelten Toleranzbereiches liegen. Würden die Grenzwerte entsprechend weiter gefaßt, käme es allerdings zu einer unüberschaubaren Menge an mehrdeutig zuzuordnenden Partikeln. Tests haben ergeben, daß die in Tabelle 4 angegebenen Grenzwerte die für die Sortierung günstigsten darstellen. Durch eine abschließende manuelle Nachkontrolle aller nicht zugeordneten Partikel kann ein weiterer großer Anteil der Partikel zugeordnet werden, so daß lediglich eine Restmenge von weniger als 10 % der Gesamtanzahl verbleibt. Diese letztendlich nicht zuzuordnenden Partikel spiegeln die Natur des untersuchten partikulären Materials wider: Verwachsungen verschiedener Minerale miteinander, Ummantelungen von Partikeln mit organischem Material oder Fällungsprodukten, Ablagerungen feiner Partikel auf größeren Teilchen anderer Zusammensetzung, Übereinanderliegen verschiedener Partikelarten auf dem Filter, Auftreten von im betreffenden Wasserkörper seltenen vorkommenden Partikelarten („Exoten“) usw.

Die manuelle Zuordnung der Partikel kann u.U. sehr viel Zeit in Anspruch nehmen und erfordert spezielle Erfahrung des Bearbeiters. Es hat sich gezeigt, daß darauf nicht verzichtet werden kann, da das Gesamtergebnis andernfalls in einigen Fällen ein von der Realität abweichendes Bild ergibt. Im allgemeinen werden durch die manuelle Zuordnung bestehende Tendenzen in der

Partikelverteilung deutlicher herausgearbeitet, sowie einige Partikelarten überhaupt erst entdeckt (z.B. chemische Verbindungen, die selten auftreten und daher durch die Clusteranalyse nicht erfaßt und in das Sortierungsprogramm eingefügt wurden).

Hinsichtlich einer statistischen Absicherung der Ergebnisse erhebt sich die Frage, wie hoch die Anzahl der untersuchten Partikel sein muß, um bei vorgegebener Anzahl von Partikelgruppen (in dieser Arbeit jeweils 16) und 10 berücksichtigten chemischen Elementen noch z.B. mit 90 %iger Sicherheit ein richtiges Ergebnis zu erzielen.

Eine empirische Annäherung an dieses Problem erfolgte dadurch, daß auf einem Filter eine sehr große Anzahl von Partikeln (825) analysiert und der so gewonnene Datensatz willkürlich in drei Einzeldateien mit 308, 367 und 150 Partikeln unterteilt wurde. Die Ergebnisse der einzelnen Partikelzuordnungen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Im Anschluß an das „MINERAL“-Sortierungsprogramm erfolgte jeweils eine manuelle Partikelzuordnung. Der Vergleich zeigt, daß alle Teildateien das gleiche Verteilungsmuster liefern wie die Gesamtdatei, auch bei der Auswertung der Daten von nur 150 Partikeln. Die größten Abweichungen traten dabei bei Illit/Montmorillonit/Wechselagerungs-Mineralen auf - einer Partikelgruppe, die im Vergleich zu anderen Mineralen nicht eindeutig definiert werden kann (HENNING und STÖRR, 1986).

Tab. 5: *Beispiel für die Partikelverteilung bei drei Teildateien (Gotlandtief, Oktober 1995, 40 m Tiefe) und ihrer Summe. Dargestellt sind die absoluten Partikelzahlen und ihre prozentualen Anteile*

Partikelgruppe	1. Datei		2. Datei		3. Datei		Summe	
	abs.	%	abs.	%	abs.	%	abs.	%
Opal	63	20,5	68	18,5	29	19,3	160	19,4
Quarz	32	10,4	39	10,6	13	8,7	84	10,2
Calcit	1	0,3	4	1,1	2	1,3	7	0,8
Fe-reiche	5	1,6	3	0,8	2	1,3	10	1,2
Mn-reiche	4	1,3	20	5,4	5	3,3	29	3,5
Chlorit	45	14,6	47	12,8	21	14,0	113	13,7
Kaolinit	26	8,4	21	5,7	14	9,3	61	7,4
Illit	9	2,9	12	3,3	4	2,7	25	3,0
Ill/Mo/WL*	49	15,9	84	22,9	28	18,7	161	19,5
Smectit	12	3,9	12	3,3	3	2,0	27	3,3
organische	15	4,9	18	4,9	9	6,0	42	5,1
Kalifeldspat	8	2,6	11	3,0	7	4,7	26	3,2
Ti-reiche	1	0,3	1	0,3	2	1,3	4	0,5
S-reiche	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0
Si/Fe/Al-reiche **	10	3,2	8	2,2	1	0,7	19	2,3
P-reiche	0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0
keine Zuordnung	26	8,4	18	4,9	10	6,7	54	6,5
Partikelanzahl	308	100,0	367	100,0	150	100,0	825	100,0

* Illit/Montmorillonit/Wechselagerungsminerale

** übrige Fe-reiche Silikate

Insgesamt kamen wir zu dem Ergebnis, daß bei mineralogischen Untersuchungen an suspendiertem partikulärem Material jeweils eine Anzahl von mindestens 300 Partikeln je Probe analysiert werden sollte.

3.4.3 POC-Bestimmung

Die beladenen und tiefgekühlt gelagerten Glasfaserfilter wurden unmittelbar vor der weiteren Bearbeitung unter der Laminarflowbox aufgetaut und luftgetrocknet. Anschließend wurden sie im Exsikkator über Kieselgur im Wasserstrahlvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Wägen erfolgte die Kohlenstoffbestimmung über die Messung der Infrarot-Absorption im Verbrennungsgasstrom mit dem Kohlenstoff/Schwefel-Analyzer ELTRA Metalyt CS 100 / 1000 S.

Testreihen mit sehr kleinen Einwaagen von Graphit zeigten, daß bis zu Einwaagen von 0,2 mg eine Wiederfindung von über 95 % gewährleistet ist. Darunter liegende Kohlenstoff-Massen zeigten Meßfehler bis zu 25 %.

3.4.4 Hydrographisch-chemische Meßparameter

Die hydrographisch-chemischen Messungen erfolgten routinemäßig bei den jeweiligen Ausfahrten entsprechend den Richtlinien des BMP (Baltic Monitoring Programme, HELCOM, 1988). Die Wasserproben wurden dazu mittels eines Rosettenwasserschöpfers in Kombination mit einer CTDO-Sonde aus Standardhorizonten entnommen und manuell auf ihren Gehalt an Salz, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Phosphat, Nitrit, Nitrat und Ammonium analysiert. Die Temperaturen wurden jeweils den Sondenregistrierungen, die auch für die Salz- und Sauerstoffgehalte verfügbar sind, entnommen (siehe NEHRING et al., 1993).

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Partikulär gebundene Spurenmetalle auf dem Höhepunkt der Stagnationsperiode 1992

Im Mai 1992 wurden insgesamt 87 Proben aus der Ostsee, von der Kieler Bucht bis zur nördlichen Bottenwiek, auf gelöste und partikulär gebundene Spurenmetalle analysiert. Tabelle 6 zeigt die Mittelwerte, Standardabweichungen und Wertebereiche der Spurenmetallkonzentrationen. Dabei wurde zusätzlich eine Unterteilung der Proben in Abhängigkeit von der Wassertiefe vorgenommen, so daß sich vier Probenkategorien ergaben, und zwar

- die Mikroschicht als dünne Grenzschicht zur Atmosphäre,
- das Oberflächenwasser (bis 10 m Wassertiefe),
- das Pelagial (tiefer als 10 m, außer Bodenwasser) und
- das Bodenwasser (2-4 m über dem Meeresboden).

Für diese Probenkategorien wurden jeweils die Mittelwerte angegeben. Die Werte der Mikroschicht wurden aus der Gesamtstatistik herausgelassen, da sie in analogen Datensätzen anderer Autoren nicht enthalten sind, so daß vergleichende Betrachtungen nicht möglich sind.

Tab. 6: Beschreibende Statistik der Konzentrationen partikulär gebundener und gelöster Metalle in Ostseeproben 1992 für den gesamten Datensatz (ohne Mikroschicht) sowie für verschiedene Probenkategorien (M = Mikroschicht, O = Oberfläche, P = Pelagial und B = Bodenwasser; nur Mittelwerte)

		Mittelwert	Standardabw.	Wertebereich	M	O	P	B
		(O, P, B)		(Min-Max)	(n=10)	(n=35)	(n=25)	(n=17)
SPM (GF/C)	(mg dm ⁻³)	1,701	3,443	(0,157-26,4)		1,235	0,781	3,987
POC	(mg dm ⁻³)	0,222	0,180	(0,021-0,889)		0,316	0,103	0,214
Al								
partikulär	(µg dm ⁻³)	104	277	(1,00-1830)	75	120	78	105
Fe								
partikulär	(µg dm ⁻³)	25,1	60,4	(0,96-473)	35,7	13,4	10,7	69,9
gelöst	(µg dm ⁻³)	6,1	16,7	(0,368-107)	2,4	2,5	6,7	13,0
Mn								
partikulär	(µg dm ⁻³)	4,57	13,51	(0,02-63,6)	1,33	0,62	3,60	15,11
gelöst	(µg dm ⁻³)	21,49	91,48	(0,132-494)	0,83	0,81	22,67	59,37
Zn								
partikulär	(ng dm ⁻³)	241	404	(29-3110)	611	221	85	516
gelöst	(ng dm ⁻³)	1600	1720	(471-14500)	3880	1680	1430	1650
Cu								
partikulär	(ng dm ⁻³)	53	96	(9,90-730)	416	43	24	118
gelöst	(ng dm ⁻³)	870	265	(57,2-2110)	6970	946	807	795
Ni								
partikulär	(ng dm ⁻³)	51	105	(10,5-775)	47	41	26	109
gelöst	(ng dm ⁻³)	852	308	(587-3330)	1450	898	792	836
Cd								
partikulär	(ng dm ⁻³)	2,5	3,6	(0,22-24,9)	8,8	1,9	3,0	3,2
gelöst	(ng dm ⁻³)	23,9	9,1	(0,225-60,0)	34,5	24,5	22,1	25,3
Pb								
partikulär	(ng dm ⁻³)	38,5	103,9	(0,81-730)	75,7	12,1	12,1	131,5
gelöst	(ng dm ⁻³)	32,1	31,3	(6,22-255)	66,9	27,8	39,3	31,0
Co								
partikulär	(ng dm ⁻³)	14,0	40,4	(0,16-332)	12,7	6,0	5,5	44,9
gelöst	(ng dm ⁻³)	15,5	30,7	(1,18-194)	7,7	10,0	9,4	36,1

Die mittleren Konzentrationen für die untersuchten Spurenmetalle wurden in Tabelle 10 den von BRÜGMANN et al. (1992) für den Spätherbst 1984 ermittelten Werten gegenübergestellt, die die letzte veröffentlichte „Bestandsaufnahme“ gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle für die Ostsee darstellen und die außerdem mit der gleichen Methodik und denselben Geräten (von der Probenahme bis zur Messung) gewonnen wurden wie die Daten dieser Arbeit.

Tab. 7: *Vergleich der durchschnittlichen Spurenmetallkonzentrationen in der Ostsee der Jahre 1984 (aus BRÜGMANN et al., 1992) und 1992*

			Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Co
			$\mu\text{g dm}^{-3}$	$\mu\text{g dm}^{-3}$	$\mu\text{g dm}^{-3}$	ng dm^{-3}					
gelöst	1984	Nov./Dez.		10		1220	610	570	24	60	9
	1992	Mai		6	21	1600	870	852	24	32	16
partikulär	1984	Nov./Dez.	23	15	2,4	176	48	18	1,8	49	
	1992	Mai	104	25	4,6	241	53	51	2,5	39	14

Die Differenzen zwischen den durchschnittlichen gelösten Konzentrationen liegen dabei im Bereich üblicher „natürlicher“ Schwankungen, die bei Spurenmetallen so groß sein können, daß Aussagen über zeitliche Trends nur sehr schwer möglich sind, und für deren Nachweis eine wesentlich engmaschigere Beprobung (zeitlich und räumlich) notwendig wäre.

Gleiches trifft für die mittleren partikulären Metallkonzentrationen zu. Unterschiede sind teilweise auf die verschiedenen Jahreszeiten während der Probenahme zurückzuführen. Das betrifft z.B. die deutlich höheren Al-Werte im Frühjahr, deren Ursache bereits oben dargestellt wurde. Insgesamt eher höhere Werte des partikulären Anteils sind teilweise auch auf die Frühjahrsblüte und die damit verbundene Anreicherung von Spurenmetallen durch Planktonzellen verbunden. Dies kann auch niedrigere Fe-Konzentrationen in der gelösten Phase bewirken, da Fe ähnlich wie die Nährstoffe während der Planktonblüten verbraucht wird.

Die bei Pb als einzigem untersuchten Spurenmetall in beiden Phasen geringeren Durchschnittskonzentrationen 1992 weisen auf den allgemein beobachteten Konzentrationsrückgang dieses Elements in Umweltproben als Folge des rückläufigen Verbrauchs Pb-haltiger Kraftstoffe hin.

Tab. 8: *Prozentualer Anteil partikulär gebundener Spurenmetalle im Verhältnis zur Gesamtkonzentration*

	Mikroschicht	Oberfläche	Pelagial	Bodenwasser
Fe	87	77	67	76
Mn	61	42	44	59
Co	59	39	41	47
Pb	53	32	30	54
Zn	15	13	6	20
Cd	17	7	13	15
Cu	7	4	5	13
Ni	4	3	3	9

Der Anteil der partikulären Fraktion an der Gesamtkonzentration der untersuchten Proben ist von der Wassertiefe abhängig und bei den verschiedenen Elementen sehr unterschiedlich (Tab. 8). Eine signifikante Rolle spielt er vor allem bei Fe, Mn, Co und Pb, während bei Ni, Cu, Cd und Zn die gelöste Fraktion klar dominiert. Im allgemeinen nimmt die Bedeutung der partikulären Phase offenbar mit der Wassertiefe zu. Die davon abweichenden höheren Werte für die Mikroschicht sind auf die Akkumulation atmosphärisch eingetragener Partikel in diesem „Film“ zurückzuführen, insbesondere wahrscheinlich auf Grund der mit hydrophoben Adsorbenten assoziierten Spurenmetalle.

4.1.1 Hydrographisch-hydrochemische Hintergrundbedingungen

Im Dezember 1991 und im Januar 1992 wurden in der Ostsee intensive Salzwassereinströme aus der Nordsee registriert, die jedoch nicht die Kriterien von Salzwassereintrüben erfüllten und das Tiefenwasser in den zentralen Tiefenbecken unbeeinflusst ließen (NEHRING et al., 1993). Lediglich im Bornholm- und im Danziger Becken führte der zweite Einstrom zu einer Zunahme des Salzgehaltes und zu einer Versorgung des Tiefenwassers mit Sauerstoff. Im östlichen Gotlandbecken wurden 1992 sehr hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen bei gleichzeitig sehr niedrigen Salzgehalten gemessen, mit einem Höchstwert von $7,7 \text{ mg H}_2\text{S dm}^{-3}$ im November für das Gotlandtief. Im Mai 1992 wurden hier $2,4 \text{ mg H}_2\text{S dm}^{-3}$ registriert. Die Sauerstoffbedingungen im westlichen und nördlichen Gotlandbecken waren 1992 dagegen ganzjährig günstiger. Während der Beprobung im Mai wurde an keiner weiteren Station H_2S im Tiefenwasser festgestellt.

Das Oberflächenwasser wies zur gleichen Zeit, bei bereits eingesetzter Phytoplanktonblüte, hohe Sauerstoffkonzentrationen mit z.T. über $10,5 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ und Sättigungswerten von mehr als 130 % auf.

Die Vertikalprofile der Temperatur zeigten noch keine thermische Schichtung, lediglich eine leichte Erwärmung der obersten Wasserschicht um 1 bis 2 °C, mit Ausnahme der nördlichen Gebiete (Bottenwiek) der Ostsee, wo Oberflächentemperaturen von unter 1 °C gemessen wurden.

Die hydrochemische Situation spiegelt sich in den Nährstoffdaten wider, mit niedrigen Werten in Gebieten, die bereits unter dem Einfluß der Frühjahrsblüte standen, und höheren Werten in der Bottenwiek. Die hohen Phosphatkonzentrationen im Tiefenwasser sind ein Resultat der beginnenden Remineralisierung abgesunkenen organischen Materials und der Freisetzung von Phosphat aus dem Sediment, insbesondere unter anoxischen Bedingungen. Die Remineralisierung ist gleichfalls für die höheren Nitratkonzentrationen im Pelagial verantwortlich. Im Tiefenwasser der zentralen Becken mit geringen Sauerstoffkonzentrationen bzw. anoxischen Bedingungen wird Nitrat dagegen als Oxidationsmittel verbraucht und durch die Denitrifikation aus dem Wasser entfernt.

Tabelle 9 gibt eine Übersicht zu den Hintergrundbedingungen während der Beprobung im Mai 1992. Zur Bestimmung der Gesamtkonzentrationen an SPM wurden Glasfaserfilter (GF/C) verwendet, so daß die angegebenen Werte durchschnittlich um den Faktor 3 höher liegen als bei einer Filtration des Meerwassers über Nuclepore-Filter. Sie sind somit nur untereinander, jedoch nicht mit anderen publizierten Daten zur SPM-Konzentration vergleichbar.

Tab. 9: Hydrographisch-hydrochemische Hintergrunddaten für verschiedene Seegebiete und unterschiedliche Wassertiefen im Mai 1992

			Temp. °C	Salz ‰	O ₂ cm ³ dm ⁻³	O ₂ -Sätt. %	PO ₄ µmol dm ⁻³	NO ₃ µmol dm ⁻³	SPM (GF/C) mg dm ⁻³	POC mg dm ⁻³
<i>Oberfläche:</i>	westl. Ostsee (n=5)	Mittelwert	8,7	9,8	8,4	103	0,5	0,2	0,81	0,16
		Standardabw.	1,3	2,9	0,4	4	0,0	0,1	0,46	0,06
	zentr. Ostsee (n=9)	Mittelwert	6,4	7,1	9,8	120	0,8	0,1	0,76	0,32
		Standardabw.	1,4	0,3	0,5	8	0,3	0,1	0,43	0,17
	Finn. Meerb. (n=4)	Mittelwert	5,3	5,4	9,2	107	0,5	0,1	1,23	0,43
Standardabw.		0,9	0,6	0,1	2	0,1	0,2	0,27	0,08	
Bottensee (n=10)	Mittelwert	3,5	5,8			1,1	0,3	1,86	0,45	
	Standardabw.	0,3	0,1			0,4	0,3	0,45	0,12	
Bottenwiek (n=6)	Mittelwert	1,0	3,5			1,5	5,9	1,50	0,13	
	Standardabw.	0,2	0,0			0,1	0,7	1,98	0,06	
<i>Pelagial:</i>	westl. Ostsee (n=1)	Mittelwert	6,8	8,0	8,5	103	1,2	0,4	0,47	0,19
		Standardabw.								
	zentr. Ostsee (n=11)	Mittelwert	4,4	8,2	5,3	71	2,6	1,2	0,31	0,09
		Standardabw.	0,5	1,2	4,0	36	2,7	1,6	0,09	0,05
	Finn. Meerb. (n=3)	Mittelwert	3,1	6,7	8,7	96	0,7	2,1	0,75	0,09
Standardabw.		0,4	0,2	0,0	1	0,1	2,1	0,44	0,02	
Bottensee (n=5)	Mittelwert	2,4	5,9			1,4	0,9	1,77	0,13	
	Standardabw.	0,2	0,0			0,4	1,0	1,21	0,05	
Bottenwiek (n=2)	Mittelwert	0,7	3,5			1,4	6,5	0,56	0,07	
	Standardabw.	0,1	0,0			0,0	0,7	0,08	0,00	
<i>Bodenwasser:</i>	westl. Ostsee (n=1)	Mittelwert	4,5	12,8	4,8	58	2,1	(35,2)	0,48	0,18
		Standardabw.								
	zentr. Ostsee (n=7)	Mittelwert	5,2	11,2	2,2	36	3,6	3,5	1,89	0,16
		Standardabw.	0,6	3,2	3,2	28	3,7	2,7	2,09	0,13
	Finn. Meerb. (n=3)	Mittelwert	3,3	6,8	7,8	86	0,8	3,6	1,50	0,13
Standardabw.		0,3	0,0	0,2	1	0,1	2,5	0,99	0,07	
Bottensee (n=4)	Mittelwert	3,5	6,2			2,5	2,1	11,82	0,44	
	Standardabw.	0,9	0,2			0,6	1,4	9,42	0,28	
Bottenwiek (n=1)	Mittelwert	1,3	3,8			1,7	6,9	1,15	0,09	
	Standardabw.									

4.1.2 Regionale Besonderheiten

Regionale Unterschiede in der Konzentration und Zusammensetzung des SPM ergeben sich zum einen aus den unter 4.1.1 angegebenen unterschiedlichen Hintergrundbedingungen, zum anderen aus den je nach Seegebiet verschiedenen Einträgen partikulären Materials und damit assoziierten Spurenmetallen.

Tabelle 10 gibt die mittleren Konzentrationen partikulär gebundener und gelöster Spurenmetalle in Abhängigkeit vom Seegebiet an. Die insgesamt 22 Stationen wurden dazu folgendermaßen aufgeteilt:

westliche Ostsee:	K7, K8, M2, N3
Arkonabecken:	K4
zentrale Ostsee:	H2, H3, I1, J1, K1, K2
Finnischer Meerbusen:	F2, F3, H1
Bottensee:	C1, C2, C3, C4
Bottenwiek:	A1, A2, A3

Die ermittelten SPM-Konzentrationen beruhen auf Filtrationen durch Glasfaserfilter und entsprechen nicht den Partikelmengen, die auf Nuclepore-Filtern der Porenweite 0,4 µm zurückgehalten werden, wie sie für die Bestimmung von partikulär gebundenen Spurenmetallen verwendet wurden (Da die Wägung der Nuclepore-Filter zum damaligen Zeitpunkt wegen extremer elektrostatischer Aufladung der Filter mit erheblichen Schwierigkeiten und größeren Kontaminationsgefahren verbunden war, mußte für eine Massebestimmung des SPM bei dieser Seereise auf Glasfaserfilter zurückgegriffen werden.). Tendenzen in der Partikelkonzentration verschiedener Seegebiete lassen sich jedoch trotzdem erkennen, vor allem eine Zunahme in den Meerbusen, insbesondere in der Bottensee. Der hohe Wert kommt hier vor allem durch das Bodenwasser zustande; besonders bei der Station C4 befindet sich über dem Meeresboden eine permanent ausgeprägte Trübezone, z.T. durch vom Boden und den Beckenrändern resuspendiertes Sediment, mit Partikelkonzentrationen, die bis über 20 mg dm⁻³ steigen können. Das spiegelt sich auch in deutlich erhöhten Konzentrationen an partikulär gebundenem Al, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb und Co wider. Lediglich für Cd ist keine Konzentrationserhöhung festzustellen, hier besteht insgesamt eher eine Beziehung zum POC-Gehalt der Proben.

Tab. 10: Mittlere Spurenmetallkonzentrationen in Abhängigkeit vom Seegebiet (gesamter Datensatz außer Mikroschicht)

			SPM	POC	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Co
			mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	µg dm ⁻³	µg dm ⁻³	µg dm ⁻³	ng dm ⁻³					
partikulär	westl. Ostsee (n= 4)		0,91	0,15			0,78				1,31		2,51
	Arkonabecken (n= 3)		0,48	0,19	38	7,0	1,47	114	69,8	155,5	0,92	13,7	7,82
	zentr. Ostsee (n=27)		0,87	0,19	27	12,9	9,37	186	34,7	39,1	2,22	23,0	8,51
	Finn. Meerb. (n=10)		1,17	0,24	32	10,0	0,92	152	23,1	20,4	3,69	10,2	5,77
	Bottensee (n=19)		4,05	0,36	211	61,2	4,01	485	93,1	88,9	3,33	74,1	34,65
	Bottenwiek (n= 9)		1,22	0,11	246	12,2	0,79	94	63,0	20,2	1,17	58,5	6,77
gelöst	westl. Ostsee (n= 4)					2,62		432	741	706	19,0	22,9	11,4
	Arkonabecken (n= 3)					2,37	0,92	6350	1234	1632	39,9	52,8	21,1
	zentr. Ostsee (n=27)					9,59	51,71	1468	705	812	19,2	40,5	25,8
	Finn. Meerb. (n=10)					7,28	0,68	1423	913	863	25,3	27,8	11,2
	Bottensee (n=19)					3,66	0,66	1494	968	856	30,4	26,5	9,1
	Bottenwiek (n= 9)					4,01	1,11	1432	951	755	19,8	23,9	7,0

Die Verteilung von partikulär gebundenem Al zeigt um den Faktor 10 höhere Konzentrationen im Bottnischen Meerbusen, die nicht allein auf höhere Partikelkonzentrationen im Seewasser zurückgeführt werden können, sondern hauptsächlich in einer anderen geochemischen Zusammensetzung des partikulären Materials in diesem Teil der Ostsee zu sehen sind, auf die unter 4.2.1 näher eingegangen wird. Da der Haupteintrag dabei über die Flüsse erfolgt, sind die unterschiedlichen Einzugsgebiete der Fließgewässer zu berücksichtigen. Während im

Lockergesteinsbereich generell ein höherer Anteil des Flußwassers als zeitlich verzögerter Grundwasserabfluß erfolgt, dominiert im skandinavischen Festgesteinsbereich der Oberflächenabfluß, d.h. ein Hochgebirgs- bzw. Hochland-Abflußregime mit schmelzwassergesteuertem Abfluß im Frühjahr (AURADA, 1996). Dabei wird ein relativ hoher Anteil an Verwitterungsprodukten der skandinavischen Gesteinsmassive als partikuläres Material in den Bottnischen Meerbusen eingetragen, vor allem Tonminerale. Eine solche Situation wurde zum Zeitpunkt der Probenahme erfaßt.

Auffällig ist, daß für die hohen mittleren Al-Konzentrationen im wesentlichen die Stationen A1 und C1 mit einem hohen partikulär gebundenen Al-Anteil beitragen, die in der Nähe liegenden Stationen A2 und C2 dagegen durchschnittliche Konzentrationen aufweisen. Da außerdem bei A1 und C1 vor allem das Oberflächenwasser mit partikulärem Al belastet ist, scheint es naheliegend, daß bei der Probenahme jeweils Flußwasserfahnen mit mitgeführten Tonmineralanteilen erfaßt wurden. Anhand der Salzgehalte läßt sich dies jedoch nicht nachweisen, da in diesem Teil der Ostsee ohnehin fast Süßwasserbedingungen angetroffen werden (Salzgehalt < 0,5 %).

Entsprechend wäre ebenfalls ein erhöhter partikulärer Fe-Gehalt zu erwarten (das mittlere Fe/Al-Verhältnis für Tonminerale beträgt 0,56), was jedoch in den betreffenden Oberflächenproben nicht der Fall war. Eine mögliche Ursache wäre eine Dominanz von Al-reichen und gleichzeitig Fe-armen mineralischen Anteilen in diesem Gebiet, z.B. von Kalifeldspäten oder Kaolinit.

Die Bottenwiek wurde in früheren Jahren auch stark anthropogen belastet durch die schwedischen Rönnskär Kupfer-Schmelzwerke, was BRÜGMANN et al. (1992) durch erhöhte Werte für Cu, Zn und Pb im partikulären Material aus diesem Gebiet belegen konnten. Die Belastung mit Cu im SPM wird durch diese Arbeit ebenfalls bestätigt, obwohl die Metalleinträge durch die Schmelzwerke in den letzten 10 Jahren um mehr als eine Größenordnung zurückgegangen sind. In der gelösten Phase waren dagegen für keines der untersuchten Spurenmetalle erhöhte Konzentrationen mehr nachweisbar.

Die starke Adsorptionsfähigkeit von Tonmineralen spielt möglicherweise in diesem Gebiet bei der Verteilung der Spurenmetalle ebenfalls eine Rolle, da diese bei hohen Tonmineralkonzentrationen zu großen Anteilen der Wasserphase entzogen werden können. Erhöhte Zn-Konzentrationen fanden sich weder in der gelösten noch in der partikulären Phase.

Erhöhte Spurenmetallkonzentrationen lassen sich auch für das Arkonabecken feststellen, was hauptsächlich auf anthropogene Einträge durch die Oder zurückzuführen ist. In der gelösten Form trifft das vorwiegend auf Zn, Cu, Ni, Pb und Co zu, im partikulären Material sind vor allem erhöhte Mengen an Cu und Ni gebunden.

Die für die westliche Ostsee ermittelten Werte liegen demgegenüber deutlich niedriger, obwohl z.B. für die Lübecker Bucht häufig erhöhte Konzentrationen an Pb, Cd oder Zn publiziert wurden, die wahrscheinlich durch die frühere Verklappung schwermetallbelasteter Abfälle in diesem Gebiet hervorgerufen wurden. Die geringe Probenanzahl und die aus zeitlichen Gründen während der betreffenden Seereise sich in diesem Gebiet auf die Wassertiefe von 10 m beschränkende Probenahme lassen jedoch einen direkten Vergleich mit früher ermittelten Daten nicht zu. Außerdem wurden hier für die meisten Spurenmetalle nur die gelösten Anteile analysiert.

In der zentralen Ostsee zeigten sich weder für die gelösten noch für die partikulären Spurenmetallanteile erhöhte Konzentrationen, bedingt durch die größere Entfernung von landseitigen Eintragsquellen. Eine Ausnahme bildet vor allem Mn, besonders in der gelösten

Form, da es sich unter anoxischen Bedingungen in den Tiefenbecken extrem anreichern konnte (siehe 4.1.6). An der Grenze zwischen oxischem und anoxischem Wasserkörper führen advektive

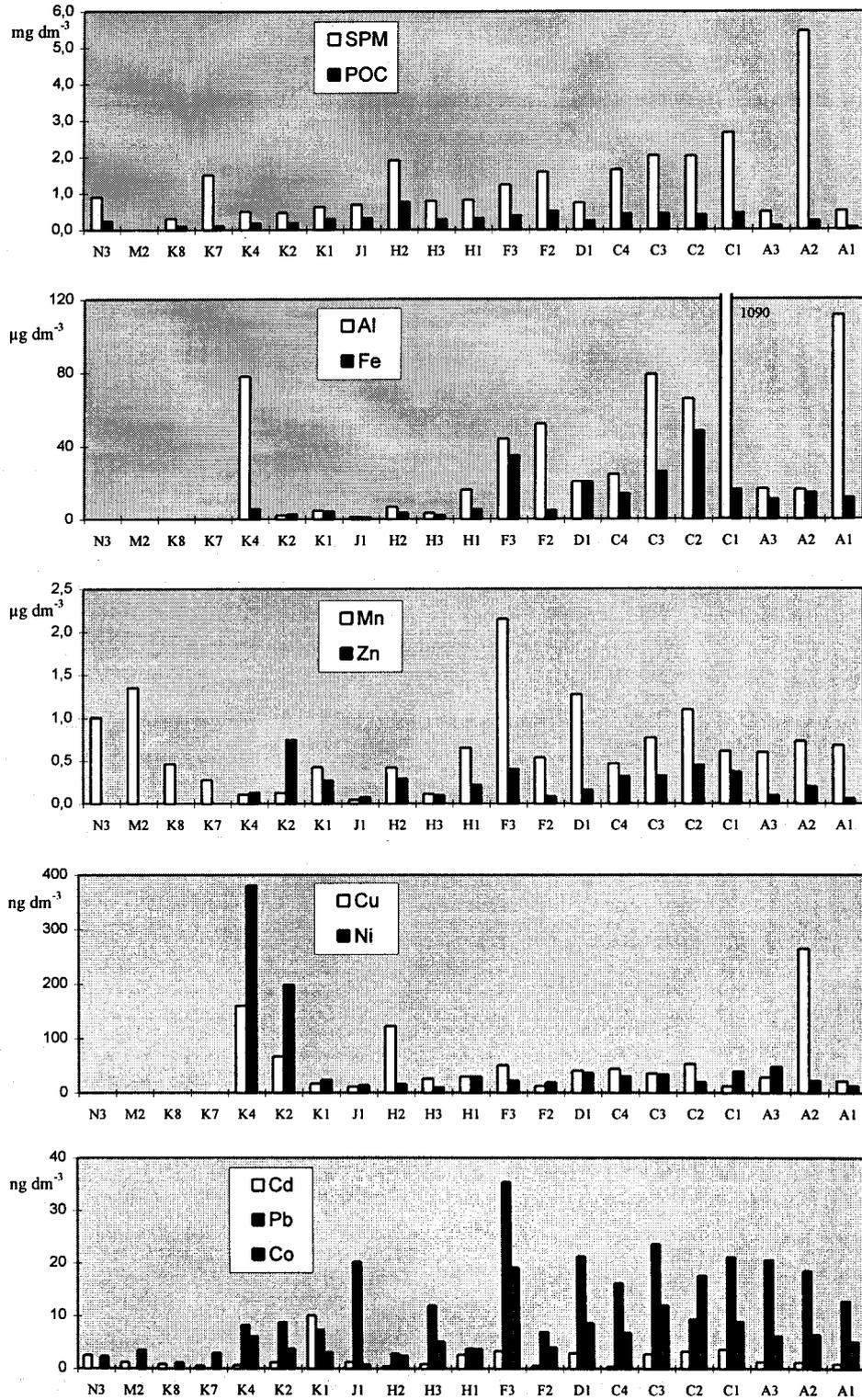


Abb. 4: Konzentrationen von SPM, POC und partikulär gebundenen Spurenmetallen in 10 m Wassertiefe auf einem Schnitt von der westlichen Ostsee bis zur nördlichen Bottenwiek

Vorgänge dabei zur Ausfällung von Manganoxiden, wodurch sich auch der partikuläre Anteil an Mn in diesem Gebiet erhöht. Um Größenordnungen höhere Konzentrationen an partikulär gebundenem Mn, Fe und Co finden sich jedoch auch im Tiefenwasser der anderen Becken der zentralen Ostsee, wo durch kleinere Salzwassereinträge die Sauerstoffkonzentrationen soweit anstiegen (siehe 4.1.1), daß die im ursprünglich anoxischen Wasserkörper akkumulierten gelösten Anteile dieser Spurenmetalle als Oxide ausfallen konnten.

Die regional unterschiedliche Belastung mit Spurenmetallen läßt sich sehr gut an einem horizontalen Profil durch die gesamte Ostsee von der westlichen Ostsee bis zur nördlichen Bottenwiek in 10 m Wassertiefe verfolgen (Abb. 4 und 5). In der gelösten Phase fallen dabei

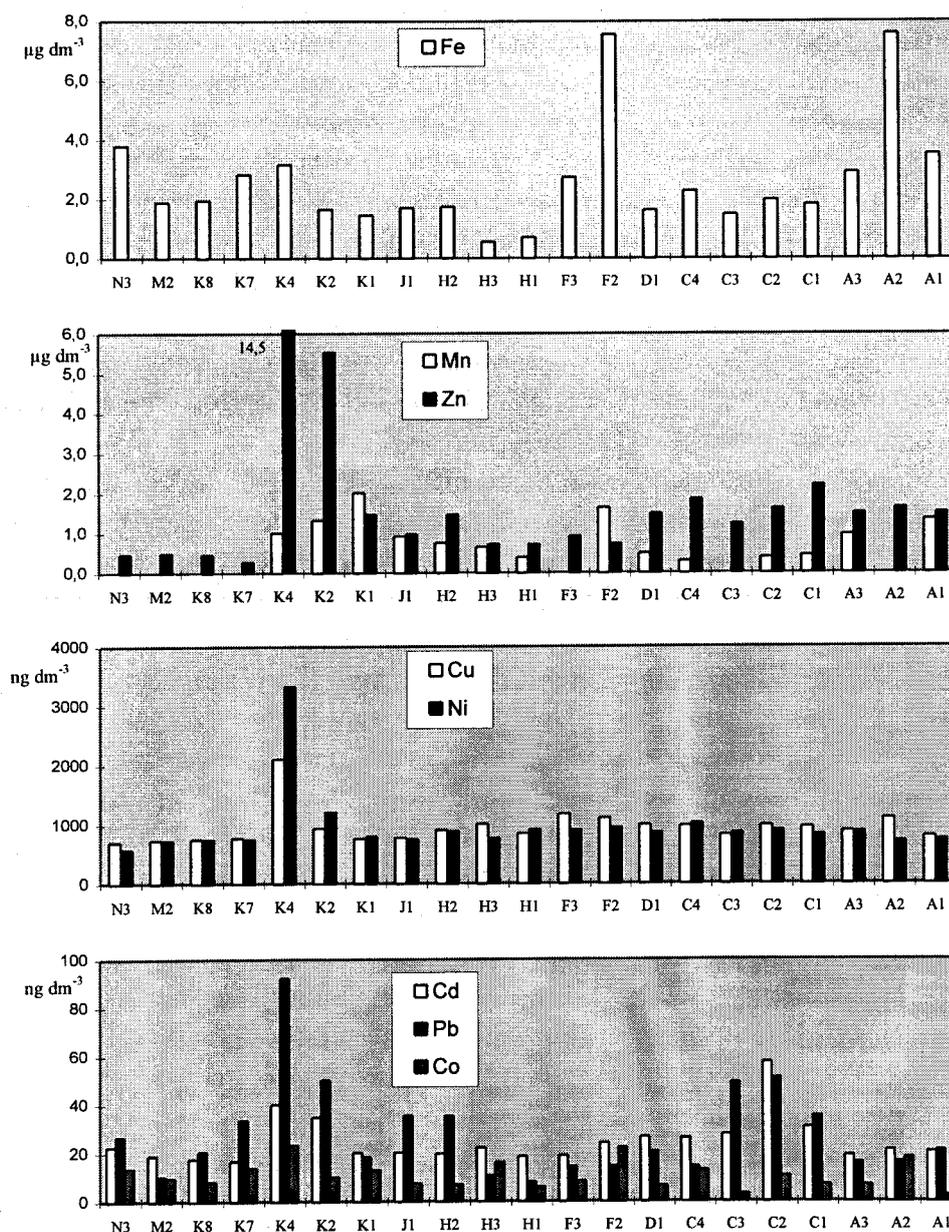


Abb. 5: Konzentrationen gelöster Spurenmetalle in 10 m Wassertiefe auf einem Schnitt von der westlichen Ostsee bis zur nördlichen Bottenwiek

hauptsächlich die Einträge durch die Oder auf (K4 und K2), sowie erhöhte Fe-Konzentrationen im Finnischen Meerbusen (Newa-Ausstrom) und in der Bottenwiek. Gegenüber den ansonsten regional weniger stark differierenden gelösten Spurenmetallen weist das Horizontalprofil partikulär gebundener Spurenmetalle wesentlich deutlichere Differenzierungen auf. Der gelöste Metallanteil ist also kein Maß für die Gesamtbelastung eines Seegebietes mit Metallen, sondern wird im wesentlichen durch die partikuläre Phase kontrolliert. Deutlich sichtbar sind die oben beschriebenen partikulären Al-Maxima im Bottnischen Meerbusen, sowie die in diesem Gebiet insgesamt höheren Al- und Fe-Konzentrationen (Tonmineraleinträge), verbunden mit tendenziell höheren Konzentrationen an partikulär gebundenem Pb. Eine analoge Verteilung wie Fe zeigen die Elemente Mn und Co, die sich geochemisch ähnlich verhalten, z.B. beim Übergang vom Fluß- zum Meerwasser als Oxide/Oxihydrate ausfallen und z.T. effektiv zur Spurenmetalladsorption beitragen. Auch der Odereintrag und die Cu-Belastung der nördlichen Bottenwiek zeigen sich in den partikulär gebundenen Spurenmetallanteilen des Oberflächenwassers.

4.1.3 Vertikale Verteilungsmuster

In Tabelle 6 wurden neben den Mittelwerten für die Spurenmetallkonzentrationen des gesamten Datensatzes bereits die mittleren Konzentrationen je nach Probenkategorie in Abhängigkeit von der Wassertiefe angegeben.

Für die meisten partikulär gebundenen Spurenmetalle finden sich die durchschnittlich höchsten Konzentrationen in der bodennahen Wasserschicht. In der gelösten Phase trifft dies nur für Mn, Fe und Co zu. Dies stimmt mit der von BRÜGMANN et al. (1992) ermittelten Vertikalverteilung überein. In der folgenden Übersicht (Tab. 11) wurde der Datensatz für den partikulären Anteil

Tab. 11: Vertikale Verteilung partikulär gebundener Spurenmetalle in Abhängigkeit vom Seegebiet

			SPM	POC	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Co
			mg dm ⁻³	mg dm ⁻³	µg dm ⁻³	µg dm ⁻³	µg dm ⁻³	ng dm ⁻³					
westl. Ostsee	Oberfläche	(n= 5)	0,81	0,16	78	6,0	0,64	130	160	380	1,2	8,2	3,2
	Pelagial	(n= 1)	0,47	0,19	13	1,5	0,04	83	17	15	1,0	5,5	4,2
	Bodenwasser	(n= 1)	0,48	0,18	21	13,4	4,25	128	33	71	1,0	27,3	13,2
zentr. Ostsee	Oberfläche	(n= 9)	0,76	0,32	11	2,4	0,38	196	33	37	1,9	7,8	2,7
	Pelagial	(n=11)	0,31	0,09	31	5,9	6,81	73	20	32	2,4	9,3	3,7
	Bodenwasser	(n= 6)	1,89	0,16	43	41,5	27,56	379	65	56	2,3	71,1	26,0
Finn. Meerb.	Oberfläche	(n= 4)	1,23	0,43	30	12,5	1,03	237	26	21	1,8	12,8	7,6
	Pelagial	(n= 3)	0,75	0,09	42	8,2	0,72	55	14	16	8,8	7,6	4,8
	Bodenwasser	(n= 3)	1,50	0,13	23	8,6	0,97	137	28	24	1,2	9,4	4,3
Bottensee	Oberfläche	(n=10)	1,86	0,45	152	25,2	0,64	336	36	34	2,6	12,6	10,1
	Pelagial	(n= 5)	1,77	0,13	241	21,5	0,65	124	40	27	1,6	14,8	8,0
	Bodenwasser	(n= 4)	11,82	0,44	321	200,7	16,66	1311	301	305	7,3	301,8	129,4
Bottenwiek	Oberfläche	(n= 6)	1,50	0,13	332	11,5	0,61	98	62	21	1,0	15,9	5,6
	Pelagial	(n= 2)	0,56	0,07	95	11,2	0,69	79	22	15	1,0	15,7	6,2
	Bodenwasser	(n= 1)	1,15	0,09	36	18,4	2,04	101	150	24	2,3	400,1	14,9

zusätzlich nach Seegebieten geordnet, da die bereits dargestellten regionalen Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung des partikulären Materials teilweise zu abweichenden vertikalen Profilen führen. Auf die Mikroschicht wird gesondert eingegangen.

Gesamt-SPM, POC, Al:

Die Konzentrationen an SPM liegen in einer Größenordnung, wie sie typisch für die Ostsee ist, besonders während der Planktonentwicklung, wobei zu berücksichtigen ist, daß die hier mittels GF/C-Filtern bestimmten Partikelmassen pro Volumeneinheit um den Faktor 2-3 höher liegen können als die mit Nuclepore-Filtern (0,4 µm) ermittelten Werte. Die jeweils höchsten Konzentrationen fanden sich dabei in der Regel im Oberflächenwasser, bedingt durch den hohen organischen Anteil, der sich in erhöhten POC-Werten ausdrückt (zentrale Ostsee, Finnischer Meerbusen). Teilweise sorgen auch die mit dem Flußwasser eingetragenen Verwitterungsprodukte für größere Schwebstoffkonzentrationen, z.B. im Bottnischen Meerbusen (erkennbar an erhöhten Al-Konzentrationen).

Während die Schwebstoffkonzentrationen in mittleren Wassertiefen („Pelagial“) abnehmen, tritt ein zweites Konzentrationsmaximum häufig im Tiefenwasser nahe dem Meeresboden auf. Neben Resuspensionsprozessen, die zu Schwebstoffzusammensetzungen führen, die denen des Sediments ähneln, kommen als Ursache auch Fällungsreaktionen unter besonderen hydrochemischen Bedingungen in Frage (z.B. Sulfidfällungen im anoxischen Tiefenwasser der zentralen Ostsee oder Fällung von Oxiden nach dem Einstrom sauerstoffreicherer Wassers in ehemals anoxische Becken. Höhere SPM-Konzentrationen drücken sich dann nicht in erhöhten Werten für POC oder Al aus.)

Fe, Mn, Co:

Im Fall von Redoxumschlägen im Tiefenwasser sind erhöhte SPM-Werte meist auf die Fällung von Mn- und Fe-Oxiden/Hydroxiden zurückzuführen. Im Mai 1992 trat eine solche Fällung z.B. durch den Einstrom von Salzwasser in das Bornholmbecken auf.

Auch durch Resuspension kann der partikulär gebundene Anteil von Fe oder Mn im Bodenwasser stark ansteigen, da diese Elemente häufig im Sediment angereichert vorliegen. Dies traf besonders auf die bodennahe Trübezone bei Station C4 im Bottnischen Meerbusen zu.

Im Oberflächenwasser treten Maxima an partikulärem Mn oder Fe vor allem in der Nähe von Flußmündungen auf (z.B. Finnischer Meerbusen, Oderausstrom in der westl. Ostsee), da beim Übergang vom Süß- zum Salzwasser die durch die Flüsse gelöst bzw. kolloidal mitgeführten Mn- und Fe-Spezies ausflocken können.

Das chemische Verhalten von Co entspricht etwa dem von Fe oder Mn, so daß seine vertikale Verteilung jener dieser Elemente ähnlich ist, jedoch nur im ng/l-Bereich abläuft. In mittleren Wassertiefen finden sich in der Regel keine Maxima an partikulär gebundenem Fe, Mn oder Co.

Zn, Cu, Ni, Cd, Pb:

Die Verteilung dieser Spurenelemente im SPM ist im allgemeinen abhängig von der Konzentration und Zusammensetzung der Partikel insgesamt, d.h. vom Adsorptionsvermögen des partikulären Materials gegenüber den einzelnen Spurenmetallen. So treten Maxima im vertikalen Profil stets dort auf, wo ebenfalls Konzentrationsmaxima von SPM, Al, Fe oder Mn zu beobachten sind, insbesondere in der Bodenwasserschicht. Um eine Beziehung dieser Elemente zu der

unterschiedlichen Partikelzusammensetzung herstellen zu können, ist die Nutzung von Korrelationsrechnungen hilfreich (siehe 4.1.3.3).

4.1.3.1 Zusammensetzung des SPM im Vergleich zum Erdkrustenmaterial und zum Sediment

Vergleicht man die durchschnittlichen Relationen von Spurenmetallen in der Erdkruste zu typischen „Referenzelementen“ wie Al oder Fe, die zu den Hauptbestandteilen des Krustenmaterials zählen, mit den entsprechenden Metall/Al- oder Metall/Fe-Verhältnissen im SPM des Oberflächenwassers, so findet man eine unterschiedlich starke Anreicherung der Spurenmetalle im SPM (Tab. 12). Dies kann als Hinweis für das Ausmaß des anthropogenen Einflusses auf die Spurenmetallbelastung des Oberflächenwassers dienen. So ist das Metall/Fe- bzw. Metall/Al-Verhältnis im SPM besonders für Cd um den Faktor 74 bis 100 höher als in der Erdkruste, für Zn etwa 27, für Pb etwa 8 mal so hoch. Für Cu und Ni ist eine ca. 5fache Anreicherung festzustellen. Für Co findet sich keine ausgeprägte Anreicherung gegenüber den Durchschnittswerten der Erdkruste.

Tab. 12: Metall/Fe- und Metall/Al-Verhältnisse ($\times 10^2$) im SPM des Oberflächen- bzw. Bodenwassers sowie im Oberflächensediment der Ostsee (BRÜGMANN und LANGE, 1990) und dem Erdkrustenmaterial (TAYLOR, 1964) (fett gedruckt die Quotienten aus den unterschiedlichen Elementverhältnissen im SPM, Sediment und Krustenmaterial)

	Al/Fe	Mn/Fe	Zn/Fe	Cu/Fe	Ni/Fe	Cd/Fe	Pb/Fe	Co/Fe
Oberfläche	1019	8,7	3,3	0,63	0,76	0,029	0,20	0,069
Erdkruste (Taylor)	146	1,7	0,12	0,10	0,13	0,0004	0,02	0,044
Bodenwasser	215	101	2,7	0,47	0,34	0,016	0,33	0,079
Sediment	66	2,8	0,77	0,16	0,11	0,010	0,27	0,030
Oberfl./Erdkruste	7	5	28	6	6	74	9	2
Bodenw./Sediment	3	36	3	3	3	2	1	3

	Fe/Al	Mn/Al	Zn/Al	Cu/Al	Ni/Al	Cd/Al	Pb/Al	Co/Al
Oberfläche	55	3,0	2,3	0,36	0,46	0,020	0,12	0,040
Erdkruste (Taylor)	68	1,2	0,09	0,07	0,09	0,0002	0,02	0,030
Bodenwasser	65	32	1,9	0,26	0,17	0,009	0,18	0,042
Sediment	156	5	2,1	0,39	0,22	0,029	0,56	0,070
Oberfl./Erdkruste	1	3	27	5	5	100	8	1
Bodenw./Sediment	0,4	6,4	0,9	0,7	0,8	0,3	0,3	0,6

Das Fe/Al-Verhältnis im SPM des Bodenwassers zeigt gegenüber dem Sediment eine durchschnittliche Anreicherung von Fe in der oberen Sedimentschicht um den Faktor 3.

Im SPM des Bodenwassers zeigen die meisten Spurenmetalle durchschnittlich 3fach höhere Relationen zu den Fe-Konzentrationen als im Sediment. Dies ist vor allem auf die verhältnismäßig geringeren Fe-Konzentrationen im SPM zurückzuführen und spiegelt sich nicht in den Metall/Al-Relationen wider. Die unterschiedlichen Element/Al-Verhältnisse zeigen vielmehr, daß die

meisten untersuchten Spurenmetalle im Sediment stärker angereichert vorliegen als im SPM. Besonders deutlich ist diese Anreicherung beim Pb ausgeprägt, das sowohl im SPM als auch im Sediment im gleichen Verhältnis zu Fe zu finden ist, was ein Hinweis auf seine starke Affinität gegenüber Eisenoxiden ist.

Im Gegensatz dazu finden sich im suspendierten Material des Bodenwassers höhere Mn-Anreicherungen als im Sediment. Mn(IV) wird unter anoxischen Bedingungen, wie sie in den tieferen Becken nahezu permanent, im westlichen Teil der Ostsee an der Sedimentoberfläche jedoch auch häufiger zu beobachten sind (Spätsommer, Frühherbst), bereits bei weniger abgesunkenen Redoxpotentialen reduziert, als sie für die Reduktion von Fe(III) notwendig wären. Dadurch kann das ursprünglich mit dem SPM abgelagerte Mn immer wieder in Lösung gehen und wird so mit der Tiefenströmung teilweise gelöst, größtenteils jedoch nach erneuter Fällung als partikuläres Material langsam in die zentrale Ostsee transportiert und dort in den tieferen Becken akkumuliert.

4.1.3.2 Metalle in der Mikroschicht

Das vorsichtige Abheben der Oberflächenmikroschicht mit dem *Garrett-screen* (GARRETT, 1965) gehört zu den umstrittenen Probenahmetechniken, da einerseits die Kontaminationsgefahr größer ist als bei dem Einsatz von Schöpfern (schwierigere Reinigung des Netzes, großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis) und andererseits keine definierte Schichtdicke abgehoben werden kann, so daß die pro Volumeneinheit ermittelten Werte für die Mikroschicht sich nur mit analog gewonnenen Daten vergleichen lassen. In der Regel wird bei der Probenahme ein mehr oder weniger großer Anteil des darunter liegenden Oberflächenwassers mit abgeschöpft und die eigentliche Probe dadurch „verdünnt“. Daher stellen die ermittelten Konzentrationen eher „Mindestwerte“ für die Mikroschicht dar. Sie liefern jedoch Aussagen darüber, inwieweit Spurenmetalle in dieser Schicht gegenüber dem Oberflächenwasser (mindestens) angereichert

Tab. 13: *Anreicherungs-faktoren partikulär gebundener Spurenmetalle in der Mikroschicht gegenüber dem Oberflächenwasser (0,2 m) sowie Mittelwerte der Anreicherungs-faktoren für die partikuläre und die gelöste Phase*

Station	Al	Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Co
K2	2,2	6,3	4,3	7,5	59,9	3,3	4,9	11,8	2,2
I1	2,5	33,1	6,4	12,0	30,6	6,0	1,9	20,2	13,0
H3	1,6	34,0	1,5	14,2	74,4	3,1	17,4	81,3	42,9
J1	13,8	2,1	7,7	2,5	3,4	1,6	31,3	3,6	1,1
H1	2,3	1,8	0,6	1,3	39,7	3,1	1,7	20,7	1,6
C4	1,4	0,9	2,1	2,6	11,0	1,3	1,3	3,4	0,8
C4	1,7	2,0	2,3	3,1	15,4	2,4	1,6	7,7	2,1
C3	1,1	1,2	1,5	2,0	9,6	1,3	1,3	2,9	1,4
C2	1,9	2,4	2,1	3,1	5,2	2,1	1,3	6,2	1,6
A1	0,2	2,3	2,7	4,4	7,8	1,8	19,6	6,5	2,2
Mittelwert (part.)	2,9	8,6	3,1	5,3	25,7	2,6	8,2	16,4	6,9
Mittelwert (gel.)		1,6	1,7	3,7	7,5	1,8	1,5	6,5	1,1

vorliegen. Im Mai 1992 fanden sich durchschnittliche Anreicherungsfaktoren zwischen 3 und 26 für partikulär gebundene Spurenmetalle. Sehr hohe Werte traten dabei bei typisch technogenen Elementen, z.B. Cu, Pb, Cd oder Zn, auf. Dies spiegelt die Bedeutung des atmosphärischen Eintrages als Hauptquelle für einige Spurenmetalle (Cd, Zn und vor allem Pb; BRÜGMANN, 1996) in der Ostsee wider. Der besonders auffällig hohe Wert für Cu ist vor allem auf die starke Affinität dieses Elements gegenüber organischen Komplexbildnern zurückzuführen, die bevorzugt zur Bildung des Oberflächenfilmes beitragen bzw. darin akkumuliert werden (BRÜGMANN, 1991/92).

Für anthropogen weniger beeinflusste Elemente wie Al, Mn oder Ni lagen die Anreicherungsfaktoren entsprechend niedriger.

Die ermittelten Anreicherungsfaktoren sind nicht durch Kontamination verfälscht, da eine solche sich zuerst in den Ergebnissen für gelöste Spurenmetalle zeigen würde. Hier finden sich jedoch durchweg geringere Anreicherungen als im partikulären Material. Wahrscheinlich handelt es sich auch hier hauptsächlich um atmosphärisch eingetragene technogene Partikel (Pb, Zn), die jedoch kleiner als $0,4 \mu\text{m}$ sind und daher der gelösten Phase zugeordnet wurden. Zusätzlich spielt die organische Komplexbildung (Cu) und die damit verbundene Affinität zu organischen Filmen auf der Wasseroberfläche eine Rolle.

4.1.3.3 Korrelationsanalysen

Für den partikulären Anteil der Spurenmetalle in der Mikroschicht zeigte sich eine signifikante Korrelation zwischen Al, Fe, Zn und Co sowie eine Beziehung zu den Mn-Konzentrationen, die z.T. auf das ähnliche geochemische Verhalten einiger dieser Elemente, aber auch auf gleiche Quellen (atmosphärischer Eintrag) von Partikeln zurückgeführt werden könnten. Für Zn ist dies bemerkenswert, da es allgemein als vorwiegend anthropogen eingetragenes Element gilt, hier aber als einziges technogenes Spurenmetall mit überwiegend aus natürlichen Quellen stammenden Elementen korreliert. Andererseits gilt diese signifikante Korrelation nur unter der Bedingung, daß der Extremwert für Al ($280 \mu\text{g dm}^{-3}$) aus den Berechnungen herausgelassen wird. Außerdem ist es möglich, daß es sich um eine „scheinbare“ Beziehung zwischen den Elementen handelt, die dann entsteht, wenn sowohl die Konzentrationen von Al (Fe, Co, Mn) als auch von Zn jeweils von der Gesamtmenge an SPM abhängig sind (für die keine Daten für die Mikroschicht zur Verfügung stehen), jedoch dabei unabhängig voneinander auf verschiedene Partikel verteilt vorliegen. Aussagen darüber lassen sich jedoch aus einer „bulk“-Analyse nicht treffen.

Innerhalb der Wassersäule ist eine Beziehung zwischen Zn und Al nicht mehr zu beobachten, mit Ausnahme der Bodenwasserschicht. Eine Beziehung zum Fe bleibt jedoch besonders im Oberflächenwasser bestehen, deren Signifikanz mit zunehmender Tiefe abnimmt. Im Oberflächenwasser wird die Menge an Gesamt-SPM vor allem durch Partikel organischen Ursprungs bestimmt, d.h. SPM und POC sind deutlich positiv miteinander korreliert. Wie Fe oder auch Cd wird Zn aktiv von Phytoplanktonzellen aufgenommen, so daß es auch eine positive Beziehung zwischen den Zn-Konzentrationen und den POC-Werten gibt. Im Oberflächenwasser ist dieser Zusammenhang für Zn im Vergleich zu den anderen Elementen sogar am deutlichsten ausgeprägt.

Gleiches gilt für die Beziehung zwischen Cu und Fe. Im Gegensatz dazu steht Pb, bei dem sich der Zusammenhang zur Fe-Konzentration im Pelagial gerade durch die positive Korrelation innerhalb der Trübezzone der Bottensee ergibt.

Außer in der Mikroschicht besteht in der gesamten Wassersäule eine Beziehung zwischen Cu und Zn, die mit zunehmender Tiefe signifikanter wird. Cu, Cd, Ni und Zn gelten in Bezug auf ihre vertikale Verteilung als Elemente mit ähnlichem Verhalten. Außerhalb der Mikroschicht drückt sich dies in positiven, z.T. signifikanten Korrelationskoeffizienten aus, mit Ausnahme von Cd in mittleren Wassertiefen.

Die signifikant positive Korrelation zwischen Co und Fe (Ausnahme: Bodenwasser) beruht offenbar auf dem sehr ähnlichen geochemischen Verhalten dieser Elemente.

In der Bodenwasserschicht sind durch die Resuspension von Sediment und die Akkumulation abgesunkener Partikel sowohl noch nicht mineralisierte organische Partikel als auch Tonmineralteilchen in höherer Konzentration vorhanden, was sich in insgesamt höheren SPM-Konzentrationen und signifikant positiven Korrelationen zwischen SPM, POC, Al und Fe zeigt. Durch die während des Absinkens durch die Wassersäule fortschreitende Adsorption von Spurenmetallen an verschiedene Partikel, und deren weitere Aufkonzentrierung im Sediment als wesentliche Spurenmetallsenke sind die im Bodenwasser befindlichen Partikel stark mit Spurenmetallen angereichert. Die Korrelationen zwischen Zn, Cu, Ni, Cd, Pb und Co sind durchweg positiv signifikant.

Diese Elemente sind jedoch nicht mit Fe oder Mn korreliert. Auffällig ist ihre ausgeprägte Beziehung zu Al. Vor der Ablagerung im Sediment bzw. im Verlauf der Frühdiagenese scheint somit eine Umverteilung der Spurenmetalle mit einer zunehmenden Fixierung an Tonmineralpartikel stattzufinden.

4.1.4 Die Spurenmetallverteilung im Gotlandtief

Das Gotlandtief (Station J1) wird an dieser Stelle gesondert betrachtet, da im östlichen Gotlandbecken anschließend die Auswirkungen der Salzwassereinbrüche 1993/94 untersucht werden sollen.

In den Abbildungen 6 und 7 werden die Vertikalverteilungen gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle, des SPM und des POC, sowie des Salzgehaltes und der Sauerstoffkonzentration dargestellt (negative Sauerstoffäquivalente entsprechen dabei Schwefelwasserstoff gemäß der Beziehung $S^{2-} + 2 O_2 = SO_4^{2-}$). Zum Vergleich wurden (soweit vorhanden) die entsprechenden Profile vom Mai 1991 ebenfalls angegeben (Daten aus dem Institut für Meereskunde, bzw. Ostseeforschung, Warnemünde, vgl. BRÜGMANN et al., 1997).

Durch kleinere Einstromereignisse konnte im Mai 1992 sauerstoffhaltiges Tiefenwasser bis in das östliche Gotlandbeckens vordringen (NEHRING et al., 1993), was jedoch nicht zu einem Austausch des Tiefenwassers führte. Während der Verlauf der vertikalen Salzgehaltsverteilung zwischen beiden Jahren keine auffälligen Unterschiede erkennen läßt, liegen die Sauerstoffwerte im Tiefenwasser 1992 etwas höher als im Vorjahr. Die anoxischen Verhältnisse blieben jedoch das ganze Jahr über erhalten. In der grundnahen Schicht wurden nach dem Absterben der

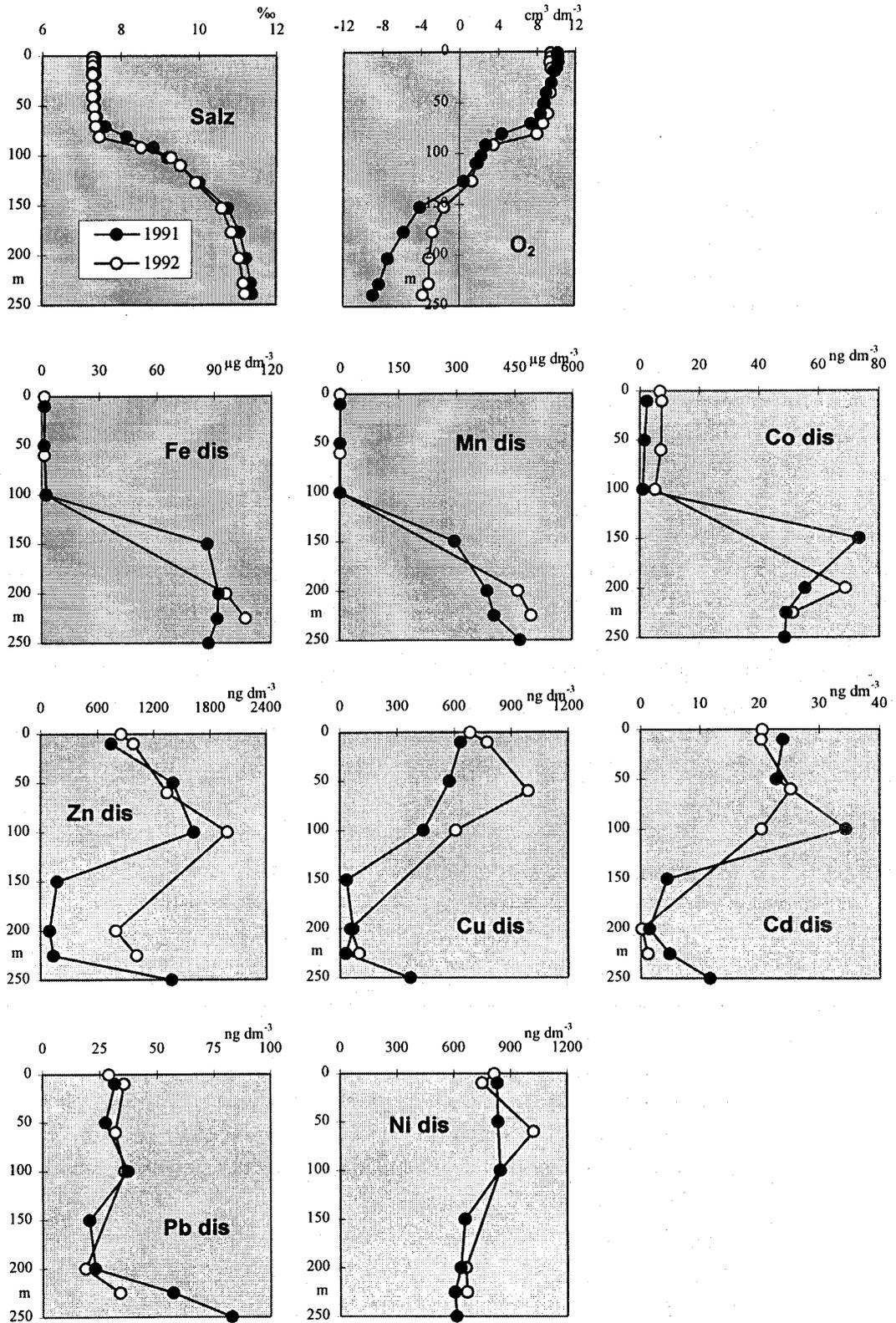


Abb. 6: Tiefenprofile von Salzgehalt, Sauerstoff und gelösten Spurenmetallen 1991 und 1992

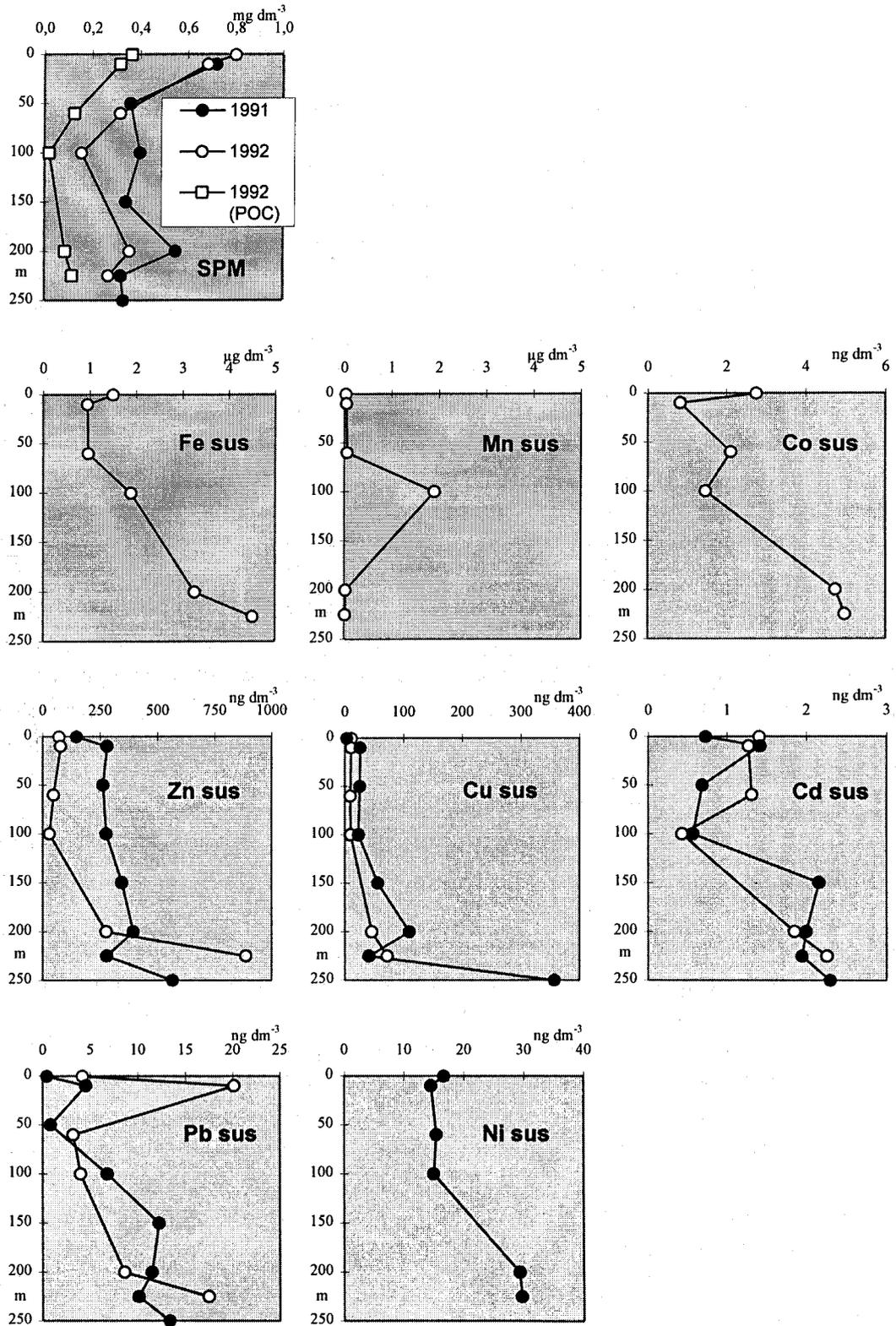


Abb. 7: Tiefenprofile von Gesamt-SPM, POC und partikulär gebundenen Spurenmetallen 1991 und 1992

Spätsommerblüte im November 1992 bereits wieder negative Sauerstoffäquivalente unter $-10 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \text{ dm}^{-3}$ registriert.

Die unterschiedlichen Redoxbedingungen im Oberflächen- und Tiefenwasser führten zu ausgeprägten Konzentrationsgradienten für viele Schwermetalle, vor allem bei den gelösten Anteilen.

Die Profile von gelöstem Mn, Fe und Co zeigen einen deutlichen Anstieg der Konzentrationen im anoxischen Tiefenwasser, der mehrere Größenordnungen überschreitet. Diese Metalle werden zu großen Teilen partikulär eingetragen und sind im Oberflächenwasser in dieser Form (als Oxide bzw. deren Hydrate) relativ stabil. Beim Absinken in das Tiefenwasser werden unter den dort vorherrschenden reduzierenden Bedingungen die niedrigeren Oxidationsstufen stabiler, in denen diese Metalle in die gelöste Form übergehen (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}). Zusätzlich kommt es unter anoxischen Bedingungen zu einer zunehmenden Freisetzung dieser Elemente aus dem Sediment, so daß im anoxischen Bereich über 90 % dieser Elemente gelöst vorlagen. Gegen Ende der Stagnationsperiode 1992 konnten Konzentrationen von $>450 \mu\text{g Mn dm}^{-3}$, $>100 \mu\text{g Fe dm}^{-3}$ und ca. 60 ng Co dm^{-3} in gelöster Form registriert werden.

Für Mn zeigte sich nur im Grenzbereich zwischen oxischem und anoxischem Wasserkörper eine leichte Erhöhung der Konzentration des partikulären Anteils, da hier durch Diffusion von gelöstem Mn in sauerstoffhaltiges Wasser Manganoxid gefällt werden konnte. Dies wird dadurch begünstigt, daß Mn^{2+} -Ionen im oxischen Bereich längere Zeit kinetisch stabil bleiben (BALZER, 1982) und sich somit bis zur Oxidation größere Mengen gelösten Mangans oberhalb der Redoxsprungschicht anreichern können. Die Fällung von Eisenoxiden erfolgt dagegen sofort nach Passieren der Redoxsprungschicht. Die Eisenoxidpartikel sinken anschließend in das anoxische Wasser zurück und werden wieder gelöst.

Partikulär gebundenes Fe und Co zeigten im Tiefenprofil einen leichten Anstieg zum Meeresboden. Dies wäre erklärbar durch die Annahme, daß beide Metalle teilweise in Tonminerale eingebunden sind, die sich unter veränderten Redoxbedingungen eher „inert“ verhalten, wie bereits BRÜGMANN (1986) anhand von Verteilungskoeffizienten schlußfolgerte. Tonmineraleilchen, die häufig mit Eisenoxiden überzogen sind, können außerdem nach Absinken durch die Redoxsprungschicht eine Außenschicht aus Eisensulfiden bilden (DYRSSEN und KREMLING, 1990) und ein „scavenging“ weiterer Eisenionen sowie anderer Spurenmetalle bewirken, so daß deren partikulärer Anteil im Tiefenwasser zunimmt. Eine direkte Fällung von Eisensulfiden im Tiefenwasser wird häufig diskutiert, konnte aber durch Einzelpartikeluntersuchungen im REM innerhalb dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.

Für Ni zeigen sich weder für die gelösten noch die partikulären Anteile deutliche Gradienten im Tiefenprofil. Ein ähnlicher Verlauf wie bei Fe und Co für den partikulären Anteil läßt eine teilweise Bindung an Tonminerale, bzw. eine zunehmende Adsorption an Eisensulfide mit zunehmender Wassertiefe vermuten.

Cu, Cd, Zn und Pb zeigen eine Zunahme des partikulären Anteils im Tiefenwasser und gleichzeitig (außer für Pb) eine deutliche Abnahme der Konzentrationen der gelösten Form um Größenordnungen. Diese Elemente werden unter anoxischen Bedingungen vermutlich durch die

Bildung schwerlöslicher Sulfide bzw. durch Adsorption an Eisensulfide der Wasserphase entzogen, an Partikel gebunden und im Sediment abgelagert (DYRSSEN und KREMLING, 1990). Es ist denkbar, daß ein Großteil dabei kolloidal gebunden vorliegt, so daß er analytisch als „gelöster“ Anteil mit erfaßt wird. Dies würde den Anstieg der Kurve der betreffenden Tiefenprofile zum Meeresboden hin erklären. Auch eine Rücklösung von Sulfiden durch die Bildung löslicher Polysulfidkomplexe bei steigenden H_2S -Konzentrationen über dem Meeresboden ist zu diskutieren. Zur Klärung dieser Frage müssen die entsprechenden Komplexbildungskonstanten (logK-Werte) bekannt sein, um berechnen zu können, welche Spezies unter den jeweiligen Bedingungen im Tiefenwasser stabil sind. Dies wird jedoch dadurch erschwert, daß experimentell ermittelte logK-Werte sich auf die reinen Phasen beziehen, die unter Feldbedingungen jedoch wahrscheinlich kaum anzutreffen sind.

4.2 Mineralogische Partikeluntersuchungen

Die Zusammensetzung von suspendiertem partikulärem Material hinsichtlich seiner Haupt- und Nebenbestandteile kann in Abhängigkeit von der Region, der Jahreszeit, meteorologischen Bedingungen, Strömungsverhältnissen oder der hydrographisch-hydrochemischen Situation sehr stark schwanken. Die Schwankungsbreite kann dabei auch an ein und derselben Station in der gleichen Wassertiefe beträchtlich sein (LEIPE et al., im Druck).

Stürme können z.B. im Flachwasserbereich der westlichen Ostsee den chemisch inerten Quarzanteil durch Resuspension und atmosphärischen Eintrag in der gesamten Wassersäule erhöhen und eine „Verdünnung“ der Spurenmetallkonzentrationen im SPM bewirken. In der Nähe von Flußmündungen wird die Partikelzusammensetzung je nach Strömungslage mehr oder weniger von der Partikelfracht des jeweiligen Flusses bestimmt usw.

Solche „Ereignisse“, die sich häufig auch in den Metallkonzentrationen des SPM widerspiegeln und die natürliche Schwankungsbreite dieser Konzentrationen mitbestimmen, können durch eine individuelle Partikelanalyse leichter identifiziert werden. Die alleinige Erfassung der Wetterlage, Strömungssituation usw. zum Zeitpunkt der Probenahme genügt oft nicht, da sie keine Auskunft darüber geben kann, wie lange nach dem „Ereignis“ sich dieses noch auf die Schwebstofffracht auswirkte.

Dieses erschwert die Vergleichbarkeit von Spurenmetallkonzentrationen im SPM oder von Verteilungskoeffizienten zwischen partikulärer und gelöster Phase und muß bei der Interpretation solcher Daten mit berücksichtigt werden. Es ist daher sinnvoll, die Möglichkeiten von REM und automatischer Mikroanalyse zur Identifizierung der Zusammensetzung des SPM hinsichtlich verschiedener Klassen von Partikeln zusätzlich zur Spurenmetallanalytik zu nutzen. Über die regional unterschiedliche Verteilung einzelner Minerale lassen sich daneben Aussagen über Quellen und Transportwege von partikulärem Material treffen.

Im Vergleich zur „bulk“-Analyse von partikulärem Material mittels Druckaufschluß und anschließender Messung von Gesamtkonzentrationen hat man durch Einzelpartikelanalysen die Möglichkeit, gezielt einzelne chemische Verbindungen, Minerale usw. nachzuweisen (bzw. ihr Vorhandensein weitgehend ausschließen zu können), selbst dann, wenn sie nur zu einem ganz geringen Prozentsatz in der Probe enthalten sind. Darin besteht auch einer der Hauptvorteile gegenüber der Röntgendiffraktometrie, mit der nur solche Partikelarten erfaßt werden, die wenigstens zu einem Anteil ab etwa 5 % in der Probe vorhanden sind, und außerdem in kristalliner Form vorliegen müssen, während in dem von uns angewandten Verfahren auch amorphe Phasen zugänglich sind. Außerdem sind bereits sehr geringe Probenmengen (Filtration von etwa 50-100 ml Ostseewasser) in der Regel ausreichend, um eine genügend große Anzahl von Partikeln für die Analytik zur Verfügung zu haben, so daß der Probenahmeaufwand weitaus geringer ist als für die Röntgendiffraktometrie.

Nachteile der Methode bestehen darin, daß chemisch sehr ähnlich zusammengesetzte Verbindungen nicht sauber unterschieden werden können oder daß nicht identifizierbare Mischspektren erhalten werden, wenn mehrere verschiedene Partikel sehr eng nebeneinander auf dem Filter liegen, bzw. es sich um echte Partikelverwachsungen handelt, so daß eine Zuordnung

zu bestimmten Partikelgruppen nicht mehr möglich ist. Außerdem lassen sich bisher nur Partikel ab einer Größe von 1 μm erfassen, während bei der analytischen Trennung von partikulärer und gelöster Phase zur Spurenmetallanalytik vereinbarungsgemäß der Wert von 0,4 μm als Phasengrenze gilt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe des unter 3.4.2.2 beschriebenen neu entwickelten Auswerteverfahrens erste mineralogische Untersuchungen an SPM aus der Ostsee ergänzend zu chemischen „bulk“-Analysen durchgeführt.

Im Ergebnis wurden prozentuale Anteile einzelner Partikelgruppen an der Gesamtpartikelanzahl erhalten. Damit sind nur Aussagen über die Relationen einzelner Partikelgruppen zueinander in den einzelnen Proben möglich, die sich jedoch nicht auf sonst übliche Masse-Prozent-Angaben beziehen, sondern auf Partikelzahlen beruhen. Eine wesentliche Verbesserung der Aussagen mit Hilfe der beschriebenen Methode ließe sich durch eine Quantifizierung der Schwebstoffzusammensetzung erreichen (etwa durch Angaben in $\mu\text{g dm}^{-3}$), wozu jedoch für die verschiedenen Minerale bzw. Partikelgruppen jeweils die mittleren Größen und Dichten berücksichtigt werden müssen. Das konnte in dieser Arbeit noch nicht erfolgen. Durch Multiplikation der prozentualen Anteile der einzelnen Gruppen mit der durch Wägung ermittelten Masse an Gesamt-SPM pro Volumeneinheit können für jede Probe semiquantitative Aussagen über die horizontale oder vertikale Verteilung von Mineralen oder anderen Partikelarten gemacht werden. Diese „Normierung“ auf die jeweilige SPM-Konzentration führt zu fiktiven, dimensionslosen Größen (streng genommen entspräche die Dimension $\% \text{ mg dm}^{-3}$). Sie stellt jedoch im Moment die einzige Möglichkeit dar, die Ergebnisse einer Partikelzählung in (semi-) quantitative Aussagen zu überführen.

4.2.1 Mineralogische Partikelzusammensetzung im Oberflächenwasser 1992

Die unterschiedliche mineralogische Zusammensetzung des SPM in Abhängigkeit vom Seegebiet zeigt sich in den Ergebnissen der Partikeluntersuchungen mittels REM und EDX. Die dazu im Juni/Juli 1992 mittels Durchflußzentrifuge gewonnenen Schwebstoffproben aus dem Oberflächenwasser (5,5 m Tiefe) wurden auf den Anteil jeder einzelnen Partikelgruppe an der Gesamtpartikelmenge (gleich prozentualer Anteil der Partikelzahl einer Gruppe an der Gesamtpartikelzahl) untersucht und die Ergebnisse so dargestellt, daß die jeweiligen Probenahmeabschnitte in der gewählten Reihenfolge annähernd einem horizontalen Profil von Südwest nach Nordost durch die Ostsee entsprechen (Abb. 8).

Der in der Gesamtpartikelfracht dominierende organische Anteil wurde aus analytischen Gründen vor der mineralogischen Bestimmung oxidativ entfernt. Die Planktonblüte führte zu organischen Anteilen an der Gesamtpartikelmenge von 40 bis 80 %.

Kieselopal tritt erwartungsgemäß in den Sommermonaten mit hohen Anteilen zwischen 40 und 60 % in allen Proben auf.

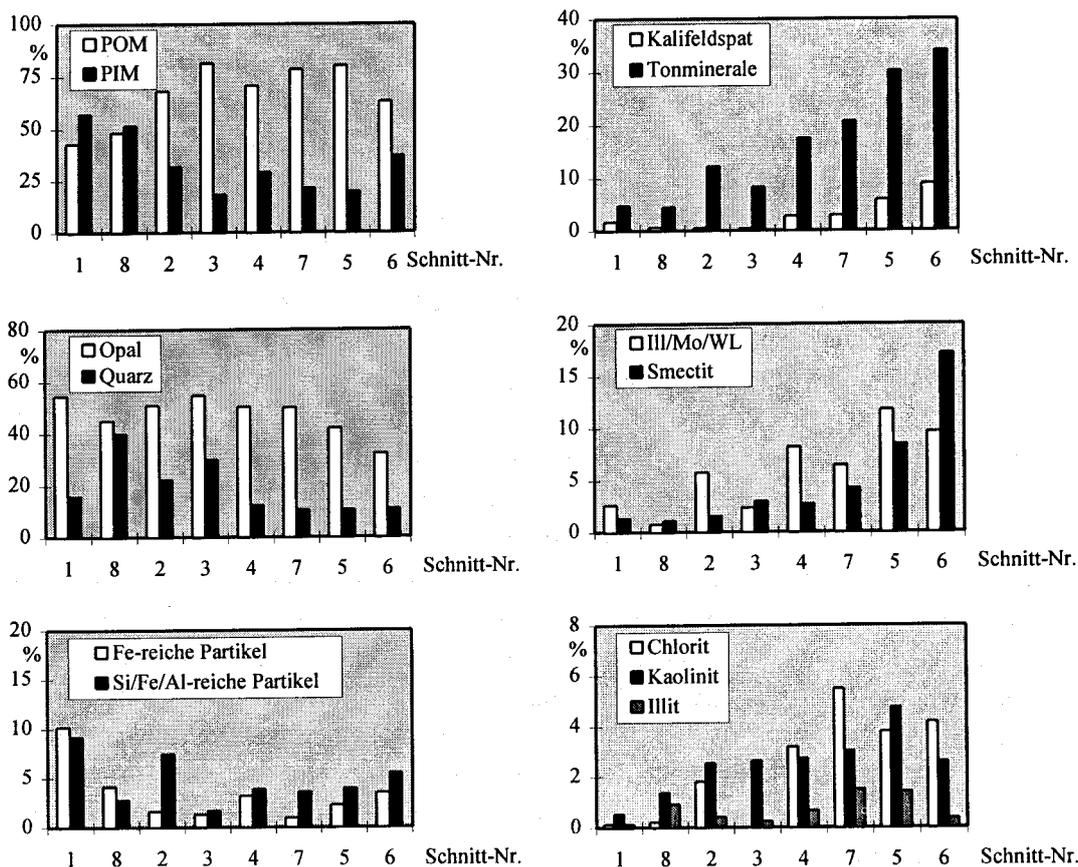


Abb. 8: Mineralogische Zusammensetzung des anorganischen Anteils des SPM im Oberflächenwasser der Ostsee von Südwest nach Nordost (Angaben in Masse-% für POM = particulate organic matter und PIM = particulate inorganic matter, bzw. in % der Gesamtpartikelzahl)

Die Grafik zeigt einen deutlichen Anstieg des Anteils an Tonmineralen (gleich Summe der untersuchten Einzelkomponenten) und Kalifeldspat im nördlichen Teil der zentralen Ostsee, Ålandsee und südlicher Bottensee, der vermutlich in Richtung Bottenwiek noch weiter zunimmt, jedoch bereits im südlichen Teil des Bottnischen Meerbusens zusammen über 50 % aller untersuchten Partikel ausmacht. Die Ursache liegt in der durch die skandinavischen Festlandsabflüsse mitgeführten Partikelfracht, durch die typische Verwitterungsprodukte der umliegenden Granitgesteine in den Bottnischen Meerbusen eingetragen werden. Resuspensionsprozesse von Sedimentanteilen spielen jedoch hier aufgrund der größeren Wassertiefe für das Oberflächenwasser keine besondere Rolle.

Der Anstieg des Tonmineralanteils scheint besonders auf zunehmenden Konzentrationen an Smectit sowie Illit/Montmorillonit-Wechselagerungs-Mineralen (HENNING und STÖRR, 1986) zu beruhen.

Die restliche Partikelmenge wird vor allem durch Kieselopal gebildet, sowie geringeren Anteilen an Quarz und Fe-reichen Partikeln bzw. einer nicht näher identifizierbaren Si/Fe/Al-dominierten

Mischphase, bei der es sich um eisenreiche Silikate bzw. Eisenoxid-Überzüge auf Tonmineralen handeln könnte.

Der Quarzanteil erreichte in den südwestlichen Teilen der Ostsee Werte bis zu 40 %. Verantwortlich dafür ist hauptsächlich die geringere Wassertiefe, die Resuspensionen des in diesem Teil der Ostsee quarzreichen Sediments (bis zu 30% im Arkonabecken, BRÜGMANN und NIEMISTÖ, 1987) begünstigt.

Auffällig ist die Armut an Calciumcarbonaten (nicht in Abb. 8 dargestellt) in allen untersuchten Schwebstoffproben, obwohl die erosiven Geschiebemergel- und Kreide-Küsten im südwestlichen Bereich erhebliche Mengen an Carbonat liefern dürften. BERNARD et al. (1989) wiesen ebenfalls erst im Kattegat und Skagerrak höhere Carbonatanteile nach.

Für die Spurenmetallverteilung im partikulären Material ergeben sich aus der mineralogischen Zusammensetzung des SPM des Oberflächenwassers einige Konsequenzen, die sich jedoch hauptsächlich in den Wintermonaten auswirken dürften, da im Frühjahr und Sommer der biologische Anteil im partikulären Material dominiert und weitgehend die Spurenmetallverteilung kontrolliert.

Durch die Untersuchungsergebnisse konnte z.B. der hohe Quarzanteil im Schwebstoff der westlichen und südlichen Gebiete der Ostsee belegt werden. Er erhöht die Gesamtmasse an SPM, verhält sich jedoch in Hinsicht auf die Spurenmetallverteilung mehr oder weniger inert. Dadurch können sich bei gleicher Spurenmetallbelastung pro Volumeneinheit Seewasser niedrigere Konzentrationen im SPM ergeben, was eine Vergleichbarkeit solcher Daten erschwert.

Die unter 4.1.2 im Ergebnis der „bulk“-Analyse aufgestellte Hypothese, daß die Zusammensetzung des partikulären Materials sich in den nördlichen Teilen der Ostsee zugunsten höherer Anteile an Tonmineralen verändert, wurde durch die Auswertung der mineralogischen Untersuchungen ebenfalls bestätigt, auch wenn für die Bottenwiek selbst keine Proben untersucht werden konnten. Die Auswirkungen auf die Spurenmetalladsorption an die partikuläre Phase wurden unter 4.1.2 bereits dargestellt.

4.2.2 Vertikalprofile aus dem Gotlandtief 1992 und 1995

Die Untersuchung von vertikalen Verteilungsmustern einzelner Partikelarten wird besonders dort interessant, wo chemische Veränderungen, Auflösungen oder Neubildungen von Partikeln zu erwarten sind, wie z.B. in den Tiefenbecken der Ostsee. Während Quarze, Tonminerale oder Feldspäte die Wassersäule mehr oder weniger unverändert passieren (dies betrifft die Hauptelementzusammensetzung, nicht jedoch in jedem Fall Oberflächenreaktionen und damit verbundene Spurenmetallkonzentrationen), sind organische Partikel einem Abbauprozess unterworfen. Fe- und Mn-reiche Partikel (Oxide, Hydroxide) fallen nach Einströmungen sauerstoffreichen Salzwassers in anoxische Gebiete aus und lösen sich wieder auf, wenn die Redoxbedingungen erneut anoxisch werden. Die damit einhergehenden Veränderungen der SPM-Zusammensetzung lassen sich mit der automatischen Partikelanalyse sehr gut verfolgen.

An Tiefenprofilen aus dem Mai 1992 und Oktober 1995 wurde die vertikale Verteilung verschiedener Hauptkomponenten des partikulären Materials untersucht. In den Tabellen 15 und 16 sind die prozentualen Anteile einzelner Partikelgruppen an der Gesamtpartikelzahl angegeben. In die Auswertung wurden jeweils nur die anorganischen Bestandteile der SPM-Proben einbezogen, obwohl sich mit dem angewendeten Verfahren auch organische Bestandteile identifizieren lassen (siehe 3.4.2.2). Eine Quantifizierung des organischen Anteils läßt sich jedoch durch eine POC-Bestimmung genauer vornehmen.

Tab. 15: Mineralogische Zusammensetzung des anorganischen partikulären Materials im Gotlandtief 1992 (Angaben in % der Gesamtpartikelzahl)

Partikelgruppe:	Tiefe (m):				
	10	60	100	200	225
Opal	28,3	39,4	18,5	17,8	18,1
Quarz	5,0	5,3	18,0	7,1	5,3
Calcit	0,0	0,0	0,5	0,0	0,6
Fe-reiche	23,3	26,6	1,5	15,0	11,1
Mn-reiche	0,0	0,0	11,0	0,0	0,0
Chlorit	6,7	4,3	3,5	8,3	6,6
Kaolinit	1,7	1,1	5,5	6,7	8,2
Illit	11,7	2,1	8,0	1,6	5,5
Ill/Mo/WL	6,7	4,3	11,5	13,8	16,0
Smectit	5,0	2,1	3,0	5,5	3,7
Kalifeldspat	1,7	1,1	2,0	9,1	3,3
Ti-reiche	3,3	1,1	2,0	1,2	0,8
S-reiche	0,0	1,1	0,0	0,0	2,3
Si/Fe/Al-reiche	0,0	2,1	12,0	5,9	4,7
P-reiche	1,7	0,0	0,0	0,0	0,2
keine Zuordnung	6,7	9,4	13,0	7,9	13,8

Tab. 16: Mineralogische Zusammensetzung des anorganischen partikulären Materials im Gotlandtief 1995 (Angaben in % von der Gesamtpartikelzahl)

Partikelgruppe:	Tiefe (m):							
	10	40	60	120	150	200	220	240
Opal	30,3	20,5	26,5	7,7	7,8	5,6	1,1	1,2
Quarz	22,2	10,8	8,7	5,1	9,3	3,1	2,0	1,0
Calcit	0,0	0,9	0,1	0,2	0,0	0,0	0,4	0,0
Fe-reiche	0,5	1,3	0,8	0,4	2,8	0,7	0,7	0,0
Mn-reiche	2,2	3,7	1,8	53,2	61,3	70,3	89,1	96,2
Chlorit	5,9	14,5	7,4	3,2	2,8	4,9	1,3	0,0
Kaolinit	3,2	7,8	14,0	5,8	1,8	2,3	0,4	0,0
Illit	2,2	3,2	3,5	1,6	0,8	0,3	1,3	0,2
Ill/Mo/WL	7,0	20,6	18,6	8,8	6,0	4,4	1,3	0,2
Smectit	0,5	3,5	4,8	4,4	2,3	0,8	0,2	0,0
Kalifeldspat	2,2	3,3	2,8	1,2	1,8	1,5	0,0	0,0
Ti-reiche	0,0	0,5	0,7	0,9	0,5	0,0	0,0	0,6
S-reiche	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Si/Fe/Al-reiche	2,7	2,4	1,2	0,4	0,3	1,5	0,2	0,2
P-reiche	10,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
keine Zuordnung	10,8	6,9	9,2	7,2	2,8	4,6	1,6	0,4

Den Hauptanteil im anorganischen SPM bilden das Skelettopal der Kieselalgen, Tonminerale und (vor allem im Oberflächenwasser) Quarzpartikel. Im Mai 1992 war außerdem ein hoher Prozentsatz der untersuchten Partikel stark Fe-haltig. Mn-reiche Partikel (Mn-Oxihydroxide) wurden nur im Bereich oberhalb der Grenzschicht zum anoxischem Tiefenwasser identifiziert.

Nach dem Salzwassereinbruch waren dagegen in der gesamten Wassersäule Mn-reiche Partikel zu finden. In 120 m Tiefe, also im ehemals anoxischen Gebiet, gehörten bereits über 50 % aller untersuchter Partikel zu dieser Partikelgruppe. Dieser Prozentsatz stieg kontinuierlich bis auf über 96 % über dem Meeresboden an, d.h. hier waren neben den durch Fällungsreaktionen neugebildeten Manganhydroxiden auch nahezu alle anderen Partikel mit einer Manganhydroxidschicht überzogen. Diese hohen Prozentsätze gelten auch dann noch, wenn der

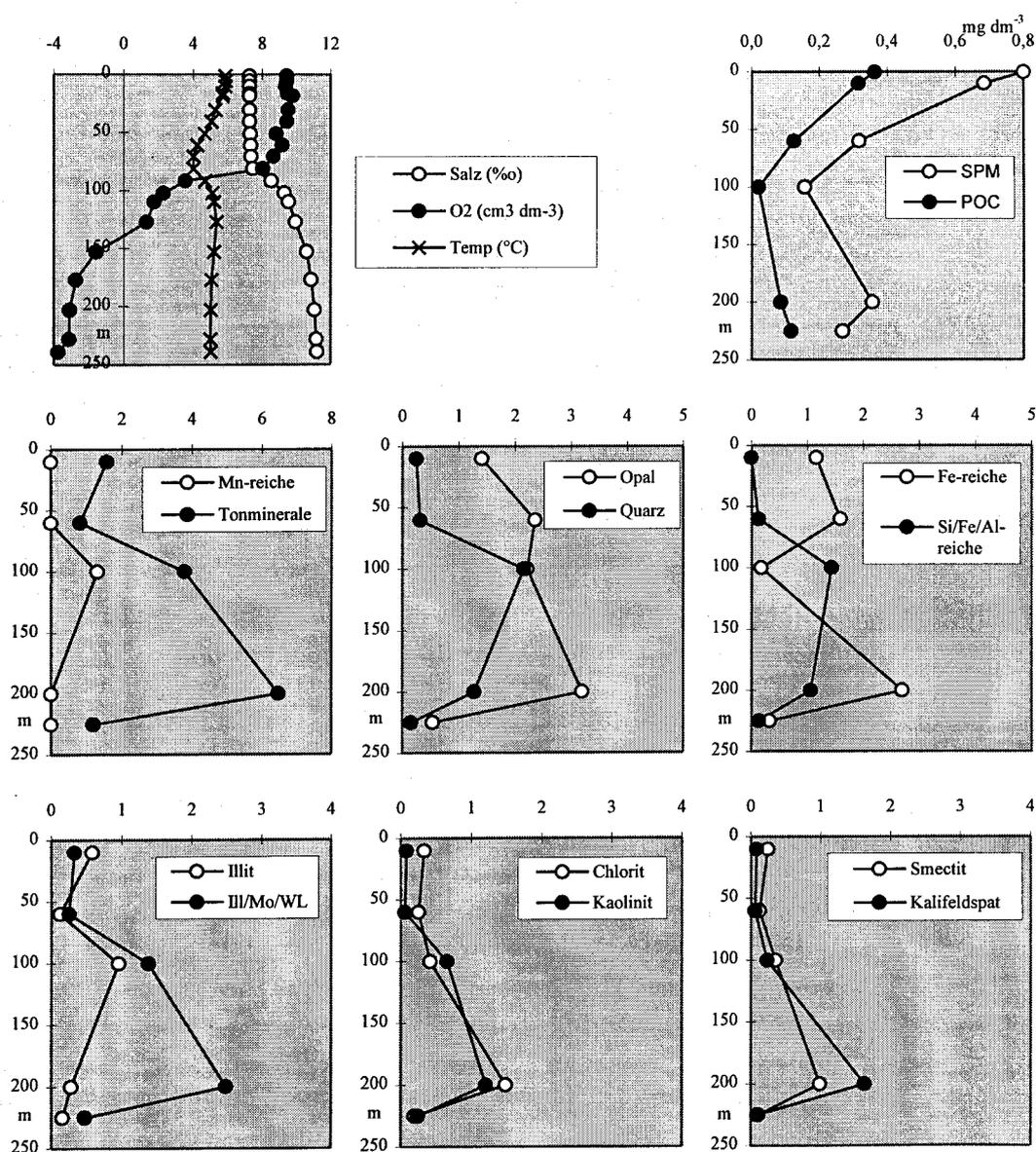


Abb. 9: „Normierte“ vertikale Häufigkeitsverteilung einzelner Partikelgruppen im Gotlandtief 1992

organische Anteil mit berücksichtigt wird, da auch organische Partikel als Kristallisationskeime für die Mn-Fällung dienen. Der Vergleich der prozentualen Anteile liefert Aussagen darüber, welche Partikelarten jeweils im SPM dominieren und u.a. dessen Verhalten gegenüber Spurenmetallen bestimmen. Die Darstellung der „normierten“ Häufigkeitsverteilung ermöglicht dagegen Aussagen darüber, in welchen Wassertiefen Anreicherungen von Mineralen oder anderen Partikelarten aufgetreten sind.

Um für die einzelnen Partikelgruppen zu semiquantitativen Aussagen über ihre Vertikalverteilung zu kommen, wurden die prozentualen Anteile wie oben beschrieben mit den entsprechenden SPM-Konzentrationen (ebenfalls bezogen auf die anorganische Fraktion = Differenz SPM - POM [particulate organic matter]) für die jeweilige Wassertiefe multipliziert. Die derart „normierten“

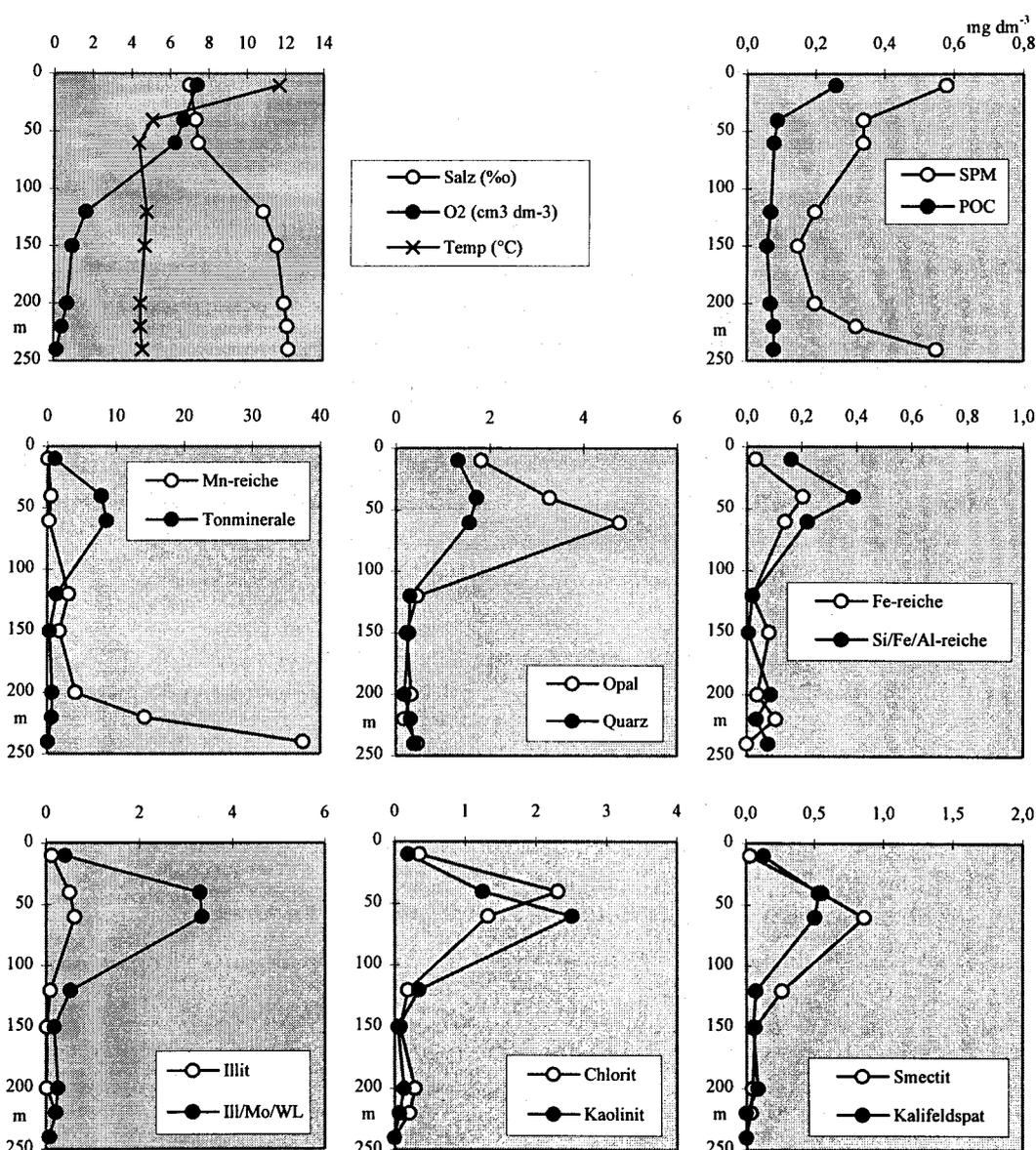


Abb. 10: „Normierte“ vertikale Häufigkeitsverteilung einzelner Partikelgruppen im Gotlandtief 1995

Tiefenprofile der Partikelgruppen sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt. Für die Tonminerale wurden dabei sowohl das Vertikalprofil ihrer Summe als auch der untersuchten Einzelkomponenten berücksichtigt.

Während sich im Mai 1992 noch keine Temperatursprungschicht herausgebildet hatte, war im Oktober 1995 eine solche Sprungschicht, die gleichzeitig mit einer Veränderung der Wasserdichte einhergeht, in etwa 40 m Tiefe vorhanden. Dies führte zu einer Anreicherung vieler Partikelarten (vor allem Tonminerale) im Bereich dieser Sprungschicht. Das Tiefenprofil von 1992 zeigt ein solches Konzentrationsmaximum im Oberflächenwasser nicht, jedoch eine Zunahme der Konzentrationen im Bereich der Salzgehaltssprungschicht (80-100 m Tiefe).

Zum Meeresboden hin gewinnen dann Resuspensionsprozesse, vor allem von den Beckenrändern, an Bedeutung, was sich in einem Konzentrationsmaximum in 200 m Tiefe widerspiegelt. Das Auftreten von Trübezonen in der Wassersäule der Tiefenbecken der Ostsee durch den Einstrom von Tiefenwasser (welches in der Regel resuspendiertes Material mitführt) über die Beckenränder wurde z.B. von SIVKOV et al. (1995a,b) beschrieben.

Nach schwefelreichen Partikeln wurde sowohl mit der automatischen Partikelanalyse als auch mit einer zusätzlich durchgeführten wellenlängendispersiven Einzelpartikelanalyse gesucht. Sie konnten im Tiefenwasser 1992 nicht in größerer Anzahl nachgewiesen werden. Lediglich direkt über dem Meeresboden traten sie in einer Menge von 2,3 % aller untersuchter Partikel auf. Die Bildung schwerlöslicher Metallsulfide erfolgt somit wahrscheinlich eher kolloidal oder in dünner Schicht an der Oberfläche von anderen Partikeln, vorrangig Tonmineralen.

Im Tiefenwasser des Profils von 1995 sind alle anderen Partikelarten wie oben beschrieben von Manganhydroxiden bedeckt, so daß außer Mn-reichen Partikeln keine andere Partikelgruppe im Tiefenprofil ab 120 m Wassertiefe mehr eine nennenswerte Rolle spielt.

4.3 Auswirkungen veränderter Redoxbedingungen auf die Verteilungsmuster von Spurenmetallen in der Gotlandsee

4.3.1 Hydrographisch-hydrochemische Hintergrundbedingungen

Im Januar 1993 trat nach einer Stagnationsperiode von 16 Jahren erstmals wieder ein Salzwassereinbruch auf. Im Dezember 1993 und März und November 1994 kam es zusätzlich zu weiteren kleineren Einströmen, die jeweils über 200 km^3 salzreiches Wasser in die Ostsee transportierten (NEHRING et al., 1994, 1995a). Im Gotlandtief konnten bereits Anfang Juli 1993 kurzzeitig in der gesamten Wassersäule oxische Bedingungen registriert werden (Nehring et al., 1994). In der zweiten Jahreshälfte kam es während der Remineralisierung des organischen Materials im Tiefenwasser jedoch wieder zur Ausbreitung von Schwefelwasserstoff.

Im Februar 1994 hatte der Einstrom salz- und sauerstoffreicher Wassermassen bereits im östlichen Gotlandbecken eingesetzt. Im Gotlandtief (BMP-Station J1, im folgenden identisch mit Station G5) herrschten jedoch noch anoxische Bedingungen. Ende März war auch hier die Wasserumschichtung fast beendet. Die Fortdauer des Salzwassereinstromes führte im Mai zu einem weiteren Anstieg der Sauerstoffkonzentrationen im Gotlandtief. Unterhalb einer sauerstoffarmen Zwischenschicht mit ehemals stagnierendem Tiefenwasser wurden Konzentrationen bis zu $3,85 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ in 237 m Tiefe gemessen (NEHRING et al., 1995a). Im weiteren Jahresverlauf nahm der Sauerstoffgehalt wieder etwas ab auf Werte $< 2 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$. Auch 1995 war das Gotlandtief noch frei von Schwefelwasserstoff, jedoch sanken die Sauerstoffkonzentrationen weiter ab. Da in jenem Jahr keine weiteren Salzwassereinbrüche erfolgten, begann sich der Beginn einer neuen Stagnationsperiode abzuzeichnen. Im Februar 1996 wurden im Gotlandtief bereits wieder anoxische Bedingungen registriert (NEHRING et al., 1995c*).

Die Zufuhr phosphatärmeren und nitratreichen Tiefenwassers durch den Salzwassereinbruch ist in den Tiefenprofilen dieser Nährstoffe im Gotlandtief deutlich zu erkennen. In der bodennahen Wasserschicht geht die Abnahme der Sauerstoffkonzentration dagegen wieder mit einer leichten Zunahme der Phosphatkonzentrationen einher.

Im Bereich von etwa 120 m Wassertiefe befand sich im August 1994 ein intermediäres Sauerstoffminimum, das zugleich durch ein Phosphatmaximum und ein Nitratminimum gekennzeichnet war. Die Ursache hierfür lag einerseits in der Anhebung des ehemaligen Tiefenwassers infolge der Wassererneuerung und andererseits in der noch nicht vollendeten Umsetzung der Nährsalze nach Änderung des Redoxpotentials (NEHRING et al., 1995c).

Im Oktober 1995 traten im Tiefenwasser immer noch erhöhte Nitratwerte auf. In der bodennahen Schicht des Profiles G5a (nicht abgebildet) wurden allerdings bei nur noch sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen wieder erniedrigte Nitratwerte registriert. Die Nitratwerte im Oberflächenwasser lagen 1995 jahreszeitlich bedingt höher.

In der Abbildung 11 sind die Tiefenprofile von Salz, Sauerstoff, Phosphat und Nitrat im Vergleich zur Situation vor dem Salzwassereinbruch dargestellt.

* Die Dt. Hydrogr. Z. ist mit ihren Heften sehr stark im Verzug, so daß Daten von 1996 im Heft 4/95 erschienen sind

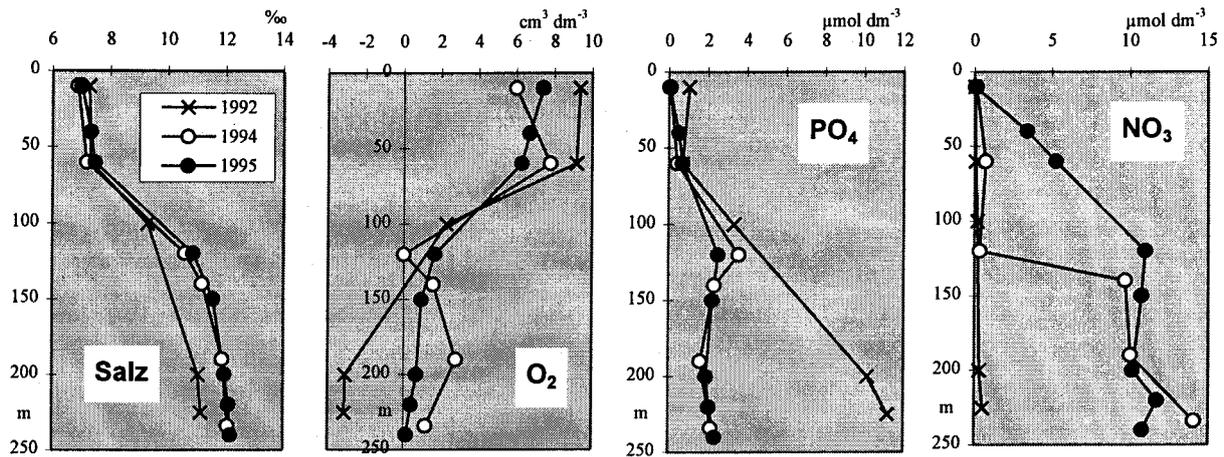


Abb. 11: Vergleich der hydrochemischen Hintergrundbedingungen im zentralen Gotlandtief im Mai 1992, August 1994 und Oktober 1995 (Station J1, bzw. G5 b)

Hydrochemische Hintergrunddaten zur horizontalen Verteilung von Spurenmetallen im östlichen Gotlandbecken 1994 und 1995 sind (soweit verfügbar) in den Tabellen 17 und 18 angegeben.

Tab. 17: Hydrochemische Hintergrundbedingungen im östlichen Gotlandbecken im August 1994

Station	Tiefe m	Temp °C	Salz ‰	O ₂ cm ³ dm ⁻³	PO ₄ µmol dm ⁻³	NO ₂ µmol dm ⁻³	NO ₃ µmol dm ⁻³	NH ₄ µmol dm ⁻³
G1	10	21,7	7,0		0,13	0,02	0,14	0,69
	50	3,4	7,1					
	100	4,8	9,9		2,67	0,06	9,52	1,92
	158	4,6	11,5		1,89	0,02	5,64	0,35
G2	10	21,7	7,0		0,08	0,02	0,13	0,47
	50	3,2	7,1		0,29	0,37	0,26	1,56
	100	4,9	10,0		2,26	0,09	8,50	0,56
	146	4,4	11,7		1,80	0,08	10,84	1,23
G3	8	18,7	6,6		0,13	0,04	0,28	0,69
	20	9,9	7,0		0,15	0,03	0,42	0,70
	54	3,0	7,3		0,63	0,24	1,47	1,85
G4	10	20,7	6,8		0,21	0,03	0,20	0,86
	50	2,8	7,1		0,36	0,39	0,34	1,47
	115	5,2	10,7		3,64	0,02	4,52	4,52
	144	4,6	11,5					
G5 (J1)	10	21,4	6,9	6,00	0,10	0,02	0,15	0,45
	60	2,8	7,2	7,80	0,43	0,54	0,73	2,40
	120	5,2	10,6	0,02	3,59	0,09	0,36	2,23
	140	4,7	11,2	1,60	2,34	0,03	9,69	0,54
	190	4,1	11,9	2,80	1,64	0,02	10,02	0,43
	234	4,1	12,1	1,20	2,19	0,11	14,08	1,22
G6	8	19,9	6,3					
	50	2,7	7,1					
	100	5,1	10,5					
	125	5,0	11,0					
G7	10	19,9	6,3					
	50	3,0	7,0					
	100	5,0	9,7					
	150	5,1	10,9					
	190	4,7	11,1					

Tab. 18: Hydrochemische Hintergrundbedingungen im östlichen Gotlandbecken im Oktober 1995 (die Station G5 wurde zweimal im Abstand von zwei Tagen beprobt)

Station	Tiefe m	Temp °C	Salz ‰	O ₂ cm ³ dm ⁻³	PO ₄ µmol dm ⁻³	NO ₂ µmol dm ⁻³	NO ₃ µmol dm ⁻³	NH ₄ µmol dm ⁻³
G1	10	12,3	6,9	7,32	0,03	0,01	0,06	0,19
	50	4,2	7,4	7,33	0,48	0,07	1,77	1,06
	100	4,6	10,0	1,87	2,33	0,01	11,47	0,35
	160	4,6	11,9	0,45	2,29	0,02	10,35	0,22
G2	10	11,8	7,0	7,25	0,00	0,00	0,05	0,13
	50	4,4	7,3	7,44	0,48	0,04	1,57	1,10
	100	4,8	10,7	1,52	2,51	0,01	10,84	0,09
	150	4,7	11,6	0,94	2,38	0,03	9,85	0,11
G5a (J1)	10	11,7	7,0	7,37	0,08	0,02	0,09	0,15
	60	4,6	7,5	7,00	0,81	0,02	5,55	0,13
	120	4,8	11,0	0,99	2,67	0,02	10,97	0,08
	150	4,7	11,6	0,87	2,33	0,01	10,73	0,11
	200	4,5	12,0	0,83	1,94	0,02	11,28	0,10
	210	4,6	12,1	0,46	2,07	0,03	11,58	0,10
	225	4,7	12,2	0,15	2,20	0,02	11,69	0,11
	240	4,7	12,2	0,15	3,06	1,72	2,34	3,44
G5b (J1)	10	11,7	7,0	7,42	0,04	0,01	0,06	0,12
	40	5,1	7,4	6,71	0,53	0,08	3,42	0,15
	60	4,4	7,5	6,28	0,70	0,02	5,27	0,10
	120	4,8	10,9	1,67	2,54	0,01	10,98	0,07
	150	4,7	11,6	0,97	2,25	0,01	10,75	0,09
	200	4,5	12,0	0,71	1,94	0,02	10,16	0,13
	220	4,5	12,1	0,42	2,09	0,03	11,70	0,24
	240	4,6	12,2	0,17	2,38	0,43	10,78	1,72
G8	10	11,7	6,9	7,23	0,07	0,02	0,06	0,22
	45	4,9	7,3	7,25	0,43	0,14	0,73	0,63
	80	4,0	7,7	6,25	1,00	0,02	7,23	0,10
	94	4,0	8,4	4,86	1,50	0,03	9,63	0,10

4.3.2 Veränderungen der Konzentrationen und vertikalen Verteilung von Spurenmetallen im Gotlandtief

Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse von Spurenmetallmessungen im Gotlandtief (G5 bzw. J1) an Vertikalprofilen aus dem August 1994 und dem Oktober 1995 für die gelöste Phase. Die entsprechenden Ergebnisse für das suspendierte partikuläre Material sind in Abbildung 13 dargestellt.

Die Veränderungen der Redoxbedingungen im Tiefenwasser spiegeln sich am ausgeprägtesten in den Konzentrationsprofilen für gelöstes Fe, Mn und Co wider. Durch Freisetzung aus dem Sediment bzw. eingetragenem partikulärem Material wurden diese Metalle während der Stagnationsperiode im anoxischen Wasserkörper im gelösten Zustand akkumuliert. Der Salzwassereinstrom beendete die Anreicherung in der gelösten Phase, da einerseits das stagnierende Tiefenwasser durch das einströmende Nordseewasser „verdünnt“ bzw. ersetzt wurde und andererseits die unter reduzierenden Bedingungen stabilen gelösten Spezies durch den mit dem Salzwassereinstrom verbundenen Redoxumschlag in höhere Oxidationsstufen überführt werden konnten, in denen sie nur noch schwer löslich sind.

1994 befand sich in etwa 120 m Tiefe eine Zwischenschicht, die durch die hydrographisch-hydrochemischen Hintergrundbedingungen als ein „Rest“ des ehemals anoxischen Tiefenwassers

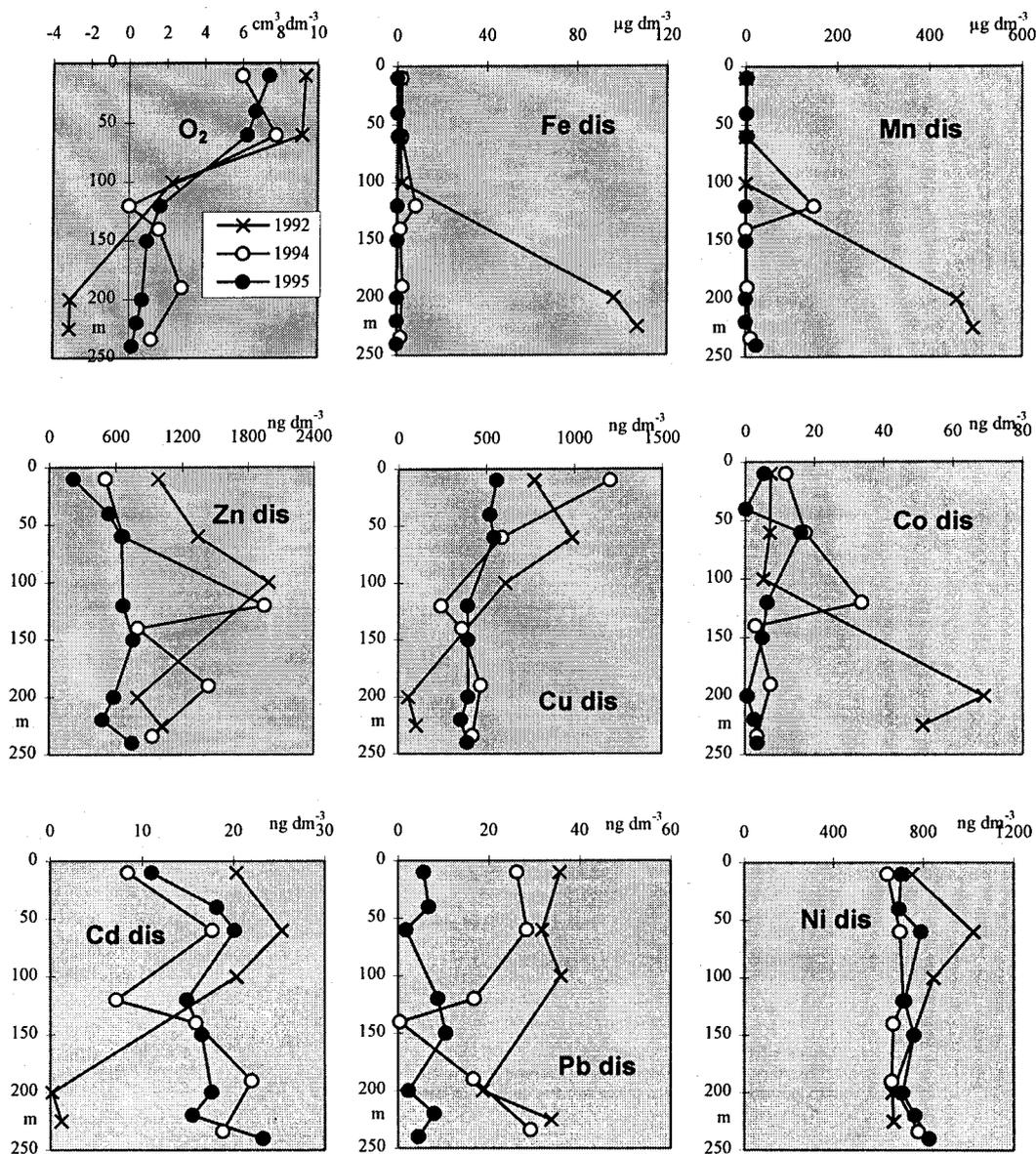


Abb. 12: Vergleich der Konzentrationen gelöster Spurenmetalle im Gotlandtief im Mai 1992, August 1994 und Oktober 1995 (b)

identifiziert werden konnte, welches durch das eingeströmte dichtere Salzwasser angehoben worden war. In dieser Schicht sind die Konzentrationen des Tiefenwassers von 1992 teilweise wiederzufinden. Es finden sich noch erhöhte Konzentrationen an gelöstem Mn und Co (weniger ausgeprägt bei Fe, da die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) relativ schnell erfolgt), dagegen Konzentrationsminima für gelöstes Cu oder Cd und ausgeprägte Konzentrationsmaxima dieser beiden Metalle in den Profilen der partikulären Phase.

Auffällig ist ein deutliches Minimum in 140 m Tiefe für gelöstes Pb im August 1994. In dieser Wassertiefe wurde jedoch gleichzeitig ein erhöhter Anteil an partikulärem Mn gemessen, das in

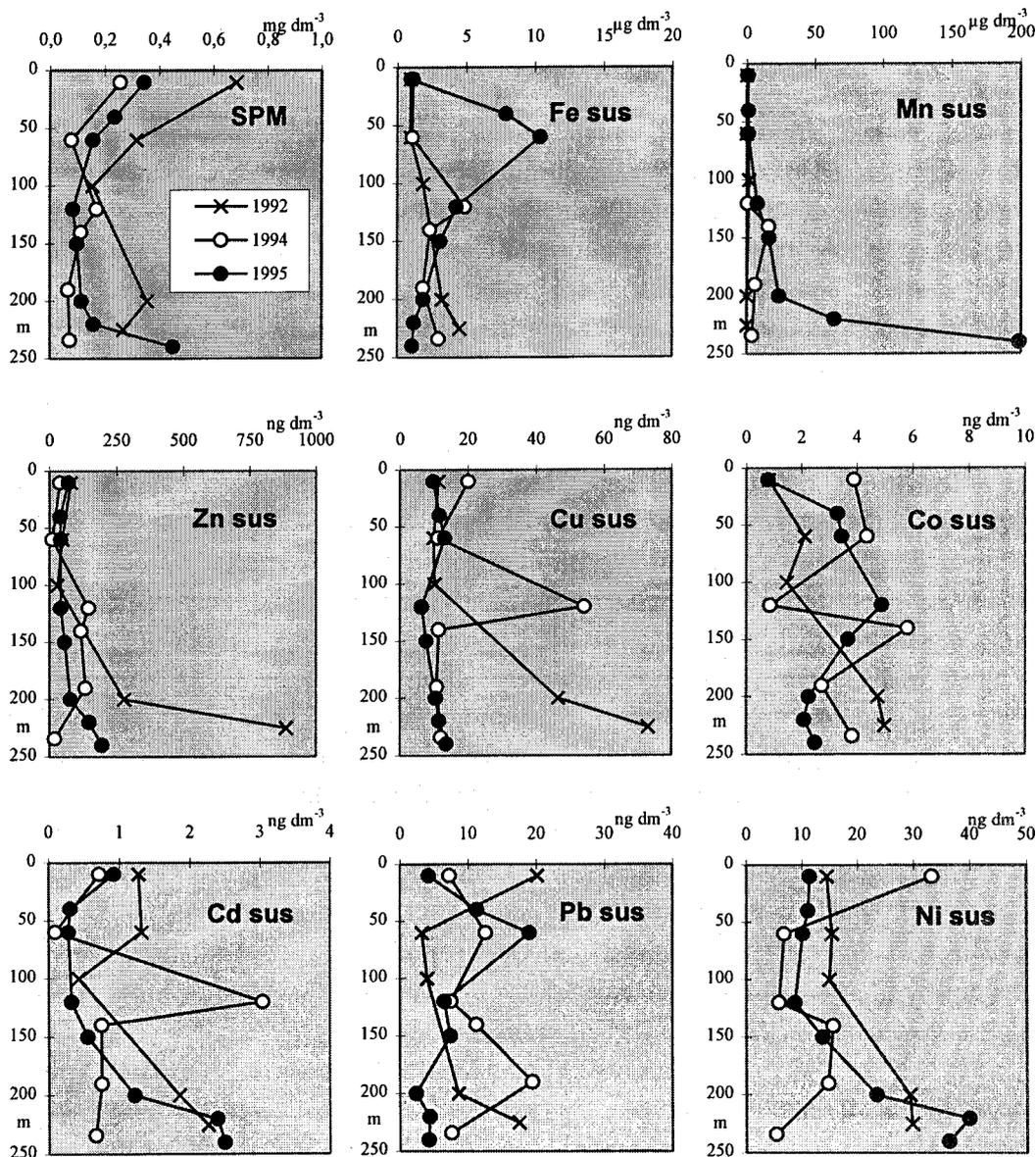


Abb. 13: Vergleich der Konzentrationen partikulär gebundener Spurenmetalle im Gotlandtief im Mai 1992, August 1994 und Oktober 1995 (b)

der Lage ist, gerade Pb im Vergleich zu anderen Spurenmetallen sehr effektiv zu adsorbieren (nahezu 100 %ig, siehe Kapitel 5.3). Auch das Minimum von gelöstem Zn an gleicher Stelle im Profil könnte hier seine Ursache haben.

Die Konzentrationen an suspendiertem Cu, Cd, Zn und Ni sind im Tiefenwasser 1994 deutlich niedriger als 1992, während in der gelösten Phase ein Konzentrationsanstieg für Cu und Cd erfolgte. Dies ist jedoch nicht zwangsläufig auf oft diskutierte Rücklösungsprozesse sulfidischer Spezies nach dem Redoxumschlag zurückzuführen. Vielmehr entsprechen die 1994 gemessenen Konzentrationen weitgehend den Werten, die bereits vor dem Salzwassereintrich im

nichtanoxischen Tiefenwasser von Seegebieten aufgetreten sind, aus denen das einströmende Tiefenwasser stammt, bzw. die es auf seinem Weg zum Gotlandtief passieren mußte (z.B. Daten für gelöste und suspendierte Spurenmetalle aus der Nordsee, der westlichen Ostsee oder der Station K1).

Erst während der Ausfahrt 1995 konnten Veränderungen in den Spurenmetallkonzentrationen registriert werden, die mit größerer Wahrscheinlichkeit nicht auf einen bloßen Austausch bzw. Vermischung von Wassermassen zurückzuführen sind, sondern bei fehlenden weiteren Salzwassereinströmen und beginnender erneuter Stagnation auf Prozessen beruhen, die mit Veränderungen der Spezierung der einzelnen Elemente verbunden sind, insbesondere mit Fällungs- und Sorptionsreaktionen.

Im Tiefenprofil von suspendiertem Mn spiegelt sich im Oktober 1995 eine massive Ausfällung der im Gotlandbecken unter anoxischen Bedingungen angereicherten, ehemals gelösten, Mn-Mengen wider. Manganoxide/-hydroxide gelten als ausgezeichnete Sorbenten für andere Spurenmetalle. Ein Rückgang der gelösten Konzentrationen ist gegenüber 1994 vor allem für Pb auffällig, ebenso für Zn und in geringerem Ausmaß auch für Cd. Die Konzentrationen für gelöstes Cu und Ni bleiben dagegen auf dem gleichen Niveau wie im Vorjahr. Ni scheint insgesamt nur wenig durch den Salzwassereintrich beeinflusst worden zu sein und zeigt eine gleichmäßige Verteilung im gesamten Profil.

Da Partikel sich durch die Wassersäule bewegen, spiegeln sich Verarmungen an gelösten Anteilen eines Spurenmetalls nicht zwangsläufig in erhöhten partikulären Anteilen in derselben Wasserprobe wider. Zugrunde liegende Sorptionsreaktionen können bereits zu einem früheren Zeitpunkt stattgefunden haben und die nun mit dem entsprechenden Metall angereicherten Partikel inzwischen in größere Tiefen abgesunken sein. In Folge dessen ergeben sich sehr differenzierte Tiefenprofile für die Verteilung partikulär gebundener Schwermetalle. Auffällig ist jedoch eine Zunahme der Konzentrationen mit der Tiefe bei einigen Metallen, die parallel zu der Zunahme an partikulärem Mn verläuft, direkt über dem Meeresboden jedoch wieder davon abweicht. Auf diese Abweichung wird im Kapitel 4.4 näher eingegangen.

Im Vertikalprofil von suspendiertem Fe fällt im Oktober 1995 ein deutliches Maximum im Bereich 40 bis 60 m Wassertiefe auf. Im Kapitel 4.2.2 konnte gezeigt werden, daß das partikuläre Material hier etwa zur Hälfte aus anorganischen Bestandteilen besteht ($\text{POC} < 0,1 \text{ mg dm}^{-3}$), in dem Kieselopal den Hauptanteil bildet und zusätzlich ein hoher Tonmineralanteil festgestellt wurde. Die (in Abb. 13 nicht dargestellte) partikuläre Al-Verteilung weist ebenfalls im Vergleich zu anderen Wassertiefen um eine Größenordnung höhere Werte in diesem Bereich auf. Eisenoxide (= Fe-reiche Partikel) sind nur in Größenordnungen um 1 % der Gesamtmenge nachweisbar gewesen. Das Maximum in der Fe-Verteilung ist parallel in der Pb-Verteilung der partikulären Phase wiederzufinden, ein weiterer Hinweis darauf, daß es sich in diesem Fall um die Anreicherung von Tonmineralen im Bereich der Sprungschichten handelt, zu deren Fe-Oxid-Anteilen Pb offenbar eine hohe Affinität besitzt (siehe auch 4.1.3.1).

4.3.2.1 Vertikalverteilung von Schwermetallen im Gotlandbecken in Abhängigkeit von der geographischen Lage

Durch den Salzwassereinbruch erfolgte nicht nur eine Belüftung des Tiefenwassers im Gotlandbecken, sondern es kam zur Umschichtung großer Wassermassen. Aus den bisher dargestellten Daten läßt sich vermuten, daß dabei zunächst das Tiefenwasser des Gotlandbeckens mit dem zuströmenden dichteren und salzreichen Wasser unterschichtet und angehoben wurde, so daß es im Sommer 1994 noch als „Zwischenschicht“ im Tiefenprofil nachweisbar war. Während dieser Umschichtung müssen jedoch gleichzeitig Wassermassen seitwärts verdrängt worden sein, d.h. das zugeströmte Wasservolumen muß ein äquivalentes Volumen aus dem Gotlandbecken gedrückt haben. Dabei fand gleichzeitig eine zumindest teilweise Durchmischung der unterschiedlichen Wasserkörper statt, was daran erkennbar ist, daß auch in der Zwischenschicht keine der unter anoxischen Bedingungen aufgetretenen Konzentrationsextrema mehr in der ursprünglichen Intensität nachweisbar waren. Zwischen den verschiedenen Wasserkörpern bestanden außerdem z.T. sehr ausgeprägte Konzentrationsgradienten für etliche darin enthaltene Spezies, so daß Diffusionsvorgänge angetrieben werden konnten.

Aus diesen Gründen war anzunehmen, daß der Salzwassereinbruch in verschiedenen Teilen des Gotlandbeckens zu unterschiedlichen Auswirkungen hinsichtlich der Spurenmetallverteilung geführt haben könnte. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden an verschiedenen Stationen um die zentrale Station J1 herum vertikale Profile beprobt, soweit dies im Rahmen der Expeditionen möglich war. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 14 für den August 1994 und in Abbildung 15 für Oktober 1995 dargestellt.

Am anschaulichsten lassen sich die Auswirkungen des Salzwasserzustroms an den Konzentrationsveränderungen von gelöstem und partikulärem Mn und Fe verfolgen, da hier die stärksten Gradienten auftraten und die Änderung des Redoxpotentials die Verteilung zwischen gelösten und partikulären Spezies extrem beeinflussen konnte.

Im August 1994 waren im südlichen Teil des Gotlandbeckens keine erhöhten Konzentrationen an gelöstem oder partikulär gebundenem Mn und Fe zu finden. Die gemessenen Werte entsprachen typischen Konzentrationen aus der Nordsee bzw. dem Tiefenwasser vorgelagerter Teile der Ostsee, die das einströmende Salzwasser zuvor passiert hatte. Gleiches gilt für das Tiefenwasser der Stationen G4 und G5 (vgl. 4.3.2).

Die Meßergebnisse bestätigen, daß infolge des Salzwassereinbruchs (insgesamt gelangten dabei 310 km^3 Wasser in die zentrale Ostsee, NEHRING et al., 1994b) das ehemals anoxische Tiefenwasser des Gotlandbeckens (unterhalb 125 m, ebenfalls etwa ein Volumen von 300 km^3 einnehmend) vollständig verdrängt wurde, wobei gleichzeitig Vermischungsprozesse stattfanden. Diese Verdrängung erfolgte, indem das salzärmere „alte“ Tiefenwasser angehoben und von Süden her seitlich über die Beckenränder (besonders erkennbar an Station G4, Richtung Westen) geschoben wurde. Die Tiefenprofile G4 und G5 zeigen in einer Tiefe von ca. 120 m die unter 4.3.2 bereits beschriebene Zwischenschicht ehemals stagnierenden Tiefenwassers. An der flacheren Station G4 war sie noch deutlicher ausgeprägt, als über der tiefsten Stelle des Beckens, an der Station G5. Weiter nördlich, an den Stationen G6 und G7, ist diese Zwischenschicht nur noch wenig ausgeprägt. Es sind zwar erhöhte Mn-Konzentrationen vorhanden, die Fe-Konzentrationen

zeigen jedoch weder für den gelösten noch für den partikulären Anteil Konzentrationsmaxima, sondern liegen im gesamten Profil in Größenordnungen, wie sie auch im südlichen Teil des Beckens gefunden wurden.

Da Co sich geochemisch sehr ähnlich wie Fe verhält, zeigte es ähnliche Veränderungen der Tiefenprofile. Das Tiefenwasser war am Ende der Stagnationsperiode durch hohe Konzentrationen an gelöstem Mn^{2+} mit etwa $450 \mu\text{g dm}^{-3}$, Fe^{2+} mit ca. $100 \mu\text{g dm}^{-3}$ und Co^{2+} mit ca. 60ng dm^{-3} gekennzeichnet. Während der Umschichtung dieses Wasserkörpers vermischte dieser sich teilweise mit dem zugeströmten sauerstoffreichen Wasser, so daß zum Zeitpunkt der Probenahme 1994 kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar war und das Redoxpotential angehoben wurde. Unter diesen Bedingungen können die genannten Metalle in höhere Oxidationsstufen übergehen und ihre Oxide bzw. Hydroxide ausfallen, so daß der gelöste Anteil geringer wird. Gleichzeitig tritt durch die teilweise Vermischung eine „Verdünnung“ der ursprünglichen Konzentrationen auf. Gegenüber den Konzentrationen vor dem Salzwassereinbruch war 1994 die Konzentration an gelöstem Mn auf 30-50 % abgesunken, die von Fe auf 8-17 % und die von Co auf 10-20 %. Da der Verdünnungseffekt für alle Elemente derselbe ist, sind diese Differenzen auf ein unterschiedliches kinetisches Verhalten während der Oxidation zurückzuführen. Die Oxidation von Mn erfolgt langsamer als die von Fe und Co. Das spiegelt sich auch in den partikulären Anteilen dieser Metalle im Profil von 1994 wider, die bei Fe teilweise in gleicher Größenordnung liegen wie die gelösten Anteile und bei Co diese sogar übersteigen. Dies trifft vor allem auf die nördlicheren Stationen G6 und G7 zu, wo die „Zwischenschicht“ kaum noch vorhanden war und offenbar schon eine völlige Durchmischung und weitgehende Oxidation der ehemals gelösten Fe- und Co-Ionen stattfinden konnte. Ein Maximum im Tiefenprofil von gelöstem Mn ist hier jedoch noch zu erkennen.

Die Vertikalprofile der anderen gemessenen Schwermetalle zeigen keine so deutlichen Gradienten und lassen daher weniger Schlüsse auf die Wassermassenverteilung und die abgelaufenen Oxidationsreaktionen zu. Unter anoxischen Bedingungen aufgetretene Minima in den Konzentration von z.B. gelöstem Cd (ca. 1ng dm^{-3}) und Cu (ca. 100ng dm^{-3}) waren nur noch in der Zwischenschicht der Stationen G4 und G5 wiederzufinden. Das gleiche gilt für Konzentrationsmaxima an suspendiertem Zn, Cu und Cd. Ansonsten entsprachen die gemessenen Konzentrationen wiederum den Durchschnittswerten der Seegebiete, aus denen das eingeströmte Tiefenwasser entstammt.

Auffällig ist, daß vor allem die gelösten Konzentrationen von Pb an den Stationen und Wassertiefen, wo bereits eine massive Oxidation von Fe und Mn stattgefunden hat, besonders niedrig ist ($< 10 \text{ng dm}^{-3}$, d.h. im Bereich der Nachweisgrenze). Pb ist von allen untersuchten Elementen das mit der größten Affinität zur Oxid/Hydroxid-Oberflächenadsorption.

Die Verteilung und die Konzentrationen von Ni dagegen wurden durch den Salzwassereinbruch und die damit verbundenen Oxidationsprozesse kaum beeinflusst.

Ein Jahr später, im Oktober 1995, zeigten sich keine Diskontinuitäten mehr in den Tiefenprofilen von Sauerstoff, Nährstoffen und Spurenmetallen, d.h. die Vermischungsprozesse waren weitgehend abgeschlossen, die chemischen Gleichgewichte unter oxischen Bedingungen konnten sich einstellen. Erhöhte Konzentrationen an gelöstem Mn^{2+} und Fe^{2+} waren in der Wassersäule

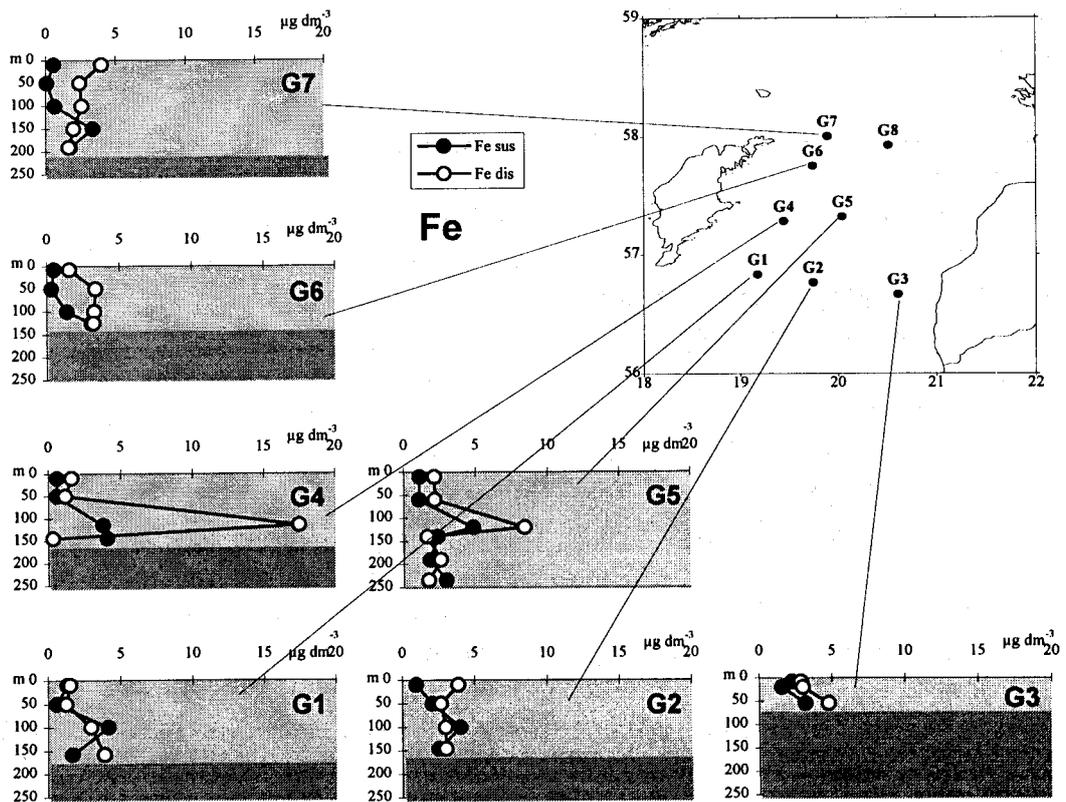
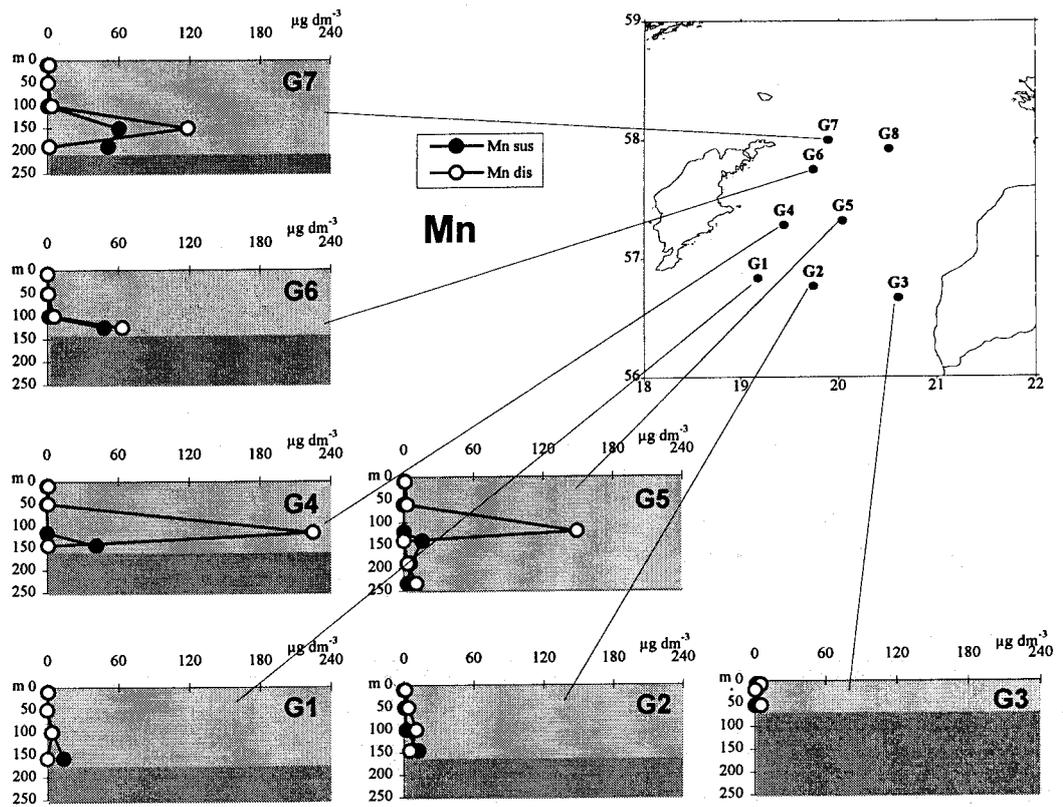


Abb. 14a: Tiefenprofile von gelöstem und partikulär gebundenem Mn und Fe im August 1994 an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken

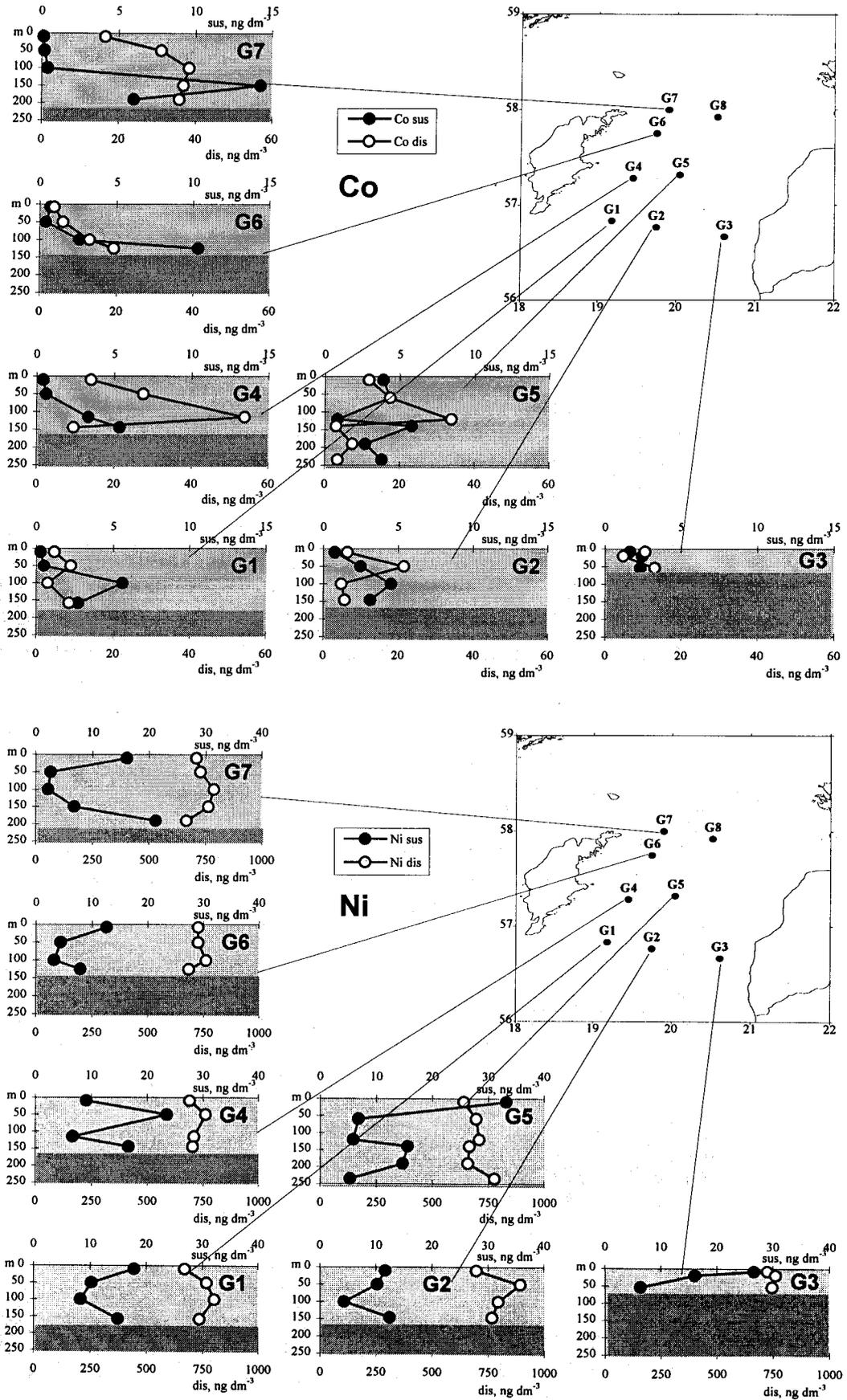


Abb. 14b: Tiefenprofile von gelöstem und partikulär gebundenem Co und Ni im August 1994 an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken

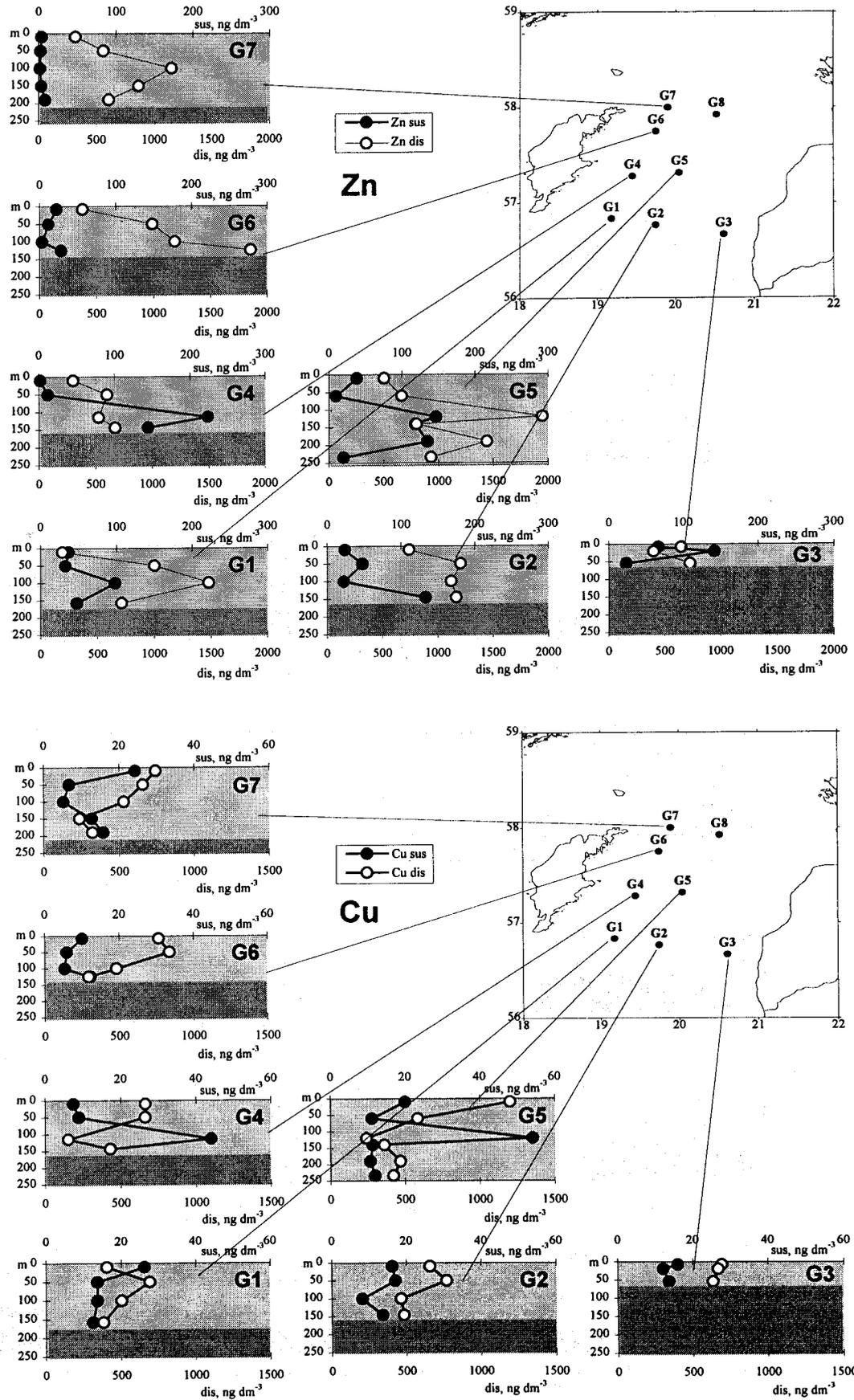


Abb. 14c: Tiefenprofile von gelöstem und partikulär gebundenem Zn und Cu im August 1994 an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken

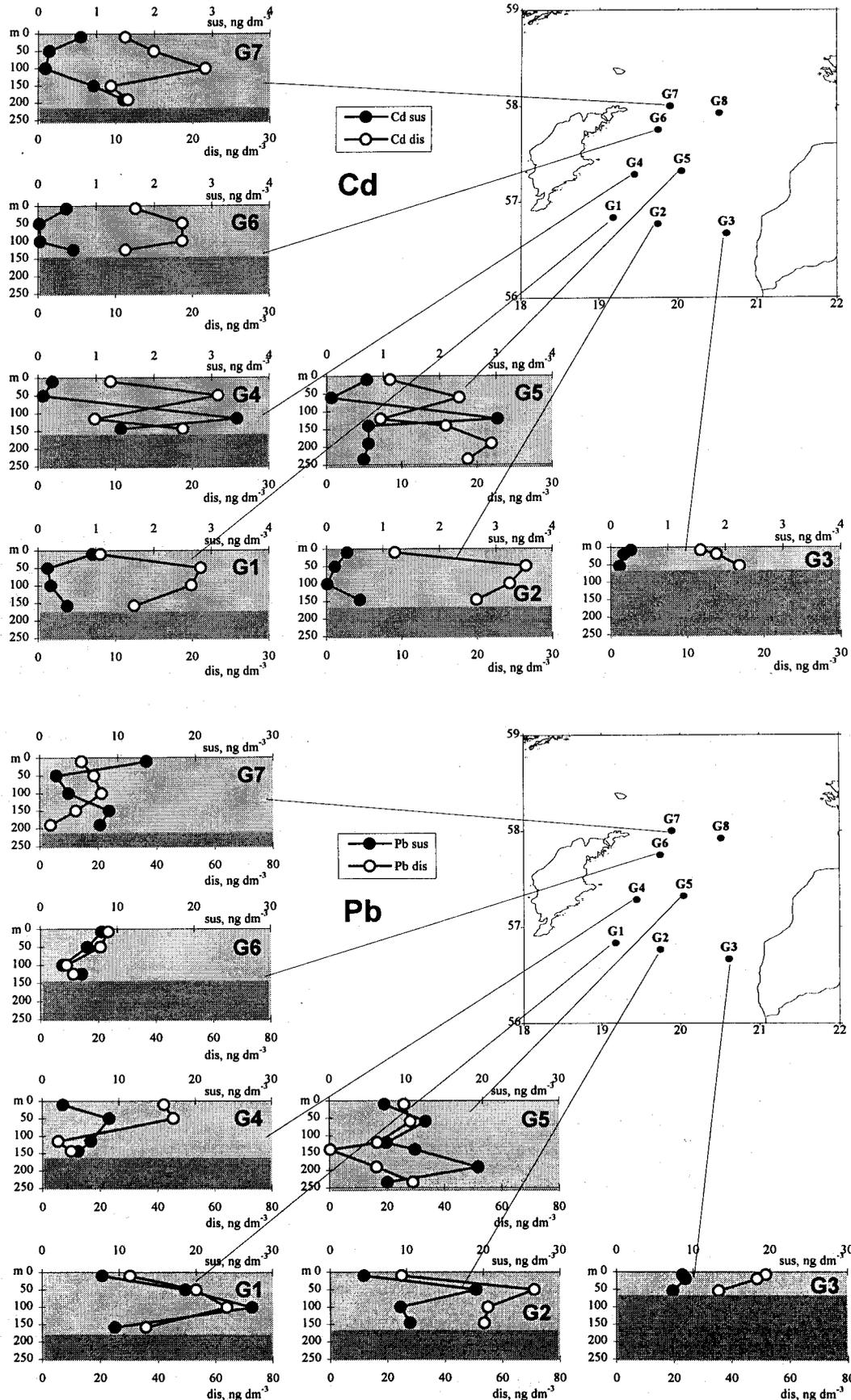


Abb. 14d: Tiefenprofile von gelöstem und partikulär gebundenem Cd und Pb im August 1994 an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken

nicht mehr vorhanden, da die Oxidation dieser Ionen und die damit verbundene Überführung in die partikuläre Form abgeschlossen war. Die gebildeten Oxide/Hydroxide sanken zum Meeresboden ab. Dort war (mit Ausnahme der Station G8, die deutlich flacher ist) der partikulär gebundene Anteil von Mn, Fe und auch Co z.T. stark erhöht. Allerdings traten diese Elemente im suspendierten Material nicht gemeinsam auf. Während Mn an den Stationen G5b (das an dieser Station zusätzlich beprobte Profil G5a wird unter 4.3.2.2 gesondert betrachtet), G1 und G2 den Hauptanteil des partikulären Materials bildete, waren an der Station G5b keine erhöhten Konzentrationen an Fe und Co nachweisbar. Dafür war der partikuläre Anteil an Co an den Stationen G1 und G2 deutlich erhöht, Fe dagegen nur an der Station G2 in hoher Konzentration im SPM vorhanden.

Die auch im südlichen Teil des Gotlandbeckens angestiegenen Mn-Konzentrationen im partikulären Material lassen darauf schließen, daß die im Sommer 1994 registrierte Wassermassenverteilung sich weiter dahingehend veränderte, daß das angehobene Tiefenwasser der Stagnationsperiode sich nach Süden ausbreiten konnte und anschließend die Oxidation von noch gelöstem Mn erfolgte. Auf diese Weise lassen sich jedoch die besonders im Vergleich zur Station G5 sehr hohen Co-Anteile im SPM und die nur an der Station G2 aufgetretenen hohen Fe-Konzentrationen nicht interpretieren.

Eine andere Erklärung wäre in der Erfassung von resuspendiertem Sediment während der Probenahme zu sehen, das im Gotlandbecken durch hohe Mn-Konzentrationen gekennzeichnet ist. Dies würde jedoch bedeuten, daß das Oberflächensediment in Abhängigkeit von der Lage im Gotlandbecken sehr unterschiedlich stark mit Fe und Co angereichert ist. Die regional sehr inhomogene und zu verschiedenen Zeitpunkten erfolgende Ablagerung dieser Metalle im Becken mit dem partikulären Material ist durch die unterschiedliche Kinetik sowie Eh- und pH-Abhängigkeiten der Redoxgleichgewichte von Mn, Fe und Co, verbunden mit Wassermassenverschiebungen innerhalb des Gotlandbeckens nach Salzwassereinbrüchen, erklärbar.

Der Verlauf der Tiefenprofile von partikulär gebundenem Zn, Cu, Cd und Pb zeigt einen Zusammenhang zu den Profilen von Mn und Fe. Bei Pb ist vor allem die Parallelität zu den Fe-Konzentrationen auffällig, obwohl es auch zu Mn-Oxiden eine außerordentlich hohe Affinität besitzt (siehe 5.3). Das Konzentrationsmaximum in 60 m Tiefe an der Station G5 ist z.B. auf die Anbindung an eingetragene Tonminerale zurückzuführen (vgl. 4.3.2).

Ein fehlender Anstieg der Pb-Konzentrationen im SPM parallel zu Mn ist dadurch zu erklären, daß der Wasserkörper durch die zeitlich eher abgelaufene Fe-Fällung und damit verbundene Pb-Sorption bereits an gelöstem Pb verarmt war und nur die „Restmenge“ durch Mn-Oxihydroxide adsorbiert werden konnte.

Die gelösten Pb-Konzentrationen liegen durchgängig im Blindwertbereich unterhalb der Nachweisgrenze ($< 10 \text{ ng dm}^{-3}$). Wahrscheinlich konnte nach der winterlichen Durchmischung des Oberflächenwassers 1994/95 ein kleiner Teil der Mn-Oxihydroxide bis an die Oberfläche verteilt werden und gelöstes Pb nahezu 100 %ig adsorbieren.

Cd scheint im Gegensatz zu Pb stärker an partikuläres Mn als Fe gebunden zu sein. Bei Cu und Zn sind Zusammenhänge zu beiden Oxihydraten zu erkennen. Die gelösten Konzentrationen von Zn, Cu und Cd lagen bei allen drei Elementen im Oberflächenwasser um 20-50 % niedriger als 1992,

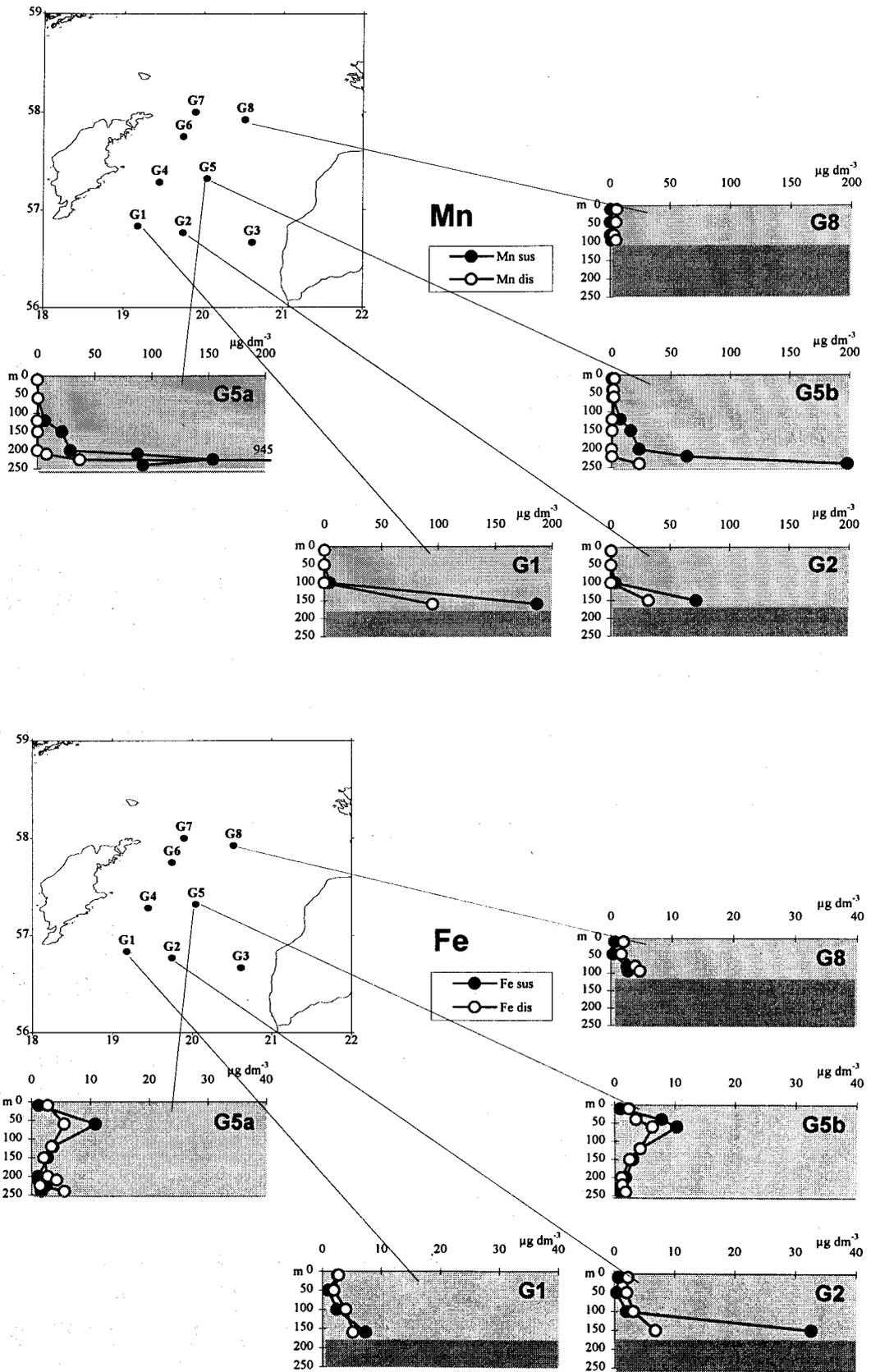


Abb. 15a: Tiefenprofile von gelöstem und partikulär gebundenem Mn und Fe im Oktober 1995 an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken

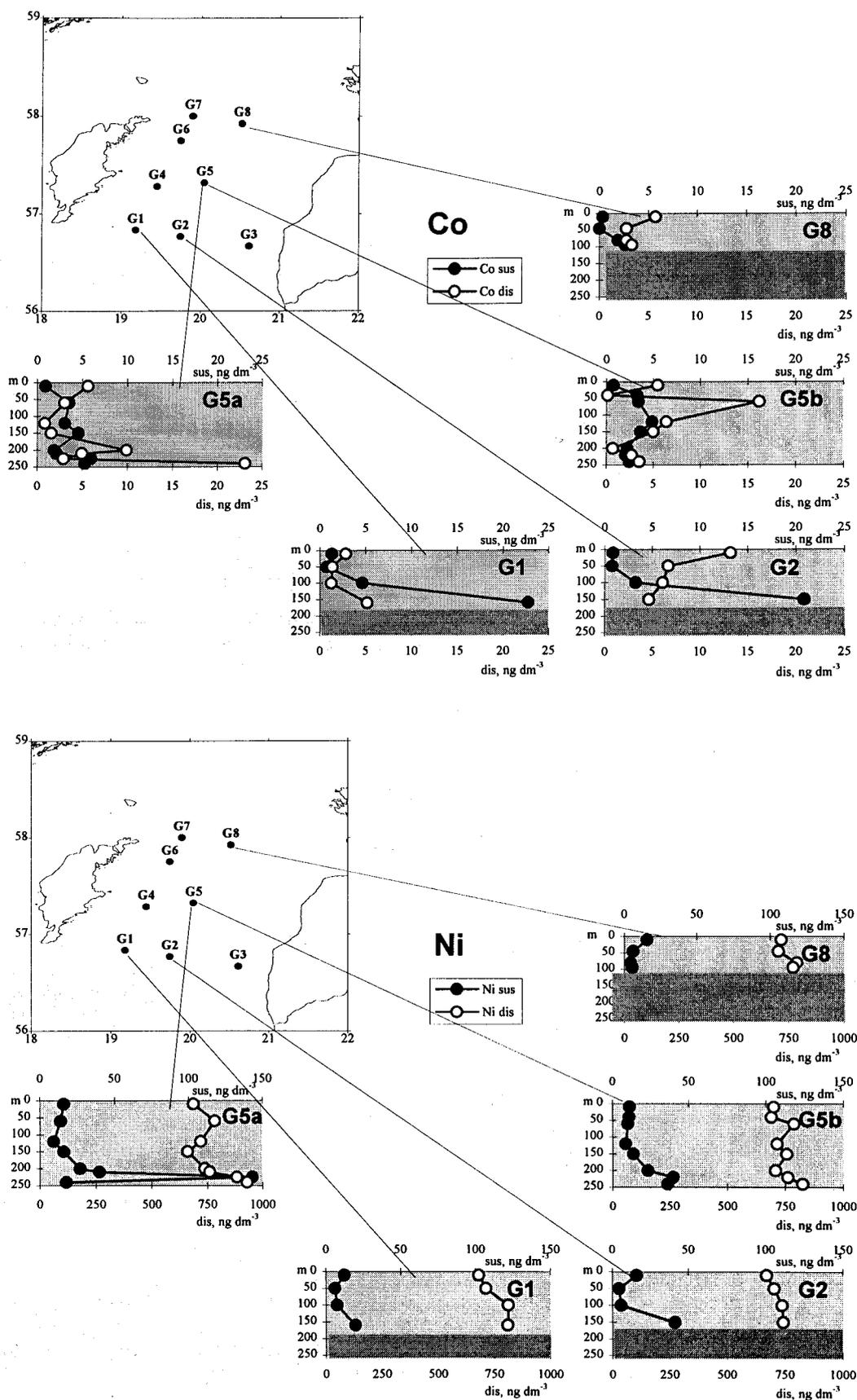


Abb. 15b: Tiefenprofile von gelöstem und partikulär gebundenem Co und Ni im Oktober 1995 an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken

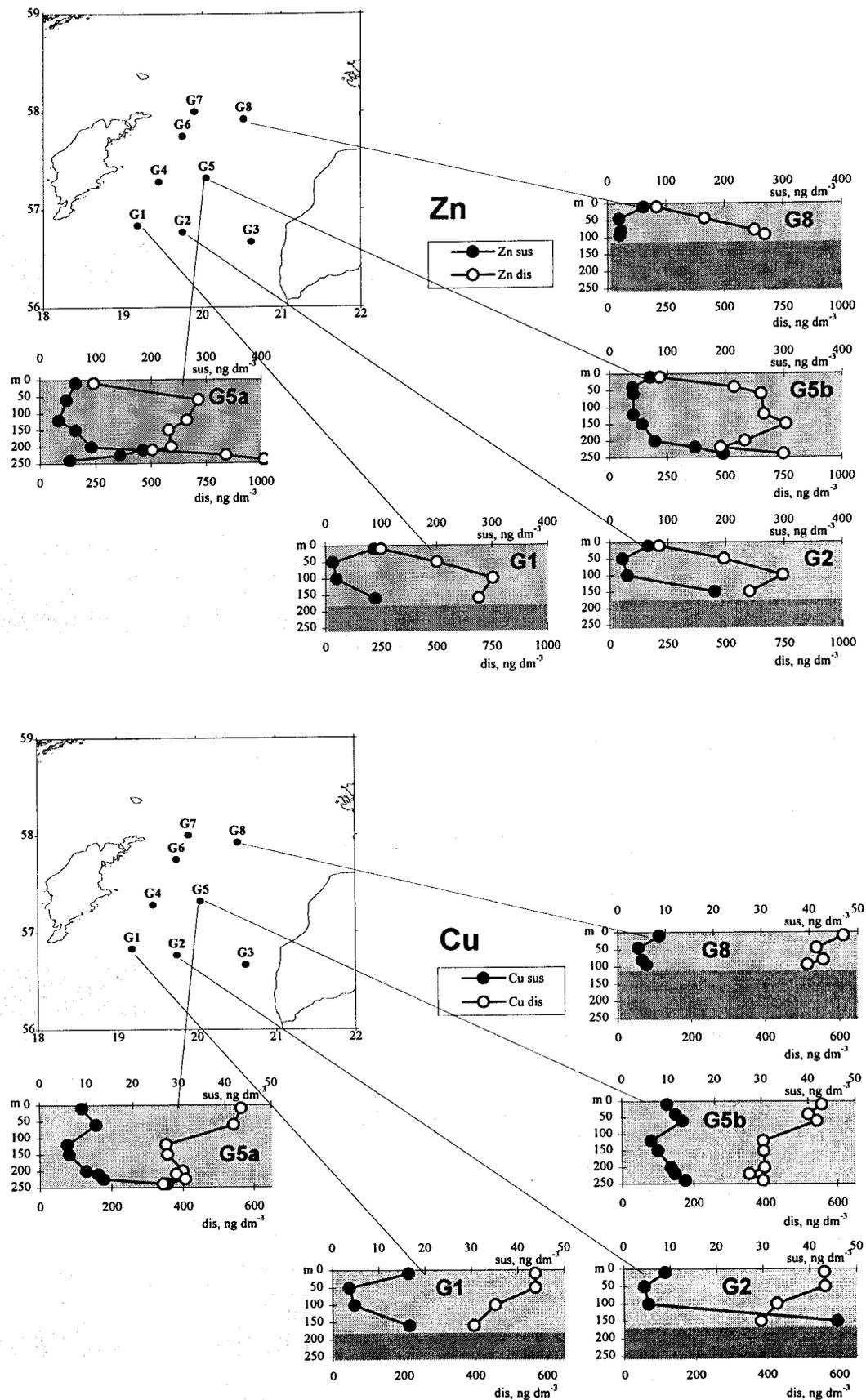


Abb. 15c: Tiefenprofile von gelöstem und partikulär gebundenem Zn und Cu im Oktober 1995 an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken

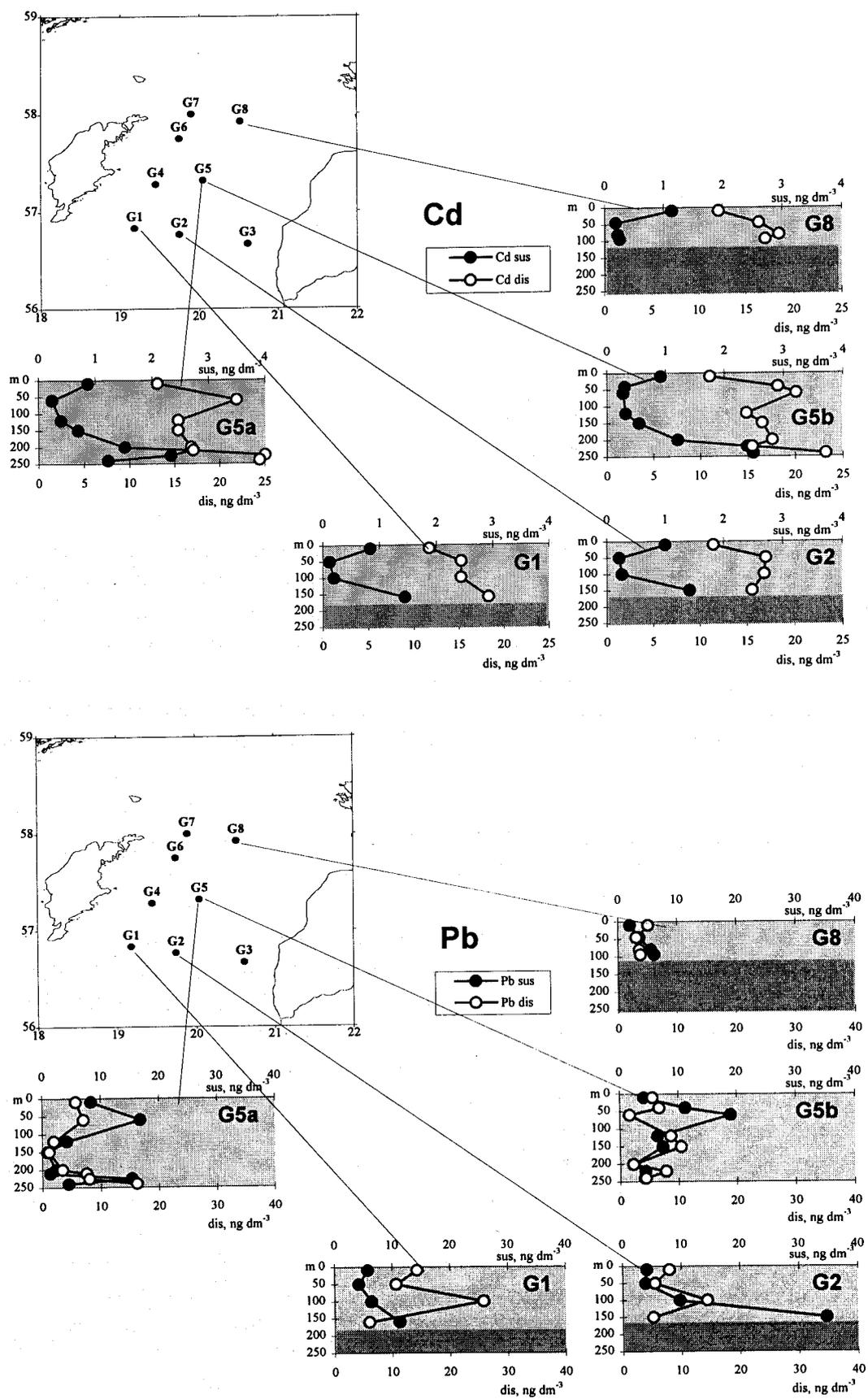


Abb. 15d: Tiefenprofile von gelöstem und partikulär gebundenem Cd und Pb im Oktober 1995 an verschiedenen Stationen im Gotlandbecken

wurden also nicht „quantitativ“ aus der Wassersäule entfernt wie Pb, da die Sorptionseffizienz von Mn-Hydroxiden gegenüber diesen Spurenmetallen weniger hoch ist (siehe 5.3). Die Konzentration an partikulär gebundenem Ni stieg ebenfalls bei Anwesenheit von Mn-Oxiden etwas an. Im Oberflächenwasser wurden um etwa 10 % niedrigere Ni-Werte gemessen als 1992.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die unterschiedliche Verteilung von partikulärem Mn und Fe nach einem Salzwassereinbruch in das Gotlandbecken wesentlich die unterschiedlichen Verteilungen anderer Spurenmetalle im SPM dieses Gebietes mitbestimmt. Das dürfte sich ebenfalls in Inhomogenitäten der Spurenmetallverteilung im Sediment in Abhängigkeit von der Lage im Becken widerspiegeln.

4.3.2.2 Spurenmetallverteilungsmuster als Reflexion kurzzeitiger Redox-änderungen im Bodenwasser

Die Station G5 wurde im Oktober 1995 zweimal im Abstand von zwei Tagen beprobt. Die Ergebnisse beider Beprobungen (G5a und G5b) stimmen mit zwei Ausnahmen weitgehend überein. Zum einen gibt es Abweichungen in der Vertikalverteilung von gelöstem Co für die sich keine Erklärung finden ließ. Bei den sehr geringen Konzentrationen dieses Elements können diese Abweichungen u.U. auf Fehlern in der Analytik beruhen.

Die andere - weitaus bedeutendere - Abweichung ist im Tiefenwasser direkt über dem Meeresboden festzustellen und besonders bei Mn sehr signifikant. Der partikuläre Anteil an Mn sinkt im Profil der ersten Beprobung hier plötzlich ab, gleichzeitig steigt die Konzentration an gelöstem Mn auf einen Wert von fast 1 mg dm^{-3} (!) an. Dies ist nur dadurch erklärbar, daß bei dieser Beprobung der Wasserschöpfer in unmittelbarer Nähe des Meeresbodens geschlossen wurde und dort zu diesem Zeitpunkt bereits wenigstens kurzzeitig anoxische (bzw. suboxische, s.u.) Verhältnisse bestanden hatten. (In der Darstellung der hydrochemischen Hintergrundbedingungen erscheinen noch keine negativen Sauerstoffäquivalente, die Proben zur Spurenmetallanalytik und zur Sauerstoffbestimmung wurden jedoch aus verschiedenen Schöpfern abgefüllt, wodurch geringe Abweichungen durch leicht differierende Wassertiefen möglich sind. Die Abweichungen in den NO_2 , NO_3 und NH_4 -Konzentrationen des Profils G5a deuten jedoch ebenfalls auf beginnende anoxische Verhältnisse über dem Meeresboden hin.) Nach Verbrauch (bzw. bei geringen Konzentrationen) des gelösten Sauerstoffs nutzen Mikroorganismen Mn-Oxide als Elektronenakzeptoren, Mn(IV) wird dabei wieder in Mn(II) überführt und geht in Lösung. Mn-Oxide standen im SPM und Oberflächensediment zu jenem Zeitpunkt in großer Menge zur Verfügung, so daß eine massive Reduktion erfolgen und die Konzentration an gelöstem Mn extrem ansteigen konnte. Nach Diffusion in darüber liegendes sauerstoffhaltiges Wasser erfolgt eine erneute Oxidation und damit verbundene Ausfällung von Mn-Oxihydraten. Eine Rücklösung von Fe-Oxiden war unter diesen Eh-Bedingungen noch nicht zu beobachten. Für Co war jedoch ebenfalls ein deutlicher Anstieg der gelösten, d.h. reduzierten Form zu verzeichnen.

Es existieren auch Untersuchungen darüber, daß Mn bereits bei höheren Eh-Werten wieder reduziert (und damit gelöst) wird als Fe, d.h. bei langsamer Absenkung des Redoxpotentials kann trotz noch vorhandenem Sauerstoff bereits eine solche Reduzierung stattfinden. Umgekehrt erfolgt

die Rückoxidation bei wieder ansteigenden Sauerstoffkonzentrationen bei Mn im Gegensatz zu Fe deutlich verzögert (DJAFARI, 1977; BALZER, 1982).

Die Auflösung von Mn-Oxidhydroxiden führte bei Ni, Pb, Cd und Zn zu einem Absinken des partikulären Anteils und einem Anstieg der Konzentrationen der gelösten Spezies. Nur bei Cu waren die Änderungen des Redoxpotentials nicht in entsprechenden Konzentrationsänderungen nachweisbar. Allerdings muß bei den genannten Elementen die Bildung schwerlöslicher Sulfide mit berücksichtigt werden, die den partikulären Anteil wieder erhöhen kann, sofern es sich nicht um eine kolloidale Fällung handelt. Da CuS eine im Vergleich mit anderen Spurenmetallen besonders hohe Stabilitätskonstante besitzt und die Konzentration an gelöstem Cu ebenfalls relativ hoch ist, könnte gebildetes H₂S im Tiefenwasser zuerst zur CuS-Fällung führen. Dies kann anhand der zur Verfügung stehenden Daten jedoch nicht näher überprüft werden.

Gegen Ende des Jahres 1995 begann sich somit bereits der Beginn einer neuen Stagnationsperiode abzuzeichnen. Die Bildung von Schwefelwasserstoff konnte dabei nur an einer einzigen Station unmittelbar über dem Meeresboden nachgewiesen werden. Zwei Tage später, bei Beprobung der gleichen Station, war sie nicht mehr nachweisbar. Entweder war durch Bodenströmungen wieder etwas sauerstoffhaltiges Wasser in diesen Bereich gelangt, oder der Schöpfer wurde bei der zweiten Beprobung nicht ganz so nah über dem Grund geschlossen.

Es konnte jedoch gezeigt werden, daß lokal eng begrenzt bereits die Bildung von Schwefelwasserstoff eingesetzt hatte, was wahrscheinlich zur erneuten Umverteilung von Schwermetallen im Oberflächensediment führte.

4.3.2.3 Korrelationsanalysen

Durch Regressionsanalysen (Tab. 19 und 20) konnten die bisherigen Ergebnisse (siehe 4.3.2.1) im wesentlichen bestätigt bzw. ergänzt werden. Die Korrelationsmatrix vom August 1994 spiegelt die sehr inhomogene Wassermassenverteilung und das Auftreten sehr unterschiedlicher Wasserkörper (eingeströmtes Tiefenwasser, Zwischenschicht aus ehemals anoxischem Tiefenwasser, Oberflächenwasser) wider. Signifikante Korrelationen im partikulären Material traten nur zwischen Mn und Co sowie zwischen Cd und Cu auf. Bei Cd und Cu war der deutlich erhöhte partikuläre Anteil im ehemals anoxischen Wasser noch sehr ausgeprägt, d.h. die von diesen Metallen unter anoxischen Bedingungen gebildeten Verbindungen waren auch unter dem veränderten Redoxpotential noch thermodynamisch stabil, bzw. ihre Auflösung wurde kinetisch gehemmt.

Insgesamt waren, wie bereits gezeigt, die durch den Salzwassereinbruch induzierten Wassermassenumverteilungen im August 1994 noch nicht abgeschlossen. Die infolge des veränderten Redoxpotentials ablaufenden chemischen Umsätze waren noch unvollständig und führten noch nicht zur Einstellung entsprechender Gleichgewichte. Die kinetischen Abläufe können dabei für verschiedene Spurenmetalle unterschiedlich sein, so daß durch Korrelationsrechnungen keine ausgeprägten Beziehungen zwischen einzelnen Elementen (bis auf die genannten Ausnahmen) nachgewiesen werden konnten.

4.3.3 Veränderungen im Verhältnis zwischen gelösten und partikulären Anteilen von Spurenmetallen

Im Vergleich zur mittleren Verteilung von Spurenmetallen zwischen gelösten und partikulär gebundenen Spezies unter stagnierenden Bedingungen ergaben sich durch den Salzwassereinbruch im Gotlandbecken z.T. extreme Veränderungen (Abb. 16).

Bei den Elementen Fe, Mn und Co stieg der partikulär gebundene Anteil im Tiefenwasser durch die Oxidation und Ausfällung der zuvor gelösten, zweiwertigen Ionen sehr stark an. Im Oberflächenwasser gab es bei Fe und Co keine wesentlichen Veränderungen im partikulären Anteil, bei Mn ist jedoch eine Zunahme der partikulären Fraktion zu verzeichnen, die vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß feine Mn-Oxid-Flocken durch die winterliche Durchmischung der Deckschicht bis an die Wasseroberfläche gelangen konnten. Der höhere partikuläre Mn-Anteil im

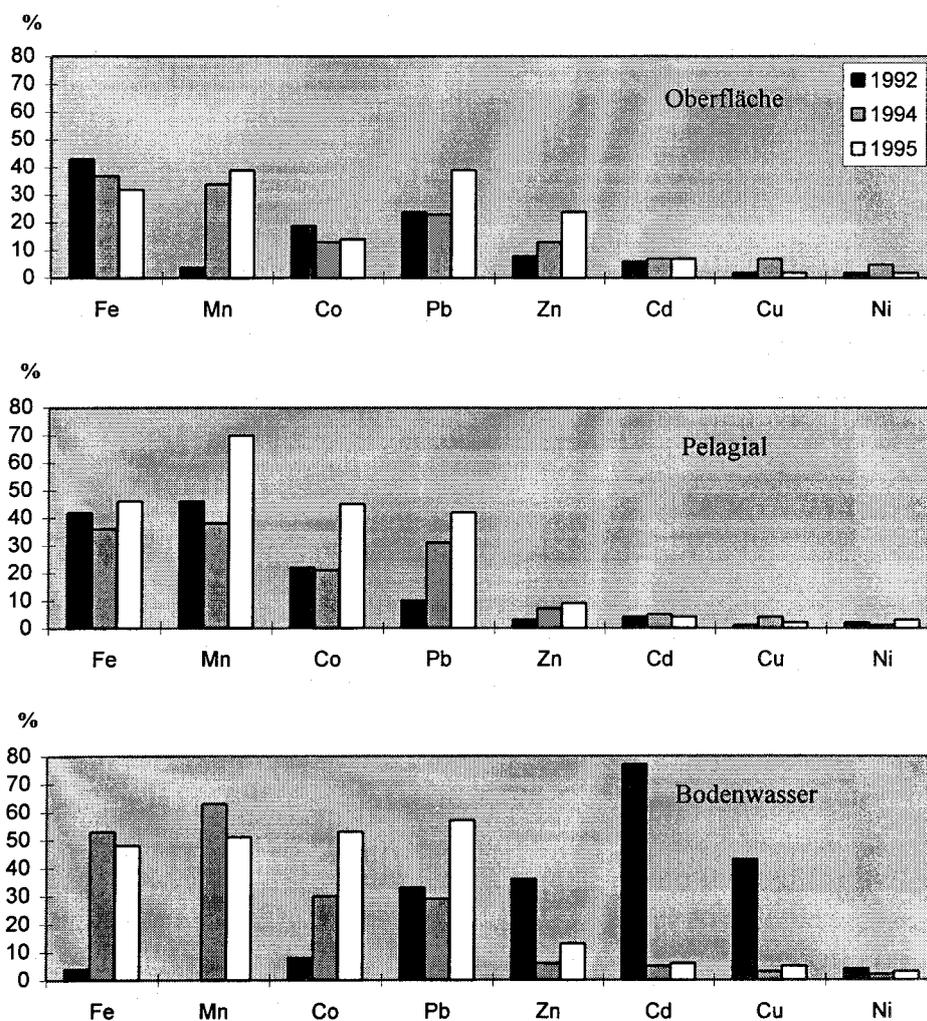


Abb. 16: Vergleich der prozentualen Anteile partikulär gebundener Spurenmetalle an der Gesamtkonzentration in verschiedenen Wassertiefen vor und nach dem Salzwassereinbruch

Oberflächenwasser und in mittleren Wassertiefen ist wahrscheinlich mit dafür verantwortlich, daß auch der partikuläre Anteil von Pb und Zn hier teilweise deutlich höher liegt, als 1992 (z.T können jedoch auch andere Partikelarten, z.B. Tonminerale, wie bereits gezeigt wurde, die partikulären Spurenmetallkonzentrationen erhöhen).

Trotz sehr hoher partikulärer Mn-Konzentrationen im Tiefenwasser liegt der Anteil an partikulär gebundenem Zn, Cd und Cu deutlich niedriger, als auf dem Höhepunkt der Stagnationsperiode, da unter anoxischen Bedingungen die Bildung von Sulfiden oder Polysulfiden, die Adsorption an Eisensulfide oder ähnliche Reaktionen einen sehr hohen Prozentsatz der Spezies dieser Spurenmetalle in die partikuläre Form überführten. Die Adsorption an Mn-Oxihydroxide nahm dagegen nicht dieses Ausmaß an. Lediglich bei dem Element Pb stieg der partikulär gebundene Anteil auch im Tiefenwasser an. Da die gemessenen gelösten Konzentrationen von Pb 1995 im Bereich der Nachweisgrenze im der Größenordnung von Blindwerten lagen, lag Pb in Wahrheit vermutlich sogar nahezu vollständig (zu 100 %) an Partikel gebunden vor.

Bei Ni dominieren mit über 95 % sowohl vor als auch nach dem Salzwassereintrich in allen Wassertiefen die gelösten Spezies.

5. Modellrechnungen

Zur Beurteilung des biogeochemischen Verhaltens von Spurenmetallen in natürlichen Gewässern ist es notwendig, ihre Spezierung zu kennen. Dabei ist im Rahmen dieser Arbeit insbesondere die Verteilung zwischen Wasserphase und Partikeloberflächen von Interesse.

Manganoxide bzw. -hydroxide sind seit langem als sehr effiziente Sorbenten für Spurenmetalle in natürlichen aquatischen Systemen bekannt (JAMES und MACNAUGHTON, 1977, CATTS und LANGMUIR, 1986). Trotz der infolge des Salzwassereintruchs von 1993/94 sehr massiven Ausfällung von Manganoxiden im Tiefenwasser des Gotlandbeckens waren dort im Oktober 1995 im Vergleich zur Gesamtkonzentration nur relativ geringe Konzentrationen an Spurenmetallen im SPM meßbar, wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde. Bei Cd, Cu und Ni z.B. lag der an Partikel gebundene Anteil jeweils unter 10 % der Gesamtmenge.

Mit Hilfe geochemischer Modellrechnungen läßt sich das Sorptionsverhalten von Spurenmetallen an Manganhydroxidoberflächen als Oberflächenkomplexierung modellieren (KERSTEN und BÖTTCHER, 1997) und für die Interpretation von Felddaten nutzen.

5.1 Theoretische Grundlagen

5.1.1 Reaktionen an marinen Partikeloberflächen

Die meisten chemischen Reaktionen in natürlichen Gewässern spielen sich an Phasengrenzen ab, z.B. an den Grenzflächen Atmosphäre/Hydrosphäre oder Lithosphäre/Hydrosphäre. Die Phasengrenze fest/flüssig soll hier näher betrachtet werden.

Eine wässrige Lösung kann mit einer bereits existierenden festen Phase hauptsächlich durch drei Prozesse reagieren:

- Adsorption (Akkumulation von Material an der Grenzfläche ohne dreidimensionale Anordnung),
- Absorption (Diffusion einer chemischen Spezies in die feste Phase),
- Oberflächenniederschlag und
- Ionenaustausch.

Die Adsorption gelöster Inhaltsstoffe und deren Transport durch die Wassersäule während des Absinkens zum Meeresboden (scavenging) stellt einen der wichtigsten Vorgänge an marinen Partikeloberflächen dar. Sie bildet die Basis für die meisten chemischen Oberflächenprozesse (STUMM und MORGAN, 1996):

1. Sie beeinflusst die Verteilung von Spurenmetallen zwischen der Wasserphase und partikulärem Material und damit auch deren relative Aufenthaltszeit im Wasser, ihre letztendlich auftretenden Konzentrationen und ihren endgültigen Verbleib. Adsorption hat einen deutlichen Einfluß auf die Spezierung eines Spurenmetalls im Wasser.
2. Adsorption beeinflusst die elektrostatischen Eigenschaften suspendierter Partikel und Kolloide, welche in der Regel ihre Tendenz zur Aggregation mit bestimmen.

3. Adsorption beeinflusst die Reaktivität von Oberflächen. Es wurde gezeigt, daß die Prozeßraten z.B. bei Fällungsreaktionen, Auflösung von Mineralen oder bei der Katalyse von Redoxprozessen empfindlich von den Oberflächeneigenschaften abhängen.

Die wichtigsten Adsorptionsreaktionen bei intermolekularen Wechselwirkungen zwischen flüssiger und fester Phase sind:

1. *Oberflächen-Komplexbildungen* (Oberflächenhydrolyse, die Bildung koordinativer Bindungen an der Oberfläche mit Metallen und mit Liganden).
2. *Elektrische Wechselwirkungen* an Oberflächen, die über längere Distanzen wirksam sind als chemische Kräfte.
3. *Hydrophober Ausschluß* von Substanzen (z.B. unpolare organischer Verbindungen), die schwer in Wasser löslich sind und zu einer relativ unpolaren Umgebung hin streben.
4. *Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen*, d.h. Stoffe mit einer hydrophoben Gruppe, die die Oberflächenspannung verringern, werden bevorzugt adsorbiert.
5. *Adsorption von Polymeren* und von Polyelektrolyten (Huminstoffe, Proteine). Sie stellt ein generelles Phänomen in natürlichen Gewässern dar und hat weitreichende Konsequenzen für die Wechselwirkungen zwischen Partikeln und die Anlagerung von Kolloiden und Bakterien an Oberflächen.

5.1.2 Adsorption von Ionen an Metalloxydoberflächen

Oxide, insbesondere jene von Eisen, Aluminium und Silizium, sind wesentliche Komponenten der Erdkruste. Sie sind daher auch reichlich im partikulären Material der Ostsee enthalten, wohin sie über Flüsse, die Atmosphäre oder durch Resuspensionsvorgänge eingetragen werden. Nach einem durch Salzwassereinträge am Ende langer Stagnationsperioden induzierten Wechsel von anoxischen zu oxischen Bedingungen in den Tiefenbecken der Ostsee kommt es außerdem zu einer massiven Ausfällung von Mangan- und Eisenoxiden. In wässrigem Milieu sind die Oberflächen der Oxide generell von Hydroxylgruppen eingehüllt (Abb. 17):

Die Metallionen in der Oberflächenschicht (a) haben eine reduzierte Koordinationszahl. Sie fungieren als Lewis-Säuren. In Gegenwart von Wasser lagern die oberflächlichen Metallionen zuerst Wassermoleküle an (b). Für die meisten Oxide scheint jedoch die dissoziative Chemisorption von Wassermolekülen energetisch günstiger zu sein (c).

Die Eigenschaft suspendierter Metalloxyde, Ionen aus der umgebenden Wasserphase zu adsorbieren, wurde allgemein als chemische Komplexbildungsreaktion beschrieben. Dabei wurden die Hydroxylgruppen an der Oberfläche analog gelösten Komplexbildnern behandelt. Diese *chemische Theorie* bot allerdings keine Möglichkeit, den anziehenden oder abstoßenden Einfluß von Oberflächenladungen auf das zu adsorbierende Ion in die Beschreibung mit einzubeziehen. Physikalisch läßt sich der Adsorptionsprozeß als elektrostatische Wechselwirkung von Ionen mit einer elektrisch geladenen Oberfläche beschreiben. Damit allein ist jedoch die Adsorption von Ionen an eine gleich geladene Oberfläche nicht erklärbar.

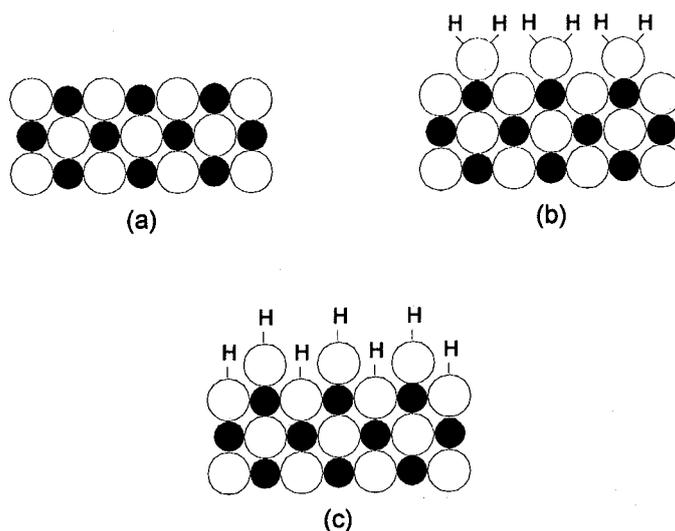
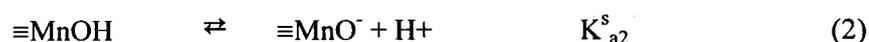
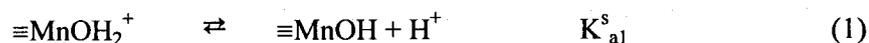


Abb. 17: Schematische Darstellung eines Querschnitts durch die Oberflächenschicht eines Metalloxides (● Metallion, ○ Oxidion) nach STUMM und MORGAN, 1996.

Das Oberflächenkomplexbildungsmodell von SCHINDLER et al. (1976) und STUMM et al. (1976) berücksichtigt sowohl den chemischen als auch den physikalischen Aspekt (nach MÜLLER, 1989):

Die adsorbierenden Ionen gehen mit den Oberflächenhydroxylgruppen chemische Bindungen ein. Sie werden in ihrer Aktivität dabei durch das elektrische Feld an der Oberfläche beeinflusst, welches durch Protonentransferreaktionen der hydrolysierten Metalloxide entsteht. Die hydrolysierte Oberfläche reagiert amphoter mit H^+ und OH^- , die Reaktionen können (z.B. für Manganoxid) analog einer zweiprotonigen Säure mit den Reaktionsgleichungen



und den entsprechenden Massenwirkungsgesetzen

$$K_{a1}^s = \frac{\{\equiv MnOH\} \{H^+\}}{\{\equiv MnOH_2^+\}} \quad (3)$$

$$K_{a2}^s = \frac{\{\equiv MnO^-\} \{H^+\}}{\{\equiv MnOH\}} \quad (4)$$

beschrieben werden. K_{a1}^s und K_{a2}^s sind konditionelle Gleichgewichtskonstanten. Die Ladung Q der Oberfläche setzt sich aus den Konzentrationen der protonierten und deprotonierten Oberflächenspezies zusammen und ist (in Abwesenheit anderer Ionen) nur vom pH-Wert abhängig.

$$Q = \{\equiv MnOH_2^+\} - \{\equiv MnO^-\} \quad (5)$$

Die Koordination von Protonen wird mit zunehmender positiver Ladung der Oxidoberfläche schwieriger, die Protolysekonstanten selbst sind abhängig von der Oberflächenladung. Die freie

Energie der Adsorption kann daher als aus einem *konstanten chemischen* und einem *pH-abhängigen elektrostatischen* Beitrag zusammengesetzt betrachtet werden.

Intrinsische Konstanten, d.h. Säurekonstanten, die auf eine vollständig ungeladene Oberfläche extrapoliert sind, erhält man, indem die Wirkung des Feldes auf das sich nähernde Ion mit einem elektrostatischen Korrekturfaktor ausgedrückt wird (DAVIS und KENT, 1990):

$$K_{a\text{int}}^s = K_a^s \exp\left(-\frac{F\Psi_0}{RT}\right) \quad (6)$$

Dabei ist Ψ_0 das Oberflächenpotential (relativ zum Potential Null in der unbeeinflussten Lösung), F die Faradaykonstante, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Die Adsorption von Kationen und Anionen wird in entsprechender Weise als Komplexbildung bzw. Ligandaustausch mit Oberflächenhydroxylgruppen beschrieben (Abb. 18). Die Adsorption von Ionen aus der Lösung erfolgt bis zur Sättigung der Oberfläche. Die Adsorptionsisotherme gehorcht dabei einer Langmuirgleichung.

Es gibt verschiedene experimentelle Hinweise darauf, daß bei vielen Adsorptionsprozessen nicht nur ein einfacher Ionenaustausch erfolgt, sondern tatsächlich kovalente Bindungen zwischen funktionellen Oberflächengruppen und adsorbierenden Ionen entstehen (SCHINDLER et al., 1976; STUMM et al., 1980; MOTSCI, 1984).

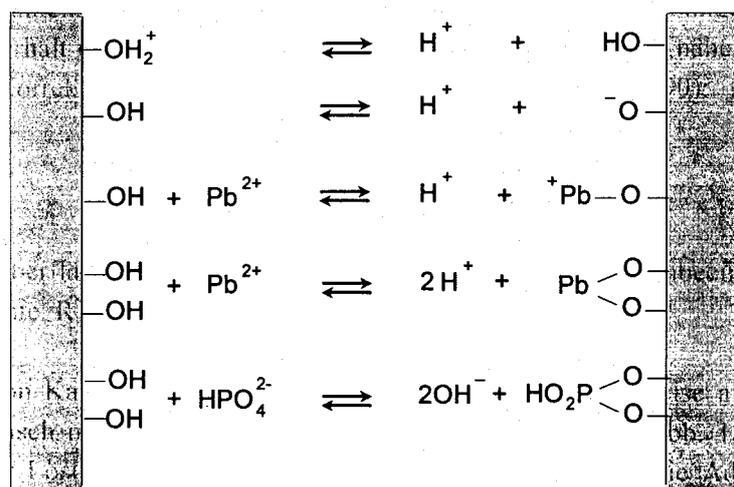


Abb. 18: Spezifische Wechselwirkungen von Ionen mit der Oberfläche (nach MÜLLER, 1989)

5.1.3 Oberflächenkomplexbildungsmodelle

Der chemische Teil der Adsorption kann durch verschiedene Modelle auf die selbe Weise beschrieben werden. Über die Anordnung der Ionen in der elektrischen Doppelschicht gibt es jedoch in den einzelnen Modellen unterschiedliche Annahmen. Alle Modelle sind thermodynamisch nur eingeschränkt gültig, da über die Struktur der Grenzfläche Oxid/Wasser und über die Geometrie der Adsorptionsprozesse bisher noch zu wenig bekannt ist (MÜLLER, 1989).

Das *Constant-Capacitance-Model* (CCM) geht davon aus, daß die Ionen mit Gegenladung sich in einer starren Schicht in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche befinden. Zwischen Oberflächenladung und Potential wird eine lineare Beziehung angenommen. Das elektrische Potential wird umgekehrt proportional zur Entfernung von der Oberfläche kleiner, bis es den Wert Null erreicht. Die Kapazität der Helmholtzschen Doppelschicht ist konstant. Bei der Bildung geladener Oberflächenkomplexe gilt hier die Annahme, daß sich die adsorbierten Ionen direkt an der Oberfläche befinden und zur Oberflächenladung gerechnet werden.

Im *Diffuse-Layer-Model* (DLM) werden die elektrischen Kräfte und die thermische Bewegung berücksichtigt, um die Verteilung der Ionen in der Nähe der Oberfläche zu beschreiben. Es resultiert eine diffuse Verteilung der Gegenionen in der Doppelschicht. Das Potential fällt hier mit der Entfernung von der Oberfläche exponentiell ab. Die Kapazität ist vom Potential abhängig.

In dieser Arbeit wurde für die Modellierung der Adsorption von Spurenmetallionen an Mn-Hydroxidoberflächen das *Triple-Layer-Model* benutzt. Es wurde ursprünglich von YATES et al. (1974) und DAVIS et al. (1978) entwickelt und wird inzwischen häufig zur Modellierung der Adsorption an hydrolysierte Metalloxide angewandt (DAVIS und KENT, 1990). Bei diesem Modell wird die elektrische Doppelschicht in zwei *Constant-Capacitance-Layers* und eine *diffuse äußere Schicht* geteilt: (1) eine Oberflächenschicht für die Adsorption von H^+ , OH^- und andere stark adsorbierbare Ionen, (2) eine oberflächennahe Schicht (die β -Schicht) für schwach adsorbierbare Ionen und (3) eine diffuse Schicht.

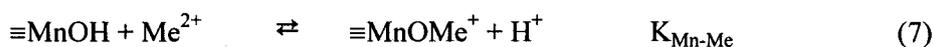
In der Oberflächenschicht (1) bewirken ionisierte Oberflächenhydroxylgruppen eine koordinative Oberflächenladung. Bivalente Übergangsmetallionen (z.B. Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}) bilden nach diesem Modell inner-sphere-Komplexe (DAVIS und KENT, 1990), d.h. sie werden ebenfalls in der Oberflächenschicht plziert und tragen mit zur Oberflächenladung bei. Schwächer gebundene Ionen (z.B. Ca^{2+} , SO_4^{2-}) bilden dagegen im TLM outer-sphere-Komplexe in der mittleren Schicht (2) und sind von der Ionenstärke abhängig. Die diffuse Schicht (3) repräsentiert den engsten Abstand, auf den sich ein geladenes Teilchen noch ohne Beeinflussung durch die Oxidoberfläche annähern kann und entspricht dem DLM.

Die aus Experimenten bestimmten Parameter sind vom jeweils angewendeten Modell abhängig und daher nicht mit den Ergebnissen aus anderen Modellen vergleichbar (MOREL et al., 1981), obwohl alle bisher vorgeschlagenen Modelle vorhandene Daten mit ähnlichem Erfolg beschreiben können (WESTALL und HOHL, 1980.).

5.2 Modellbildung

Bei der geochemischen Modellierung der Verteilung von Spurenmetallen auf verschiedene Spezies sollte vor allem der Einfluß der in sehr hohen Konzentrationen ($> 3 \mu\text{mol dm}^{-3}$) ausgefallenen Mn-Oxihydroxide berücksichtigt werden. Die Adsorption von Metallionen an der Oberfläche der Manganflocken wurde dazu wie oben beschrieben als Oberflächenkomplexierungsreaktion betrachtet, d.h. die Oberflächenhydroxylgruppen wurden analog einer einprotonigen Säure mittels Dissoziationskonstanten charakterisiert. Die Bindung von Metallionen an deprotonierte

Hydroxylgruppen läßt sich ebenfalls mit Massenwirkungsgesetzen beschreiben, über die entsprechende konditionelle Oberflächenkomplexierungskonstanten $K_{\text{Mn-Me}}$ definiert werden:



Für die Adsorption von Cd, Cu, Ni, Pb und Zn an Mn-Hydroxid-Oberflächen wurden die entsprechenden (außer für Ni, s.u.) experimentell ermittelten $\log K_{\text{Mn-Me}}$ -Werte (für intrinsische Gleichgewichtskonstanten) und der gleichfalls benötigte Wert für $\log K_{a2}^s$ der Literatur entnommen (CATTS und LANGMUIR, 1986; SMITH und JENNE, 1991).

Die Sorptionskapazität wurde über die Zahl der Bindungsplätze pro Flächeneinheit ($0,0015 \text{ mol g}^{-1}$; DAVIS und KENT, 1990) und die spezifische Oberfläche ($290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; CATTS und LANGMUIR, 1986) der Partikel definiert. Die Verwendung von Literaturdaten war hier notwendig, weil das auf den Filtern zur Verfügung stehende partikuläre Material ($< 0,5 \text{ mg}$) für eine direkte Bestimmung der spezifischen Oberfläche nicht ausreicht.

Die Wirkung des elektrostatischen Feldes der Oxidoberfläche auf die sorbierenden Ionen wurde durch das *Triple-Layer-Modell* berücksichtigt, da die zur Verfügung stehenden Literaturdaten zur Adsorption an Manganhydroxid-Oberflächen sich ebenfalls auf dieses Modell bezogen.

Für die Berechnung der Verteilung eines Metalls auf verschiedene Spezies in Multikomponentensystemen steht eine Reihe von Modellierungsprogrammen zur Verfügung. Für diese Arbeit kam das Programm MICROQL (Version MacµQL) zur Anwendung (MÜLLER, 1993). Ohne die Hilfe solcher hydrogeochemischer Speziationsmodelle ist die quantitative Aufschlüsselung der sehr komplexen Wechselwirkungen zwischen den Spezies in natürlichen Systemen kaum möglich (KERSTEN und BÖTTCHER, 1997). In die Modellrechnung einbezogen werden alle wesentlichen chemischen Gleichgewichte, die in dem jeweiligen aquatischen System in Bezug auf ein betrachtetes Element eine Rolle spielen können. Wichtige Konkurrenzreaktionen zur Adsorption an Mangan-Oxidhydroxide sind z.B. die Bildung von Chloro-, Carbonat- oder organischen Komplexen. Eine Übersicht über alle berücksichtigten Gleichgewichte und die dazugehörigen $\log K$ -Werte befindet sich im Anhang. Der Einfluß der erhöhten Ionenstärke im Ostseewasser auf die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Ionen wurde über die Güntelberg-Gleichung im Modell berücksichtigt, die für Lösungen mehrerer Elektrolyte besonders geeignet ist (SIGG und STUMM, 1991).

Die Ionenstärke I wurde über die Konzentrationen C_i der konservativen Komponenten aus dem Salzgehalt abgeschätzt (Z = Ladung des Ion):

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (8)$$

Eine solche Abschätzung kann jedoch nur recht grob sein, da in der Ostsee nicht von einer Konstanz der Ionenverhältnisse ausgegangen werden kann (hoher Anteil an Regen- und Flußwässern, besondere hydrographische Bedingungen mit Stagnationsphasen usw., siehe REINHEIMER, 1996).

Für den konkurrierenden Einfluß organischer Säuren als Bindungspartner wurde in Ermangelung verfügbarer Meßdaten ein „worst case“ angenommen, der von gemessenen DOC-Werten ausgeht (ca. 4 mg dm^{-3} ; NEHRING et al., 1995c) und eine Molmasse von 100 für den organischen

Bindungspartner annimmt (die im Meerwasser gelösten organischen Komplexbildner besitzen in der Regel jedoch weit größere Molmassen). Als Modellsubstanz für die organische Komplexierung von Spurenmetallen wurde in Anlehnung an STUMM und MORGAN (1996) Citronensäure verwendet, die eine hohe Affinität zu diesen Metallen besitzt. Für Cadmium wurden außerdem zum Vergleich zwei fiktive Säuren H_2A und H_2B als Komplexbildner eingegeben, die BOLTON et al. (1996) experimentell mittels potentiometrischer Titration ermittelten. Die Dissoziationskonstanten dieser Säuren ähneln jenen von Succinsäure, Citronensäure, Phthalsäure, Oxalsäure oder phenolischen Hydroxylgruppen. Das Ergebnis unterschied sich nicht von der Modellrechnung mit Citronensäure, da der Anteil organisch komplexierten Cadmiums an der Gesamtmenge dieses Spurenmetalls in jedem Fall nur sehr gering ($< 0,2\%$) war.

Den Modellrechnungen liegen hinsichtlich der Konzentrationen an partikulärem Mn und der Gesamtkonzentrationen an Spurenmetallen (Cu, Cd, Ni, Pb und Zn) die unter 4.3.2.1 diskutierten Werte der Station G5 von 1995 (G5a und G5b) zugrunde.

Tab. 21: Matrix für die Spezierungsberechnung von Cd (Gotlandbecken, 200 m Wassertiefe, Oktober 1995) mit dem Programm MICROQL

	Cd ⁺⁺	MnOH	1st charge	2nd charge	3rd charge	Ca ⁺⁺	H ₂ A	H ₂ B	H ₄ BO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻⁻	Cl ⁻	CO ₃ ⁻⁻	H ⁺	logK
	total	adsorbent	charge1.1	charge1.2	charge1.3	total	total	total	total	free	free	total	free	
Cd ⁺⁺	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CdOH ⁺	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-10.1
Cd(OH) ₂	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	-20.4
CdCl ⁺	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2
Cd(Cl) ₂	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	2.6
Cd(Cl) ₃ ⁻	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	2.4
CdOHC ⁺	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	-1	-7.4
CdSO ₄	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	2.4
CdCO ₃	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	5.4
Cd[B(OH) ₄] ⁻⁻	1	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	10.64
CdA	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	-2	-5.9
CdOHA ⁻	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	-3	-14.4
CdHB ⁺	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	-1	-3.7
MnOCd ⁺	1	1	-1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1.9
MnO ⁻	0	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-6.2
MnOH	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca ⁺⁺	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
CaSO ₄	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	2.31
CaCO ₃	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	3.15
H ₂ A	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
HA ⁻	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	-1	-4
A ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	-2	-9.3
H ₂ B	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
HB ⁻	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	-1	-7.4
B ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	-2	-16.7
CaB(OH) ₄ ⁺	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	1.8
H ₄ BO ₄ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
H ₃ BO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	9.2
CO ₃ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
HCO ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	10.33
H ₂ CO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	16.68
Cl ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
SO ₄ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
OH ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-14
H ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
trippleLayer	1.68E-10	1	-1	-0.5	0	3.80E-03	1.00E-05	1.00E-05	1.50E-04	1.03E-02	1.99E-01	1.97E-03	5.50E-08	
290	{adsorption model}													
0.0015	{surface area in m ² g ⁻¹ }													
2.38E-05	{no. of active surface sites in mol g ⁻¹ }													
0.2	{conc. of adsorbent in g dm ⁻³ }													
2.40E+00	{ionic strength in mol dm ⁻³ }													
2.00E-01	{capacitance of inner layer in F m ⁻² }													
	{capacitance of outer layer in F m ⁻² }													

In Tabelle 21 ist eine Matrix für die Spezierungsberechnung mit MICROQL dargestellt (weitere Matrizen befinden sich im Anhang). In der Kopfzeile sind die relevanten Seewasserkomponenten aufgeführt. Der Adsorbent (MnOH) wurde über das TLM mit drei Oberflächenladungsschichten berücksichtigt. Der pH-Wert geht über die Protonenkonzentration als Komponente mit in die Berechnungen ein, obwohl er streng genommen ein thermodynamisch abhängiger Parameter ist.

Die Koeffizienten in der Matrix geben die stöchiometrischen Verhältnisse an, in denen Komponenten bei den Bildungsreaktionen der einzelnen Spezies (Spalte 1) verbraucht werden (positives Vorzeichen) oder entstehen (negatives Vorzeichen), die letzte Spalte gibt die zugehörigen Gleichgewichtskonstanten an. In der letzten Zeile der Matrix sind die der Modellrechnung zugrunde liegenden Konzentrationen der einzelnen Komponenten (in mol dm⁻³) aufgeführt. Die oberflächenspezifischen Parameter des Sorbenten sind unter der Matrix aufgelistet.

Bei der Nutzung von Modellrechnungen ist es unabdingbar, die Grenzen solcher Modelle zu berücksichtigen. Sämtliche logK-Werte wurden im Labor experimentell unter Bedingungen ermittelt, die in vielen Parametern nicht denen im Meereswasser vergleichbar sind (TESSIER et al., 1996). Die Gleichgewichtskonstanten sind z.B. temperaturabhängig und gelten im allgemeinen für die reinen Phasen, die in der Natur jedoch selten vorliegen. Verschiedene Autoren ermittelten außerdem z.T. abweichende logK-Werte (z.B. FU et al., 1991; TESSIER et al., 1996). Auch die anderen im Modell genutzten Parameter weichen bei verschiedenen Autoren voneinander ab und müssen den realen Bedingungen nicht genau entsprechen. Letztendlich ist es außerdem unmöglich, alle ineinander spielenden Gleichgewichte im natürlichen Wasser zu erfassen, so daß man sich auf die für ein betrachtetes Element wesentlichsten Reaktionen beschränken muß. Trotzdem sind solche Modellrechnungen wertvoll, da zumindest Aussagen über die Größenordnungen in der Verteilung eines Metalls auf verschiedene Spezies gewonnen werden.

Wesentlich für diese Arbeit ist dabei, daß für alle betrachteten Spurenmetalle ein *einheitlicher* Datensatz (Oberflächenparameter, logK-Werte ...) für die Modellierung der Adsorption an Mn-Oxihydroxide verwendet wurde.

5.3 Modellierung der Spurenmetalladsorption an authigenen Mn-Oxihydroxiden in der Wassersäule des Gotlandbeckens

5.3.1 Speziierung von Cd, Cu, Ni, Pb und Zn unter dem Einfluß von Mn-Oxihydroxiden

Die hydrogeochemische Modellierung der Adsorption von Spurenmetallen an authigene Mn-Oxihydroxide berücksichtigte alle wesentlichen Nebenreaktionen, in die das betreffende Metall mit einbezogen werden könnte, mit Ausnahme von Reaktionen der Spurenmetalle mit weiteren Partikeloberflächen. Im Ergebnis wurden die Konzentrationen aller einbezogenen Spezies unter den vorgegebenen Bedingungen in der betrachteten Wassertiefe erhalten (siehe Anhang).

In Tabelle 22 sind die wichtigsten Spezies der einzelnen Spurenmetalle im Gotlandtief nach dem Salzwassereintrich im Vergleich zur typischen Speziierung in Süß- und Meerwasser angegeben. Zusätzlich zu den anorganischen Spezies wurde in der Modellrechnung die organische Komplexbildung von Spurenmetallen berücksichtigt, die jedoch nur bei Cu eine wesentliche Rolle spielt, in geringer Größenordnung (< 5 %) auch bei Zn und Ni. Da der verbleibende Anteil anorganischer Spezies bei Cu sehr gering ist (< 5 %, außer MnOCu⁺), traten die sonst typischen Carbonat- und Hydroxid-Verbindungen nur noch untergeordnet (< 1 %) auf. Es ist jedoch

möglich, daß der Einfluß organischer Komplexbildner auf die Cu-Speziierung durch die Wahl von Citronensäure als Bindungspartner in der Modellrechnung teilweise überbewertet wurde.

Tab. 22: *Wichtigste Spurenmetallspezies nach dem Salzwassereinbruch im Gotlandbecken im Vergleich zu typischen anorganischen Hauptspezies in Süß- und Meerwasser*

	wichtigste Spezies:	wichtigste anorganische Spezies: (aus Stumm u. Morgan, 1996)	
	Gotlandbecken 1995 (diese Arbeit)	Süßwasser (Sigg, 1994)	Meerwasser (Turner et al., 1981)
Cd:	CdCl^+ , CdCl_2 , Cd^{2+} , MnOCd^+	Cd^{2+} , CdCO_3	CdCl_2
Cu:	org. Cu-Komplexe, MnOCu^+	CuCO_3 , Cu(OH)_2	CuCO_3 , Cu(OH)_2
Ni:	NiCO_3 , Ni^{2+} , MnONi^+ , NiCl^+	Ni^{2+} , NiCO_3	Ni^{2+} , NiCl^+
Pb:	MnOPb^+ , PbCO_3	PbCO_3	PbCl^+ , PbCO_3
Zn:	Zn^{2+} , MnOZn^+ , ZnCO_3 , ZnCl^+ , ZnSO_4	Zn^{2+} , ZnCO_3	Zn^{2+} , ZnCl^+

Durch den Brackwassercharakter der zentralen Ostsee ergaben sich einige Unterschiede zur typischen Speziierung von Spurenmetallen in Meereswasser (vgl. auch KULIK und HARFF (1993) für die Hauptkomponenten). Dies gilt vor allem für die salzärmere Deckschicht, in der die sonst eher für Süßwasser typische Carbonatbildung einen Hauptbeitrag zur Speziierung bildete (Abb. 19).

Das Ergebnis der Modellrechnung zeigt, daß das massive Auftreten von Mn-Oxihydroxiden die Spurenmetallspezierung ebenfalls stark beeinflusste. Besonders traf dies für das Tiefenwasser zu, wo an Mn-Hydroxid-Oberflächen adsorbierte Spurenmetalle sogar zu einer Hauptspezies werden konnten (Pb, Zn). Im Fall von Pb führte das dazu, daß die ansonsten häufigen Carbonat- und Chlorokomplexe nur noch zu einem geringen Prozentsatz vorkamen.

Bei sehr hohem Angebot an hydrolysierten Mn-Oxid-Partikeln ($> 3500 \text{ nmol Mn}_{\text{sus}} \text{ dm}^{-3}$ in 240 m Tiefe; Profil b) können nach dem Modell bis zu 100 % Pb, 67 % Zn, 38 % Ni, 37 % Cd und 26 % Cu adsorbiert vorliegen. Der Einfluß auf die Spurenmetallspezierung wird somit sehr groß.

In Abbildung 19 sind die nach der Modellrechnung wichtigsten Spezies in ihrer Vertikalverteilung für beide Tiefenprofile der Station G5 vom Oktober 1995 dargestellt. Das Absinken der an Mn-Oxid-Partikel adsorbierten Spurenmetallanteile in 240 m Tiefe im Profil (a) ist auf die in diesem Profil wieder zurückgehenden partikulären Mn-Konzentrationen zurückzuführen (siehe 4.3.2.2).

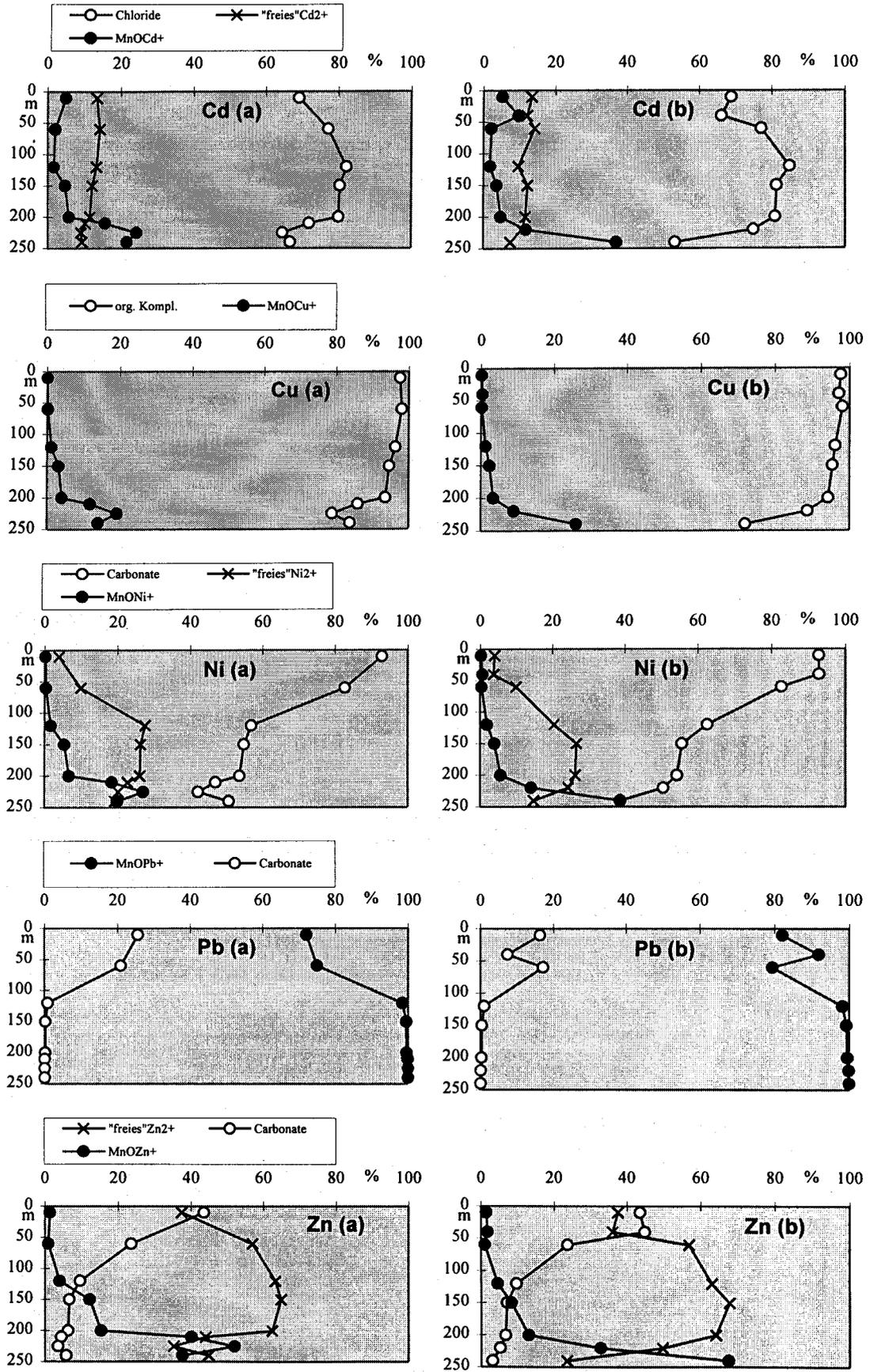


Abb. 19: Prozentuale Anteile der wichtigsten Spezies von Cd, Cu, Ni, Pb und Zn in zwei Vertikalprofilen der Station G5 im Oktober 1995

5.3.2 Abhängigkeit der Sorptionseffizienz vom pH-Wert

Da die Adsorption von Spurenmetallen an funktionelle Hydroxylgruppen mit einem Protonenaustausch einhergeht, ist dieser Prozeß vom pH-Wert abhängig. Der pH-Wert des Ostseewasser variiert entlang der Tiefenprofile. An der Oberfläche erreicht er Werte $> 8,0$ und sinkt dann im tieferen Wasser ab. Die Hauptursache dafür liegt in der Mineralisation organischer Substanz, die mit der Freisetzung von Kohlendioxid verbunden ist, das mit dem Wasser unter Carbonatbildung sauer reagiert. Der pH-Verlauf im Gotlandtief (Station G5b) im Oktober 1995 ist in der Abbildung 20 dargestellt. Die Konzentration an partikulärem Mn nahm hier im Tiefenwasser stark zu, die Adsorption von Metallionen an die Partikeloberfläche wird jedoch durch den niedrigeren pH-Wert erschwert, da das Dissoziationsgleichgewicht (Gleichungen 1 u. 2) in Richtung protonierter Oberflächenhydroxylgruppen verschoben wird. Die Folge davon ist eine Erniedrigung der Sorptionseffizienz von Mn-Oxihydroxiden gegenüber Spurenmetallionen im Tiefenwasser. In der Abbildung 21 ist die Abhängigkeit der adsorbierten Anteile der Gesamtkonzentrationen an Cd, Cu, Ni, Pb und Zn vom pH-Wert dargestellt.

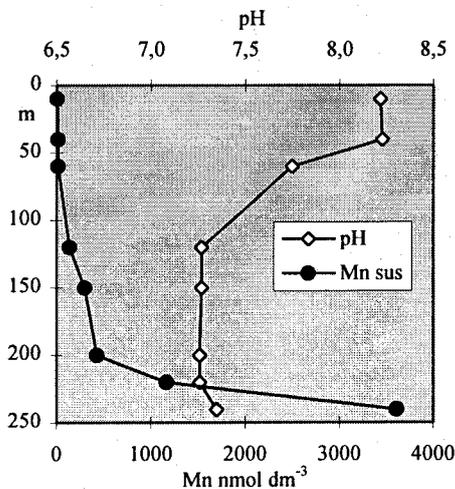


Abb. 20: Tiefenprofile von partikulär gebundenem Mn und pH-Wert im Gotlandtief, Oktober 1995 (G5b)
(pH-Werte von K. Nagel, IOW)

Der Verlauf der pH-Abhängigkeit ist bei den einzelnen Metallen recht unterschiedlich und zum einen von der Lage des chemischen Gleichgewichtes im Massenwirkungsgesetz (d.h. vom Wert für $\log K_{Mn-Me}$) abhängig, zum anderen jedoch auch von der Art der parallel ablaufenden Konkurrenzreaktionen.

Der Anteil adsorbierter Spezies an der Gesamtmasse in Abhängigkeit vom pH-Wert zeigt bei Cd den stärksten Gradienten. Bei einer extrem hohen Sorbentenkonzentration von $2,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$ in 225 m Wassertiefe variiert die Sorptionseffizienz innerhalb von nur zwei pH-Einheiten zwischen 0 und 100 %. Dies führt dazu, daß das größere Angebot an partikulärem Mn im Tiefenwasser infolge des niedrigeren pH-Wertes (vgl. Abb. 20) nahezu ausgeglichen wird, so daß der Anteil von adsorbiertem Cd an der Gesamtmasse hier nicht wesentlich höher liegt, als nahe der Oberfläche. Die stärkste Konkurrenzreaktion zur Oberflächenadsorption ist bei Cd die Bildung von Chlorokomplexen, die jedoch mit steigendem pH-Wert vergleichsweise an Bedeutung verliert.

Einen ähnlichen Kurvenverlauf zeigt Zn, allerdings liegt hier die Sorptionseffizienz insgesamt etwas niedriger, da mit steigendem pH-Wert vor allem die Carbonatbildung an Bedeutung gewinnt. Dies wirkt sich besonders bei ohnehin reduziertem Angebot an partikulärem Mn in geringeren Wassertiefen aus.

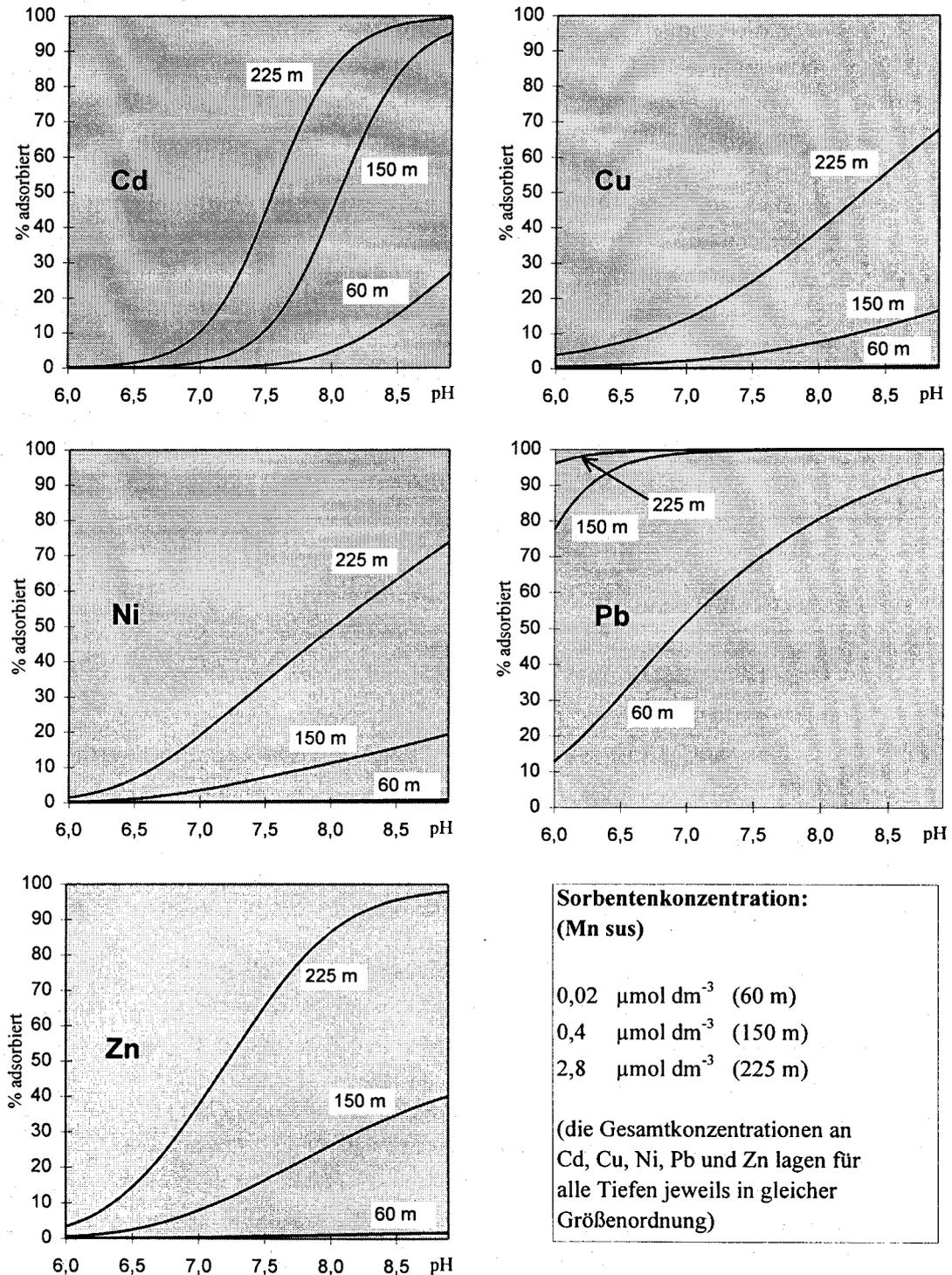


Abb. 21: Abhängigkeit der Spurenmetalladsorption an Mn-Oxidhydroxide vom pH-Wert in verschiedenen Wassertiefen der Station G5 im Oktober 1995, d.h. bei jeweils um eine bzw. zwei Größenordnungen unterschiedlichen Sorbentkonzentrationen

Cu und Ni zeigen einen noch flacheren Kurvenverlauf. Als Konkurrenzreaktionen treten hier vor allem bei steigenden pH-Werten die organische Komplexbildung (Bildung von CuOHCit^{2-} mit Citronensäuren als Modellsubstanz) und die Carbonatbildung (NiCO_3) auf.

Pb ist von den betrachteten Elementen das mit der stärksten Affinität zur Sorption an funktionelle Hydroxylgruppen. Der $\log K_{\text{Mn-Pb}}$ -Wert ist deutlich höher als die $\log K_{\text{Mn-Me}}$ -Werte der anderen Metalle (Tab. 23). Im Seewasser treten die Bildung von Chloro- und Carbonatkomplexen als Konkurrenzreaktionen auf (STUMM und MORGAN, 1996). Während Chlorokomplexe bei niedrigen pH-Werten noch eine wichtige Rolle in der Speziation spielen können, ist der Einfluß der Carbonatbildung im Verhältnis zur Adsorption an Mn-Oxidhydroxide nur bei geringen Sorbentenkonzentrationen im höheren pH-Bereich sichtbar. Bei einer Sorbentenkonzentration von $0,4 \mu\text{mol dm}^{-3}$ liegt Pb ab $\text{pH} = 7,0$ nahezu vollständig adsorbiert vor, bei den um noch eine Größenordnung höheren Sorbentenkonzentrationen im Tiefenwasser erfolgt eine fast 100 %ige Adsorption bereits ab $\text{pH} = 6,0$. Im Bereich der im Gotlandbecken gemessenen pH-Werte spielten Konkurrenzreaktionen somit kaum noch eine Rolle, so daß Pb theoretisch unabhängig von der pH-Wert-Erniedrigung im Tiefenwasser zu 100 % adsorbiert werden könnte.

Tab. 23: *Intrinsische Oberflächenkomplexierungskonstanten für die Adsorption von Pb, Cu, Zn, Ni und Cd an Mn-Oxidhydroxide (CATTS und LANGMUIR, 1986; SMITH und JENNE, 1991)*

	$\log K_{\text{Mn-Me}}^{\text{int}}$
MnOPb^+	1,8
MnOCu^+	0,01
MnOZn^+	-1,2
MnONi^+	-1,8
MnOCd^+	-1,9

5.3.3 Vergleich zwischen Modellergebnissen und Felddaten

Die mit geochemischen Spezierungsmodellen berechneten Daten müssen mit den unter 5.2 genannten Einschränkungen diskutiert werden. Die der Literatur entnommene Datenbasis wurde unter speziellen Laborbedingungen ermittelt. Im Falle der Mn-Oxidhydroxide ist eine solche Datenbasis bisher kaum mit Felddaten validiert worden (WESTALL, 1995). Die Nutzung von unter Feldbedingungen selbst ermittelten Meßdaten für die Speziesberechnung und die parallele analytische Bestimmung von gelösten und partikulär gebundenen Anteilen aus der selben Meerwasserprobe ermöglichen in dieser Arbeit einen direkten Vergleich von Modell- und Feldergebnissen. Dieser Vergleich wurde an zwei Vertikalprofilen der zentralen Station G5 (=J1) im Gotlandbecken vom Oktober 1995 vorgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 22 dargestellt.

Der gemessene Anteil adsorbierter (= partikulär gebundener) Spurenmetalle wird vom Modell mit großer Übereinstimmung wiedergegeben, obwohl die Oberflächenparameter für die Mn-Oxihydroxide und die logK-Werte ohne Anpassung direkt der Literatur entnommen wurden.

Die beste Übereinstimmung besteht dabei in mittleren Wassertiefen, d.h. zwischen 120 und 200 m Tiefe. Im Vertikalprofil spielen Manganoxide ab einer Tiefe von etwa 120 m bis zum Meeresboden eine signifikante Rolle (Abb. 20). Hier wurden Konzentrationen an partikulär gebundenem Mangan zwischen 7 und 200 $\mu\text{g dm}^{-3}$ gemessen. REM-Untersuchungen ergaben, daß ab 120 m Tiefe mehr als 50 % aller untersuchten Partikel mit einer Mn-Oxidschicht überzogen waren, bzw. nur aus Mn-Oxid gebildet wurden. Der Anteil dieser Mn-Oxid-überzogenen Partikel (= „Mn-reiche“ Partikel, siehe 4.2.2) an der Gesamtpartikelmenge nahm mit der Tiefe kontinuierlich weiter zu, bis zu 96 % der Gesamtpartikelmenge in Nähe des Meeresbodens (Profil G5b). Manganoxihydroxide bildeten somit in diesen Wassertiefen die dominierende Partikeloberfläche, was für die Anwendung der Modellrechnung von großer Wichtigkeit war, da der Einfluß der Adsorption an mögliche andere Partikeloberflächen nicht berücksichtigt werden brauchte.

Für Cd, Zn und Cu (im Profil b) gibt es zwischen 120 und 200 m eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modellrechnung und Felddaten. Für das Element Nickel zeigt der Vergleich, daß die gemessenen partikulär gebundenen Anteile jeweils etwas niedriger liegen, als nach der Berechnung zu erwarten wäre. Sie steigen auch bei sehr hohen Konzentrationen an Manganoxid nicht in dem Maße an, wie z.B. bei Cadmium oder Zink. Nickel besitzt offenbar eine geringere Affinität zu Manganoxihydraten als erwartet. Möglicherweise ist der logK-Wert (Tab. 23) fehlerhaft (siehe unten).

Blei hat von allen untersuchten Elementen die ausgeprägteste Affinität zu Manganoxihydroxiden. Im Tiefenwasser liegt es nahezu vollständig adsorbiert vor. Bei der Analytik der Felddaten wurden gelöste Bleikonzentrationen bestimmt, die im Bereich der Nachweisgrenze lagen (bzw. im Oberflächenwasser knapp darüber, jedoch in Größenordnung der Blindwerte). Es kann infolge der Modellrechnung, die eine 100 %ige Adsorption von Pb an Partikel ergab, davon ausgegangen werden, daß die Meßwerte für die gelösten Pb-Anteile tatsächlich lediglich durch Blindwerte zustande kamen. Sie wurden daher bei der Berechnung der prozentualen Anteile für die Abbildung 20 nur für die Wassertiefen bis 60 m berücksichtigt.

In Proben der Deckschicht (10 bis 60 m) liegen die Ergebnisse der Feldmessungen für partikulär gebundene Spurenmetalle bei Cu, Ni und Zn höher als die im Modell berechneten Werte für adsorbierte Metalle. Als Sorbenten stehen Mn-Oxihydroxide hier allerdings nicht im Vordergrund, sondern andere Partikelarten, insbesondere Opal, Quarz, Tonminerale und organische Partikel (siehe 4.2.2). Vor allem die Tonminerale und Partikel organischer Herkunft sind ebenfalls in der Lage, Spurenmetalle zu adsorbieren, wodurch sich der gemessene Anteil partikulär gebundener Spurenmetalle erhöht. Die entsprechenden Gleichgewichte konnten aber wegen fehlender Datenbasis im Modell nicht berücksichtigt werden.

Für Cd ergab sich im Profil (a) auch in der Deckschicht eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Modell- und Feldergebnissen, teilweise lagen die berechneten Werte sogar höher als die Meßwerte (b). Gerade für Cd wird jedoch eine starke Akkumulation durch Planktonzellen diskutiert (SCHNEIDER und POHL, 1996), die den gemessenen partikulären Anteil erhöhen würde.

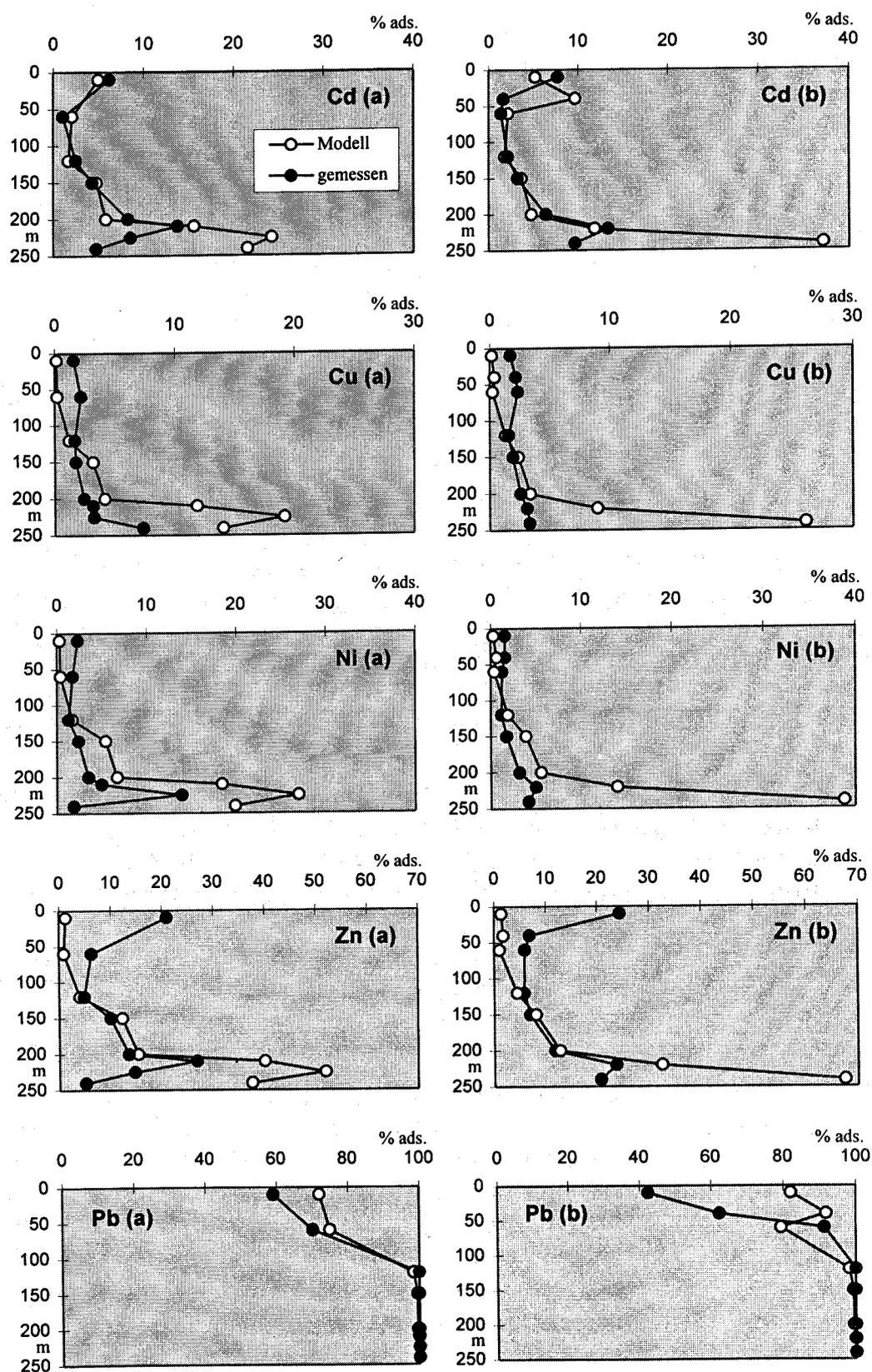


Abb. 22: Vergleich zwischen gemessenen Anteilen adsorbierter (= partikulär gebundener) Spurenmetalle am Gesamtgehalt mit Ergebnissen der Modellrechnung an zwei Vertikalprofilen im Gotlandbecken (G5a und b) vom Oktober 1995

Ein Absinken der gelösten Cd-Konzentrationen, d.h. eine Bindung an partikuläres Material nach Planktonblüten wurde dabei jedoch erst mit einer zwei- bis dreimonatigen Verzögerung festgestellt. Eine Korrelation zwischen Cd und dem POC-Gehalt war in dieser Arbeit nicht nachweisbar (4.1.3.3 und 4.3.2.3). Möglicherweise ist dafür die Adsorption an Tonminerale für Cd geringer als für die anderen hier betrachteten Spurenmetalle. Auch hinsichtlich der Sorption an Mn-Oxihydroxide hat Cd die kleinste Stabilitätskonstante (Tab. 23).

Für Pb liegt der gemessene partikuläre Anteil in der graphischen Darstellung niedriger als der berechnete, da in diesen Wassertiefen die gemessenen gelösten Konzentrationen nicht vernachlässigt wurden. Sie liegen jedoch auch in diesen Wassertiefen nahe dem Blindwertbereich, so daß nicht ausgeschlossen werden kann, daß die Meßwerte für die gelösten Pb-Anteile zu hoch lagen und somit die partikulären Anteile mit einem zu niedrigen Prozentsatz in die Darstellung eingingen.

Eine Besonderheit bilden die Ergebnisse der gemessenen Daten aus Wassertiefen nahe dem Meeresboden. Das Angebot an Manganoxid ist hier besonders hoch, was sich in der Modellrechnung darin zeigt, daß für alle untersuchten Spurenmetalle der adsorbierte Anteil zu einer Hauptspezies wird. Dieses spiegelt sich (außer für Blei) in den Felddaten jedoch nicht wider, sondern es treten hier deutlich geringere partikuläre Anteile auf, teilweise zeigen sich sogar rückläufige Tendenzen in beiden Profilen.

Die unter 4.3.2.2 beschriebene Variabilität der Redoxbedingungen in Nähe des Meeresbodens könnte die Hauptursache für diese Abweichungen darstellen. Möglicherweise gab es innerhalb des Gotlandbeckens einzelne Zonen mit unterschiedlich fortgeschrittener Sauerstoffzehrung, so daß sich gerade noch oxische mit bereits anoxischen Gebieten abwechselten, die sich lateral gegeneinander verschieben und wieder durchmischen konnten. Unter kurzzeitigen und lokal begrenzten anoxischen Bedingungen mit Schwefelwasserstoffbildung käme zusätzlich zu den im Modell berücksichtigten Gleichgewichten eine weitere Konkurrenzreaktion hinzu, die einen großen Einfluß auf die Spezierung nehmen würde: die Bildung sulfidischer Spezies, die in der Regel sehr hohe Stabilitätskonstanten aufweisen. Dies kann zu einem Absinken der gemessenen partikulären Spurenmetallanteile führen, wenn die gebildeten Sulfide, Polysulfide o.ä. kleiner als $0,4 \mu\text{m}$ bleiben (z.B. kolloidale Spezies). Obwohl zum Zeitpunkt der Probennahme kein Schwefelwasserstoff mehr nachgewiesen wurde, können sulfidische Spezies immer noch vorgelegen haben, da sie unter steigendem Redoxpotential nicht sofort wieder in Lösung gehen. Damit wären sie nicht zur Adsorption an Mn-Oxihydroxide verfügbar gewesen.

Einen zusätzlichen Einfluß auf die Sorptionseffizienz hat vermutlich auch die Alterung der Mn-Oxid-Partikel. Bei Konstanz aller anderen Parameter spielt die Zahl der Bindungsplätze auf der Oberfläche eine entscheidende Rolle für die Sorptionskapazität. REM-Aufnahmen (Abb. 23) zeigten, daß sich die Struktur der Manganoxide mit zunehmender Tiefe verändert. Aus den voluminösen Manganoxidflocken mit stark strukturierter Oberfläche entstehen zunehmend kugelige Aggregate, die den Mangancarbonaten im Sediment ähnlich sehen, jedoch das gleiche EDX-Spektrum zeigen, wie die flockigen Manganoxide (Mn-Carbonate wurden dagegen in *keinem* Schwebstoffpräparat nachgewiesen, auch nicht in Proben vom Mai 1992 aus anoxischem Wasser hoher Alkalinität). Eine solche morphologische Veränderung könnte mit einer Reduzierung aktiver Bindungsplätze bzw. einer Verringerung der spezifischen Oberfläche pro Masseneinheit einhergehen, so daß dadurch eine geringere Adsorption erfolgen würde, als im Modell berechnet.

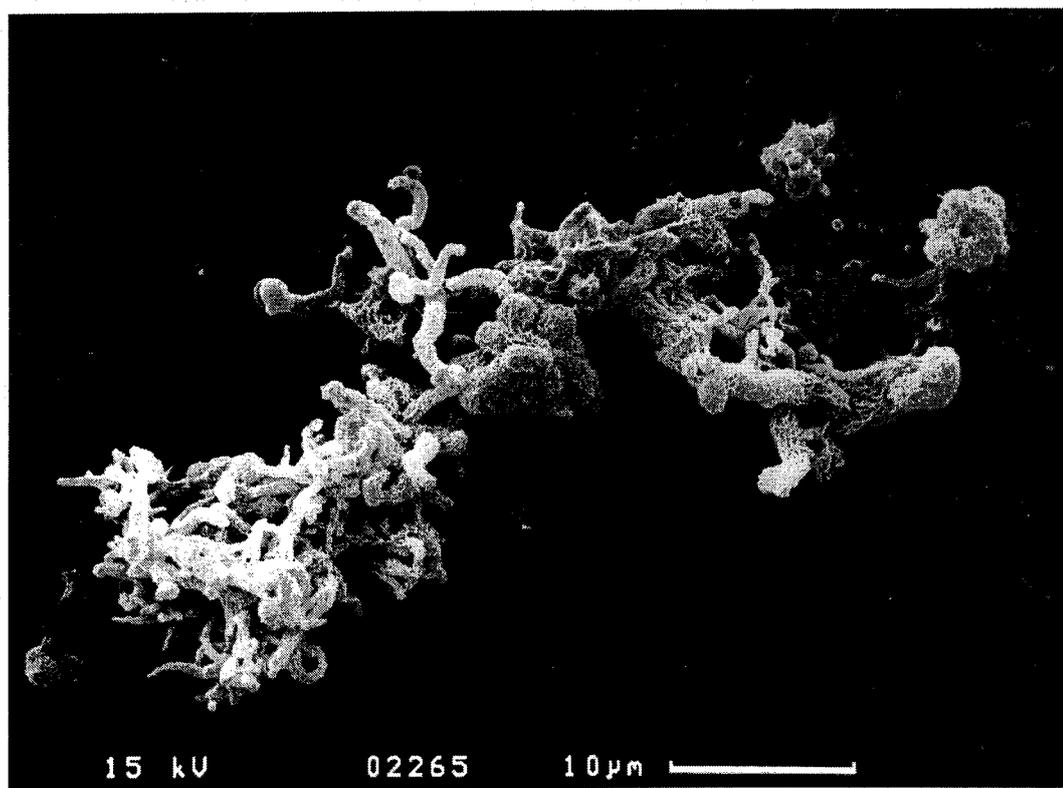
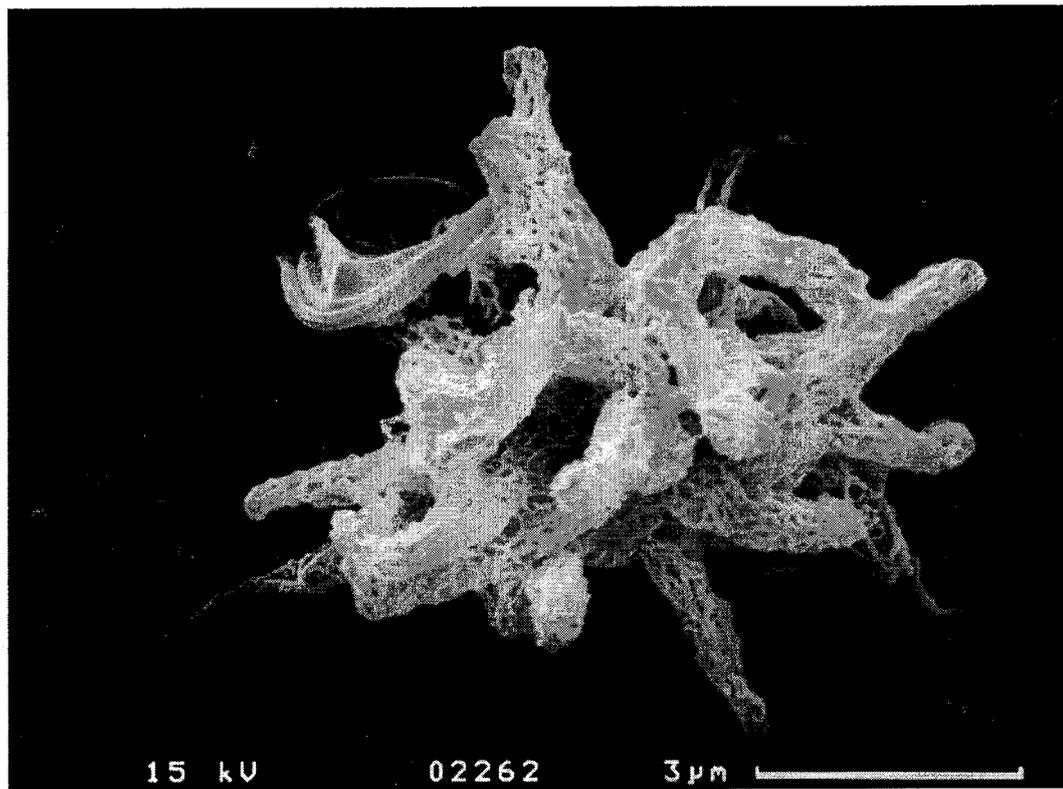


Abb. 23: REM-Aufnahmen (BAHLO, IOW) von Mn-Oxidhydroxiden aus dem Gotlandbecken
 oben: typische „Mn-Flocke“ mit großer Oberfläche
 unten: in der Bildmitte und rechts kompaktere „kugelige“ Strukturen

Für eine Messung der Oberflächeneigenschaften lag jedoch zu wenig Probenmaterial vor (max. 0,5 mg je Probe), so daß diese These nicht näher überprüft werden konnte.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Anwendung der geochemischen Modellrechnung in geringeren Wassertiefen mit ebenfalls geringeren Anteilen an Mn-Oxidhydroxiden im SPM sowie im Bodenwasser mit wahrscheinlich teilweise stark abgesunkenem Redoxpotential und zeitweisem Auftreten von Schwefelwasserstoff, bzw. morphologisch bereits veränderten Strukturen der Partikel, weniger gut geeignet ist, da in diesen Fällen wichtige Parameter im Modell fehlen (z.B. logK-Werte für die Reaktionen mit weiteren Spezies, veränderte Oberflächenparameter des Sorbenten).

In mittleren Wassertiefen mit sehr hohen partikulären Mn-Konzentrationen und einem nur geringen Einfluß von im Modell nicht berücksichtigter Nebenreaktionen ergab sich dagegen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Meßergebnissen. Die experimentell ermittelten Parameter des Oberflächenkomplexierungsmodells von CATTS und LANGMUIR (1986) bzw. SMITH und JENNE (1991) konnten somit durch die Ergebnisse dieser Arbeit validiert werden.

Die einzige größere Abweichung trat bei dem Element Ni auf. Hier stellte sich die Frage, ob der der Literatur entnommene logK-Wert (TESSIER et al., 1996) unkorrekt, d.h. zu hoch war.

Da die Adsorption von Spurenmetallen an die Oxidoberfläche als Oberflächenkomplexierung modelliert wurde, ist es möglich, die intrinsischen Konstanten auch über eine empirische Beziehung mit den entsprechenden Hydrolysekonstanten der Metalle in der Lösung zu vergleichen. In der Koordinationschemie verwendet man hierfür lineare freie Energie-Beziehungen (linear free energy relationships - LFER - , DZOMBAK und MOREL, 1990; STUMM und MORGAN, 1996). In diesem speziellen Fall trägt man dazu die intrinsischen Konstanten der Oberflächenadsorption $\log K_{\text{Mn-Me}}^{\text{int}}$ (Gleichung 7) gegen die erste Hydrolysekonstante $\log K_{\text{MeOH}}$ (Gleichung 9) auf.



Die Abbildung 24 zeigt, daß tatsächlich eine lineare Beziehung zwischen den beiden Konstanten für verschiedene Metallionen vorliegt, mit Ausnahme des Elements Pb (TESSIER et al., 1996). Diese Tatsache nutzten TESSIER et al. (1996), um den $\log K_{\text{Mn-Ni}}$ aus der Hydrolysekonstante für Ni über die LFER empirisch zu bestimmen, da er aus der Literatur nicht verfügbar war. Für die vorliegende Arbeit wurde jener *empirische* Wert übernommen, er hat also als einziger $\log K_{\text{Mn-Me}}$ -Wert keine *experimentelle* Grundlage. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß Ni möglicherweise ebenso wie Pb von der LFER abweicht. Es wurde daher versucht, mit Hilfe von MICROQL einen korrigierten $\log K_{\text{Mn-Me}}$ -Wert für Ni zu berechnen, der auf den ermittelten Felddaten beruht.

Als Ergebnis ergab sich ein $\log K_{\text{Mn-Ni}}$ von -2,36, der eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell- und Meßdaten in 120 bis 200 m Wassertiefe analog zu den anderen Spurenmetallen liefert. Dies führt nur zu einer geringen Abweichung von der LFER (Abb. 24). Ni hätte damit allerdings die geringste Sorptionsneigung aller betrachteter Spurenmetalle, was im Widerspruch zur Reihenfolge der Hydrolysekonstanten dieser Metalle steht (Tab. 24).

Tab. 24: Hydrolysekonstanten von Pb, Cu, Zn, Ni und Cd (MOREL und HERING, 1993)

Element:	Pb	Cu	Zn	Ni	Cd
$\log K_{\text{MeOH}}$:	6,3	6,3	5,0	4,1	3,9

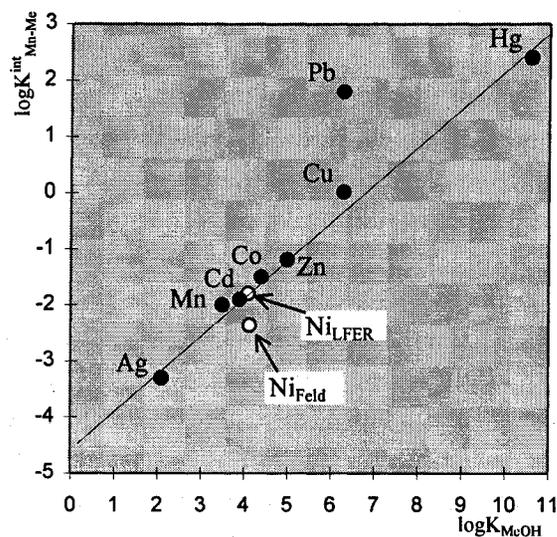


Abb. 24: Beziehung zwischen $\log K_{\text{Mn-Me}}^{\text{int}}$ und $\log K_{\text{MeOH}}$ [nach TESSIER et al. (1996), mit Daten für intrinsische Oberflächenkomplexierungskonstanten von SMITH und JENNE (1991; Ag, Cd, Co, Hg, Mn) und CATTS und LANGMUIR (1986; Cu, Pb, Zn)]. Für Ni wurden sowohl der aus der LFER abgelesene empirische $\log K$ -Wert als auch der auf Felddaten beruhende und mit MICROQL berechnete $\log K$ -Wert für die Oberflächenkomplexierung angegeben

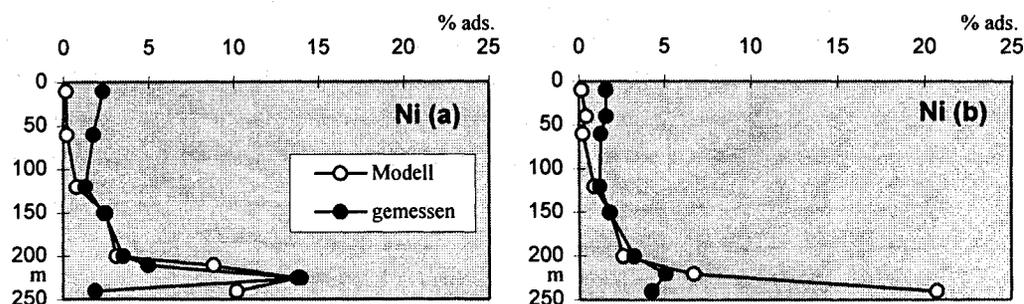


Abb. 25: Vergleich zwischen gemessenen und im Modell berechneten Anteilen von adsorbiertem (= partikulär gebundenem) Ni am Gesamtgehalt bei einem korrigierten $\log K_{\text{Mn-Ni}} = -2,36$

6. Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen aktualisierten den gegenwärtigen Kenntnisstand zu partikulär gebundenen Spurenmetallen in der Ostsee. Die Auswirkungen des Salzwassereintruchs von 1993/94 auf die Konzentrationen und die Spezierung von Spurenmetallen im Gotlandbecken konnten eingehend durch die Untersuchung von Proben aus dem August 1994 und dem Oktober 1995 studiert werden. Ergänzend wurden am partikulären Material mittels REM und EDX umfangreiche Einzelpartikelanalysen durchgeführt. Die Bildung von Mn-Oxihydroxiden gehörte mit zu den wichtigsten Prozessen, die infolge der veränderten Redoxbedingungen im Gotlandbecken die Spurenmetallspezierung beeinflussten. Die dabei ablaufenden Adsorptionsreaktionen von Spurenmetallen an der Partikeloberfläche wurden geochemisch modelliert.

Die wichtigsten Ergebnisse werden hier noch einmal in einer Übersicht dargestellt.

Qualität der Daten:

Die Meßergebnisse von 1992 lieferten den bisher aktuellsten Datensatz zur Spurenmetallverteilung in der gesamten Ostsee, bei dem sowohl gelöste als auch partikulär gebundene Spurenmetalle aus ein und derselben Probe analysiert wurden (die letzten für die gesamte Ostsee publizierten Daten zu partikulär gebundenen Spurenmetallen beziehen sich auf 1984, siehe 2.2). Die inzwischen erschienene dritte periodische Zustandseinschätzung der Ostsee-Meeresumwelt (HELCOM, 1997) berücksichtigte nur die Elemente Cd, Cu und Zn in der westlichen und zentralen Ostsee.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich gut in die Daten des HELCOM-Berichtes einordnen. Zusätzlich wurden jedoch die Elemente Al, Fe, Mn, Co, Ni und Pb erfaßt und neben der westlichen und zentralen Ostsee auch der Finnische und der Bottnische Meerbusen einbezogen. Der Vergleich mit den Daten von KREMLING et al. (1997) zu gelösten und partikulären Spurenmetallen in der Kieler und Mecklenburger Bucht für 1990 bis 1992 zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung.

Zur Einschätzung der Datenqualität kann auch der Vergleich der Analysenergebnisse vom Mai 1992 mit den Ergebnissen vom Mai 1991 im Gotlandtief dienen (siehe 4.1.4), die am damaligen Institut für Meereskunde Warnemünde größtenteils selbst bestimmt und durch parallel durchgeführte internationale Ringanalysen abgesichert wurden. Die Richtigkeit und Genauigkeit der Meßergebnisse wurde außerdem ständig durch die Bearbeitung von zertifizierten Referenzproben abgesichert (siehe 3.4.1.3). Das häufig bei spurenanalytischen Untersuchungen auftretende Problem der Ergebnisverfälschung durch Fehler bei der Probenahme, der Bearbeitung oder der Messung der Probe konnte somit weitgehend ausgeschlossen werden.

REM und automatisierte Partikelanalyse:

Zur näheren Charakterisierung des suspendierten partikulären Materials konnte die Rasterelektronenmikroskopie mit automatisierter Partikelanalyse genutzt werden. Dabei

ermöglichte ein neu eingeführtes Auswerteverfahren die Zuordnung einzelner Partikel zu bestimmten Mineralen oder anderen Partikelgruppen. Dies stellt eine wichtige Ergänzung zu den sonst üblichen „bulk“-Analysen dar, da Veränderungen in den Verteilungen oder Konzentrationen von Spurenmetallen erst durch Kenntnis der Zusammensetzung des SPM hinsichtlich der auftretenden Hauptpartikelarten (Tonminerale, Quarz, Opal, Fe- oder Mn-Oxihydroxide) interpretierbar werden.

Die Veränderungen der SPM-Zusammensetzung im Gotlandbecken nach dem Salzwassereinbruch ließen sich mit Hilfe der Partikelanalysen konkret verfolgen. Die dominierende Präsenz von Mn-Oxihydroxiden im ehemals anoxischen Wasserkörper wäre allein aus den partikulären Mn-Konzentrationen nicht so klar erkennbar gewesen. Häufig lagen andere Partikelarten mit einer Schicht aus Mn-Oxihydroxiden überzogen vor, so daß der partikuläre Anteil von Mn im SPM durch den „Kern“ aus anderem Material verdünnt wurde. Die nach Aufschluß des SPM ermittelten partikulären Mn-Konzentrationen ließen daher besonders in mittleren Wassertiefen (100-200 m) noch nicht den Schluß zu, daß Mn-Oxihydroxide die dominante Partikeloberfläche bildeten. Für die später durchgeführten Modellrechnungen war dies jedoch eine wesentliche Voraussetzung. Die REM-Untersuchungen zeigten dagegen, daß 1995 ab 120 m Tiefe 53-96 % aller Partikel tatsächlich mit Mn-Oxihydroxiden beschichtet waren (bzw. vollständig aus diesem Material bestanden).

Auch die Zunahme an Tonmineralen in Richtung Bottnischer Meerbusen konnte belegt werden. Tonmineraleilchen spielen im allgemeinen eine wichtige Rolle bei der Entfernung von Spurenmetallen aus der Wassersäule. Besonders im Bottnischen Meerbusen scheinen sie die Spurenmetallverteilung entscheidend mit zu kontrollieren.

Partikulär gebundene Spurenmetalle in der Ostsee auf dem Höhepunkt der Stagnationsperiode 1992:

Partikel spielten eine zentrale Rolle in der Spurenmetallverteilung. Einige Metalle lagen sogar vorwiegend (Fe: ca. 75 %) bzw. zu großen Anteilen (Pb, Mn, Co: 30 bis 50 %) partikulär gebunden vor. Bei Cd, Cu, Ni und Zn variierte der partikuläre Anteil je nach betrachtetem Wasserkörper zwischen <5 und 20 %. Insgesamt nahm der partikuläre Spurenmetallanteil mit der Wassertiefe zu.

Regionale Unterschiede ergaben sich vorwiegend aus den unterschiedlichen Einträgen partikulären Materials und damit assoziierter Spurenmetalle. Im Bottnischen Meerbusen traten z.B. Konzentrationen an partikulär gebundenem Al von über $200 \mu\text{g dm}^{-3}$ auf, was vermutlich auf einen hohen Tonmineralanteil zurückzuführen ist. Diese Tonminerale sind in der Lage, sehr effektiv Spurenmetalle zu adsorbieren und damit der gelösten Phase zu entziehen. Besonders scheint dies für Pb zuzutreffen, das eine nachweisbare Affinität zu Partikeln zeigt (vgl. auch MULLER, 1996).

Die Belastung der Bottenwiek mit Cu durch die Rönnskär Schmelzwerke war noch deutlich nachweisbar. Erhöhte Spurenmetallkonzentrationen traten ebenfalls im Arkonabecken auf, wahrscheinlich durch Einträge aus der Oder.

In den Ostseesedimenten liegen die meisten Spurenmetalle gegenüber Al (als konservatives Referenzelement) stärker angereichert (Fe, Co, Pb, Cd) bzw. in ähnlichen Verhältnissen (Zn, Cu, Ni) vor. Mn trat dagegen im SPM in höherer Anreicherung auf.

Der atmosphärische Spurenmetalleintrag spiegelte sich in den Anreicherungen von Spurenmetallen in der Mikroschicht wider, insbesondere bei typisch anthropogen eingetragenen Elementen wie Pb, Cu, Cd und Zn.

Die Konzentrationen partikulär gebundener Spurenmetalle korrelierten teilweise miteinander. Besonders auffällig ist Beziehung zwischen Fe und Co, die sich geochemisch sehr ähnlich verhalten, sowie zwischen Fe und Pb. Im Bodenwasser waren die Partikel stark mit Spurenmetallen angereichert (durch fortschreitendes „scavenging“ und Resuspension spurenmehreicher Sedimente), so daß Zn, Cu, Ni, Cd, Pb und Co positiv miteinander korrelierten, jedoch nicht mit Fe oder Mn. Die signifikant positive Beziehung zu Al läßt vermuten, daß vor Ablagerung im Sediment bzw. im Verlauf der Frühdiagenese eine Umverteilung der Spurenmetalle mit zunehmender Fixierung an Tonminerale stattfindet.

Infolge der sehr lang andauernden Stagnationsperiode konnten sich in den Tiefenbecken der zentralen Ostsee ausgeprägte anoxische Bedingungen herausbilden. Dies führte zu einer Reduktion und Lösung von Mn, Fe und Co aus dem Sediment und eingetragenen partikulären Material, so daß Konzentrationen von $>450 \mu\text{g Mn dm}^{-3}$, $>100 \mu\text{g Fe dm}^{-3}$ und $>60 \text{ ng Co dm}^{-3}$ im Tiefenwasser in gelöster Form registriert werden konnten. Gleichzeitig nahmen die Konzentrationen von partikulär gebundenem Cu, Cd, Zn und Pb im Tiefenwasser deutlich zu, da diese Elemente bevorzugt an Eisensulfide adsorbiert werden bzw. unter anoxischen Bedingungen selbst sulfidische Spezies bilden. Schwefelreiche Partikel konnten mit Hilfe von REM-Untersuchungen jedoch nur direkt über dem Meeresboden und nur in einer Menge von 2,3 % nachgewiesen werden, so daß vermutet wird, daß sulfidische Spezies entweder nur als sehr kleine Partikel ($<1 \mu\text{m}$) vorlagen oder tatsächlich nur als dünne Schicht an der Oberfläche anderer Partikel (z.B. Tonminerale, vgl. DYRSSEN und KREMLING, 1990) gebildet wurden.

Verteilungsmuster von Spurenmetallen im Gotlandbecken nach dem Salzwassereinbruch:

Der Salzwassereinbruch von 1993/94 bewirkte teilweise extreme Veränderungen in den Konzentrationen und der Spezierung von Spurenmetallen in den zentralen Tiefenbecken der Ostsee, wie anhand der Veränderungen im Gotlandbecken gezeigt werden konnte. Neben der direkten Auswirkung der veränderten Redoxbedingungen auf die Spurenmetallspezierung (Rücklösung sulfidischer Spezies, Fällung von Oxiden...) spielte dabei die Adsorption an Mn-Oxihydroxide eine zentrale Rolle.

Die deutlichsten Veränderungen ergaben sich in den vertikalen Konzentrationsprofilen von Fe, Mn und Co. Die unter anoxischen Bedingungen sehr hohen Konzentrationen gelöster Anteile dieser Spurenmetalle waren im August 1994 nur noch in einer Zwischenschicht angehobenen ehemaligen Tiefenwassers in etwa 120 m Tiefe in abgeschwächter Form wiederzufinden, ebenso erhöhte partikuläre Anteile von Cu, Cd und Zn. Das vor dem Salzwassereinbruch vorhandene Tiefenwasser wurde im Verlauf des Einstroms sauerstoff- und salzreicheren (und damit dichteren)

Wassers in das Becken nur teilweise durchmischt, auf jeden Fall aber unterschichtet und nach oben und seitlich über die Beckenränder verdrängt.

Die 1994 gemessenen Spurenmetallkonzentrationen lassen ebenfalls den Schluß zu, daß das Tiefenwasser zu großen Anteilen ausgetauscht worden ist. Sie entsprechen Werten, wie sie auch in den Seegebieten gefunden werden, aus denen das einströmende Wasser stammte, bzw. die es auf seinem Weg zum Gotlandbecken passieren mußte.

Im Oktober 1995 waren diese Vermischungs- und Verdrängungsprozesse zur Ruhe gekommen und bei beginnender erneuter Stagnation konnten sich chemische Gleichgewichte entsprechend den veränderten hydrographisch-chemischen Bedingungen einstellen. Dies führte vor allem zu einer massiven Ausfällung von Mn-Oxihydroxiden, mit Konzentrationen von bis zu $200 \mu\text{g dm}^{-3}$ an partikulärem Mn.

Mn-Oxihydroxide gelten als ausgezeichnete Spurenmetallsorbenten. Ein Rückgang der Konzentrationen gelöster Spurenmetallanteile gegenüber 1994 war für Pb, Zn und in geringerem Maße auch für Cd zu beobachten. Die Konzentrationen von gelöstem Cu und Ni blieben jedoch auf gleichem Niveau wie im Vorjahr. Insgesamt nahm die Spurenmetalladsorption an Mn-Oxihydroxide nicht das erwartete Ausmaß an.

Ergebnisse der Modellrechnungen:

Die Adsorption von Cd, Cu, Ni, Pb und Zn ließ sich als Oberflächenkomplexierung geochemisch modellieren. Dazu wurden die Oberflächenhydroxylgruppen analog einer einprotonigen Säure mittels Dissoziationskonstanten charakterisiert. Die deprotonierten Hydroxylgruppen können wiederum mit Metallionen Oberflächenkomplexe bilden. Die zugehörigen logK-Werte und sorbentspezifische Parameter wie Zahl der Bindungsplätze und spezifische Oberfläche wurden der Literatur entnommen und auf die Meerwasserzusammensetzung im Gotlandbecken im Oktober 1995 angewandt.

Da die Adsorption von Spurenmetallen immer mit einem Protonenaustausch einhergeht, tritt eine starke pH-Abhängigkeit auf. Für Cd kann die Sorptionseffizienz z.B. innerhalb weniger als zwei pH-Einheiten von 0 bis 100 % variieren. Im Tiefenwasser des Gotlandbeckens werden Spurenmetalle daher wegen der erniedrigten pH-Werte trotz extrem hoher partikulärer Mn-Konzentrationen nur zu geringen Anteilen adsorbiert. Eine Ausnahme bildet dabei Pb, das eine außerordentlich hohe Affinität zu Mn-Oxihydroxiden zeigt.

Mit Hilfe des Modelles konnte die Spezierung von Spurenmetallen nach dem Salzwassereintrich berechnet und die Bedeutung von Mn-Oxihydroxiden für die Spurenmetalladsorption quantifiziert werden.

Der gemessene Anteil adsorbierter (partikulär gebundener) Spurenmetalle wurde vom Modell für die Wassertiefen 120 bis 200 m sehr gut wiedergegeben, obwohl keine Anpassung der Literaturdaten an den gegebenen Sachverhalt erfolgte. Dies stellt weltweit eines der ganz wenigen

Beispiele für die Validierung der experimentell ermittelten Parameter eines Oberflächenkomplexierungsmodells durch Felddaten dar.

Für die Adsorption von Ni an Mn-Oxidhydroxide konnte ein auf Felddaten beruhender korrigierter $\log K$ -Wert berechnet werden, da der aus der Literatur entnommene (aus der LFER empirisch bestimmte) Wert als einziger nicht zur Übereinstimmung zwischen Modell- und Felddaten führte.

7. Ausblick

Das Ende der längsten und ausgeprägtesten bisher beobachteten Stagnationsperiode, die bisher in der Ostsee registriert wurde, ermöglichte erstmals, die nach einem Salzwassereinbruch auftretenden Veränderungen in den Konzentrationen und der Speziierung von Spurenmetallen im Feld zu beobachten. Leider sind derartige „Naturereignisse“ nicht im voraus planbar, so daß sich die meisten Aspekte dieser Arbeit erst im Verlauf der Bearbeitung ergaben. So war es bei der Beprobung 1992 nicht abzusehen, daß detailliertere Untersuchungen im Gotlandbecken später nutzbringend sein würden. Auch nach dem beobachteten Salzwassereinbruch ergab sich die Schwierigkeit, die wichtigen Probenahmen im Gotlandbecken in die bereits geplanten Expeditionen in dieses Gebiet nachträglich einzuordnen. Es bestand eine vielleicht einzigartige Gelegenheit, die ablaufenden Prozesse in diesen Extrema studieren zu können. Eine zeitlich und räumlich engmaschigere Beprobung des Gotlandbeckens hätte z.B. anhand der Fe- und Mn-Verteilungen eindeutige Rückschlüsse auf die Verschiebungen der Wassermassen innerhalb des Beckens zulassen können, bzw. Berechnungen zum Einfluß auf das Spurenmetallbudget der Ostsee ermöglicht. Im Fall einer Wiederholung eines solchen Salzwassereinbruchs nach einer längeren Stagnationsperiode sollten solche detaillierten Untersuchungen erfolgen.

Die Nutzung von REM und EDX zur Aufklärung der Partikelzusammensetzung als begleitende Methode der Untersuchung von suspendiertem Material (oder Sedimenten) erwies sich als sehr bereichernd. Ein Problem besteht gegenwärtig noch darin, daß sich die Ergebnisse der automatisierten Partikelanalysen stets auf *Partikelzahlen* beziehen. Eine wesentliche Verbesserung der Aussagen ließe sich durch eine Bestimmung von Masseanteilen pro Volumeneinheit der einzelnen Minerale u.a. Partikelarten erzielen, um daraus künftig z.B. Flußraten zu berechnen. Dazu müßten jeweils die mittleren Größen und Dichten der Partikel berücksichtigt und ins Verhältnis zur Gesamtmenge an SPM gesetzt werden. Dies ist für künftige Untersuchungen bereits geplant.

Die Bedeutung geochemischer Modellrechnungen für die theoretische Untermauerung von im Feld beobachteten Phänomenen wird in der Zukunft vermutlich zunehmen. Die Einbeziehung weiterer Partikeloberflächen (z.B. der hier oft diskutierten Tonminerale) und die Modellierung der Prozesse im anoxischen Tiefenwasser (Bildung schwerlöslicher Sulfide oder Polysulfide?) sollte künftig erfolgen.

8. Literaturverzeichnis

- ALSENOY, V. van, A. van PUT, P. BERNARD and R. van GRIEKEN, 1989: Chemical characterization of suspensions and sediments in the North Sea and Scheldt estuary. - ICES C.M. 1989/ E:31, 18 p.
- ANDERSON, M. A., F. M. M. MOREL and R. R. L. GUILLARD, 1978: Growth limitation of a coastal diatom by low zinc ion activity. - *Nature*, **276**, 70-71.
- ANDREAE, M. O., 1986: Chemical species in seawater and marine particulates. In: Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P. J. (eds.): The importance of chemical „speciation“ in environmental processes. Dahlem Konferenzen. Berlin, Heidelberg: Springer, 301-335.
- ANDRULEWICZ, E., A. BRZEZINSKA and A. TRZOSINSKA, 1979: Some aspects of the chemical composition of particulate matter in the southern Baltic. - ICES C.M. / C:9.
- AURADA, K. D., 1996: Einzugsgebiet der Ostsee. In: J. L. Lozan (Hrsg.): Warnsignale aus der Ostsee - Wissenschaftliche Fakten. Berlin: Parey, 36-41.
- BALISTRERI, L. S., J. W. MURRAY and B. PAUL, 1994: The geochemical cycling of trace elements in a biogenic meromictic lake. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3993-4008.
- BALZER, W., 1982: On the distribution of iron and manganese at the sediment/water interface: thermodynamic versus kinetic control. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1153-1161.
- BASSETT, R. L., 1980: A critical evaluation of the thermodynamic data for boron ions, ion pairs, complexes, and polyanions in aqueous solution at 298,15 K and 1 bar. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1151-1160.
- BAEYENS, W. and H. DEDEURWAERDER, 1991: Particulate trace metals above the southern bight of the North Sea - II. Origin and behaviour of the trace metals. - *Atmosph. Environ.*, **25A** (5/6), 1077-1092.
- BERNARD, P. C., R. van GRIEKEN and D. EISMA, 1985: Study of individual estuarine suspension particles by automated electron-probe X-ray microanalysis. In: Van Grieken, R. and Wollast, R. (eds.): Progress in Belgian Oceanographic Research. University of Antwerp, 160-169.
- BERNARD, P. C., R. van GRIEKEN and D. EISMA, 1986: Classification of estuarine suspension particles using automated electron microprobe analysis and multivariate techniques. - *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 467-473.
- BERNARD, P. C., R. van GRIEKEN and L. BRÜGMANN, 1989: Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea. 1. Results of individual particle characterisation by automated electron microprobe. - *Mar. Chem.*, **26**, 155-177.
- BERNHARD, M. and S. G. GEORGE, 1986: Importance of chemical species in uptake, loss, and toxicity of elements for marine organisms. In: Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P. J. (eds.): The importance of chemical „speciation“ in environmental processes. Dahlem Konferenzen. Berlin, Heidelberg: Springer, 385-422.

- BMEPC, 1990: Baltic Marine Environment Protection Commission - Helsinki Commission. Second periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea 1984-1988. - *Baltic Sea Environ. Proc.*, **35B**, 432 p.
- BOLTON, K. A., S. SJÖBERG and L. J. EVANS, 1996: Proton binding and cadmium complexation constants for a soil humic acid using a quasi-particle model. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 1064-1072.
- BORG, H. and P. JONSSON, 1996: Large-scale metal distribution in Baltic Sea sediments. - *Mar. Poll. Bull.*, **32**, 8-21.
- BOSTRÖM, K., J.-O. BURMAN, C. PONTER and J. INGRI, 1981: Selective removal of trace elements from the Baltic by suspended matter. - *Mar. Chem.*, **10**, 335-354.
- BOSTRÖM, K., J.-O. BURMAN and J. INGRI, 1983: A geochemical mass balance for the Baltic. In: Hallberg, R. O. (ed.): *Environmental Biogeochemistry*. *Ecol. Bull.*, Stockholm, **35**, 39-58.
- BROMAN, D., I. LUNDBERGH and C. NÄF, 1994: Spatial and seasonal variation of major and trace elements in settling particulate matter in an estuarine-like archipelago area in the northern Baltic proper. - *Environ. Poll.*, **85**, 243-257.
- BRÜGMANN, L., 1986a: Particulate trace metals in waters of the Baltic Sea and parts of the adjacent NE Atlantic. - *Beitr. Meeresk.*, **55**, 3-18.
- BRÜGMANN, L., 1986b: The influence of coastal zone processes on mass balances for trace metals in the Baltic Sea. - *Rapp. P.-v. Réun. Cons. int. Explor. Mer*, **186**.
- BRÜGMANN, L., E. GEYER and R. KAY, 1987: A new teflon sampler for trace metal studies in seawater - „WATES“. - *Mar. Chem.*, **21**, 91-99.
- BRÜGMANN, L. and NIEMISTÖ, L., 1987: Cooperative contaminant-related sediment studies in the Baltic Sea. - *ICES Coop. Res. Ser.*, **147**, 59-77.
- BRÜGMANN, L., 1988: Some peculiarities of trace metal distribution in Baltic waters and sediments. - *Mar. Chem.*, **23**, 425-440.
- BRÜGMANN, L., 1990b: Particulate trace metals. In: *Second Periodic Assessment of the State of the Marine Environment of the Baltic Sea, 1984-1988. Background Document*. - *Balt. Environ. Proc.*, **35b**, 333-340.
- BRÜGMANN, L. and D. LANGE, 1990: Metal distribution in sediments of the Baltic Sea. - *Limnologica*, **20** (1), 15-28.
- BRÜGMANN, L., H. GAUL, K.-H. ROHDE and U. ZIEBARTH, 1991/1992: Regional distribution and temporal trends of some contaminants in the water of the Baltic Sea. - *Dt. Hydrogr. Z.*, **44** (4), 161-184.
- BRÜGMANN, L., P. C. BERNARD and R. van GRIEKEN, 1992: Geochemistry of suspended matter from the Baltic Sea. 2. Results of bulk trace metal analysis by AAS. - *Mar. Chem.*, **38**, 303-323.

- BRÜGMANN, L., 1993a: Schwermetalle in Kompartimenten mariner Ökosysteme. In: Meeresverunreinigung. Berlin: Akademie Verlag, 82-116.
- BRÜGMANN, L., 1993b: Effects of toxic metal pollutants on the ecology of the Baltic Sea. In: Bolt, H. M. et al. (ed.): Use of mechanistic information in risk assesment. Proc. of the 1993 EUROTOX Congress in Uppsala, Sweden. Berlin: Springer, 32-42.
- BRÜGMANN, L., 1996: Quellen und regionale Verteilung von Schwermetallen im Wasser und Sediment. In: J. L. Lozan (Hrsg.): Warnsignale aus der Ostsee - Wissenschaftliche Fakten. Berlin: Parey, 74-79.
- BRÜGMANN, L. and J. MATSCHULLAT, 1997: Zur Biogeochemie und Bilanzierung von Schwermetallen in der Ostsee. In: J. Matschullat et al. (Hrsg.): Geochemie und Umwelt. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 267-289.
- BRÜGMANN, L., R. HALLBERG, C. LARSSON and A. LÖFFLER, 1997: Changing Redox Conditions in the Baltic Sea deep basins: Impacts on the concentration and speciation of trace metals. - *Ambio*, **26** (2), 107-112.
- BRULAND, K. W., 1983: Trace elements in sea-water. In: J. P. Riley and R. Chester (eds.): *Chemical Oceanography* (8). London: Academic Press, 157-221.
- BRZEZINSKA, A., A. TRZOSINSKA, W. ZMIJEWSKA and L. WODKIEWICZ, 1984: Trace metals in suspended matter and surficial bottom sediments from the southern Baltic. - *Oceanol.*, **18**, 59-107.
- CATTS, J. G. and D. LANGMUIR, 1986: Adsorption of Cu, Pb and Zn by δ -MnO₂: Applicability of the site binding - surface complexation model. - *Appl. Geochem.*, **1**, 255-264.
- CHARLET, L., 1994: Reactions at the mineral-water interface. In: Bidoglio, G., Stumm, W. (eds.): *Chemistry of aquatic systems: Local and global perspectives*. Brusseles and Luxembourg: ECSC, EEC, EAEC, 273-305.
- COLLIER, R. W. and J. M. EDMOND, 1983: Plankton compositions and trace element fluxes from the surface ocean. In: Wong, C. S., Boyle, E., Bruland, K. W., Burton, J. D., Goldberg, E. D. (eds.): *Trace metals in seawater*. New York: Plenum Press, 789-809.
- DANIELSSON, L. G., B. MAGNUSSON and S. WESTERLUND, 1978: An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea-water by atomic absorption spectrometrie with electrothermal atomization. - *Anal. Chim. Acta*, **98**, 47-57.
- DAVIS, J. A. and J. O. LECKIE, 1978: Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. - *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1309-1315.
- DAVIS, J. A., R. O. JAMES and J. O. LECKIE, 1978: Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. - *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480-499.
- DAVIS, J. A. and D. B. KENT, 1990: Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: M. F. Hochella and A. F. White (eds.): *Mineral-Water Interface Geochemistry*. - *Rev. Mineral.*, **23**, 177-260.

- DJAFARI, D., 1977: Mangan-Eisen-Akkumulate in der Kieler Bucht. - *Meyniana*, **29**, 1-9.
- DUINKER, J. C., 1985: Estuarine Processes and riverborne pollutants. In: Nürnberg, H. W. (ed.): *Pollutants and their ecotoxicological significance*. John Wiley & Sons Ltd.
- DUURSMA, E. K., 1983: Aspects of residence times in estuaries. - *J. Rech. Oceanogr.*, **8** (4), 105-113.
- DYRSSEN, D. and K. KREMLING, 1990: Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behavior in the anoxic Baltic waters. - *Mar. Chem.*, **30**, 193-204.
- DZOMBAK, D. and F. M. M. MOREL, 1990: *Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide*. New York: Wiley Interscience.
- EISMA, E., 1993: *Suspended matter in the aquatic environment*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 315 p.
- EMELYANOV, E. M., 1974: Distribution of Fe, Al, Ti, Mn, Cu, Ni, Co in suspensions of the Baltic Sea waters (in Russian). - *Vopr. Tchetwer. Geol. (Riga)*, **7**, 81-98.
- EMELYANOV, E. M. and O. S. PUSTELNIKOV, 1975: Amount of suspended forms of elements (C_{org} , SiO_2 amorph, Fe, Al, Ti, Mn, Ni, Cu, Co) in the waters of the Baltic Sea (in Russian). - *Geokhimiya*, **7**, 1049-1063.
- EMELYANOV, E. M., 1986: Basins of the Baltic Sea - traps for elements. - *Finn. Mar. Res.*, **253**, 79-96.
- EMELYANOV, E. M., 1988: Biogenic sedimentation in the Baltic Sea and its consequences. In: Winterhalter, B. (ed.): *The Baltic Sea*. Geol. Surv. Finland, Special Paper, **6**, 127-135.
- FÖRSTNER, U. and G. T. W. WITTMANN, 1981: *Metal pollution in the aquatic environment*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2nd. ed.
- FU, G., H. E. ALLEN and C. E. COWAN, 1991: Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide. - *Soil Sci.*, **152** (2), 72-81.
- GARNIER, J.-M., J.-M. MARTIN, J.-M. MOUCHEL and K. STOUD, 1996: Partitioning of trace metals between the dissolved and particulate phases and particulate surface reactivity in the Lena River estuary and the Laptev Sea (Russia). - *Mar. Chem.*, **53**, 269-283.
- GARRETT, W. D., 1965: Collection of slick-forming materials from the sea surface. - *Limnol. Oceanogr.*, **10**, 602-605.
- GINGELE, F. X. and T. LEIPE, (im Druck): Clay mineral assemblages of the western Baltic Sea: recent distribution and relation to sedimentary units. - *Mar. Geol.*
- GLÜCK-MACHOLDT, C. und K. H. LIESER, 1988: Untersuchung der Sorption von Schwermetallen an Schwebstoffen des Rheins mit Hilfe der Mikroautoradiographie. - *Vom Wasser*, **70**, 255-264.

- GORDEEV, V.V., A. S. MIKLISHANSKIJ and S.B. TAMBIEV, 1984: Geochemistry of particulates and waters of the Gulf of Riga. In: Lissitzin, A.P. (ed.): Geological History and Geochemistry of the Baltic Sea (in Russian). - Nauka, Moscow, 18-32.
- GRASSHOFF, K., M. ERHARDT and K. KREMLING (eds.), 1983: Methods of seawater analysis. Weinheim: Verlag Chemie, 419 pp.
- GUNNERIUSSON, L. and S. SJÖBERG, 1991: Equilibrium speciation models for Hg, Cd, and Pb in the Gulf of Bothnia and its catchment area. - *Nordic Hydrol.*, **22**, 67-80.
- GUSTAVSSON, I., 1981: Koncentrationen av några tungmetaller i kustvattnen utanför Oxelösund och Vallvik 1980/91, Naturvårdsverket Rapport SNV PM 1465, Solna.
- HALLBERG, R. O., 1991: Environmental implications of metal distribution in Baltic Sea sediments. - *Ambio*, **20**, 309-316.
- HELCOM, 1987: First periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea area, 1980-1985; Background document. - *Baltic Sea Environ. Proc.*, **17B**, 97-105.
- HELCOM, 1988: Guidelines for the Baltic Monitoring Programme for the third stage. - *Baltic Sea Environ. Proc.*, **27A**, Part A, Introductory chapters, 1-49, **27B**, Part B, Physical and chemical determinants in seawater, 1-60.
- HELCOM, 1990: Second periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea area, 1984-1988; Background document. - *Baltic Sea Environ. Proc.*, **35B**, 331-340.
- HELCOM, 1997: Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea area, 1989-1993; Background document. - *Baltic Sea Environ. Proc.*, **64B**.
- HELMERS, E., 1996: Trace metals in suspended particulate matter of Atlantic Ocean surface water (40°N to 20°S). - *Mar. Chem.*, **53**, 51-67.
- HENNING, K.-H. and M. STÖRR, 1986: Electron micrographs (TEM, SEM) of clays and clayminerals. 3.5 Mixed-layer structures. Berlin: Akademie-Verlag, 33-34.
- HÖLEMANN, J. and H. WIRTH, 1988: Concentration, major element ratios and scanning electron microscopy of suspended particulate matter from the North Sea, spring 1986. - *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, **65**, 183-206.
- HONEYMAN, B. O., A. W. ADAMSON and J. W. MURRAY, 1988: The nature of reactions on marine particle surfaces. - *Appl. Geochem.*, **3**, 19-26.
- HUCKRIEDE, H., 1993: Mangan-Anreicherungen in anoxischen Meeresbecken: Beispiele aus der zentralen Ostsee und dem Unter-Karbon II Mittel- und Westeuropas. Göttingen, Univ., Diss.
- INGRI, J., R. LÖFVENDAHL and K. BOSTRÖM, 1991: Chemistry of suspended particles in the southern Baltic Sea. - *Mar. Chem.*, **32**, 73-87.
- IRMER, U., H.-D. KNAUTH and K. WEILER, 1985: Einfluß der Schwebstoffbildung auf Bindung und Verteilung ökotoxischer Schwermetalle in der Tideelbe. - *Vom Wasser*, **65**, 37-61.

- IRMER, U., K. WEILER und K. WOLTER, 1986: Untersuchungen zur Schwermetall- und Schwebstoffdynamik im Elbeästuar - Mögliche Folgerungen für die Überwachungspraxis. - *Vom Wasser*, **67**, 111-123.
- IRMER, U., H.-D. KNAUTH und K. WEILER, 1988: Einfluß des Schwebstoffregimes auf die Schwermetallbelastung der Tideelbe bei Hamburg. - *Z. f. Wasser- u. Abwasserforsch.*, **21**, 236-240.
- JAMES, R. O. and M. G. MACNAUGHTON, 1977: The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic materials. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1549-1555.
- JANKOVSKI, H. and M. SIMM, 1985: Content of heavy metals and chlororganic compounds in plankton of the Baltic Sea. Academy of Sciences of the Estonian SSR, Institut of Zoology and Botany. - *Hydrobiol. Res.*, **15**, 182-188.
- KAUSCH, H. and W. MICHAELIS (eds.), 1996: Suspended particulate matter in rivers and estuaries. Proceedings of an international symposium, Hamburg, 1994. - *Adv. Limnol.*, **47**, Stuttgart: Schweizerbart.
- KEMPE, S. and T. C. JENNERJAHN, 1988: The vertical particle flux in the northern North Sea, its seasonality and composition. - *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, **65**, 229-268.
- KEMPE, S., G. LIEBEZEIT, V. DETHLEFSEN and U. HARMS (eds.), 1988: Biogeochemistry and distribution of suspended matter in the North Sea and implications to fisheries biology. - *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, Hamburg: SCOPE/UNEP Sonderband, **65**, 547 p.
- KERSTEN, M., W. KIENZ, S. KOELLING, M. SCHRÖDER und U. FÖRSTNER, 1990: Schwermetallbelastung in Schwebstoffen und Sedimenten der Nordsee. - *Vom Wasser*, **75**, 245-272.
- KERSTEN, M. und E. BÖTTCHER, 1997: Geochemische Modellierung von Partikel/Wasser-Wechselwirkungen. - *Geowissenschaften*, **15** (1), 34-39.
- KESTER, D. R., 1986: Equilibrium models in seawater: Applications and limitations, In: Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P. J. (eds.): The importance of chemical „speciation“ in environmental processes. Dahlem Konferenzen. Berlin, Heidelberg: Springer, 337-363.
- KESTER, D. R., M. O. ANDREAE, M. BERNHARD, M. BRANICA, W. CALMANO, J. C. DUINKER, S. G. GEORGE, W. LUND, S. N. LUOMA, B. TRAMIER, R. A. VELAPOLDI and M. L. VESTAL, 1986: Chemical species in marine and estuarine systems. Group report. In: Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P. J. (eds.): The importance of chemical „speciation“ in environmental processes. Dahlem Konferenzen. Berlin, Heidelberg: Springer, 275-299.
- KOLBER, Z. S., R. T. BARBER, K. H. COALE, S. E. FITZWATER, R. M. GREENE, K. S. JOHNSON, S. LINDLEY and P. G. FALKOWSKI, 1994: Iron limitation of phytoplankton photosynthesis in the equatorial Pacific Ocean. - *Nature*, **371**, 145-149.
- KREMLING, K. and H. PETERSEN, 1978: The distribution of Mn, Fe, Zn, Cd and Cu in Baltic seawater; A study on the basis of one anchor station. - *Mar. Chem.*, **6**, 155-170.

- KREMLING, K., 1983: The behavior of Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe, and Mn in anoxic Baltic waters. - *Mar. Chem.*, **13**, 87-108.
- KREMLING, K., J. J. S. TOKOS, L. BRÜGMANN and H.-H. HANSEN, 1997: Variability of dissolved and particulate trace metals in the Kiel and Mecklenburg Bights of the Baltic Sea, 1990-1992. - *Mar. Poll. Bull.*, **34** (2), 112-122.
- KULIK, D. A. and J. HARFF, 1993: Physicochemical modeling of the Baltic Sea water-sediment column: I. Reference ion-association models of normative seawater and of Baltic Sea brackish waters at salinities 1-40 ‰, 1 bar total pressure and 0 to 30 °C temperature (system Na-Mg-Ca-K-Sr-Li-Rb-Cl-S-C-Br-F-B-N-Si-P-H-O). - *Meereswiss. Ber.*, **6**, 80 p.
- LAXEN, D. P. H., 1984/1985: Adsorption of Cd, Pb and Cu during the precipitation of hydrous ferric oxide in a natural water. - *Chem. Geol.*, **47**, 321-332.
- LECKIE, J. O., 1986: Adsorption and transformation of trace element species at sediment/water interfaces. In: Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P. J. (eds.): The importance of chemical „speciation“ in environmental processes. Dahlem Konferenzen. Berlin, Heidelberg: Springer, 237-254.
- LEIPE, T., A. LÖFFLER and R. BAHLO, (im Druck): Untersuchungen an Schwebstoffen mittels Rasterelektronenmikroskopie und automatisierter Röntgen-Mikroanalyse (EDX) - Beispiele aus der Ostsee. - *Zentralblatt Geol. Paläontol.*
- LEIVUORI, M. and L. NIEMISTÖ, 1995: Sedimentation of trace metals in the Gulf of Bothnia. - *Chemosphere*, **31** (8), 3839-3856.
- LEWIS, B. L. and W. M. LANDING, 1992: The investigation of dissolved and suspended-particulate trace metal fractionation in the Black Sea. - *Mar. Chem.*, **40**, 105-141.
- LÖFFLER, A., C. POHL, K. NAGEL and M. KERSTEN (eingereicht): Trace metal sorption to diagenetic Mn-oxides in the Gotland Deep of the Baltic Sea. - *Mar. Chem.*
- LUND, W., 1986: Electrochemical methods and their limitations for the determination of metal species in natural waters. In: Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P. J. (eds.): The importance of chemical „speciation“ in environmental processes. Dahlem Konferenzen. Berlin, Heidelberg: Springer, 533-561.
- MATTHÄUS, W., 1980: Zur Variabilität der primären halinen Sprungschicht in der Gotlandsee. - *Beitr. Meereskunde*, **44/45**, 27-42.
- MATTHÄUS, W., 1986: Charakteristische Eigenschaften von Stagnationsperioden im Tiefenwasser der Ostsee. - *Beitr. Meereskunde*, **55**, 39-53.
- MATTHÄUS, W., 1993: Salzwassereinbrüche und ihre Bedeutung für die Meeresumwelt der Ostsee. - *Wasser u. Boden*, **12**, 922-928.
- MATTHÄUS, W., 1994: Auswirkungen der Salzeinströme 1993/1994 auf die ozeanographischen Bedingungen in der zentralen Ostsee, *Inf. Fischwirtsch.*, Hamburg, **41**, 142-147.

- MATTHÄUS, W. and H.-U. LASS, 1995: The recent salt inflow into the Baltic Sea. - *J. Phys. Oceanogr.*, **25**, 280-286.
- MERIAN, E. (ed.), 1984: *Metalle in der Umwelt*. Weinheim: Verlag Chemie, 722 p.
- MOFFETT, J. W., R. G. ZIKA and L. E. BRAND, 1990: Distribution and potential sources and sinks of copper chelators in the Saragossa Sea. - *Deep-Sea Res.*, **37**, 27-36.
- MOREL, F. M. M., J. G. YEASTED and J. C. WESTALL, 1981: In: M. A. Anderson, A. J. Rubin (eds.): *Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces*. - Ann Arbor Sci., Ann Arbor, 263-294.
- MOREL, F. M. M. and J. G. HERING, 1993: *Principles and applications of aquatic chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 374.
- MOREL, F. M. M., J. R. REINFELDER, S. B. ROBERTS, C. P. CHAMBERLAIN, J. G. LEE and D. YEE, 1994: Zinc and carbon co-limitation of marine phytoplankton. - *Nature*, **369**, 740-742.
- MOTSCHI, H., 1984: Correlation of EPR-parameters with thermodynamic stability constants for copper(II) complexes. Cu(II)-EPR as a probe for the surface complexation at the water-oxide interface. - *Colloids and Surfaces*, **9**, 333-347.
- MULLER, F. L. L., 1996: Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. - *Mar. Chem.*, **52**, 245-268.
- MÜLLER, B., 1989: Über die Adsorption von Metallionen an Oberflächen aquatischer Partikel. Diss., Eidgen. Techn. Hochschule Zürich, Nr. 8988.
- MÜLLER, B. and L. SIGG, 1991: Adsorption of lead (II) on the goethite surface: Voltammetric evaluation of surface complexation parameters. - *J. Coll. Interface Sci.*, **148** (2), 517-532.
- MÜLLER, B., 1993: MacμQL, a program to calculate chemical speciation and adsorption. Interner Bericht, Forschungszentrum für Limnology, Kastanienbaum, Österreich.
- NEHRING, D., W. MATTHÄUS und H.-U. LASS, 1993: Die hydrographisch-chemischen Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee im Jahre 1992. - *Dt. Hydrogr. Z.*, **45** (5), 281-312.
- NEHRING, D., W. MATTHÄUS, H.-U. LASS und G. NAUSCH, 1994a: Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1993. - *Meereswiss. Ber.*, **7**, 68 S.
- NEHRING, D., W. MATTHÄUS, H.-U. LASS und G. NAUSCH, 1994b: Hydrographisch-chemische Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee im Jahre 1993. - *Dt. Hydrogr. Z.*, **46** (2), 151-162.
- NEHRING, D., W. MATTHÄUS, H.-U. LASS, G. NAUSCH and K. NAGEL, 1995 a: Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1994. - *Meereswiss. Ber.*, **9**, 71 S.

- NEHRING, D., W. MATTHÄUS, H.-U. LASS, G. NAUSCH and K. NAGEL, 1995 b: The Baltic Sea 1994 - Consequences of the hot summer and inflow events. - *Dt. Hydrogr. Z.*, **47** (2), 131-144.
- NEHRING, D., W. MATTHÄUS, H.-U. LASS, G. NAUSCH and K. NAGEL, 1995 c: The Baltic Sea in 1995 - Beginning of a new stagnation period in its central deep waters and decreasing nutrient load in its surface layer. - *Dt. Hydrogr. Z.*, **47** (4), 319-327.
- NEUMANN, T., C. CHRISTIANSEN, S. CLASEN, K.-C. EMEIS and H. KUNZENDORF, 1997: Geochemical records of salt-water inflows into the deep basins of the Baltic Sea. - *Continental Shelf Res.*, **17** (1), 95-115.
- ORESHKIN, V. N., YU. I. BELYAEV, YU. G. TATSIY and G. L. VNUKOVSKAYA, 1980: A direct simultaneous determination of cadmium, lead and silver in sea, river and eolian suspended matter by the nonflame atomic absorption analysis. - *Okeanologiya*, **20**, 736-742 (in Russian).
- PERTILÄ, M. and L. BRÜGMANN, 1992: Review of contaminants in Baltic sediments. ICES Coop. Res. Rep., **180**, 135 p.
- POHL, C., 1992: Correlations between trace metal concentrations (Cd, Cu, Pb, Zn) in seawater and zooplankton organisms (Copepoda) of the Arctic and Atlantic Ocean. - *Ber. Polarforsch.*, **101**, 198 p.
- RHEINHEIMER, G. (Hrsg.), 1996: *Meereskunde der Ostsee*, Berlin, Heidelberg: Springer, 338 p.
- RÖSLER, H. J., 1979: *Lehrbuch der Mineralogie*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- RUDOLPH, H., 1968: Sedimentpetrographische Untersuchungen von rezenten Sedimenten der westlichen Ostsee (Mecklenburger und Lübecker Bucht). - *Ber. dt. Ges. Geol. Wiss.*, **13** (6), 637-681.
- SALOMONS, W. and U. FÖRSTNER, 1984: *Metals in the hydrocycle*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio: Springer, 349 p.
- SCHINDLER, P. W., B. FÜRST, R. DICK and P. U. WOLF, 1976: Ligand properties of surface silanol groups. - *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 469.
- SCHNEIDER, B. and C. POHL, 1996: Time series for dissolved cadmium at a coastal station in the Western Baltic Sea. - *J. Mar. Systems*, **9**, 159-170.
- SCHOER, J., Y. T. HONG and U. FÖRSTNER, 1983: Variations of chemical forms of iron, manganese and zinc in suspended sediments from the Elbe and Weser rivers during estuarine mixing. - *Environ. Tech. Lett.*, **4** (6), 277-282.
- SCHULTZ TOKOS, J. J., K. KREMLING, P. STREU, L. BRÜGMANN and U. HENNINGS, 1993: Spatial and temporal variability of selected trace metals in Kiel Bight and Mecklenburg Bight, Data report from 1990/92. - *Berichte IfM Kiel*, 238.

- SCHÜSSLER, U., 1993: Marine Spurenelement-Geochemie: Zur Bedeutung von Partikeln in oberflächennahen Gewässern des Atlantiks sowie von Nord- und Ostsee. - Berichte IfM Kiel, 236.
- SEISUMA, Z. and M. LEGZDINA, 1991: The level of heavy metals in the ecosystem of the Baltic Sea. - Acta Ichthyol. Pisc., **21**, 311-325.
- SIGG, L. and W. STUMM, 1991: Aquatische Chemie. Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und in die Chemie natürlicher Gewässer. Stuttgart: Verlag B. G. Teubner, 2. Aufl. - Zürich: Verlag der Fachvereine an den schweizerischen Hochschulen und Techniken, 388 p.
- SIGG, L., 1994: Regulation of trace elements in lakes. In: J. Buffle and R. R. de Vitre (eds.): Chemical and biological regulation of aquatic processes. Chelsea: Lewis Publishers.
- SIVKOV, V. V., P. SKYUM and C. CHRISTIANSEN, 1995a: Geology of the Bornholm Basin. III.3 The distribution of the suspended matter in relation to the hydrographical conditions. - Aarhus Geosci., **5**, 111-117.
- SIVKOV, V. V., V. L. STRYUK and YU. I. ZHUROV, 1995b: The distribution of suspended matter in the Gotland deep. In: A. Omstedt (ed.): First study conference on BALTEX. Conf. Proc., **3**, Visby.
- SMITH, R. W. and E. A. JENNE, 1991: Recalculation, evaluation, and prediction of surface complexation constants for metal adsorption on iron and manganese oxides. - Environ. Sci. Technol., **25**, 525-531.
- STRYUK, V. L., P. SKYUM and C. CHRISTIANSEN, 1995: Geology of the Bornholm Basin. III.2 Sources, supply and distribution of suspended matter. - Aarhus Geosci., **5**, 105-110.
- STUMM, W., H. HOHL and F. DALANG, 1976: Interaction of metal ions with hydrous oxide surfaces. - Croat. Chem. Acta, **48**, 491.
- STUMM, W., R. KUMMERT and L. SIGG, 1980: A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide surfaces. - Croat. Chem. Acta, **53**, 291-312.
- STUMM, W. and J. J. MORGAN, 1996: Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. New York: Wiley Interscience, 3rd. ed., John Wiley and Sons, Inc., 1022 p.
- SUNDA, W. G. and J. A. M. LEWIS, 1978: Effect of complexation by natural ligands on the toxicity of copper to a unicellular alga, *Monochrysis lutheri*. - Limnol. Ocean., **23**, 870-876.
- SZEFER, P., 1990: Mass-balance of metals and identification of their sources in both river and fallout fluxes near Gdansk Bay, Baltic Sea. - Sci. Tot. Environ., **95**, 131-139.
- TAYLOR, S. R., 1964: Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. - Geochim. Cosmochim. Acta, **28**, 1273-1285.

- TESSIER, A., D. FORTIN, N. BELZILE, R. R. DEVITRE and G. G. LEPPARD, 1996: Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60** (3), 387-404.
- TURNER, A., G. E. MILLWARD and A. W. MORRIS, 1991: Particulate metals in five major North Sea estuaries. - *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **32**, 325-346.
- TURNER, A., 1996: Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. - *Mar. Chem.*, **54**, 27-39.
- TURNER, D. R., M. WHITFIELD and A. G. DICKSON, 1981: The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 855-881.
- WEIGEL, H. P., 1976: Atomabsorptionsmessungen von Blei, Cadmium, Kupfer, Eisen und Zink im Seston der Ostsee. - *Helgol. Wiss. Meeresunters.*, **28**, 206-216.
- WEIGEL, H. P., 1977: On the distribution of particulate metals, chlorophyll and seston in the Baltic Sea. - *Mar. Biol.*, **44**, 217-222.
- WESTALL, J. C. and H. HOHL, 1980: A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. - *Adv. Coll. Interface Sci.*, **12**, 265-294.
- WESTALL, J. C., 1995: Modeling of the association of metal ions with heterogeneous environmental sorbents. - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **353**, 937-950.
- WHITFIELD, M., 1979: The mean ocean residence time (MORT) concept - A rationalisation. - *Mar. Chem.*, **8**, 101-123.
- WIRTH, H. and R. SEIFERT, 1988: Mineralogy, Geochemistry and SEM-Observations of suspended particulate matter from the North Sea, spring 1984. - *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, **65**, 163-181.
- YAO, W. and F. J. MILLERO, 1996: Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. - *Mar. Chem.*, **52**, 1-16.
- YEATES, D. E., S. LEVINE and T. W. HEALY, 1974: Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **70**, 1807-1818.
- YEATS, P. A. and L. BRÜGMANN, 1990: Suspended particulate matter: Collection methods for gravimetric and trace metal analysis. In: *ICES: Techniques in marine environmental sciences*, **7**.
- YURKOVSKY, A. and A. YA. PINKULE, 1980: On the formation, metamorphization and distribution of allochthonous matter flocculi in the Baltic Sea. - *Okeanologiya*, **20**, 1045-1053 (in Russian).

Anhang I

Stationskoordinaten

	Station	nördliche Breite	östliche Länge
Mai 1992	A1	65,2345	23,2918
	A2	65,1407	23,3385
	A3	64,1830	22,2140
	C1	62,3530	19,5865
	C2	62,3583	20,1549
	C3	61,5400	19,0611
	C4	61,0500	19,3500
	D1	60,1085	19,0895
	F2	60,0000	26,0500
	F3	59,5059	24,5030
	H1	59,2907	22,5387
	H2	59,0192	21,0477
	H3	58,3580	18,1410
	I1	57,0700	17,3974
	J1	57,1920	20,0295
	K1	55,3330	18,2395
	K2	55,1510	15,5910
	K4	55,0061	14,0489
	K7	55,0000	13,1896
K8	54,4357	12,4714	
M2	54,1890	11,3300	
N3	54,3593	10,2698	
August 1994 und Oktober 1995	G1	56,5000	19,1100
	G2	56,4600	19,4500
	G3	56,4000	20,3700
	G4	57,1700	19,2700
	G5	57,1920	20,0295
	G6	57,4500	19,4500
	G7	58,0000	19,5400
	G8	57,5540	20,3140

Anhang II

Temperatur, Salzgehalt, Sauerstoff, Nährstoffe, SPM, POC in Proben der gesamten Ostsee vom Mai 1992

Station	Tiefe m	Temp °C	Salz ‰	O ₂ ml dm ⁻³	PO ₄ µmol dm ⁻³	NO ₃ µmol dm ⁻³	SPM mg dm ⁻³	POC mg dm ⁻³
K4	10	6,82	8,022	8,59	0,5	0,23	0,501	0,189
	20	6,8	8,027	8,45	1,19	0,37	0,469	0,192
	43	4,48	12,836	4,82	2,12	35,15	0,479	0,181
K2	10	6,1	7,426	10,31	1,09	0,09	0,466	0,191
	40	4,3	7,617	8,54	1,53	0,21	0,346	0,155
	88	5,9	16,206	2,59	1,9	0,44	3,716	0,297
K1	10	5,25	7,372	10,74	1,09	0,09	0,627	0,299
	60	4,2	7,365	8,99	1,53	0,15	0,376	0,121
	82	4,7	8,682	8,46	1,66	0,4	0,309	0,051
J1	0,2	4,85	7,245	9,45	1,35	0,01	0,801	0,364
	10	4,85	7,282	9,37	1,05	0,05	0,685	0,316
	60	3,95	7,348	9,18	0,72	0,09	0,317	0,126
	100	5,2	9,231	2,29	3,35	0,21	0,157	0,021
	200	5	11,060	-3,08	10,16	0,34	0,357	0,087
	225	4,95	11,111	-3,12	11,19	0,54	0,269	0,117
H2	10	5	6,709	9,58	0,91	0,19	1,908	0,772
	50	3,52	7,094	8,57	1,83	1,97	0,414	0,095
	100	5,08	8,607	2,26	4,93	5,88	0,191	0,028
	160	5,12	9,139	1,42	7,28	6,29	0,362	0,028
D1	0,2	3,85	5,661	9,67	1,23	0,38	0,739	0,225
	10	3,75	5,664	9,54	0,93	0,12	0,745	0,253
	50	2,72	6,327	8,77	2,07	3,22	0,757	0,096
	100	2,85	6,580	8,65	2,34	3,6	0,637	0,064
	200	2,9	6,646	8,58	2,47	5,36	0,973	0,061
C4	0,2	3,9	5,774		1,31	0,23	2,079	0,538
	10	3,9	5,768		1,32	0,89	2,011	0,522
	70	2,3	5,835		2,04	2,67	4,075	0,176
	121	4,45	6,345		3,57	3,63	26,448	0,889
C2	0,2	3,3	5,737		1,52	0,4	1,719	0,591
	10	2,7	5,751		1,37	0,75	2,026	0,405
	40	2,45	5,811		1,32	1,21	1,584	0,207
	80	2,18	5,871		2,19	3,3	4,413	0,241
A3	0,2	1,1	3,492		1,35	5,06	0,459	0,124
	10	1,1	3,472		1,57	5,57	0,485	0,108
	50	0,65	3,551		1,37	5,77	0,471	0,071
	95	1,3	3,812		1,72	6,89	1,149	0,087
A1	0,2	0,7	3,568		1,59	5,57	0,573	0,085
	10	0,7	3,488		1,64	7,1	0,517	0,067
	50	0,75	3,480		1,41	7,21	0,641	0,072
A2	0,2	1,18	3,474		1,41	5,53		
	9	1,18	3,431		1,64	6,46	5,465	0,247
C1	0,2	3,45	5,667		1,62	0,01		
	10	3,4	5,885		0,82	0,06	2,667	0,459
	50	2,17	5,905		1,33	0,07	0,909	0,084
	100	2,7	5,937		1,4	0,19	1,598	0,108
	200	3,35	6,092		2,08	0,55	2,744	0,155
C3	0,2	3,85	5,924		0,91	0,09	0,875	0,159
	10	3,48	5,934		0,67	0,17	2,035	0,445
C4	0,2	3,65	5,761		0,72	0,03	1,699	0,473
	10	3,65	5,772		0,49	0,07	1,651	0,439
	70	2,32	5,869		0,75	0,17	0,682	0,063
	120	4	6,325		2,14	0,88	13,681	0,487
F3	10	4,73	4,914	9,37	0,47	0	1,248	0,387
	50	2,8	6,605	8,65	0,54	0	0,543	0,109
	69	3,1	6,868	7,94	0,72	0,01	0,979	0,091
F2	10	4,23	4,754		0,61	0,02	1,592	0,527
	50	2,8	6,474		0,71	4,93	1,361	0,101
	62	3,05	6,802		0,74	5,43	2,891	0,226

Temperatur, Salzgehalt, Sauerstoff, Nährstoffe, SPM, POC in Proben der gesamten Ostsee vom Mai 1992 (Fortsetzung)

Station	Tiefe m	Temp °C	Salz ‰	O ₂ ml dm ⁻³	PO ₄ μmol dm ⁻³	NO ₃ μmol dm ⁻³	SPM mg dm ⁻³	POC mg dm ⁻³
H1	0,2	6,4	5,688	9,23	0,45	0,11	1,254	0,478
	20	5,9	6,105	9,05	0,55	0,4	0,821	0,312
	50	3,7	7,010	8,65	0,71	1,44	0,336	0,064
	75	3,8	6,806	7,60	0,84	5,39	0,638	0,079
H3	0,2	7	6,709	9,72	0,46	0,1	0,663	0,279
	10	7	6,746	10,14	0,58	0,11	0,791	0,294
	50	3,85	7,181	8,52	0,8	0,6	0,395	0,134
	100	4,7	8,256	3,15	1,61	1,36	0,218	0,037
	200	4,9	8,873	1,41	1,67	1,58	0,385	0,034
	434	4,9	8,950	1,09	1,81	4,68	0,415	0,045
H	0,2	8,7	7,209	9,52	0,47	0,15	0,592	0,246
	50	4,2	7,253	8,58	0,49	0,53	0,249	0,097
	104	4,45	8,162	2,30	0,74	5,21	2,059	0,223
K2	0,2	8,5	7,343	9,02	0,44	0,32	0,333	0,157
	86	6,1	15,926	2,57	0,59	6,83	6,094	0,384
K7	10	8,4	8,001	8,50	0,53	0,23	1,513	0,104
K8	10	8,3	8,119	8,70	0,54	0,13	0,318	0,106
M2	10	9,4	9,515	7,80	0,56	0,12		
N3	10	10,6	15,447		0,54	0,26	0,905	0,251

Temperatur, Salzgehalt, Sauerstoff, Nährstoffe, SPM, POC in Proben aus dem Gotlandbecken vom August 1994

Station	Tiefe m	Temp °C	Salz ‰	O ₂ ml dm ⁻³	PO ₄ μmol dm ⁻³	NO ₂ μmol dm ⁻³	NO ₃ μmol dm ⁻³	NH ₄ μmol dm ⁻³	SPM mg dm ⁻³	POC mg dm ⁻³
G1	10	21,7	7,0		0,13	0,02	0,14	0,69	0,345	0,314
	50	3,4	7,1						0,037	0,028
	100	4,8	9,9		2,67	0,06	9,52	1,92	0,102	0,035
	158	4,6	11,5		1,89	0,02	5,64	0,35	0,105	0,049
G2	10	21,7	7,0		0,08	0,02	0,13	0,47	0,159	0,264
	50	3,2	7,1		0,29	0,37	0,26	1,56	0,082	0,047
	100	4,9	10,0		2,26	0,09	8,50	0,56	0,102	0,056
	146	4,4	11,7		1,80	0,08	10,84	1,23	0,036	0,033
G3	0,2	18,8	6,5		0,13	0,04	0,28	0,69	0,198	0,342
	8	18,7	6,6		0,13	0,04	0,28	0,69	0,182	0,302
	20	9,9	7,0		0,15	0,03	0,42	0,70	0,090	0,112
	54	3,0	7,3		0,63	0,24	1,47	1,85	0,085	0,044
G4	10	20,7	6,8		0,21	0,03	0,20	0,86	0,083	0,196
	50	2,8	7,1		0,36	0,39	0,34	1,47	0,075	0,050
	115	5,2	10,7		3,64	0,02	4,52	4,52	0,188	0,047
	144	4,6	11,5						0,083	0,066
G5	0,2	23,4	6,9	6,0	0,13	0,02	0,10	0,52	6,506	0,757
	10	21,4	6,9	6,0	0,10	0,02	0,15	0,45	0,257	0,295
	60	2,8	7,2	7,8	0,43	0,54	0,73	2,40	0,080	0,040
	120	5,2	10,6	0,02	3,59	0,09	0,36	2,23	0,171	0,059
	140	4,7	11,2	1,6	2,34	0,03	9,69	0,54	0,115	0,057
	190	4,1	11,9	2,8	1,64	0,02	10,02	0,43	0,068	0,042
	234	4,1	12,1	1,2	2,19	0,11	14,08	1,22	0,074	0,042
G6	8	19,9	6,3						0,224	0,218
	50	2,7	7,1						0,020	0,063
	100	5,1	10,5						0,017	0,101
	125	5,0	11,0						0,213	0,066
G7	10	19,9	6,3						0,329	0,202
	50	3,0	7,0						0,049	0,064
	100	5,0	9,7						0,129	0,024
	150	5,1	10,9						0,203	0,049
	190	4,7	11,1						0,157	0,085

Temperatur, Salzgehalt, Sauerstoff, Nährstoffe, SPM, POC in Proben aus dem Gotlandbecken vom Oktober 1995

Station	Tiefe m	Temp °C	Salz ‰	O2 ml dm ⁻³	PO4 µmol dm ⁻³	NO2 µmol dm ⁻³	NO3 µmol dm ⁻³	NH4 µmol dm ⁻³	SPM mg dm ⁻³	POC mg dm ⁻³
G1	10	12,3	6,94	7,32	0,03	0,01	0,06	0,19	0,437	0,24
	50	4,2	7,36	7,33	0,48	0,07	1,77	1,06	0,101	
	100	4,6	10,02	1,87	2,33	0,01	11,47	0,35	0,018	0,05
	160	4,6	11,87	0,45	2,29	0,02	10,35	0,22	1,024	0,10
G2	10	11,8	6,95	7,25	0,00	0,00	0,05	0,13	0,489	0,26
	50	4,4	7,33	7,44	0,48	0,04	1,57	1,1	0,074	0,05
	100	4,8	10,70	1,52	2,51	0,01	10,84	0,09	0,103	0,06
	150	4,7	11,64	0,94	2,38	0,03	9,85	0,11	0,718	0,10
G5a	10	11,7	7,02	7,37	0,08	0,02	0,09	0,15	0,419	0,25
	60	4,6	7,50	7,00	0,81	0,02	5,55	0,13	0,226	0,07
	120	4,8	10,99	0,99	2,67	0,02	10,97	0,08	0,537	0,08
	150	4,7	11,60	0,87	2,33	0,01	10,73	0,11	0,209	0,04
	200	4,5	12,01	0,83	1,94	0,02	11,28	0,10	0,135	0,07
	210	4,6	12,13	0,46	2,07	0,03	11,58	0,10	0,241	0,06
	225	4,7	12,22	0,15	2,20	0,02	11,69	0,11	0,262	0,07
	240	4,7	12,22	0,15	3,06	1,72	2,34	3,44	0,262	0,10
G5b	10	11,7	7,03	7,42	0,04	0,01	0,06	0,12	0,344	0,25
	40	5,1	7,35	6,71	0,53	0,08	3,42	0,15	0,237	0,09
	60	4,4	7,49	6,28	0,70	0,02	5,27	0,10	0,157	0,07
	120	4,8	10,88	1,67	2,54	0,01	10,98	0,07	0,085	0,07
	150	4,7	11,58	0,97	2,25	0,01	10,75	0,09	0,100	0,06
	200	4,5	11,98	0,71	1,94	0,02	10,16	0,13	0,116	0,06
	220	4,5	12,13	0,42	2,09	0,03	11,70	0,24	0,161	0,07
	240	4,6	12,20	0,17	2,38	0,43	10,78	1,72	0,453	0,07
G8	10	11,7	6,94	7,23	0,07	0,02	0,06	0,22	0,339	0,21
	45	4,9	7,27	7,25	0,43	0,14	0,73	0,63	0,111	0,05
	80	4,0	7,72	6,25	1,00	0,02	7,23	0,10	0,087	0,04
	94	4,0	8,35	4,86	1,50	0,03	9,63	0,10	0,132	0,07

Anhang III

Konzentrationen gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle (Al, Fe, Mn, Zn, Cu) in Proben aus der gesamten Ostsee vom Mai 1992

Station	Tiefe m	Al sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Fe sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Fe dis $\mu\text{g dm}^{-3}$	Mn sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Mn dis $\mu\text{g dm}^{-3}$	Zn sus ng dm^{-3}	Zn dis ng dm^{-3}	Cu sus ng dm^{-3}	Cu dis ng dm^{-3}
K4	10	78,07	5,96	3,18	0,11	1,02	130	14532	159,9	2108
	20	13,42	1,49	1,28	0,04	0,89	83	1452	16,9	826
	43	21,46	13,43	2,66	4,25	0,86	128	3067	32,7	768
K2	10	2,30	2,82	1,65	0,13	1,33	746	5539	67,1	933
	40	19,04	1,20	1,55	0,10	0,86	38	1347	17,0	775
	88	73,47	138,93	6,04	32,25	254,34	534	2590	127,6	514
K1	10	4,75	4,46	1,46	0,43	2,02	275	1478	17,3	762
	60	1,88	1,65	3,89	0,31	1,13	43	1138	9,8	781
	82	6,84	3,13	4,84	0,86	1,50	221	3401	12,0	857
J1	0,01	21,07	3,16	2,55	0,28	0,81	179	3021	40,2	1137
	0,2	1,52	1,50	1,48	0,04	0,83	73	857	11,8	686
	10	1,43	0,96	1,70	0,05	0,93	80	988	11,4	775
	60	1,59	0,97	1,53	0,06	0,66	49	1347	9,9	991
	100	140,38	1,89	2,37	1,91	0,39	31	1988	10,2	610
	200	8,98	3,27	96,47	0,03	460,16	278	798	46,5	57
	225	4,41	4,52	106,81	0,02	494,30	887	1020	73,0	102
H2	10	6,85	3,68	1,74	0,42	0,75	296	1478	122,7	908
	50	5,44	2,61	0,76	0,46	0,74	64	1112	23,6	781
	100	9,25	2,56	3,12	7,78	1,71	52	1243	38,0	514
D1	0,2	15,24	10,05	1,94	0,36	0,73	134	1230	25,3	1016
	10	20,69	20,51	1,63	1,27	0,50	166	1498	41,0	991
	50	40,80	21,97	1,71	1,01	0,83	101	1301	25,3	876
	100	24,81	14,77	1,39	0,64	0,57	119	1210	19,9	895
	200	13,37	8,94	4,73	0,50	0,55	98	1458	24,4	1480
C4	0,01	77,98	58,78	3,36	1,22	0,38	841	4218	534,8	2330
	0,2	45,19	28,86	1,87	0,54	0,13	268	1439	34,6	933
	10	46,91	31,24	2,28	0,60	0,30	343	1857	55,0	978
	70	57,86	19,93	1,69	0,32	0,34	101	1838	23,5	997
	121	464,81	473,85	1,30	11,60	0,82	1321	1530	305,4	1041
C2	0,01	111,91	106,07	2,03	2,16	0,40	1287	3440	259,3	3207
	0,2	60,23	44,90	2,18	1,01	0,40	412	1949	50,1	1226
	10	65,84	48,25	1,98	1,09	0,39	453	1628	53,3	984
	40	47,74	26,95	1,48	0,73	0,44	222	1700	96,5	1118
	80	174,84	148,97	4,89	2,85	0,42	558	1589	107,0	883
A3	0,2	5,78	6,12	6,32	0,25	1,21	44	1210	11,0	724
	10	16,62	10,88	2,91	0,60	0,97	100	1517	28,7	883
	50	11,16	8,78	2,60	0,60	1,01	80	1472	22,2	991
	95	35,55	18,45	1,46	2,04	0,85	101	1393	149,7	1048
A1	0,01	280,09	31,11	5,97	2,12	1,18	410	4382	199,3	4775
	0,2	1826,24	13,55	3,95	0,78	1,08	92	1360	25,6	978
	10	111,28	11,82	3,53	0,68	1,35	64	1517	21,9	800
	50	178,21	13,71	3,59	0,77	1,32	77	1550	22,2	851
A2	0,2	13,83	11,73	4,15	0,66		83	1223	20,8	1181
	9	16,19	14,60	7,61	0,73		205	1642	264,6	1105
C1	0,2	42,00	12,24	2,84	0,46	0,53	487	719	31,9	959
	10	1093,09	16,30	1,82	0,61	0,44	377	2217	12,2	953
	50	1025,57	14,54	1,73	1,09	0,61	91	1831	24,7	775
	100	56,64	37,91	2,47	0,85	0,80	134	1517	39,4	965
	200	114,17	84,44	4,58	2,44	2,96	250	1360	62,4	1048
C3	0,01	21,94	13,09	1,98	0,39		166	5893	166,0	10293
	0,2	19,68	10,48	1,83	0,26		85	1040	17,3	876
	10	79,13	26,08	1,49	0,77		330	1243	35,6	819
C4	0,01	52,47	18,11	1,82	1,20	0,31	751	3643	293,9	6102
	0,2	38,63	19,29	4,13	0,58	0,18	286	739	26,7	902
	10	24,57	14,18		0,47		322		44,2	
	70	17,79	8,29		0,25		72		18,3	
	120	530,80	95,38	23,62	49,74	1,14	3112	1197	730,4	1003

Konzentrationen gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle (Al, Fe, Mn, Zn, Cu) in Proben aus der gesamten Ostsee vom Mai 1992 (Fortsetzung)

Station	Tiefe m	Al sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Fe sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Fe dis $\mu\text{g dm}^{-3}$	Mn sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Mn dis $\mu\text{g dm}^{-3}$	Zn sus ng dm^{-3}	Zn dis ng dm^{-3}	Cu sus ng dm^{-3}	Cu dis ng dm^{-3}
F3	10	44,06	34,90	2,73	2,15		406	929	50,5	1175
	50	8,05	9,19	1,48	0,37		49	1131	11,5	781
	69	14,20	8,48	3,71	0,77		44	883	12,3	705
F2	10	52,27	4,94	7,56	0,54	1,64	90	739	12,2	1105
	50	41,90	10,93	21,20	1,45		64	1177	16,5	1010
	62	40,78	11,79	33,29	1,35		58	1118	18,3	908
H1	0,01	21,43	7,88	3,96	0,45	1,05	309	7521	500,3	22581
	0,2	9,29	4,42	0,95	0,79	0,31	230	3558	12,6	1111
	20	16,25	5,55	0,70	0,65	0,40	223	719	29,9	845
	50	75,98	4,33	0,59	0,34	0,59	52	1877	13,1	711
	75	14,98	5,62	0,58	0,78	0,48	309	2099	54,5	781
H3	0,01	82,70	61,89	1,33	2,39	1,46	1052	2518	799,8	6991
	0,2	50,80	1,82	0,56	1,63	1,29	74	477	10,8	699
	10	3,53	2,36	0,55	0,12	0,66	98	732	26,0	1010
	50	7,29	1,01	0,57	0,03	0,89	51	693	13,0	1181
	100	9,89	1,36	0,77	2,10	0,71	29	922	10,1	679
	200	140,88	1,53	0,58	61,15	0,44	85	3407	12,4	660
	434	25,21	5,83	0,56	63,64	0,59	100	759	23,7	381
H1	0,01	58,83	36,04	0,57	1,66	1,02	602	2400	412,6	6039
	0,2	23,15	1,09	0,37	0,26	0,84	50	589	13,5	845
	50	1,00	46,56	0,69	0,92	1,02	83	837	26,1	730
	104	16,12	11,05	1,19	6,72	12,98	88	1668	37,1	648
K2	0,01	20,31	21,13	0,59	1,47		508	1733	957,8	6261
	0,2	9,12	3,34	0,65	0,34		68	497	16,0	889
	86	129,55	85,37	7,40	61,88		443	1269	116,8	552
K7	10			2,84	0,28			281		768
K8	10			1,95	0,47			471		756
M2	10			1,89	1,35			497		737
N3	10			3,79	1,01			477		705

Konzentrationen gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle (Ni, Cd, Pb, Co) in Proben aus der gesamten Ostsee vom Mai 1992

Station	Tiefe m	Ni sus ng dm ⁻³	Ni dis ng dm ⁻³	Cd sus ng dm ⁻³	Cd dis ng dm ⁻³	Pb sus ng dm ⁻³	Pb dis ng dm ⁻³	Co sus ng dm ⁻³	Co dis ng dm ⁻³
K4	10	380,4	3334	0,69	40,0	8,23	92,4	6,07	23,3
	20	15,0	769	1,01	19,8	5,51	34,0	4,18	10,4
	43	71,0	792	1,05	60,0	27,27	32,1	13,22	29,6
K2	10	198,9	1209	1,18	35,0	8,80	50,1	3,73	10,2
	40	146,1	787	0,44	23,9	28,13	40,6	0,56	7,7
	88	124,2	1098	2,21	19,2	227,22	36,1	63,88	194,6
K1	10	24,5	798	10,09	20,3	7,33	18,4	3,12	13,1
	60	15,1	798	11,44	26,1	5,71	26,5	2,78	12,6
	82	14,6	810	0,65	23,0	7,18	42,5	1,79	12,9
J1	0,01	26,0	798	44,19	23,6	15,07	51,2	3,14	11,1
	0,2	16,7	816	1,41	20,6	4,21	29,0	2,76	6,9
	10	14,5	751	1,27	20,3	20,15	35,6	0,82	7,5
	60	15,5	1021	1,31	25,3	3,25	31,7	2,12	7,2
	100	15,0	845	0,43	20,3	4,01	35,8	1,48	5,3
	200	29,4	663	1,85	0,2	8,61	18,6	4,75	69,0
	225	29,7	669	2,26	1,2	17,49	33,8	4,99	51,4
	H2	10	16,1	886	0,52	19,8	2,89	35,4	2,52
50		14,8	763	0,61	16,4	2,00	20,9	2,58	3,6
100		21,0	740	0,79	13,8	11,89	36,9	3,38	9,2
D1	0,2	22,0	828	2,38	26,8	15,07	25,1	3,56	4,4
	10	37,1	863	2,93	26,8	21,28	20,7	8,61	6,6
	50	28,7	839	3,92	23,9	25,83	18,9	9,29	4,2
	100	20,7	839	1,95	25,1	18,06	19,3	6,67	3,6
	200	15,1	845	0,73	24,1	14,10	42,5	4,41	15,5
C4	0,01	89,9	1039	5,85	38,8	180,08	35,4	21,72	10,4
	0,2	37,9	781	3,70	25,6	23,37	18,9	10,28	11,3
	10	76,0	1021	3,96	26,2	7,98	14,5	11,84	13,1
	70	26,3	775	1,80	23,9	15,87	18,6	6,13	7,7
	121	288,6	869	6,80	24,5	289,75	12,4	113,65	8,9
C2	0,01	40,3	1192	4,31	39,1	16,23	65,5	27,57	12,7
	0,2	19,6	1033	3,37	30,8	2,62	48,3	16,94	15,7
	10	19,7	898	3,31	57,5	9,37	51,2	17,63	10,6
	40	32,7	839	1,95	29,1	7,67	24,9	11,74	15,3
	80	87,4	816	2,21	28,5	124,95	10,2	45,59	12,9
A3	0,2	10,6	704	0,74	22,3	9,72	18,4	3,22	9,6
	10	48,5	881	1,28	19,1	20,53	16,4	6,20	7,0
	50	15,0	769	1,13	19,0	17,08	24,9	5,50	7,2
	95	24,3	710	2,33	19,1	400,07	31,7	14,85	3,0
	A1	0,01	31,2	1127	17,16	31,1	107,80	20,5	15,63
0,2		17,3	781	0,87	18,8	16,65	31,3	7,21	5,6
10		13,7	745	0,92	20,7	12,84	21,3	5,15	2,6
50		16,0	763	0,93	17,8	14,40	22,4	6,91	4,3
A2	0,2	13,8	728	1,09	19,8	17,09	31,7	5,34	5,1
	9	22,6	716	1,24	21,4	18,54	16,8	6,51	18,4
C1	0,2	29,6	810	0,57	27,2	4,17	22,6	5,40	9,5
	10	40,0	828	3,69	30,7	21,17	35,4	8,94	7,1
	50	21,4	775	0,39	27,7	12,71	16,6	6,09	3,5
	100	32,5	851	2,52	31,9	27,98	24,9	11,28	2,1
	200	66,6	881	4,02	31,1	62,07	23,0	26,69	1,2
C3	0,01	24,6	1691	1,75	40,7	27,79	41,4	5,04	5,4
	0,2	18,9	875	1,39	29,1	9,49	18,9	3,53	3,6
	10	34,1	863	2,81	27,8	23,62	49,3	11,96	3,1
C4	0,01	38,3	1239	3,92	37,0	27,84	30,5	6,02	3,7
	0,2	29,9	769	2,96	30,3	8,27	23,2	7,42	16,9
	10	30,8		0,37		16,08		6,76	
	70	22,2		1,47		9,57		4,71	
	120	775,5	875	16,08	35,0	730,39	37,1	331,82	11,8
F3	10	22,5	904	3,35	19,0	35,33	14,5	19,13	8,5
	50	15,7	792	24,86	24,8	6,82	6,2	5,46	5,8
	69	13,2	804	0,44	21,2	8,68	21,3	4,83	10,2

Konzentrationen gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle (Ni, Cd, Pb, Co) in Proben aus der gesamten Ostsee vom Mai 1992 (Fortsetzung)

Station	Tiefe m	Ni sus ng dm ⁻³	Ni dis ng dm ⁻³	Cd sus ng dm ⁻³	Cd dis ng dm ⁻³	Pb sus ng dm ⁻³	Pb dis ng dm ⁻³	Co sus ng dm ⁻³	Co dis ng dm ⁻³
F2	10	19,4	951	0,54	24,3	6,94	14,7	4,06	22,2
	50	15,8	869	0,65	32,1	13,40	35,4	7,15	15,2
	62	21,5	828	0,78	42,2	13,84	52,6	7,01	27,8
H1	0,01	34,7	3516	0,94	45,7	109,97	299,6	5,66	10,9
	0,2	11,3	892	0,56	20,1	5,33	6,2	3,50	8,4
	20	29,5	916	2,66	18,8	3,81	8,3	3,73	6,2
	50	16,7	816	0,75	24,3	2,53	101,9	1,67	1,8
	75	38,2	857	2,31	26,6	5,81	16,8	1,14	5,6
H3	0,01	57,0	1444	3,85	35,4	65,61	49,9	16,55	7,3
	0,2	18,7	763	0,22	25,9	0,81	12,4	0,39	3,3
	10	10,5	769	0,90	22,3	11,96	10,8	5,12	16,4
	50	11,3	728	0,51	20,0	4,68	51,2	4,77	8,2
	100	14,3	740	2,18	17,4	4,34	26,5	0,16	4,9
	200	28,5	722	1,47	27,9	2,71	254,9	4,24	4,6
	434	35,4	681	1,39	3,9	5,19	16,8	2,38	3,1
H1	0,01	66,1	1233	1,24	26,9	108,23	39,2	14,69	3,7
	0,2	11,1	722	0,64	15,8	5,37	12,2	1,13	3,7
	50	40,4	716	5,50	18,0	27,38	12,2	14,12	3,3
	104	25,8	810	3,82	29,2	21,89	51,4	8,56	4,9
K2	0,01	58,3	1174	4,42	26,8	97,99	35,8	10,85	6,3
	0,2	17,5	763	0,90	17,5	8,27	76,7	4,98	18,0
	86	106,3	1033	3,74	15,5	147,53	36,3	74,18	183,4
K7	10		751	0,58	16,7		33,6	2,94	13,8
K8	10		751	0,86	17,6		20,7	1,24	8,3
M2	10		734	1,25	19,0		10,4	3,56	9,7
N3	10		587	2,55	22,7		26,9	2,31	13,7

Konzentrationen gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle (Al, Fe, Mn, Zn, Cu) in Proben aus dem Gotlandbecken vom August 1994

Station	Tiefe m	Al sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Fe sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Fe dis $\mu\text{g dm}^{-3}$	Mn sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Mn dis $\mu\text{g dm}^{-3}$	Zn sus ng dm^{-3}	Zn dis ng dm^{-3}	Cu sus ng dm^{-3}	Cu dis ng dm^{-3}
G1	10	98,25	1,37	1,56	0,65	1,15	37,2	196	26,4	408
	50	1,03	0,62	1,29	0,17	0,00	33,5	1005	13,9	694
	100	2,17	4,17	2,99	4,75	3,97	98,7	1484	13,9	506
	158	0,78	1,73	3,92	14,24	0,25	48,5	715	12,7	386
G2	10	5,01	1,01	3,91	0,31	1,56	24,6	744	16,4	661
	50	2,75	2,10	2,72	1,25	4,55	48,4	1209	17,2	773
	100	2,16	4,05	3,02	2,46	11,01	23,3	1126	8,3	468
	146	2,65	2,55	3,04	13,07	5,57	134,1	1169	13,8	486
G3	0,2	4,21	2,73	5,01	1,85	6,29	89,3	324	11,4	764
	8	2,37	2,29	2,89	1,89	5,46	67,1	652	16,1	697
	20	2,10	1,60	3,04	1,38	0,71	142,2	406	12,2	673
	54	4,07	3,22	4,83	0,74	5,69	24,0	732	13,7	637
G4	10	3,89	0,64	1,66	0,42	1,68	2,5	308	7,6	666
	50	2,45	0,64	1,20	0,22	1,25	12,3	604	9,1	665
	115	4,72	3,83	17,51	0,54	225,44	224,2	530	44,1	156
	144	3,63	4,12	0,36	42,17	1,39	145,0	676	17,4	432
G5	0,01	20,19	15,86	3,17	5,88	1,53	1127,8	1223	465,4	1051
	0,2	19,94	11,66	1,90	6,16	1,30	457,0	360	537,4	638
	10	3,11	1,16	2,18	1,04	1,67	39,1	508	20,1	1205
	60	0,61	1,10	2,20	0,41	3,25	10,2	668	11,3	587
	120	1,60	4,88	8,47	0,78	149,63	147,0	1952	54,3	244
	140	0,81	2,39	1,69	16,28	0,59	118,7	802	11,5	364
	190	28,16	1,88	2,62	6,20	3,99	135,2	1445	10,8	471
	234	4,45	3,01	1,77	4,00	11,44	20,4	936	12,0	424
G6	8	3,29	0,54	1,60	0,84	0,78	23,0	380	10,2	767
	50	1,70	0,35	3,39	0,79	1,49	12,1	991	6,1	840
	100	0,62	1,43	3,32	2,26	6,37	4,1	1190	5,5	483
	125	0,89	3,14	3,25	48,25	63,64	29,1	1857	12,4	297
G7	10	0,38	0,62	4,03	0,14	1,64	4,4	320	24,4	744
	50	0,10	0,12	2,47	0,34	0,48	2,9	561	6,9	660
	100	0,49	0,70	2,60	0,95	3,86	2,3	1151	5,4	533
	150	1,30	3,40	2,03	60,79	119,10	3,9	866	12,9	240
	190	0,73	1,78	1,69	51,71	1,95	9,2	607	15,9	326

Konzentrationen gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle (Ni, Cd, Pb, Co) in Proben aus dem Gotlandbecken vom August 1994

Station	Tiefe m	Ni sus ng dm ⁻³	Ni dis ng dm ⁻³	Cd sus ng dm ⁻³	Cd dis ng dm ⁻³	Pb sus ng dm ⁻³	Pb dis ng dm ⁻³	Co sus ng dm ⁻³	Co dis ng dm ⁻³
G1	10	17,9	672	0,945	8,1	7,9	30,5	0,31	4,8
	50	10,3	770	0,176	21,1	18,6	53,4	0,53	9,0
	100	8,4	805	0,229	19,9	27,3	64,2	5,63	3,1
	158	15,0	738	0,513	12,5	9,5	36,0	2,74	8,6
G2	10	11,7	700	0,372	9,1	4,5	25,1	0,79	6,5
	50	10,3	895	0,156	26,5	19,1	71,2	2,50	21,5
	100	4,4	797	0,024	24,4	9,3	55,1	4,54	4,9
	146	12,5	769	0,601	20,0	10,5	53,8	3,17	5,8
G3	0,2	12,0	731	0,523	12,6	6,3	38,3	1,92	14,3
	8	26,7	726	0,361	11,8	8,7	52,0	1,67	10,6
	20	16,2	763	0,239	13,9	9,1	49,0	2,47	4,8
	54	6,4	747	0,164	16,9	7,4	35,7	2,35	13,1
G4	10	9,1	691	0,257	9,5	2,8	42,5	0,44	14,0
	50	23,6	764	0,098	23,4	8,8	45,8	0,64	27,5
	115	6,7	711	3,450	7,4	6,4	5,7	3,35	53,9
	144	16,7	706	1,434	18,8	4,8	10,2	5,36	9,6
G5	0,01	184,6	823	6,498	30,7	41,4	44,0	10,67	17,2
	0,2	182,7	680	4,556	18,0	19,8	26,9	8,99	17,8
	10	33,2	642	0,720	8,5	7,3	26,2	3,90	11,8
	60	6,9	697	0,093	17,7	12,6	28,4	4,36	17,5
	120	6,0	711	3,037	7,2	7,5	16,8	0,87	33,9
	140	15,6	667	0,752	15,9	11,2	0,4	5,82	3,1
	190	14,8	661	0,751	22,0	19,5	16,6	2,74	7,5
	234	5,4	779	0,667	18,8	7,6	29,2	3,83	3,5
G6	8	12,7	728	0,494	12,6	8,0	23,7	0,73	3,8
	50	4,5	727	0,034	18,7	6,2	21,0	0,44	6,2
	100	3,4	764	0,043	18,7	3,0	9,3	2,60	13,0
	125	8,0	685	0,617	11,3	5,4	11,6	10,35	19,4
G7	10	16,1	711	0,740	11,2	13,7	14,5	0,14	16,6
	50	2,7	729	0,198	15,0	2,2	18,7	0,19	31,1
	100	2,3	788	0,131	21,7	3,8	21,2	0,41	38,4
	150	6,8	764	0,960	9,4	8,9	12,5	14,27	37,0
	190	21,3	667	1,476	11,6	7,8	3,9	6,01	35,9

Konzentrationen gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle (Al, Fe, Mn, Zn, Cu) in Proben aus dem Gotlandbecken vom Oktober 1995

Station	Tiefe m	Al sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Fe sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Fe dis $\mu\text{g dm}^{-3}$	Mn sus $\mu\text{g dm}^{-3}$	Mn dis $\mu\text{g dm}^{-3}$	Zn sus ng dm^{-3}	Zn dis ng dm^{-3}	Cu sus ng dm^{-3}	Cu dis ng dm^{-3}
G1	10	3,05	2,69	2,82	0,46	0,40	88,3	252	16,58	570
	50	9,44	1,06	2,01	0,42	0,19	13,8	503	3,72	570
	100		2,51	4,04	5,23	0,29	20,8	756	4,86	457
	160	0,92	7,42	5,27	187,32	95,41	90,2	691	16,66	398
G2	10	0,77	0,77	2,37	0,39	0,60	66,9	215	9,04	561
	50	0,44	0,45	2,11	0,40	0,46	22,6	494	4,53	563
	100	1,67	2,07	3,20	4,23	0,44	30,6	747	5,39	429
	150	56,63	32,62	6,89	72,41	32,31	181,5	604	45,87	385
G5a	10	13,53	1,32	2,82	0,50	0,18	64,8	243	9,21	565
	60	47,69	10,85	5,59	1,04	0,95	48,4	716	12,17	544
	120	3,16	3,70	3,46	7,01	0,33	34,3	663	6,02	354
	150	1,59	2,81	2,16	21,77	0,81	65,0	581	6,43	358
	200	1,33	1,19	2,85	29,21	0,51	92,9	593	10,05	401
	210	1,24	1,20	4,31	88,12	8,69	186,0	507	12,65	382
	225	0,92	2,54	1,53	154,36	37,40	145,0	842	13,75	407
	240	0,67	1,75	5,63	93,00	945,12	54,3	1014	27,48	345
G5b	10	0,83	1,01	2,46	0,50	2,69	71,2	219	9,84	559
	40	12,28	7,89	3,65	1,10	1,88	40,4	540	11,66	521
	60	10,24	10,38	6,63	1,06	2,23	42,3	656	13,17	545
	120	3,18	4,29	4,35	7,91	0,84	42,3	668	6,37	396
	150	1,37	3,11	2,55	16,64	0,93	57,8	762	7,81	397
	200	3,12	1,89	1,19	23,84	0,49	79,5	585	10,62	399
	220	0,87	1,23	1,35	64,34	0,87	148,9	482	11,53	357
	240	0,66	1,10	1,85	198,64	24,24	197,1	752	13,68	395
G8	10	0,65	0,70	2,16	0,85	6,02	62,3	213	8,79	612
	45	1,79	0,40	1,80	0,43	5,42	20,4	417	4,38	540
	80	3,63	2,70	4,05	0,70	3,72	23,6	630	5,20	558
	94	11,38	2,89	4,79	1,62	5,27	21,6	675	6,14	515

Konzentrationen gelöster und partikulär gebundener Spurenmetalle (Ni, Cd, Pb, Co) in Proben aus dem Gotlandbecken vom Oktober 1995

Station	Tiefe m	Ni sus ng dm ⁻³	Ni dis ng dm ⁻³	Cd sus ng dm ⁻³	Cd dis ng dm ⁻³	Pb sus ng dm ⁻³	Pb dis ng dm ⁻³	Co sus ng dm ⁻³	Co dis ng dm ⁻³
G1	10	12,7	683	0,84	11,8	5,84	14,39	1,35	2,88
	50	6,4	715	0,13	15,3	4,33	10,75	0,77	1,41
	100	7,8	814	0,20	15,3	6,51	25,91	4,21	1,30
	160	20,0	812	1,45	18,3	11,38	6,15	22,80	5,22
G2	10	16,2	674	1,01	11,5	4,20	8,08	0,91	13,23
	50	4,7	707	0,22	17,0	4,00	5,64	0,83	6,73
	100	6,1	741	0,27	16,8	9,83	14,58	3,30	6,15
	150	41,3	745	1,42	15,5	34,73	5,25	20,89	4,71
G5a	10	16,3	690	0,88	13,2	8,43	5,82	0,97	5,63
	60	14,1	786	0,24	21,9	16,83	7,14	3,57	3,06
	120	9,6	722	0,40	15,5	4,26	2,09	3,10	0,87
	150	16,4	663	0,70	15,5	0,95	1,24	4,57	1,59
	200	27,1	740	1,52	16,9	2,41	3,50	1,92	9,93
	210	40,1	763	2,73	17,1	1,43	7,63	2,19	4,97
	225	143,3	885	2,34	25,1	15,41	8,10	5,97	2,96
	240	17,9	931	1,23	24,5	4,53	16,28	5,32	23,13
G5b	10	11,4	703	0,93	11,0	4,19	5,68	0,79	5,51
	40	11,2	693	0,31	18,2	11,29	6,81	3,30	0,17
	60	10,1	790	0,28	20,1	19,04	1,78	3,45	16,21
	120	8,8	717	0,33	14,9	6,52	8,82	4,90	6,43
	150	13,8	759	0,56	16,6	7,39	10,58	3,68	5,02
	200	23,5	709	1,22	17,6	2,39	2,33	2,26	0,72
	220	39,9	763	2,40	15,5	4,42	7,96	2,10	2,74
	240	36,3	826	2,50	23,2	4,28	4,49	2,49	3,55
G8	10	16,1	718	1,15	12,1	2,09	5,22	0,38	5,76
	45	6,3	705	0,20	16,3	3,68	3,17	0,02	2,80
	80	4,7	790	0,23	18,5	5,67	3,73	1,93	2,80
	94	5,9	772	0,27	17,0	6,23	3,90	2,66	3,37

Anhang IV

Ergebnisse der Einzelpartikelanalysen mittels REM und EDX vom Vertikalprofil Gotlandtief, Mai 1992 (Angabe absoluter Partikelzahlen)

Mineral	10 m	60 m	100 m	200 m	225 m
Opal	17	37	37	45	93
Quarz	3	5	16	18	27
Calcit	0	0	1	0	3
Fe-reiche P.	14	25	3	38	57
Mn-reiche P.	0	0	22	0	0
Chlorit	4	4	7	21	34
Kaolinit	1	1	11	17	42
Illit	7	2	16	4	28
Ill/Mo/WL	4	4	23	35	82
Smectit	3	2	6	14	19
org. P.	32	79	154	10	128
Kalifeldspat	1	1	4	23	17
Ti-reiche P.	2	1	4	3	4
S-reiche P.	0	1	0	0	12
Si/Fe/Al-reiche P.	0	2	24	15	24
P-reiche P.	1	0	0	0	1
keine Zuordnung	3	9	26	20	70
Partikelanzahl	92	173	354	263	641

Ergebnisse der Einzelpartikelanalysen mittels REM und EDX vom Vertikalprofil Gotlandtief, Oktober 1995 (Angabe absoluter Partikelzahlen)

Mineral	10 m	40m	60m	120 m	150 m	200 m	220 m	240 m
Opal	56	160	237	44	31	34	5	6
Quarz	41	84	78	29	37	19	9	5
Calcit	0	7	1	1	0	0	2	0
Fe-reiche P.	1	10	7	2	11	4	3	0
Mn-reiche P.	4	29	16	302	244	429	399	477
Chlorit	11	113	66	18	11	30	6	0
Kaolinit	6	61	125	33	7	14	2	0
Illit	4	25	31	9	3	2	6	1
Ill/Mo/WL	13	161	166	50	24	27	6	1
Smectit	1	27	43	25	9	5	1	0
org. P.	170	42	113	20	2	9	20	1
Kalifeldspat	4	26	25	7	7	9	0	0
Ti-reiche P.	0	4	6	5	2	0	0	3
S-reiche P.	0	0	0	0	0	0	0	0
Si/Fe/Al-reiche P.	5	19	11	2	1	9	1	1
P-reiche P.	19	0	0	0	0	0	1	0
keine Zuordnung	20	54	82	41	11	28	7	2
Partikelanzahl	355	822	1007	588	400	619	468	497

Anhang V

Bildungsreaktionen verschiedener Spezies und zugehörige logK-Werte

Spezies	Bildungsreaktion	logK	Referenz
OH ⁻	H ₂ O - H ⁺	-14,00	1
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻ + H ⁺	10,33	1
H ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻ + 2H ⁺	16,68	1
H ₃ BO ₃	H ₄ BO ₄ ⁻ + H ⁺	9,24	2
CaB(OH) ₄ ⁺	Ca ²⁺ + H ₄ BO ₄ ⁻	1,80	2
CaSO ₄	Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻	2,31	1
CaCO ₃	Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	3,15	1
CaCit ⁻	Ca ²⁺ + Cit ³⁻	4,70	1
CaHCit	Ca ²⁺ + Cit ³⁻ + H ⁺	9,50	1
CaH ₂ Cit ⁺	Ca ²⁺ + Cit ³⁻ + 2H ⁺	12,30	1
HCit ²⁻	Cit ³⁻ + H ⁺	6,40	1
H ₂ Cit ⁻	Cit ³⁻ + 2H ⁺	11,20	1
H ₃ Cit	Cit ³⁻ + 3H ⁺	14,30	1
MnO ⁺	MnOH - H ⁺	-6,20	3
MnOCd ⁺	MnOH + Cd ²⁺ - H ⁺	-1,90	3
MnOZn ⁺	MnOH + Zn ²⁺ - H ⁺	-1,50	4
MnOCu ⁺	MnOH + Cu ²⁺ - H ⁺	-0,10	4
MnOPb ⁺	MnOH + Pb ²⁺ - H ⁺	1,80	4
MnONi ⁺	MnOH + Ni ²⁺ - H ⁺	-1,80	5
CdOH ⁺	Cd ²⁺ + H ₂ O - H ⁺	-10,10	1
Cd(OH) ₂	Cd ²⁺ + 2H ₂ O - 2H ⁺	-20,40	1
CdCl ⁻	Cd ²⁺ + Cl ⁻	2,00	1
CdCl ₂	Cd ²⁺ + 2Cl ⁻	2,60	1
CdCl ₃ ⁻	Cd ²⁺ + 3Cl ⁻	2,40	1
CdOHCd	Cd ²⁺ + Cl ⁻ + H ₂ O - H ⁺	-7,40	6
CdSO ₄	Cd ²⁺ + SO ₄ ²⁻	2,40	1
CdCO ₃	Cd ²⁺ + CO ₃ ²⁻	5,40	1
Cd[B(OH) ₄] ₂ ²⁻	Cd ²⁺ + 4H ₄ BO ₄ ⁻	10,64	2
CdCit ⁻	Cd ²⁺ + Cit ³⁻	5,00	1
CdCit ₂ ⁴⁻	Cd ²⁺ + 2Cit ³⁻	7,20	1
CdHCit	Cd ²⁺ + Cit ³⁻ + H ⁺	9,50	1
CdH ₂ Cit ⁺	Cd ²⁺ + Cit ³⁻ + 2H ⁺	12,60	1
CdA	Cd ²⁺ + H ₂ A - 2H ⁺	-5,90	7
CdOHA ⁻	Cd ²⁺ + H ₂ A + H ₂ O - 3H ⁺	-14,4	7
CdHB ⁺	Cd ²⁺ + H ₂ B - H ⁺	-3,70	7
ZnOH ⁺	Zn ²⁺ + H ₂ O - H ⁺	-9,00	1
Zn(OH) ₂	Zn ²⁺ + 2H ₂ O - 2H ⁺	-16,90	1
ZnCl ⁻	Zn ²⁺ + Cl ⁻	0,40	1
ZnSO ₄	Zn ²⁺ + SO ₄ ²⁻	2,10	1
ZnCO ₃	Zn ²⁺ + CO ₃ ²⁻	5,60	1
Zn[B(OH) ₄] ₂ ²⁻	Zn ²⁺ + 4H ₄ BO ₄ ⁻	11,80	2
ZnCit ⁻	Zn ²⁺ + Cit ³⁻	6,10	1
ZnCit ₂ ⁴⁻	Zn ²⁺ + 2Cit ³⁻	6,80	1
ZnHCit	Zn ²⁺ + Cit ³⁻ + H ⁺	10,30	1
ZnH ₂ Cit ⁺	Zn ²⁺ + Cit ³⁻ + 2H ⁺	13,30	1
CuOH ⁺	Cu ²⁺ + H ₂ O - H ⁺	-8,00	1
Cu(OH) ₂	Cu ²⁺ + 2H ₂ O - 2H ⁺	-14,30	1
CuCl ⁻	Cu ²⁺ + Cl ⁻	0,50	1
CuSO ₄	Cu ²⁺ + SO ₄ ²⁻	2,40	1
CuCO ₃	Cu ²⁺ + CO ₃ ²⁻	6,77	1
Cu(CO ₃) ₂ ²⁻	Cu ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻	10,01	1
CuB(OH) ₄ ⁺	Cu ²⁺ + H ₄ BO ₄ ⁻	7,13	2
Cu[B(OH) ₄] ₂	Cu ²⁺ + 2H ₄ BO ₄ ⁻	12,45	2
Cu[B(OH) ₄] ₃ ⁻	Cu ²⁺ + 3H ₄ BO ₄ ⁻	15,17	2
CuCit ⁻	Cu ²⁺ + Cit ³⁻	7,20	1
CuHCit	Cu ²⁺ + Cit ³⁻ + H ⁺	10,70	1
CuH ₂ Cit ⁺	Cu ²⁺ + Cit ³⁻ + 2H ⁺	13,80	1
CuOHCu ²⁺	Cu ²⁺ + Cit ³⁻ + H ₂ O - H ⁺	2,40	1
Cu ₂ Cit ₂ ²⁻	2Cu ²⁺ + 2Cit ³⁻	16,30	1
PbOH ⁺	Pb ²⁺ + H ₂ O - H ⁺	-7,70	1
Pb(OH) ₂	Pb ²⁺ + 2H ₂ O - 2H ⁺	-17,10	1
Pb(OH) ₃ ⁻	Pb ²⁺ + 3H ₂ O - 3H ⁺	-28,10	1
PbCl ⁻	Pb ²⁺ + Cl ⁻	1,60	1
PbCl ₂	Pb ²⁺ + 2Cl ⁻	1,80	1
PbCl ₃ ⁻	Pb ²⁺ + 3Cl ⁻	1,70	1
PbCl ₄ ²⁻	Pb ²⁺ + 4Cl ⁻	1,40	1
PbSO ₄	Pb ²⁺ + SO ₄ ²⁻	2,80	1
PbCO ₃	Pb ²⁺ + CO ₃ ²⁻	7,30	1
Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	Pb ²⁺ + 2CO ₃ ²⁻	9,36	1
PbB(OH) ₄ ⁺	Pb ²⁺ + H ₄ BO ₄ ⁻	5,20	2
Pb[B(OH) ₄] ₃ ⁻	Pb ²⁺ + 3H ₄ BO ₄ ⁻	11,18	2
PbCit ⁻	Pb ²⁺ + Cit ³⁻	5,40	1
PbCit ₂ ⁴⁻	Pb ²⁺ + 2Cit ³⁻	8,10	1
PbHCit	Pb ²⁺ + Cit ³⁻ + H ⁺	10,20	1
PbH ₂ Cit ⁺	Pb ²⁺ + Cit ³⁻ + 2H ⁺	13,10	1
NiOH ⁺	Ni ²⁺ + H ₂ O - H ⁺	-9,90	1
Ni(OH) ₂	Ni ²⁺ + 2H ₂ O - 2H ⁺	-19,00	1
NiCl ⁻	Ni ²⁺ + Cl ⁻	0,60	1
NiSO ₄	Ni ²⁺ + SO ₄ ²⁻	2,30	1
NiCO ₃	Ni ²⁺ + CO ₃ ²⁻	6,90	1
Ni[B(OH) ₄] ₃ ⁻	Ni ²⁺ + 3H ₄ BO ₄ ⁻	8,44	2
NiCit ⁻	Ni ²⁺ + Cit ³⁻	6,70	1
NiHCit	Ni ²⁺ + Cit ³⁻ + H ⁺	10,50	1
NiH ₂ Cit ⁺	Ni ²⁺ + Cit ³⁻ + 2H ⁺	12,90	1

- (1) MOREL und HERING, 1993
(2) BASSETT, 1980
(3) SMITH und JENNE, 1991
(4) CATTS und LANGMUIR, 1986
(5) TESSIER et al., 1996
(6) MÜLLER und SIGG, 1992
(7) BOLTON et al., 1996

Anhang VII

Ergebnisse der Spezifizierungsrechnungen mit MICROQL: Cd (Profil a) im Gotlandtief vom Oktober 1995 (Angaben in mol dm⁻³)

species	10 m	60 m	120 m	150 m	200 m	210 m	225 m	240 m
Cd ⁺⁺	1,69E-11	2,80E-11	1,88E-11	1,75E-11	1,90E-11	1,80E-11	2,23E-11	2,16E-11
CdOH ⁺	9,68E-14	5,45E-14	9,58E-15	8,92E-15	9,42E-15	8,95E-15	1,11E-14	1,32E-14
Cd(OH) ₂	6,10E-16	1,16E-16	6,27E-18	5,84E-18	6,01E-18	5,72E-18	7,07E-18	1,04E-17
CdCl ⁺	6,47E-11	1,15E-10	8,26E-11	8,12E-11	9,09E-11	8,73E-11	1,09E-10	1,05E-10
Cd(Cl) ₂	1,72E-11	3,26E-11	2,94E-11	3,05E-11	3,54E-11	3,43E-11	4,28E-11	4,15E-11
Cd(Cl) ₃ ⁻	1,26E-12	2,55E-12	3,37E-12	3,69E-12	4,44E-12	4,35E-12	5,46E-12	5,29E-12
CdOHCl	3,24E-12	1,95E-12	4,29E-13	4,22E-13	4,61E-13	4,43E-13	5,50E-13	6,56E-13
CdSO ₄	2,79E-12	4,95E-12	2,59E-12	2,55E-12	2,85E-12	2,73E-12	3,41E-12	3,31E-12
CdCO ₃	1,24E-11	7,33E-12	1,23E-12	1,16E-12	1,23E-12	1,18E-12	1,47E-12	1,79E-12
Cd[B(OH) ₄] ⁴⁻⁻	6,93E-54	1,50E-53	4,59E-53	5,36E-53	6,64E-53	6,66E-53	8,45E-53	8,19E-53
CdA	4,63E-14	7,69E-14	2,74E-14	2,55E-14	2,76E-14	2,62E-14	3,24E-14	3,14E-14
CdOHA ⁻	3,20E-14	1,80E-14	2,30E-15	2,14E-15	2,26E-15	2,15E-15	2,66E-15	3,17E-15
CdHB ⁺	2,14E-13	3,31E-13	1,15E-13	1,07E-13	1,15E-13	1,09E-13	1,35E-13	1,43E-13
MnOCd ⁺	6,27E-12	4,18E-12	2,38E-12	6,90E-12	9,59E-12	2,75E-11	5,93E-11	4,95E-11
MnO ⁻	4,92E-11	8,40E-11	4,97E-10	1,55E-09	2,06E-09	6,23E-09	1,09E-08	6,79E-09
MnOH	6,95E-10	1,47E-09	1,00E-08	3,11E-08	4,17E-08	1,26E-07	2,20E-07	1,33E-07
Ca ⁺⁺	1,96E-03	2,08E-03	3,14E-03	3,29E-03	3,39E-03	3,43E-03	3,45E-03	3,45E-03
CaSO ₄	2,63E-04	2,99E-04	3,51E-04	3,88E-04	4,14E-04	4,22E-04	4,29E-04	4,29E-04
CaCO ₃	8,07E-06	3,06E-06	1,15E-06	1,22E-06	1,24E-06	1,26E-06	1,28E-06	1,61E-06
H ₂ A	2,40E-13	2,09E-12	1,38E-11	1,38E-11	1,45E-11	1,45E-11	1,45E-11	9,58E-12
HA ⁻	5,24E-09	1,55E-08	3,67E-08	3,67E-08	3,76E-08	3,76E-08	3,76E-08	3,06E-08
A ⁻⁻	9,99E-06	9,98E-06	9,96E-06	9,96E-06	9,96E-06	9,96E-06	9,96E-06	9,97E-06
H ₂ B	8,80E-07	2,42E-06	4,79E-06	4,79E-06	4,85E-06	4,85E-06	4,85E-06	4,32E-06
HB ⁻	7,66E-06	7,12E-06	5,07E-06	5,07E-06	5,01E-06	5,01E-06	5,01E-06	5,50E-06
B ⁻⁻	1,46E-06	4,60E-07	1,38E-07	1,38E-07	1,33E-07	1,33E-07	1,33E-07	1,79E-07
CaB(OH) ₄ ⁺	2,99E-15	3,39E-15	5,89E-15	6,53E-15	6,97E-15	7,13E-15	7,23E-15	7,23E-15
H ₄ BO ₄ ⁻	7,31E-14	7,80E-14	1,23E-13	1,31E-13	1,35E-13	1,37E-13	1,38E-13	1,38E-13
H ₃ BO ₃	8,78E-05	9,38E-05	1,37E-04	1,45E-04	1,50E-04	1,52E-04	1,53E-04	1,53E-04
CO ₃ ⁻⁻	2,67E-05	9,52E-06	4,47E-06	4,52E-06	4,45E-06	4,47E-06	4,52E-06	5,69E-06
HCO ₃ ⁻	1,50E-03	1,58E-03	1,77E-03	1,78E-03	1,80E-03	1,81E-03	1,83E-03	1,87E-03
H ₂ CO ₃	1,54E-05	4,77E-05	1,49E-04	1,50E-04	1,55E-04	1,56E-04	1,58E-04	1,31E-04
Cl ⁻	1,16E-01	1,24E-01	1,82E-01	1,92E-01	1,99E-01	2,01E-01	2,02E-01	2,02E-01
SO ₄ ⁻⁻	6,02E-03	6,43E-03	9,43E-03	9,95E-03	1,03E-02	1,04E-02	1,05E-02	1,05E-02
OH ⁻	2,19E-06	7,41E-07	2,66E-07	2,66E-07	2,60E-07	2,60E-07	2,60E-07	3,19E-07
H ⁺	6,03E-09	1,78E-08	5,37E-08	5,37E-08	5,50E-08	5,50E-08	5,50E-08	4,47E-08

Ergebnisse der Spezierungsberechnungen mit MICROQL: Cd (Profil b) im Gotlandtief vom Oktober 1995 (Angaben in mol dm⁻³)

species	10 m	40 m	60 m	120 m	150 m	200 m	220 m	240 m
Cd ⁺⁺	1,43E-11	2,00E-11	2,59E-11	1,31E-11	1,87E-11	1,96E-11	1,70E-11	1,73E-11
CdOH ⁺	8,19E-14	1,18E-13	5,03E-14	8,48E-15	9,53E-15	9,76E-15	8,45E-15	1,06E-14
Cd(OH) ₂	5,16E-16	7,60E-16	1,07E-16	6,00E-18	6,23E-18	6,23E-18	5,39E-18	8,31E-18
CdCl ⁺	5,47E-11	8,08E-11	1,06E-10	7,83E-11	8,67E-11	9,42E-11	8,24E-11	8,43E-11
Cd(Cl) ₂	1,45E-11	2,26E-11	3,01E-11	3,23E-11	3,25E-11	3,66E-11	3,23E-11	3,33E-11
Cd(Cl) ₃ ⁻	1,06E-12	1,74E-12	2,36E-12	3,66E-12	3,94E-12	4,60E-12	4,10E-12	4,24E-12
CdOHCl	2,74E-12	4,14E-12	1,80E-12	4,40E-13	4,50E-13	4,78E-13	4,18E-13	5,26E-13
CdSO ₄	2,36E-12	3,47E-12	4,57E-12	3,37E-12	2,71E-12	2,95E-12	2,58E-12	2,65E-12
CdCO ₃	1,05E-11	1,57E-11	6,81E-12	1,27E-12	1,23E-12	1,28E-12	1,11E-12	1,44E-12
Cd[B(OH) ₄] ⁴⁻⁻	5,89E-54	9,88E-54	1,37E-53	3,11E-53	5,73E-53	6,88E-53	6,28E-53	6,57E-53
CdA	3,92E-14	5,50E-14	7,10E-14	3,60E-14	2,72E-14	2,85E-14	2,47E-14	2,52E-14
CdOHA ⁻	2,71E-14	3,89E-14	1,66E-14	2,79E-15	2,29E-15	2,34E-15	2,03E-15	2,54E-15
CdHB ⁺	1,81E-13	2,54E-13	3,05E-13	1,07E-13	1,15E-13	1,19E-13	1,03E-13	1,15E-13
MnOCd ⁺	5,56E-12	1,61E-11	3,96E-12	2,45E-12	5,61E-12	8,09E-12	1,89E-11	8,51E-11
MnO ⁻	4,88E-11	1,10E-10	8,53E-11	5,29E-10	1,18E-09	1,68E-09	4,54E-09	1,45E-08
MnOH	6,99E-10	1,52E-09	1,50E-09	1,13E-08	2,37E-08	3,40E-08	9,19E-08	2,84E-07
Ca ⁺⁺	1,96E-03	2,03E-03	2,08E-03	2,85E-03	3,29E-03	3,39E-03	3,43E-03	3,44E-03
CaSO ₄	2,64E-04	2,87E-04	2,98E-04	5,95E-04	3,87E-04	4,13E-04	4,22E-04	4,28E-04
CaCO ₃	8,07E-06	8,97E-06	3,08E-06	1,55E-06	1,22E-06	1,24E-06	1,26E-06	1,61E-06
H ₂ A	2,40E-13	2,29E-13	2,09E-12	1,89E-11	1,38E-11	1,45E-11	1,45E-11	9,58E-12
HA ⁻	5,24E-09	5,12E-09	1,55E-08	4,65E-08	3,67E-08	3,76E-08	3,76E-08	3,06E-08
A ⁻⁻	9,99E-06	9,99E-06	9,98E-06	9,95E-06	9,96E-06	9,96E-06	9,96E-06	9,97E-06
H ₂ B	8,80E-07	8,58E-07	2,42E-06	5,00E-06	4,79E-06	4,85E-06	4,85E-06	4,32E-06
HB ⁻	7,66E-06	7,65E-06	7,12E-06	4,89E-06	5,07E-06	5,01E-06	5,01E-06	5,50E-06
B ⁻⁻	1,46E-06	1,49E-06	4,60E-07	1,05E-07	1,38E-07	1,33E-07	1,33E-07	1,79E-07
CaB(OH) ₄ ⁺	2,99E-15	3,25E-15	3,38E-15	6,74E-15	6,53E-15	6,95E-15	7,13E-15	7,21E-15
H ₄ BO ₄ ⁻	7,31E-14	7,65E-14	7,79E-14	1,13E-13	1,31E-13	1,35E-13	1,37E-13	1,38E-13
H ₃ BO ₃	8,79E-05	9,19E-05	9,36E-05	1,36E-04	1,45E-04	1,50E-04	1,52E-04	1,53E-04
CO ₃ ⁻⁻	2,67E-05	2,85E-05	9,58E-06	3,52E-06	4,52E-06	4,47E-06	4,49E-06	5,69E-06
HCO ₃ ⁻	1,50E-03	1,57E-03	1,59E-03	1,76E-03	1,78E-03	1,81E-03	1,82E-03	1,87E-03
H ₂ CO ₃	1,54E-05	1,57E-05	4,80E-05	1,61E-04	1,50E-04	1,56E-04	1,57E-04	1,31E-04
Cl ⁻	1,16E-01	1,22E-01	1,24E-01	1,80E-01	1,92E-01	1,99E-01	2,01E-01	2,02E-01
SO ₄ ⁻⁻	6,03E-03	6,31E-03	6,43E-03	9,33E-03	9,93E-03	1,03E-02	1,04E-02	1,05E-02
OH ⁻	2,19E-06	2,24E-06	7,41E-07	2,46E-07	2,66E-07	2,60E-07	2,60E-07	3,19E-07
H ⁺	6,03E-09	5,89E-09	1,78E-08	5,37E-08	5,37E-08	5,50E-08	5,50E-08	4,47E-08

Ergebnisse der Spezierungsberechnungen mit MICROQL: Cu (Profil a) im Gotlandtief vom
Oktober 1995 (Angaben in mol dm⁻³)

species	10 m	60 m	120 m	150 m	200 m	210 m	225 m	240 m
Cu ⁺⁺	1,16E-12	3,50E-12	8,79E-12	9,49E-12	1,11E-11	9,85E-12	9,68E-12	7,40E-12
CuOH ⁺	8,40E-13	8,59E-13	7,14E-13	6,08E-13	6,94E-13	6,16E-13	6,06E-13	5,69E-13
Cu(OH) ₂	5,29E-11	1,83E-11	5,05E-12	3,97E-12	4,43E-12	3,93E-12	3,87E-12	4,47E-12
CuCl ⁺	1,41E-13	4,54E-13	1,67E-12	1,39E-12	1,68E-12	1,51E-12	1,49E-12	1,14E-12
CuSO ₄	1,92E-13	6,19E-13	2,28E-12	1,38E-12	1,67E-12	1,49E-12	1,48E-12	1,13E-12
CuCO ₃	1,99E-11	2,15E-11	1,98E-11	1,47E-11	1,69E-11	1,51E-11	1,50E-11	1,44E-11
Cu(CO ₃) ₂ ⁻⁻	9,25E-13	3,55E-13	1,21E-13	1,15E-13	1,30E-13	1,17E-13	1,17E-13	1,42E-13
CuB(OH) ₄ ⁺	5,49E-11	6,54E-11	8,19E-11	7,37E-11	8,71E-11	7,83E-11	7,75E-11	7,26E-11
Cu[B(OH) ₄] ₂	6,98E-11	3,28E-11	2,05E-11	1,81E-11	2,16E-11	1,97E-11	1,96E-11	2,25E-11
Cu[B(OH) ₄] ₃ ⁻	3,88E-13	7,20E-14	2,25E-14	2,27E-14	2,73E-14	2,52E-14	2,53E-14	3,56E-14
CuCit ⁻	1,46E-12	4,21E-12	8,04E-12	6,31E-12	7,22E-12	6,37E-12	6,23E-12	4,77E-12
CuHCit ⁻	2,12E-17	1,80E-16	1,04E-15	7,51E-16	8,80E-16	7,76E-16	7,59E-16	4,72E-16
CuH ₂ Cit ⁺	2,12E-22	5,31E-21	9,23E-20	7,25E-20	8,69E-20	7,67E-20	7,51E-20	3,79E-20
CuOHCit ⁻⁻	8,82E-09	8,59E-09	5,44E-09	5,42E-09	6,05E-09	5,34E-09	5,22E-09	4,92E-09
Cu ₂ Cit ₂ ⁻⁻	2,96E-22	2,45E-21	8,94E-21	6,45E-21	8,43E-21	6,56E-21	6,29E-21	3,68E-21
MnOCu ⁺	1,57E-11	2,05E-11	6,80E-11	1,83E-10	2,69E-10	7,38E-10	1,27E-09	8,26E-10
MnO ⁻	5,65E-11	9,63E-11	5,17E-10	1,68E-09	2,25E-09	6,75E-09	1,18E-08	7,36E-09
MnOH	6,78E-10	1,44E-09	9,93E-09	3,08E-08	4,13E-08	1,25E-07	2,18E-07	1,31E-07
Ca ⁺⁺	1,95E-03	2,07E-03	2,87E-03	3,28E-03	3,39E-03	3,42E-03	3,44E-03	3,44E-03
CaSO ₄	2,62E-04	2,97E-04	6,05E-04	3,87E-04	4,14E-04	4,22E-04	4,29E-04	4,29E-04
CaCO ₃	8,04E-06	3,05E-06	1,56E-06	1,22E-06	1,24E-06	1,25E-06	1,28E-06	1,61E-06
CaCit ⁻	7,78E-06	7,87E-06	8,32E-06	6,91E-06	6,97E-06	6,99E-06	7,01E-06	7,02E-06
CaHCit ⁻	2,25E-09	6,70E-09	2,14E-08	1,64E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,39E-08
CaH ₂ Cit ⁺	1,13E-14	9,92E-14	9,55E-13	7,93E-13	8,40E-13	8,42E-13	8,44E-13	5,58E-13
Cit ⁻⁻⁻	2,20E-06	2,09E-06	1,60E-06	3,00E-06	2,94E-06	2,92E-06	2,90E-06	2,91E-06
HCit ⁻⁻	8,35E-09	2,35E-08	5,40E-08	6,83E-08	6,85E-08	6,80E-08	6,77E-08	5,51E-08
H ₂ Cit ⁻	1,39E-12	1,15E-11	7,98E-11	7,96E-11	8,17E-11	8,12E-11	8,08E-11	5,35E-11
H ₃ Cit	7,98E-18	1,96E-16	4,09E-15	3,77E-15	3,96E-15	3,94E-15	3,92E-15	2,11E-15
H ₄ BO ₄ ⁻	1,06E-05	4,18E-06	2,09E-06	2,39E-06	2,41E-06	2,45E-06	2,46E-06	3,02E-06
H ₃ BO ₃	7,68E-05	8,94E-05	1,35E-04	1,42E-04	1,47E-04	1,49E-04	1,50E-04	1,50E-04
CaB(OH) ₄ ⁺	4,31E-07	1,81E-07	1,25E-07	1,19E-07	1,24E-07	1,27E-07	1,29E-07	1,58E-07
CO ₃ ⁻⁻	2,67E-05	9,52E-06	3,50E-06	4,52E-06	4,45E-06	4,47E-06	4,52E-06	5,69E-06
HCO ₃ ⁻	1,50E-03	1,58E-03	1,75E-03	1,78E-03	1,80E-03	1,81E-03	1,83E-03	1,87E-03
H ₂ CO ₃	1,54E-05	4,77E-05	1,60E-04	1,50E-04	1,55E-04	1,56E-04	1,58E-04	1,31E-04
Cl ⁻	1,16E-01	1,24E-01	1,82E-01	1,92E-01	1,99E-01	2,01E-01	2,02E-01	2,02E-01
SO ₄ ⁻⁻	6,02E-03	6,43E-03	9,43E-03	9,95E-03	1,03E-02	1,04E-02	1,05E-02	1,05E-02
OH ⁻	2,19E-06	7,41E-07	2,46E-07	2,66E-07	2,60E-07	2,60E-07	2,60E-07	3,19E-07
H ⁺	6,03E-09	1,78E-08	5,37E-08	5,37E-08	5,50E-08	5,50E-08	5,50E-08	4,47E-08

Ergebnisse der Spezierungsberechnungen mit MICROQL: Cu (Profil b) im Gotlandtief vom Oktober 1995 (Angaben in mol dm⁻³)

species	10 m	40 m	60 m	120 m	150 m	200 m	220 m	240 m
Cu++	1,15E-12	1,08E-12	3,51E-12	9,74E-12	1,06E-11	1,11E-11	9,50E-12	6,95E-12
CuOH+	8,31E-13	7,99E-13	8,61E-13	7,91E-13	6,81E-13	6,96E-13	5,94E-13	5,35E-13
Cu(OH)2	5,24E-11	5,16E-11	1,84E-11	5,60E-12	4,46E-12	4,44E-12	3,79E-12	4,20E-12
CuCl+	1,39E-13	1,38E-13	4,55E-13	1,83E-12	1,56E-12	1,69E-12	1,45E-12	1,07E-12
CuSO4	1,90E-13	1,87E-13	6,21E-13	2,50E-12	1,54E-12	1,67E-12	1,44E-12	1,06E-12
CuCO3	1,97E-11	1,98E-11	2,17E-11	2,21E-11	1,64E-11	1,70E-11	1,46E-11	1,35E-11
Cu(CO3)2--	9,15E-13	9,83E-13	3,60E-13	1,35E-13	1,29E-13	1,32E-13	1,14E-13	1,34E-13
CuB(OH)4+	5,44E-11	5,45E-11	6,54E-11	9,01E-11	8,26E-11	8,73E-11	7,55E-11	6,82E-11
Cu[B(OH)4]2	6,93E-11	7,41E-11	3,28E-11	2,24E-11	2,03E-11	2,16E-11	1,90E-11	2,11E-11
Cu[B(OH)4]3-	3,86E-13	4,40E-13	7,17E-14	2,44E-14	2,54E-14	2,74E-14	2,43E-14	3,34E-14
CuCit-	1,45E-12	1,32E-12	4,22E-12	8,99E-12	7,08E-12	7,25E-12	6,14E-12	4,49E-12
CuHCit	2,10E-17	1,87E-17	1,80E-16	1,16E-15	8,42E-16	8,84E-16	7,48E-16	4,44E-16
CuH2Cit+	2,10E-22	1,82E-22	5,32E-21	1,03E-19	8,12E-20	8,74E-20	7,39E-20	3,57E-20
CuOHCit--	8,73E-09	8,15E-09	8,61E-09	6,08E-09	6,07E-09	6,08E-09	5,14E-09	4,63E-09
Cu2Cit2--	2,90E-22	2,41E-22	2,46E-21	1,12E-20	8,10E-21	8,51E-21	6,10E-21	3,26E-21
MnOCu+	1,57E-11	3,41E-11	2,09E-11	8,29E-11	1,53E-10	2,19E-10	5,23E-10	1,68E-09
MnO-	5,67E-11	1,24E-10	9,82E-11	5,88E-10	1,29E-09	1,84E-09	4,91E-09	1,57E-08
MnOH	6,81E-10	1,49E-09	1,47E-09	1,12E-08	2,35E-08	3,36E-08	9,10E-08	2,81E-07
Ca++	1,95E-03	2,03E-03	2,07E-03	2,85E-03	3,29E-03	3,38E-03	3,42E-03	3,43E-03
CaSO4	2,63E-04	2,86E-04	2,97E-04	5,93E-04	3,87E-04	4,13E-04	4,22E-04	4,27E-04
CaCO3	8,04E-06	8,94E-06	3,07E-06	1,55E-06	1,22E-06	1,24E-06	1,26E-06	1,60E-06
CaCit-	7,78E-06	7,85E-06	7,87E-06	8,31E-06	6,91E-06	6,97E-06	6,99E-06	7,01E-06
CaHCit	2,25E-09	2,21E-09	6,70E-09	2,13E-08	1,64E-08	1,69E-08	1,70E-08	1,39E-08
CaH2Cit+	1,13E-14	1,08E-14	9,92E-14	9,54E-13	7,93E-13	8,39E-13	8,42E-13	5,58E-13
Cit---	2,20E-06	2,13E-06	2,09E-06	1,61E-06	3,00E-06	2,94E-06	2,92E-06	2,91E-06
HCit--	8,36E-09	7,92E-09	2,35E-08	5,45E-08	6,83E-08	6,86E-08	6,80E-08	5,52E-08
H2Cit-	1,39E-12	1,28E-12	1,15E-11	8,05E-11	7,96E-11	8,19E-11	8,12E-11	5,36E-11
H3Cit	7,98E-18	7,22E-18	1,96E-16	4,13E-15	3,77E-15	3,97E-15	3,94E-15	2,11E-15
H4BO4-	1,06E-05	1,13E-05	4,17E-06	2,07E-06	2,39E-06	2,41E-06	2,45E-06	3,02E-06
H3BO3	7,69E-05	8,01E-05	8,92E-05	1,34E-04	1,42E-04	1,47E-04	1,49E-04	1,50E-04
CaB(OH)4+	4,32E-07	4,79E-07	1,80E-07	1,23E-07	1,19E-07	1,24E-07	1,27E-07	1,58E-07
CO3--	2,67E-05	2,85E-05	9,58E-06	3,52E-06	4,52E-06	4,47E-06	4,49E-06	5,69E-06
HCO3-	1,50E-03	1,57E-03	1,59E-03	1,76E-03	1,78E-03	1,81E-03	1,82E-03	1,87E-03
H2CO3	1,54E-05	1,57E-05	4,80E-05	1,61E-04	1,50E-04	1,56E-04	1,57E-04	1,31E-04
Cl-	1,16E-01	1,22E-01	1,24E-01	1,80E-01	1,92E-01	1,99E-01	2,01E-01	2,02E-01
SO4--	6,03E-03	6,31E-03	6,43E-03	9,33E-03	9,93E-03	1,03E-02	1,04E-02	1,05E-02
OH-	2,19E-06	2,24E-06	7,41E-07	2,46E-07	2,66E-07	2,60E-07	2,60E-07	3,19E-07
H+	6,03E-09	5,89E-09	1,78E-08	5,37E-08	5,37E-08	5,50E-08	5,50E-08	4,47E-08

Ergebnisse der Spezierungsberechnungen mit MICROQL: Ni (Profil a) im Gotlandtief vom Oktober 1995 (Angaben in mol dm⁻³)

species	10 m	60 m	120 m	150 m	200 m	210 m	225 m	240 m
Ni ⁺⁺	4,81E-10	1,36E-09	3,45E-09	3,05E-09	3,42E-09	3,12E-09	3,54E-09	3,13E-09
NiOH ⁺	4,38E-12	4,20E-12	2,78E-12	2,46E-12	2,70E-12	2,46E-12	2,79E-12	3,03E-12
Ni(OH) ₂	4,37E-13	1,42E-13	2,88E-14	2,55E-14	2,73E-14	2,49E-14	2,82E-14	3,77E-14
NiCl ⁺	7,35E-11	2,22E-10	6,02E-10	5,62E-10	6,54E-10	6,02E-10	6,87E-10	6,06E-10
NiSO ₄	6,32E-11	1,91E-10	3,76E-10	3,52E-10	4,09E-10	3,76E-10	4,31E-10	3,81E-10
NiCO ₃	1,11E-08	1,12E-08	7,11E-09	6,36E-09	7,03E-09	6,43E-09	7,38E-09	8,22E-09
Ni[B(OH) ₄] ³⁻	9,82E-42	3,39E-41	2,11E-40	2,21E-40	2,75E-40	2,61E-40	3,02E-40	2,67E-40
NiCit ⁻	1,92E-10	5,17E-10	7,49E-10	6,42E-10	7,05E-10	6,38E-10	7,22E-10	6,38E-10
NiHCit ⁻	5,54E-15	4,40E-14	1,78E-13	1,52E-13	1,71E-13	1,55E-13	1,76E-13	1,26E-13
NiH ₂ Cit ⁺	1,11E-20	2,60E-19	3,43E-18	2,94E-18	3,38E-18	3,06E-18	3,46E-18	2,02E-18
MnONi ⁺	3,78E-11	5,71E-11	2,17E-10	6,32E-10	8,80E-10	2,53E-09	4,73E-09	3,23E-09
MnO ⁻	7,38E-11	1,25E-10	6,56E-10	2,01E-09	2,71E-09	8,08E-09	1,44E-08	9,15E-09
MnOH	6,38E-10	1,38E-09	9,64E-09	3,01E-08	4,02E-08	1,22E-07	2,12E-07	1,27E-07
Ca ⁺⁺	1,95E-03	2,07E-03	3,13E-03	3,28E-03	3,39E-03	3,42E-03	3,44E-03	3,44E-03
CaSO ₄	2,62E-04	2,98E-04	3,50E-04	3,87E-04	4,14E-04	4,22E-04	4,29E-04	4,29E-04
CaCO ₃	8,05E-06	3,05E-06	1,15E-06	1,22E-06	1,24E-06	1,25E-06	1,28E-06	1,61E-06
CaCit ⁻	7,79E-06	7,87E-06	6,81E-06	6,91E-06	6,98E-06	7,00E-06	7,01E-06	7,02E-06
CaHCit ⁻	2,25E-09	6,71E-09	1,62E-08	1,64E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,39E-08
CaH ₂ Cit ⁺	1,13E-14	9,93E-14	7,82E-13	7,94E-13	8,40E-13	8,43E-13	8,44E-13	5,59E-13
Cit ⁻⁻⁻	2,20E-06	2,10E-06	3,10E-06	3,00E-06	2,94E-06	2,92E-06	2,90E-06	2,91E-06
HCit ⁻⁻	8,36E-09	2,35E-08	7,06E-08	6,84E-08	6,85E-08	6,80E-08	6,77E-08	5,51E-08
H ₂ Cit ⁻	1,39E-12	1,15E-11	8,23E-11	7,97E-11	8,18E-11	8,12E-11	8,08E-11	5,35E-11
H ₃ Cit ⁻	7,99E-18	1,96E-16	3,90E-15	3,77E-15	3,97E-15	3,94E-15	3,92E-15	2,11E-15
CaB(OH) ₄ ⁺	2,98E-15	3,37E-15	5,87E-15	6,52E-15	6,96E-15	7,12E-15	7,21E-15	7,21E-15
H ₄ BO ₄ ⁻	7,31E-14	7,80E-14	1,23E-13	1,31E-13	1,35E-13	1,37E-13	1,38E-13	1,38E-13
H ₃ BO ₃	8,78E-05	9,38E-05	1,37E-04	1,45E-04	1,50E-04	1,52E-04	1,53E-04	1,53E-04
CO ₃ ⁻⁻	2,67E-05	9,52E-06	4,47E-06	4,52E-06	4,45E-06	4,47E-06	4,52E-06	5,69E-06
HCO ₃ ⁻	1,50E-03	1,58E-03	1,77E-03	1,78E-03	1,80E-03	1,81E-03	1,83E-03	1,87E-03
H ₂ CO ₃	1,54E-05	4,77E-05	1,49E-04	1,50E-04	1,55E-04	1,56E-04	1,58E-04	1,31E-04
Cl ⁻	1,16E-01	1,24E-01	1,82E-01	1,92E-01	1,99E-01	2,01E-01	2,02E-01	2,02E-01
SO ₄ ⁻⁻	6,02E-03	6,43E-03	9,43E-03	9,95E-03	1,03E-02	1,04E-02	1,05E-02	1,05E-02
OH ⁻	2,19E-06	7,41E-07	2,66E-07	2,66E-07	2,60E-07	2,60E-07	2,60E-07	3,19E-07
H ⁺	6,03E-09	1,78E-08	5,37E-08	5,37E-08	5,50E-08	5,50E-08	5,50E-08	4,47E-08

Ergebnisse der Speziierungsberechnungen mit MICROQL: Ni (Profil b) im Gotlandtief vom Oktober 1995 (Angaben in mol dm⁻³)

species	10 m	40 m	60 m	120 m	150 m	200 m	220 m	240 m
Ni++	4,89E-10	4,50E-10	1,35E-09	2,54E-09	3,53E-09	3,30E-09	3,31E-09	2,17E-09
NiOH+	4,45E-12	4,19E-12	4,17E-12	2,59E-12	2,84E-12	2,59E-12	2,60E-12	2,10E-12
Ni(OH)2	4,45E-13	4,29E-13	1,41E-13	2,91E-14	2,95E-14	2,63E-14	2,63E-14	2,62E-14
NiCl+	7,47E-11	7,23E-11	2,21E-10	6,01E-10	6,50E-10	6,29E-10	4,02E-10	4,20E-10
NiSO4	6,44E-11	6,20E-11	1,90E-10	5,17E-10	4,06E-10	3,93E-10	3,98E-10	2,64E-10
NiCO3	1,13E-08	1,12E-08	1,13E-08	7,77E-09	7,35E-09	6,80E-09	6,85E-09	5,70E-09
Ni[B(OH)4]3-	1,00E-41	1,05E-41	3,35E-41	1,93E-40	2,56E-40	2,65E-40	2,76E-40	1,85E-40
NiCit-	1,95E-10	1,74E-10	5,14E-10	7,41E-10	7,42E-10	6,80E-10	6,76E-10	4,43E-10
NiHCit	5,63E-15	4,91E-15	4,38E-14	1,90E-13	1,76E-13	1,65E-13	1,64E-13	8,76E-14
NiH2Cit+	1,12E-20	9,58E-21	2,58E-19	3,39E-18	3,39E-18	3,26E-18	3,24E-18	1,40E-18
MnONi+	3,81E-11	8,25E-11	5,81E-11	2,37E-10	5,20E-10	7,03E-10	1,90E-09	5,71E-09
MnO-	7,43E-11	1,62E-10	1,27E-10	7,04E-10	1,56E-09	2,20E-09	5,94E-09	1,87E-08
MnOH	6,41E-10	1,41E-09	1,41E-09	1,09E-08	2,28E-08	3,28E-08	8,86E-08	2,74E-07
Ca++	1,95E-03	2,03E-03	2,07E-03	2,85E-03	3,29E-03	3,38E-03	3,42E-03	3,43E-03
CaSO4	2,63E-04	2,86E-04	2,98E-04	5,93E-04	3,87E-04	4,13E-04	4,22E-04	4,27E-04
CaCO3	8,04E-06	8,94E-06	3,07E-06	1,55E-06	1,22E-06	1,24E-06	1,26E-06	1,60E-06
CaCit-	7,79E-06	7,85E-06	7,87E-06	8,31E-06	6,91E-06	6,97E-06	7,00E-06	7,02E-06
CaHCit	2,25E-09	2,21E-09	6,71E-09	2,14E-08	1,64E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,39E-08
CaH2Cit+	1,13E-14	1,08E-14	9,93E-14	9,54E-13	7,94E-13	8,40E-13	8,43E-13	5,58E-13
Cit---	2,20E-06	2,14E-06	2,10E-06	1,61E-06	3,00E-06	2,94E-06	2,92E-06	2,91E-06
HCit--	8,36E-09	7,93E-09	2,35E-08	5,45E-08	6,83E-08	6,86E-08	6,80E-08	5,52E-08
H2Cit-	1,39E-12	1,28E-12	1,15E-11	8,05E-11	7,96E-11	8,19E-11	8,12E-11	5,36E-11
H3Cit	7,99E-18	7,23E-18	1,96E-16	4,13E-15	3,77E-15	3,97E-15	3,94E-15	2,11E-15
CaB(OH)4+	2,98E-15	3,24E-15	3,37E-15	6,72E-15	6,52E-15	6,94E-15	7,12E-15	7,19E-15
H4BO4-	7,31E-14	7,65E-14	7,79E-14	1,13E-13	1,31E-13	1,35E-13	1,37E-13	1,38E-13
H3BO3	8,79E-05	9,19E-05	9,36E-05	1,36E-04	1,45E-04	1,50E-04	1,52E-04	1,53E-04
CO3--	2,67E-05	2,85E-05	9,58E-06	3,52E-06	4,52E-06	4,47E-06	4,49E-06	5,69E-06
HCO3-	1,50E-03	1,57E-03	1,59E-03	1,76E-03	1,78E-03	1,81E-03	1,82E-03	1,87E-03
H2CO3	1,54E-05	1,57E-05	4,80E-05	1,61E-04	1,50E-04	1,56E-04	1,57E-04	1,31E-04
Cl-	1,16E-01	1,22E-01	1,24E-01	1,80E-01	1,92E-01	1,99E-01	2,01E-01	2,02E-01
SO4--	6,03E-03	6,31E-03	6,43E-03	9,33E-03	9,93E-03	1,03E-02	1,04E-02	1,05E-02
OH-	2,19E-06	2,24E-06	7,41E-07	2,46E-07	2,66E-07	2,60E-07	2,60E-07	3,19E-07
H+	6,03E-09	5,89E-09	1,78E-08	5,37E-08	5,37E-08	5,50E-08	5,50E-08	4,47E-08

Ergebnisse der Spezierungsberechnungen mit MICROQL: Pb (Profil a) im Gotlandtief vom Oktober 1995 (Angaben in mol dm⁻³)

species	10 m	60 m	120 m	150 m	200 m	210 m	225 m	240 m
Pb++	3,02E-13	1,17E-12	5,40E-14	3,52E-14	8,53E-14	5,74E-15	9,73E-15	8,86E-15
PbOH+	4,36E-13	5,71E-13	6,90E-15	4,50E-15	1,06E-14	7,16E-16	1,21E-15	1,36E-15
Pb(OH)2	2,18E-14	9,68E-15	3,58E-17	2,34E-17	5,40E-17	3,63E-18	6,15E-18	8,48E-18
Pb(OH)3-	4,77E-17	7,17E-18	9,53E-21	6,21E-21	1,40E-20	9,43E-22	1,60E-21	2,71E-21
PbCl+	4,61E-13	1,91E-12	9,43E-14	6,49E-14	1,63E-13	1,11E-14	1,88E-14	1,72E-14
PbCl2	4,88E-14	2,15E-13	1,33E-14	9,69E-15	2,52E-14	1,73E-15	2,96E-15	2,70E-15
PbCl3-	4,50E-15	2,12E-14	1,93E-15	1,48E-15	3,99E-15	2,76E-16	4,75E-16	4,33E-16
PbCl4--	4,54E-16	2,29E-15	3,59E-16	2,90E-16	8,10E-16	5,67E-17	9,80E-17	8,92E-17
PbSO4	1,26E-13	5,18E-13	1,87E-14	1,28E-14	3,22E-14	2,19E-15	3,74E-15	3,41E-15
PbCO3	1,76E-11	2,42E-11	2,80E-13	1,84E-13	4,40E-13	2,97E-14	5,09E-14	5,84E-14
Pb(CO3)2--	5,39E-14	2,65E-14	1,44E-16	9,56E-17	2,25E-16	1,53E-17	2,64E-17	3,82E-17
PbB(OH)4+	1,68E-13	2,56E-13	4,66E-15	3,21E-15	7,87E-15	5,36E-16	9,15E-16	1,02E-15
Pb[B(OH)4]3-	1,03E-17	2,46E-18	1,11E-20	8,60E-21	2,15E-20	1,51E-21	2,60E-21	4,36E-21
PbCit	6,04E-15	2,22E-14	5,89E-16	3,72E-16	8,81E-16	5,89E-17	9,93E-17	9,05E-17
PbCit2----	3,51E-17	1,23E-16	7,73E-18	4,72E-18	1,10E-17	7,28E-19	1,22E-18	1,12E-18
PbHCit	1,74E-18	1,89E-17	1,40E-18	8,82E-19	2,14E-18	1,43E-19	2,41E-19	1,79E-19
PbH2Cit+	1,10E-23	3,53E-22	8,51E-23	5,37E-23	1,34E-22	8,92E-24	1,50E-23	9,07E-24
MnOPb+	4,96E-11	8,70E-11	3,02E-11	6,40E-11	1,80E-10	4,36E-11	1,28E-10	9,99E-11
MnO-	8,32E-11	1,48E-10	5,18E-10	1,59E-09	2,19E-09	6,24E-09	1,09E-08	6,82E-09
MnOH	6,17E-10	1,32E-09	9,97E-09	3,10E-08	4,14E-08	1,26E-07	2,20E-07	1,33E-07
Ca++	1,95E-03	2,07E-03	3,13E-03	3,28E-03	3,39E-03	3,42E-03	3,44E-03	3,44E-03
CaSO4	2,62E-04	2,97E-04	3,50E-04	3,87E-04	4,14E-04	4,22E-04	4,29E-04	4,29E-04
CaCO3	8,04E-06	3,05E-06	1,15E-06	1,22E-06	1,24E-06	1,25E-06	1,28E-06	1,61E-06
CaCit	7,79E-06	7,87E-06	6,81E-06	6,91E-06	6,98E-06	7,00E-06	7,01E-06	7,02E-06
CaHCit	2,25E-09	6,71E-09	1,62E-08	1,64E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,39E-08
CaH2Cit+	1,13E-14	9,93E-14	7,82E-13	7,94E-13	8,40E-13	8,43E-13	8,44E-13	5,59E-13
Cit---	2,20E-06	2,10E-06	3,10E-06	3,00E-06	2,94E-06	2,92E-06	2,90E-06	2,91E-06
HCit--	8,36E-09	2,35E-08	7,06E-08	6,84E-08	6,85E-08	6,81E-08	6,77E-08	5,51E-08
H2Cit-	1,39E-12	1,15E-11	8,23E-11	7,97E-11	8,18E-11	8,12E-11	8,08E-11	5,35E-11
H3Cit	7,99E-18	1,96E-16	3,90E-15	3,77E-15	3,97E-15	3,94E-15	3,92E-15	2,11E-15
H4BO4-	1,06E-05	4,18E-06	2,26E-06	2,39E-06	2,41E-06	2,45E-06	2,46E-06	3,02E-06
H3BO3	7,68E-05	8,94E-05	1,35E-04	1,42E-04	1,47E-04	1,49E-04	1,50E-04	1,50E-04
CaB(OH)4+	4,31E-07	1,81E-07	1,08E-07	1,19E-07	1,24E-07	1,27E-07	1,29E-07	1,58E-07
CO3--	2,67E-05	9,52E-06	4,47E-06	4,52E-06	4,45E-06	4,47E-06	4,52E-06	5,69E-06
HCO3-	1,50E-03	1,58E-03	1,77E-03	1,78E-03	1,80E-03	1,81E-03	1,83E-03	1,87E-03
H2CO3	1,54E-05	4,77E-05	1,49E-04	1,50E-04	1,55E-04	1,56E-04	1,58E-04	1,31E-04
Cl-	1,16E-01	1,24E-01	1,82E-01	1,92E-01	1,99E-01	2,01E-01	2,02E-01	2,02E-01
SO4--	6,02E-03	6,43E-03	9,43E-03	9,95E-03	1,03E-02	1,04E-02	1,05E-02	1,05E-02
OH-	2,19E-06	7,41E-07	2,66E-07	2,66E-07	2,60E-07	2,60E-07	2,60E-07	3,19E-07
H+	6,03E-09	1,78E-08	5,37E-08	5,37E-08	5,50E-08	5,50E-08	5,50E-08	4,47E-08

Ergebnisse der Spezierungsberechnungen mit MICROQL: Pb (Profil b) im Gotlandtief vom Oktober 1995 (Angaben in mol dm⁻³)

species	10 m	40 m	60 m	120 m	150 m	200 m	220 m	240 m
Pb++	1,34E-13	1,04E-13	8,22E-13	1,03E-13	6,67E-14	6,06E-14	2,02E-14	1,71E-15
PbOH+	1,93E-13	1,54E-13	4,02E-13	1,67E-14	8,53E-15	7,56E-15	2,52E-15	2,62E-16
Pb(OH)2	9,66E-15	7,88E-15	6,81E-15	9,40E-17	4,43E-17	3,83E-17	1,28E-17	1,63E-18
Pb(OH)3-	2,11E-17	1,76E-17	5,05E-18	2,31E-20	1,18E-20	9,94E-21	3,31E-21	5,22E-22
PbCl+	2,04E-13	1,67E-13	1,34E-12	2,45E-13	1,23E-13	1,16E-13	3,89E-14	3,30E-15
PbCl2	2,16E-14	1,86E-14	1,52E-13	4,01E-14	1,84E-14	1,79E-14	6,08E-15	5,19E-16
PbCl3-	1,99E-15	1,80E-15	1,49E-14	5,74E-15	2,80E-15	2,83E-15	9,71E-16	8,33E-17
PbCl4--	2,01E-16	1,91E-16	1,61E-15	9,00E-16	5,49E-16	5,75E-16	1,99E-16	1,72E-17
PbSO4	5,57E-14	4,53E-14	3,65E-13	6,65E-14	2,43E-14	2,29E-14	7,68E-15	6,56E-16
PbCO3	7,79E-12	6,48E-12	1,72E-11	7,94E-13	3,49E-13	3,14E-13	1,05E-13	1,12E-14
Pb(CO3)2--	2,38E-14	2,12E-14	1,89E-14	3,21E-16	1,81E-16	1,61E-16	5,42E-17	7,35E-18
PbB(OH)4+	7,43E-14	6,17E-14	1,80E-13	1,12E-14	6,09E-15	5,58E-15	1,88E-15	1,97E-16
Pb[B(OH)4]3-	4,59E-18	4,34E-18	1,72E-18	2,65E-20	1,63E-20	1,53E-20	5,29E-21	8,40E-22
PbCit-	2,68E-15	2,02E-15	1,57E-14	1,51E-15	7,04E-16	6,26E-16	2,07E-16	1,75E-17
PbCit2----	1,55E-17	1,14E-17	8,64E-17	6,41E-18	8,95E-18	7,81E-18	2,56E-18	2,16E-19
PbHCit	7,72E-19	5,69E-19	1,33E-17	3,88E-18	1,67E-18	1,52E-18	5,03E-19	3,45E-20
PbH2Cit+	4,88E-24	3,51E-24	2,49E-22	2,18E-22	1,02E-22	9,50E-23	3,13E-23	1,75E-24
MnOPb+	3,92E-11	8,02E-11	7,95E-11	7,27E-11	8,61E-11	1,09E-10	1,08E-10	4,23E-11
MnO-	7,51E-11	1,60E-10	1,44E-10	5,81E-10	1,24E-09	1,76E-09	4,61E-09	1,45E-08
MnOH	6,39E-10	1,41E-09	1,37E-09	1,12E-08	2,36E-08	3,38E-08	9,17E-08	2,84E-07
Ca++	1,95E-03	2,03E-03	2,07E-03	2,85E-03	3,29E-03	3,38E-03	3,42E-03	3,43E-03
CaSO4	2,63E-04	2,86E-04	2,97E-04	5,93E-04	3,87E-04	4,13E-04	4,22E-04	4,27E-04
CaCO3	8,04E-06	8,94E-06	3,07E-06	1,55E-06	1,22E-06	1,24E-06	1,26E-06	1,60E-06
CaCit-	7,79E-06	7,85E-06	7,87E-06	8,31E-06	6,91E-06	6,97E-06	7,00E-06	7,02E-06
CaHCit	2,25E-09	2,21E-09	6,71E-09	2,14E-08	1,64E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,39E-08
CaH2Cit+	1,13E-14	1,08E-14	9,93E-14	9,54E-13	7,94E-13	8,40E-13	8,43E-13	5,58E-13
Cit---	2,20E-06	2,14E-06	2,10E-06	1,61E-06	3,00E-06	2,94E-06	2,92E-06	2,91E-06
HCit--	8,36E-09	7,93E-09	2,35E-08	5,45E-08	6,83E-08	6,86E-08	6,81E-08	5,52E-08
H2Cit-	1,39E-12	1,29E-12	1,15E-11	8,05E-11	7,96E-11	8,19E-11	8,12E-11	5,36E-11
H3Cit	7,99E-18	7,23E-18	1,96E-16	4,13E-15	3,77E-15	3,97E-15	3,94E-15	2,11E-15
H4BO4-	1,06E-05	1,13E-05	4,17E-06	2,07E-06	2,39E-06	2,41E-06	2,45E-06	3,02E-06
H3BO3	7,69E-05	8,01E-05	8,92E-05	1,34E-04	1,42E-04	1,47E-04	1,49E-04	1,50E-04
CaB(OH)4+	4,32E-07	4,79E-07	1,80E-07	1,23E-07	1,19E-07	1,24E-07	1,27E-07	1,58E-07
CO3--	2,67E-05	2,85E-05	9,58E-06	3,52E-06	4,52E-06	4,47E-06	4,49E-06	5,69E-06
HCO3-	1,50E-03	1,57E-03	1,59E-03	1,76E-03	1,78E-03	1,81E-03	1,82E-03	1,87E-03
H2CO3	1,54E-05	1,57E-05	4,80E-05	1,61E-04	1,50E-04	1,56E-04	1,57E-04	1,31E-04
Cl-	1,16E-01	1,22E-01	1,24E-01	1,80E-01	1,92E-01	1,99E-01	2,01E-01	2,02E-01
SO4--	6,03E-03	6,31E-03	6,43E-03	9,33E-03	9,93E-03	1,03E-02	1,04E-02	1,05E-02
OH-	2,19E-06	2,24E-06	7,41E-07	2,46E-07	2,66E-07	2,60E-07	2,60E-07	3,19E-07
H+	6,03E-09	5,89E-09	1,78E-08	5,37E-08	5,37E-08	5,50E-08	5,50E-08	4,47E-08

Ergebnisse der Speziierungsberechnungen mit MICROQL: Zn (Profil a) im Gotlandtief vom Oktober 1995 (Angaben in mol dm⁻³)

species	10 m	60 m	120 m	150 m	200 m	210 m	225 m	240 m
Zn ⁺⁺	1,77E-09	6,66E-09	6,77E-09	6,41E-09	6,54E-09	4,67E-09	5,32E-09	7,31E-09
ZnOH ⁺	1,28E-10	1,63E-10	5,50E-11	4,10E-11	4,09E-11	2,92E-11	3,33E-11	5,62E-11
Zn(OH) ₂	2,02E-10	8,75E-11	9,78E-12	6,74E-12	6,56E-12	4,68E-12	5,34E-12	1,11E-11
ZnCl ⁺	1,70E-10	6,86E-10	1,02E-09	7,45E-10	7,88E-10	5,68E-10	6,51E-10	8,94E-10
ZnSO ₄	1,47E-10	5,90E-10	8,79E-10	4,66E-10	4,93E-10	3,55E-10	4,09E-10	5,61E-10
ZnCO ₃	2,05E-09	2,76E-09	1,03E-09	6,69E-10	6,73E-10	4,82E-10	5,56E-10	9,62E-10
Zn[B(OH) ₄] ⁴⁻⁻	4,65E-18	4,25E-19	2,69E-20	3,18E-20	3,38E-20	2,54E-20	2,98E-20	9,22E-20
ZnCit ⁻	1,77E-10	6,36E-10	4,93E-10	3,39E-10	3,39E-10	2,40E-10	2,72E-10	3,74E-10
ZnCit ²⁻⁻⁻⁻	1,03E-14	3,51E-14	2,07E-14	4,31E-14	4,21E-14	2,97E-14	3,35E-14	4,61E-14
ZnHCit	1,28E-14	1,36E-13	3,18E-13	2,02E-13	2,07E-13	1,47E-13	1,66E-13	1,86E-13
ZnH ₂ Cit ⁺	1,02E-19	3,19E-18	2,25E-17	1,55E-17	1,62E-17	1,15E-17	1,31E-17	1,19E-17
MnOZn ⁺	6,46E-11	1,16E-10	4,36E-10	1,22E-09	1,62E-09	4,25E-09	7,85E-09	6,13E-09
MnO ⁻	9,53E-11	1,71E-10	7,98E-10	2,45E-09	3,27E-09	9,39E-09	1,67E-08	1,14E-08
MnOH	5,90E-10	1,27E-09	9,28E-09	2,90E-08	3,89E-08	1,19E-07	2,06E-07	1,22E-07
Ca ⁺⁺	1,95E-03	2,07E-03	2,87E-03	3,28E-03	3,39E-03	3,42E-03	3,44E-03	3,44E-03
CaSO ₄	2,62E-04	2,97E-04	6,05E-04	3,87E-04	4,14E-04	4,22E-04	4,29E-04	4,29E-04
CaCO ₃	8,04E-06	3,05E-06	1,56E-06	1,22E-06	1,24E-06	1,25E-06	1,28E-06	1,61E-06
CaCit ⁻	7,79E-06	7,87E-06	8,33E-06	6,91E-06	6,98E-06	7,00E-06	7,01E-06	7,02E-06
CaHCit	2,25E-09	6,71E-09	2,14E-08	1,64E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,39E-08
CaH ₂ Cit ⁺	1,13E-14	9,93E-14	9,56E-13	7,94E-13	8,40E-13	8,43E-13	8,44E-13	5,59E-13
Cit ⁻⁻⁻	2,20E-06	2,10E-06	1,60E-06	3,00E-06	2,94E-06	2,92E-06	2,90E-06	2,91E-06
HCit ⁻⁻	8,36E-09	2,35E-08	5,40E-08	6,84E-08	6,85E-08	6,81E-08	6,77E-08	5,51E-08
H ₂ Cit ⁻	1,39E-12	1,15E-11	7,99E-11	7,97E-11	8,18E-11	8,12E-11	8,08E-11	5,35E-11
H ₃ Cit	7,99E-18	1,96E-16	4,09E-15	3,77E-15	3,97E-15	3,94E-15	3,92E-15	2,11E-15
H ₄ BO ₄ ⁻	1,06E-05	4,18E-06	2,09E-06	2,39E-06	2,41E-06	2,45E-06	2,46E-06	3,02E-06
H ₃ BO ₃	7,68E-05	8,94E-05	1,35E-04	1,42E-04	1,47E-04	1,49E-04	1,50E-04	1,50E-04
CaB(OH) ₄ ⁺	4,31E-07	1,81E-07	1,25E-07	1,19E-07	1,24E-07	1,27E-07	1,29E-07	1,58E-07
CO ₃ ⁻⁻	2,67E-05	9,52E-06	3,50E-06	4,52E-06	4,45E-06	4,47E-06	4,52E-06	5,69E-06
HCO ₃ ⁻	1,50E-03	1,58E-03	1,75E-03	1,78E-03	1,80E-03	1,81E-03	1,83E-03	1,87E-03
H ₂ CO ₃	1,54E-05	4,77E-05	1,60E-04	1,50E-04	1,55E-04	1,56E-04	1,58E-04	1,31E-04
Cl ⁻	1,16E-01	1,24E-01	1,82E-01	1,92E-01	1,99E-01	2,01E-01	2,02E-01	2,02E-01
SO ₄ ⁻⁻	6,02E-03	6,43E-03	9,43E-03	9,95E-03	1,03E-02	1,04E-02	1,05E-02	1,05E-02
OH ⁻	2,19E-06	7,41E-07	2,46E-07	2,66E-07	2,60E-07	2,60E-07	2,60E-07	3,19E-07
H ⁺	6,03E-09	1,78E-08	5,37E-08	5,37E-08	5,50E-08	5,50E-08	5,50E-08	4,47E-08

Ergebnisse der Spezierungsberechnungen mit MICROQL: Zn (Profil b) im Gotlandtief vom Oktober 1995 (Angaben in mol dm⁻³)

species	10 m	40 m	60 m	120 m	150 m	200 m	220 m	240 m
Zn ⁺⁺	1,66E-09	3,20E-09	6,08E-09	6,87E-09	8,48E-09	6,54E-09	4,74E-09	3,39E-09
ZnOH ⁺	1,20E-10	2,37E-10	1,49E-10	5,58E-11	5,43E-11	4,09E-11	2,97E-11	2,61E-11
Zn(OH) ₂	1,91E-10	3,84E-10	7,99E-11	9,92E-12	8,92E-12	6,56E-12	4,76E-12	5,14E-12
ZnCl ⁺	1,60E-10	3,25E-10	6,26E-10	1,03E-09	9,85E-10	7,88E-10	5,77E-10	4,14E-10
ZnSO ₄	1,38E-10	2,78E-10	5,38E-10	8,83E-10	6,15E-10	4,92E-10	3,61E-10	2,60E-10
ZnCO ₃	1,93E-09	3,98E-09	2,53E-09	1,05E-09	8,85E-10	6,76E-10	4,93E-10	4,46E-10
Zn[B(OH) ₄] ⁴⁻⁻	4,40E-18	1,10E-17	3,84E-19	2,65E-20	4,20E-20	3,38E-20	2,58E-20	4,27E-20
ZnCit ⁻	1,67E-10	3,12E-10	5,80E-10	5,04E-10	4,48E-10	3,39E-10	2,44E-10	1,74E-10
ZnCit ₂ ⁻⁻⁻⁻	9,68E-15	1,75E-14	3,20E-14	2,14E-14	5,70E-14	4,23E-14	3,01E-14	2,15E-14
ZnHCit	1,21E-14	2,21E-14	1,24E-13	3,25E-13	2,67E-13	2,07E-13	1,49E-13	8,63E-14
ZnH ₂ Cit ⁺	9,62E-20	1,71E-19	2,91E-18	2,30E-17	2,05E-17	1,63E-17	1,17E-17	5,50E-18
MnOZn ⁺	6,40E-11	1,63E-10	1,16E-10	4,94E-10	1,03E-09	1,32E-09	3,13E-09	9,79E-09
MnO ⁻	9,50E-11	2,27E-10	1,72E-10	9,02E-10	1,95E-09	2,66E-09	6,87E-09	2,18E-08
MnOH	5,94E-10	1,26E-09	1,30E-09	1,05E-08	2,19E-08	3,17E-08	8,65E-08	2,67E-07
Ca ⁺⁺	1,95E-03	2,03E-03	2,07E-03	2,85E-03	3,29E-03	3,38E-03	3,42E-03	3,43E-03
CaSO ₄	2,63E-04	2,86E-04	2,97E-04	5,93E-04	3,87E-04	4,13E-04	4,22E-04	4,27E-04
CaCO ₃	8,04E-06	8,94E-06	3,06E-06	1,55E-06	1,22E-06	1,24E-06	1,26E-06	1,60E-06
CaCit ⁻	7,79E-06	7,85E-06	7,87E-06	8,31E-06	6,91E-06	6,97E-06	7,00E-06	7,02E-06
CaHCit	2,25E-09	2,21E-09	6,71E-09	2,14E-08	1,64E-08	1,70E-08	1,70E-08	1,39E-08
CaH ₂ Cit ⁺	1,13E-14	1,08E-14	9,93E-14	9,54E-13	7,94E-13	8,40E-13	8,43E-13	5,58E-13
Cit ⁻⁻⁻	2,20E-06	2,14E-06	2,10E-06	1,61E-06	3,00E-06	2,94E-06	2,92E-06	2,91E-06
HCit ⁻⁻	8,36E-09	7,93E-09	2,35E-08	5,45E-08	6,83E-08	6,86E-08	6,81E-08	5,52E-08
H ₂ Cit ⁻	1,39E-12	1,29E-12	1,15E-11	8,05E-11	7,96E-11	8,19E-11	8,12E-11	5,36E-11
H ₃ Cit	7,99E-18	7,23E-18	1,96E-16	4,13E-15	3,77E-15	3,97E-15	3,94E-15	2,11E-15
H ₄ BO ₄ ⁻	1,06E-05	1,13E-05	4,17E-06	2,07E-06	2,39E-06	2,41E-06	2,45E-06	3,02E-06
H ₃ BO ₃	7,69E-05	8,01E-05	8,92E-05	1,34E-04	1,42E-04	1,47E-04	1,49E-04	1,50E-04
CaB(OH) ₄ ⁺	4,32E-07	4,79E-07	1,80E-07	1,23E-07	1,19E-07	1,24E-07	1,27E-07	1,58E-07
CO ₃ ⁻⁻	2,67E-05	2,85E-05	9,58E-06	3,52E-06	4,52E-06	4,47E-06	4,49E-06	5,69E-06
HCO ₃ ⁻	1,50E-03	1,57E-03	1,59E-03	1,76E-03	1,78E-03	1,81E-03	1,82E-03	1,87E-03
H ₂ CO ₃	1,54E-05	1,57E-05	4,80E-05	1,61E-04	1,50E-04	1,56E-04	1,57E-04	1,31E-04
Cl ⁻	1,16E-01	1,22E-01	1,24E-01	1,80E-01	1,92E-01	1,99E-01	2,01E-01	2,02E-01
SO ₄ ⁻⁻	6,03E-03	6,31E-03	6,43E-03	9,33E-03	9,93E-03	1,03E-02	1,04E-02	1,05E-02
OH ⁻	2,19E-06	2,24E-06	7,41E-07	2,46E-07	2,66E-07	2,60E-07	2,60E-07	3,19E-07
H ⁺	6,03E-09	5,89E-09	1,78E-08	5,37E-08	5,37E-08	5,50E-08	5,50E-08	4,47E-08

Meereswissenschaftliche Berichte

MARINE SCIENCE REPORTS

- 1 (1990) Postel, Lutz:
Die Reaktion des Mesozooplanktons, speziell der Biomasse, auf küstennahen Auftrieb vor Westafrika (The mesozooplankton response to coastal upwelling off West Africa with particular regard to biomass)
- 2 (1990) Nehring, Dietwart:
Die hydrographisch-chemischen Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee von 1979 bis 1988 – ein Vergleich (Hydrographic and chemical conditions in the western and central Baltic Sea from 1979 to 1988 – a comparison)
Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang:
Aktuelle Trends hydrographischer und chemischer Parameter in der Ostsee, 1958 – 1989 (Topical trends of hydrographic and chemical parameters in the Baltic Sea, 1958 – 1989)
- 3 (1990) Zahn, Wolfgang:
Zur numerischen Vorticityanalyse mesoskaler Strom- und Massenfelder im Ozean (On numerical vorticity analysis of mesoscale current and mass fields in the ocean)
- 4 (1992) Lemke, Wolfram; Lange, Dieter; Endler, Rudolf (Eds.):
Proceedings of the Second Marine Geological Conference – The Baltic, held in Rostock from October 21 to October 26, 1991
- 5 (1993) Endler, Rudolf; Lackschewitz, Klas (Eds.):
Cruise Report RV "Sonne" Cruise SO82, 1992
- 6 (1993) Kulik, Dmitri A.; Harff, Jan:
Physicochemical modeling of the Baltic Sea water-sediment column:
I. Reference ion association models of normative seawater and of Baltic brackish waters at salinities 1–40 ‰, 1 bar total pressure and 0 to 30 °C temperature
(system Na–Mg–Ca–K–Sr–Li–Rb–Cl–S–C–Br–F–B–N–Si–P–H–O)
- 7 (1994) Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang; Lass, Hans-Ulrich; Nausch, Günther:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1993
- 8 (1995) Hagen, Eberhard; John, Hans-Christian:
Hydrographische Schnitte im Ostrandstromsystem vor Portugal und Marokko 1991 - 1992
- 9 (1995) Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang; Lass, Hans Ulrich; Nausch, Günther; Nagel, Klaus:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1994
Seifert, Torsten; Kayser, Bernd:
A high resolution spherical grid topography of the Baltic Sea
- 10 (1995) Schmidt, Martin:
Analytical theory and numerical experiments to the forcing of flow at isolated topographic features
- 11 (1995) Kaiser, Wolfgang; Nehring, Dietwart; Breuel, Günter; Wasmund, Norbert; Siegel, Herbert; Witt, Gesine; Kerstan, Eberhard; Sadkowiak, Birgit:
Zeitreihen hydrographischer, chemischer und biologischer Variablen an der Küstenstation Warnemünde (westliche Ostsee)
Schneider, Bernd; Pohl, Christa:
Spurenmittelkonzentrationen vor der Küste Mecklenburg-Vorpommerns

- 12 (1996) Schinke, Holger:
Zu den Ursachen von Salzwassereinbrüchen in die Ostsee
- 13 (1996) Meyer-Harms, Bettina:
Ernährungsstrategie calanoider Copepoden in zwei unterschiedlich trophierten Seegebieten der Ostsee (Pommernbucht, Gotlandsee)
- 14 (1996) Reckermann, Marcus:
Ultraphytoplankton and protozoan communities and their interactions in different marine pelagic ecosystems (Arabian Sea and Baltic Sea)
- 15 (1996) Kerstan, Eberhard:
Untersuchung der Verteilungsmuster von Kohlenhydraten in der Ostsee unter Berücksichtigung produktionsbiologischer Meßgrößen
- 16 (1996) Nehring, Dietwart; Matthäus, Wolfgang; Lass, Hans Ulrich; Nausch, Günther; Nagel, Klaus:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1995
- 17 (1996) Brosin, Hans-Jürgen:
Zur Geschichte der Meeresforschung in der DDR
- 18 (1996) Kube, Jan:
The ecology of macrozoobenthos and sea ducks in the Pomeranian Bay
- 19 (1996) Hagen, Eberhard (Editor):
GOBEX - Summary Report
- 20 (1996) Harms, Andreas:
Die bodennahe Trübezone der Mecklenburger Bucht unter besonderer Betrachtung der Stoffdynamik bei Schwermetallen
- 21 (1997) Zülicke, Christoph; Hagen, Eberhard:
GOBEX Report - Hydrographic Data at IOW
- 22 (1997) Lindow, Helma:
Experimentelle Simulationen windangeregter dynamischer Muster in hochauflösenden numerischen Modellen
- 23 (1997) Thomas, Helmuth:
Anorganischer Kohlenstoff im Oberflächenwasser der Ostsee
- 24 (1997) Matthäus, Wolfgang; Nehring, Dietwart; Lass, Hans Ulrich; Nausch, Günther; Nagel, Klaus; Siegel, Herbert:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1996
- 25 (1997) v. Bodungen, Bodo; Hentzsch, Barbara (Herausgeber):
Neue Forschungslandschaften und Perspektiven der Meeresforschung - Reden und Vorträge zum Festakt und Symposium am 3. März 1997.
- 26 (1997) Lakaschus, Sönke:
Konzentrationen und Depositionen atmosphärischer Spurenmetalle an der Küstenstation Arkona
- 27 (1997) Löffler, Annetrin:
Die Bedeutung von Partikeln für die Spurenmetallverteilung in der Ostsee, insbesondere unter dem Einfluß sich ändernder Redoxbedingungen in den zentralen Tiefenbecken